

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

WILLIAM JUNIOR DO NASCIMENTO

**SINTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS MULTIFERRÓICAS
NANOESTRUTURADAS DE $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ E $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ VIA
“SPARK PLASMA SINTERING – SPS”**

SÃO CARLOS - SP

2013

**SINTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS MULTIFERRÓICAS
NANOESTRUTURADAS DE $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ E $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ VIA
“SPARK PLASMA SINTERING – SPS”**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

WILLIAM JUNIOR DO NASCIMENTO

**SINTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS MULTIFERRÓICAS
NANOESTRUTURADAS DE $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ E $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ VIA
“SPARK PLASMA SINTERING – SPS”**

**Tese submetida ao programa de pós-
Graduação em Física da Universidade
Federal de São Carlos como parte dos
requisitos para a obtenção do título de
Doutor em Física.**

Orientador: Prof. Dr. José Antonio Eiras

SÃO CARLOS - SP

2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

N244sc

Nascimento, William Junior do.

Sinterização de cerâmicas multiferróicas nanoestruturadas de $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ e $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ via "Spark Plasma Sintering – SPS" / William Junior do Nascimento. -- São Carlos : UFSCar, 2013.
135 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Física do estado sólido. 2. Cerâmicas multiferróicas. 3. Materiais nanoestruturados. 4. Niobato de ferro e chumbo (PFN). I. Título.

CDD: 530.41 (20^a)

WILLIAM JUNIOR NASCIMENTO

Tese de Doutorado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Física, da
Universidade Federal de São Carlos,
como requisito parcial para a
obtenção do título de Doutor em
Ciências.

Aprovada em: 25 de Fevereiro de 2013

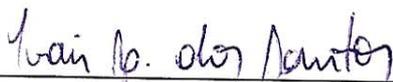
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José Antonio Eiras (orientador)
Universidade Federal de São Carlos - DF



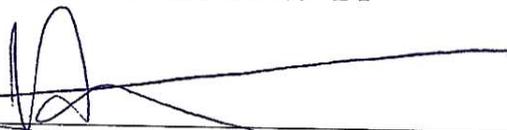
Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes
Universidade Estadual Paulista Julio Mesquita Filho - FC - Bauru



Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos
Universidade Estadual de Maringá - DF



Prof. Dr. Cláudio Antonio Cardoso
Universidade Federal de São Carlos - DF



Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro
Universidade de São Paulo - IFSC

*Dedico este trabalho a
minha esposa Juliana e
ao nosso filho Arthur,
com todo o meu amor.*

AGRADECIMENTOS.

Agradeço primeiramente a Deus pelas oportunidades apresentadas.

Aos meus familiares e em especial, a minha esposa Juliana e ao meu filho Arthur, pelo amor e por sempre terem me apoiado e incentivado, colaborando da melhor maneira possível principalmente nos momentos mais difíceis.

Ao professor Dr. José Antonio Eiras pela orientação, confiança, paciência, sinceridade e amizade durante o desenvolvimento deste trabalho.

A professora Dra. Ducinei Garcia e ao professor Dr. Michel Venet Zambrano pelo apoio e amizade.

Aos amigos Francisco José Picon, Natália Aparecida Zanardi e Luiz Roberto Contri Lopes, técnicos do GCFerr, pelos inúmeros auxílios nos experimentos.

Ao Grupo de Cristalografia, IFSC/USP, principalmente ao Augusto, pela execução dos ensaios de difração de raios-X. Ao Laboratório de Caracterização Estrutural – LCE, DEMa / UFSCar, principalmente ao Vitor pela ajuda e disponibilidade.

Aos colegas de laboratório, que estão ou já passaram por aqui: Alexandre, André, Barbara, Carol, Daniel, Delfin, Diego, Eriton, Fabio, Fernando, Flavia, Flavio, Isabel, Lauro, Matheus, Rafael, Ricardo, Roney, Sueli, Wagner e Washington que na medida do possível sempre estiveram dispostos a me ajudar, esclarecendo dúvidas e auxiliando na realização de medidas.

Agradeço também a CAPES pela bolsa oferecida.

Meu muito obrigado a todos.

RESUMO

Considerando a busca pela miniaturização dos dispositivos eletrônicos é fundamental o desenvolvimento de novos métodos e técnicas para a produção e caracterização de materiais nanoestruturados, além do entendimento do efeito do tamanho de grão sobre as propriedades dos materiais em escala nanométrica. Dessa forma, propôs-se neste trabalho a obtenção de materiais multiferróicos nanoestruturados, na forma de “bulk” com alta densidade e controle microestrutural, com grãos variando de escala micrométrica a nanométrica. Para alcançar este objetivo, foi desenvolvida uma metodologia para a obtenção de pós de niobato de ferro e chumbo, $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN) e tungstanato de ferro e chumbo, $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ (PFW), com tamanhos médios de partículas em torno de 150 nm, livre de contaminação, mínima aglomeração e com resultados altamente reprodutivos por meio da técnica de micromoagem. Em relação à consolidação dos materiais, o procedimento convencional requer altas temperaturas e longos tempos de patamar para uma densificação satisfatória, resultando em um crescimento de grão superior ao desejado. Por meio da técnica de sinterização rápida “fast sintering”, somente altas taxas de aquecimento não são suficientes para garantir uma densificação satisfatória bem como inibir o crescimento de grãos. A obtenção de amostras densas nanoestruturadas com tamanhos médio de grão de aproximadamente 200 nm só foi possível utilizando a técnica “spark plasma sintering” (SPS), que permite a sinterização a temperaturas correspondentes ao estágio intermediário de sinterização, inibindo o crescimento de grãos. As amostras de PFN e PFW obtidas por meio da técnica de SPS apresentaram alta condutividade à temperatura ambiente devido às condições extremas de redução que a amostra sofre somada ao uso de altas densidades de corrente durante a sinterização, sendo necessária a oxidação das mesmas. Através da caracterização dielétrica, verifica-se que a diminuição nos tamanhos de grãos de escala micrométrica para nanométrica resulta em menores valores de permissividade na temperatura de transição de fase, além de um alargamento dos picos. Contudo, a técnica de sinterização SPS somada ao processo de oxidação torna possível a obtenção de amostras de PFW com altos valores de constante dielétrica (na ordem de 10^4), a temperatura ambiente, resultado extremamente motivador no que diz respeito à aplicação.

Palavras-chave: Cerâmicas nanoestruturas. Spark Plasma Sintering (SPS). PFN. PFW.

ABSTRACT

Considering the search for miniaturization of electronic devices, the development of new methods and techniques for the production and characterization of nanostructured materials is fundamental, beyond understanding of the effect of grain size on the properties of materials in nanoscale. Therefore, it was proposed in this work the obtaining of nanostructured multiferroic materials, in bulk, with high density and microstructural control, with grains ranging from micrometer to nanometer scale. To achieve this goal, was developed a methodology for obtaining the powder of lead iron niobate, $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN) and lead iron tungstate, $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ (PFW), with average particle size around 150 nm, contamination-free, minimal agglomeration and with highly reproducible results using the micro-milling technique. Regarding consolidation materials, conventional sintering requires higher temperatures and long holding times for a satisfactory densification, resulting in a grain growth higher than the desired. Through the fast sintering technique, only high heating rates are not sufficient to ensure a satisfactory densification and also inhibit the growth of grains. The obtain nanostructured dense samples with average grain size of approximately 200 nm was only possible using spark plasma sintering technique (SPS), which allows sintering at temperatures corresponding to the intermediate sintering stage, inhibiting the grain growth. PFN and PFW samples obtained through the SPS technique showed high conductivity at room temperature due the extreme reduction suffers in the system plus the use of high current densities during sintering, being necessary the samples oxidation. Through the dielectric characterization, the decrease in grain size of micrometer to nanometer scale results in lower permittivity values in phase transition temperature, besides a peak broadening. Moreover, the SPS technique added to the oxidation process makes it possible to obtain PFW samples with high dielectric values (in order of 10^4) at room temperature, a motivation results with regard to the application.

Keywords: Nanostructured ceramics. Spark Plasma Sintering. PFN. PFW.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática dos fenômenos básicos que ocorrem durante o processo de sinterização, relacionando densificação e crescimento de grãos a mudanças na energia superficial e área de contato entre partículas.	18
Figura 2: Classes de mecanismos de sinterização aplicadas ao modelo de duas esferas. Mecanismos de transporte superficial promove o crescimento de pescoço sem encolhimento ou densificação (E-C, evaporação-condensação; DS, difusão superficial; DV, difusão volumétrica). Transporte volumétrico promove o crescimento do pescoço com encolhimento e densificação (FP, fluxo plástico ou viscoso; CG, difusão por contorno de grão; DV, difusão volumétrica).	21
Figura 3: Curva típica de retração linear e evolução microestrutural durante o processo de sinterização no estágio pré-inicial, estágio intermediário e estágio final de sinterização. A curva pontilhada corresponde à taxa de retração linear relativa.	24
Figura 4: Ilustração esquemática das mudanças microestruturais durante a sinterização.	25
Figura 5: Número de publicações sobre o assunto “Spark Plasma Sintering” no período de 1994 a início de janeiro de 2013.	30
Figura 6: Curva de densificação de amostras de zircônia obtidas por SPS e convencionalmente.	31
Figura 7: Efeito da corrente elétrica na formação das fases intermetálicas de Al/Au, aquecidas a 450°C por 4h: (a) sem corrente, (b) densidade de corrente de $0,51 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$, (c) densidade de corrente de $1,02 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$	33
Figura 8: Representação esquemática do processo de descarga entre partículas em contato durante a sinterização por SPS.	34
Figura 9: Padrões de pulsos para várias configurações ligado:desligado através da técnica de sinterização SPS.	39
Figura 10: Distribuição de corrente no SPS para amostras de: (a) alumina e (b) cobre.	40
Figura 11: Distribuição de temperatura no SPS para uma amostra de alumina a uma voltagem constante de 4 V e corrente de 1000 A (a) após 9 segundos e (b) após 150 segundo.	41
Figura 12: Esquema ilustrativo do procedimento de sinterização convencional para evitar perdas de Pb na estequiometria da amostra	51
Figura 13: Representação esquemática do sistema de sinterização rápida "fast sintering".	53
Figura 14: Equipamento de SPS da marca japonesa SPS Syntex (modelo SPS-1020).	54

Figura 15: Representação esquemática do sistema utilizado para a caracterização dielétrica.	61
Figura 16: Distribuição de partículas acumulada em volume do pó de PFN: (a) durante os testes iniciais de micromagem com esferas de 1 mm; (b) antes e após micromagem com esferas de 1 mm e 0,5 mm de diâmetro; (c) após micromagem com esferas de 0,5 mm e em frequência, além do ajuste teórico para a determinação do tamanho médio de partículas.	64
Figura 17: Distribuição de partículas acumulada em volume do pó de PFW: (a) antes e após micromagem com esferas de 1 mm de diâmetro; (b) após micromagem com esferas de 0,5 mm e em frequência, além do ajuste teórico para a determinação do tamanho médio de partículas.	65
Figura 18: Micrografias do pó de PFN: (a,b) calcinado e moído com cilindros de zircônia e (c,d) após micromagem com esferas de 0,5 mm de diâmetro, em diferentes ampliações.	66
Figura 19: Micrografias do pó de PFW: (a,b) calcinado e moído com cilindros de zircônia e (c,d) após micromagem com esferas de 0,5 mm de diâmetro, em diferentes ampliações.	67
Figura 20: Perfis de difração de raios-X dos pós de: (a) FeNbO_4 calcinado e moído; (b) PFN calcinado e moído; (c) PFN após 24h de micromagem com esferas de 0,5 mm.	69
Figura 21: Perfis de difração de raios-X dos pós de: (a) FW calcinado e moído; (b) PFW calcinado e moído; (c) PFW após 24h de micromagem com esferas de 0,5 mm.	71
Figura 22: Curvas de dilatométrica a partir dos pós de PFN com granulometria: (a) micrométrica; (b) nanométrica. As linhas pontilhadas delimitam a região de temperatura estimada para os estágios: pré-inicial e inicial (região I); intermediário (região II); e final de sinterização (região III).	73
Figura 23: Micrografias das amostras de PFN após sinterização convencional: CS_1000-5h a partir de pós micrométricos a 1000°C/5h em superfície (a) e fratura (b); CS-900-2h a partir de pós nanométricos a 900°C/2h em superfície (c) e fratura (d); CS-850-5h a 850°C/5h em superfície (e) e fratura (f); CS-850-2h a 850°C/2h em superfície (g) e fratura (h).	76
Figura 24: Curvas de dilatométrica a partir dos pós de PFW com granulometria: (a) micrométrica; (b) nanométrica. As linhas pontilhadas delimitam a região de temperatura estimada para os estágios: pré-inicial e inicial (região I); intermediário (região II); e final de sinterização (região III).	77
Figura 25: Micrografias de fratura com diferentes ampliações das amostras de PFW sinterizadas convencionalmente a partir do pó: micrométrico (a, b) CS_830-5h a 830°C/5h; nanométrico (c, d) CS_740-5h a 740°C/5h.	79
Figura 26: Perfis de difração de raios-X das amostras de PFN sinterizadas convencionalmente a partir do pó: (a) micrométrico, CS_1000-5h; (b) nanométrico, CS_900-2h.	81

Figura 27: Perfis de difração de raios-X das amostras de PFW sinterizadas convencionalmente a partir do pó: (a) micrométrico, CS_830-5h; (b) nanométrico, CS_740-5h.	82
Figura 28: Micrografias das amostras de PFN após sinterização rápida “fast sintering” a partir de pós: micrométricos, FS_1000-1h em (a) superfície e (b) fratura; nanométricos, em superfície (c) FS_900-1h; (d) FS_900-10min; (e) FS_900; (f) FS_1000; (g,h)TSS_790-770 em diferentes aumentos.	86
Figura 29: Micrografias das amostras de PFW após sinterização rápida “fast sintering” a partir de pós: micrométricos, (a) FS_830-1h; (b) 870_10min; nanométricos, (c) FS_740-1h; (d) FS_800-10min.	88
Figura 30: (a) Temperatura correspondente ao início de contração em amostras de PFN a partir do pó micrométrico em função da profundidade do termopar a partir da superfície externa e temperatura; (b) Diferença de temperatura em função da profundidade do termopar no molde de SPS e representação esquemática da profundidade dos furos no molde de SPS.	91
Figura 31: Curvas de contração e temperatura em função do tempo durante a sinterização por SPS a partir do pó de PFW: (a) micrométrico, SPS_750-5min; (b) nanométrico, SPS_650-5min.	94
Figura 32: Contração e expansão observada no molde de SPS com a aplicação de pressão e aquecimento.	96
Figura 33: Análise termogravimétrica (TG) para o pó de PFW nanométrico após micromoagem.	97
Figura 34: Micrografias de fratura das amostras de PFW obtidas pela técnica de sinterização SPS com diferentes aumentos a partir de pós: micrométrico, (a,b) SPS_750-5min; nanométrico, (c,d) SPS_650-5min; (e,f) SPS_680-5min e (g,h) SPS_700-5min.	100
Figura 35: Curvas de contração e temperatura em função do tempo durante a sinterização por SPS a partir do pó de PFN: (a) micrométrico, SPS_900-5min; (b) nanométrico, SPS_750-5min*.	102
Figura 36: Micrografias de fratura das amostras de PFN obtidas pela técnica de sinterização SPS com diferentes aumentos a partir de pós: micrométrico, (a,b) SPS_900-5min; nanométrico (c,d) SPS_750-5min*; (e,f) SPS_750-10min e (g,h) SPS_800-5min.	105
Figura 37: Perfis de difração de raios-X, à temperatura ambiente, das amostras sinterizadas por SPS a partir de pós de PFW: nanométrico (a) SPS_650-5min; (b) SPS_680-5min; (c) SPS_700-5min; micrométrico (d) SPS_750-5min.	107
Figura 38: Perfis de difração de raios-X, à temperatura ambiente, das amostras sinterizadas por SPS, após oxidação em O ₂ a partir de pós de PFW: nanométrico (a) SPS_650-5min oxidada a 550°C/5h; (b) SPS_680-5min oxidada a 600°C/5h; (c) SPS_700-5min e oxidada a 600°C/5h; micrométrico (d) SPS_750-5min oxidada a 650°C/5h.	109

Figura 39: Perfis de difração de raios-X, à temperatura ambiente, das amostras sinterizadas por SPS e maceradas, após oxidação em O ₂ a partir de pós de PFW: nanométrico (a) SPS_650-5min oxidada a 550°C/5h; (b) SPS_680-5min oxidada a 600°C/5h; (c) SPS_700-5min e oxidada a 600°C/5h; micrométrico.	110
Figura 40: Perfis de difração de raios-X, à temperatura ambiente, das amostras sinterizadas por SPS, após oxidação em O ₂ a partir de pós de PFN: nanométrico (a) SPS_750-5min* oxidada a 650°C/5h; (b) SPS_800-5min oxidada a 650°C/5h; micrométrico (c) SPS_900-5min oxidada a 750°C/5h.....	112
Figura 41: Análise termogravimétrica (TG) para a amostra de PFN SPS_750-5min* a partir do pó nanométrico, após sinterização por SPS.....	114
Figura 42: Componentes reais (ϵ') e imaginárias (ϵ'') da permissividade elétrica em função da frequência e temperatura para amostras de PFN sinterizadas convencionalmente: (a) CS_1000-5h; (b) CS_900-2h; (c) CS_850-2h.	117
Figura 43: Componentes reais (ϵ') e imaginárias (ϵ'') da permissividade elétrica em função da frequência e temperatura para amostras de PFN sinterizadas por SPS, após oxidação: (a) SPS_900-5min oxidada a 750°C/5h; (b) SPS_800-5min oxidada a 650°C/5h; (c) SPS_750-5min* oxidada a 650°C/5h.	119
Figura 44: Componentes reais (ϵ') e imaginárias (ϵ'') da permissividade elétrica em função da frequência e temperatura para amostras de PFW sinterizadas convencionalmente: (a) CS_830-5h; (b) CS_740-5h.	120
Figura 45: Componentes reais (ϵ') e imaginárias (ϵ'') da permissividade elétrica em função da frequência e temperatura para a amostra de PFW SPS_750-5min sinterizadas por SPS a partir do pó micrométrico e oxidado a: (a) 550°C/5h; (b) 650°C/5h.	122
Figura 46: Componentes reais (ϵ') e imaginárias (ϵ'') da permissividade elétrica em função da frequência e temperatura para as amostras de PFW a partir do pó nanométrico sinterizadas por SPS: (a) SPS_650-5min oxidado a 550°C/5h; (b) SPS_680-5min oxidado a 600°C/5h; (c) SPS_700-5min oxidado a 600°C/5h.....	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Especificações do equipamento de SPS utilizado e parâmetros envolvidos durante a sinterização.....	54
Tabela 2: Parâmetros envolvidos durante a sinterização convencional a partir dos pós de PFN com diferentes granulometrias; Estágios de sinterização; Densidade relativa e Tamanho médio de grão.	74
Tabela 3: Parâmetros envolvidos durante a sinterização convencional a partir dos pós de PFW com diferentes granulometrias; Estágios de sinterização; Densidade relativa e Tamanho médio de grão.	78
Tabela 4: Parâmetros envolvidos durante a sinterização rápida “fast sintering” a partir dos pós de PFN com diferentes granulometrias; Estágios de sinterização; Densidade relativa e Tamanho médio de grão.	83
Tabela 5: Parâmetros envolvidos durante a sinterização rápida “fast sintering” a partir dos pós de PFW com diferentes granulometrias; Estágios de sinterização; Densidade relativa e Tamanho médio de grão.	88
Tabela 6: Parâmetros envolvidos durante a sinterização por “spark plasma sintering” a partir dos pós de PFW com diferentes granulometrias; Estágios de sinterização; Densidade relativa; Tamanho médio de grão e crescimento de grãos.	98
Tabela 7: Parâmetros envolvidos durante a sinterização “spark plasma sintering” a partir dos pós de PFN com diferentes granulometrias; Estágios de sinterização; Densidade relativa e Tamanho médio de grão.	103
Tabela 8: Resistividade (ρ) à temperatura ambiente das amostras de PFN e PFW obtidas convencionalmente e através da técnica de sinterização SPS (após oxidação).	115

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO.	14
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.	17
2.1 – Fundamentos da sinterização.	17
2.1.1 – Introdução.	17
2.1.2 – Força motriz para sinterização.	18
2.1.3 – Mecanismos de sinterização.	19
2.1.4 – Estágios da sinterização.	23
2.1.5 – Porosidade e crescimento de grão.	24
2.1.6 – Técnicas de sinterização para a obtenção de cerâmicas nanoestruturadas.	26
2.2 – “Spark Plasma Sintering”.	29
2.2.1 – Introdução.	29
2.2.2 – Influência da corrente DC.	31
2.2.3 – Influência da taxa de aquecimento.	42
2.2.4 – Influência da pressão aplicada.	44
2.2.5 – Mecanismos de sinterização por SPS.	44
2.2.6 – Efeitos do tamanho e/ou morfologia sobre as propriedades dos materiais.	45
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.	47
3.1 – Síntese dos pós cerâmicos.	47
3.2 – Processamento dos corpos cerâmicos.	49
3.2.1 – Sinterização convencional.	50
3.2.2 – Sinterização rápida “Fast Sintering”.	52
3.2.3 – “Spark Plasma Sintering”.	53
3.3 – Protocolos de caracterização.	56
3.3.1 – Análise por difração de raios-X.	56
3.3.2 – Análise de distribuição de tamanho de partículas.	57
3.3.3 – Análise por microscopia eletrônica de varredura.	58
3.3.4 – Análises de dilatométrica.	58
3.3.5 – Medidas de Densidade.	59
3.3.6 – Caracterização elétrica.	59
3.3.7 – Caracterização dielétrica.	60
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.	62
4.1 – Obtenção dos pós cerâmicos.	62
4.1.1 – Análise granulométrica.	62
4.1.2 – Análise microestrutural.	65
4.1.3 – Análise por difração de raios-X.	68
4.2 – Sinterização por diferentes técnicas: Caracterização estrutural e microestrutural.	71
4.2.1 – Sinterização convencional.	71
4.2.2 – Sinterização Rápida (“Fast Sintering”).	83
4.2.3 – “Spark Plasma Sintering”.	89
4.3 – Caracterizações elétrica e dielétrica.	112

5 – CONCLUSÕES.	125
6 – PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS.	127
7 – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA.	128
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.	130

1 – INTRODUÇÃO.

A contínua e crescente demanda por dispositivos eletroeletrônicos, com alto desempenho, maior versatilidade e miniaturizados tem acentuado o interesse no estudo e desenvolvimento de novos materiais que possam integrar duas ou mais propriedades físicas de forte interesse tecnológico. Materiais com estas características passaram recentemente a serem denominados materiais multifuncionais ou materiais ativos/inteligentes [1]. Neste contexto, materiais multiferróicos têm tido grande interesse, pois apresentam diferentes ordenamentos ferróicos (ferroeletricidade, ferromagnetismo e/ou ferroelasticidade), simultâneos [2]. O niobato de ferro e chumbo, $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN), é um material multiferróico com características ferroelétricas a temperaturas inferiores a 387 K [3] e antiferromagnético a temperaturas inferiores a 143 K [4], apresentando ordenamentos simultâneos abaixo desta temperatura, enquanto que o tungstanato de ferro e chumbo, $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ (PFW), apresenta ordenamento antiferromagnético para temperaturas inferiores a 350 K com características ferroelétricas relaxoras abaixo de 180 K [5].

Apesar das características apresentadas justificarem o interesse no estudo e desenvolvimento destes materiais, considerando a busca pela miniaturização dos dispositivos eletrônicos com um maior e mais rápido armazenamento é fundamental o desenvolvimento de novos métodos e técnicas para a produção e caracterização de materiais nanoestruturados, além do entendimento do efeito do tamanho de grão sobre as propriedades dos materiais em escala nanométrica. Uma vez que as propriedades destes materiais estão relacionadas diretamente a sua microestrutura e, por essa razão, a maneira como foi processada, um primeiro estágio para a obtenção de cerâmicas nanoestruturadas com microestruturas homogêneas e controle microestrutural consiste na preparação de pós com estequiometria controlada e menores tamanhos de partículas [6]. O tamanho das partículas de um material pode ser modificado através de variações no método de síntese. Desta forma, a utilização de diferentes técnicas de preparação, tais como micromoagem, moagem em altas energias, mecano-síntese ou ainda métodos químicos (sol-gel, hidrotermico, etc) permite a obtenção de partículas em distribuição granulométrica adequada ao processamento de corpos cerâmicos com a microestrutura desejada.

Estes materiais vêm sendo sistematicamente estudados devido à influência das dimensões sobre as propriedades [7]. Contudo, mesmo utilizando pós com tamanho de partículas nanométricas, através das técnicas convencionais de sinterização a obtenção de cerâmicas densas com tamanhos de grãos nanométricos não é trivial, devido às altas temperaturas e longos tempos de patamares necessários para uma completa densificação. Neste sentido, o crescimento de grão de um material pode ser inibido através de mudanças composicionais, estes incluem o uso de aditivos, tais como Dy, Nb and Ca [8]. Alterações composicionais levam a alteração no tamanho de grão, causando obviamente mudanças em suas propriedades. Por outro lado, altas densidades acopladas a um mínimo crescimento de grãos é possível durante a sinterização utilizando técnicas que permitem a diminuição da taxa de crescimento de grão e/ou aumento da taxa de densificação a menores temperaturas. Desta forma, diferentes técnicas de preparação e de sinterização de materiais foram desenvolvidas com o intuito de melhorar o transporte de massa tornando possível a sinterização de materiais extremamente refratários, ou ainda, buscar a diminuição da temperatura de consolidação e controle microestrutural. Exemplos de processos de sinterização onde forças adicionais auxiliam no processo de densificação a menores temperaturas incluem a utilização de corrente elétrica ou até mesmo o processo de sinterização assistida por pressão. Neste contexto, a técnica de sinterização “Spark Plasma Sintering” (SPS) tem se destacado perante outros métodos de sinterização, pois utiliza pulsos de corrente elétrica para um rápido aquecimento das amostras somada a aplicação simultânea de pressão. Diante destas características em potencial, a técnica de SPS deve promover a sinterização a menores temperaturas com um curto tempo de patamar, tornando possível a sinterização de materiais nanoestruturados com o mínimo crescimento de grão. Isto tem se mostrado extremamente importante recentemente, visto a necessidade de miniaturização dos dispositivos eletrônicos e necessidade de investigação do efeito do tamanho sobre as propriedades dos materiais em escala nanométrica.

Em resumo, neste trabalho é proposta a obtenção de materiais multiferróicos nanoestruturados, na forma de “bulk” com alta densidade e controle microestrutural com grãos variando da escala micrométrica a nanométrica. Para alcançar este objetivo, faz-se necessário a obtenção de pós com uma distribuição granulométrica adequada, ou seja, tamanho médio de partícula inferior a 150 nm, além de um controle sobre os parâmetros e mecanismos envolvidos durante o processamento dos corpos cerâmicos. Desta forma, realizou-se uma revisão bibliográfica detalhada sobre o processo de

sinterização considerando os parâmetros e mecanismos envolvidos, com destaque para a técnica de sinterização “spark plasma sintering”. Em seguida, foi desenvolvida uma metodologia para a obtenção dos pós em escala nanométrica através da técnica de micromoagem. A utilização da técnica de micromoagem tem como objetivo obter uma maior quantidade de pós com tamanhos de partículas nanométricas por etapa de preparação quando comparada aos métodos químicos. Além disso, a realização em meio aquoso e uso de dispersante busca a obtenção de um material livre de contaminação, com mínima aglomeração. Posteriormente, realizou-se um estudo de sinterização através das técnicas de sinterização rápida “fast sintering” e “spark plasma sintering”, de modo que os parâmetros envolvidos foram considerados. Para fins de comparação, testes de sinterização a partir do procedimento convencional também foram realizados. Após a obtenção das amostras, foi realizado um estudo para verificar o efeito do tamanho de grão sobre as propriedades dos materiais, além da influência das técnicas de sinterização utilizadas. Desta forma, as propriedades estruturais, microestruturais e dielétricas foram investigadas em função do tamanho de grão para as cerâmicas obtidas pelas diferentes técnicas de sinterização.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

2.1 – Fundamentos da sinterização.

2.1.1 – Introdução.

A sinterização teve origem a milhares de anos atrás. A formação de tijolos através do aquecimento de argila a céu aberto é um dos primeiros exemplos da prática da sinterização pelas antigas civilizações da mesopotâmia. Há relatos da existência desta prática muito antes de 3000 a.C., quando os povos Egípcios sinterizavam metais e cerâmicas e os Incas usavam a sinterização para fazer jóias em ouro e platina. Com o passar dos anos significantes avanços foram obtidos na produção de cerâmicas no Egito e na Grécia e na produção de porcelana no Oriente Médio, China e Europa. Contudo a sinterização como ciência de estado sólido deixou de ser um trabalho empírico somente no século XX, através de contribuições para o entendimento dos fenômenos de consolidação por mecanismos de transporte de massa feitos por Frenkel, Kuczynski, Lenel, Coble, Kingery, German e outros [9]. Atualmente, o entendimento dos fenômenos básicos e parâmetros que governam o processo de sinterização conduzem à investigação de meios para a melhora do transporte de massa, tornando possível a diminuição da temperatura de sinterização e obtenção de materiais em escala nanométrica.

Por definição, sinterização é um processo ativado termicamente, onde um compacto de pós é transformado em um corpo rígido devido a eventos de transporte de massa, que ocorreram em escala atômica [10]. Este processo é complexo devido à dependência de muitos fatores relacionados a variáveis microestruturais e termodinâmicas. Deste modo, variáveis tais como: composição química das partículas dos pós, tamanho, forma, distribuição granulométrica e grau de aglomeração influenciam no processo de sinterização. Temperatura, tempo, atmosfera, pressão, taxa de aquecimento e resfriamento são variáveis que também devem ser consideradas.

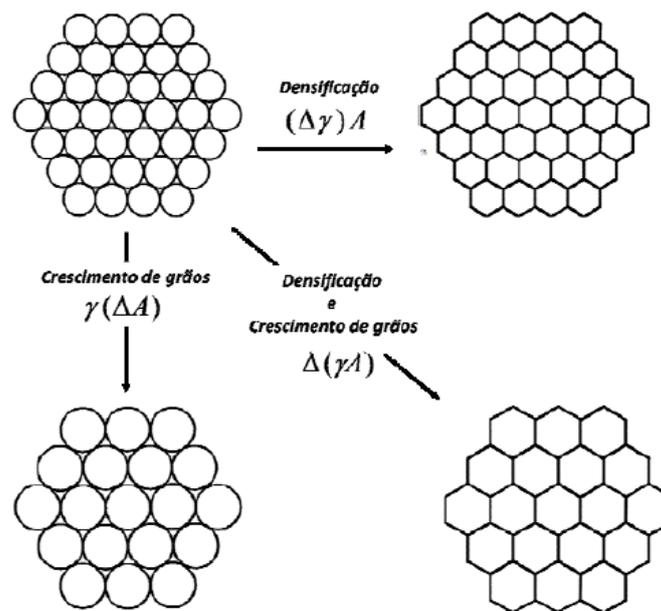
2.1.2 – Força motriz para sinterização.

O processo de sinterização de estado sólido é considerado termodinamicamente irreversível e governado pela diminuição da energia livre associada à área superficial dos pós [11]. Isto ocorre devido à superfície das partículas serem regiões de alta concentração de defeitos estruturais e, conseqüentemente, possuírem uma energia superficial maior em relação à do interior da estrutura cristalina. A redução da energia livre superficial do sistema pode ser expressa por:

$$\Delta(\gamma A) = (\Delta\gamma)A + \gamma(\Delta A) \quad (2.1)$$

com a mudança na energia $\Delta\gamma$ correspondendo a densificação e a mudança na área interfacial ΔA ao crescimento de grãos [12]. Deste modo, as modificações estruturais que ocorrem durante a sinterização resultam da combinação dos efeitos de densificação e de crescimento de grãos. A Figura 1 representa esquematicamente o processo de redução da energia superficial através de densificação e crescimento de grãos.

Figura 1: Representação esquemática dos fenômenos básicos que ocorrem durante o processo de sinterização, relacionando densificação e crescimento de grãos a mudanças na energia superficial e área de contato entre partículas.



Fonte: Adaptado de SHAW [13].

No nível atômico, considerando o modelo clássico de partículas esféricas idênticas, a força motriz para que ocorra a sinterização está relacionada à diferença de curvatura na superfície das partículas, que cria uma diferença na concentração de defeitos pontuais e no potencial químico (energia livre), levando ao transporte de massa. Os defeitos pontuais podem ser classificados como vacâncias ou interstícios. A vacância envolve a falta de um átomo e uma de suas causas são as vibrações atômicas quando os átomos deslocam-se de suas posições de equilíbrio. Por outro lado, o interstício corresponde a um átomo extra entre os sítios normais da rede, podendo ser criado sem a presença de vacâncias [14]. De acordo com a equação de Gibbs-Thomson, a concentração de vacâncias depende da energia superficial e do raio de curvatura:

$$C(r) = C_{\infty} \exp\left(\frac{2\gamma\Omega}{rKT}\right) \quad (2.2)$$

com $C(r)$ correspondendo a concentração de vacâncias na superfície com raio de curvatura r , C_{∞} a concentração de vacâncias em um plano, γ energia superficial e Ω o volume atômico ou o volume ocupado por uma vacância. Desta forma, a concentração de vacâncias será diferente em regiões com diferentes curvaturas, resultando em gradientes de vacâncias e, conseqüentemente, em um fluxo de vacâncias. A taxa de transferência de vacâncias é descrita pela lei de Fick para a difusão:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.3)$$

de modo que J representa o fluxo de vacâncias, D o coeficiente de difusão e dC/dx o gradiente de concentração de vacâncias [13]. A maneira pela qual ocorre o fluxo de vacâncias e, conseqüentemente, o fluxo de átomos em direção oposta pode ser explicado considerando os mecanismos de transporte de massa.

2.1.3 – Mecanismos de sinterização.

Os mecanismos de transporte de massa são aqueles pelos quais ocorrem fluxos de matéria em resposta ao potencial termodinâmico da sinterização, ou seja, devido à redução da energia livre do sistema associado à superfície dos pós [10]. A partir dos

estudos de Kuczynski [15], ficou bem estabelecido na literatura que a sinterização de materiais cristalinos é regida por processos de difusão e por evaporação-condensação, em menor participação. De maneira geral, o processo de sinterização é controlado por um conjunto de mecanismos de transporte de massa, os quais atuam de forma cooperativa entre si, levando o corpo consolidado a uma modificação mais estável por meio de mudanças microestruturais [16]. Contudo, é comum que um mecanismo predomine perante os demais durante o processo, ou que mais de um mecanismo atuem simultaneamente e isso pode ocorrer em vários momentos durante o processo de sinterização.

Considerando o modelo clássico de duas esferas em contato, os mecanismos de transporte de massa responsáveis pela sinterização podem ser divididos em duas classes no que diz respeito ao caminho percorrido durante o transporte de massa: transporte superficial e transporte volumétrico [10]. O processo de transporte superficial promove o crescimento dos pescoços entre as partículas, porém não apresenta encolhimento ou densificação devido o fluxo de massa ter início e fim na superfície das partículas. Fazem parte deste processo os mecanismos de difusão superficial, evaporação-condensação e difusão volumétrica (com começo e fim na superfície das partículas). Por outro lado, o processo de transporte volumétrico promove o crescimento dos pescoços utilizando fontes interna de massa. Este processo promove a contração e densificação das partículas em contato. Difusão por contorno de grão, difusão volumétrica, fluxo plástico e viscoso são mecanismos que fazem parte deste processo.

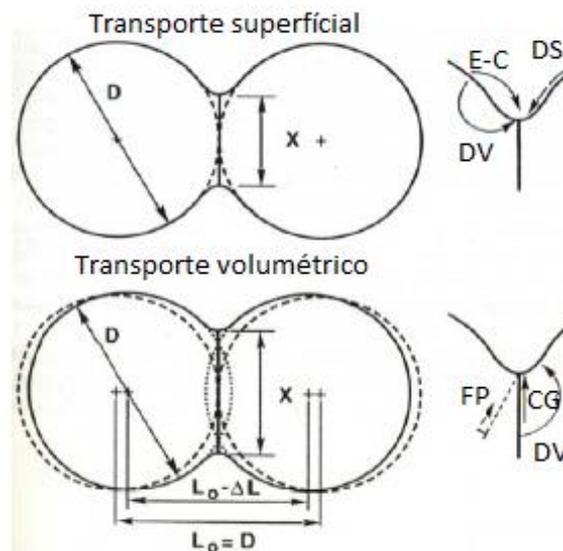
A Figura 2 é uma representação esquemática das duas classes com seus respectivos mecanismos de transporte de massa para o modelo de duas partículas esféricas idênticas. Nesta ilustração, x representa o comprimento do pescoço formado entre as partículas. Com relação ao transporte volumétrico, observa-se que a distância inicial entre os centros das partículas representada por L_0 equivale ao diâmetro D das partículas. Contudo, com o decorrer do processo ocorre a contração entre as partículas representada por ΔL . Esta contração também pode ser chamada de retração linear. Desta forma, o transporte de massa volumétrico que ocorre durante a sinterização pode ser equacionado em termos da retração linear, a partir da relação entre o fluxo de átomos, variação volumétrica de um grão e contração dos poros. A descrição matemática desta relação apresenta algumas variações, que dependem dos pressupostos dos vários modelos matemáticos que procuram descrever o processo de sinterização [17]. Considerando uma contração isotrópica, as dimensões lineares e volumétricas obedecem

à relação $V = L^3$, independente do grau de sinterização do compacto. Deste modo, a contração volumétrica pode ser convertida em retração linear, que é a grandeza macroscópica obtida em ensaios dilatométricos de sinterização. Além disso, é possível converter retração linear ($Y = \Delta L/L_0$) em densidade através da expressão:

$$\rho = \frac{\rho_0}{\left(1 - \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} \quad (2.4)$$

de modo que L_0 e ρ_0 são os valores de dimensão linear e densidade do corpo cerâmico antes do processo de sinterização.

Figura 2: Classes de mecanismos de sinterização aplicadas ao modelo de duas esferas. Mecanismos de transporte superficial promove o crescimento de pescoço sem encolhimento ou densificação (E-C, evaporação-condensação; DS, difusão superficial; DV, difusão volumétrica). Transporte volumétrico promove o crescimento do pescoço com encolhimento e densificação (FP, fluxo plástico ou viscoso; CG, difusão por contorno de grão; DV, difusão volumétrica).



Fonte: GERMAN, R. M. [10].

Em relação às características de cada mecanismo de transporte de massa, o mecanismo de difusão superficial é considerado o contribuidor inicial para a sinterização de quase todos os materiais e ocorre a baixas temperaturas devido à menor energia de ativação em relação a outros mecanismos. É um processo ativado durante o aquecimento e dominante para o fluxo de massa. Porém, diminui à medida que os defeitos na superfície das partículas diminuem ou à medida que a área superficial

diminui com o crescimento dos pescoços. Além disso, altas taxas de aquecimento e atmosfera controlada minimizam a ação da difusão superficial quando a densidade é desejada. Por outro lado, menores tamanhos de partículas resultam em maior energia superficial e aumentam a importância deste mecanismo. Normalmente a difusão superficial atua simultaneamente com outros processos cooperando com o fluxo de massa e realizando o alisamento da superfície das partículas [10].

Evaporação-condensação tende a ocorrer em materiais com baixa estabilidade térmica e perda de massa durante a sinterização, tais como óxido de chumbo (PbO), óxido de titânio (TiO₂) e óxido de zircônio (ZrO₂). Além disso, atmosfera controlada pode induzir o transporte de massa por evaporação-condensação e menores tamanhos de partículas contribuem para uma maior pressão de vapor.

Fluxo viscoso tende a ocorrer em materiais amorfs (vidros e polímeros) e metais com fase líquida no contorno de grão. Em materiais amorfs observam-se uma diminuição da viscosidade (aumento do fluxo) à medida que a temperatura aumenta. Contudo, o material viscoso flui em decorrência de forças necessárias para desencadear o processo (tensões superficiais). Assim, a altas temperaturas, materiais amorfs tendem a densificar em resposta as tensões atuantes durante a sinterização [10]. De maneira similar, o fluxo plástico é decorrente de tensões superficiais sendo favorecido durante o aquecimento.

O mecanismo de difusão por contorno de grão é o responsável pela densificação da maioria dos materiais cristalinos. Como mencionado anteriormente, os contornos de grão tem como característica muitos defeitos estruturais. Deste modo, a massa flui em decorrência de uma energia de ativação que é usualmente intermediária entre a de difusão superficial e volumétrica. A importância deste mecanismo depende do tamanho dos grãos ou do número de contornos de grão por unidade de volume, de modo que quanto menor o tamanho de grão, maior a área dos contornos e maior é sua importância no processo.

Por fim, o mecanismo de difusão volumétrica envolve o movimento de vacâncias através da estrutura cristalina, podendo auxiliar na sinterização contribuindo com a formação dos pescoços superficiais, sem causar densificação ou contração, ou ainda, na eliminação de vacâncias no contorno de grão ou no interior da estrutura cristalina, promovendo a densificação e contração das partículas. Os efeitos dos mecanismos de difusão volumétrica e difusão por contorno de grão se sobrepõem. A diferença consiste basicamente na energia de ativação de cada processo e na

temperatura. Em resumo, a baixas temperaturas, para que a difusão ocorra, o fator dominante é a energia de ativação prevalecendo o mecanismo de difusão por contorno de grão. Para temperaturas mais elevadas há uma mobilidade maior dos átomos e o mecanismo de difusão volumétrica passa a ser ativado. Contudo, frequentemente este mecanismo de transporte de massa não é dominante durante a sinterização, especialmente para materiais com menor tamanho de partículas ou tamanho de grãos, pois os processos de difusão interfaciais (difusão superficial e difusão por contorno de grão) passam a ser mais ativos e tendem a dominar a sinterização [10].

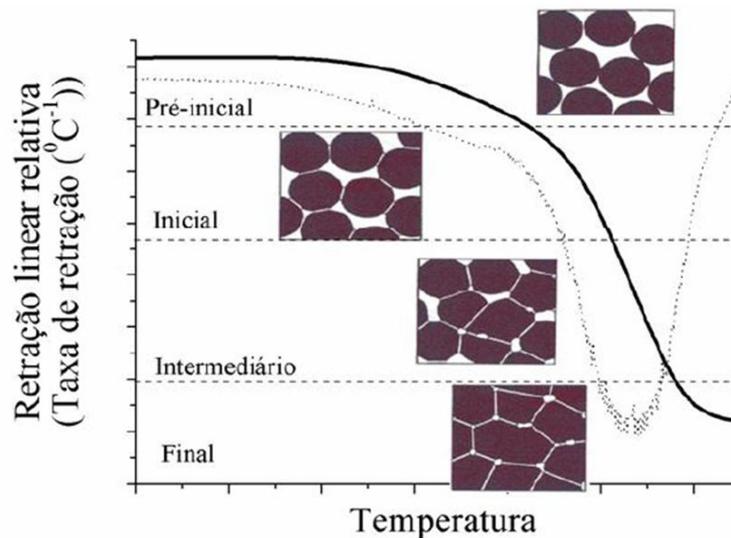
2.1.4 – Estágios da sinterização.

Tradicionalmente, o processo de sinterização é dividido em três estágios distintos: inicial, intermediário e final. Além desses, podemos incluir um estágio pré-inicial ou de adesão. Este estágio está relacionado à formação dos contatos entre as partículas com mínima ou nenhuma perda de área superficial, a não ser que compactado a altas pressões [10]. O estágio inicial é definido como a parte do processo onde ocorre um rearranjo das partículas e a formação dos pescoços (resultante do fluxo de vacâncias com equivalente fluxo de átomos na direção oposta) com significativa redução da energia superficial (mais de 50%). Neste estágio a taxa de contração é mínima ($< 3\%$) e não há crescimento de grão. Durante o estágio intermediário ocorre o arredondamento e alargamento dos poros e o crescimento dos pescoços perde importância. Neste estágio observa-se uma significativa densificação (ultrapassando 90 % da densidade relativa) com uma perda quase total de porosidade aberta. Além disso, as partículas, agora chamadas de grãos, começam a crescer. O estágio final é caracterizado pelo aparecimento de poros fechados e excessivo crescimento de grãos, com pouca ou nenhuma densificação [18]. Desta forma, visando à obtenção de materiais nanoestruturados, fica evidente que o estágio final de sinterização, o qual ocorre a mais alta temperatura deve ser evitado.

É possível associar os estágios de sinterização a intervalos de retração linear em função do tempo/temperatura, embora essa descrição não seja exata e dependa de muitos fatores, como densidade a verde, homogeneidade da microestrutura e taxa de aquecimento [17]. A Figura 3 ilustra uma curva de retração linear relativa e a evolução microestrutural durante o processo de sinterização, além da taxa de retração linear em

função da temperatura (linha pontilhada) [19]. Observa-se a presença de uma temperatura na qual a taxa de retração linear será máxima, de modo que os mecanismos de sinterização densificantes, correspondentes aos estágios inicial e intermediário, estão abaixo ou no entorno desta temperatura de máxima contração. Por outro lado, para temperaturas superiores, prevalecem mecanismos de coalescência de grão sem densificação, que ocorrem durante o estágio final de sinterização. Através deste gráfico pode-se concluir que temperaturas acima da temperatura de máxima contração do material, a qual corresponde ao estágio final de sinterização devem ser evitadas quando o crescimento de grão não é desejado.

Figura 3: Curva típica de retração linear e evolução microestrutural durante o processo de sinterização no estágio pré-inicial, estágio intermediário e estágio final de sinterização. A curva pontilhada corresponde à taxa de retração linear relativa.



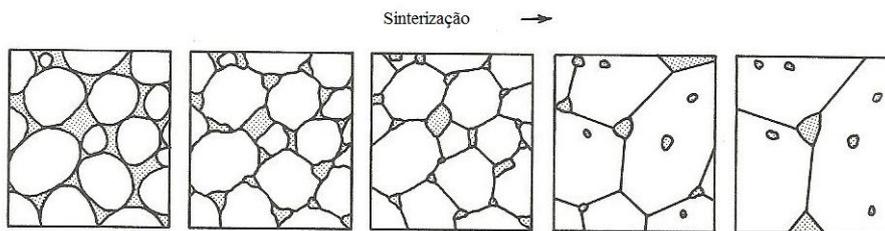
Fonte: ZABOTTO, F. L. [19].

2.1.5 – Porosidade e crescimento de grão.

O processo de sinterização de materiais policristalinos envolve a interação entre os poros e os contornos de grão que se movem resultando no crescimento de grão. Como comentado anteriormente, durante o estágio inicial de sinterização a estrutura de poros é interconectada com formato irregular e os contatos entre as partículas aumentam formando os pescoços. Após o estágio inicial, os contornos de grão e a configuração de poros controlam a taxa de sinterização [10]. No estágio intermediário ocorre o arredondamento e alargamento dos poros com significativa densificação e o estágio final

de sinterização é caracterizado pelo aparecimento de poros fechados e excessivo crescimento de grãos, com pouca ou nenhuma densificação. A Figura 4 ilustra esquematicamente a transformação microestrutural esperada durante a sinterização. Observam-se mudanças no tamanho de grão, número e tamanho dos poros, assim como uma diminuição da porosidade total com o decorrer da sinterização. É importante ressaltar que os poros são regiões de alta concentração de vacâncias e possuem uma grande afinidade com os contornos de grão. Poros vizinhos de tamanhos diferentes apresentam diferentes concentrações de vacâncias resultando no fluxo de vacâncias dos poros menores para os maiores, com crescimento dos poros maiores e eventual eliminação dos poros menores. Isto ocorre devido o fluxo reverso de massa através da rede ou ao longo do contorno de grão. Além disso, durante o estágio final de sinterização a eliminação dos poros fechados é dificultada, pois as vacâncias precisam migrar através da rede até o contorno de grão e este é um processo lento.

Figura 4: Ilustração esquemática das mudanças microestruturais durante a sinterização.



Fonte: GERMAN, R. M. [10].

O controle do crescimento de grão durante a sinterização é um fator importante na fabricação de materiais cerâmicos, pois o crescimento de grão aumenta a distância de difusão para o transporte de massa, reduzindo consideravelmente a taxa de densificação. Assim, controlar o tamanho de grão é fundamental quando altas densidades são desejadas. Além disso, as propriedades dos materiais são em sua maioria dependentes do tamanho de grão [20]. Burke [21] demonstrou que a força motriz para que ocorra crescimento de grão é a redução da energia superficial total dos grãos, ou seja, quando os grãos crescem em tamanho e decrescem em número, a área do contorno de grão diminui e a energia superficial decresce. Assim o crescimento de grão está diretamente relacionado à mobilidade dos contornos de grão, de modo que, altas energias de contorno de grão são a principal causa do simultâneo crescimento de grão durante a sinterização [10]. Desta forma, a taxa de crescimento de grão é inversamente

proporcional ao tamanho de partículas, de modo que, quanto menor o tamanho de partículas maior é a probabilidade de crescer, sendo esta uma característica intrínseca dos materiais. Estas observações dão indícios do desafio na obtenção de materiais densos nanoestruturados, pois diante da necessidade de utilização de partículas com tamanhos nanométricos, maior será a energia de contorno de grão para que ocorra o crescimento de grão. Por outro lado, a taxa de crescimento de grão corresponde à taxa com que os átomos migram através do contorno de grão aumentando exponencialmente com a temperatura e tendendo a ocorrer durante o estágio final de sinterização. Mecanismos de transporte superficiais, tais como evaporação-condensação, difusão superficial e difusão volumétrica com início e fim nas superfícies das partículas são os responsáveis pela mobilidade dos contornos de grãos [18]. Além disso, diferença no tamanho de grãos vizinhos resulta em diferença na energia entre os contornos de grão. Esta diferença na energia entre os contornos de grão causa o movimento dos contornos de grão, de modo que os grãos maiores tendem a crescer e os menores a encolher ou até mesmo desaparecerem. Deste modo, a utilização de menores temperaturas de sinterização, além de uma distribuição granulométrica mais uniforme pode ser a chave para a obtenção de cerâmicas nanoestruturadas. Entretanto, menores temperaturas de sinterização podem não ser suficientes quando a densificação for desejada. Assim, tornam-se necessárias forças motrizes externas adicionais para promover a densificação a menores temperaturas através de técnicas de sinterização alternativas.

2.1.6 – Técnicas de sinterização para a obtenção de cerâmicas nanoestruturadas.

Altas densidades acopladas a um controle do tamanho de grão é possível durante a sinterização utilizando técnicas que permitem a diminuição da taxa de crescimento de grão ou aumento da taxa de densificação. Desta forma, diferentes técnicas de preparação e de sinterização de materiais foram desenvolvidas com o intuito de melhorar o transporte de massa tornando possível a sinterização de materiais extremamente refratários, ou ainda, buscar a diminuição da temperatura de consolidação e controle microestrutural. Durante a sinterização a partir de pós em escala nanométrica fatores tais como distribuição granulométrica, grau de aglomeração, empacotamento das partículas (densidade a verde), parâmetros de sinterização, taxas de difusão e forças

externas adicionais devem ser considerados para facilitar a densificação e suprimir o crescimento de grãos. Uma distribuição granulométrica uniforme, ou seja, com partículas do mesmo tamanho, além de um baixo grau de aglomeração são fundamentais, uma vez que partículas vizinhas de tamanhos diferentes tendem a atuar como “sementes” para o crescimento de grão. Isto ocorre devido à diferença de curvatura na superfície das partículas, resultando no transporte de massa da partícula menor para a maior. Por outro lado, partículas de mesmo tamanho podem diminuir o fator de empacotamento resultando em menores densidades a verde, o que é prejudicial quando a densificação é desejada. Em relação aos aglomerados, os mesmos tendem a consumir a energia superficial que deveria ser utilizada na densificação [18].

Como vimos, a energia de ativação para que ocorra a sinterização está associada diretamente à superfície das partículas, região com maior concentração de defeitos estruturais em relação ao interior das partículas, conseqüentemente, região com maior mobilidade atômica. Deste modo, quanto menor o tamanho de partículas do pó maior a área superficial e, conseqüentemente, maior a força motriz para que ocorra a densificação [11]. Porém, este também é o pré-requisito para que ocorra o crescimento de grão. Usualmente, a temperatura de sinterização a partir de pós micrométricos ocorre de $0,5 T_m$ a $0,8 T_m$, enquanto que a partir de pós nanométricos entre $0,2 T_m$ e $0,3 T_m$, com T_m correspondendo a temperatura de fusão do material [18]. Assim, o controle de parâmetros tais como tempo e temperatura devem ser considerados. Em geral, a síntese de pós possui um papel de destaque com a diminuição do tamanho de partículas. Contudo, a técnica de sinterização é de fundamental importância no sentido de melhorar o transporte de massa para que a consolidação se torne mais eficaz a menores temperaturas.

A técnica de sinterização convencional é comumente a mais utilizada para a consolidação de materiais e consiste na densificação de um compacto de pós sem a aplicação de pressão externa. O aquecimento do pó compactado normalmente é realizado em fornos de resistência elétrica com taxas de aquecimento entre $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $8\text{ }^{\circ}\text{C}$ por minuto. Contudo, requer altas temperaturas e longos tempos para a densificação resultando no crescimento de grão. Além disso, para materiais contendo elementos que volatilizam, um exaustivo controle nas condições de processamento é requerido para manter a homogeneidade composicional [6]. Sinterização com atmosfera controlada pode apresentar vários efeitos sobre a densificação e no desenvolvimento microestrutural, podendo ser em alguns casos benéfico e essencial ou até mesmo

prejudicial [20]. Desta forma, visando à melhoria no transporte de massa para que a consolidação se torne mais eficaz a menores temperaturas métodos de sinterização alternativos devem ser utilizados.

Métodos de sinterização alternativos para o controle microestrutural incluem sinterização rápida conhecida como “fast sintering” [22,23] e sinterização com dois patamares denominada “two-step sintering” [24,25]. Ambas as técnicas têm como característica altas taxas de sinterização durante o aquecimento em consequência à passagem rápida por mecanismos de transporte superficial não densificantes. O sucesso da técnica de sinterização com dois patamares consiste na obtenção de altas densidades durante o primeiro patamar (acima de 70%). Após esta etapa, a amostra é resfriada a uma temperatura menor com o objetivo de inibir o crescimento de grão, enquanto a densificação é alcançada [24].

Por outro lado, considerando que a pressão aumenta a força motriz para que ocorra a densificação, um método alternativo comumente utilizado consiste na sinterização assistida por pressão. A técnica de prensagem a quente permite a obtenção de materiais densos a menores temperaturas em relação à sinterização convencional. Neste procedimento a pressão pode ser aplicada de diferentes maneiras: uniaxialmente sobre o pó em um molde, recebendo o nome de prensagem a quente; sinterização por “forging”, que é semelhante à prensagem uniaxial, mas sem se limitar a amostra em um molde ou por prensagem a quente isostática, onde a pressão é aplicada isostaticamente por meio de um gás. A principal vantagem da técnica de prensagem a quente em relação à sinterização convencional é o aumento da taxa relativa de densificação em relação à taxa de crescimento de grão, possibilitando a obtenção de amostras com altas densidades e menores tamanhos de grão. Este aumento na taxa de densificação resulta na utilização de uma menor temperatura de sinterização e/ou um menor tempo de sinterização. Assim, a sinterização assistida por pressão aumenta significativamente a contribuição dos mecanismos de transporte volumétrico e densificantes, de modo que a contribuição dos mecanismos não densificantes tornam-se menos importantes [20].

Outro meio de ativar o processo de sinterização envolve o uso de corrente elétrica e campo eletromagnético, com destaque para as técnicas de sinterização “spark plasma sintering”, onde a pressão é aplicada simultaneamente (falaremos com mais detalhes sobre a técnica de sinterização “spark plasma sintering” na próxima seção) e, sinterização por microondas. Durante o aquecimento por microondas, o calor é gerado internamente por interação das microondas com os átomos, íons e moléculas do

material, resultante em altas taxas de aquecimento e significativo aumento das taxas de densificação. Contudo, o controle da sinterização por microondas pode ser difícil. A forma do corpo cerâmico assim como a frequência de microondas pode desempenhar um papel significativo sob as taxas de aquecimento locais resultando em gradientes de temperatura, de modo que a realização de aquecimento suficientemente uniforme não é simples [20].

Recentemente, outros métodos de sinterização alternativos para o controle microestrutural incluem o uso de corrente elétrica DC ou AC aplicada durante o processo de sinterização convencional, deste modo reduzindo a temperatura de sinterização e inibindo o crescimento de grão [26]. Este método chamado de “flash sintering” ou “flash grain welding” consiste, basicamente, na passagem de uma corrente contínua ou alternada através de uma amostra compactada a verde e aquecida à temperatura suficiente para que o material se torne um condutor elétrico para a passagem da corrente [27]. Em resumo, a passagem da corrente elétrica resulta em um aquecimento local entre os grãos em contato por efeito Joule promovendo a “soldagem” destes grãos através de descarga elétrica nesta região.

2.2 – “Spark Plasma Sintering”.

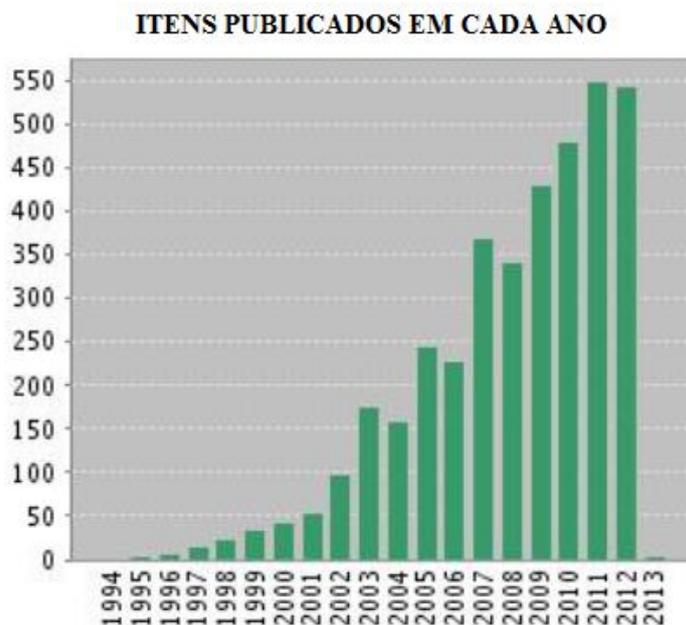
2.2.1 – Introdução.

Como foi descrito anteriormente, um dos métodos de ativar o processo de sinterização envolve o uso de corrente elétrica. Embora o uso de corrente elétrica na ativação do processo de sinterização seja recente e gerada pela disponibilidade de novos dispositivos comercialmente construídos, sua origem é muito mais antiga [28]. Equipamentos desenvolvidos ao longo das últimas décadas incluem: “plasma assisted sintering” (PAS); “pulsed electric current sintering” (PECS); “electroconsolidation” também chamada de “electrical pulse assisted consolidation” (EPAC), e “spark plasma sintering” (SPS). O assunto tem se destacado perante outros métodos de sinterização devido às vantagens que incluem: menores temperaturas de sinterização, curto tempo de patamar e a possibilidade de consolidação de materiais extremamente difíceis de obter por outros métodos de sinterização. Menores temperaturas de sinterização e curtos tempos de patamar tornam possível a sinterização de materiais nanoestruturados com o mínimo crescimento de grão. Diante destas características em potencial, Orrù *et al* [28]

realizaram uma análise detalhada em mais de 200 artigos (divididos por seções) com a finalidade de proporcionar uma análise crítica das técnicas de sinterização com uso de corrente elétrica.

A respeito da técnica de sinterização SPS, sua importância como uma ferramenta para a consolidação de materiais tem sido observada pelo grande número de publicações durante as últimas décadas. A Figura 5 apresenta o número de publicações considerando somente o assunto “spark plasma sintering” no período de 1994 a início de janeiro de 2013 de acordo com o “ISI Web of Knowledge” [29]. Fica evidente o potencial deste método na consolidação de materiais e isto se reflete no número crescente de publicações científicas sobre esta abordagem tecnológica. Considerando que a comercialização destes equipamentos iniciou-se no Japão, não é surpresa que a maioria dos trabalhos publicados realizou-se no Japão, seguido por China e Coreia [28]. Por outro lado, o Brasil, até o ano de 2012, disponibilizava de apenas dois equipamentos de SPS, uma unidade na Universidade de São Paulo (USP) e outra recém-instalada na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Desta forma, o Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas do Departamento de Física de UFSCar é o pioneiro na implementação da técnica para a produção de materiais cerâmicos em escala micrométrica e nanométrica no Brasil.

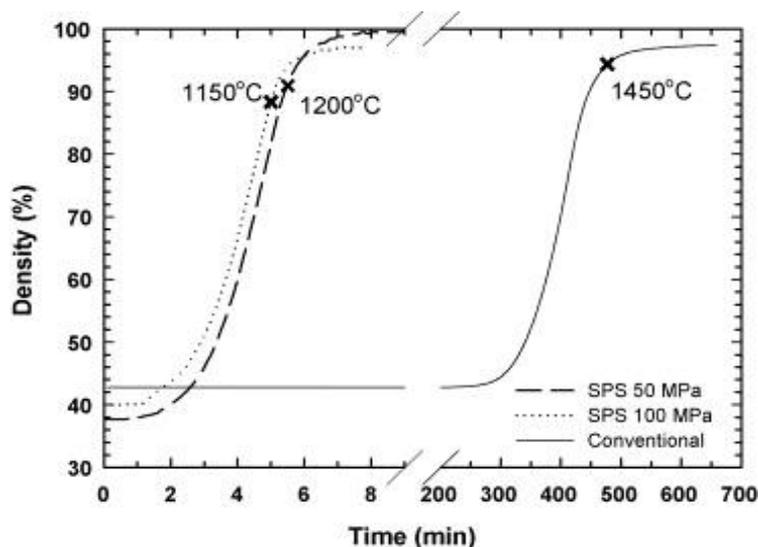
Figura 5: Número de publicações sobre o assunto “Spark Plasma Sintering” no período de 1994 a início de janeiro de 2013.



Fonte: “ISI Web of Knowledge” [29].

Em resumo, a técnica de SPS se diferencia das demais técnicas de sinterização pela maneira na qual a amostra é aquecida. Uma alta corrente elétrica pulsada DC é aplicada diretamente sobre o molde e a amostra promovendo altas taxas de aquecimento, além da aplicação simultânea de pressão. Desta forma, possibilita a obtenção de materiais com altas densidades (em alguns minutos) sinterizados a menores temperaturas e com um controle no tamanho de grão [6]. A Figura 6 apresenta de forma comparativa o processo de sinterização de uma amostra de zircônia obtida convencionalmente e por SPS. Além disso, altas densidades e menores tamanhos de grão apresentam um efeito direto sobre as propriedades dos materiais sinterizados. Assim, a técnica de SPS é considerada um procedimento inovador no campo da sinterização de materiais e três fatores contribuem para a melhor consolidação em relação ao processo de sinterização convencional: influência da corrente DC, altas taxas de aquecimento e simultânea aplicação de pressão.

Figura 6: Curva de densificação de amostras de zircônia obtidas por SPS e convencionalmente.



Fonte: DAHL, P. *et al.* [30].

2.2.2 – Influência da corrente DC.

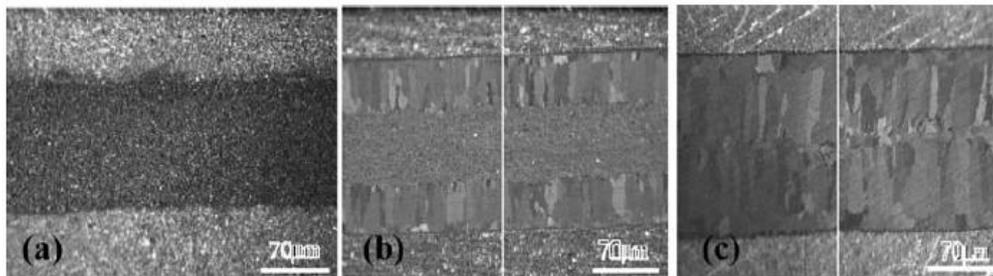
O processo de sinterização por SPS é considerado um processo de sinterização resistiva, pois tanto o molde (usualmente de grafite por possuir excelente resistência mecânica até temperaturas muito elevadas, assim como alta condutividade térmica e elétrica) quanto à amostra (no caso de um material condutivo) aquecem diretamente por efeito Joule devido à passagem da corrente DC, ou seja, quando a corrente elétrica flui

através de um sólido com condutividade finita, a energia elétrica é convertida em calor por meio das perdas resistivas do material. O calor é gerado quando os elétrons livres transferem energia para os átomos do material através de colisões. Ao receber energia os átomos vibram mais intensamente e esse aumento vibratório dos átomos do condutor provoca um aumento de sua temperatura, liberando calor e aquecendo-o. Desta forma, a temperatura e corrente são parâmetros dependentes. No caso de materiais não condutivos, muitos sugerem o aquecimento apenas através da condução térmica do molde. Entretanto, é evidente a influência da corrente na ativação do processo de sinterização (melhora no transporte de massa), independentemente da condutividade elétrica do material a ser sinterizado. Ainda assim, poucas explicações científicas foram dadas até o momento para racionalizar estas vantagens e não há um senso comum sobre o papel da corrente e os mecanismos de sinterização com respeito à formação do plasma e/ou outras suposições como eletromigração (transporte de material causado pelo movimento gradual de íons em um condutor) ou geração e mobilidade de defeitos pontuais [9]. Em geral, a maioria dos trabalhos publicados apresentam resultados que mostram melhores condições e propriedades sem investigar a influência da corrente.

Estudos referentes aos mecanismos de sinterização de óxidos demonstraram recentemente que uma corrente DC ou AC aplicada durante o processo de sinterização convencional reduz a temperatura de sinterização inibindo o crescimento de grão [26]. Apesar disso, o papel da corrente durante o processo de sinterização tem sido defendido por muitos e posto em dúvida por outros por falta de evidências experimentais [9]. Neste sentido, Bertolino *et al* [31] realizaram experimentos com o intuito de separar o efeito da corrente e temperatura no transporte de massa através de uma interface de uma liga metálica, onde amostras de um composto metálico de Al-Au constituído de três camadas foram aquecidas na mesma temperatura (450 °C) durante o mesmo intervalo de tempo (4 horas) com diferentes densidades de corrente. Os resultados mostram uma notável influência da corrente no transporte de massa contribuindo para a formação das fases intermetálicas, conforme Figura 7. A primeira amostra foi aquecida sem a passagem de corrente enquanto que a segunda e terceira amostras foram aquecidas com diferentes densidades de corrente. Contudo, a direção na qual a corrente foi aplicada não apresentou nenhum efeito nos resultados observados. Isso sugere que o transporte de massa não é causado pelo movimento gradual de íons do material no sentido da corrente (eletromigração). Outro experimento [32] realizado para verificar a influência da direção da corrente foi conduzido em duas amostras de Mo/Si e Si/Mo a 1170 °C por 30

minutos. Resultados similares aos comentados anteriormente foram observados, de modo que a direção da corrente não apresenta nenhum efeito com relação ao produto final, apesar de comprovar a influência da corrente na sinterização.

Figura 7: Efeito da corrente elétrica na formação das fases intermetálicas de Al/Au, aquecidas a 450°C por 4h: (a) sem corrente, (b) densidade de corrente de $0,51 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$, (c) densidade de corrente de $1,02 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$.



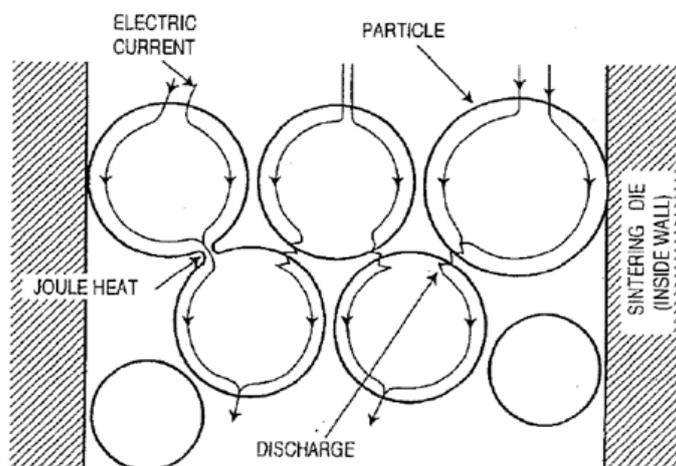
Fonte: BERTOLINO *et al* [31].

Com relação à formação de plasma durante a sinterização por SPS, Tokita [33] defende a presença de plasma e/ou descarga entre as partículas no estágio inicial de sinterização em consequência a corrente DC ser pulsada. Além disso, apresentou evidências de que a formação dos pescoços entre partículas de cobre é devido à presença do plasma. Para o autor, a descarga de cargas acumuladas na superfície crítica das partículas ioniza o volume correspondente, formando o plasma, que gera um aumento drástico na temperatura superficial das partículas. Altas temperaturas geradas pela formação do plasma entre partículas eliminam as impurezas superficiais no estágio inicial de sinterização e melhora o processo de difusão por contorno de grão, promovendo o transporte de massa e auxiliando na densificação. Na Figura 8 é apresentado de forma esquemática o processo de descarga entre partículas em contato durante a sinterização por SPS.

Vale ressaltar que as evidências citadas por Tokita não foram consideradas convincentes por outros [34]. Munir *et al* [9] enfatizaram os aspectos fundamentais do processo de sinterização por SPS, com uma atenção especial para o papel da corrente. De acordo com os autores, a existência do plasma ou descarga deve ser avaliada com diferentes hipóteses, incluindo a aplicação de pressão e desenvolvimento da sinterização, ambos estes parâmetros relacionados à formação de grandes áreas de contato entre as partículas. No caso de materiais condutivos, há uma grande probabilidade de ocorrer descarga entre as partículas no início do processo de

sinterização. Entretanto, à medida que os contatos entre partículas aumentam com o desenvolver do processo de sinterização ou pela aplicação de pressão a probabilidade de ocorrer descarga diminui. Yanagisawa *et al* [35] defendem a formação de plasma entre algumas partículas de pós de cobre, mas não todas. No entanto, os autores observaram que a formação dos pescoços ocorre em ambos os casos, não havendo vantagens com relação à formação do plasma.

Figura 8: Representação esquemática do processo de descarga entre partículas em contato durante a sinterização por SPS.



Fonte: TOKITA, M. [33].

Esse assunto se torna ainda mais delicado quando se trata de materiais resistivos. Makino *et al* [36] demonstraram que somente uma pequena corrente (100 mA) passa através de uma amostra de Al_2O_3 a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, um valor insignificante comparado com a corrente total utilizada (1000 A). Em um trabalho similar, Tomino *et al* [37] concluíram que nenhuma corrente passa através da amostra de alumina e elimina a presença de plasma em materiais isolantes densos. Além disso, Ozaki *et al* [38] sinterizaram amostras de Al por SPS e concluíram que não ocorre a formação de plasma quando o molde condutivo de grafite é utilizado. Por outro lado, Wang *et al* [34] sugerem um gradiente de temperatura em amostras de Al_2O_3 , preparadas a partir de pós com tamanho de partículas em aproximadamente $3.5\text{ }\mu\text{m}$, resultando em diferente densificação e uma microestrutura não homogênea, além de uma gradual redução das propriedades mecânicas das faces para o centro da amostra. Esse comportamento comprovaria que o aquecimento ocorre do molde para a amostra impossibilitando a geração de plasma para amostras de Al_2O_3 . Contudo, Oh *et al* [39] sinterizaram

amostras de Al_2O_3 por SPS e prensagem a quente sob as mesmas condições (exceto pelo uso da corrente por SPS). Os autores observaram além de uma melhora significativa na densificação da amostra sinterizada por SPS (~ 95 %) em relação à amostra sinterizada por prensagem a quente (~ 70 %) a formação de pescoços entre as partículas de Al_2O_3 em temperatura abaixo de 950 °C quando sinterizadas por SPS, sugerindo descarga e/ou a formação de plasma nestas amostras.

Segundo Shen *et al* [40], uma vez que nenhuma ou apenas uma pequena parte muito limitada da corrente total passa pela amostra, a descarga deve ser causada pelo campo elétrico criado pela corrente dc pulsada. Presumivelmente, a intensidade de descarga depende da intensidade do pulso aplicado, tão bem como de fatores como tamanho de partícula, tamanho de poros e densidade relativa do compacto. De qualquer forma, o processo de descarga pode contribuir para a densificação do material apenas durante a parte inicial do processo de sinterização. Os autores consideram ainda que a taxa de sinterização e de densificação é fortemente dependente da reatividade do pó de partida, de modo que pós com grandes áreas superficiais produzem microestruturas homogêneas mais facilmente que pós com alta granulometria, como no trabalho de Wang *et al* [34]. Posteriormente, Wang *et al* [41] realizaram outro estudo onde verificaram que realmente o aumento do tamanho de partículas do pó de partida (escala micrométrica) diminui significativamente a sinterabilidade do pó.

Trabalhos na literatura Muccillo *et al* [26] referentes ao bloqueio de portadores iônicos por vários defeitos microestruturais em zircônia estabilizada com ítrio (YSZ), demonstraram que a maior parte da resistência do material em uma amostra porosa esta localizado no contato entre os grãos. Desta forma, a aplicação de voltagem em tal material poroso gerará um efeito de aquecimento local em nível microestrutural por efeito Joule favorecendo a “soldagem” entre os grãos. Além disso, os contatos entre os grãos podem ser caracterizados por capacitâncias elétricas, de modo que, a passagem de uma corrente AC (ou pulsos de corrente DC) possa promover uma descarga iônica melhorando o transporte de massa. Neste sentido, Chaim [42] sugere que a tensão de ruptura pode ser facilmente alcançada em pós isolantes com tamanhos de partículas submicrométrico e especialmente em pós nanométricos, usando as tensões típicas aplicadas durante a sinterização por SPS. Para o autor, em cerâmicas não condutivas e dielétricas, apesar da baixa corrente que passa através do pó compactado em relação ao molde (principalmente no estágio inicial de aquecimento) espera-se uma melhora na condutividade superficial comparada a condutividade volumétrica, pois a corrente

superficial é proporcional à área superficial da partícula, enquanto que a corrente através do molde é proporcional ao volume da partícula. Portanto, quanto menor o tamanho das partículas maior a contribuição da corrente superficial, o que provoca um acúmulo homogêneo de cargas sobre as partículas, que por sua vez leva a ruptura da superfície para partículas menores. Além disso, o autor sugere ainda que o aumento da temperatura em partículas isolantes aumente a concentração de defeitos pontuais e transporte de carga, melhorando sua interação com o campo elétrico. Assim, a condutividade superficial, permissividade e perdas dielétricas podem aumentar com a temperatura.

Muccillo *et al* [26] consideram que o parâmetro determinante para o sucesso no processo de sinterização através de corrente elétrica corresponde a densidade de corrente inicial. Neste sentido, os autores sugerem que o processo de sinterização pode ser interpretado como um mecanismo de reação em cadeia, no qual os contatos entre os grãos no material prensado são distribuídos de acordo com sua “facilidade de ser soldado”. Desta forma, durante uma “soldagem” bem sucedida, alguns contatos entre grãos se soldam primeiro, resultando em uma diminuição da resistência da amostra com um subsequente aumento da densidade de corrente e, conseqüentemente, os demais contatos se soldam e, assim por diante. Contudo, uma baixa densidade de corrente ($< 100 \text{ mA/cm}^2$) não seria suficiente para ativar o processo em cadeia.

Em um trabalho recente, Chaim [43] sugere uma intensificação local do campo elétrico devido às características estruturais em nanoescala, com uma melhora na condutividade superficial de partículas nanométricas durante o aquecimento. Porém, à medida que se aumenta a densidade relativa, a quantidade de pontos em contato aumenta e, conseqüentemente, a densidade de corrente local nos pontos de contato e pescoços diminui. Em resumo, o autor considera que para materiais não condutivos, quase toda a corrente elétrica em temperatura ambiente deve fluir através do molde condutivo (grafite). Contudo, à medida que aumenta a temperatura, a condutividade elétrica do material deve aumentar provocando o acúmulo de cargas nas superfícies das partículas durante o aquecimento. Neste sentido, Lee *et al* [44] demonstraram que em amostras de PFN, a resistividade elétrica diminui drasticamente de $10^{11} \text{ } \Omega\text{cm}$ a temperatura ambiente para aproximadamente $10^3 \text{ } \Omega\text{cm}$ a $400 \text{ } ^\circ\text{C}$. Além disso, quanto menor o tamanho de partículas do pó, maior o número de superfícies por unidade de área disponível e maior o acúmulo de cargas no material. No entanto, além da temperatura, a intensificação do campo elétrico e o acúmulo de cargas nas superfícies

das partículas dependem fortemente da permissividade do material e o seu meio envolvente. Neste sentido, qualquer molécula na superfície da partícula, como umidade, por exemplo, pode aumentar a permissividade dielétrica, assim como contribuir para o aumento da condutividade superficial. Desta forma, em materiais dielétricos com alta permissividade (especialmente cerâmicas ferroelétricas) a intensificação do campo elétrico local é esperada tendendo a distorcer/enfraquecer as ligações moleculares polares tornando-as mais susceptíveis a quebra. Chaim [43] considera ainda que a falta de corrente medida durante o experimento de SPS pode ser um indicativo da formação de plasma local, que consome toda a energia de descarga elétrica para a ionização do gás. Após esta etapa, o autor sugere a possível existência de um limite de temperatura a partir da qual possa ocorrer percolação da corrente elétrica. A razão exata desta percolação não foi esclarecida, embora Misawa *et al* [45] atribua este comportamento a vacâncias de oxigênio em amostras de óxido de zinco (ZnO). Neste trabalho os autores demonstram a queda drástica da resistividade elétrica durante o aquecimento, sugerindo que o possível fluxo de corrente através da amostra sinterizada por SPS pode influenciar fortemente na densificação e microestrutura do material.

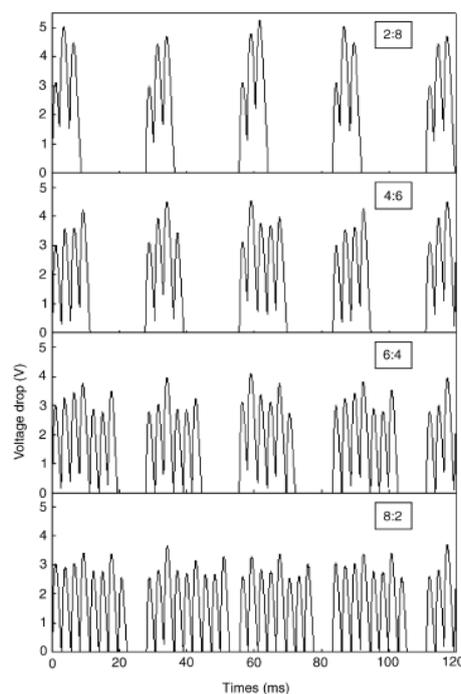
Em um trabalho mais recente, Locci *et al* [46] propuseram duas configurações para que a passagem da corrente ocorresse somente pelo molde ou pela amostra (alumínio), resultando em um aquecimento por condutividade térmica ou por efeito Joule, respectivamente. Os autores verificaram que para a mesma temperatura e pressão aplicada, a densidade final da amostra obtida com aquecimento por efeito Joule é aproximadamente 5 % maior do que quanto aquecida por condutividade térmica. Através da curva de retração linear das amostras, observaram que a maior diferença na taxa de sinterização ocorre durante o início do aquecimento, o que sugere um aquecimento local entre os contatos individuais das partículas no início do processo de sinterização com passagem de corrente pela amostra, podendo causar fusão e/ou evaporação com um aumento no transporte de massa. Esse comportamento tem sido reportado no trabalho de Mamedov [47] como ativo no primeiro estágio de sinterização por SPS, quando a porosidade da amostra ainda é alta. Porém, conforme citado anteriormente, Muccillo *et al* [26] consideram que no início do processo de formação dos pescoços a densidade de corrente é menor que após esta etapa, quando a corrente atinge seu patamar e a amostra é sinterizada. Desta forma, a rápida formação dos pescoços entre os grãos não pode ser devido a um simples aquecimento por efeito Joule na amostra como um todo, mas sim por um aquecimento local e consequente descarga

entre as partículas em contato. Vale ressaltar que através da técnica de sinterização “flash grain welding” [26], a qual utiliza corrente alternada para a descarga iônica entre as partículas, é necessário à escolha adequada da frequência de modo que permita a dissipação de calor na fronteira do grão [27]. Neste sentido, a utilização de pulsos de corrente dc é um aspecto importante e influente sobre o comportamento da sinterização através da técnica SPS. Os pulsos de corrente DC são aplicados periodicamente e podem ser decompostos através da transformada de Fourier em um pulso de corrente DC somada a componentes AC com diferentes frequências e amplitudes, de modo que quanto maior a frequência, menor a amplitude do pulso de corrente AC. Isto garante a descarga iônica na região de contorno de grão para diferentes materiais. Os cálculos matemáticos referente a esta abordagem foram apresentados recentemente no trabalho de Song *et al* [48]. Entretanto, conforme reportado por Orrù *et al* [28], durante processos de sinterização resistiva a corrente elétrica pode ser aplicada sob diferentes formas, tais como: corrente alternada, resultando na carga/descarga entre as partículas em contato caracterizadas como capacitâncias elétricas; corrente contínua, resultando no aquecimento por efeito Joule; pulsos de corrente DC, resultando na limpeza e ativação da superfície do pó com posterior geração de descarga elétrica na região do pescoço; ou ainda pulsos de corrente DC seguindo de corrente contínua. Na prática, pulsos de corrente contínua e corrente alternada possuem a mesma finalidade. A diferença consiste basicamente na intensidade dos campos aplicados, ou seja, através de corrente alternada o efeito ocorre abruptamente devido à utilização de elevados campos elétricos, enquanto que através de pulsos de corrente contínua utiliza-se baixos campos e a taxa de sinterização aumenta à medida que o campo elétrico aumenta.

No equipamento de SPS, os pulsos de corrente possuem aproximadamente o mesmo período de 3 ms podendo ser ajustados variando-se de 99:1 (ligado:desligado) a 1:9 (ligado:desligado), com a configuração padrão em 12:2 (sequência de 12 pulsos (3 ms cada) ligados seguido de 2 pulsos desligados). Chen *et al* [32] investigaram o efeito do pulso de corrente na produção de amostras de Mo e Si por SPS. Conforme Figura 9, os autores observaram que a voltagem para todos os pulsos não é a mesma e que o número de pulsos não é necessariamente o mesmo da configuração. Além disso, verificaram que, conforme se aumenta o intervalo sem pulso, maior é a amplitude da voltagem dos pulsos para manter o controle da temperatura. Assim, o valor eficaz mantém-se o mesmo para todas as configurações. Mais importante, entretanto, é que para todas as configurações de pulsos de corrente dc utilizada, variando-se de 8:2 a 2:8,

não se observou nenhuma dependência da configuração de pulso de corrente em relação ao produto final de Mo/Si. Resultados similares foram observados nos trabalhos de Xie *et al* [49], Shen *et al* [40] e Santanach *et al* [50], tanto em materiais condutivos como não condutivos, onde as variações nas sequências de pulsos não apresentaram nenhum efeito sobre as propriedades das cerâmicas.

Figura 9: Padrões de pulsos para várias configurações ligado:desligado através da técnica de sinterização SPS.

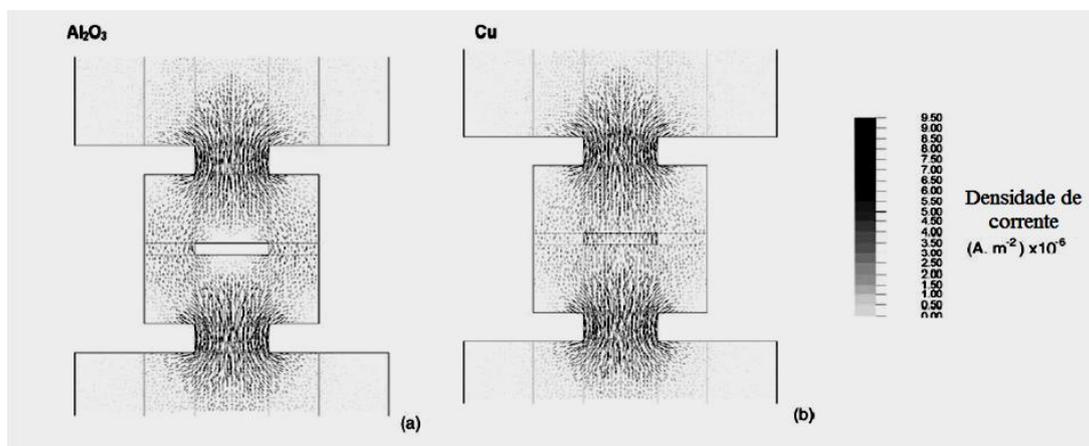


Fonte: CHEN *et al* [32].

Os resultados apresentados acima foram surpreendentes inicialmente, pois deram à impressão de que o pulso de corrente DC não apresenta influência sobre o processo de sinterização. Contudo, como foi descrito anteriormente pode-se afirmar que independentemente da configuração de pulsos de corrente DC utilizada, os mesmos intensificam o processo de formação dos pescoços entre as partículas. Em outras palavras, durante o início do aquecimento por SPS, devido à baixa duração dos pulsos, ocorre à dissipação de calor nas superfícies das partículas. Assim, o pó compactado pode ter um aumento drástico de temperatura em seus pontos de contato, seguindo de descarga elétrica, resultando na formação dos pescoços enquanto que o molde permanece relativamente frio.

Além da influência dos pulsos de corrente DC durante a sinterização por SPS, a distribuição de corrente e temperatura também podem influenciar no processo de consolidação dos materiais. Neste sentido, Anselmi-Tamburini *et al* [51] realizaram uma análise experimental e simulação numérica, com modelamento feito para duas amostras com condutividades elétricas diferentes: alumina e cobre. A Figura 10 apresenta os resultados obtidos para a distribuição de corrente no molde de SPS em amostras de alumina e cobre. Os autores observaram que inicialmente não ocorre à passagem de corrente pela amostra de alumina, ao contrário do observado para a amostra de cobre. Contudo, para ambas as amostras a maior densidade de corrente se concentra nos pistões e próximo das superfícies das amostras. Para a amostra condutiva com 20 mm de diâmetro, uma corrente total de 2000 A corresponde a uma densidade de corrente de aproximadamente 400 A cm^{-2} , um valor muito baixo para explicar a melhora no transporte de massa. Porém, devido às interfaces de contato entre as partículas serem extremamente próximas, uma alta densidade de corrente local pode ocorrer.

Figura 10: Distribuição de corrente no SPS para amostras de: (a) alumina e (b) cobre.

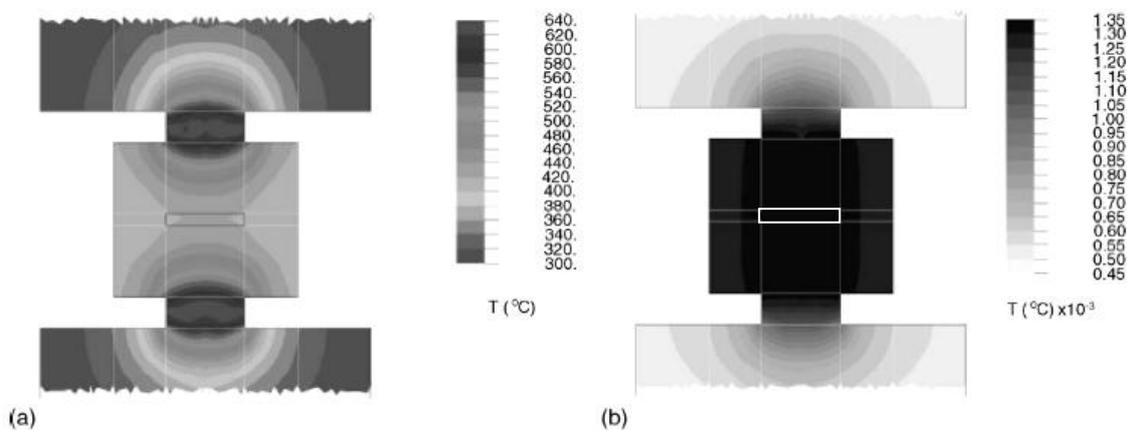


Fonte: ANSELMITAMBURINI *et al* [51].

Através da simulação da distribuição de corrente no molde de SPS para as amostras de alumina e cobre, conforme Figura 10, Anselmi-Tamburini *et al* [51] calcularam a distribuição de temperatura a uma voltagem constante de 4 V e corrente de 1000 A, após 9 e 150 segundos, conforme Figura 11(a,b), respectivamente. Observa-se que em consequência a passagem da corrente, inicialmente o aquecimento ocorre nos pistões onde a densidade de corrente é muito maior do que no resto do sistema (Figura 11a). Neste estágio a contribuição do molde para o aquecimento da amostra é

insignificante. Contudo, após 150 segundos a distribuição de temperatura no molde é homogênea (Figura 11b). Segundo os autores, o comportamento descrito acima é qualitativamente o mesmo para o caso da amostra condutiva, embora o fluxo de corrente ocorra através da amostra. Em ambos os casos, o calor é gerado no molde de grafite e a distribuição de calor não é alterada drasticamente com a condutividade da amostra. Contudo, os autores observaram diferença na distribuição radial de temperatura, de modo que a amostra não condutiva apresenta um gradiente de temperatura, podendo promover microestrutura e composição química não homogênea. Estes resultados estariam de acordo com as observações experimentais de Wang *et al* [34] para o caso de materiais resistivos com granulometria micrométrica. Desta forma, a utilização de pós com tamanhos de partículas nanométricas, o qual resulta em uma distribuição de corrente mais homogênea, pode evitar possíveis gradientes de temperatura em amostras sinterizadas pela técnica SPS.

Figura 11: Distribuição de temperatura no SPS para uma amostra de alumina a uma voltagem constante de 4 V e corrente de 1000 A (a) após 9 segundos e (b) após 150 segundo.



Fonte: ANSELMITAMBURINI *et al* [51].

Em relação a um gradiente de temperatura entre o molde e a amostra durante a sinterização por SPS, esta diferença de temperatura medida na amostra e na superfície do molde depende de vários fatores, tais como propriedades térmicas e elétricas da amostra, o tamanho, forma e material do molde, além da taxa de aquecimento e pressão [52]. Anselmi-Tamburini *et al* [51] observam para a amostra de alumina uma diferença de temperatura de 150 °C a 1350 °C entre a medição de temperatura com o termômetro (próximo a amostra, temperatura maior) e pirômetro (superfície externa do molde,

temperatura menor) e, justificaram este gradiente de temperatura como sendo devido à distribuição de corrente juntamente com as perdas de calor por radiação. No trabalho de Misawa *et al* [45], os autores colocaram um termopar no centro de uma amostra de ZnO durante a sinterização por SPS e observaram uma diferença de temperatura de 200 °C na máxima temperatura de sinterização (1100 °C). Já Yucheng e Zhengyi [53] observaram uma diferença de temperatura ainda maior, de 450 °C a 1700 °C (amostras de TiB₂ e BN) e consideram que à medida que se aumenta a temperatura de sinterização, maior será a diferença de temperatura. Contudo, sugerem que para materiais condutivos essa diferença de temperatura deve ser menor. Por outro lado, durante a sinterização de uma amostra de zircônia [54] utilizando-se um molde de grafite com diâmetro interno e parede, ambas de 20 mm, os autores verificaram que a temperatura no pó compactado foi de 1150 °C, enquanto que na parede externa do molde foi de 1100 °C. Além disso, os autores acreditam que essa diferença de temperatura diminui com a utilização de moldes menores. Em resumo, independentemente da temperatura de sinterização e do tamanho do molde utilizados, fica evidente que há um gradiente de temperatura no molde utilizado para a sinterização por SPS. Para resolver ou minimizar esse problema, Vanmeensel *et al* [55] sugeriram um furo no interior do molde a uma distância de 5 mm da amostra, onde a máxima diferença de temperatura observada foi de 5 °C. Este procedimento torna possível a medição da temperatura na superfície da amostra de forma mais criteriosa e precisa.

2.2.3 – Influência da taxa de aquecimento.

O uso de altas taxas de aquecimento durante a sinterização permite a passagem rápida por mecanismos não densificantes, como difusão superficial, promovendo a ativação direta de mecanismos densificantes, tais como difusão por contorno de grão e difusão volumétrica, que passam a predominar perante os demais mecanismos durante o aquecimento [56]. Desta forma, altas taxas de aquecimento promovem altas taxa de densificação durante o aquecimento, tornando possível a sinterização a menores temperaturas e/ou com menores tempos de patamar. Durante o processo de sinterização por SPS, a aplicação de corrente elétrica permite um rápido e eficiente aquecimento. Contudo, a taxa de aquecimento depende da geometria do molde e da amostra, de suas propriedades térmicas e elétricas, além da potência aplicada [28]. Experimentalmente,

tem sido mostrado em inúmeros trabalhos que o aumento na taxa de aquecimento aumenta a taxa de sinterização tanto em materiais condutivos como em não condutivos. Além disso, a taxa de aquecimento também pode influenciar no crescimento de grão. Wang *et al* [41] obtiveram amostras de alumina com altas densidades e sem crescimento de grão quando sinterizadas por SPS com taxas de aquecimento acima de 50 °C/min, de modo que a retração linear foi completa durante o aquecimento. Entretanto, observaram que quando menores taxas de aquecimento foram utilizadas (abaixo de 50 °C/min) a retração linear não foi completa no fim do processo de sinterização, resultando em uma menor densificação com um excessivo crescimento de alguns grãos. Quando baixas taxas de aquecimento são utilizadas, torna-se necessário a utilização de temperaturas mais elevadas e/ou maiores tempos de patamares para que ocorra a densificação do material o que resulta no crescimento de grão. De acordo com Shen *et al* [40], durante a sinterização por SPS ambas a difusão por contorno de grão e migração por contorno de grão são ativados pelo campo elétrico originado do pulso de corrente DC, promovendo tanto a densificação quanto o crescimento de grão. Contudo, a possibilidade de sinterização a menores temperaturas com menores tempos de patamar inibem a atuação do mecanismo de migração por contorno de grão, que por sua vez é ativado termicamente.

A respeito da granulometria do pó utilizado, Wang *et al* [41] observaram que pós com alta granulometria são mais difíceis de sinterizar quando altas taxas de aquecimento somadas a curtos tempos de patamar são utilizadas, podendo causar gradientes de temperatura e, conseqüentemente, uma sinterização não homogênea com uma microestrutura e propriedades mecânicas não uniformes. Estes resultados estão de acordo com as observações de Vanmeensel *et al* [55]. Desta forma, a eficiência da taxa de aquecimento é dependente do tamanho de partícula do pó de partida.

Através das observações citadas anteriormente, deve ficar claro que além da taxa de aquecimento utilizada, tanto a temperatura de sinterização quanto o tempo de patamar devem ser considerados quando se tratar de densificação e crescimento de grão. Segundo Santanach *et al* [50], para sinterizações a baixas temperaturas o tempo de patamar pode ser utilizado no sentido de melhorar a densificação e inibir o crescimento de grão. Entretanto, altas temperaturas promovem o crescimento de grão.

2.2.4 – Influência da pressão aplicada.

Em geral, a aplicação da pressão mecânica aumenta o grau de densificação a menores temperaturas, pois a pressão promove um melhor empacotamento das partículas e auxilia na remoção de poros, além de melhorar os processos de difusão [40]. Além disso, considerando-se que o pó precursor possui aglomerados, a probabilidade de quebra dos mesmos aumenta à medida que se aplica pressão, principalmente no caso de pós nanométricos [9]. Shen *et al* [40] confirmaram em amostras de Al_2O_3 que a medida que se aumenta a pressão aplicada, menor a temperatura de sinterização necessária para uma completa densificação. Consequentemente, devido à menor temperatura de sinterização, inibe o crescimento de grão. Resultados similares foram obtidos em amostras de zircônia [9], onde a aplicação de pressão influencia diretamente na densificação diminuindo a temperatura de sinterização e limitando o crescimento de grão. Por outro lado, Santanach *et al* [50] observaram que o aumento da pressão aplicada favorece o crescimento de grão a altas temperaturas. Estes resultados estão de acordo com o observado por Shen *et al* [40], de modo que altas pressões somadas a altas temperaturas de sinterização podem favorecer o crescimento de grãos através de mecanismos de transporte superficiais.

A temperatura a partir da qual a pressão é aplicada também pode interferir na densidade final da amostra. Santanach *et al* [50] verificaram que apesar de não afetar no crescimento de grão, a temperatura onde se aplica a pressão apresenta uma pequena melhora em relação à densidade final em amostras de Al_2O_3 . Em amostras de SiC [57] os autores aplicaram pressão somente quando a temperatura de sinterização foi alcançada e obtiveram amostras com 92 % de densidade relativa, comparada a 75 % de densidade para a amostra com pressão aplicada abaixo da região onde ocorre o processo de retração linear. Para os autores, aplicar pressão antes da contração da amostra impossibilita a remoção da porosidade fechada com o aumento da temperatura.

2.2.5 – Mecanismos de sinterização por SPS.

A melhora no processo de sinterização e densificação por SPS comparado a outras técnicas de sinterização com aquecimento convencional é bem aceito. Contudo, os mecanismos responsáveis por essa rápida densificação vêm sendo discutido nos

últimos anos e ainda são incertos. Vários mecanismos diferentes tais como evaporação-condensação, deformação plástica, difusão superficial, difusão por contorno de grão e difusão volumétrica são assumidos durante a sinterização por SPS, embora não confirmados [42]. Contudo, está claro que a maior contribuição ao processo de densificação ocorre durante o aquecimento por SPS. Como comentado anteriormente, o uso de altas taxas de aquecimento permite a passagem rápida por mecanismos não densificantes, como difusão superficial, promovendo a ativação direta de mecanismos densificantes, tais como difusão por contorno de grão e difusão volumétrica, que passam a ser dominantes durante o aquecimento. Por outro lado, a rápida densificação por SPS não pode ser relacionada exclusivamente a mecanismos de difusão cineticamente lentos tais como difusão por contorno de grão ou difusão volumétrica, mas por mecanismos com uma cinética mais rápida, tais como difusão através de fusão (devido as descarga entre as partículas em contato com a remoção de impurezas superficiais) ou por processos independentes do tempo como deformação plástica (devido à pressão aplicada) [42]. Neste sentido, alguns pesquisadores [58,59] consideram que além dos mecanismos ativados termicamente, provavelmente a taxa de densificação seja aumentada pela contribuição de outros mecanismos relacionados com efeitos elétricos. Através das observações citadas anteriormente, pode-se afirmar que o processo de descarga entre partículas é o que mais contribui para a densificação durante o estágio inicial do processo de sinterização. Desta forma, altas temperaturas geradas pelas descargas elétricas durante o estágio inicial de sinterização eliminam as impurezas superficiais (CO_2 , H_2O e OH), favorecendo a rápida formação dos pescoços entre partículas [60]. Posteriormente, o fluxo de corrente elétrica através dos pescoços com altas taxas de aquecimento e somadas à aplicação de pressão intensifica os processos de difusão por contorno de grão, difusão volumétrica (em menor participação devido a menor energia de ativação) e deformação plástica, promovendo o transporte de massa e auxiliando na densificação [33].

2.2.6 – Efeitos do tamanho e/ou morfologia sobre as propriedades dos materiais.

Os efeitos causados pela redução no tamanho de grão de escala micrométrica para nanométrica sobre as propriedades dos materiais vêm sendo estudado

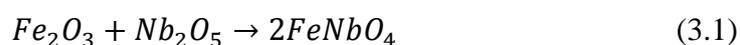
recentemente, principalmente aquelas relacionados às propriedades ferroelétricas (transição de fase ferro-paraelétrica). Contudo, a maioria dos estudos do efeito de tamanho em sistemas policristalinos têm sido focado em titanato de bário (BaTiO_3). Estudos experimentais em amostras preparadas na forma de cerâmica ou na forma de filmes finos têm mostrado a existência de dois tamanhos críticos de grão que causam forte influência sobre as propriedades ferroelétricas [7]. O primeiro é caracterizado por uma transição de estrutura de multidomínios para uma estrutura de monodomínios. Para amostras cerâmicas de BaTiO_3 esse tamanho crítico é de aproximadamente 100 nm [61] e explicado na literatura pela minimização da energia total da estrutura de domínios [62], com influência direta sobre a permissividade dielétrica e histerese ferroelétrica [63]. O segundo tamanho crítico se refere ao desaparecimento do comportamento ferroelétrico, relacionado com a mudança para uma simetria cúbica em sistemas de estrutura perovskita tetragonal. Estudos realizados por Dent *et al* [64] em cerâmicas de BaTiO_3 revelam que com tamanho de grão de aproximadamente 20 nm ainda há anomalias na permissividade dielétrica associada com a transição de fase do estado ferroelétrico para o paraelétrico. Desta forma, caso o tamanho de grão crítico para a ferroeletricidade exista, ele é menor que 20 nm. Por outro lado, esse tamanho crítico é verificado em filmes finos de BaTiO_3 com espessura de 2,4 nm, ou seja, uma espessura de aproximadamente 6 células unitárias [65].

Outro efeito associado à redução no tamanho de partículas é a diminuição do valor de máximo da constante dielétrica na temperatura de transição (T_c) e a mudança de T_c para menores temperaturas com a diminuição do tamanho de grão [6]. Além disso, observa-se uma mudança de comportamento de ferroelétrico normal para um comportamento ferroelétrico tipo difuso. Estas alterações podem ser relacionadas à diminuição da tetragonalidade e/ou uma maior proporção de fase cúbica [6]. Segundo Buscaglia *et al* [66] estes resultados decorrem do grande número de contornos de grão provenientes da redução da escala de tamanho de grãos, de modo que a queda da permissividade em cerâmicas nanocristalinas do sistema BaTiO_3 estaria relacionada à presença de uma linha de contorno não ferroelétrica de baixa permissividade.

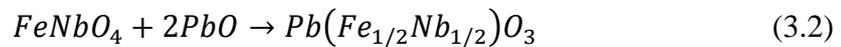
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.

3.1 – Síntese dos pós cerâmicos.

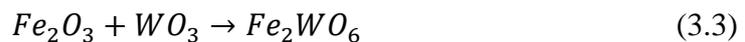
Como discutido na seção anterior, as propriedades dos materiais cerâmicos estão diretamente relacionadas às condições de processamento. Neste contexto, visando à obtenção de materiais nanoestruturados, realizou-se um estudo de síntese e sinterização de cerâmicas de niobato de ferro e chumbo, $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (PFN) e em cerâmicas de tungstanato de ferro e chumbo, $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ (PFW). Com relação à preparação dos pós cerâmicos, duas rotas distintas podem ser utilizadas: mistura convencional de óxidos e rotas químicas, como co-precipitação [67] e sol-gel [68]. Por rotas químicas, apesar de nos permitir a obtenção de pós monofásicos e nanométricos, estes podem apresentar altos graus de aglomeração, além da quantidade de material obtida por etapa de preparação ser relativamente menor que a obtida por mistura de óxidos. Por esta razão, neste trabalho utilizou-se a rota de mistura de óxidos, por meio do método da columbita [69], também conhecido como método do sítio B. Desta forma, pós de PFN e PFW foram preparados utilizando como materiais precursores os óxidos de ferro, Fe_2O_3 (Alfa Aesar, 99.5 %), óxido de nióbio, Nb_2O_5 (CBMM, 99 %), óxido de tungstênio, WO_3 (Aldrich, 99 %) e o óxido de chumbo, PbO (NGK, 99.3 %). Primeiramente, os óxidos de Fe_2O_3 e Nb_2O_5 foram tratados termicamente nas temperaturas de 200 °C por 30 minutos e 650 °C por 3 horas, respectivamente, para a remoção de água e orgânicos. Em seguida, os pós foram pesados estequiometricamente em uma razão molar de 1:1 e misturados em um moinho de bolas (construído na oficina mecânica do DF-UFSCar) por 2 horas a 200 rpm, em frasco de polietileno (500 ml) contendo água destilada e cilindros de zircônia estabilizada. Após a mistura e secagem, o pó foi calcinado na temperatura de 1200 °C por 4 horas, tendo como base o trabalho de Raymond *et al* [70], com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min, para a formação da fase $FeNbO_4$ (FN) segundo a equação (3.1). Após a calcinação do $FeNbO_4$, o mesmo foi moído por 5 horas nas mesmas condições da mistura.



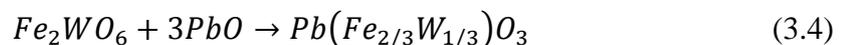
Posteriormente, os pós de PbO e FeNbO₄ foram estequiometricamente homogeneizados conforme equação (3.2) por 2 horas nas mesmas condições utilizadas anteriormente. Após secagem, o pó homogeneizado foi calcinado na temperatura de 800 °C durante 3 horas, com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min, para a formação da fase Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ (PFN). Foi utilizada a temperatura de 800 °C por 3 horas para a calcinação do PFN por ser a menor temperatura/tempo de formação da fase esperada sem a presença de fases espúrias, tendo como base o trabalho de Ananta e Thomas [71]. Após a calcinação o pó foi moído novamente por 5 horas, sob as mesmas condições da mistura. A realização destas moagens tem como objetivo a quebra dos aglomerados maiores que se formam durante a calcinação.



Com relação à preparação dos pós de PFW, o mesmo protocolo foi utilizado. Primeiramente os óxidos de Fe₂O₃ e WO₃ foram tratados termicamente, pesados estequiometricamente e misturados. Após a mistura e secagem, o pó foi calcinado na temperatura de 950 °C durante 4 horas, com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min, para a formação da fase Fe₂WO₆ (FW) segundo a equação (3.3). Foi utilizada a temperatura de 950 °C para a calcinação por ser a menor temperatura de formação da fase esperada sem a presença de fases espúrias, tendo como base o trabalho de Fraygola [72]. Em seguida, o Fe₂WO₆ foi moído por 5 horas nas mesmas condições da mistura.



Posteriormente, os pós de PbO e Fe₂WO₆ foram estequiometricamente homogeneizados e calcinado na temperatura de 750 °C durante 3 horas conforme equação (3.4), com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min, para a formação da fase Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃ (PFW), seguido de moagem. Segundo Fraygola [72], a temperatura de calcinação do PFW a 750 °C possibilita a obtenção da fase majoritária perovskita e baixíssima porcentagem de fase pirocloro.



Após a obtenção do pó de PFN e PFW, realizou-se um estudo de moagem através da técnica de micromoagem visando à obtenção de pós com tamanhos de partículas nanométricas. A micromoagem foi realizada utilizando-se o mesmo moinho de bolas que para a obtenção dos pós de PFN e PFW. A diferença consiste basicamente na utilização de esferas de zircônia com 1,0 e 0,5 mm de diâmetro. Para a eficiência da moagem, os recipientes de moagem foram preenchidos com bolas em aproximadamente 50 % de seu volume e com 20 % de material a ser moído. Desta forma, cada processo de micromoagem foi realizado em frascos de polietileno de 100 ml contendo 10 gramas de pó, 160 gramas de bolas e a 170 rpm devido ao tamanho dos frascos de polietileno. O controle de velocidade angular do moinho foi feito por um circuito eletrônico contendo um sensor óptico (construído na oficina eletrônica do DF-UFSCar) capaz de registrar e fornecer o número de revoluções por minuto ocorridas no frasco de polietileno.

Inicialmente o estudo foi realizado visando a otimização das condições de moagem pela técnica de micromoagem para o pó de PFN, variando-se o tempo de moagem de 0 a 116 horas com análise do tamanho médio de partículas de 3 em 3 horas, com esferas de 1 mm de diâmetro e posteriormente, com esferas de 0,5 mm de diâmetro. Diante dos resultados obtidos o processo foi dividido em duas etapas: primeiramente o pó de PFN foi moído por 24 horas, com água destilada (60 % em peso referente à massa do material a ser moído), 0,5 % em peso de defloculante (DREW – poliacrilato de amônia) e esferas de zircônia de 1,0 mm. Subsequentemente, o mesmo pó foi moído por mais 24 horas sob as mesmas condições anteriores com esferas de zircônia de 0,5 mm. Este procedimento de moagem foi adotado como padrão devido à reprodutividade dos resultados (os quais serão apresentados detalhadamente na seção resultados e discussão) e eficiência da moagem pela técnica de micromoagem tanto para o pó de PFN quanto para o pó de PFW. Após cada etapa de moagem, o processo de secagem do pó foi realizado em forno de microondas onde a evaporação da água é rápida evitando uma provável aglomeração do pó, que ocorre quando o mesmo fica exposto por longos períodos à temperatura de 150 °C (no caso de secagem em estufas) [73].

3.2 – Processamento dos corpos cerâmicos.

Obtidos os pós nanométricos através da técnica de micromoagem, os corpos cerâmicos foram processados visando à obtenção de amostras densas com mínimo crescimento de grãos, por meio das técnicas de sinterização convencional, sinterização

rápida “fast sintering” e “spark plasma sintering”. Cabe ressaltar que independentemente da técnica de sinterização utilizada, o mesmo procedimento foi adotado tanto para o pó de PFN quanto para o pó de PFW, ambos com granulometrias micrométrica e nanométrica. Descreveremos em mais detalhes os procedimentos adotados para a sinterização dos corpos cerâmicos pelas diferentes técnicas de sinterização a seguir.

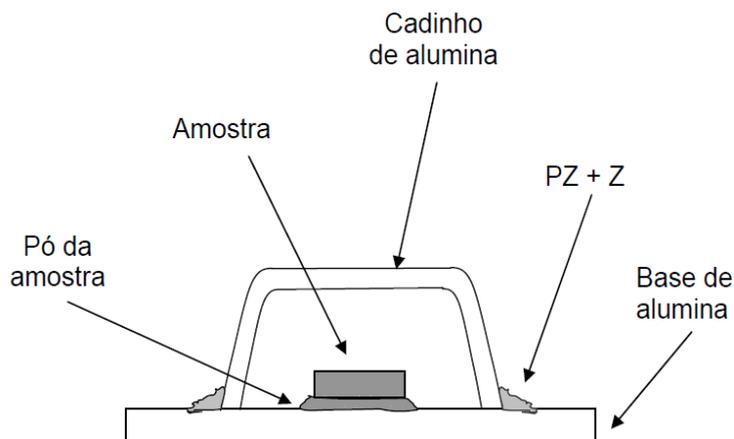
3.2.1 – Sinterização convencional.

Ambos os pós de PFN e PFW com granulometria micrométrica e nanométrica foram sinterizados convencionalmente em forno de resistência elétrica sem a aplicação de pressão, utilizando taxas de aquecimento/resfriamento de 5 e 2 °C por minuto, respectivamente. Primeiramente, os pós cerâmicos foram conformados utilizando a prensagem uniaxial a frio, através de uma matriz de aço cilíndrica com 10 mm de diâmetro seguido por prensagem isostática a frio. As pressões utilizadas durante a prensagem uniaxial a frio foram 4 e 2 toneladas para os pós micrométricos e nanométricos, respectivamente. A razão pela diferença de pressão aplicada consiste no fato de que quanto menor o tamanho de partículas do pó, maiores são as chances do mesmo cisalhar em consequência a aplicação da pressão uniaxial. Contudo, durante a prensagem isostática, utilizou-se a pressão de 25 toneladas para ambos os pós micrométricos e nanométricos. A densidade relativa das amostras compactadas “a verde”, ou seja, apenas conformadas foi de aproximadamente 50 %.

Visando evitar a volatilização do chumbo durante o processo de sinterização, foi adotado um procedimento que consiste em manter as amostras seladas em um cadinho de alumina durante todo o processo [74]. A vedação do cadinho foi realizada utilizando uma pasta composta de pó de zirconato de chumbo e uma quantidade de álcool polivinílico suficiente para tornar essa mistura moldável para vedação, como ilustrado na Figura 12. O zirconato de chumbo é preparado a partir dos óxidos de chumbo (PbO) e dióxido de zircônia (ZrO₂) na proporção de 1:1 em mols dos cátions, mais 10 % em massa de ZrO₂, formando o PZ + Z. O zirconato de chumbo é utilizado devido a maior facilidade de volatilizar PbO em relação ao PFN e PFW no intervalo de temperatura na qual ocorre a sinterização. Neste intervalo ocorre a precipitação do ZrO₂ e eliminação do PbO, levando a formação de uma atmosfera rica em PbO no interior do cadinho em

que a amostra está condicionada. Assim, a volatilização na amostra é reduzida, evitando grandes alterações na estequiometria do sistema. Além disso, sobre a amostra dentro do cadinho é colocada uma quantidade de pó da própria amostra de modo a evitar qualquer alteração composicional provocada pelo contato da amostra com a placa de alumina.

Figura 12: Esquema ilustrativo do procedimento de sinterização convencional para evitar perdas de Pb na estequiometria da amostra



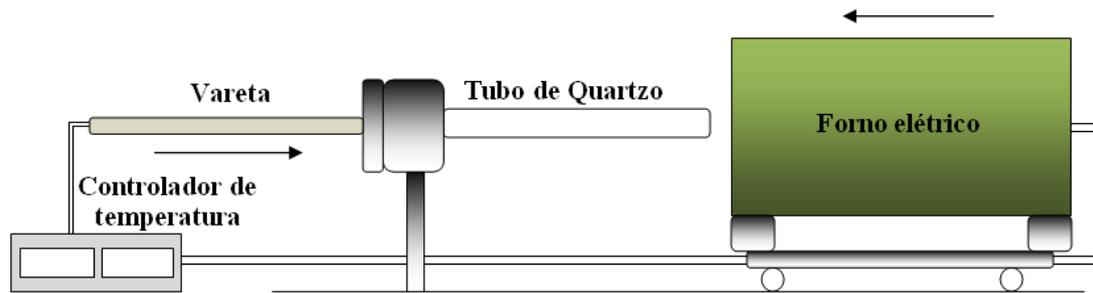
Fonte: MESQUITA, A. [75]

Em relação à obtenção das amostras pelo método de sinterização convencional, vários testes foram realizados no sentido de otimizar as condições de sinterização variando-se tempo e temperatura de sinterização. Primeiramente foram feitas medidas de dilatometria em amostras compactadas “a verde” para ambos os pós de PFN e PFW com diferentes granulometrias, a fim de se determinar os estágios de sinterização e os respectivos mecanismos atuantes. Através dos resultados observados pelas medidas de dilatometria, testes de sinterização foram realizados visando primeiramente a obtenção de amostras com alta densificação e, se possível, a inibição do crescimento de grão. Para isso, procurou-se inicialmente a utilização de temperaturas correspondentes ao estágio intermediário de sinterização com o intuito de minimizar a atuação dos mecanismos de transporte superficiais, responsáveis pelo crescimento de grão. Nestes casos, utilizou-se o tempo de patamar de 5 horas. Contudo, quando o processo de densificação não foi eficaz a menores temperaturas, temperaturas correspondentes ao estágio final de sinterização foram necessárias para garantir uma maior densificação. Nestes casos, utilizou-se o tempo de patamar de 2 horas para minimizar o crescimento de grão.

3.2.2 – Sinterização rápida “Fast Sintering”.

A técnica de sinterização rápida “fast sintering” se caracteriza por utilizar altas taxas de aquecimento. O processo consistiu na inserção de uma amostra a ser sinterizada por meio de uma vareta em um tudo de quartzo localizado no interior de um forno elétrico previamente aquecido. Neste procedimento, além do termopar no interior do forno elétrico, há outro localizado na vareta próximo à amostra, tornando possível o controle manual da taxa de aquecimento e de resfriamento. Em todos os testes realizados utilizou-se como padrão uma taxa de aquecimento e resfriamento de 200 e 100 °C/min, respectivamente. A Figura 13 apresenta uma representação esquemática do sistema utilizado (construído no DF-UFSCar). Os testes de sinterização em amostras de PFN e PFW para ambas as granulometrias foram realizados baseando-se nos ensaios dilatométricos utilizados no procedimento convencional. Desta forma, primeiramente as amostras foram compactadas “a verde” assim como para o processo de sinterização convencional. O protocolo adotado para a sinterização das amostras por esta técnica consistiu inicialmente na utilização das mesmas temperaturas durante o procedimento convencional, com 1 hora de patamar, visto que altas taxas de aquecimento resultam na atuação direta de mecanismos de transporte volumétrico, ou seja, altas taxas de densificação durante o aquecimento. Testes adicionais, variando-se temperatura e tempo de patamar foram realizados visando densificação e mínimo crescimento de grão. Além disso, utilizando-se o mesmo sistema de sinterização, realizaram-se testes de sinterização com dois patamares, denominado “two-step sintering” [24], de modo que, as amostras foram aquecidas a temperaturas correspondentes a um primeiro patamar e, em seguida, resfriada a um segundo patamar, numa temperatura menor, com o objetivo de inibir o crescimento de grão, enquanto a densificação é alcançada. Os resultados obtidos serão discutidos detalhadamente na seção resultados e discussões.

Figura 13: Representação esquemática do sistema de sinterização rápida "fast sintering".



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2.3 – “Spark Plasma Sintering”.

A técnica de sinterização “Spark Plasma Sintering” consiste na passagem de pulsos de corrente DC para o aquecimento da amostra a ser sinterizada. Neste trabalho o equipamento de SPS utilizado (Figura 14) é o da marca japonesa SPS Syntex (modelo SPS-1020), uma empresa pioneira nesta tecnologia. Este equipamento consiste de:

- um dispositivo de pressão uniaxial, no qual os pistões também servem de eletrodo para a passagem da corrente dc, e sistema de refrigeração;
- uma câmara de sinterização que deve ser evacuada, onde o sistema de vácuo consiste de uma bomba de baixo vácuo com valores em torno de 10 Pa;
- um gerador de pulsos de corrente dc;
- um sistema de controle da posição, pressão e temperatura e;
- um dilatômetro acoplado.

A partir dos sistemas de controle, o processo de sinterização por SPS pode ser feito através de programação ou manualmente. Informações tais como temperatura, tensão, corrente, retração linear, pressão aplicada e vácuo são obtidas instantaneamente durante o processo. Desta forma, é possível acompanhar o processo de densificação do material utilizando os dados de retração da amostra. A Tabela 1 apresenta as especificações do equipamento de SPS utilizado, com destaque (em negrito) para os parâmetros envolvidos durante a sinterização.

Figura 14: Equipamento de SPS da marca japonesa SPS Syntex (modelo SPS-1020).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 1: Especificações do equipamento de SPS utilizado e parâmetros envolvidos durante a sinterização.

“Spark Plasma Sintering”	
Modelo: SPS-1020 Syntex INC.	
Tensão de saída	0 ~ 12V - 3.5 V durante o aquecimento
Corrente de saída	2.5 V durante o patamar 0 ~ 2000A - 400 A durante o aquecimento 300 A durante o patamar
Pulsos de corrente dc	Sistema de controle de pulso Ligado/Desligado Tempo ligado 1 ~ 99 dígitos; Tempo desligado 1 ~ 9 dígitos (Cada dígito tem aproximadamente 3 milissegundos a 60 Hz) Configuração padrão 12:1
Sistema de controle	1) Modo automático 2) Modo manual
Pressão aplicada durante sinterização	5 ~ 100 kN - 25MPa (temperatura ambiente) 50MPa (após início de retração do material)
Tempo de sinterização	0 ~ 100 min.
Nível de vácuo	6 - 10 Pa
Molde de sinterização	Diâmetro interno: 10 mm ; 20 mm; 60 mm

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a realização do experimento, primeiramente o pó é colocado diretamente dentro de um molde cilíndrico de grafite com 10 mm de diâmetro interno. O molde é de grafite por possuir excelente resistência mecânica até temperaturas muito elevadas, assim como alta condutividade térmica e elétrica. Além disso, utilizam-se folhas de

grafite nas paredes internas do molde e na superfície dos pistões para evitar o contato entre a amostra e o molde, facilitando a retirada da amostra após a sinterização, além de melhorar o contato elétrico durante o processo. O molde contendo o pó é colocado dentro da câmara de sinterização que, por sua vez, deve ser evacuada e uma pressão inicial é aplicada, promovendo um rearranjo das partículas e melhor compactação “a verde”. Para sinterizações abaixo de 300 °C não é necessário à utilização de vácuo. Contudo, acima desta temperatura se faz necessário para garantir a integridade do molde de grafite. Acima de 1800 °C recomenda-se o uso de gás argônio. Desta forma, como todos os testes de sinterização foram realizados entre 300 °C e 1800 °C, a câmara de sinterização foi evacuada não sendo necessária a utilização de gás argônio. Além disso, todas as sinterizações foram realizadas manualmente, aplicando-se uma pressão inicial de 25 MPa e vácuo de 10 Pa.

A escolha da temperatura de sinterização é realizada a partir das curvas de contração linear das amostras durante a sinterização por SPS. Desta forma, vários testes foram realizados com o intuito de se verificar os intervalos de temperatura correspondentes aos estágios de sinterização, sendo escolhidas temperaturas de sinterização pertencentes ao estágio intermediário, onde é possível densificação e mínimo crescimento de grãos. Para todas as amostras, optou-se pela utilização de um tempo de patamar de 5 minutos e taxa de aquecimento/resfriamento de aproximadamente 150 °C/min com uma pressão aplicada inicialmente de 25 MPa chegando a 50 MPa durante o aquecimento. Durante o resfriamento a pressão foi retirada gradualmente com a temperatura. Conforme trabalho de Santanach *et al* [50], aplicar pressão a maiores temperaturas auxilia na densificação do material. Por esse motivo adotou-se para todas as amostras preparadas por SPS, aumentar a pressão dos iniciais 25 MPa para 50 MPa a partir da temperatura onde se inicia o processo de retração linear do material sinterizado. Este intervalo de temperatura a partir da qual se aumenta a pressão aplicada e as temperaturas de sinterização utilizadas variaram entre as amostras com diferentes granulometrias e será discutido com mais detalhes durante a apresentação dos resultados.

Vale ressaltar que conforme comentado na revisão bibliográfica, durante a sinterização por SPS existe um gradiente de temperatura entre a superfície externa do molde e a amostra. Desta forma, testes de aquecimento foram realizados no sentido de medir a temperatura na amostra de forma criteriosa, aumentando-se gradativamente a profundidade do furo do termopar no interior de um molde, com 20 mm de diâmetro

interno e parede. Descreveremos mais detalhes sobre este procedimento durante a apresentação dos resultados referentes à obtenção das amostras por SPS. Contudo, diante dos resultados obtidos e assumindo que a utilização de moldes com diâmetros internos e paredes menores minimizam estes gradientes de temperatura, optou-se pela utilização de moldes de grafite de 10 mm de diâmetro interno e parede, com o furo do termopar a uma distância de 2 mm da amostra durante a realização das sinterizações por SPS.

Após a obtenção das amostras sinterizadas por SPS, as mesmas precisaram ser lixadas para a remoção da folha de grafite que fica impregnada nas paredes. Além disso, devido à utilização de corrente elétrica para o aquecimento das amostras e atmosfera redutora (vácuo), as amostras preparadas por SPS foram reduzidas e precisaram ser oxidadas visando o aumento na resistividade. Desta forma, realizaram-se tratamentos térmicos em atmosfera positiva de oxigênio (7 psi) com temperatura variando de 550 °C a 700 °C durante 5 horas. Vale ressaltar que medidas de resistividade a temperatura ambiente foram realizadas antes e após oxidação para verificar a eficiência do tratamento térmico.

3.3 – Protocolos de caracterização.

3.3.1 – Análise por difração de raios-X.

A técnica de difração de raios-X (DRX) permitiu a análise das fases constituintes dos materiais estudados, assim como de seus respectivos parâmetros de rede, tanto para a formação dos pós calcinados e moídos como para as amostras sinterizadas. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos (USP), que conta com um difratômetro Rigaku com radiação CuK_α . As varreduras foram feitas a temperatura ambiente, com velocidade de 2°/min, incremento de ângulo de 0,02° e varredura angular (2θ) entre 10° a 80°. Visando a obtenção das densidades teóricas, os parâmetros de rede foram calculados através de um ajuste utilizando um método de refinamento por mínimos quadrados [76]. Por outro lado, a determinação das fases constituintes foram obtidas empregando-se o programa computacional X'Pert HighScore, de modo que, as fases foram identificadas qualitativamente por comparação com as fichas padrões do JCPDS. Com relação à

porcentagem da fase perovskita e pirocloro presente nas amostras de PFN e PFW, as mesmas foram calculadas qualitativamente através da equação [77]:

$$\% \text{ fase perovskita} = \left(\frac{I_{\text{perovskita}}}{I_{\text{perovskita}} + I_{\text{pirocloro}}} \right) \cdot 100 \quad (3.5)$$

com $I_{\text{perovskita}}$ correspondendo à intensidade do pico {110} das fases perovskita PFN e PFW e $I_{\text{pirocloro}}$ a intensidade do pico {222} das fases pirocloro $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ e $\text{Pb}_2\text{FeWO}_{6.5}$, respectivamente, sendo estas as reflexões mais intensas do padrão de difração para cada composição.

3.3.2 – Análise de distribuição de tamanho de partículas.

Os pós de PFN e PFW, antes e após moagem, foram analisados por meio de um sedígrafo Horiba, modelo Capa 700, que utiliza o princípio da sedimentação de Stokes [78]. As medidas foram realizadas após agitação em ultra-som de alta potência a partir de uma mistura aquosa contendo 2 gotas de DREW para cada 10 mg de pó do material analisado. Desta análise é possível obter o percentual acumulado do volume das partículas em função do diâmetro médio equivalente. Através da curva de distribuição do tamanho médio de partículas, o valor médio do diâmetro das partículas com o respectivo valor de dispersão pode ser determinado considerando que a distribuição das partículas segue a distribuição estatística do tipo log-normal [79]:

$$y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\omega_x} e^{-\frac{[\ln \frac{x}{x_c}]^2}{2\omega^2}} \quad (3.6)$$

com A sendo um fator de amplitude, ω_x a largura do pico (dispersão) e, x_c o ponto central do pico, ou seja, o ponto de máximo. A partir da equação 3.6, o cálculo do valor esperado de x , que neste caso representa o diâmetro médio das partículas é dado por:

$$E(x) = x_c e^{\left(\frac{\omega^2}{2}\right)} \quad (3.7)$$

3.3.3 – Análise por microscopia eletrônica de varredura.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para a análise da forma e tamanho das partículas dos pós de PFN e PFW antes e após micromoagem. Posteriormente, também para a verificação da forma e tamanho dos grãos das amostras sinterizadas. A caracterização microestrutural foi realizada primeiramente no próprio Departamento de Física da UFSCar utilizando um microscópio eletrônico de varredura da marca Jeol, modelo 5400 LV e, posteriormente, no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia dos Materiais (DEMa) da UFSCar, utilizando microscópios eletrônico de varredura das marcas FEI Magellan 400 L e FEI Inspect S 50, devido a escala nanométrica dos pós, após micromoagem, e de algumas amostras sinterizadas. Foram obtidas micrografias dos pós diluídos em acetona e micrografias de fratura das amostras sinterizadas antes e após oxidação.

3.3.4 – Análises de dilatométrica.

Os ensaios de dilatométrica foram realizados utilizando-se um dilatômetro horizontal NETZSCH. O sistema é constituído por um forno com capacidade de atingir 1400°C e uma unidade responsável pelo controle da potência e envio dos dados coletados a um microcomputador. A técnica baseia-se na medição das variações ocorridas nas dimensões longitudinais de uma amostra em função da temperatura. Para isso, a amostra fica presa a uma vareta ligada a um transdutor eletromecânico que gera um sinal elétrico quando a amostra se contrai ou expande. A Figura 3, apresentada na seção “estágios de sinterização”, é uma curva típica de retração linear em função da temperatura.

As medidas de dilatométrica foram feitas a partir de discos cerâmicos “a verde” cortados em barras com base quadrada de 2,0 x 2,0 mm e 10,0 mm de comprimento. Esta geometria garante que a inércia térmica sobre a amostra seja mínima [73]. Durante as medidas, utilizou-se uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/min, sem controle de atmosfera.

3.3.5 – Medidas de Densidade.

Os valores de densidade das amostras sinterizadas foram obtidos através do método de Arquimedes. Altos valores de densidade estão diretamente relacionados à qualidade do processamento cerâmico, de modo que baixos valores de densidade são geralmente atribuídos à presença de poros, que podem causar perdas dielétricas e aumento na condutividade das amostras, entre outras coisas. A medida consiste na pesagem da amostra a seco $W(a)$ e sob imersão em um fluido $W(f)$. A densidade aparente ρ da amostra é determinada através da equação:

$$\rho = \frac{W(a) \cdot \rho(f)}{W(a) - W(f)} \quad (3.8)$$

onde $\rho(f)$ é a densidade do fluido (neste caso, água destilada à temperatura ambiente). As medidas foram feitas utilizando-se um “kit” para medidas de densidade acoplado a uma balança, com precisão de cinco casas decimais, da marca Sartorius, modelo BP 210D. Quanto à densidade relativa, a mesma foi obtida pela razão entre densidade aparente (aferida experimentalmente) e a densidade teórica obtida através dos parâmetros de rede calculados por difração de raios-X. Vale ressaltar que não foi considerada a presença de fases espúrias durante os cálculos de densidade, devido a não exatidão referente à porcentagem das mesmas.

3.3.6 – Caracterização elétrica.

Considerando que a resistividade elétrica é inversamente proporcional a condutividade elétrica, a caracterização elétrica foi realizada através de uma análise da condutividade do material, à temperatura ambiente, a partir das características geométricas da amostra de acordo com a equação:

$$\sigma = \frac{l}{AR} \quad (3.9)$$

onde l é a espessura da amostra, A é a área da amostra e R a resistência da amostra dada pela razão entre tensão aplicada e a corrente elétrica medida ($R = V/I$). Primeiramente,

eletrodos de ouro foram depositados (via “sputtering”) nas superfícies das amostras. Posteriormente, aplica-se uma pequena diferença de potencial entre as faces paralelas da amostra e, por meio da medição da intensidade de corrente que circula pela mesma, utilizando um eletrômetro da marca KEITHLEY 617, foi possível o cálculo da resistência e, em seguida, a determinação da condutividade/resistividade do material.

3.3.7 – Caracterização dielétrica.

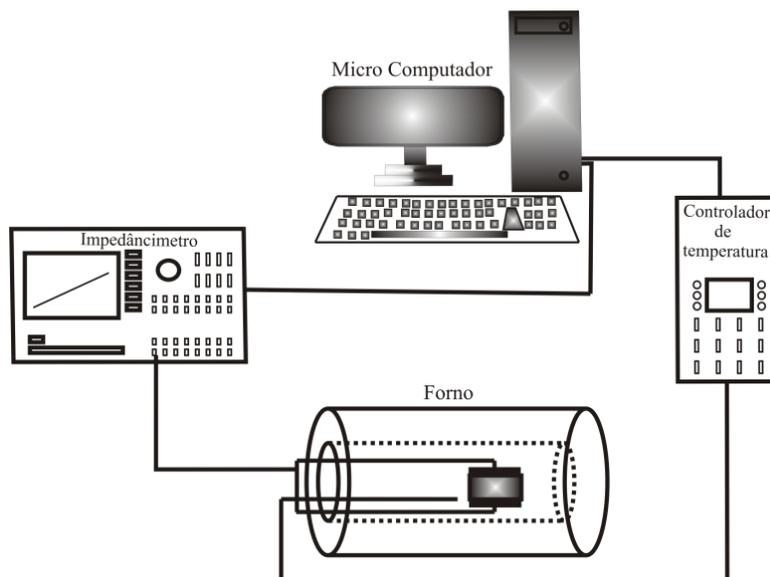
A técnica utilizada para a caracterização da permissividade dielétrica foi a de espectroscopia de impedância. Nesta técnica o estudo da permissividade é realizado através da análise do comportamento capacitivo de um capacitor de placas paralelas, para a condição de espessura da amostra muito menor que o diâmetro, de modo que é possível determinar que as componentes reais e imaginárias da permissividade são dadas por:

$$\varepsilon' = \frac{Bd}{\omega A} \qquad \varepsilon'' = \frac{Gd}{\omega A} \qquad (3.10)$$

onde G e B correspondem à condutância e à susceptância do material, respectivamente, sendo a admitância complexa definida como $Y = G + iB$.

As medidas foram realizadas utilizando um analisador de impedâncias da marca HP, modelo HP 4194A. A calibração do sistema foi feita seguindo as especificações do fabricante no intervalo de frequência analisado de 100 Hz a 1 MHz. Um forno convencional fabricado no próprio laboratório do GCFerr (Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas) foi utilizado para variar a temperatura da amostra de 300 a 700 K com taxas de aquecimento/resfriamento de 2 K/min. Além disso, um microcomputador foi utilizado na aquisição dos dados dos demais equipamentos via o software HPVE. A montagem experimental utilizada na aquisição de dados é ilustrada na figura 15.

Figura 15: Representação esquemática do sistema utilizado para a caracterização dielétrica.



Fonte: MILTON, F. P [80].

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.

Os resultados serão apresentados conforme a metodologia utilizada. Primeiramente os processos para a obtenção dos pós de PFN e PFW com tamanhos médios de partículas nanométricas. Posteriormente, serão apresentados os processos de obtenção das cerâmicas sinterizadas, as propriedades estruturais e microestruturais e, em seguida, as propriedades dielétricas.

4.1 – Obtenção dos pós cerâmicos.

4.1.1 – Análise granulométrica.

Os pós cerâmicos de PFN e PFW foram obtidos por meio do método da columbita [69] seguido de moagem através da técnica de micromoagem. A utilização da técnica de micromoagem visa uma maior quantidade de pós com tamanhos de partículas nanométricas por etapa de preparação quando comparada aos métodos químicos. Além disso, a realização em meio aquoso e uso de dispersante busca a obtenção de um material livre de contaminação das bolas de zircônia, com mínima aglomeração. Desta forma, obtidos os pós de PFN e PFW pelo método da columbita, realizou-se um estudo para a otimização das condições de moagem pela técnica de micromoagem.

Inicialmente o pó de PFN foi moído com esferas de 1 mm de diâmetro variando-se o tempo de moagem de 0 a 116 horas. A verificação da eficiência do processo de moagem foi feita através de análise da distribuição granulométrica das partículas durante todo o procedimento, conforme Figura 16. Observa-se na Figura 16a através da distribuição do tamanho de partículas que o pó de PFN calcinado possui 50 % das partículas com tamanhos superiores a 3,5 μm . Após a moagem por 10 horas com cilindros de zircônia estabilizada o tamanho médio das partículas diminui para aproximadamente 2 μm . Esta redução sugere a quebra dos aglomerados maiores que se formam durante a calcinação. Com relação à moagem pela técnica de micromoagem, com 3 horas de micromoagem já se observa uma diminuição considerável da distribuição granulométrica das partículas, com diâmetro médio equivalente em aproximadamente 350 nm. Estes valores tendem a diminuir ainda mais em função do tempo de moagem. Contudo, após 24 horas de micromoagem com esferas de 1 mm de diâmetro a distribuição granulométrica das partículas se estabiliza em um diâmetro

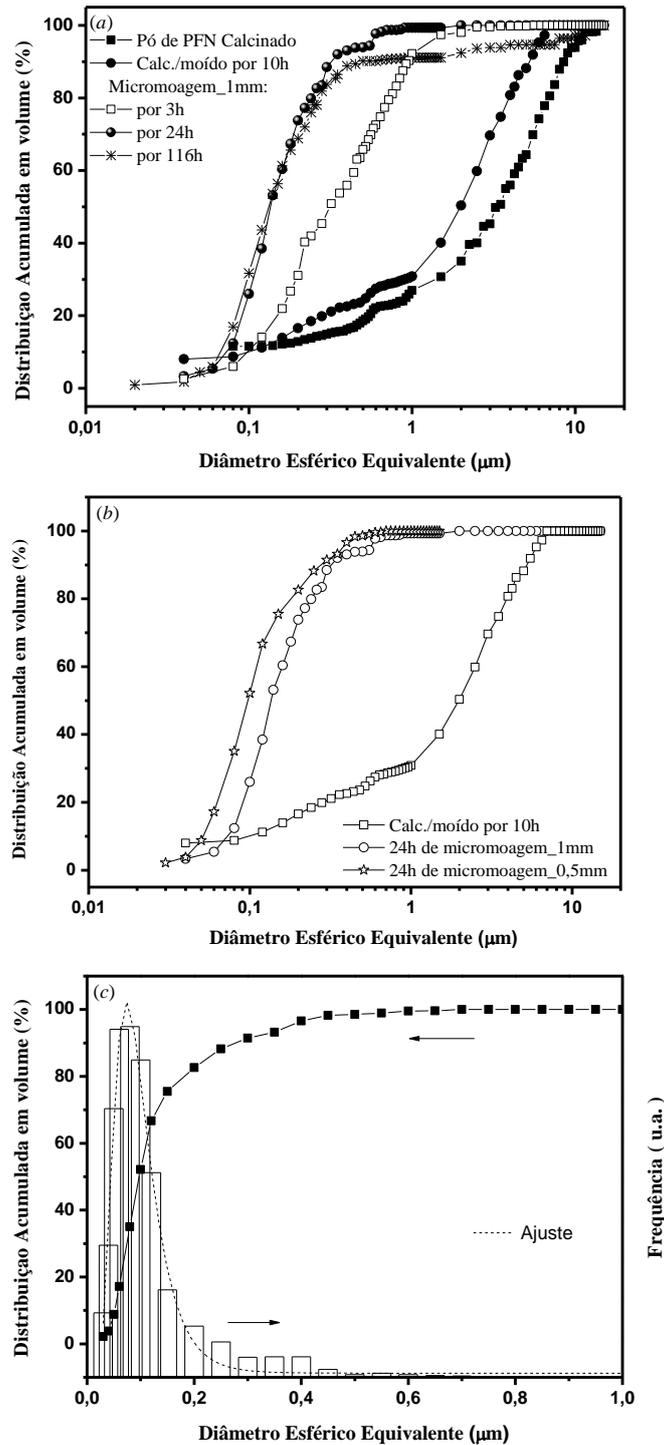
médio equivalente em torno de 150 nm com 100 % das partículas inferiores a 600 nm. Aumentando o tempo de moagem não foram verificadas reduções significativas no tamanho médio de partículas, o que sugere o limite de eficiência da moagem para as condições utilizadas.

Posteriormente, utilizando o pó de PFN moído por 24 horas com esferas de 1 mm de diâmetro, realizou-se um estudo similar com esferas de 0,5 mm de diâmetro e novamente foi observada a estabilização da distribuição granulométrica das partículas após 24 horas de moagem. Assim, o tamanho médio das partículas diminuiu ainda mais após as subsequentes 24 horas de micromoagem com esferas de 0,5 mm de diâmetro (Figura 16b), com valores médios de tamanho de partículas inferiores a 100 nm. Diante destes resultados, o pó de PFN calcinado e moído por 10 horas com cilindros de zircônia será denominado pó de PFN micrométrico, enquanto o pó após o processo de micromoagem com esferas de 0,5 mm, denominado pó de PFN nanométrico (Figura 16c). Este procedimento de moagem foi adotado como padrão e aplicado para a obtenção dos pós de PFW nanométrico devido à reprodutividade dos resultados e eficiência da moagem pela técnica de micromoagem. Na Figura 17a é feita uma análise referente ao pó de PFW antes e após micromoagem com esferas de 1 mm de diâmetro. Desta análise observa-se que após a calcinação do pó de PFW e moagem com cilindros de zircônia, 50 % das partículas apresentam tamanho acima de 2,5 μm . Contudo, após as primeiras 24 horas de moagem através da técnica de micromoagem com esferas de 1 mm de diâmetro as partículas correspondem a um diâmetro médio equivalente em aproximadamente 240 nm com 100% das partículas menores que 500 nm. Esses valores diminuem ainda mais após as subsequentes 24 horas de micromoagem com esferas de 0,5 mm de diâmetro (Figura 17b), com valores médios de tamanho de partículas chegando a 150 nm.

Diante dos resultados comentados acima, fica evidente a eficiência da técnica de micromoagem na redução do tamanho de partículas dos pós de PFN e PFW. Em resumo, as primeiras 24 horas de micromoagem diminuem consideravelmente o tamanho médio de partícula de 2 μm para 150 nm e de 2,5 μm para 240 nm para os pós de PFN e PFW, respectivamente. Ambos com 100 % das partículas menores que 500 nm. As 24 horas de micromoagem subsequentes serviram para diminuir ainda mais o tamanho médio de partículas, deixando os pós de PFN e PFW com uma distribuição do tamanho de partículas mais uniforme e adequada para a obtenção das amostras

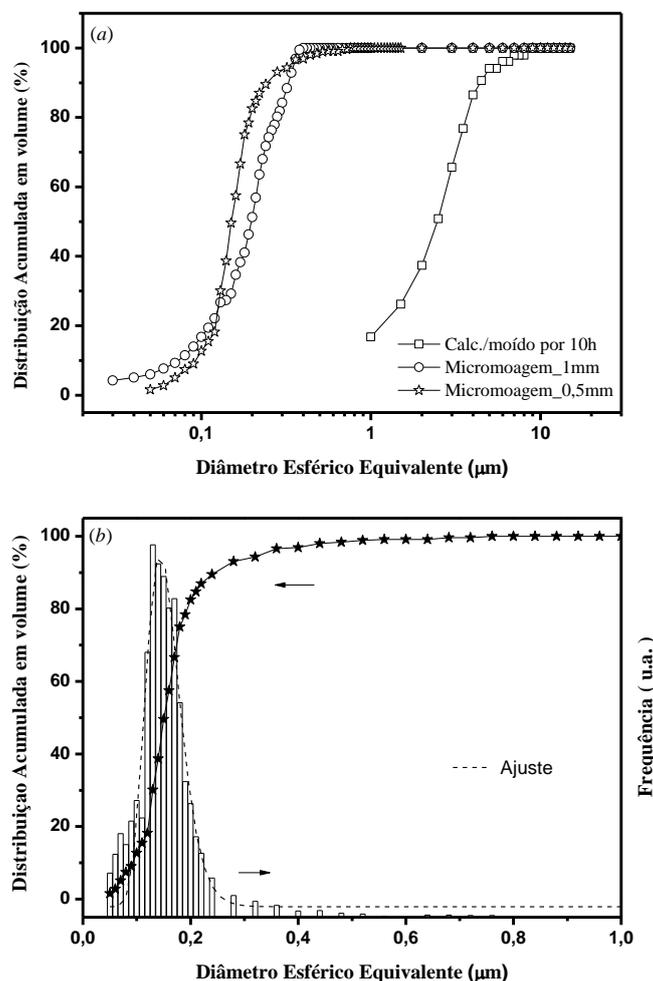
nanoestruturadas, visto que uma distribuição granulométrica não uniforme resulta em um excessivo crescimento de grãos.

Figura 16: Distribuição de partículas acumulada em volume do pó de PFN: (a) durante os testes iniciais de micromagem com esferas de 1 mm; (b) antes e após micromagem com esferas de 1 mm e 0,5 mm de diâmetro; (c) após micromagem com esferas de 0,5 mm e em frequência, além do ajuste teórico para a determinação do tamanho médio de partículas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 17: Distribuição de partículas acumulada em volume do pó de PFW: (a) antes e após micromagem com esferas de 1 mm de diâmetro; (b) após micromagem com esferas de 0,5 mm e em frequência, além do ajuste teórico para a determinação do tamanho médio de partículas.



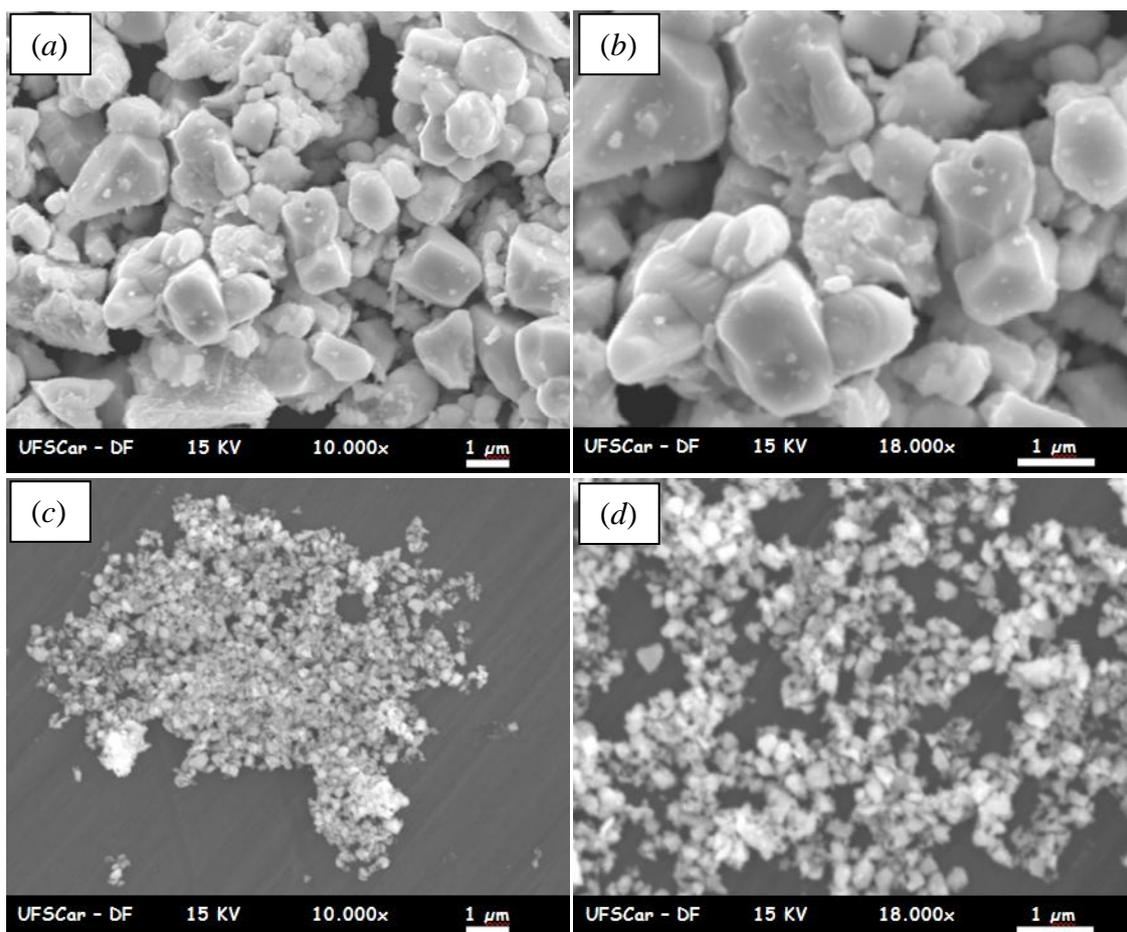
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1.2 – Análise microestrutural.

Além da análise granulométrica, os pós de PFN e PFW antes e após as etapas de moagem foram submetidas à caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta caracterização somada à análise granulométrica possibilita a confirmação referente à obtenção de uma maior quantidade de pós nanométricos com menores graus de aglomeração através da técnica de micromagem. A Figura 18 corresponde às micrografias para os pós de PFN calcinado e moído com cilindros de zircônia (Figura 18a e 18b) e após micromagem com esferas de 0,5 mm de diâmetro (Figura 18c e 18d) em diferentes ampliações. Observa-se destas micrografias, uma significativa diminuição

do tamanho de partículas dos pós de PFN após a micromoagem, com tamanhos médios de partículas em torno de $1,5 \mu\text{m}$ a partir do pó de PFN micrométrico e, aproximadamente 150 nm após micromoagem com esferas de $0,5 \text{ mm}$ de diâmetro. Estes tamanhos médios de partículas foram determinados utilizando-se o método de intercepto diretamente sobre as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Desta forma, a diferença nos valores de tamanhos médios de partículas a partir do pó micrométrico obtido por meio da análise granulométrica se justifica pela possível presença de aglomerados durante a análise granulométrica, os quais podem influenciar diretamente no valor obtido. Com relação ao pó de PFN nanométrico, as micrografias sugerem uma mínima aglomeração após micromoagem (Figura 18c e 18d), ao contrário do que normalmente ocorre através de métodos de síntese via rota química.

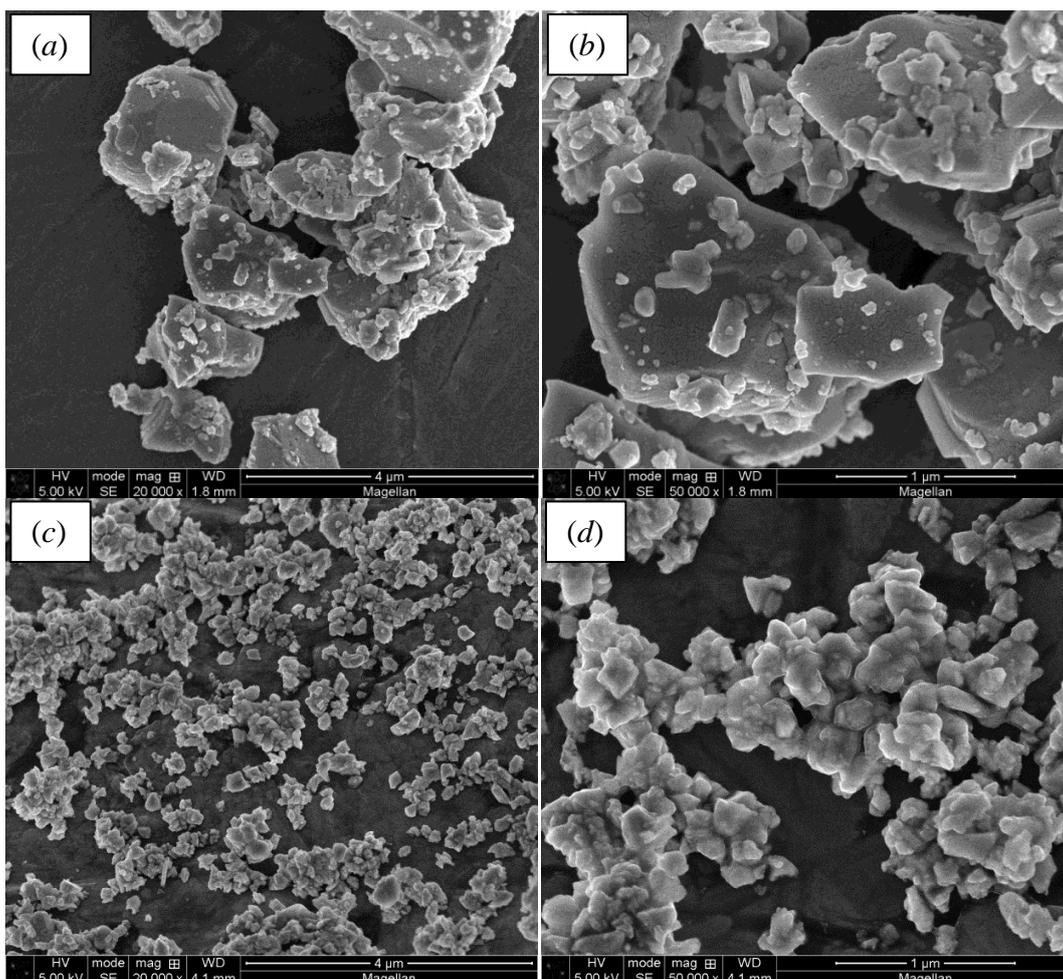
Figura 18: Micrografias do pó de PFN: (a,b) calcinado e moído com cilindros de zircônia e (c,d) após micromoagem com esferas de $0,5 \text{ mm}$ de diâmetro, em diferentes ampliações.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 19 são apresentadas as micrografias referentes aos pós de PFW calcinado e moído com cilindros de zircônia (Figura 19a e 19b) e após a micromoagem com esferas de 0,5 mm de diâmetro (Figura 19c e 19d) com diferentes aumentos. Observa-se destas micrografias, resultados similares aos obtidos para os pós de PFN antes e após micromogem. Estes resultados confirmam a reprodutividade do método de síntese proposto para a obtenção de ambos os pós de PFN e PFW em escala nanométrica. Contudo, com a utilização de um microscópio eletrônico de varredura que possibilita maiores aumentos (Figura 19c e 19d), verifica-se a presença de alguns aglomerados no pó de PFW nanométrico, apesar de em baixas quantidades. Ainda assim, estes resultados reforçam a ideia referente à técnica de micromoagem com o uso de dispersante para a obtenção de uma larga quantidade de pó em escala nanométrica sem a formação de grandes aglomerados.

Figura 19: Micrografias do pó de PFW: (a,b) calcinado e moído com cilindros de zircônia e (c,d) após micromoagem com esferas de 0,5 mm de diâmetro, em diferentes ampliações.



Fonte: Elaborada pelo autor.

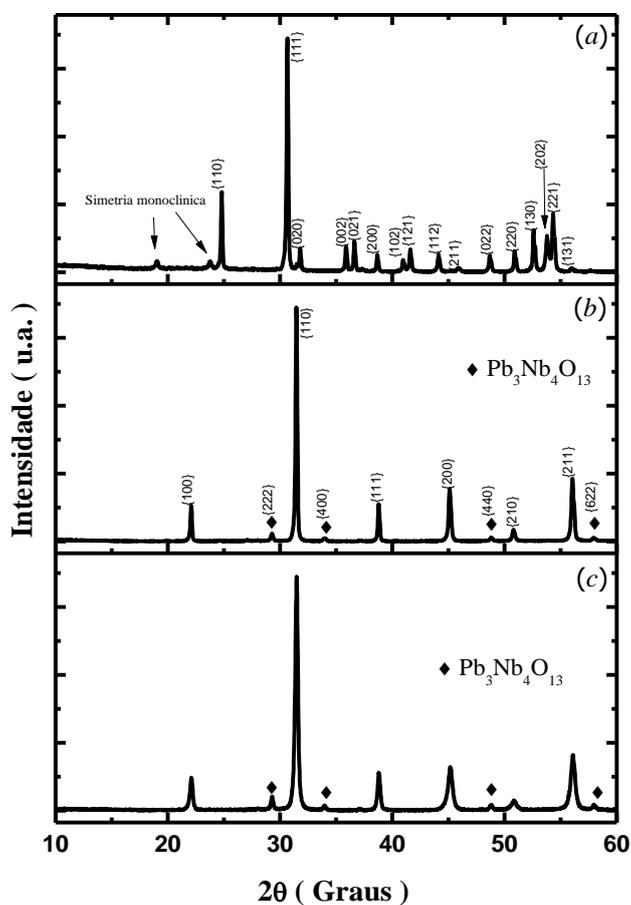
4.1.3 – Análise por difração de raios-X.

Após a realização das etapas de calcinação dos pós de PFN e PFW e diante da obtenção dos mesmos com tamanhos de partículas nanométricas através de técnicas de moagem, torna-se necessário uma análise por difração de raios-X para caracterizar a estrutura, as fases e possíveis contaminações decorrentes da moagem com cilindros e esferas de zircônia, além do próprio frasco de polietileno. Os perfis de difração de raios-X, à temperatura ambiente, dos pós de FN e PFN calcinados e moídos e após micromoagem são apresentados na Figura 20. A interpretação destes foi realizada empregando-se o programa computacional X'Pert HighScore, de modo que, as fases foram identificadas qualitativamente por comparação com as fichas padrões do JCPDS. Desta análise, observa-se que ao contrário do reportado por Raymond *et al* [70], o processo de calcinação do pó de FeNbO_4 na temperatura de 1200 °C durante 4 horas (Fig. 20a) não tornou possível a obtenção de 100 % de fase FeNbO_4 com simetria ortorrômbica (JCPDS # 84-1981), mas sim de aproximadamente 65 %. Os demais 35 % da fase FeNbO_4 correspondem à simetria monoclinica (JCPDS # 71-1849). Para ambas as fases de FeNbO_4 , os picos de difração de raios-X se sobrepõe, com exceção dos dois primeiros picos decorrentes da fase FeNbO_4 com simetria monoclinica. De acordo com Raymond *et al* [70], a fase FeNbO_4 com simetria monoclinica torna possível a obtenção de amostras de PFN com maiores densidades e menores tamanhos de grão em comparação a fase FeNbO_4 com simetria ortorrômbica, que por sua vez resulta em amostras de PFN com melhores propriedades dielétricas. Desta forma, estes resultados foram considerados satisfatórios. Por outro lado, a temperatura de calcinação do PFN a 800 °C durante 3 horas possibilitou a formação da fase perovskita PFN majoritária (comparação a partir da ficha padrão do JCPDS # 32-0522, com simetria cúbica, grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) com baixa porcentagem da fase pirocloro $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ (ficha padrão do JCPDS # 25-0443, com simetria cúbica, grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$), conforme ilustrado na Figura 20b. A presença desta fase pirocloro é reportada por Ananta e Thomas [71]. Contudo, os autores sugerem que a temperatura de calcinação de 800 °C por 3 horas é suficiente para a eliminação da mesma, o qual não ocorreu neste trabalho apesar da baixa concentração não excedendo 2 %.

Em relação ao pó de PFN com tamanho de partículas nanométricas obtido pela técnica de micromoagem, observa-se na Figura 20(c) resultado similar ao obtido para o

pó de PFN após calcinação e moagem com cilindros de zircônia (Figura 20b), sugerindo que a técnica de micromoagem torna possível a obtenção de pós com tamanhos de partículas nanométricas com a mesma estrutura cristalina e livre de contaminação decorrentes dos cilindros de zircônia. Desta forma, os difratogramas dos pós moídos apresentam o mesmo padrão de difração a não ser por um sucinto alargamento dos picos, que podem ser decorrentes de microdeformação (stress) ou diminuição do tamanho de cristalito. Para verificar se o alargamento dos picos de difração foi decorrente de microdeformações, realizou-se após micromoagem um tratamento térmico no pó de PFN, na temperatura de 500 °C por 30 minutos, com taxas de aquecimento/resfriamento de 1 °C/min. Após o tratamento térmico uma nova análise de difração de raios-X foi realizada, contudo não foi observada nenhuma alteração em relação ao perfil de raios-X antes do tratamento térmico, o que sugere o alargamento dos picos como uma consequência da diminuição do tamanho de cristalito do material em decorrência da moagem.

Figura 20: Perfis de difração de raios-X dos pós de: (a) FeNbO_4 calcinado e moído; (b) PFN calcinado e moído; (c) PFN após 24h de micromoagem com esferas de 0,5 mm.

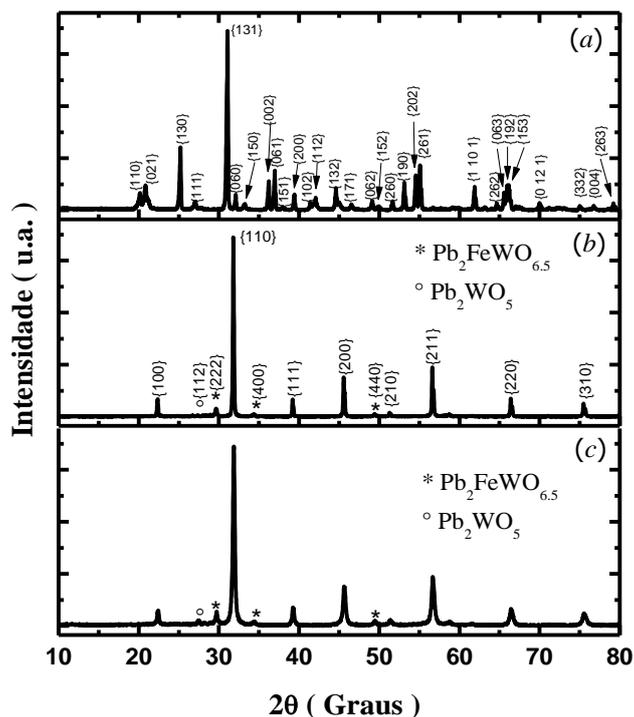


Fonte: Elaborada pelo autor.

Os padrões de difração de raios-X, à temperatura ambiente, dos pós de FW e PFW calcinados e moídos e após micromoagem são apresentados na Figura 21. Desta análise, observa-se que o processo de calcinação na temperatura de 950 °C durante 4 horas foi suficiente para a formação da fase FW sem a presença de fases espúrias (Figura 21a), a partir da ficha padrão do JCPDS # 70-2024, com simetria ortorrômbica, grupo espacial Pbcn. Por outro lado, a temperatura de calcinação do PFW a 750 °C durante 3 horas possibilitou a formação da fase perovskita PFW majoritária (comparação a partir da ficha padrão do JCPDS # 40-0374, com simetria cúbica, grupo espacial Pm3m) com baixa porcentagem das fases pirocloro $Pb_2FeWO_{6.5}$ (ficha padrão do JCPDS # 42-0396, com simetria cúbica, grupo espacial Fd3m) e Pb_2WO_5 (ficha padrão do JCPDS # 86-0843), conforme ilustrado na Figura 21b (variando entre 5 e 8 %). Resultados similares foram observados por Yang *et al* [81] e Ang *et al* [82]. Segundo Yang, fases secundárias têm sido frequentemente relatadas, porém elas não podem ser completamente evitadas devido à reação de estado sólido heterogêneas nos óxidos de partida [81]. Por outro lado, similarmente ao observado para o pó de PFN após micromoagem, o pó de PFW nanométrico apresenta o mesmo padrão de difração, a não ser pelo alargamento dos picos de difração, decorrentes da diminuição do tamanho de cristalito no material com a moagem, conforme Figura 21c (o pó de PFW nanométrico foi tratado termicamente sob as mesmas condições que o pó de PFN nanométrico e nenhuma alteração foi observada). Diante destes resultados, ambos os pós de PFN e PFW nanométricos (após a micromoagem com esferas de 0,5 mm de diâmetro), que correspondem à distribuição volumétrica apresentada nas Figuras 16c e 17b, foram os pós utilizados durante os testes de sinterização visando a obtenção das amostras nanoestruturadas.

Vale ressaltar que a partir dos padrões de difração de raios-X dos pós de PFN e PFW, foi possível a obtenção dos valores de densidades teórica através dos valores dos parâmetros de rede ajustados utilizando um método de refinamento por mínimos quadrados [76]. O mesmo ajuste foi aplicado posteriormente a partir dos padrões de raios-X das amostras obtidas pelas diferentes técnicas de sinterização e nenhuma alteração significativa foi observada, independentemente da granulometria utilizada, resultando em densidades teóricas calculadas de 8.39 g/cm³ e 9.31 g/cm³ para as amostras de PFN e PFW, respectivamente. Contudo, a presença das fases pirocloro foi desconsiderada devido a não exatidão em relação à concentração das mesmas.

Figura 21: Perfis de difração de raios-X dos pós de: (a) FW calcinado e moído; (b) PFW calcinado e moído; (c) PFW após 24h de micromagem com esferas de 0,5 mm.



Fonte: Elaborada pelo autor.

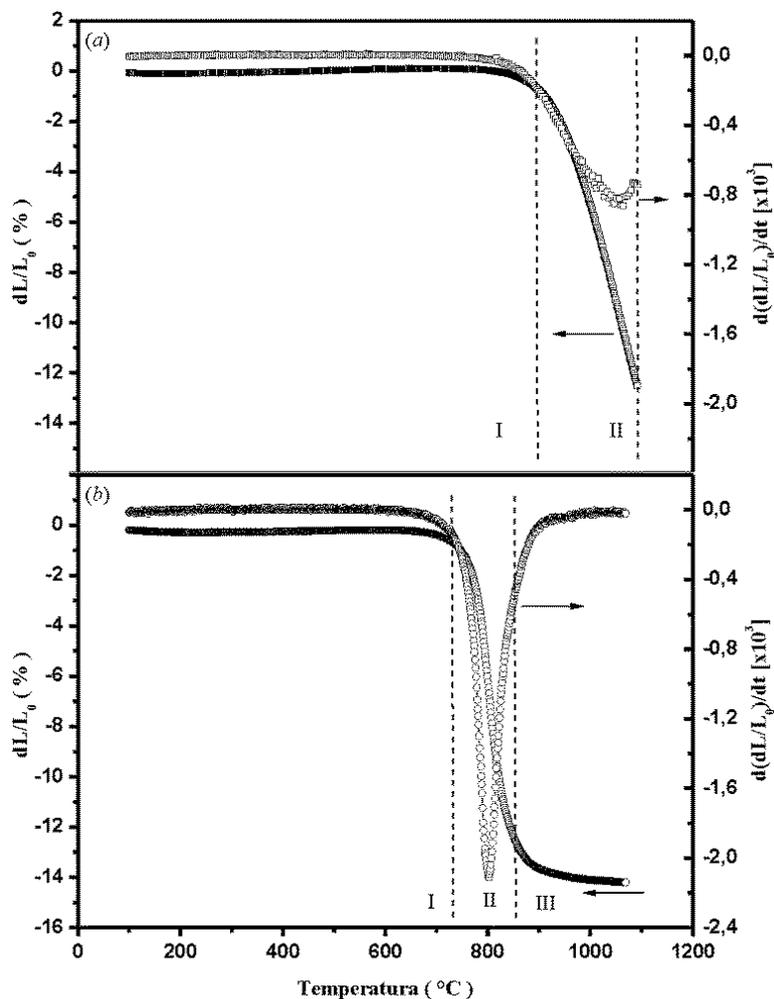
4.2 – Sinterização por diferentes técnicas: Caracterização estrutural e microestrutural.

4.2.1 – Sinterização convencional.

Após a obtenção dos pós de PFN e PFW micrométricos e nanométricos, realizou-se um estudo de sinterização por diferentes técnicas, visando densificação e mínimo crescimento de grãos. Primeiramente foram feitas medidas de dilatometria em amostras compactadas “a verde” a partir dos pós de PFN com diferentes granulometrias, a fim de se determinar os estágios de sinterização e os respectivos mecanismos atuantes. As curvas de retração linear para as amostras de PFN compactadas “a verde” e suas respectivas derivadas em função da temperatura são apresentadas na Figura 22, onde as regiões I, II e III determinam os intervalos de temperatura correspondentes aos estágios pré-inicial e inicial, intermediário e final de sinterização, respectivamente. De acordo com o reportado durante a revisão bibliográfica nas seções mecanismos de sinterização

e estágios de sinterização, os estágios pré-inicial e inicial de sinterização (região I) correspondem ao rearranjo das partículas e formação dos pescoços através dos mecanismos de transporte superficiais com uma retração linear não excedendo 3 %. Desta forma, conforme Figura 22(a,b), a região I corresponde a temperaturas inferiores a 900 °C e 725 °C para os pós de PFN com granulometria micrométrica e nanométrica, respectivamente, onde predominam mecanismos de difusão superficial e evaporação-condensação em menor participação. Por outro lado, o estágio intermediário de sinterização (região II) é caracterizado por ser o que apresenta uma significativa retração e densificação, correspondendo a temperaturas abaixo, ou no entorno, da temperatura de máxima taxa de retração do material, as quais ocorrem em aproximadamente 1050 °C e 800 °C para as amostras obtidas a partir dos pós de PFN micrométrico e nanométrico, respectivamente. Este estágio de sinterização é caracterizado pela atuação dos mecanismos de transporte superficial e volumétrico simultaneamente. Contudo, o mecanismo de difusão por contorno de grão predomina perante os demais mecanismos neste intervalo de temperatura devido sua energia de ativação intermediária, enquanto que difusões volumétricas e superficiais cooperam com o fluxo de massa e alisamento da superfície das partículas. O estágio final de sinterização (região III), o qual corresponde a um crescimento excessivo de grãos não foi observado no intervalo de temperaturas analisado durante o ensaio dilatométrico a partir do pó micrométrico, contudo características do estágio final de sinterização são observadas para temperaturas acima de 850 °C no ensaio a partir do pó nanométrico (Figura 22b). Vale ressaltar que a diferença de temperatura referente aos estágios e mecanismos de sinterização a partir dos pós de PFN com diferentes granulometrias, está associada diretamente à área superficial do pó, de modo que, quanto menor o tamanho de partículas do pó maior a área superficial e, conseqüentemente, maior a força motriz para que ocorra a densificação [11]. Isto justifica a diminuição da temperatura de ativação dos mecanismos de sinterização e da temperatura de máxima retração para a amostra a partir do pó de PFN nanométrico em relação à amostra decorrente do pó micrométrico.

Figura 22: Curvas de dilatometria a partir dos pós de PFN com granulometria: (a) micrométrica; (b) nanométrica. As linhas pontilhadas delimitam a região de temperatura estimada para os estágios: pré-inicial e inicial (região I); intermediário (região II); e final de sinterização (região III).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Com base nos estágios de sinterização acima determinados, pela técnica de dilatometria, vários testes de sinterização convencional foram realizados visando à obtenção de amostras com alta densidade, com inibição do crescimento de grão, o que normalmente ocorre acima da temperatura de máxima contração. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2. Vale ressaltar que todos os ensaios foram realizados com taxas de aquecimento/resfriamento de 5 e 2 °C/min, respectivamente. Observa-se que para a amostra sinterizada convencionalmente a partir do pó com granulometria micrométrica (CS_1000-5h), foi escolhida a temperatura de 1000 °C, a qual corresponde ao estágio intermediário de sinterização, com 5 horas de patamar. Essas condições permitiram a obtenção de amostras com densidades relativas superiores a 98 %. Contudo, o longo tempo de patamar necessário para uma satisfatória densificação, a

uma temperatura próxima ao estágio final de sinterização, resultou no crescimento de grãos. Como reportado anteriormente, durante o estágio intermediário de sinterização o mecanismo de difusão por contorno de grão predomina perante os mecanismos de difusão superficial e volumétrica, mas o longo tempo de patamar permite uma maior mobilidade dos contornos de grãos devido à difusão superficial resultando no crescimento de grãos observado. Maiores temperaturas e/ou tempos de patamar resultaram na diminuição da densidade nas amostras. Esta diminuição na densidade se justifica pela alta temperatura de sinterização e longo tempo de patamar e a consequente volatilização de PbO.

Por outro lado, para uma densificação satisfatória as amostras preparadas a partir do pó de PFN nanométrico precisaram ser sinterizadas a temperaturas superiores à de máxima contração, equivalentes ao estágio final de sinterização, o qual é prejudicial com relação à inibição do crescimento de grão. A amostra CS_900-2h sinterizada a partir do pó nanométrico a 900 °C apresenta uma maior densificação perante as amostras sinterizadas a 850 °C, contudo resultou em um excessivo crescimento de grãos embora tenha sido utilizado 2 horas de patamar. Ambas as amostras sinterizadas a 850 °C apresentam densidades relativas em torno de 95 %. A diferença consiste no tempo de patamar que variou de 2 para 5 horas, resultando em um maior crescimento de grãos.

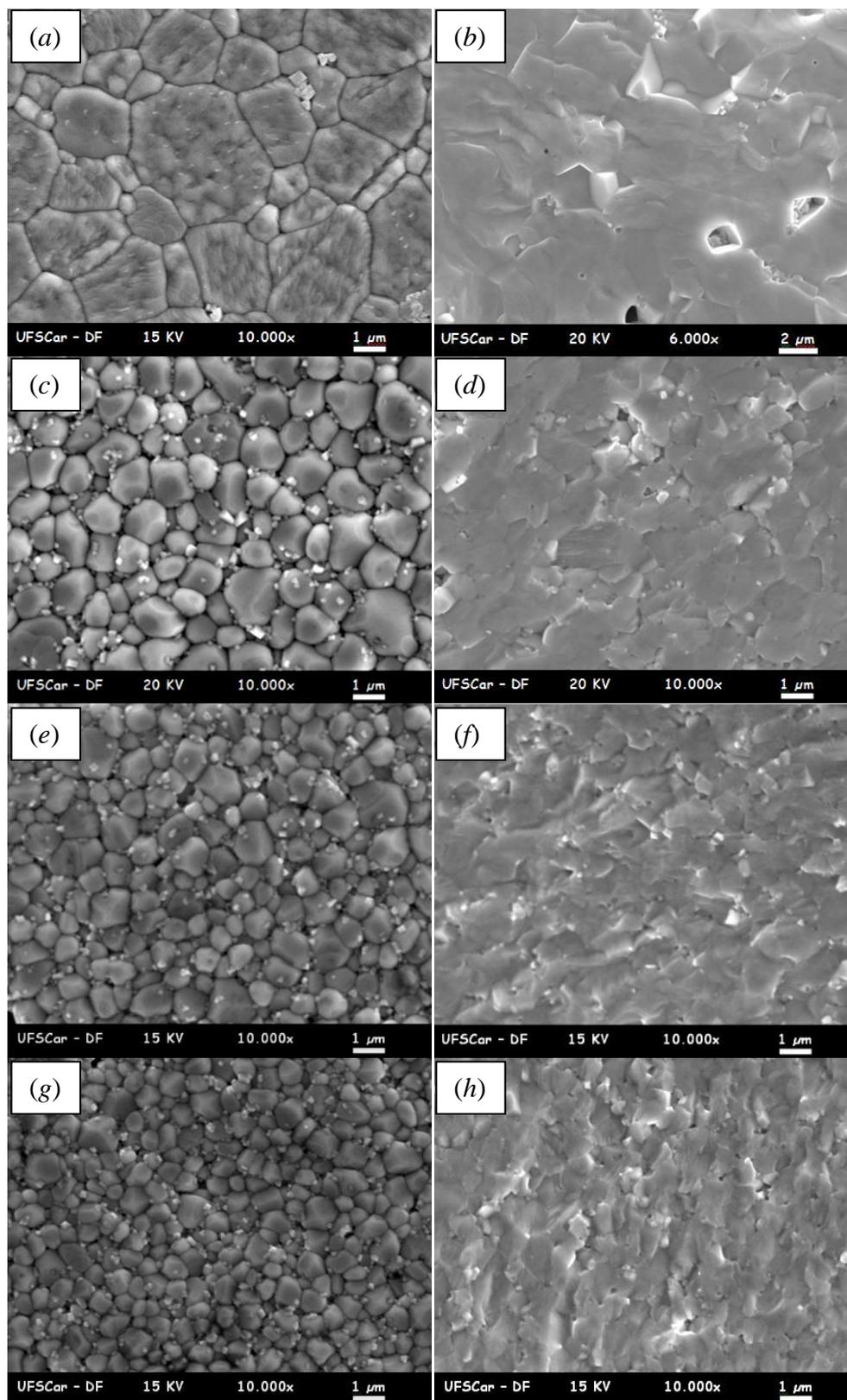
Tabela 2: Parâmetros envolvidos durante a sinterização convencional a partir dos pós de PFN com diferentes granulometrias; Estágios de sinterização; Densidade relativa e Tamanho médio de grão.

Amostra	Parâmetros de sinterização	Estágio de sinterização	Densidade relativa (%)	Tamanho médio de grão (µm)
A partir do pó micrométrico (~ 1,5 µm)				
CS_1000-5h	1000°C/5h	Intermediário	98,3	4,4
A partir do pó nanométrico (~ 100 nm)				
CS_900-2h	900°C/2h	Final	97,3	1,5
CS_850-5h	850°C/5h	Final	95	1,1
CS_850-2h	850°C/2h	Final	95	0,85

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com relação aos tamanhos médios de grão das amostras sinterizadas convencionalmente, apresentados na Tabela 2, os mesmos foram obtidos utilizando o método de intercepto diretamente sobre as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 23 apresenta as micrografias de superfície e fratura das amostras de PFN após a sinterização convencional a partir dos pós com diferentes granulometrias. A amostra CS_1000-5h apresenta um tamanho médio de grão de aproximadamente 4,40 μm (Figura 23a), superior a 2 vezes o obtido através da análise granulométrica (2 μm). Com relação às amostras sinterizada a partir do pó de PFN nanométrico, fica evidente o crescimento de grão pelo método de sinterização convencional, de modo que a amostra CS-900-2h apresentou um tamanho médio de grão de aproximadamente 1,50 μm (Figura 23c), enquanto que as amostras CS_850-5h e CS-850-2h, tamanhos médios de 1,10 μm e 0,85 μm , respectivamente (Figura 23e e 20f). Considerando o tamanho médio de partículas obtido através da análise granulométrica para o pó de PFN nanométrico (~ 100 nm) este crescimento de grãos variou de aproximadamente 8 a 15 vezes e se justifica pelas temperaturas de sinterização corresponderem ao estágio final de sinterização, o qual resulta na ativação e predominância de mecanismos de transporte superficiais ativados termicamente, responsáveis pelo fluxo de massa nos contornos de grãos, tais como difusão superficial e difusão volumétrica com início e fim nas superfícies dos grãos. Além disso, vale resaltar que quanto menor o tamanho de partículas do material maior a probabilidade de atuação/predominância do mecanismo de difusão superficial, resultando em uma maior mobilidade dos contornos de grãos e, conseqüentemente, crescimento de grão. Estes resultados justificam porque todas as amostras de PFN apresentarem fraturas do tipo transgranular conforme se observa nas micrografias da Figura 23(b, d, f, h).

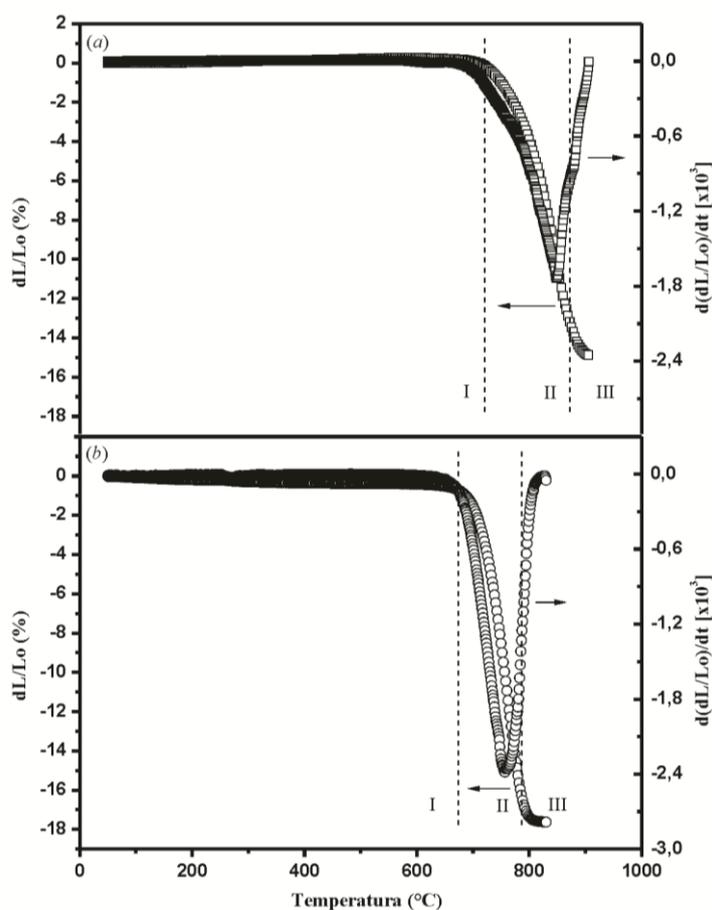
Figura 23: Micrografias das amostras de PFN após sinterização convencional: CS_1000-5h a partir de pós micrométricos a 1000°C/5h em superfície (a) e fratura (b); CS-900-2h a partir de pós nanométricos a 900°C/2h em superfície (c) e fratura (d); CS-850-5h a 850°C/5h em superfície (e) e fratura (f); CS-850-2h a 850°C/2h em superfície (g) e fratura (h).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Com relação à obtenção das amostras sinterizadas convencionalmente a partir do pó de PFW com diferentes granulometrias, foi adotado o mesmo procedimento utilizado para o pó de PFN. Inicialmente realizou-se uma análise dilatométrica de amostras compactadas “a verde” a partir dos pós micrométrico e nanométrico, conforme Figura 24. Observa-se que a região I, correspondente aos estágios pré-inicial e inicial de sinterização ocorrem a temperaturas inferiores a 720 °C e 670 °C a partir dos pós de PFW com granulometria micrométrica e nanométrica, respectivamente. O estágio intermediário de sinterização (região II) ocorre a temperaturas inferiores e, no entorno, da temperatura de máxima retração do material, a qual corresponde a 750 °C para a amostra a partir do pó de PFW nanométrico, 100 °C abaixo da temperatura de máxima contração para a amostra decorrente do pó de PFW micrométrico. Características do estágio final de sinterização são observadas acima de 880 °C e 780 °C a partir dos pós de PFW micrométrico e nanométrico, respectivamente.

Figura 24: Curvas de dilatometria a partir dos pós de PFW com granulometria: (a) micrométrica; (b) nanométrica. As linhas pontilhadas delimitam a região de temperatura estimada para os estágios: pré-inicial e inicial (região I); intermediário (região II); e final de sinterização (região III).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Com base nos estágios de sinterização acima determinados, pela técnica de dilatométrica, testes de sinterização convencional foram realizados visando à obtenção de amostras com alta densidade e mínimo crescimento de grão, sendo escolhidas as temperaturas de sinterização de 830 °C e 740 °C para as amostras a partir dos pós de PFW micrométrico (CS-830-5h) e nanométrico (CS-740-5h), respectivamente. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3. Note que a sinterização a partir dos pós de PFW com diferentes granulometrias foi possível no estágio intermediário de sinterização, resultando em amostras com menor crescimento de grãos e altos valores de densidade relativa (em torno 97 %), ao contrário do observado para as amostras a partir do pó de PFN nanométrico. Considerando que os estágios e mecanismos de sinterização são governados por processos difusivos, os quais são ativados termicamente, a diferença observada entre os pós de PFN e PFW com granulometrias similares sugere que os processos difusivos durante a sinterização a partir do pó de PFN precisaram de uma maior energia de ativação quando comparada as amostras sinterizadas a partir do pó de PFW. Consequentemente, as amostras a partir do pó de PFN foram sinterizadas a maiores temperaturas, entre os estágios intermediário/final de sinterização, o que resultou em um maior crescimento de grão frente ao PFW.

Tabela 3: Parâmetros envolvidos durante a sinterização convencional a partir dos pós de PFW com diferentes granulometrias; Estágios de sinterização; Densidade relativa e Tamanho médio de grão.

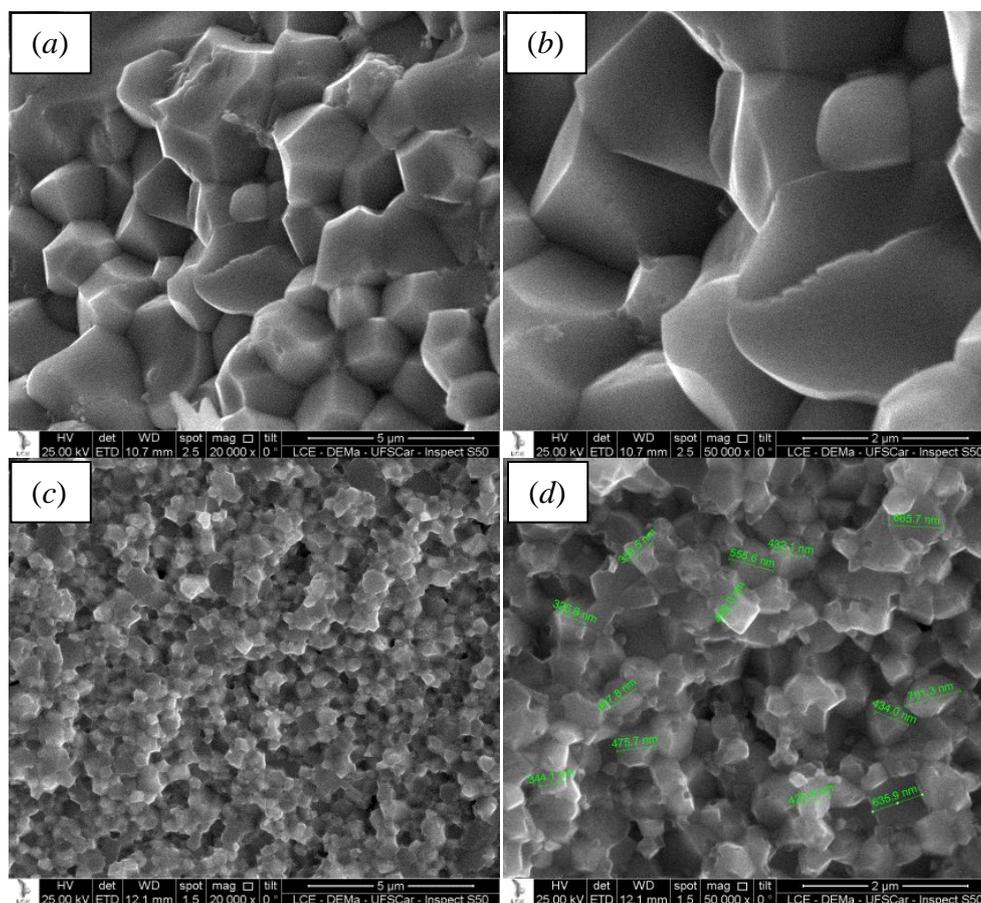
Amostra	Parâmetros de sinterização	Estágio de sinterização	Densidade relativa (%)	Tamanho médio de grão (µm)
A partir do pó micrométrico (~ 1,5 µm)				
CS_830-5h	830°C/5h	Intermediário	96,6	3,1
A partir do pó nanométrico (~ 150 nm)				
CS_740-5h	740°C/5h	Intermediário	97,5	0,5

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os tamanhos médios de grãos apresentados na Tabela 3, referentes às amostras de PFW sinterizadas convencionalmente a partir dos pós com diferentes granulometrias, foram obtidos através das micrografias de fratura com diferentes aumentos, conforme Figura 25. A amostra CS_830-5h apresenta um tamanho médio de grão de aproximadamente 3,10 µm (Figura 25a e 25b). Por outro lado, a amostra CS_740-5h apresenta um tamanho médio de grão próximo de 500 nm (Figura 25c e 25d). Deste

modo, considerando o tamanho médio de partículas obtido através da análise granulométrica (~ 150 nm), a amostra CS_740-5h apresentou um crescimento de grãos de aproximadamente 3 vezes, bem abaixo do observado para as amostras sinterizadas a partir dos pós de PFN nanométricos, as quais variaram entre 8 e 15 vezes. Com relação ao tipo de fratura observada, note que as amostras de PFW apresentam fraturas do tipo intergranular ou contrário das amostras de PFN que possuem fraturas transgranular. Fraturas intergranulares ocorrem ao longo do contorno de grão indicando que as forças de coesão que mantêm ligados os átomos superficiais de cada partícula em contato formando os pescoços, não foram totalmente efetivas. Isto pode ocorrer devido a menor mobilidade dos contornos de grão e, conseqüentemente, menor fluxo de massa nesta região durante o estágio intermediário de sinterização. Por outro lado, a presença de uma fase espúria rica em chumbo, por exemplo, pode resultar na precipitação de PbO nos contornos de grãos, causando o mesmo efeito.

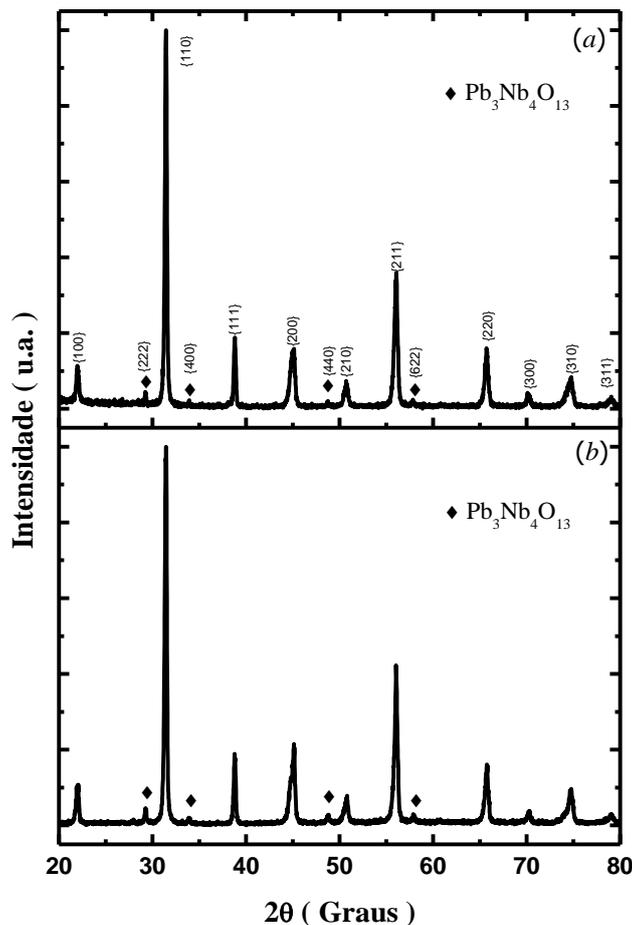
Figura 25: Micrografias de fratura com diferentes ampliações das amostras de PFW sinterizadas convencionalmente a partir do pó: micrométrico (*a, b*) CS_830-5h a 830°C/5h; nanométrico (*c, d*) CS_740-5h a 740°C/5h.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Após a obtenção de amostras pelo método de sinterização convencional, com altos valores de densidade relativa, realizou-se uma análise por difração de raios-X (DRX) para verificar se houve alguma mudança estrutural decorrente do processo de sinterização. A Figura 26 apresenta os padrões de difração para as amostras de PFN sinterizadas convencionalmente. Observam-se em todas as amostras de PFN preparadas a partir de pós com diferentes granulometrias perfis de difração de raios-X similares aos obtidos para o pó de PFN após calcinação e moagem (apresentados na Figura 20), com a presença da fase perovskita PFN majoritária (comparação a partir da ficha padrão do JCPDS # 32-0522, com simetria cúbica, grupo espacial Pm3m) e baixa porcentagem da fase pirocloro $Pb_3Nb_4O_{13}$ (ficha padrão do JCPDS # 25-0443, com simetria cúbica, grupo espacial Fd3m) em torno de 2 %. Este resultado é consequência do processo de calcinação do pó de PFN, onde não foi possível a obtenção de 100 % da fase perovskita. Vale ressaltar que na Figura 26 são apresentados somente os padrões de difração da amostra CS_1000-5h (Figura 26a) e o padrão referente à amostra CS_900-2h a partir do pó nanométrico (Figura 26b), por apresentarem maiores densidades relativas. As amostras sinterizadas a partir do pó de PFN nanométrico a 850 °C apresentaram padrões de difração similares.

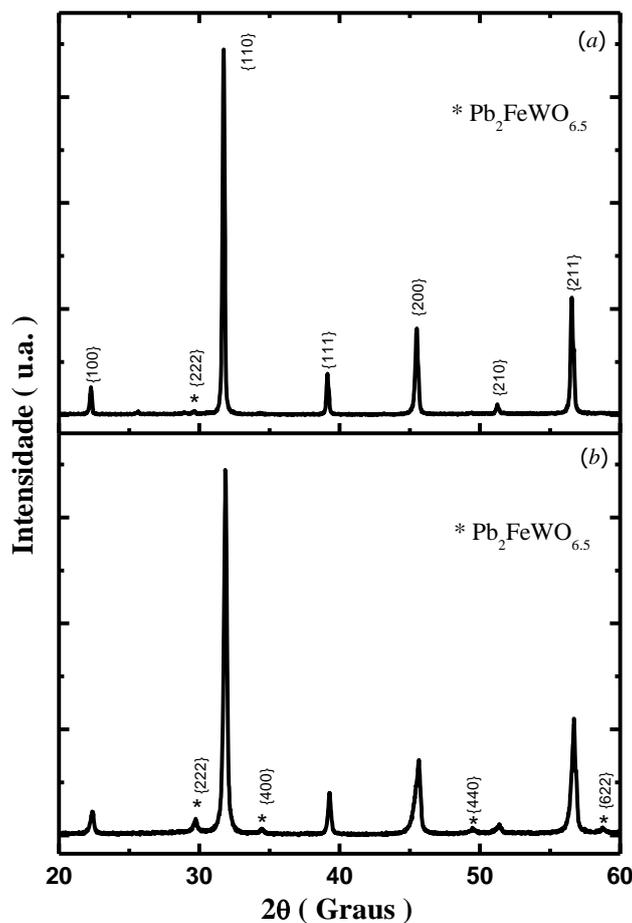
Figura 26: Perfis de difração de raios-X das amostras de PFN sinterizadas convencionalmente a partir do pó: (a) micrométrico, CS_1000-5h; (b) nanométrico, CS_900-2h.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 27 apresenta os perfis de difração de raios-X para as amostras de PFW preparadas pela técnica de sinterização convencional. Observa-se que a amostra CS_830-5h (Figura 27a) possui fase majoritária perovskita PFW (comparação a partir da ficha padrão do JCPDS # 40-0374) com uma baixíssima concentração da fase pirocloro $\text{Pb}_2\text{FeWO}_{6.5}$ ($< 1\%$), identificado a partir do pico de maior intensidade {222} (ficha padrão do JCPDS # 42-0396). Por outro lado, a amostra CS_740-5h sinterizada a partir do pó de PFW nanométrico (Figura 27b) apresenta além da fase perovskita PFW majoritária uma maior concentração da fase pirocloro $\text{Pb}_2\text{FeWO}_{6.5}$ em relação à amostra sinterizada a partir do pó micrométrico, variando de 5 % a 8 %. Estes resultados se justificam devido à maior temperatura de sinterização e tempo de patamar da amostra CS_830-5h em relação ao processo de calcinação do pó de PFW a $750\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas.

Figura 27: Perfis de difração de raios-X das amostras de PFW sinterizadas convencionalmente a partir do pó: (a) micrométrico, CS_830-5h; (b) nanométrico, CS_740-5h.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Em resumo, de acordo com os resultados apresentados anteriormente, o processo de sinterização convencional a partir dos pós de PFN micrométrico e nanométrico tiveram que ser realizados a temperaturas correspondentes aos estágios intermediário/final de sinterização, somada aos longos tempos de patamar, resultaram em um maior crescimento de grão frente às amostras sinterizadas a partir dos pós de PFW com diferentes granulometrias, em temperaturas correspondentes ao estágio intermediário de sinterização. De qualquer forma, altas temperaturas e longos tempos de patamar permitiram uma maior atuação de mecanismos de transporte superficiais, tais como difusão superficial e evaporação-condensação, os quais promovem o crescimento de grãos. Por outro lado, através de análises dos padrões de difração de raios-X não se observou alterações estruturais significativas em relação ao processo de calcinação e moagem dos pós.

4.2.2 – Sinterização Rápida (“Fast Sintering”).

A técnica de sinterização rápida (“fast sintering”) se destaca pelas altas taxas de aquecimento utilizadas, tornando possível a passagem rápida por mecanismos de transportes superficiais, não densificantes, tais como difusão superficial e evaporação-condensação, de modo que mecanismos de transporte volumétrico responsáveis pela retração e densificação, tais como difusão por contorno de grão e difusão volumétrica, passam a ser dominantes durante o aquecimento. Desta forma, este método de sinterização é um candidato para a obtenção de amostras nanoestruturadas, visto que permite altas taxas de densificação durante o aquecimento, tornando possível a sinterização em menores tempos e/ou temperaturas. Diante destas características em potencial, realizaram-se testes de sinterização em amostras de PFN e PFW para ambas as granulometrias com base nos ensaios dilatométricos comentados anteriormente, utilizando-se como padrão a taxa de aquecimento/resfriamento de 200 e 100 °C/min, respectivamente, para todas as amostras preparadas por este método. Além disso, inicialmente optou-se pela utilização da mesma temperatura durante o processo de sinterização convencional, alterando o tempo de patamar para 1 hora. Os resultados obtidos a partir do pó de PFN são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros envolvidos durante a sinterização rápida “fast sintering” a partir dos pós de PFN com diferentes granulometrias; Estágios de sinterização; Densidade relativa e Tamanho médio de grão.

Amostra	Parâmetros de sinterização	Estágio de sinterização	Densidade relativa (%)	Tamanho médio de grão (µm)
A partir do pó micrométrico (~ 1,5 µm)				
FS_1000-1h	1000°C/1h	Intermediário	98,7	1,6
A partir do pó nanométrico (~ 100 nm)				
FS_900-1h	900°C/1h	Final	96,5	1,0
FS_900-10min	900°C/10min	Final	94,5	0,72
FS_900	900°C/sem patamar	Final	< 80	0,51
FS_1000	1000°C/sem patamar	Final	97	0,76
TSS_790-770	800°C/5min + 770°C/20h	Intermediário	90	0,25

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se que a amostra FS_1000-1h sinterizada a partir do pó de PFN micrométrico resultou em alta densificação (~ 98,7 %) e, conforme Figura 28a, mínimo

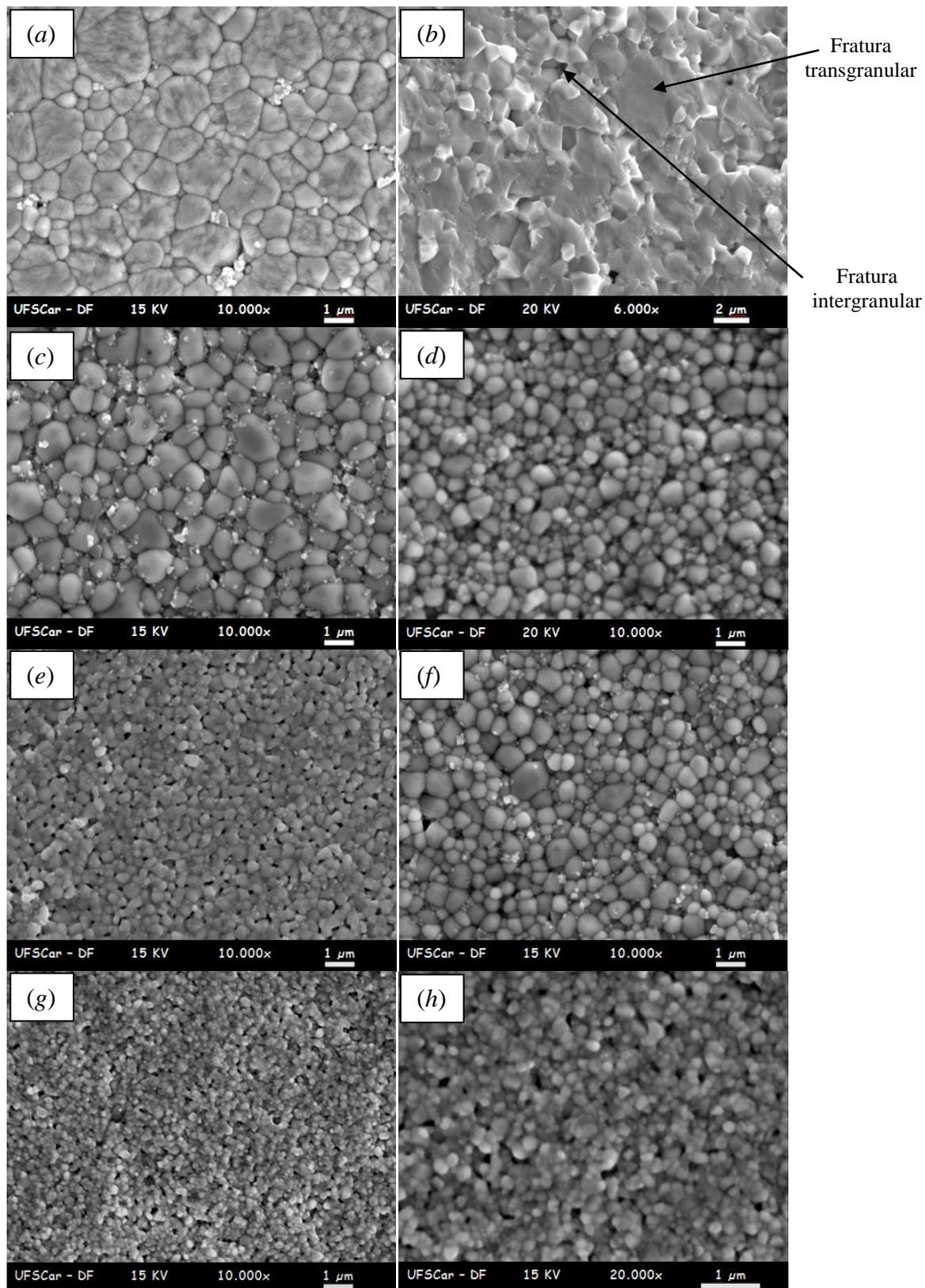
crescimento de grão ($\sim 1,60 \mu\text{m}$), quando comparada com a amostra CS_1000-5h obtida pelo método de sinterização convencional ($\sim 4,40 \mu\text{m}$). Este resultado é motivador, pois comprova a eficiência da utilização das altas taxas de aquecimento quando a densificação é desejada, uma vez que para a amostra CS_1000-5h foram necessárias 5 horas de patamar para a densificação. Além disso, permite um menor crescimento de grão devido o menor tempo de atuação dos mecanismos de transporte superficial, os quais são responsáveis pela maior mobilidade dos contornos de grãos e fluxo de massa nesta região. Consequentemente, a fratura da amostra FS_1000-1h (Figura 28b) possui características tanto transgranular quanto intergranular. Isto se justifica pela distribuição granulométrica não uniforme a partir do pó micrométrico, de modo que em algumas regiões da amostra alguns grãos maiores tendem a crescer, diminuindo ou até mesmo suprimindo outros consideravelmente menores.

Visando a obtenção de amostras de PFN nanoestruturadas utilizando a técnica de sinterização “fast sintering”, realizaram-se vários testes, conforme Tabela 4, nos quais se analisou o grau de densificação e o crescimento de grãos. A amostras FS_900-1h sinterizada a partir do pó de PFN nanométrico resultou em uma densidade relativa de 96,5 % e um tamanho médio de grão próximo de $1 \mu\text{m}$, conforme Figura 28c. Este resultado comprova a eficiência na densificação frente o procedimento convencional (em relação ao tempo de patamar). Contudo devido à alta temperatura, a qual corresponde ao estágio final de sinterização, novamente observou-se um considerável crescimento de grão. Através da amostra FS_900-10min foi possível um tamanho médio de grão de aproximadamente $0,72 \mu\text{m}$, conforme Figura 28d, apesar da menor densidade relativa ($\sim 94,5 \%$). Outros testes de sinterização foram realizados nas temperaturas de $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (FS_900) e $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (FS_1000), ambos sem patamar. Tais testes resultaram em amostras com um menor crescimento de grão ($0,51 \mu\text{m}$ e $0,76 \mu\text{m}$, conforme Figura 28e e Figura 28f, respectivamente). Entretanto, a amostra FS_900 resultou em uma densidade relativa inferior a 80 %, enquanto que a amostra FS_1000, apesar de uma densidade relativa de aproximadamente 97 %, apresentou inúmeras trincas, além de uma microestrutura não homogênea, provavelmente devido às altas taxas de aquecimento utilizadas e a ausência do tempo de patamar. Vale ressaltar que ambas as trincas e a microestrutura não homogênea obtida na amostra FS_1000 não são visíveis na Figura 28f devido ao aumento utilizado. De qualquer forma, diante dos resultados obtidos, testes de sinterização a temperaturas menores não foram realizados devido à necessidade de amostras com altas densidades e, principalmente pelo crescimento de

grão observado, variando de aproximadamente 5 a 10 vezes em relação ao tamanho médio de partículas obtido através da análise granulométrica para o pó de PFN nanométrico (~ 100 nm). Desta forma, os tamanhos médios de grão obtidos para as amostras de PFN a partir do pó nanométrico ficaram aquém do desejado, devido às altas temperaturas de sinterização necessárias para a densificação, as quais corresponderam ao estágio final de sinterização. Confrontando os resultados obtidos com os encontrados na literatura [22,23,83] observa-se que a técnica de sinterização rápida “fast sintering” se aplica muito bem quando a densificação a partir de pós micrométricos é desejada, com resultados de acordo com o obtido a partir do pó de PFN micrométrico. Contudo, não foram encontrados resultados referentes à inibição do crescimento de grãos.

Um método alternativo é o denominado “two-step sintering” [24] que consiste na obtenção de densidades acima de 70 % durante o estágio de aquecimento e primeiro patamar. Após esta etapa, a amostra é resfriada a um segundo patamar, numa temperatura menor, com o objetivo de inibir o crescimento de grão, enquanto a densificação é alcançada. De acordo com este protocolo, em testes realizados a partir do pó de PFN nanométrico, o melhor resultado obtido corresponde à amostra TSS_790-770 com um tamanho médio de grão de aproximadamente 250 nm (Figura 28g e 28h), porém com uma densidade relativa em torno de 90 %. Nos demais testes não foi possível uma densificação satisfatória ou foram observados crescimento de grão após o primeiro estágio quando maiores temperaturas foram utilizadas.

Figura 28: Micrografias das amostras de PFN após sinterização rápida “fast sintering” a partir de pós: micrométricos, FS_1000-1h em (a) superfície e (b) fratura; nanométricos, em superfície (c) FS_900-1h; (d) FS_900-10min; (e) FS_900; (f) FS_1000; (g,h)TSS_790-770 em diferentes aumentos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Testes de sinterização através da técnica “fast sintering” também foram realizados a partir dos pós de PFW para ambas as granulometrias. Os resultados são apresentados na Tabela 5. A amostra FS_830-1h sinterizada a partir do pó de PFW micrométrico resultou em baixa densificação (~ 90 %) e um crescimento de grão (~ 3 μm) similar ao observado através da sinterização convencional, conforme Figura 29a. A amostra FS_870-10min, resultou em uma densidade relativa de 92,6 % e tamanho médio de grão em torno de 1,5 μm (Figura 29b). Por outro lado, a amostra FS_900-10min fundiu devido à alta temperatura somada à taxa de aquecimento utilizada (200 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Possivelmente um ensaio na temperatura de 870 $^{\circ}\text{C}$ por 1 hora de patamar seria suficiente para a obtenção de uma amostra com uma densificação satisfatória, mas tais condições resultariam em um crescimento de grão excessivo devido à temperatura correspondente ao estágio final de sinterização.

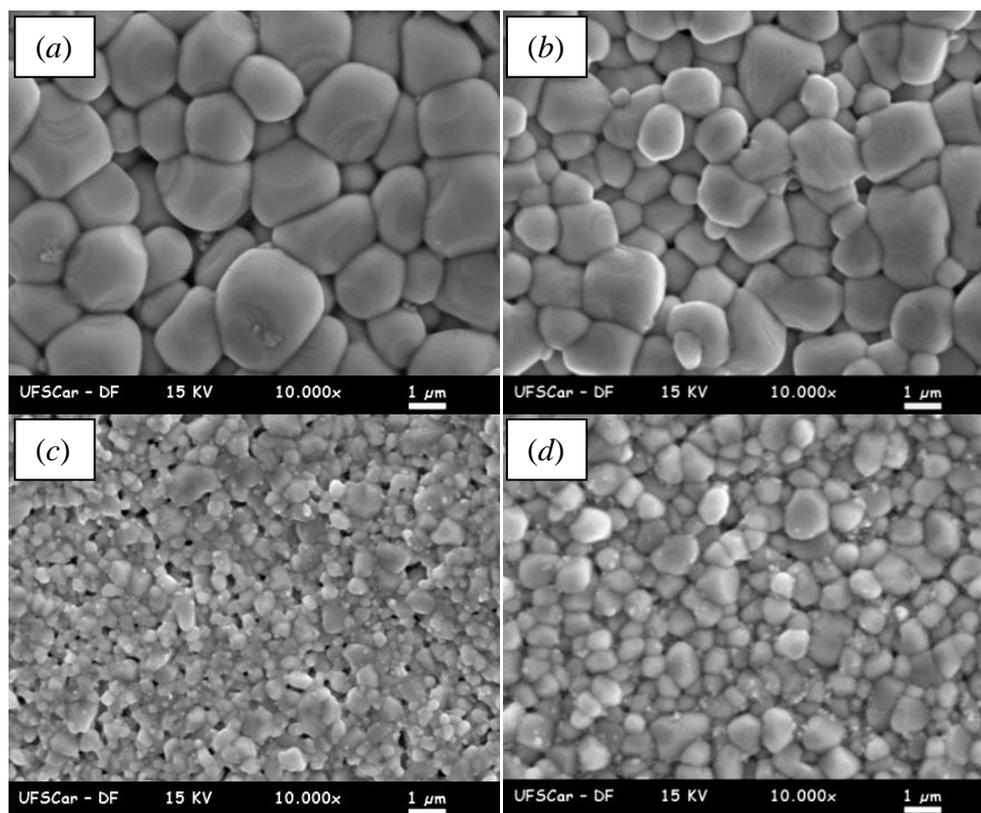
Testes de sinterização a partir do pó de PFW nanométrico também apresentaram dificuldades em relação à densificação, assim como para o pó de PFW micrométrico comentado anteriormente. Conforme Tabela 5, a amostra FS_740-1h resultou em uma baixa densificação, inferior a 85 % e, tamanho médio de grão similar ao obtido através do procedimento convencional, em torno de 500 nm (Figura 29c). A amostra FS_800-10min apresentou uma maior densidade relativa (94,5 %). Contudo, devido à temperatura de sinterização correspondente ao estágio final de sinterização, um crescimento de grão excessivo (~ 0,9 μm), conforme Figura 29d. Apesar destes resultados não serem significativos quanto à busca por uma cerâmica nanoestruturada, os mesmos são interessantes, pois demonstram que para amostras sinterizadas a partir de pós de PFW nanométricos, na temperatura de 740 $^{\circ}\text{C}$ correspondente ao estágio intermediário de sinterização, os mecanismos responsáveis pelo crescimento de grão não predominam, até por que, a amostra CS_740-5h apresenta o mesmo tamanho médio de grão que a amostra FS_740-1h. A diferença consiste basicamente na atuação dos mecanismos de transporte volumétrico responsáveis pela densificação do material, os quais foram mais efetivos devido o maior tempo de atuação durante o procedimento convencional. Por outro lado, na temperatura de 800 $^{\circ}\text{C}$ (estágio final de sinterização), os mecanismos responsáveis pela migração do contorno de grão predominam perante os demais, resultando no crescimento excessivo de grão. Provavelmente um ensaio na temperatura de 780 $^{\circ}\text{C}$ por 10 minutos de patamar seria suficiente para a obtenção de uma amostra com uma densificação satisfatória. Contudo, tais condições resultariam em um crescimento de grão não desejado.

Tabela 5: Parâmetros envolvidos durante a sinterização rápida “fast sintering” a partir dos pós de PFW com diferentes granulometrias; Estágios de sinterização; Densidade relativa e Tamanho médio de grão.

Amostra	Parâmetros de sinterização	Estágio de sinterização	Densidade relativa (%)	Tamanho médio de grão (μm)
A partir do pó micrométrico ($\sim 1,5 \mu\text{m}$)				
FS_830-1h	830°C/1h	Intermediário	90	2,9
FS_870-10min	870°C/10min	Final	92,6	1,5
FS_900-10min	900°C/10min	Final	A amostra fundiu	
A partir do pó nanométrico ($\sim 150 \text{ nm}$)				
FS_740-1h	740°C/1h	Intermediário	< 85	0,5
FS_800-10min	800°C/10min	Final	94,5	0,9

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 29: Micrografias das amostras de PFW após sinterização rápida “fast sintering” a partir de pós: micrométricos, (a) FS_830-1h; (b) 870_10min; nanométricos, (c) FS_740-1h; (d) FS_800-10min.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Em resumo, os resultados apresentados anteriormente dão indícios de como os mecanismos de densificação e de crescimento de grão estão relacionados e próximos, além de mostrar o grau de complexidade voltado à obtenção de amostras densas

nanoestruturadas independentemente do material utilizado. Fica evidente que a partir de pós nanométricos, somente altas taxas de aquecimento não são suficientes para garantir uma densificação satisfatória e, ainda, inibir o crescimento de grãos. Através da técnica de sinterização rápida “fast sintering” é possível à obtenção de amostras com altas densidades, porém para que isto ocorra, o processo tem que ser realizado a temperaturas relativamente altas (estágio final de sinterização), resultando no crescimento de grão. Através do método “two-step sintering” não foi possível uma densificação satisfatória ou foram observados crescimento de grão após o primeiro estágio quando maiores temperaturas foram utilizadas. Deste modo, fontes de energias adicionais devem ser oferecidas ao sistema, tornando possível a densificação a menores temperaturas, durante o estágio intermediário de sinterização. Exemplos de processos de sinterização onde forças adicionais auxiliam no processo de densificação a menores temperaturas incluem a utilização de corrente elétrica ou até mesmo o processo de sinterização assistida por pressão.

4.2.3 – “Spark Plasma Sintering”.

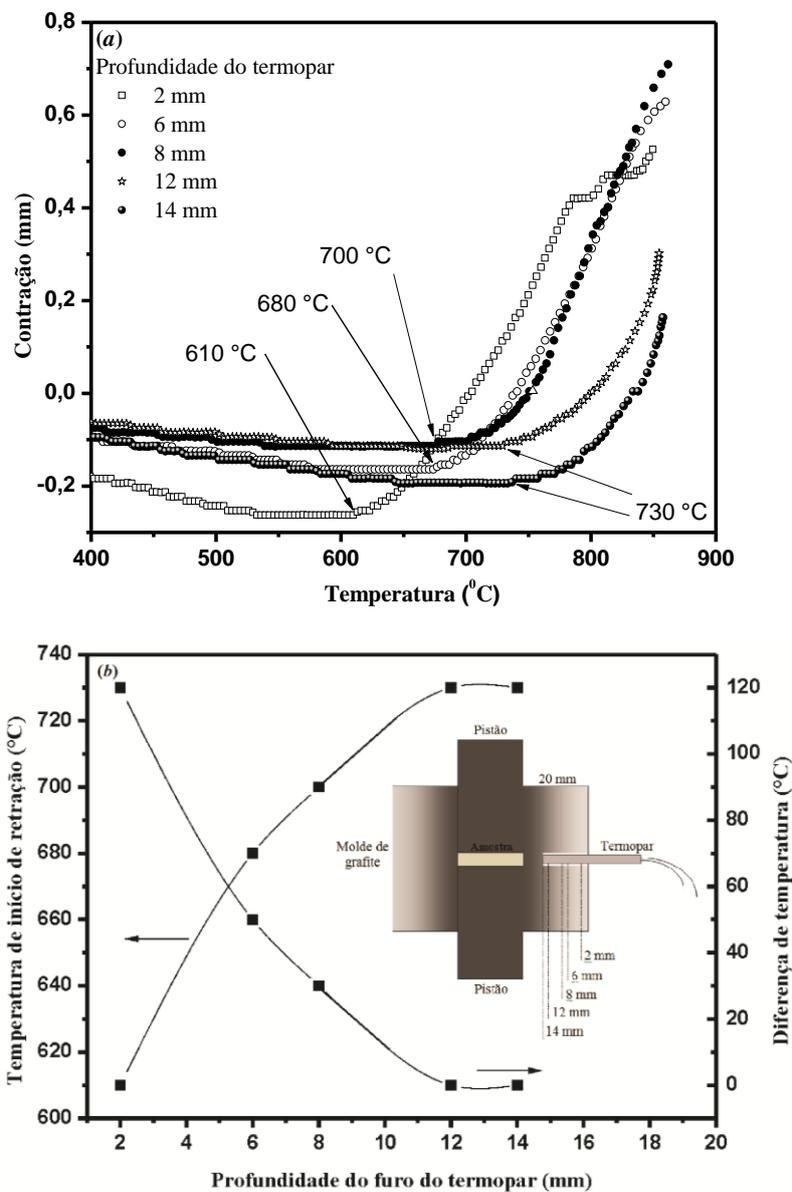
Diante da dificuldade encontrada na obtenção de amostras nanoestruturadas pelo método convencional e pela técnica “fast sintering” na densificação dos compactos de PFN e PFW, técnicas alternativas tornam-se necessárias no sentido de ativar os mecanismos de densificação a menores temperaturas para garantir densificação e inibir o crescimento de grão. Um método alternativo comumente utilizado consiste na sinterização assistida por pressão. Em geral, a aplicação da pressão mecânica aumenta o grau de densificação a menores temperaturas, pois promove um melhor empacotamento das partículas e auxilia na remoção de poros, além de melhorar os processos de difusão [40]. Além da pressão, outro meio de ativar o processo de sinterização envolve o uso de corrente elétrica. Desta forma, a técnica de sinterização “spark plasma sintering” (SPS) se destaca perante as demais técnicas, pois utiliza pulsos de corrente elétrica para um rápido aquecimento das amostras somada a aplicação simultânea de pressão. Diante destas características em potencial, a técnica de sinterização SPS foi utilizada visando à obtenção de amostras densas nanoestruturadas.

Primeiramente, testes de aquecimento a uma taxa de 150 °C por minuto foram realizados no sentido de medir a temperatura na amostra de forma criteriosa. Este

procedimento se justifica devido a um provável gradiente de temperatura entre a superfície externa do molde e a amostra durante a sinterização por SPS, conforme reportado na literatura [45,51]. Baseando-se no trabalho de Vanmeensel *et al* [55], aumentou-se gradativamente a profundidade do furo do termopar no interior de um molde, com 20 mm de diâmetro interno e parede, tendo como base as curvas de retração linear medidas instantaneamente durante o aquecimento de amostras de PFN a partir do pó micrométrico. Vale ressaltar que para a realização de cada ensaio, utilizaram-se as mesmas condições variando-se somente a profundidade do furo do termopar. Diante das curvas dilatométricas, o parâmetro escolhido como referência e comparação foi a temperatura a partir da qual se iniciou o processo de retração linear do material. A Figura 30a apresenta a temperatura correspondente ao início de contração da amostra em função da profundidade do termopar a partir da parede externa e temperatura. Além disso, na Figura 30b é apresentada a diferença de temperatura medida em função da profundidade do termopar (onde as linhas são apenas guias visuais) e uma representação esquemática da profundidade dos furos no molde de SPS.

Observa-se na Figura 30a que a temperatura correspondente ao início de contração do material aumenta gradativamente, assim como a profundidade do furo do termopar. Comparando a temperatura a partir da qual se iniciou o processo de retração linear do material a uma profundidade de 2 mm com a temperatura medida a uma profundidade de 14 mm, obteve-se um gradiente de temperatura de aproximadamente 120 °C (Figura 30b). Por outro lado, a uma profundidade inferior a 8 mm de distância da amostra, não se observou variações de temperatura. Diante dos resultados observados e assumindo que a utilização de moldes com diâmetros internos e paredes menores minimizam estes gradientes de temperatura, optou-se pela utilização de moldes de grafite de 10 mm de diâmetro interno e parede, com o furo do termopar a uma distância de 2 mm da amostra durante a realização das sinterizações por SPS, garantindo assim a medição de temperatura na superfície da amostra de forma criteriosa. Além disso, diante destes resultados pode-se assumir que quando altas temperaturas, acima de 1000 °C são necessárias para a conformação dos materiais através da técnica de sinterização SPS, a temperatura medida através do pirômetro na superfície externa do molde não será necessariamente a temperatura correspondente na amostra. Estes resultados estão de acordo com o reportado na literatura, apresentados durante a revisão bibliográfica na seção “spark plasma sintering” – influência da corrente DC.

Figura 30: (a) Temperatura correspondente ao início de contração em amostras de PFN a partir do pó micrométrico em função da profundidade do termopar a partir da superfície externa e temperatura; (b) Diferença de temperatura em função da profundidade do termopar no molde de SPS e representação esquemática da profundidade dos furos no molde de SPS.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Em relação à sinterização das amostras através da técnica SPS, a determinação dos parâmetros envolvidos foi possível a partir de testes de aquecimento em ambos os pós de PFN e PFW com diferentes granulometrias, a uma taxa de aproximadamente 150 °C por minuto, visando identificar às regiões de temperatura correspondentes aos estágios de sinterização, tendo como base as curvas de retração linear medidas instantaneamente durante o aquecimento por SPS. Diante das curvas dilatométricas, procurando inibir o crescimento de grãos, foram escolhidas temperaturas de sinterização

correspondentes ao estágio intermediário de sinterização, ou seja, próximo aos picos de máxima contração dos materiais, com tempos de patamares de 5 minutos. A alta taxa de aquecimento utilizada e a escolha por temperaturas correspondentes ao estágio intermediário de sinterização com curtos tempos de patamar têm como objetivo inibir a atuação do mecanismo de difusão superficial, o qual tem uma maior cinética com a diminuição do tamanho de partículas e/ou a altas temperaturas, prevalecendo à atuação de mecanismos densificantes, como difusão por contorno de grãos e difusão volumétrica. Além disso, utilizou-se o procedimento de aplicar 25 MPa à temperatura ambiente para promover um melhor empacotamento das partículas e, posteriormente, aumentar a pressão dos iniciais 25 MPa para 50 MPa a partir da temperatura onde se inicia o processo de retração linear do material a ser sinterizado, intensificando os processos de difusão e, conseqüentemente, melhorando a densificação do material. De acordo com Chaim *et al* [84], se a pressão aplicada for superior a resistência de escoamento das nanopartículas durante o aquecimento, o mecanismo de deformação plástica intensifica o processo de densificação no estágio intermediário de sinterização, onde a taxa de densificação é muito maior que a taxa de crescimento de grãos. De qualquer forma, este procedimento de aplicar inicialmente uma pressão uniaxial de 25 MPa, à temperatura ambiente, possibilitou a obtenção de amostras com densidades relativas a verde de aproximadamente 40 % e 50 % a partir de pós nanométrico e micrométrico, respectivamente. Estes resultados se justificam devido o pó nanométrico de ambos, PFN e PFW, possuírem uma distribuição granulométrica mais uniforme frente ao pó micrométrico, conforme observado através da análise granulométrica e por microscopia eletrônica de varredura, resultando em um menor fator de empacotamento. É importante ressaltar que para a realização do procedimento convencional, a densidade a verde em aproximadamente 50 % para ambos os pós de PFN e PFW com diferentes granulometrias se justifica devido à aplicação de uma alta pressão isostática de 25 Ton.

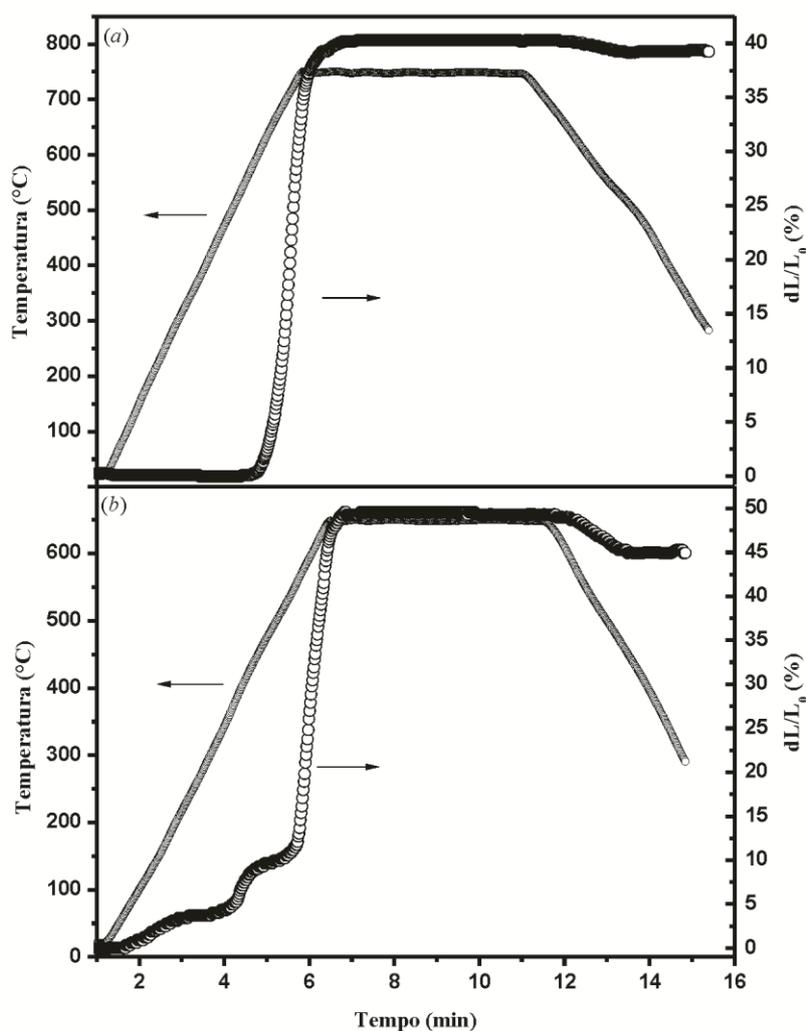
Testes de aquecimento e respectiva análise das curvas de retração foram feitos inicialmente a partir do pó de PFW devido os melhores resultados obtidos através da sinterização convencional (97,5 % de densidade relativa e tamanho médio de grão de aproximadamente 500 nm) em comparação aos obtidos para o pó de PFN (95 % de densidade relativa e tamanho médio de grão de aproximadamente 0,85 μm). Como exemplo, a partir da Figura 31 é possível uma análise das curvas de retração linear durante a sinterização por SPS dos pós de PFW micrométrico e nanométrico, nas temperaturas de 750 °C e 650 °C, respectivamente, correspondendo ao estágio

intermediário de sinterização. Nestas curvas observa-se que durante o aquecimento o material sofre uma forte contração, dando indícios de altas taxas de densificação independentemente da granulometria utilizada, não sendo necessárias maiores temperaturas e/ou longos tempos de patamar, os quais resultariam em um crescimento excessivo de grão. Contudo, observa-se que após o aquecimento da amostra sinterizada a partir do pó micrométrico (Figura 31a), o processo de contração do material continua a atuar no início do patamar de 5 minutos, ao contrário do observado para a amostra sinterizada a partir do pó nanométrico (Figura 31b), onde o processo de contração foi praticamente completo sugerindo uma maior densificação durante o aquecimento. Baseando-se em alguns trabalhos na literatura referentes ao papel da corrente durante a sinterização por SPS [40,43,46], este comportamento pode ser atribuído à maior área superficial da amostra a partir do pó nanométrico, a qual resulta em uma distribuição mais uniforme de carga sobre a superfície das partículas durante o início do aquecimento, antecipando o processo de descargas locais entre as partículas em contato com uma rápida formação dos pescoços, os quais posteriormente auxiliam no transporte de massa e, conseqüentemente, em uma maior densificação em comparação à amostra sinterizada a partir do pó micrométrico. De qualquer forma, tais condições resultaram em amostras com densidades relativas de aproximadamente 95,7 % para a amostra a partir do pó micrométrico (SPS_750-5min) e 97,5 % para a amostra a partir do pó nanométrico (SPS_650-5min), comprovando a eficiência da técnica de sinterização por SPS com relação à densificação dos materiais independentemente da granulometria utilizada, pois estas temperaturas correspondem a 80 e 90 °C abaixo da temperatura utilizada durante a sinterização convencional, além do tempo de patamar de 5 minutos comparado às 5 horas necessárias durante o procedimento convencional.

Em relação ao processo de sinterização por SPS, observa-se que para o pó de PFW micrométrico (Figura 31a) a temperatura a partir da qual a pressão foi aumentada dos iniciais 25 MPa para 50 MPa ocorreu em aproximadamente 600 °C. Mesma temperatura onde se inicia o processo de retração linear na amostra com o início da contribuição dos mecanismos de transporte volumétrico e densificantes. Para o pó de PFW nanométrico (Figura 31b), esta contração abrupta ocorre a partir da temperatura de 550 °C, correspondendo ao estágio intermediário de sinterização, onde o mecanismo de difusão por contorno de grão passa a predominar perante os demais. A partir desta temperatura aumentou-se da pressão dos iniciais 25 MPa para 50 MPa com o intuito de intensificar o processo de transporte de massa a menores temperaturas e inibir o

crescimento de grão. Estas temperaturas a partir da qual se iniciou o processo de retração linear nas amostras de PFW são 100 °C abaixo das obtidas com os mesmos pós durante a realização da medida de dilatometria, citada através da Figura 24. Esta diferença de temperatura é influência do pulso de corrente DC, o qual intensifica os processos de descarga entre partículas com respectiva formação dos pescoços e fluxo de massa; altas taxas de aquecimento, favorecendo a atuação dos mecanismos de transporte volumétrico responsáveis pela retração e densificação, tais como difusão por contorno de grão e difusão volumétrica; além da aplicação simultânea de pressão, a qual melhora a atuação dos processos difusivos.

Figura 31: Curvas de contração e temperatura em função do tempo durante a sinterização por SPS a partir do pó de PFW: (a) micrométrico, SPS_750-5min; (b) nanométrico, SPS_650-5min.



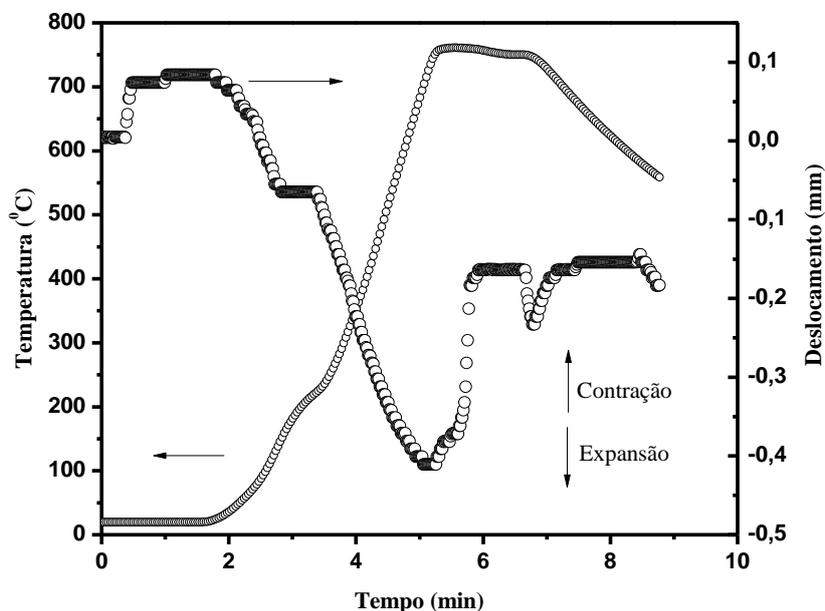
Fonte: Elaborada pelo autor.

Apesar dos resultados comentados anteriormente, observa-se na Figura 31, para ambos os pós de PFW, uma contração muito acima do esperado (entre 40 % e 50 %), visto que durante os ensaios dilatométricos realizados convencionalmente esta contração não excedeu 20 %, correspondendo ainda assim, a densidades superiores a 96 %. Além disso, observa-se que após o patamar de 5 minutos, durante o resfriamento, os valores de contração diminuem devido à diminuição gradual da pressão aplicada. Contudo, a pressão não foi removida completamente, sugerindo uma contribuição do sistema de SPS. De acordo com German [10], considerando o modelo de sinterização de estado sólido, em uma amostra com densidade a verde de aproximadamente 40 %, similar ao obtido para o PFW a partir do pó nanométrico compactada por SPS, o material terá uma contração de aproximadamente 25 %, equivalendo a uma densificação entre 95 e 100 %. Desta forma, considerando que os valores de contração obtidos não correspondem exclusivamente à amostra, mas sim ao sistema como um todo, foram realizados testes de aquecimento considerando somente as partes que compõe o sistema de sinterização por SPS com aplicação de pressão nas mesmas condições utilizadas durante a sinterização das amostras de PFW.

A partir dos testes realizados observou-se que o dispositivo de pressão uniaxial mais os calços utilizados para a compactação do material não apresentam nenhuma deformação com a aplicação da pressão. Por outro lado, quando o molde com os pistões foram adicionados ao sistema, observou-se que os mesmos contraem com a aplicação de pressão e expandem durante o aquecimento, conforme Figura 32. A contração observada inicialmente em torno de 0,1 mm, à temperatura ambiente, corresponde a aproximadamente 15 % da contração observada quando a pressão de 25 MPa é aplicada para a compactação do pó de PFW. Na temperatura de 750 °C, quando a pressão foi aumentada dos iniciais 25 MPa para 50 MPa, esta contração também é observada. Contudo, não é possível determinar a porcentagem equivalente com a amostra devido à expansão do molde. Esta expansão não foi observada durante a sinterização das amostras de PFW devido o controle da pressão em 25 MPa até a temperatura a partir da qual a mesma foi aumentada para 50 MPa, ou seja, durante o aquecimento, devido a expansão térmica do molde a pressão do sistema foi aliviada gradativamente mantendo-se em 25 MPa. Além disso, observa-se um deslocamento quando a pressão é aliviada durante o resfriamento. Estes resultados sugerem que os valores de contração observados através das curvas dilatométricas, obtidas instantaneamente durante a sinterização por SPS, não podem ser considerados exclusivamente a amostra devido à

influência do molde utilizado. Porém, dão indícios dos estágios de sinterização e dos mecanismos atuantes com o aumento da temperatura.

Figura 32: Contração e expansão observada no molde de SPS com a aplicação de pressão e aquecimento.



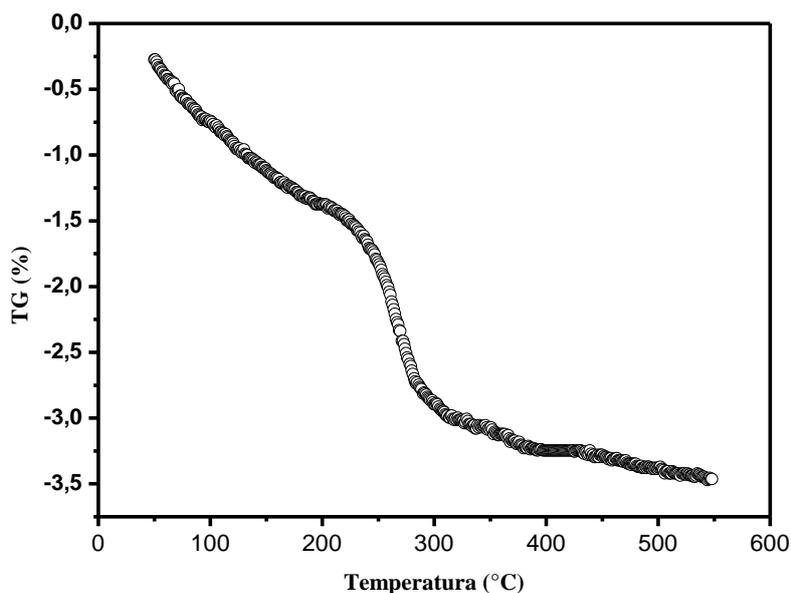
Fonte: Elaborada pelo autor.

Em relação ao pó de PFW nanométrico, observa-se ainda na Figura 31b duas contrações durante o início do aquecimento: a primeira abaixo de 300 °C e a segunda entre 300 °C e 500 °C, ambas não observadas durante a sinterização a partir do pó micrométrico. Considerando o uso de dispersante durante a realização da micromoagem, a contração observada abaixo de 300 °C é decorrente a evaporação de orgânicos, conforme análise termogravimétrica (TG) apresentada na Figura 33, onde se observa uma considerável perda de massa abaixo desta temperatura. Por outro lado, a segunda contração entre 300 °C e 500 °C pode ser consequência de um rearranjo das partículas e início de formação de pescoços devido o processo de descargas locais entre as partículas em contato, correspondendo ao estágio inicial de sinterização. Estes resultados estão de acordo com as observações de Shen *et al* [40] e Zhaoui *et al* [60], apesar de tratarem de materiais diferentes, alumina e cobre. Além disso, o processo de descarga entre as partículas em contato e formação dos pescoços com início de densificação é plausível a temperaturas abaixo de 500 °C, visto que Lee *et al* [44] demonstraram que em amostras de PFN, a resistividade elétrica diminui drasticamente de $10^{11} \Omega\text{cm}$ a temperatura ambiente para aproximadamente $10^3 \Omega\text{cm}$ a 400 °C. Por

outro lado, Diouf *et al* [85] obtiveram resultados similares em amostras de cobre e relacionaram o pico abaixo de 500 °C a processos de deformação localizada com a formação de alguns pescoços entre as partículas em contato.

Cabe ressaltar que nas amostras de PFW obtidas a partir do pó nanométrico tratado termicamente para aliviar possíveis tensões, estas contrações não foram observadas, resultando em uma densidade relativa de aproximadamente 93 % comparada aos 97,5 % para a amostra SPS_650-5min a partir do pó sem tratamento térmico. Estes resultados são reprodutíveis e também foram observados durante a sinterização por SPS a partir de outros pós nanométricos obtidos através da técnica de micromoagem, tais como PFN e PZT (titanato e zirconato de chumbo). Desta forma, possíveis tensões superficiais devido à diminuição do tamanho de partícula por moagem devem antecipar/intensificar o processo de densificação dos materiais durante o início do aquecimento.

Figura 33: Análise termogravimétrica (TG) para o pó de PFW nanométrico após micromoagem.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os parâmetros envolvidos durante a sinterização por SPS a partir dos pós de PFW para ambas as granulometrias, assim como as densidades relativas e tamanhos médios de grãos são apresentados na Tabela 6. A partir do pó de PFW nanométrico, além da amostra SPS_650-5min, visando uma maior densificação, também foram feitos testes de sinterização a 680 °C (SPS_680-5min) e 700 °C (SPS_700-5min), ambos com 5 minutos de patamar e taxas de aquecimento/resfriamento de aproximadamente 150

°C/min. Estas amostras apresentaram curvas de contração em função do tempo/temperatura similares às observadas durante a sinterização a 650 °C (Figura 31b) e densidades relativas de aproximadamente 98 % e 95,5 %, respectivamente. A diminuição da densidade relativa da amostra sinterizada a 700 °C pode ser um indício de utilização de uma temperatura excessiva resultando na volatilização do chumbo.

Tabela 6: Parâmetros envolvidos durante a sinterização por “spark plasma sintering” a partir dos pós de PFW com diferentes granulometrias; Estágios de sinterização; Densidade relativa; Tamanho médio de grão e crescimento de grãos.

Amostra	Parâmetros de sinterização	Estágio de sinterização	Densidade relativa (%)	Tamanho médio de grão (µm)
A partir do pó micrométrico (~ 1,5 µm)				
SPS_750-5min	750°C/5min	Intermediário	95,7	1,4
A partir do pó nanométrico (~ 150 nm)				
SPS_700-5min	700°C/5min	Final	95,5	0,7
SPS_680-5min	680°C/5min	Final	98,0	0,7
SPS_650-5min	650°C/5min	Intermediário	97,5	0,2

Fonte: Elaborada pelo autor.

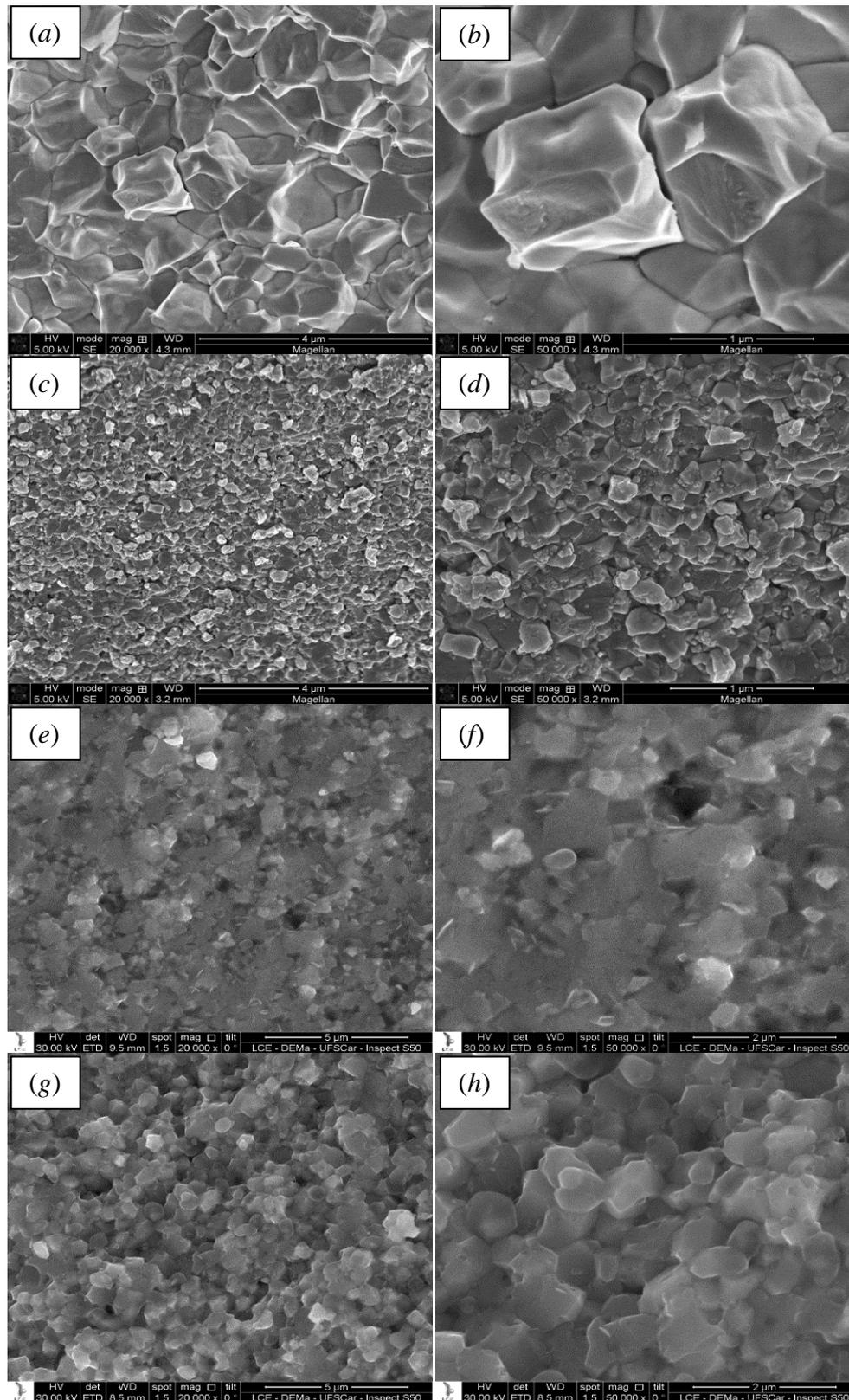
Em relação ao tamanho médio de grão apresentado na Tabela 6, referente às amostras sinterizadas por SPS a partir dos pós de PFW com diferentes granulometrias, os mesmos foram obtidos utilizando o método de intercepto diretamente sobre as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 34 apresenta as micrografias de fratura das amostras de PFW após a sinterização. Diante das micrografias da amostra SPS_750-5min a partir do pó de PFW micrométrico (Figura 34a e 34b), obtêm-se um tamanho médio de grão em torno de 1,4 µm, aproximadamente duas vezes menor que para a amostra CS_830-5h obtida pelo método convencional. Além disso, este valor é inferior ao tamanho médio de partículas encontrado por meio da análise granulométrica (2,5 µm) e similar ao obtido através de MEV do pó, sugerindo um mínimo crescimento de grãos. O fato do processo de sinterização por SPS ser assistido de pressão, pode resultar na quebra dos aglomerados, os quais podem influenciar diretamente no valor obtido pela análise granulométrica. Por outro lado, se comparado à amostra FS_870-10min obtida pela técnica de sinterização “fast sintering”, a amostra SPS_750-5min apresenta um tamanho de grão similar, apesar de uma maior densificação, de 95,7 % perante os 92,6 % pela técnica “fast sintering”.

Estes resultados indicam que através da técnica de sinterização por SPS é possível obter amostras com alta densidade e mínimo crescimento de grão durante o estágio intermediário de sinterização, utilizando uma temperatura de sinterização 120 °C abaixo da utilizada pela técnica “fast sintering” e 80 °C abaixo da utilizada convencionalmente, além do menor tempo de patamar.

Para a amostra SPS_650-5min sinterizada a partir do pó de PFW nanométrico obteve-se por meio da análise microestrutural um tamanho médio de grão de aproximadamente 200 nm, conforme mostram as Figuras 34c e 34d. Considerando que o tamanho médio de partículas obtido pela análise granulométrica era inicialmente de aproximadamente 150 nm, este resultado mostra ser possível a obtenção de amostras densas nanoestruturadas de PFW com o mínimo de crescimento de grão através da técnica SPS. É importante destacar que durante o procedimento convencional (Figura 24), a temperatura de 650 °C corresponde aos estágios pré-inicial e inicial de sinterização, com a atuação apenas de mecanismos de transporte superficiais, sem contração e densificação. Por outro lado, pela técnica de sinterização SPS, os pulsos de corrente antecipam/intensificam a formação dos pescoços com posterior atuação dos mecanismos de transporte volumétrico responsáveis pela contração e densificação a partir da temperatura de 550 °C de acordo com a Figura 31. Deste modo, durante a sinterização por SPS, a temperatura de 650 °C corresponde ao estágio intermediário de sinterização com altas taxas de densificação.

As micrografias apresentadas nas Figuras 34(e,f) e 34(g,h) correspondem às amostras SPS_680-5min e SPS_700-5min, ambas com tamanhos médios de grão de aproximadamente 0,70 µm, um crescimento de grãos superior a 3 vezes em relação a amostra SPS_650-5min devido um aumento de temperatura de 30 °C e 50 °C, correspondendo ao estágio final de sinterização.

Figura 34: Micrografias de fratura das amostras de PFW obtidas pela técnica de sinterização SPS com diferentes aumentos a partir de pós: micrométrico, (a,b) SPS_750-5min; nanométrico, (c,d) SPS_650-5min; (e,f) SPS_680-5min e (g,h) SPS_700-5min.



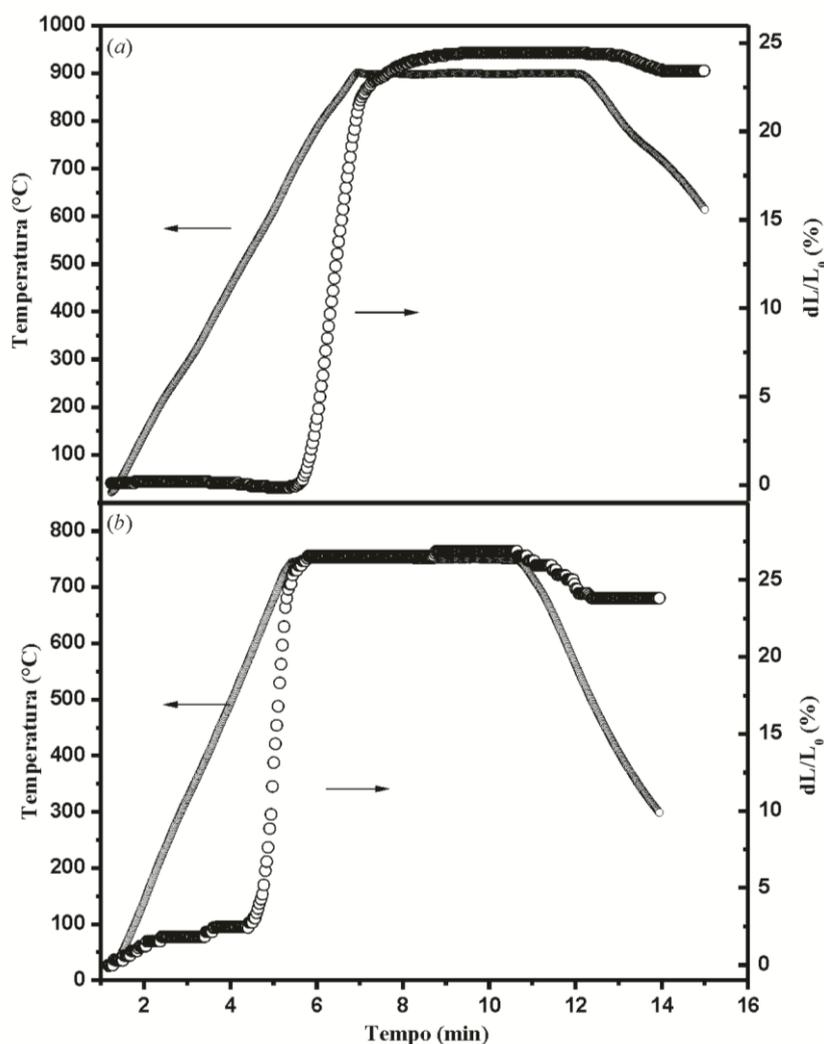
Fonte: Elaborada pelo autor.

De maneira similar a síntese das amostras de PFW, foram realizados testes de sinterização a partir dos pós de PFN com diferentes granulometrias com base nas curvas de retração linear obtidas durante a sinterização por SPS. A Figura 35 apresenta as curvas de contração para os pós de PFN micrométrico e nanométrico sinterizados a 900 °C (SPS_900-5min) e 750 °C (SPS_750-5min*), respectivamente. Ambos com taxa de aquecimento/resfriamento de aproximadamente 150 °C/min, 5 minutos de patamar e temperaturas correspondentes ao estágio intermediário de sinterização. Através destas curvas, observa-se que durante o aquecimento, as amostras de PFN a partir do pó micrométrico e nanométrico sofrem uma contração abrupta após as temperaturas de 750 °C e 550 °C, respectivamente, correspondendo ao estágio intermediário de sinterização com altas taxas de densificação. Desta temperatura em diante, a pressão foi aumentada de 25 MPa para 50 MPa. Por outro lado, assim como observado para as amostras de PFW, o processo de retração continua a atuar na amostra SPS_900-5min durante a temperatura de patamar (Figura 35a), ao contrário do observado para a amostra SPS_750-5min*, a qual apresenta as contrações relacionadas à perda de orgânicos e formação de pescoços com início de densificação, resultando em uma contração total durante o aquecimento. Vale ressaltar também que as temperaturas de sinterização utilizadas por SPS foram 100 °C abaixo das utilizadas no procedimento convencional. Ainda assim, tais condições resultaram em amostras com densidades relativas de 99 % e 95 % a partir dos pós micrométricos e nanométricos, respectivamente.

Observa-se ainda na Figura 35, que os valores de contração obtidos para as amostras de PFN são de aproximadamente 25 % para ambas as granulometrias. Considerando o modelo de sinterização de estado sólido, estes valores estão coerentes com o reportado por German [10], apesar das observações comentadas anteriormente sobre a influência do molde de grafite na medida de contração. Estes resultados levam a considerar que o molde de grafite influencia, mas não justifica os altos valores de contração obtidos para as amostras de PFW frente às amostras de PFN, visto que ambas as amostras apresentam densidades a verde e após sinterizações similares, além do mesmo sistema e parâmetros utilizados durante a sinterização por SPS. Contudo, das medidas dilatométricas realizadas convencionalmente a partir dos pós de PFN e PFW para ambas as granulometrias, conforme Figuras 22 e 24, observa-se que estes materiais apresentam diferentes contrações relativas, com valores em torno de 14 % e 18 %, respectivamente. De acordo com Gelfuso [73], durante o procedimento convencional há o aparecimento de fase líquida a partir a temperatura de 750 °C, correspondendo a

temperatura eutética do sistema PbO-WO_3 . Deste modo, embora as temperaturas de sinterização por SPS a partir dos pós de PFW nanométrico sejam entre $650\text{ }^\circ\text{C}$ e $700\text{ }^\circ\text{C}$, localmente o aquecimento pode ser consideravelmente superior resultando na formação de fase líquida. Isso pode explicar ainda a presença das fraturas intergranular apresentadas na Figura 34. Em resumo, os valores de contração obtidos para as amostras de PFW (Figura 31) dão indícios da formação de líquida durante a sinterização por SPS, visto que as taxas de contração aumentam muito quando há a presença de fase líquida [73], conduzindo aos valores encontrados.

Figura 35: Curvas de contração e temperatura em função do tempo durante a sinterização por SPS a partir do pó de PFN: (a) micrométrico, SPS_900-5min; (b) nanométrico, SPS_750-5min*.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os parâmetros envolvidos durante a sinterização por SPS a partir dos pós de PFN para ambas as granulometrias, assim como as densidades relativas e tamanhos médios de grãos são apresentados na Tabela 7. Observa-se que além da amostra SPS_750-5min*, visando uma maior densificação, foram feitos testes de sinterização a 750 °C por 10 minutos (SPS_750-10min) e a 800 °C por 5 minutos de patamar (SPS-800-5min). A utilização da mesma temperatura de sinterização em 750 °C com 10 minutos de patamar se justifica pelo maior tempo disponível para a atuação de mecanismos de transporte volumétrico e densificantes, tais como difusão por contorno de grãos e difusão volumétrico, o qual necessita de um maior tempo para atuação devido a menor cinética de reação. Estas amostras apresentaram curvas de contração linear similares a da amostra SPS_750-5min* (Figura 35b). Porém, resultaram em densidades relativas de aproximadamente 94,3 % e 92,7 %. Deste modo, o aumento no tempo de patamar não resultou na melhora na densificação do material. Por outro lado, a diminuição da densidade relativa com o aumento da temperatura de sinterização para a amostra SPS_800-5min pode ser um indício da volatilização do PbO. Vale ressaltar que os resultados obtidos para ambos os pós de PFN e PFW independentemente da granulometria utilizada são representativos diante da reprodutibilidade dos mesmos.

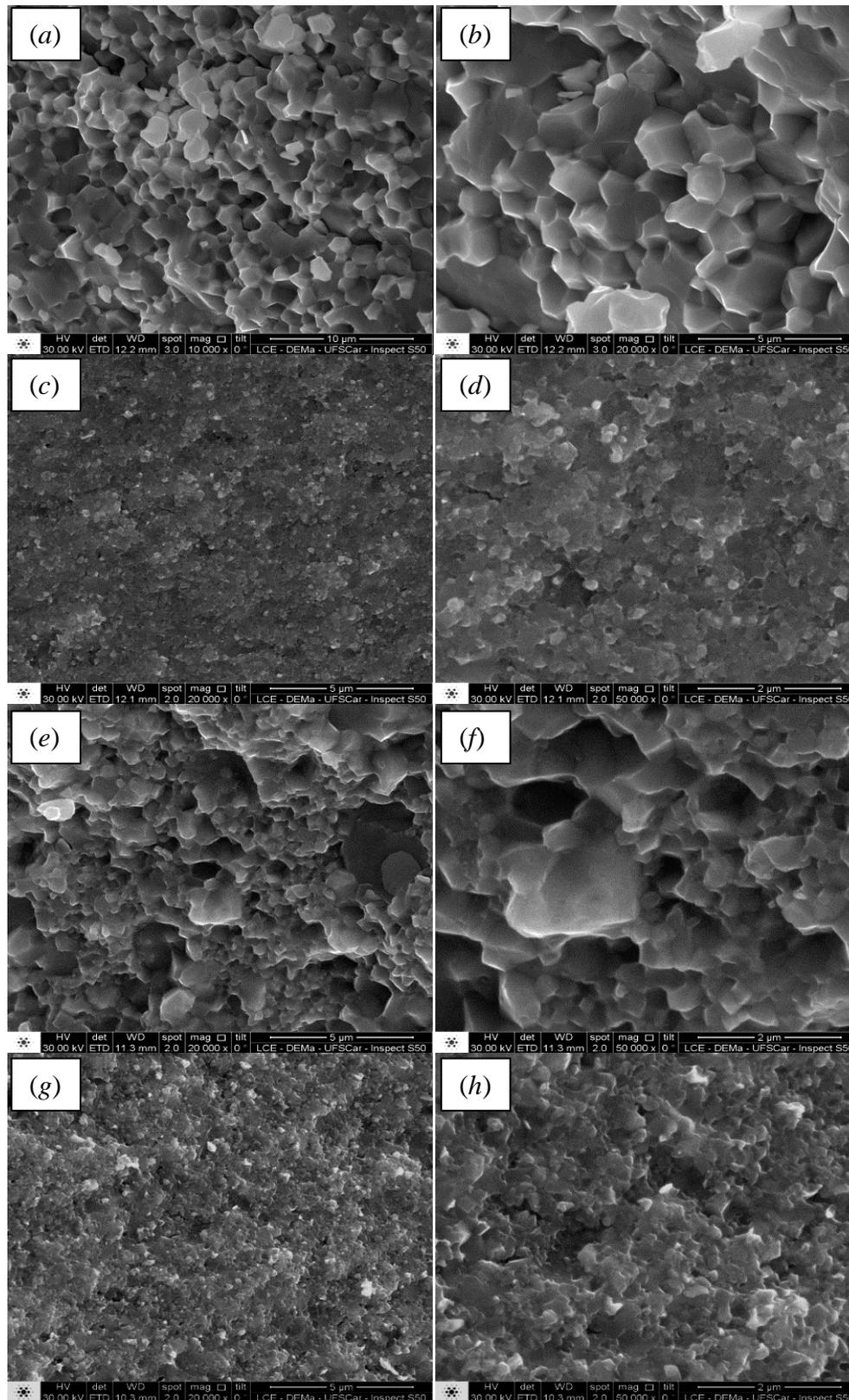
Tabela 7: Parâmetros envolvidos durante a sinterização “spark plasma sintering” a partir dos pós de PFN com diferentes granulometrias; Estágios de sinterização; Densidade relativa e Tamanho médio de grão.

Amostra	Parâmetros de sinterização	Estágio de sinterização	Densidade relativa (%)	Tamanho médio de grão (µm)
A partir do pó micrométrico (~ 1,5 µm)				
SPS_900-5min	900°C/5min	Intermediário	99	1,75
A partir do pó nanométrico (~ 100 nm)				
SPS_800-5min	800°C/5min	Intermediário	92,7	0,28
SPS_750-10min	750°C/10min	Intermediário	94,3	Crescimento de alguns grãos
SPS_750-5min*	750°C/5min	Intermediário	95	0,23

Fonte: Elaborada pelo autor.

Em relação aos tamanhos médios de grãos das amostras de PFN obtidas por SPS e citadas na Tabela 7, os mesmos foram verificados através das micrografias apresentadas na Figura 36. Observa-se para a amostra de PFN SPS_900-5min um tamanho médio de grão de aproximadamente 1,75 μm , conforme Figuras 36a e 36b, significativamente inferior ao da amostra obtida pelo método convencional e próximo ao obtido pela técnica “fast sintering”, com densidades relativamente similares. Contudo, para as amostras a partir do pó nanométrico a diferença com relação ao crescimento de grão é significativa. A amostra de PFN SPS_750-5min* apresenta um tamanho médio de grão de aproximadamente 235 nm (Figura 36c e 36d). Este tamanho médio de grão é aproximadamente um terço do obtido pelos outros métodos para as amostras com menores tamanhos médios de grão. Por outro lado, a amostra SPS_750-10min apresenta um crescimento de grão elevado em algumas regiões como se pode observar na Figura 36e e 36f. Este crescimento excessivo é devido ao maior tempo de patamar, o qual permite uma maior mobilidade e transporte de massa na região de contorno de grãos. Já a amostra SPS_800-5min apresenta um leve crescimento de grão (276 nm) em comparação com a amostra SPS_750-5min*, sugerindo que a temperatura de 800 °C ainda corresponde ao estágio intermediário de sinterização.

Figura 36: Micrografias de fratura das amostras de PFN obtidas pela técnica de sinterização SPS com diferentes aumentos a partir de pós: micrométrico, (a,b) SPS_900-5min; nanométrico (c,d) SPS_750-5min*; (e,f) SPS_750-10min e (g,h) SPS_800-5min.



Fonte: Elaborada pelo autor.

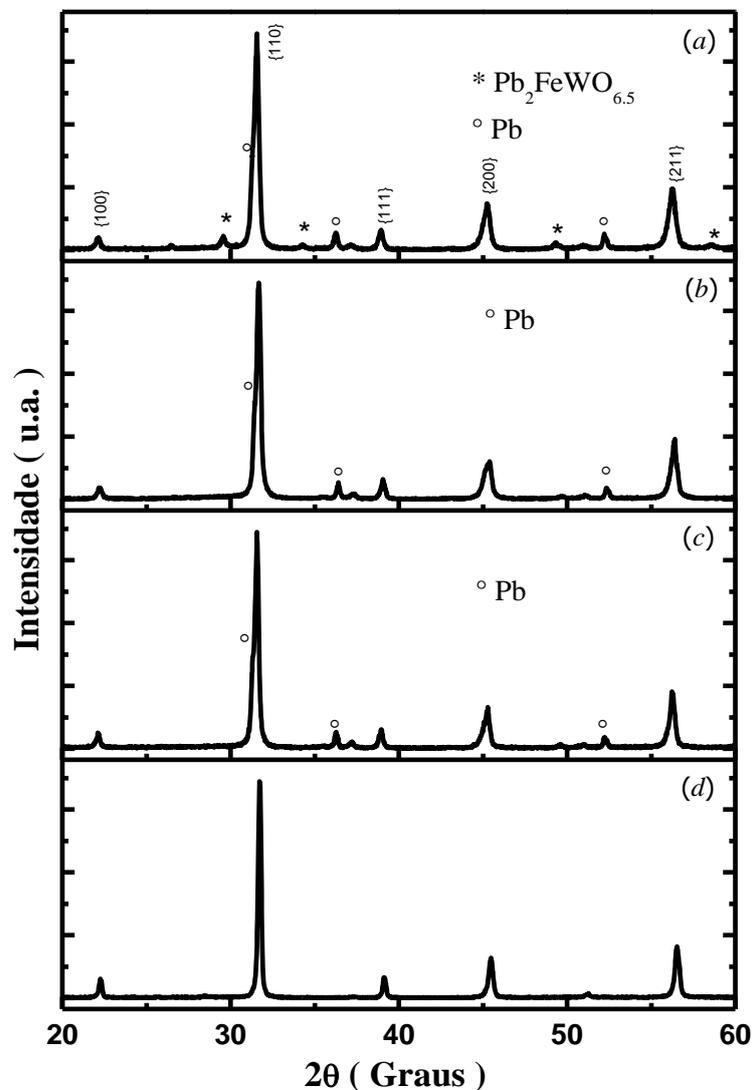
Após a obtenção das amostras nanoestruturadas de PFN e PFW através da técnica SPS, realizaram-se análises de difração de raios-X, à temperatura ambiente. A Figura 37 apresenta os padrões de difração de raios-X das amostras de PFW com diferentes microestruturas. Observa-se para a amostra SPS_650-5min (Figura 37a) a presença da fase majoritária perovskita PFW e uma baixa concentração da fase pirocloro $\text{Pb}_2\text{FeWO}_{6.5}$, da mesma forma que após a obtenção dos pós calcinados e moídos. Contudo, com o aumento da temperatura de sinterização dos iniciais 650 °C para 680 °C (Figura 37b) e 700 °C (Figura 37c) não se observa a presença desta fase pirocloro. Entretanto, para todas as amostras sinterizadas a partir do pó de PFW nanométrico observa-se a presença de uma fase que corresponde ao chumbo metálico Pb (comparação a partir da ficha padrão do JCPDS # 04-0686, com simetria cúbica, grupo espacial $Fm\bar{3}m$).

A presença da fase pirocloro $\text{Pb}_2\text{FeWO}_{6.5}$ para a amostra SPS_650-5min e o desaparecimento da mesma a mais altas temperaturas se justifica por esta ser uma temperatura na qual a fase pirocloro tende a se formar em relação ao $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$, conforme reportando na literatura [81,86]. Por outro lado, a presença da fase correspondente ao chumbo metálico Pb, provavelmente seja devido as condições extremas de redução que o sistema sofre (vácuo e pulsos de corrente) somada ao processo de descarga elétrica entre as partículas em contato, que gera um aumento drástico de temperatura nestas regiões, resultando na presença de uma fase líquida rica em chumbo no contorno de grão [81]. Estes resultados estão de acordo com os altos valores de contração observados para as amostras de PFW sinterizadas por SPS e justificam a presença de fraturas intergranular. Além disso, o aparecimento de fase líquida a partir a temperatura de 750 °C está de acordo com o diagrama de fase do sistema $\text{PbO}-\text{WO}_3$ [73,81]. Ainda assim, a identificação de fase líquida através do padrão de difração de raios-X é pouco provável, até porque a mesma pode se formar de uma maneira provisória, ou seja, durante o processo de queima a fase líquida pode formar-se e depois evaporar-se (gerando fraturas intergranular) ou até mesmo ser reabsorvida pela matriz [73].

Em relação à fase correspondente ao chumbo metálico, a mesma apresenta uma densidade teórica significativamente superior à fase perovskita PFW, com valor de 11,34 g/cm^3 frente aos 9,31 g/cm^3 encontrado para o PFW, podendo influenciar diretamente nos valores de densidade obtidos. Entretanto, não é possível determinar a concentração da fase correspondente ao chumbo metálico através do padrão de difração

de raios-X da Figura 37 devido à sobreposição dos picos com os da fase PFW. Quanto ao perfil de difração de raios-X da amostra SPS_750-5min a partir do pó de PFW micrométrico, não se observa a presença de fases pirocloro ou chumbo metálico, conforme Figura 37d. Este resultado é similar ao obtido por sinterização convencional para a amostra CS_830-5h e se justifica devido à maior temperatura de sinterização frente ao processo de calcinação, correspondendo a uma região de temperatura onde predomina a formação da fase PFW, conforme reportado por Yang *et al* [81].

Figura 37: Perfis de difração de raios-X, à temperatura ambiente, das amostras sinterizadas por SPS a partir de pós de PFW: nanométrico (a) SPS_650-5min; (b) SPS_680-5min; (c) SPS_700-5min; micrométrico (d) SPS_750-5min.



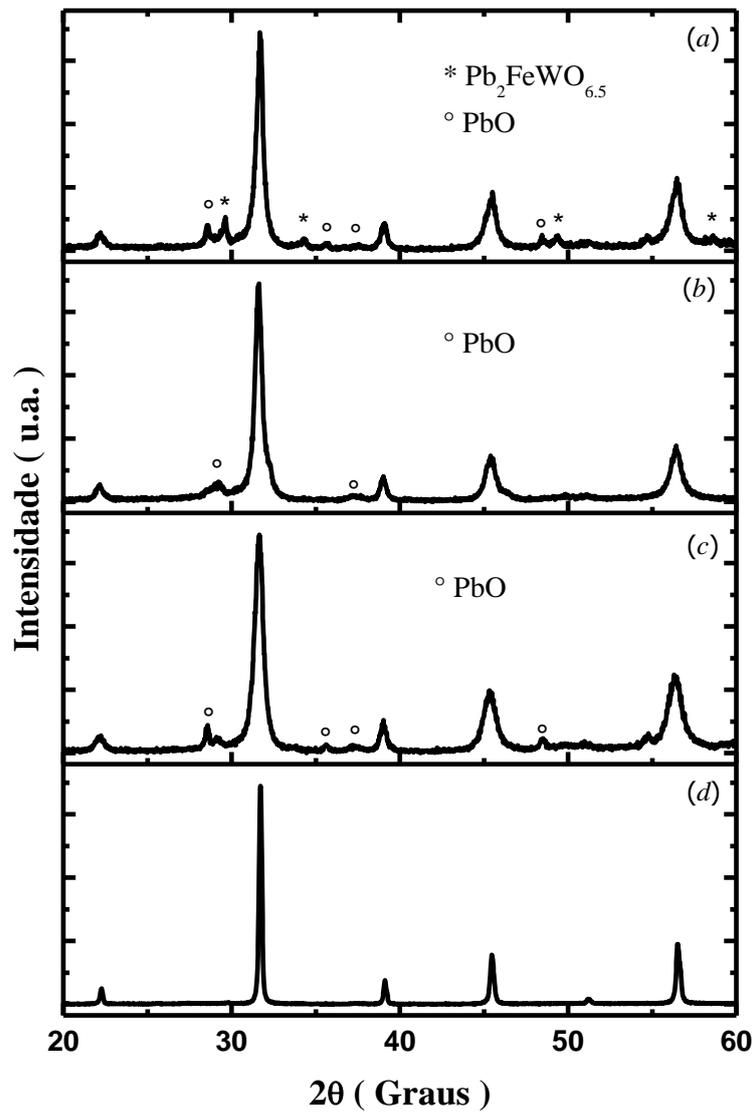
Fonte: Elaborada pelo autor.

As amostras obtidas pela técnica de sinterização SPS apresentaram uma alta condutividade à temperatura ambiente devido ao uso de corrente elétrica somada à atmosfera redutora utilizada durante a sinterização, resultando na redução das amostras (este assunto será discutido na seção caracterizações elétrica e dielétrica). Por esta razão estas amostras precisaram ser oxidadas. O processo de oxidação resultou em alterações estruturais observadas através dos padrões de DRX. A Figura 38 apresenta os espectros de difração das amostras de PFW após oxidação. Observa-se para a amostra de PFW SPS_650-5min oxidado a 550 °C por 5 horas em atmosfera positiva de oxigênio (Figura 38a) a presença da fase majoritária perovskita PFW, além das fases pirocloro $\text{Pb}_2\text{FeWO}_{6,5}$ e PbO identificadas qualitativamente por comparação com as fichas padrões do JCPDS. Desta análise a fase de PbO identificada corresponde a ficha padrão do JCPDS # 85-1288, com simetria tetragonal. Por outro lado, as amostras SPS_680-5min (Figura 38b) e SPS_700-5min (Figura 38c), ambas oxidadas a 600 °C por 5 horas, apesar de não apresentar a fase pirocloro $\text{Pb}_2\text{FeWO}_{6,5}$ possuem a fase PbO correspondente a ficha padrão do JCPDS # 38-1477, com simetria ortorrômbica. Segundo White *et al* [87] a fase ortorrômbica de PbO (massicot) tende a se formar acima de 500 °C enquanto que a fase tetragonal (litargírio) abaixo de 500 °C. Assim, a variação na temperatura de oxidação justifica a diferença de simetria entre as fases de PbO observadas. Em relação à amostra de PFW SPS_750-5min oxidada a 650 °C por 5 horas (Figura 38d), a mesma apresenta somente a fase perovskita PFW conforme ficha padrão do JCPDS # 40-0374.

Em resumo, estes resultados estão de acordo com a análise de DRX antes do processo de oxidação (Figura 37). A diferença consiste basicamente na mudança da fase Pb para PbO devido a atmosfera positiva de oxigênio. Entretanto, comparando a Figura 37 e Figura 38, observa-se um alargamento nos picos de PFW. Considerando que as caracterizações de DRX foram realizadas em amostras na forma de “bulk”, este comportamento pode ser um efeito de superfície. Desta forma, as amostras de PFW sinterizadas por SPS a partir do pó nanométrico, após oxidação, foram maceradas e uma nova análise de DRX foi realizada. Os resultados são apresentados na Figura 39. Em relação ao alargamento dos picos correspondentes ao PFW, observam-se padrões de DRX de acordo com o obtido antes da oxidação, similares aos apresentados na Figura 37, comprovando que o alargamento nos picos PFW observados na Figura 38 é um efeito de superfície. Contudo, nas amostras maceradas (Figura 39) obtivemos picos

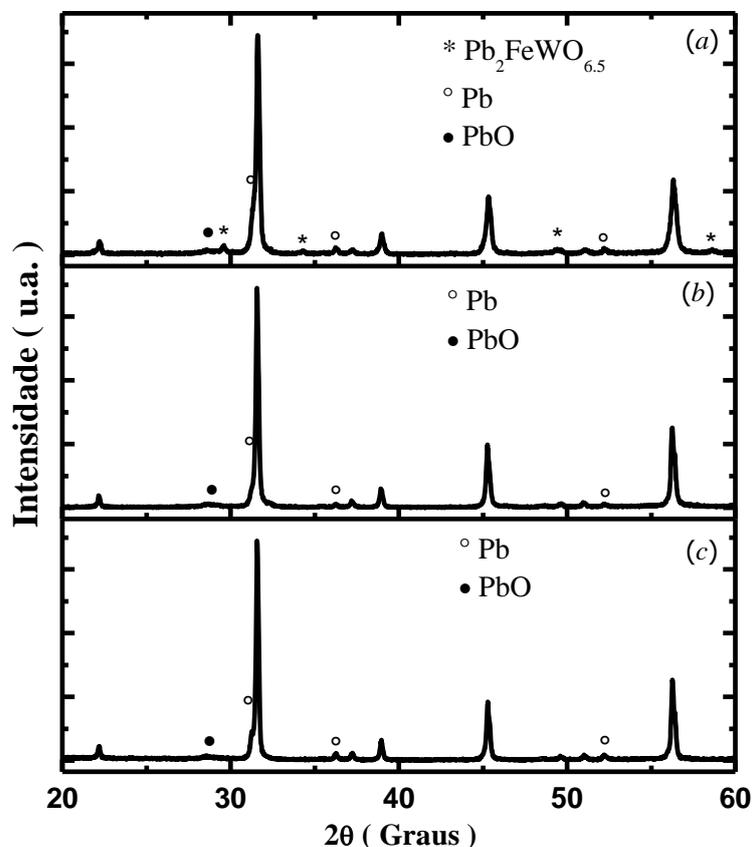
correspondentes tanto a fase Pb quanto ao PbO. Apesar da baixa intensidade destes picos, os mesmos indicam que o processo de oxidação não foi 100 % eficaz.

Figura 38: Perfis de difração de raios-X, à temperatura ambiente, das amostras sinterizadas por SPS, após oxidação em O₂ a partir de pós de PFW: nanométrico (a) SPS_650-5min oxidada a 550°C/5h; (b) SPS_680-5min oxidada a 600°C/5h; (c) SPS_700-5min e oxidada a 600°C/5h; micrométrico (d) SPS_750-5min oxidada a 650°C/5h.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 39: Perfis de difração de raios-X, à temperatura ambiente, das amostras sinterizadas por SPS e maceradas, após oxidação em O_2 a partir de pós de PFW: nanométrico (a) SPS_650-5min oxidada a $550^\circ C/5h$; (b) SPS_680-5min oxidada a $600^\circ C/5h$; (c) SPS_700-5min e oxidada a $600^\circ C/5h$; micrométrico.



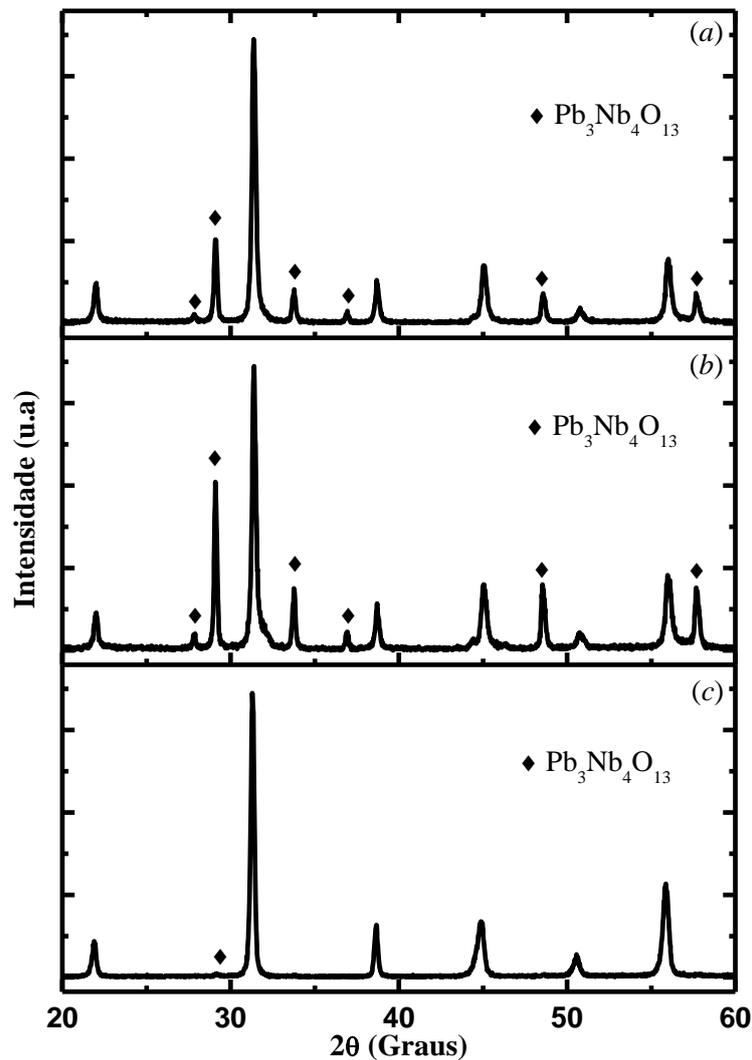
Fonte: Elaborada pelo autor.

Em relação às amostras de PFN preparadas por SPS, as mesmas também tiveram que ser oxidadas devido à alta condutividade à temperatura ambiente. Desta forma, adotando-se o mesmo procedimento que para as amostras de PFW realizou-se uma análise de difração de raios-X nas amostras de PFN com diferentes tamanhos médios de grãos após o processo de oxidação, conforme mostrado na Figura 40. Observa-se para a amostra de PFN SPS_750-5min* obtida a partir do pó nanométrico e oxidadas a $650^\circ C$ por 5 horas (Figura 40a) a presença da fase perovskita PFN majoritária (comparação a partir da ficha padrão do JCPDS # 32-0522) e em torno de 15 % da fase pirocloro $Pb_3Nb_4O_{13}$ (ficha padrão do JCPDS # 25-0443). Além disso, para a amostra SPS_800-5min oxidada sob as mesmas condições que a amostra anterior (Figura 40b), a porcentagem de fase pirocloro excede 20 %. Estudos revelam que a fase pirocloro $Pb_3Nb_4O_{13}$ tende a se formar neste intervalo de temperatura [88], o que justifica sua alta

concentração. Apesar destes resultados as amostras de PFN sinterizadas por SPS a partir do pó nanométrico não apresentaram indícios de PbO, como observado para as amostras de PFW a partir do pó nanométrico. Por outro lado, a amostra de PFN SPS_900-5min sinterizada por SPS e oxidada a 750 °C por 5 horas apresenta a fase perovskita PFN majoritária e baixíssima concentração da fase pirocloro $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ (Figura 40c), não excedendo 2 %. Estes resultados justificam os menores valores de densidade observados para as amostras de PFN a partir do pó nanométrico em relação à amostra sinterizada por SPS a partir do pó micrométrico, uma vez que a concentração da fase pirocloro não foi considerada durante o cálculo da densidade devido a não exatidão referente sua concentração.

Em resumo, diante dos resultados obtidos através da técnica de sinterização SPS, pode-se concluir que é possível a obtenção de amostras com alta densidade e, ainda assim, mínimo crescimento de grãos devido à possibilidade de sinterização a temperaturas correspondentes ao estágio intermediário de sinterização. Parâmetros envolvidos durante a sinterização por SPS, tais como: pulsos de corrente DC, intensificam o processo de descarga entre as partículas resultando na rápida formação dos pescoços e fluxo de massa; altas taxas de aquecimento favorecem a atuação dos mecanismos de transporte volumétrico responsáveis pela retração e densificação, tais como difusão por contorno de grão e difusão volumétrica; além da aplicação simultânea de pressão, a qual melhora a atuação dos processos difusivos. Por outro lado, observou-se que os valores de contração obtidos através da técnica de sinterização SPS não correspondem exclusivamente ao processo de retração linear das amostras, com influência do molde utilizado. Contudo, estes valores sugeriram a formação de fase líquida para as amostras de PFW. Por fim, ambas as amostras de PFN e PFW sinterizadas a partir de pós nanométricos apresentaram alterações estruturais prevalecendo à formação de fases pirocloro devido as menores temperaturas de sinterização correspondentes a uma região onde estas fases são mais estáveis.

Figura 40: Perfis de difração de raios-X, à temperatura ambiente, das amostras sinterizadas por SPS, após oxidação em O₂ a partir de pós de PFN: nanométrico (a) SPS_750-5min* oxidada a 650°C/5h; (b) SPS_800-5min oxidada a 650°C/5h; micrométrico (c) SPS_900-5min oxidada a 750°C/5h.



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3 – Caracterizações elétrica e dielétrica.

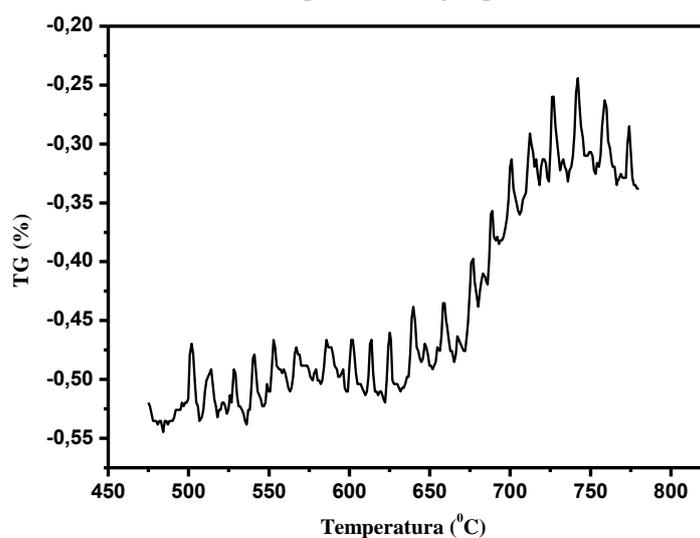
Após a obtenção das amostras de PFN e PFW realizou-se um estudo para verificar o efeito do tamanho de grão sobre as propriedades dos materiais, além da influência das técnicas de sinterização utilizadas. Desta forma, foram selecionadas as amostras que resultaram em alta densidade e controle microestrutural. Primeiramente realizaram-se medidas de resistividade à temperatura ambiente nas amostras obtidas através de diferentes técnicas de sinterização. Após a realização destas medidas,

observou-se que todas as amostras preparadas a partir da técnica de sinterização SPS apresentaram uma alta condutividade a temperatura ambiente com valores de resistividade na ordem de $10^2 \Omega\text{cm}$. Isto ocorre devido ao uso de altas densidades de corrente durante a sinterização por SPS, as quais resultam na movimentação de íons portadores de carga levando consigo certa quantidade de oxigênio [26]. Somada a isso, altas temperaturas e atmosfera redutora utilizada durante a sinterização geram um déficit de oxigênio com a formação de vacâncias e, conseqüentemente, redução das amostras. A redução nas amostras ocorre devido à facilidade que alguns átomos têm de atrair elétrons (eletronegatividade), aumentando à medida que se diminui o raio atômico. Portanto, tanto para as amostras PFN quanto para as amostras PFW ocorre à redução dos íons de ferro de Fe^{3+} para Fe^{2+} . De acordo com Raymond [70], a maioria dos doadores de carga em amostras de PFN são elétrons gerados a partir dos íons de Fe^{2+} que atuam como centros de doação. Por essa razão, as amostras preparadas a partir da técnica de sinterização SPS precisaram ser oxidadas com o intuito de eliminar as vacâncias de oxigênio e, conseqüentemente, reduzir a concentração de elétrons livres. Vale ressaltar que em amostras de PZT (titanato e zirconato de chumbo) sinterizadas por SPS, não observamos as baixas resistividades a temperatura ambiente como a partir dos pós de PFN e PFW, sendo possível inclusive a polarização das amostras. Neste caso em particular, o íon que reduz possivelmente seja o titânio. Porém, estudos mais detalhados são necessários para fundamentar este comportamento. De qualquer forma, os altos valores de condutividade a temperatura ambiente obtido para as amostras de PFN e PFW não podem ser generalizados e cada caso deve ser analisado independentemente.

Com relação ao processo de oxidação, o mesmo foi realizado em atmosfera positiva de oxigênio (7 psi) com 5 horas de patamar e na temperatura a partir da qual os mecanismos de transporte volumétrico começaram a atuar durante o processo de sinterização por SPS. Esta temperatura varia entre as amostras e sua utilização se justifica pelo processo de oxidação ser em condições completamente diferentes das utilizadas durante a sinterização. Como comentado anteriormente, a temperatura a partir da qual os mecanismos de transporte superficial e volumétrico começaram a atuar durante o processo de sinterização por SPS é inferior à temperatura durante o procedimento convencional. Assim, pelo fato do processo de oxidação ocorrer em condições similares às utilizadas convencionalmente, a oxidação é realizada em uma temperatura abaixo da correspondente a estes mecanismos. Além disso, em amostras

densificadas a força motriz necessária para o transporte de massa e movimentação dos contornos de grão promovendo o crescimento de grão é consideravelmente maior quando comparada à energia necessária durante o processo de sinterização. Com relação às 5 horas de patamar, este tempo torna-se necessário visando à completa oxidação das amostras uma vez que o processo é difusivo, com uma baixa cinética devido à alta densidade das amostras. De qualquer forma, para verificar se realmente as condições empregadas no processo de oxidação estavam sendo efetivas, realizou-se uma análise termogravimétrica (TG), na qual se determinou alterações no peso da amostra em função da temperatura. A Figura 41 apresenta o resultado obtido para a amostra de PFN SPS_750-5min* a partir do pó nanométrico, após sinterização por SPS. Observa-se que a amostra começa a ter um ganho de massa acima da temperatura de 650 °C, a qual coincide com a temperatura a partir da qual se observou o início de retração durante o processo de sinterização por SPS (Figura 35b). Este resultado deixa claro que o procedimento adotado para a determinação da temperatura de oxidação é válido, uma vez que torna possível a oxidação das amostras sem causar crescimento de grão. Após o processo de oxidação, realizaram-se novas análises microestruturais e não foram observadas alterações no tamanho de grão das amostras. Cabe ressaltar que foram feitos testes de oxidação em temperaturas inferiores e observou-se que o processo de oxidação não foi completamente efetivo.

Figura 41: Análise termogravimétrica (TG) para a amostra de PFN SPS_750-5min* a partir do pó nanométrico, após sinterização por SPS.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 8 apresenta os valores de resistividade à temperatura ambiente para as amostras de PFN e PFW com diferentes microestruturas preparadas convencionalmente e através da técnica de sinterização SPS. Observa-se que o processo de oxidação aumentou consideravelmente a resistividade elétrica, à temperatura ambiente, tanto para as amostras de PFN quanto para as de PFW com diferentes microestruturas sinterizadas pela técnica de SPS, pois os valores de resistividade apresentaram variações de até 7 ordens de grandeza após oxidação, chegando a $10^9 \Omega\text{cm}$. Estes resultados eram esperados visto que o processo de oxidação tem como objetivo eliminar as vacâncias de oxigênio e, conseqüentemente, reduzir a concentração de elétrons livres. De modo geral, todas as amostras selecionadas, independentemente da técnica de sinterização utilizada, apresentaram valores de densidade e de resistividade relativamente altos à temperatura ambiente quando comparados com os valores obtidos na literatura [44,89]. Desta forma, pelos altos valores de resistividade obtidos à temperatura ambiente, espera-se que às propriedades dielétricas das amostras possam ser bem determinadas, uma vez que, frequentemente, as transições de fase ferroelétricas são mascaradas por efeitos condutivos.

Tabela 8: Resistividade (ρ) à temperatura ambiente das amostras de PFN e PFW obtidas convencionalmente e através da técnica de sinterização SPS (após oxidação).

Amostras de PFN	ρ (Ωcm) (DC)	Amostras de PFW	ρ (Ωcm) (DC)
CS_1000-5h	$1.87 \cdot 10^{10}$	CS_850-5h	$5.56 \cdot 10^5$
CS_900-2h	$1.12 \cdot 10^7$	CS_740-5h	$1.10 \cdot 10^9$
CS_850-2h	$1.84 \cdot 10^{10}$	SPS_750-5min	$1.17 \cdot 10^{10}$
SPS_900-5min	$5.46 \cdot 10^9$	SPS_700-5min	$5.31 \cdot 10^9$
SPS_800-5min	$8.95 \cdot 10^8$	SPS_680-5min	$4.58 \cdot 10^5$
SPS_750-5min*	$1.04 \cdot 10^9$	SPS_650-5min	$8.73 \cdot 10^9$

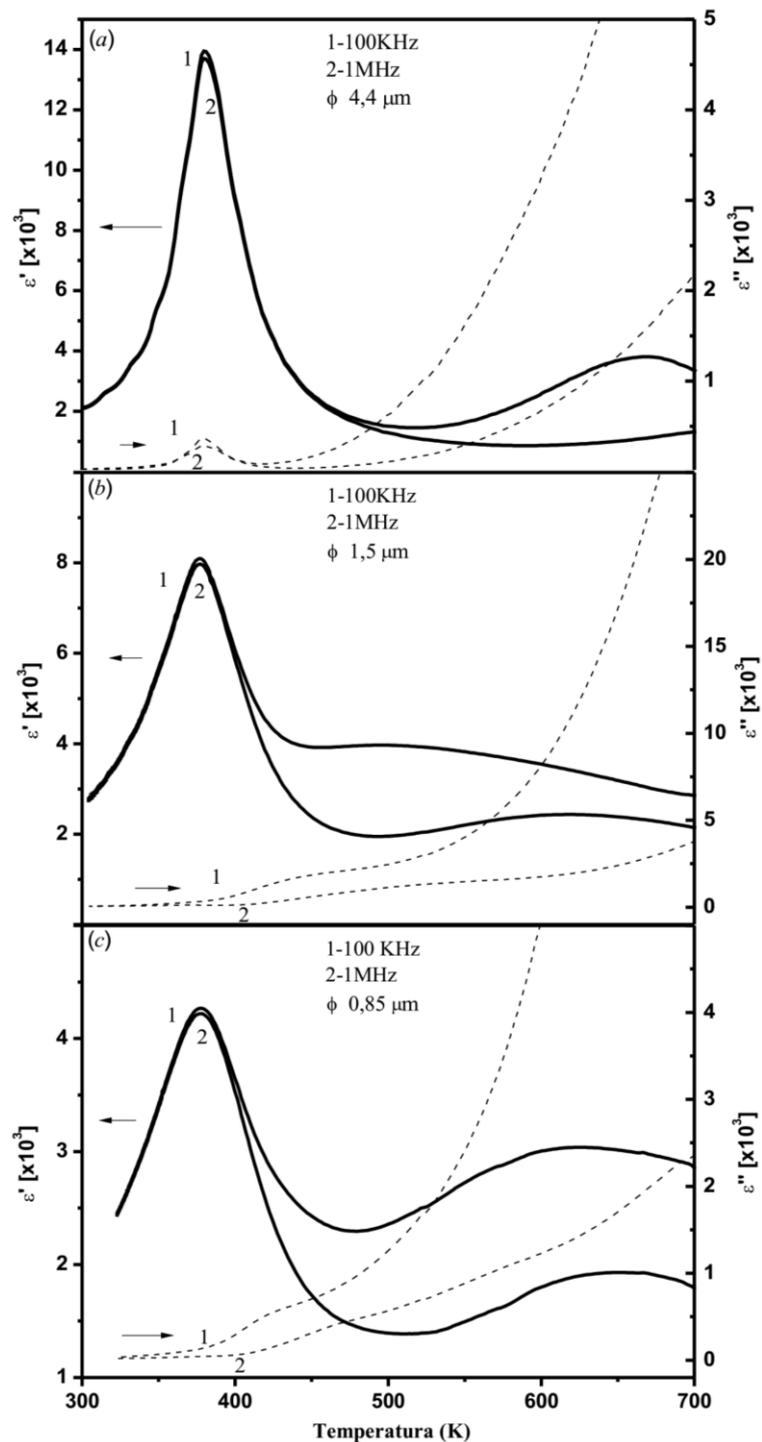
Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 42 são apresentadas as componentes reais (ϵ') e imaginárias (ϵ'') da permissividade dielétrica em função da temperatura e da frequência para as amostras de PFN sinterizadas convencionalmente. Observa-se que todas as amostras de PFN, independentemente da granulometria, apresentam um pico na componente real da permissividade em aproximadamente 380 K correspondendo à transição de fase

ferroelétrica-paraelétrica com características não relaxoras, o que está de acordo com o reportado na literatura [90,91]. Além disso, em altas temperaturas são observadas anomalias na componente real da permissividade. Para muitos materiais ferroelétricos com estrutura perovskita estas anomalias são relacionados a processos de relaxação devido a vacâncias de oxigênio [92]. Por outro lado, a componente imaginária da constante dielétrica apresenta um aumento significativo neste intervalo de temperatura, o qual corresponde à contribuição condutiva a altas temperaturas [93]. Contudo, este comportamento é bem mais pronunciado para as amostras sinterizadas a partir do pó nanométrico (Figura 42b e 42c) em comparação à amostra sinterizada a partir do pó micrométrico (Figura 42a). Segundo Raymond [90], em cerâmicas como o PFN, esta relaxação a altas temperaturas é provocada por “hopping” da carga elétrica entre os íons de Fe^{3+} e Fe^{2+} , de modo que, o valor absoluto da permissividade nesta relaxação parece depender da concentração destes íons.

Ainda na Figura 42, observa-se uma diminuição nos valores de máximo da permissividade dielétrica (ϵ_m de 13772 para 4240) e um alargamento dos picos (Δ de 27.87 para 54.18) à medida que se diminui o tamanho de grão (ϕ de $\sim 4.40 \mu\text{m}$ para $\sim 0.85 \mu\text{m}$). Estes valores foram obtidos através de um ajuste teórico utilizando a equação Santos-Eiras [94], na frequência de 1 MHz. Contudo, apesar desta diminuição nos valores de máximo da constante dielétrica, não foram verificadas alterações significativas à temperatura ambiente, com valores em torno de 2000 independentemente do tamanho de grão das amostras.

Figura 42: Componentes reais (ϵ') e imaginárias (ϵ'') da permissividade elétrica em função da frequência e temperatura para amostras de PFN sinterizadas convencionalmente: (a) CS_1000-5h; (b) CS_900-2h; (c) CS_850-2h.

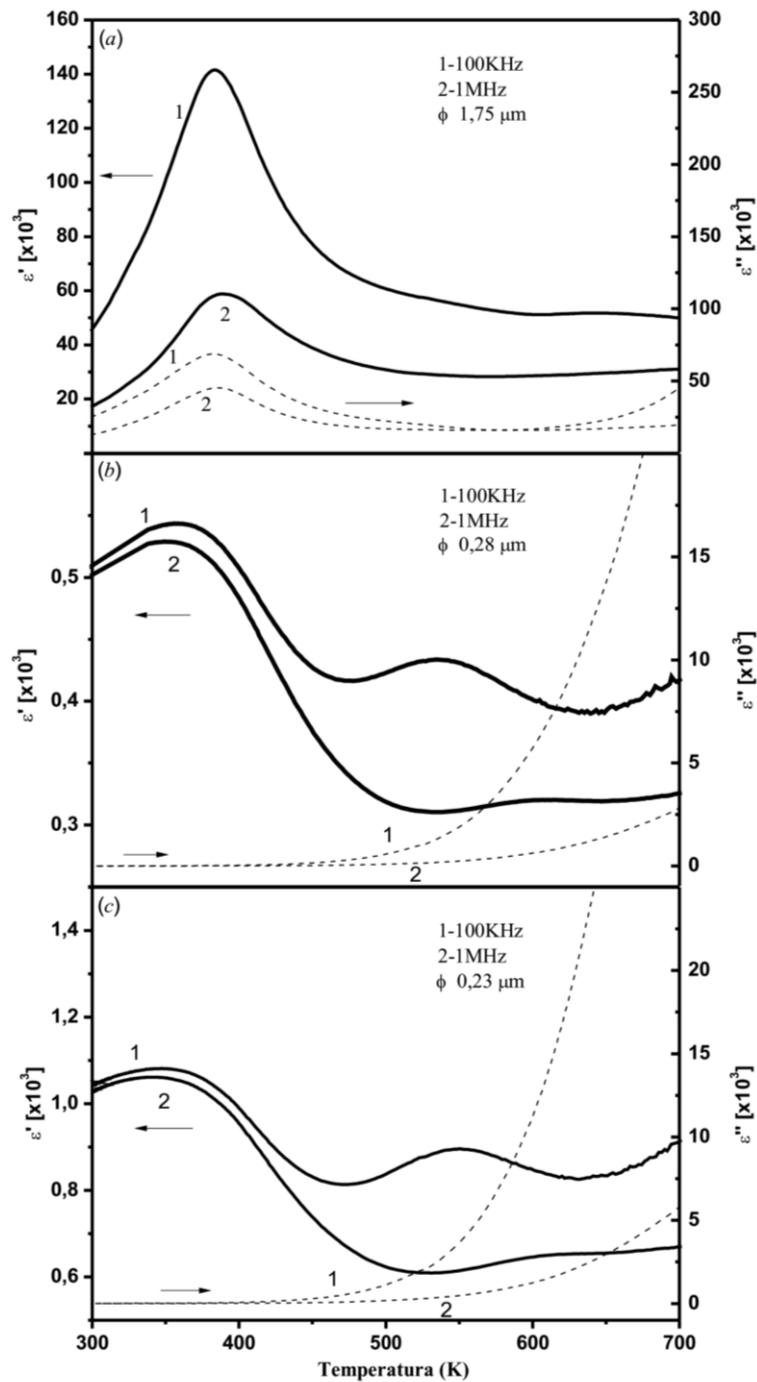


Fonte: Elaborada pelo autor.

Com relação às caracterizações dielétricas a partir das amostras sinterizadas por SPS, serão apresentados somente os resultados obtidos após oxidação. Como reportado anteriormente, após sinterização por SPS as amostras apresentaram uma alta

condutividade a temperatura ambiente, o que mascara as transições de fase ferroelétricas. Somada a isso, observou-se que um simples aquecimento nas amostras foi suficiente para modificar os valores de resistividade, diminuindo progressivamente a condutividade das mesmas. Deste modo, a caracterização dielétrica em amostras sinterizadas pela técnica de SPS não foi representativa em amostras reduzidas (antes da oxidação) devido a alterações para cada medida dielétrica realizada. Na Figura 43 são apresentadas as componentes reais e imaginárias da permissividade dielétrica em função da frequência e temperatura para as amostras de PFN sinterizadas por SPS, após oxidação. A amostra SPS-900-5min apresenta na parte real da permissividade uma forte dispersão com a frequência (Figura 43a). M'Peko *et al* [95] mostraram que a anomalia dielétrica associada ao aumento abrupto da permissividade em materiais cerâmicos ferroelétricos está relacionada a um fenômeno de dispersão ferroelétrica de baixa frequência devido a polarização dielétrica a partir de processos de armazenamento de cargas nos contornos do grão. Segundo o autor, nestas regiões, que são mais resistivas, as cargas elétricas movem-se mais lentamente, resultando em um mecanismo de polarização interfacial. Por outro lado, ambas as amostras preparadas pela técnica de SPS a partir do pó nanométrico apresentam um maior intervalo de temperatura da transição de fase quando comparado com as amostra obtidas convencionalmente (Δ de 54 para 148) indicando um maior grau de difusividade, além de menores valores no máximo da constante dielétrica, variando de 4240 para 514. Mudanças similares na transição de fase, de normal para completamente difusa, com aumento no intervalo de temperatura da transição de fase foi também observado por Arlt [96] e Buscaglia [66]. De acordo com os autores, devido a uma distribuição de tamanho de grãos, diferentes temperaturas de Curie são esperadas localmente e, conseqüentemente, uma curva dielétrica mais ampla é esperada em cerâmicas nanocristalinas. Já a diminuição na magnitude da constante dielétrica à medida que se diminui o tamanho de grão é decorrente do aumento no número de contornos de grão não ferroelétrico de baixa permissividade. Neste sentido, as amostras de PFN sinterizadas por SPS a partir do pó nanométrico apresentam concentrações superior a 15 % de fase pirocloro não ferroelétrica $Pb_3Nb_4O_{13}$, a qual tende a se concentrar nas regiões de contorno de grãos, contribuindo diretamente para o comportamento observado.

Figura 43: Componentes reais (ϵ') e imaginárias (ϵ'') da permissividade elétrica em função da frequência e temperatura para amostras de PFN sinterizadas por SPS, após oxidação: (a) SPS_900-5min oxidada a 750°C/5h; (b) SPS_800-5min oxidada a 650°C/5h; (c) SPS_750-5min* oxidada a 650°C/5h.

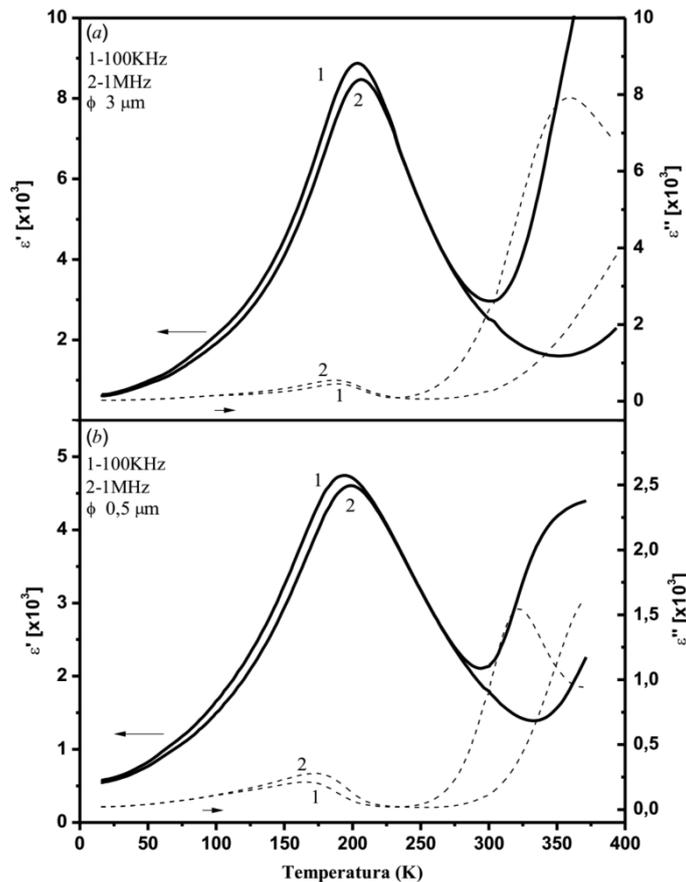


Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 44 são apresentadas as componentes reais (ϵ') e imaginárias (ϵ'') da permissividade elétricas em função da temperatura e da frequência para as amostras de PFW sinterizadas convencionalmente. Para ambas as amostras com granulometrias diferentes observam-se picos ao redor de 185 K correspondentes à transição de fase

ferroelétrica-paraelétrica, com características relaxoras difusas (forte dependência com a frequência, de modo que os picos nas partes real e imaginária da permissividade deslocam-se para mais altas temperaturas à medida que se aumenta a frequência, enquanto que o máximo da permissividade diminui com o aumento da frequência). Estes resultados estão de acordo com o reportado por Ivanov *et al* [5]. Contudo, assim como para nas amostras de PFN, observa-se a diminuição nos valores de máximo da permissividade com a redução no tamanho de grão (de $\sim 3\mu\text{m}$ para 500 nm), com valores variando de 8440 para 4605. Como comentado anteriormente, a diminuição dos valores de máximo da permissividade decorre do aumento no número de contornos de grão com característica não ferroelétrica de baixa permissividade. Neste sentido, a fase pirocloro $\text{Pb}_2\text{FeWO}_{6,5}$ apresenta características paraelétricas de 138 K a 271 K com uma baixa constante dielétrica [86] e, conforme observado através da análise de DRX, a presença desta fase pirocloro (ao redor de 8 % para a amostra CS_740-5h) pode contribuir para este comportamento.

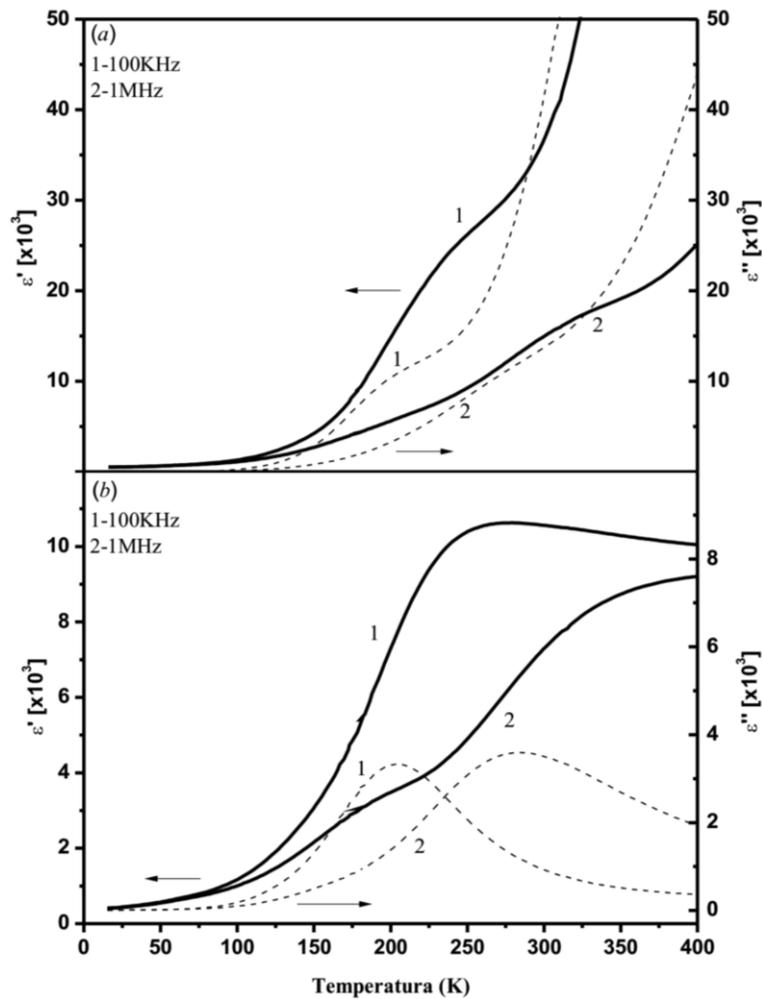
Figura 44: Componentes reais (ϵ') e imaginárias (ϵ'') da permissividade elétrica em função da frequência e temperatura para amostras de PFW sinterizadas convencionalmente: (a) CS_830-5h; (b) CS_740-5h.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados referentes à resposta dielétrica para as amostras de PFW obtidas pela técnica de sinterização SPS são apresentados na Figura 45 e Figura 46. Considerando inicialmente que o processo de oxidação tem como objetivo eliminar as vacâncias de oxigênio e, conseqüentemente, reduzir a concentração de elétrons livres, os quais podem mascarar a resposta dielétrica, amostras de PFW SPS_750-5min foram oxidadas a 550 °C e 650 °C, ambas por 5 horas com o intuito de se verificar possíveis influências das temperaturas de oxidação na resposta dielétrica. Estes resultados são apresentados na Figura 45a e 45b, respectivamente. Observa-se para a amostra oxidada a 550 °C (Figura 45a) um aumento significativo tanto na componente real quanto na componente imaginária da permissividade com o aumento da temperatura, característica de uma forte contribuição condutiva. Isto ocorre em consequência à provável presença de vacâncias de oxigênio, somada a redução dos íons de ferro, os quais são gerados durante a sinterização por SPS. Deste modo, o processo de oxidação na temperatura de 550 °C não foi completamente eficaz, resultando em baixa resistividade à temperatura ambiente ($2.19 \cdot 10^5 \Omega\text{cm}$) quando comparada a amostra oxidada a 650 °C, ($1.17 \cdot 10^{10} \Omega\text{cm}$), comprometendo assim, a resposta dielétrica. Por outro lado, para a amostra oxidada a 650 °C (Figura 45b) se observa somente picos referentes a processos de relaxação a menores temperaturas, os quais se sobrepõem com os picos de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica. Este comportamento inicia-se a temperaturas abaixo da temperatura de transição de fase e se repete para todas as amostras, independentemente da microestrutura, conforme se observa na Figura 46a, 46b e 46c. Estes resultados sugerem que o processo de oxidação diminuiu, mas não eliminou completamente as vacâncias de oxigênio, possibilitando a movimentação de elétrons responsáveis por essas relaxações a menores temperaturas. Deste modo, não se observa uma variação significativa na resposta dielétrica para as amostras obtidas por SPS a partir dos pós de PFW em função do tamanho de grão. Portanto, a sobreposição dos picos referentes ao processo de relaxação sobre os picos de transição de fase, dificulta a análise referente à transição de fase nas amostras de PFW sinterizadas por SPS, ao contrário do observado para as amostras sinterizadas convencionalmente. Uma abordagem mais aprofundada sobre a contribuição condutiva e os mecanismos responsáveis por estas relaxações na resposta dielétricas torna-se necessário e será proposta como trabalhos futuros.

Figura 45: Componentes reais (ϵ') e imaginárias (ϵ'') da permissividade elétrica em função da frequência e temperatura para a amostra de PFW SPS_750-5min sinterizadas por SPS a partir do pó micrométrico e oxidado a: (a) 550°C/5h; (b) 650°C/5h.



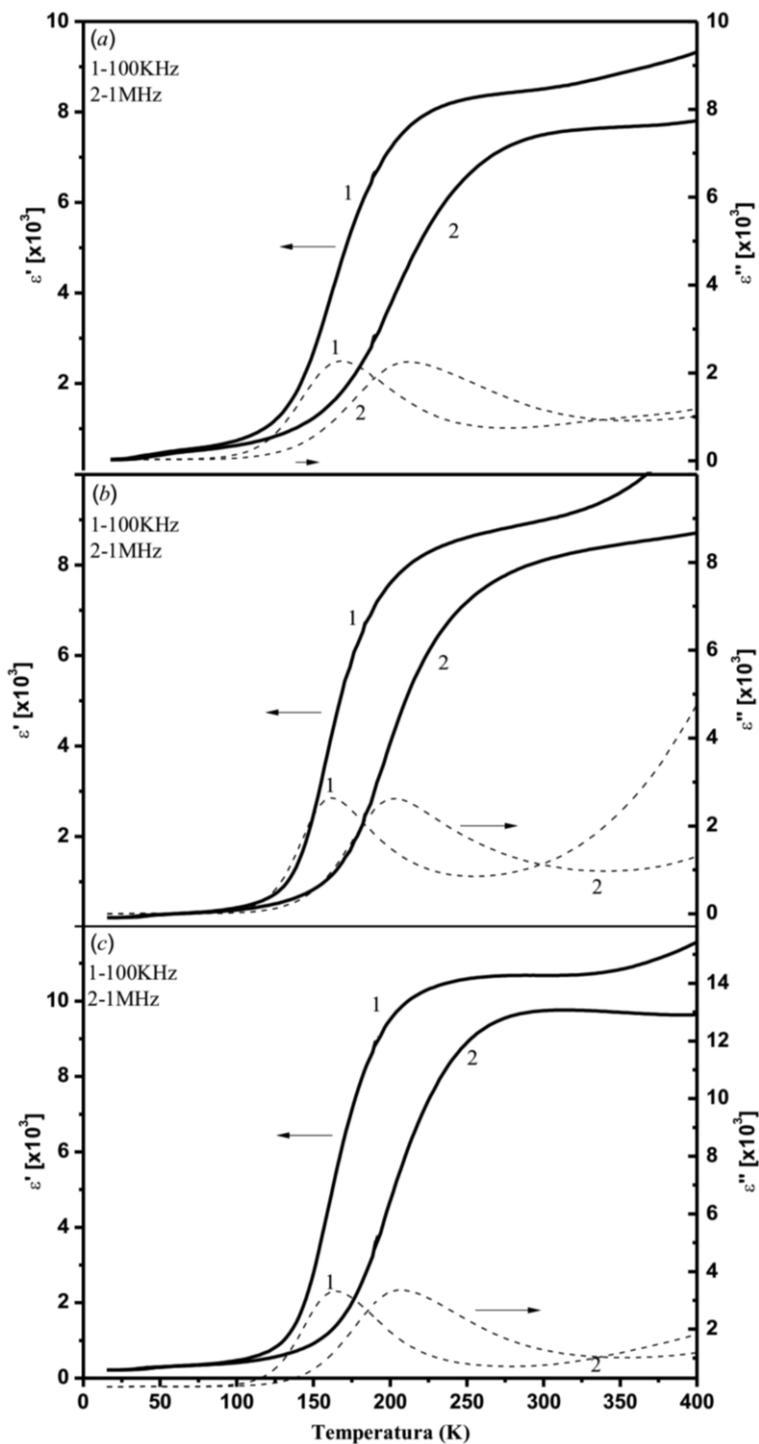
Fonte: Elaborada pelo autor.

Cabe ressaltar ainda que os resultados obtidos para as amostras de PFW sinterizadas por SPS independentemente da microestrutura são extremamente motivadores no que diz respeito à aplicação, pois todas as amostras apresentaram altos valores de constante dielétrica em uma faixa de temperatura que inclui a região da temperatura ambiente, de acordo com a Figura 45 e 46, com valores variando entre 7350 e 10350 para a frequência de 1 MHz entre as amostras sinterizadas a partir do pó nanométrico e micrométrico, respectivamente. Estes valores são significativamente superiores aos obtidos convencionalmente na mesma frequência, à temperatura ambiente, tanto para amostras de PFN quanto de PFW independentemente do tamanho de grão, com valores não excedendo 2000. Neste sentido, recentemente novos materiais foram descobertos e vem recebendo grande atenção, com destaque ao relaxor

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [97], por apresentar uma alta constante dielétrica na ordem de 10^4 (constante dielétrica colossal ou gigante) em um grande intervalo de temperatura, inclusive temperatura ambiente. Tal característica possui grande importância tecnológica na indústria de microeletrônica no sentido de melhorar a performance dos elementos eletrônicos capacitivos e devido à possibilidade de miniaturização destes materiais como dispositivos.

Em resumo, observou-se que a diminuição nos tamanhos de grãos de escala micrométrica para nanométrica, independentemente do material analisado, resultou em valores menores de permissividade na temperatura de transição de fase, além de um alargamento dos picos. Este comportamento se torna mais acentuado nas amostras sinterizadas por SPS, devido os menores tamanhos de grãos obtidos e está de acordo com o reportado durante a revisão bibliográfica na seção efeito do tamanho e/ou morfologia sobre as propriedades dos materiais. Por outro lado, através do processo de oxidação e medidas dielétricas, ficou evidente que uma sinterização a partir da técnica de SPS gera vacâncias de oxigênio e redução nas amostras, independentemente da granulometria, as quais influenciam diretamente na resposta dielétrica. Além disso, vale ressaltar que o protocolo utilizado na oxidação das amostras é válido. Por fim, a técnica de sinterização SPS somada ao processo de oxidação torna possível a obtenção de amostras de PFW com alta constante dielétrica (na ordem de 10^4 à temperatura ambiente) quando comparado aos valores obtidos convencionalmente (em torno de 10^2) neste trabalho e reportado na literatura [72,98,99].

Figura 46: Componentes reais (ϵ') e imaginárias (ϵ'') da permissividade elétrica em função da frequência e temperatura para as amostras de PFW a partir do pó nanométrico sinterizadas por SPS: (a) SPS_650-5min oxidado a 550°C/5h; (b) SPS_680-5min oxidado a 600°C/5h; (c) SPS_700-5min oxidado a 600°C/5h.



Fonte: Elaborada pelo autor.

5 – CONCLUSÕES.

Diante dos resultados apresentados, pode-se concluir que a metodologia desenvolvida para a síntese dos pós de PFN e PFW, torna possível a obtenção de partículas com tamanhos médios em torno de 150 nm, livre de contaminação decorrente das esferas de zircônia, mínima aglomeração e com resultados altamente reprodutivos através da técnica de micromoagem.

Com respeito à consolidação dos materiais, altas temperaturas e longos tempos de patamar foram necessários para uma densificação satisfatória através da sinterização convencional resultando em um crescimento de grão superior ao desejado. As altas temperaturas, correspondentes aos estágios intermediário/final de sinterização, resultam na atuação e/ou predominância de mecanismos de transporte superficiais (tais como difusão superficial e evaporação-condensação), os quais geram uma maior mobilidade do contorno de grão.

Através da técnica de sinterização rápida “fast sintering”, somente altas taxas de aquecimento não são suficientes para garantir uma densificação satisfatória e, ainda, inibir o crescimento de grãos. A obtenção de amostras com altas taxas de densificação é possível, porém para que isto ocorra, o processo tem que ser realizado a temperaturas relativamente altas (estágio final de sinterização), resultando no crescimento de grão. Através do método “two-step sintering” não foi possível uma densificação satisfatória ou foram observados crescimento de grão após o primeiro estágio quando maiores temperaturas foram utilizadas. Deste modo, fontes de energias adicionais, tais como aplicação de pressão durante a sinterização e utilização de corrente elétrica tornaram-se necessárias para uma maior densificação a menores temperaturas.

A obtenção de amostras nanoestruturadas com alta densificação só foi possível através da técnica de sinterização “spark plasma sintering” devido à possibilidade de sinterização a temperaturas correspondentes ao estágio intermediário de sinterização. Parâmetros envolvidos durante a sinterização por SPS, tais como: pulsos de corrente DC, intensificam o processo de descarga entre as partículas resultando na rápida formação dos pescoços e fluxo de massa; altas taxas de aquecimento favorecem a atuação dos mecanismos de transporte volumétrico responsáveis pela retração e densificação, tais como difusão por contorno de grão e difusão volumétrica; além da aplicação simultânea de pressão, a qual melhora a atuação dos processos difusivos.

Diante da análise de difração de raios-X não se observou alterações estruturais significativas nas amostras obtidas convencionalmente e por “fast sintering” em relação ao processo de calcinação e moagem dos pós. Porém, para as amostras sinterizadas através da técnica de SPS a partir de pós nanométricos, prevaleceu à formação de fases pirocloro devido as menores temperaturas de sinterização correspondentes a uma região onde estas fases prevalecem.

As amostras obtidas através da técnica de SPS apresentaram alta condutividade à temperatura ambiente devido ao uso de altas densidades de corrente somada à atmosfera redutora utilizada durante a sinterização, as quais geram vacâncias de oxigênio e redução do ferro de Fe^{3+} para Fe^{2+} , influenciando diretamente na resposta dielétrica. Desta forma, todas as amostras de PFN e PFW sinterizadas por SPS precisaram ser oxidadas.

Por meio da caracterização dielétrica concluiu-se que o protocolo utilizado na oxidação das amostras é válido. Além disso, observou-se que a diminuição nos tamanhos de grãos de escala micrométrica para nanométrica resultou em menores valores de permissividade na temperatura de transição de fase, além de um alargamento dos picos. Este comportamento se tornou mais acentuado nas amostras sinterizadas por SPS, devido os menores tamanhos de grãos obtidos. Por fim, a técnica de sinterização SPS somada ao processo de oxidação tornaram possíveis a obtenção de amostras de PFW com altos valores de constante dielétrica (na ordem de 10^4) a temperatura ambiente, resultado extremamente motivador no que diz respeito à aplicação.

6 – PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS.

Como continuidade deste trabalho propõe-se:

- A síntese de pós de com tamanhos de partículas menores através de técnicas alternativas, tais como combustão ou rotas químicas, a partir dos quais é possível verificar a influência do método de síntese sobre as propriedades dos materiais;
- Processamento de corpos cerâmicos por diferentes métodos, tais como sinterização por micro-ondas e prensagem a quente, visando investigar a influência das técnicas de sinterização com relação às propriedades dos materiais;
- Busca por um material, no qual, ambas as transições de fase ferroelétricas e magnéticas ocorram acima da temperatura ambiente. Neste sentido, propomos a conversão do sistema ferroelétrico PbTiO_3 em um novo sistema com propriedades magnetoelétricas pela substituição parcial de íons de Ti por Fe, formado o PFTi;
- Investigação sistemática das propriedades elétricas, dielétricas, ferroelétricas, anelásticas e magnetoelétricas em função do tamanho de grão para as cerâmicas obtidas por SPS e/ou outras técnicas de processamento, sendo os resultados confrontados com modelos correntes ou com novos modelos fenomenológicos que representem a resposta observada;
- Determinação por Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS) da estrutura local de amostras de PFN, PFW e PZT obtidas por SPS, antes e após oxidação. Por meio deste estudo é possível verificar a valência dos íons de Fe, Pb e Ti.

7 – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA.

Artigos publicados em periódicos:

- SILVEIRA, L. G. D. et al. Dielectric investigations in nanostructured tetragonal BaTiO₃ ceramics. **Materials Research Bulletin**, v. 48, p. 1772-1777, 2013.
- ALVES, M. F. S. et al. High density nanostructured BaTiO₃ ceramics obtained under extreme conditions. **Scripta Materialia** (Oxford), v. 62, p. 1053-1056, 2012.
- PLACERES-JIMENES, R. et al. Low-temperature elastic anomalies in CaTiO₃: dynamical characterization. **Journal of Physics. Condensed Matter** (Online), v. 24, p. 475401, 2012.
- NASCIMENTO, W. J. et al. Nanostructured Nb₂O₅ natural hydroxyapatite formed by the mechanical alloying method: A bulk composite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, p. 84-89, 2011.

Artigos aceitos para publicação:

- FRAYGOLA, B. et al. Evidence of new magnetic ordering at high temperatures in Pb based multiferroics perovskites. **Physica Status Solidi a**, 2013.

Artigos submetidos para publicação:

- FRAYGOLA, B. et al. Room temperature multiferroic behaviour in Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ ceramics. **Integrated Ferroelectrics**, 2012.
- NASCIMENTO, W. J.; SILVA, R. C.; EIRAS, J. A., Nanostructured multiferroic Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ ceramics obtained by spark plasma sintering. **Journal of Nanomaterials**, 2013.

Trabalhos apresentados em congressos:

- NASCIMENTO, W. J. et al. Synthesis and Characterization of Nanostructured Ceramics by Spark Plasma Sintering. In: **XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, 2013. Apresentação de Pôster.
- NASCIMENTO, W. J. et al. Nanostructured Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃ ceramics prepared by Spark Plasma Sintering. In: **XI Encontro da SBPMat**. 2012. Apresentação Oral.

- NASCIMENTO, W. J. et al. Electrical properties of multiferroic $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics obtained by spark plasma sintering In: **International Workshop on Advances in Multifunctional, Multiferroic Materials and Their Applications and Meeting of the International Network for Advanced Multifunctional Materials**. 2011. Apresentação de Pôster.
- NASCIMENTO, W. J. et al. High density submicrometric $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics obtained by Two-Step Sintering or Spark Plasma Sintering. In: **X Encontro da SBPMat**. 2011. Apresentação de Pôster.
- FRAYGOLA, B. et al. Ferromagnetic and ferroelectric properties at room temperature in $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ multiferroics ceramics. In: **X Encontro da SBPMat**. 2011. Apresentação de Pôster.
- NASCIMENTO, W. J. et al. Electric and Dielectric Characterization of Fast Sintering $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ Ceramics. In: **XXXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**. 2010. Apresentação de Pôster.
- NASCIMENTO, W. J. et al. Sinterização Rápida de Cerâmicas de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ – PFN. In: **54º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. 2010. Apresentação de Pôster.
- NASCIMENTO, W. J. et al. Influence of Sintering Condition on Electric and Dielectric Response of PFN Ceramics. In: **11th International Conference on Advanced Materials ICAM 2009**. 2009. Apresentação de Pôster.
- NASCIMENTO, W. J. et al. Composition and compression influence in physical-mechanical and microstructural properties of niobium pentoxide – hydroxyapatite based composites. In: **VIII Encontro da SBPMat**. 2009. Apresentação de Pôster.

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. GUEST, J. R.; PRÉVOST, J. H. Optimizing multifunctional materials: Design of microstructures for maximized stiffness and fluid permeability. **International Journal of Solids and Structures**, v. 43, p. 7028-7047, 2006.
2. EERENSTEIN, W.; MATHUR, N. D.; SCOTT, J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. **Nature**, v. 442, p. 759-765, 2006.
3. BOKOV, V. A.; MYLINKOVA, I. E.; SMOLENSKII, G. A. **Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki**, v. 42, p. 643-646, 1962.
4. ISUPOV, V. A. Ferroelectric and Antiferroelectric Perovskites $\text{PbB}^{0.5}\text{B}^{0.5}\text{O}_3$. **Ferroelectrics**, v. 289, p. 131-195, 2003.
5. IVANOV, S. A. Neutron powder diffraction study of the magnetoelectric relaxor $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$. **Materials Research Bulletin**, v. 39, p. 2317-2328, 2004.
6. HUNGRÍA, T.; GALY, J.; CASTRO, A. Spark Plasma Sintering as a Useful Technique to the Nanostructuring of Piezo-Ferroelectric Materials. **Advanced Engineering Materials**, v. 11, p. 615-631, 2009.
7. BERGER, S. Size Effect on Ferroelectric Behavior. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 58, p. 1141-1156, 2005.
8. KIM, H. T.; HAN, Y. H. Sintering of nanocrystalline BaTiO_3 . **Ceramics International**, v. 30, p. 1719-1723, 2004.
9. MUNIR, Z. A.; ANSELMINI-TAMBURINI, U.; OHYANAGI, M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review. **Journal of Materials Science**, v. 41, p. 763-777, 2006.
10. GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice**. New York: John Wiley & Sons., 1996.
11. LANGE, F. F. Contributions of Sintering and Coarsening to Densification: A Thermodynamic Approach. **Advanced Ceramics**, v. 3, p. 57-70, 1990.
12. KANG, L.; JOONG, S. **Sintering Densification, Grain Growth & Microstructure**. [S.l.]: Elsevier Oxford, 2005.
13. SHAW, N. J. Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of the models I. Densification. **Advanced Ceramics**, v. 21, p. 16-21, 1989.
14. SILVA, R. C. **Síntese e caracterização de soluções sólidas nanoestruturadas de zircônia-cálcia ($\text{ZrO}_2\text{-CaO}$)**. Cuiabá. 2009. Dissertação apresentada Instituto de Física da Universidade Federal de Mato Grosso.
15. KUCZYNSKI, G. C. Self-Diffusion in Sintering of Metallic Particles. **Trans. AIME**, 2, 1949.
16. BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics**. Philadelphia, U.S.A: McGraw Hill, 2003.
17. MACÊDO, Z. S. **Caracterização a laser e caracterização física dos compostos $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$** . São Carlos. 2003. Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física de São Carlos.

18. LU, K. Sintering of nanoceramics. **International Materials Reviews**, 53, 2008. 21-38.
19. ZABOTTO, F. L. **Síntese e caracterização de compósitos magnetoelétricos particulados de ferritas de Co e Ni e ferroelétricos no CFM**. São Carlos. 2010. Tese de doutorado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos.
20. RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. New York: Taylor & Francis, 2003.
21. BURKE, J. E. Role of Grain Boundaries in Sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 40, p. 80-85, 1957.
22. ZHU, W. et al. Fast sintering of hydrothermally synthesized BaTiO₃ powders and their dielectric properties. **Journal of Materials Science**, p. 4303-4307, 1997.
23. SAHA, D.; SEN, A.; MAITI, H. S. Fast firing of lead magnesium niobate at low temperature. **Materials Research Society**, v. 11, p. 932-938, 1996.
24. CHEN, I. W.; WANG, X. H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. **Nature**, v. 404, p. 168-171, 2000.
25. MAZAHERI, M.; ZAHEDI, A. M.; SADRNEZHAAD, S. K. Two-step sintering of nanocrystalline ZnO compacts: Effect of temperature on densification and grain growth. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, p. 56-63, 2008.
26. MUCCILLO, R.; KLEITZ, M.; MUCCILLO, E. N. S. Flash grain welding in yttria stabilized zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, p. 1517-1521, 2011.
27. MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E. N. S.; KLEITZ, M. Densification and enhancement of the grain boundary conductivity of gadolinium-doped barium cerate by ultra fast flash grain welding. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 2311-2316, 2012.
28. ORRÒ, R. et al. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. **Materials Science & Engineering R**, v. 63, p. 127-287, 2009.
29. WEB of Knowledge, Disponível em: <<http://apps.webofknowledge.com/>>. Acesso em: 05 jan. 2013.
30. DAHL, P. et al. Densification and properties of zirconia prepared by three different sintering techniques. **Ceramics International**, v. 33, p. 1603-1610, 2007.
31. BERTOLINO, N. et al. Electromigration effects in Al-Au multilayers. **Scripta Materialia**, v. 44, p. 737-742, 2001.
32. CHEN, W. et al. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process I. Effect of dc pulsing on reactivity. **Materials Science and Engineering A**, v. 394, p. 132-138, 2005.
33. TOKITA, M. Trends in Advanced SPS Spark Plasma Sintering System and Technology. **Journal of the Society of Powder Technology, Japan**, v. 30, p. 790-804, 1993.
34. WANG, S.. W. et al. Microstructure inhomogeneity in Al₂O₃ sintered bodies formed during the plasma-activated sintering process. **Journal of Materials Science Letters**, v. 18, p. 1119-1121, 1999.
35. YANAGISAWA, O. et al. Observation of particle behavior in copper powder compact during pulsed electric discharge. **Materials Science and Engineering: A**, v. 350, p. 184-189, 2003.
36. MAKINO, Y. **New Ceramics**, v. 10, p. 39, 1997.

37. TOMINO, H.; WATANABE, H.; KONDO, Y. Electric Current Path and Temperature Distribution for Spark Sintering. **Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy**, v. 44, p. 974-979, 1997.
38. OZAKI, K. et al. Sintering Phenomena on Initial Stage in Pulsed Current Sintering. **Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy**, v. 47, p. 293-297, 2000.
39. OH, S. T. et al. Strengthening of Porous Alumina by Pulse Electric Current Sintering and Nanocomposite Processing. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, p. 1314-1316, 2000.
40. SHEN, Z. et al. Spark Plasma Sintering of Alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, p. 1921-1927, 2002.
41. WANG, S. W.; CHEN, L. D.; HIRAI, T. Densification of Al₂O₃ Powder Using Spark Plasma Sintering. **Journal of Materials Research**, v. 15, p. 982-987, 2000.
42. CHAIM, R. Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics. **Materials Science and Engineering A**, v. 443, p. 25-32, 2007.
43. CHAIM, R. Electric field effects during spark plasma sintering of ceramic nanoparticles. **Journal of Materials Science**, v. 48, p. 502-510, 2013.
44. LEE, S. B.; YOON, S. H.; KIM, H. Positive temperature coefficient of resistivity in Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 2465-2470, 2004.
45. MISAWA, T. et al. Observation of internal pulsed current flow through the ZnO specimen in the Spark Plasma Sintering method. **Journal of Material Science**, v. 44, p. 1641-1651, 2009.
46. LOCCI, A. M. et al. A methodology to investigate the intrinsic effect of the pulsed electric current during the spark plasma sintering of electrically conductive powders. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 11, p. 045005-045018, 2010.
47. MAMEDOV, V. Spark plasma sintering as advanced PM sintering method. **Powder Metallurgy**, v. 45, p. 322-328, 2002.
48. SONG, S. X.; WANG, Z.; SHI, G. P. Heating Mechanism of Spark Plasma Sintering. **Ceramics International**, v. 39, p. 1393-1396, 2013.
49. XIE, G. et al. Frequency effect on pulse electric current sintering process of pure aluminum powder. **Materials Science and Engineering A**, v. 359, p. 384-390, 2003.
50. SANTANACH, J. G. et al. Spark plasma sintering of alumina: Study of parameters, formal sintering analysis and hypotheses on the mechanism(s) involved in densification and grain growth. **Acta Materialia**, v. 59, p. 1400-1408, 2011.
51. ANSELMI-TAMBURINI, U. et al. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process II. Modeling of current and temperature distributions. **Materials Science and Engineering A**, v. 394, p. 139-148, 2005.
52. SALAMON, D. et al. Can the use of pulsed direct current induce oscillation in the applied pressure during spark plasma sintering? **Science and Technology of Advance Materials**, v. 13, p. 015005-015011, 2012.
53. YUCHENG, W.; ZHENGYI, F. Study of temperature field in spark plasma sintering. **Materials Science and Engineering B**, v. 90, p. 34-37, 2002.

54. GRANGER, G. B.; GUIZARD, C. Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: I. Sintering path and hypotheses about the mechanism(s) controlling densification. **Acta Materialia**, v. 55, p. 3493-3504, 2007.
55. VANMEENSEL, K. et al. Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering. **Acta Materialia**, v. 53, p. 4379-4388, 2005.
56. OLEVSKY, E. A.; KANDUKURI, S.; FROYEN, L. Consolidation enhancement in spark-plasma sintering: Impact of high heating rates. **Journal of Applied Physics**, v. 102, p. 114913-114924, 2007.
57. GUILLARD, F. et al. Densification of SiC by SPS-effects of time, temperature and pressure. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 2725-2728, 2007.
58. DEMUYNCK, M. et al. Densification of alumina by SPS and HP: A comparative study. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 1957-1964, 2012.
59. TIWARI, D.; BASU, B.; BISWAS, K. Simulation of thermal and electric field evolution during spark plasma sintering. **Ceramics International**, v. 35, p. 699-708, 2009.
60. ZHAOHUI, Z. et al. Sintering mechanism of large-scale ultrafine-grained copper prepared by SPS method. **Materials Letters**, v. 62, p. 3987-3990, 2008.
61. HASIANG, H. I.; YEN, S. F. Effect of Crystallite Size on the Ferroelectric Domain Growth of Ultrafine BaTiO₃. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, p. 1053-1060, 1996.
62. ZHONG, W. L. et al. Domain structure in ferroelectric particles. **Ferroelectrics**, v. 252, p. 223-231, 2001.
63. JIMÉNEZ, R. et al. Effect of grain size on the transition between ferroelectric and relaxor states in 0.8Pb(Mg^{1/3}Nb^{2/3})O₃-0.2PbTiO₃ ceramics. **Physical Review B**, v. 78, p. 094103, 2008.
64. DENG, X. et al. Ferroelectric properties of nanocrystalline barium titanate ceramics. **Applied Physics Letters**, v. 88, p. 252905, 2006.
65. JUNQUERA, J.; GHOSEZ, P. Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films. **Nature**, v. 422, p. 506-509, 2003.
66. BUSCAGLIA, V. et al. Grain size and grain boundary-related effects on the properties of nanocrystalline barium titanate ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 2889-2898, 2006.
67. KHIM, A. S.; JUNMIN, X.; WANG, J. Pb(Fe₂/3W₁/3)O₃ by mechanical activation of coprecipitated Pb₃Fe₂O₆ and WO₃. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 343, p. 156-163, 2002.
68. LU, C. H.; SHINOZAKI, K.; MIZUTANI, N. Formation Process and Microstructural Evolution of Sol-Gel Derived Ferroelectric Lead Iron Tungstate Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, p. 1303-1306, 1992.
69. SWARTZ, S. L.; SHROUT, T. R. Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate. **Materials Research Bulletin**, v. 17, p. 1245-1250, 1982.
70. RAYMOND, O. et al. Effects of Two Kinds of FeNbO₄ Precursors in the Obtainment and Dielectric Properties of PFN Ceramics. **Ferroelectrics**, v. 294, p. 141-154, 2003.

71. ANANTA, S.; THOMAS, N. W. A Modified Two-Stage Mixed Oxide Synthetic Route to Lead Magnesium Niobate and Lead Iron Niobate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, p. 155-163, 1999.
72. FRAYGOLA, B. M. **Multiferróicos monofásicos a base de $\text{Pb}(\text{Fe}_2/3\text{W}_1/3)\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$: Acoplamento magnetoelétrico intrínseco**. São Carlos. 2010. Tese de Doutorado apresentada ao programa de Física da Universidade Federal de São Carlos.
73. GELFUSO, M. V. **Sinterização a baixas temperaturas de cerâmicas ferroelétricas de perovskitas a base de chumbo**. São Carlos. 1998. Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos.
74. MOREIRA, E. N. **Transição de fase difusa e comportamento relaxor em materiais ferroelétricos cerâmicos**. São Carlos. 1996. Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física da Universidade federal de São Carlos.
75. MESQUITA, A. **Preparação e caracterização de materiais ferroelétricos de composição $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ em escala nanométrica**. São Carlos. 2007. Dissertação apresentada a Área de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da universidade de São Paulo.
76. PINHEIRO, J. M. V.; MASCARENHAS, Y. P. Belo Horizonte, MG. 1985.
77. SHROUT, S. L.; SWARTZ, T. R. Fabrication of perovskite lead magnesium niobate. **Materials Research Bulletin**, v. 17, p. 1245–1250, 1982.
78. ONODA JR., G. Y.; HENCH. L. L. **Ceramic Processing Before Firing**. New York: ed. J. Wiley & Sons, 1978.
79. FAYAD, W.; THOMPSON, C. V.; FROST., H. J. Steady-state Grain Size Distributions Resulting from Grain Growth in Two Dimensions. **Scripta Materialia**, v. 40, p. 1199-1204, 1999.
80. MILTON, F. P. **Introdução Teórica a Ferroeletricidade, Caracterização Elétrica, Dielétrica, Ferroelétrica e Piezoelétrica de Cerâmicas PMN-PT**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 72. 2008.
81. YANG, R. Y.; LIN, M. H.; LU, H. Y. Core-shell structures in pressureless-sintered undoped $\text{Pb}(\text{Fe}_2/3\text{W}_1/3)\text{O}_3$ ceramics. **Acta Materialia**, v. 49, p. 2597–2607, 2001.
82. ANG, S. K. et al. Mechanical Activation-Assisted Synthesis of $\text{Pb}(\text{Fe}_2/3\text{W}_1/3)\text{O}_3$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, p. 1575-1580, 2000.
83. SEAL, A. et al. Fast firing of lead zirconate titanate ceramics at low temperature. **Materials Chemistry and Physics**, p. 14–18, 2006.
84. CHAIM, R. et al. Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review. **Advances in Applied Ceramics**, v. 107, p. 159-169, 2008.
85. DIOUF, S.; MOLINARI, A. Densification mechanisms in spark plasma sintering: Effect of particle size and pressure. **Powder Technology**, v. 221, p. 220-227, 2012.
86. LU, C. H.; MIZUTANI, N. Sintering behavior and dielectric properties of pyrochlore Pb_2FeWO_6 . **Journal of Materials Research**, v. 9, p. 266-269, 1994.
87. WHITE, W.; DACHILLE, F.; ROY, R. High-pressure high-temperature polymorphism of the oxides of lead. **Journal of The American Ceramic Society**, v. 44, p. 170-174, 1961.

88. REIS, R. N. **Síntese e propriedades físicas de cerâmicas ferroelétricas de PMN-PT**. Ilha Solteira. 2009. Tese apresentada Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.
89. VILARINHO, P. M. et al. Dielectric Properties of $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Solid-Solution Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, p. 1149-1152, 2000.
90. RAYMOND, O. et al. Frequency-temperature response of ferroelectromagnetic $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics obtained by different precursors. Part I. Structural and thermo-electrical characterization. **Journal of Applied Physics**, v. 97, p. 084107, 2005.
91. SINGH, K.; BAND, S. A.; Kinge, W. K. Effect of Sintering Temperature on Dielectric Properties of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ Perovskite Material. **Ferroelectrics**, v. 306, p. 179-185, 2004.
92. ANG, C.; YU, Z.; CROSS, L. E. Oxygen-vacancy-related low-frequency dielectric relaxation and electrical conduction in Bi:SrTiO_3 . **Physical Review B**, v. 62, p. 228-236, 2000.
93. KANG, B. S.; CHOI, S. K. Diffuse dielectric anomaly in MnO_2 -doped $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ ceramic in the temperature range of 400-700 degrees C. **Journal of Materials Research**, v. 17, p. 127-132, 2002.
94. SANTOS, I. A.; EIRAS, J. A. Phenomenological description of the diffuse phase transition in ferroelectrics. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 13, p. 11733-11740, 2001.
95. M'PEKO, J. C. et al. Dielectric anomaly and low frequency dispersion in ferroelectric materials at, 1998.high temperatures. **Journal of Materials Science**, v. 33, p. 1633-1637.
96. ARLT, G.; HENNINGS, D.; WITH, G. D. Dielectric properties of finegrained barium titanate ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 58, p. 1619-1625, 1985.
97. SEBALD, J. et al. Colossal dielectric constants: A common phenomenon in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ related materials. **Solid State Communications**, v. 150, p. 857-860, 2010.
98. ZHOU, L.; VILARINHO, P. M.; BAPTISTA, J. L. Stoichiometric Dependence of the Aging Phenomena in Lead Iron Tungstate Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 9, p. 2436-2442, 1996.
99. CHOUDHARY, R. N. P. et al. Relaxor characteristics of $\text{Pb}_{x}\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\dots\text{O}_3\text{-BiFeO}_3$ solid solution prepared by mechano-synthesis route. **Journal of Applied Physics**, v. 100, p. 084105, 2006.