

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

SÍNTESE *IN SITU* PELO MÉTODO PECHINI E SINTERIZAÇÃO POR  
MÉTODOS NÃO CONVENCIONAIS DE COMPÓSITOS  
MAGNETOELÉTRICOS PARTICULADOS

Claudia Patrícia Fernandez Perdomo

São Carlos  
2015



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

**SÍNTESE *IN SITU* PELO MÉTODO PECHINI E SINTERIZAÇÃO POR  
MÉTODOS NÃO CONVENCIONAIS DE COMPÓSITOS  
MAGNETOELÉTRICOS PARTICULADOS**

Claudia Patrícia Fernandez Perdomo

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

Orientadora: Dra. Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami

Co-orientadora: Dra. Ducinei Garcia

Agência Financiadora: CAPES e CNPq

São Carlos

2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F363s Fernandez Perdomo, Claudia Patrícia  
Síntese in situ pelo método Pechini e sinterização  
por métodos não convencionais de compósitos  
magnetoelétricos particulados / Claudia Patrícia  
Fernandez Perdomo. -- São Carlos : UFSCar, 2016.  
260 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2015.

1. Síntese. 2. Pechini. 3. Sinterização. 4. Micro-  
ondas. 5. Magnetoelétricos. I. Título.

## **DEDICATÓRIA**

À minha mãe pela orientação, dedicação durante minha vida, incentivo em todos os caminhos que até agora decidi percorrer e principalmente pelo amor que à distância se fortalece todos os dias de nossas vidas.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos- São Carlos - Brasil (2011).

Engenheira Física pela Universidade del Cauca – Popayán- Colombia (2009).





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Claudia Patricia Fernandez Perdomo, realizada em 27/11/2015:

A handwritten signature in cursive script, reading 'Ruth H. Goldschmidt'.

Profa. Dra. Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami  
UFSCar

A handwritten signature in cursive script, reading 'Rodrigues'.

Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues  
UFSCar

A handwritten signature in cursive script, reading 'Eiras'.

Prof. Dr. Jose Antonio Eiras  
UFSCar

A handwritten signature in cursive script, reading 'Bressiani'.

Profa. Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani  
IPEN

A handwritten signature in cursive script, reading 'Mastelaro'.

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro  
IFSC/USP





## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela maravilhosa vida que tenho.

A meus pais, Raul e Consuelo, porque são um pilar fundamental na minha vida e aos meus irmãos Carlos e Ana María, que apesar de distantes, estão presentes todos os dias de minha vida.

Ao Rodolfo, pelo seu amor e permanente companhia, por fazer minha vida alegre em um país longe do meu, pela paciência e a doçura do seu coração que me fortalece todos os dias mesmo à distância e pela colaboração na realização das medidas de ATD/TD em atmosfera de nitrogênio e argônio.

À minha orientadora, Professora Dra. Ruth, pelo seu interesse, apoio e dedicação constante na orientação deste trabalho. Desejo destacar que seu exemplo e motivação me ajudaram a crescer não somente como profissional, mas também como pessoa.

À Professora Dra. Ducinei Garcia, pela co-orientação, por me permitir ficar à vontade nos laboratórios do Grupo de Materiais Ferroicos, GMF do Departamento de Física da UFSCar, desde a época do meu mestrado e pela infinita ajuda na discussão dos resultados.

Ao Professor Dr. Jose Antônio Eiras, coordenador do Grupo de Materiais Ferroicos, GMF do Departamento de Física da UFSCar.

Ao aluno de doutorado Diego Seiti Fukano Viana do Grupo de Materiais Ferroicos, GMF do Departamento de Física da UFSCar, pela colaboração na etapa de sinterização por *spark plasma*.

Ao Dr. Flavio Paulo Milton do Grupo de Materiais Ferroicos, GMF do Departamento de Física da UFSCar, por toda sua ajuda no laboratório de Materiais Féroicos, GMF, e, principalmente, pela paciência em me treinar para usar os equipamentos, mesmo nas horas em que ele não tinha muito tempo.

Ao Professor Dr. Adilson Aparecido de Oliveira e seu aluno de doutorado Korllvary Rhanddy Charles Parra Jimenez, do Grupo de Materiais Supercondutores, GMS, do Departamento de Física da UFSCar, pela colaboração na realização das caracterizações magnéticas.

Ao Professor Dr. Valmor R. Mastelaro, IFSC-USP, pela colaboração na realização das medidas de ATD/TG em atmosfera de ar.

Ao Professor Dr. Jorge Enrique Rodriguez-Paez do Grupo CYTEMAC da Universidade do Cauca - Colômbia, pela colaboração no uso do espectrômetro de infravermelho FTIR.

Aos meus queridos colegas e amigos, Flavia, Diego, Rafael e André do Grupo de Materiais Ferroicos, GMF do departamento de Física da UFSCar, por todos os momentos de discussão sobre os nossos trabalhos, pelos momentos de descontração e principalmente pela ajuda prestada no laboratório, sem os quais seria impossível o fechamento deste trabalho.

A meus colegas e amigos do laboratório de Síntese e Processamento de Materiais Cerâmicos, LASP do departamento de Engenharia de Materiais DEMA.

Aos meus irmãos de luta, Diego e Rodrigo, por todo o carinho, preocupação, paciência e amizade - a Diego principalmente, por cuidar de mim e me tratar como a irmã mais nova.

À minha amiga do coração Leidy LoKis, por todo o apoio nos momentos difíceis e de alegria nos outros momentos.

À Profa. Dra. Yvonne P. Mascarenhas, IFSC-USP, pela permissão de uso dos serviços de DRX do Laboratório de Difração de Raios X.

À companhia brasileira de metalurgia e mineração, CBMM, pela doação do oxalato amoniacal de nióbio.

Ao CNPq e CAPES, pelo apoio financeiro.

## RESUMO

A presente Tese teve como objetivo a síntese por Pechini via *in situ* e sua sinterização por métodos convencional e não convencionais (micro-ondas e *spark-plasma*) de compósitos magnetoelétricos particulados (ME) dos sistemas ferroelétricos  $0,9\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)-0,1\text{PbTiO}_3$  (0,9PZN-0,1PT) e  $0,675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)-0,325\text{PbTiO}_3$  (PMN-0,325PT), combinados à ferrita de cobalto,  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$  (FCO), em concentrações molares de  $0,1 \leq x \leq 0,5$  das fases  $(1-x)$ ferroelétricas/ $(x)$ ferromagnética, visando alta densificação, redução do tamanho médio de grão e controle microestrutural das fases constituintes. A síntese *in situ* por Pechini de ambos os sistemas compósitos (0,9PZN-0,1PT/FCO e PMN-0,325PT/FCO) foi desenvolvida de forma inédita neste trabalho, resultando com sucesso em sistemas bifásicos sem presença de fases secundárias, distribuição altamente homogênea das fases constituintes com tamanho médio de partículas nanométricos e garantia de reprodutibilidade do método. A presença da fase FCO favoreceu a estabilização da fase perovskita em 100% no sistema 0,9PZN-0,1PT. Ambos os sistemas (0,9PZN-0,1PT/FCO e PMN-0,325PT/FCO), após sinterização por método convencional, por micro-ondas e por *spark plasma* (SPS), não apresentaram formação de fases secundárias indicando que foi garantida a estabilidade da fase perovskita nas fases ferroelétricas. Os métodos não convencionais de sinterização (micro-ondas e SPS) permitiram atingir o limite de percolação nas composições de alto teor de FCO, além de permitir uma distribuição estreita e menor tamanho médio de grãos favorecendo a obtenção de microestruturas finas. Todos os sistemas compósitos particulados sinterizados pelas três técnicas apresentaram relativos altos valores de resistividade, mesmo com a presença de alto teor de ferrita, o que permitiu a sua caracterização magnetoelétrica a baixas frequências. Desta forma, o alto grau de dificuldade na obtenção dos compósitos magnetoelétricos, bem como a inexistência de estudos da sinterização por micro-ondas e SPS e seu efeito nas propriedades físicas e microestruturais foram a principal motivação para o desenvolvimento deste trabalho.



## **SYNTHESIS IN SITU BY PECHINI METHOD AND SINTERING BY UNCONVENTIONAL METHODS OF PARTICULATE MAGNETOELECTRIC COMPOSITE**

### **ABSTRACT**

This thesis aimed the synthesis via in situ by Pechini method and the sintering by conventional and unconventional methods (microwave and spark-plasma) of particulates magnetoelectrics composites (ME) of ferroelectric systems  $0,9\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)-0,1\text{PbTiO}_3$  (PZN-PT) and  $0,675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)-0,325\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT), combined with cobalt ferrite  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$  (FCO), with  $0,1 \leq x \leq 0,5$  molar ratios of biphasic ferroelectric/ferromagnetic, aiming high densification, reduction in average grain size and microstructural controlling of constituent phases. The synthesis *in situ* by Pechini of both (PZN-PT/FCO and PMN-PT/FCO) composite systems was developed in an unprecedented way in this work, resulting successfully in two-phase systems without the presence of secondary phases, highly homogeneous distribution of constituent phases with an average size of nanometric particles and ensuring reproducibility of the method. The presence of FCO phase favored the 100% stabilizing of perovskite phase in PZN-PT system. Both (0,9PZN-0,1PT/FCO e PMN-0,325PT/FCO) systems, after conventional sintering, microwave and SPS showed no formation of secondary phases indicating that the stability of the perovskite phase in the PZN-PT and PMN-PT ferroelectrics phases were ensured. Unconventional sintering methods (microwave and SPS) allowed reach a percolation threshold in the compositions with high FCO content, beyond narrow distribution and lower average grain size favoring the obtaining of fine microstructures. All particulate composite systems sintering by the three techniques presented high resistivity values, even with the presence of high ferrite content which allowed its magnetoelectric characterization at low frequencies. Thus, the high degree of difficulty in getting the magnetoelectric composites, and the absence of studies of sintering microwave and spark-plasma and their effect on the physical and microstructural properties were the main motivation for the development of this work.



## PUBLICAÇÕES

### Periódicos

- FERNÁNDEZ, C.P., ZABOTTO, F.L., GARCIA, D., KIMINAMI. R.H.G.A. *In situ* sol-gel co-synthesis under controlled pH and microwave sintering of magnetoelectric composite ceramics of PZT/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Ceramic International*. v. 42, p.3239-3249, 2016.

- FERNÁNDEZ, C.P., GARCIA, D., KIMINAMI. R.H.G.A. Structural and dielectric properties of a multiferroic x (0.675PMN-0.325PT)/ (1-x)CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particulate composite obtained by microwave sintering. *Integrate Ferroelectric*. (Aceito para publicação)

- FERNÁNDEZ, C.P., ZABOTTO, F.L., GARCIA, D., KIMINAMI. R.H.G.A. Sinterização ultra-rápida de pós submicrométricos de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por micro-ondas. *Cerâmica (São Paulo. Impresso)*. v.60, p. 57-62 2014.

### Capítulo de livros

- FERNANDEZ, C.P., KIMINAMI. R.H.G.A., ZABOTTO, F.L., AND GARCIA, D. Microstructure and Magnetoelectric Properties of Microwave Sintered CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PZT Particulate Composite Synthesized in Situ. *Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites VI: Ceramic Transactions, Volume 249*. p. 2014.

- FERNANDEZ, C.P, GARCIA, D., AND KIMINAMI. R.H.G.A. Microwave Sintering of a PZT/Fe-Co Nanocomposite Obtained by In Situ Sol-Gel Synthesis. *Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites IV: Ceramic Transactions, Volume 234*. p.123-132 2012.

**Congressos Nacionais (trabalho completo)**

- MAZZETO, M., FERNANDEZ, C.P., KIMINAMI. R.H.G.A.

Efeito do precursor na síntese *in situ* do sistema bifásico  $BaTi_{0,92}Zr_{0,08}O_3/Fe_2CoO_4$ . In: 59° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. Barra dos Coqueiros –SE. Maio 17-20, 2015.

- FERNANDEZ, C.P., ZABOTTO, F.L., GARCIA, D., KIMINAMI. R.H.G.A.

Sinterização em forno de micro-ondas de compósitos magnetoelétricos particulados preparados por mistura em ultra-som. In: 58° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. Bento Gonçalves-RS.

Maio 18-21, 2014.

- FERNANDEZ, C.P., ZABOTTO, F.L., GARCIA, D., KIMINAMI. R.H.G.A.

Síntese *in situ* por sol-gel em pH controlado de compósitos magnetoelétricos e sua sinterização por micro-ondas. In: 57° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 1° CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CERÂMICA, 5° CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE CERÂMICA. Maio 18-22, Natal-RN. 2013. (Prêmio de melhor trabalho de Pós- Graduando apresentado no 57° Congresso Brasileiro de Cerâmica).

**Congresso Internacional (resumo)**

- FERNANDEZ, C.P., GARCIA, D., KIMINAMI. R.H.G.A. Structural and dielectric properties of a multiferroic  $(x)0.675PMN-0.325PT/ (1-x)CoFe_2O_4$  particulate composite obtained by microwave sintering. In: SECOND INTERNATIONAL WORKSHOP ON ADVANCES IN MULTIFUNCTIONAL MULTIFERROIC MATERIALS AND THEIR APPLICATIONS (II IWA3M) AND 2015 INTERNATIONAL NETWORK FOR ADVANCED & MULTIFUNCTIONAL MATERIALS MEETING (INAMM). Maringá-PR-Brazil. July 31- August 1. 2015.



- FERNANDEZ, C.P., ZABOTTO, F.L., GARCIA, D., KIMINAMI. R.H.G.A. Effect of microwave sintering on the microstructural and physical characteristics of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -PZT particulate composites. In: MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY, MS&T2014. Pittsburgh, PA-USA. October 12-16, 2014.
  
- FERNANDEZ, C.P., GARCIA, D., KIMINAMI. R.H.G.A. Synthesis of PMN-PT/ $(\text{Ni}_{0.5}\text{Zi}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$  diphasic magnetoelectric nanopowders. In: 21<sup>st</sup> INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON METASTABLE, AMORPHOUS AND NANOSTRUCTURED MATERIALS, ISMANAM 2014. Cancún- México. June 29- July 4, 2014.
  
- FERNANDEZ, C.P., ZABOTTO, F.L., GARCIA, D., KIMINAMI. R.H.G.A. Microstructure and magnetoelectric properties of microwave sintered  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -PZT particulate composite synthesized via in situ. In: MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY, MS&T2013. Montreal-Canada. October 27-31, 2013.
  
- FERNANDEZ, C.P., ZABOTTO, F.L., GARCIA, D., KIMINAMI. R.H.G.A. Microwave sintering of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  -PZT magnetoelectric composites synthesized via pechini method. In: INTERNATIONAL MICROWAVE POWER INSTITUTE'S, 47<sup>TH</sup> ANNUAL MICROWAVE POWER SYMPOSIUM, IMPI'S 47, Providence-Rhode Island-USA. June 25-27, 2013.
  
- FERNANDEZ, C.P., GARCIA, D., KIMINAMI. R.H.G.A. PZT/Fe-Co nanopowders synthesized via *in situ* sol-gel. In: 5<sup>th</sup> LATIN AMERICAN CONFERENCE ON METAESTABLE AND NANOESTRUCTURE MATERIALS, NANOMAT. São Carlos-São Paulo, Brazil. September 30 – october 2, 2012.
  
- FERNANDEZ, C.P., ZABOTTO, F.L., GARCIA, D., KIMINAMI. R.H.G.A. Ultrafast sintering by microwave of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -PZT magnetoelectric composites synthesized by in situ aqueous sol-gel. In: 2<sup>do</sup> GLOBAL CONGRESS ON MICROWAVE ENERGY APLICATIONS, 2GCMEA2012. Long Beach-California-USA. July 23-27, 2012.

- FERNANDEZ, C.P., ZABOTTO, F.L., GARCIA, D., KIMINAMI, R.H.G.A. Microwave sintering of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -PZT magnetoelectric composites. In: 21<sup>st</sup> INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON APPLICATIONS OF FERROELECTRICS, 11<sup>TH</sup> EUROPEAN CONFERENCE ON APPLICATIONS OF POLAR DIELECTRICS, 4<sup>th</sup> CONFERENCE PIEZORESPONSE FORCE MICROSCOPY AND NANOSCALE PHENOMENA IN POLAR MATERIALS, ISAF ECAPD PFM 2012. Aveiro/ Portugal. July 9-13, 2012.

- FERNANDEZ, C.P., ZABOTTO, F.L., GARCIA, D., KIMINAMI, R.H.G.A. Effect of ultra-rapid microwave-assisted sintering versus conventional sintering on the microstructural and physical characteristics of the particulate composite PZT/Fe-Co. In: 21<sup>st</sup> INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON APPLICATIONS OF FERROELECTRICS, 11<sup>TH</sup> EUROPEAN CONFERENCE ON APPLICATIONS OF POLAR DIELECTRICS, 4<sup>th</sup> CONFERENCE PIEZORESPONSE FORCE MICROSCOPY AND NANOSCALE PHENOMENA IN POLAR MATERIALS, ISAF ECAPD PFM 2012. Aveiro/ Portugal. July 9-13, 2012.

### **Congressos Nacionais (resumo)**

- MAZZETO, M., FERNANDEZ, C.P., KIMINAMI, R.H.G.A. Estudo da eliminação de  $\text{BaCoO}_3$  no BZT sintetizado por pechini. In: 67<sup>a</sup> REUNIÃO ANUAL DA SBPC. São Carlos-SP. Julho 12-18, 2015.

- JIMENEZ, K.R.C.P., GUALDI, A.J., PERDOMO, C.P.F., KIMINAMI, R.H.G.A., GARCIA, D., DE CAMARGO, P. C., DE OLIVEIRA, A.J.A. Caracterização magnética e aplicação de um modelo de magneto-estricção em ferrita de cobalto particulado. In: 67<sup>a</sup> REUNIÃO ANUAL DA SBPC. São Carlos-SP. Julho 12-18, 2015.

- JIMENEZ, K.R.C.P., GUALDI, A.J., PERDOMO, C.P.F., KIMINAMI, R.H.G.A., GARCIA, D., DE CAMARGO, P. C., DE OLIVEIRA, A.J. A. Magnetization and

magnetostrictive measurements of cobalto ferrite particulates. In: XXXVIII ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA. Foz de Iguaçu-PR. Maio 24-28, 2015.

- FERNANDEZ, C.P., ZABOTTO, F.L., GARCIA, D., KIMINAMI. R.H.G.A. densificação e crescimento de grão de pós de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  em processos de sinterização ultra-rápidos. In: 59° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. Barra dos Coqueiros-SE. Maio 17-20, 2015.

- MAZZETO, M., FERNANDEZ, C.P., KIMINAMI. R.H.G.A. Estudo do efeito do precursor de  $\text{Ba}^{+2}$  na síntese por pechini de  $\text{BaTi}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{O}_3$ . In: 22° CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 7° CONGRESSO DE INICIAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO E INOVAÇÃO. São Carlos-SP. Novembro 19-21, 2014.

- MAZZETO, M., FERNANDEZ, C.P., KIMINAMI. R.H.G.A. Compósito magnetoelétrico livre de chumbo  $\text{BaTi}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{O}_3 - \text{FeCoO}_4$  sintetizado via *in situ* pelo método Pechini. In: 58° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. Bento Gonçalves-RS. Maio 18-21, 2014.

- JIMENEZ, K.R.C.P., GUALDI, A.J., PERDOMO, C.P.F., KIMINAMI, R.H.G.A., GARCIA, D., DE CAMARGO, P. C., DE OLIVEIRA, A.J.A. PZT/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  particulates multiferroics composites. In: XXXVII ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA. Costa do Sauípe-BA. Maio 12-16, 2014.

- FERNANDEZ, C.P., ZABOTTO, F.L., GARCIA, D., KIMINAMI. R.H.G.A. Métodos de mistura em nanocompósitos magnetoelétricos particulados de PZT/Fe-Co sinterizados por micro-ondas. In: 56° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 1° CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CERÂMICA, IX BRAZILIAN SYMPOSIUM ON GLASS AND RELATED MATERIALS. Curitiba-PR. Junho 03-05, 2012.



## SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xv
ÍNDICE DE TABELAS.....	xix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xxiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Materiais multiferroicos.....	5
2.1.1 Multiferroicos magnetoelétricos.....	7
2.1.2 Compósitos magnetoelétricos.....	10
2.1.2.1 Padrões de conectividade.....	10
2.1.2.2 Fases constituintes.....	15
2.1.2.2.1 Fase ferroelétrica.....	15
2.1.2.2.2 Fase ferromagnética.....	21
2.2 Métodos de síntese .....	23
2.2.1 Método do precursor polimérico (Pechini).....	24
2.3 Propriedades físicas dos compósitos perto da percolação.....	28
2.4 Processamento dos corpos cerâmicos.....	31
2.4.1 Métodos não convencionais de sinterização.....	33
2.4.1.1 Sinterização por micro-ondas.....	33
2.4.1.1.1 Aspectos teóricos das micro-ondas.....	34
2.4.1.1.2 Interação de micro-ondas/material.....	36
2.4.1.1.3 Sinterização híbrida por micro-ondas.....	37
2.4.1.2 Sinterização por <i>spark plasma</i> (SPS).....	39
2.4.1.2.1 Influência da corrente dc .....	40
2.4.1.2.2 Influência da pressão aplicada.....	41

2.4.1.2.3 Mecanismos de sinterização por SPS (termos gerais).....	42
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1 Materiais.....	46
3.2 Síntese dos compósitos via <i>in situ</i> .....	46
3.2.1 Análise térmica.....	47
3.3 Caracterização dos sistemas bifásicos sintetizados .....	49
3.3.1 Difração de raios X.....	49
3.3.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR)	51
3.3.3 Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva...	52
3.3.4 Área superficial BET.....	52
3.3.5 Microscopias eletrônica de varredura e de transmissão.....	53
3.4 Processamento cerâmico.....	54
3.4.1 Dilatometria em forno convencional.....	54
3.4.2 Sinterização convencional.....	55
3.4.3 Sinterização assistida por micro-ondas .....	56
3.4.4 Sinterização por <i>spark plasma</i> (SPS) .....	57
3.5 Caracterização das amostras sinterizadas.....	58
3.5.1 Densidade.....	58
3.5.2 Caracterização microestrutural.....	58
3.6 Caracterização elétrica, dielétrica e magnetoelétrica.....	60
3.6.1 Resistividade elétrica.....	60
3.6.2 Permissividade elétrica.....	60
3.6.3 Acoplamento magnetoelétrico a baixa frequência.....	62
3.6.4 Caracterização magnética.....	63
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
4.1 Síntese pelo método Pechini .....	65
4.1.1 Síntese do sistema 0,9PZN-0,1PT.....	65
4.1.2 Síntese <i>in situ</i> do sistema 0,9PZN-0,1PT/FCO.....	70
4.1.2.1 Efeito da temperatura.....	70
4.1.2.2 Efeito da concentração da fase ferrita.....	80
4.1.2.3 Efeito da atmosfera.....	101

4.1.3 Síntese do sistema PMN-0,325PT.....	109
4.1.4 Síntese <i>In situ</i> do sistema bifásico (1-x) (PMN-0,325PT)/ (x)FCO.....	114
4.1.4.1 Efeito da temperatura.....	114
4.1.4.2 Efeito da concentração da fase ferrita.....	118
4.1.5 Conclusões parciais.....	133
4.2 Sinterização dos sistemas bifásicos: caracterização estrutural e microestrutural.....	136
4.2.1 Sinterização convencional dos sistemas 0,9PZN-0,1PT/FCO e PMN-0,325PT/FCO em função da concentração de ferrita.....	136
4.2.2 Sinterização assistida por micro-ondas dos sistemas 0,9PZN-0,1/FCO e PMN-0,325PT/FCO em função da concentração de ferrita.....	156
4.2.3 Sinterização por <i>spark plasma</i> dos sistemas 0,9PZN-0,1/FCO e PMN-0,325PT/FCO, em função da concentração de ferrita.....	169
4.2.4 Conclusões parciais.....	186
4.3 Propriedades.....	189
4.3.1 Caracterização elétrica dos compósitos cerâmicos 0,9PZN-0,1/FCO e PMN-0,325PT/FCO em função da concentração de ferrita.....	190
4.3.2 Caracterização dielétrica dos compósitos cerâmicos 0,9PZN-0,1/FCO e PMN-0,325PT/FCO em função da concentração de ferrita.....	194
4.3.3 Caracterização magnetoelétrica a baixas frequências dos compósitos cerâmicos 0,9PZN-0,1/FCO e PMN-0,325PT/FCO em função da concentração de ferrita.....	206
4.3.4 Conclusões parciais.....	219
5 CONCLUSÕES.....	223
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	227
7 REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICA.....	229
APÊNDICE A.....	249
APÊNDICE B.....	251
APÊNDICE C.....	257
APÊNDICE D.....	259





## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Constante de magnetoestricção de saturação para algumas ferritas policristalinas [53].....	23
Tabela 3.1 Reagentes utilizados na síntese dos pós cerâmicos.....	46
Tabela 4.1 Porcentagem de fase perovskita nos pós de 0,9PZN-0,1PT calcinados em diferentes temperaturas.....	68
Tabela 4.2 Valores de entalpias de formação ( $\Delta H$ ) calculadas usando-se método não isotérmico.....	73
Tabela 4.3 Relação das principais bandas de FTIR com as respectivas ligações.....	81
Tabela 4.4 Valores de parâmetros de rede, distância Interplanar e densidade do 0,9PZN-0,1PT e FCO calculados a partir dos DRX.....	84
Tabela 4.5 Análise por EDX das diferentes composições sintetizadas.....	86
Tabela 4.6 Parâmetros de rede de cada uma das fases e coeficientes de confiabilidade para o refinamento Rietveld das amostras $(1-x)0,9PZN-0,9PT/ (x)FCO$ com $x=0,2$ mol e $0,5$ mol.....	90
Tabela 4.7 Valores de área superficial, tamanho médio de partícula calculado pelo método BET e tamanho de cristalito do sistema bifásico $(1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO$ em função da concentração de ferrita.....	93
Tabela 4.8 Análise por EDS de três regiões pontuais diferentes, para a composição $x=0,05$ mol (o oxigênio não foi quantificado). Regiões 1 e 2: correspondem ao conglomerado de partículas menores distribuídas pela amostra. Região 3: corresponde a uma partícula maior de aspecto sólido.	98
Tabela 4.9 Valores de temperaturas onde ocorre o máximo pico associado a um evento termodinâmico. (Endo =endotérmico ou Exo =exotérmico), na amostra de acordo com a curva de ATD e se tal evento está (S) ou não (N) relacionado com uma mudança de massa na amostra, de acordo com a curva de DTG.....	106

Tabela 4.10 Entalpias de formação ( $\Delta H$ ), calculadas pelo método não isotérmico por reação de decomposição, Friedman (equação 4.1) .....	117
Tabela 4.11 Relação das principais bandas de FTIR com as respectivas ligações para o sistema (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO.....	120
Tabela 4.12 Valores de parâmetros de rede, distância Interplanar e densidade das fases PMN-PT e FCO calculados a partir dos difratogramas de DRX.....	123
Tabela 4.13 Parâmetros de rede de cada uma das fases e coeficientes de confiabilidade para o refinamento Rietveld das amostras (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO com x=0,2 mol e 0,5 mol.....	125
Tabela 4.14 Valores de área superficial e tamanho médio de partícula calculado pelo método BET do sistema bifásico PMN-0,325PT/FCO em função da concentração de ferrita.....	127
Tabela 4.15 Principais dados obtidos por dilatometria convencional para as amostras dos compósitos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO e (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO com $0,2 < x < 0,5$ mol.....	138
Tabela 4.16 Temperatura onde foi atingida a máxima densidade aparente dos diferentes compósitos, usando-se forno convencional e tamanho médio de grão das fases constituintes para cada uma das amostras trabalhadas.....	145
Tabela 4.17 Temperatura onde foi atingida a máxima densidade aparente dos diferentes compósitos submetidos à sinterização assistida por micro-ondas e tamanho médio de grão das fases constituintes para cada uma das amostras trabalhadas.....	158
Tabela 4.18 Principais dados obtidos das curvas de retração durante os experimentos por SPS.....	174
Tabela 4.19 Valores de densidade relativa e resistividade elétrica em função da concentração de ferrita dos compósitos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO e (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO sinterizados por método convencional, por micro-ondas e por SPS.....	191

Tabela 4.20 Temperaturas de transição do sistema PZN-PT para algumas composições próximas do contorno morfotrópico reportadas na literatura.....	202
Tabela 4.21 Temperaturas de transição e permissividade elétrica em 1 KHz e 1 MHz, em função da concentração de ferrita para o compósito (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO.....	203
Tabela 4.22 Temperaturas de transição e permissividade elétrica em 1KHz, em função da concentração de ferrita para o compósito (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO, 0,2<x<0,5 mol.....	205
Tabela 4.23 Valores máximos de $\alpha^{33}_{ME}$ , do compósito (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO, 0,2<x<0,5 mol, processados por três técnicas de sinterização.....	209
Tabela 4.24 Valores de coeficiente magnetoelétrico (ME) $\alpha^{33}_{ME}$ , do sistema compósito (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO, 0,2<x<0,5 mol, sinterizados convencionalmente, por micro-ondas e SPS.....	217



## ÍNDICE DE FIGURAS

<p>Figura 2.1-Diagrama esquemático do controle de fases em ferroicos e multiferroicos. Nos ferroicos, o campo elétrico <b>E</b> controla a polarização <b>P</b> (em vermelho), o campo magnético <b>H</b> controla a magnetização <b>M</b> (em azul). Em multiferroicos, a coexistência de dois ou mais ordenamento ferroicos gera interações adicionais. Por exemplo, em um material magnetoelétrico (ferroelétrico e ferromagnético), um campo magnético <b>H</b> pode controlar a polarização <b>P</b>, ou um campo elétrico <b>E</b> pode controlar a magnetização <b>M</b> (em verdes) [8].....</p>	6
<p>Figura 2.2- Representação esquemática da conversão entre energia magnética e elétrica em materiais magnetoelétricos compósitos via acoplamento piezelétrico/magnetostrictivo. Onde <math>\sigma</math> é o tensão repassada da fase magnética para a fase piezelétrica. [26,27].....</p>	9
<p>Figura 2.3- Representação dos tipos de conectividade em materiais compósitos bifásicos [32].....</p>	11
<p>Figura 2.4- Tipos de configurações possíveis mais comuns para a combinação de materiais ferromagnéticos e ferroelétricos. Compósito particulado 0-3, compósito laminado 2-2 e compósito fibroso 1-3 [7].....</p>	12
<p>Figura 2.5- Diagramas de fases do: PZT proposto por Noheda e colaboradores em 1999 [44] (a), do PMN-PT evidenciando a fase monoclinica na região MPB [45] (b) e do PZN-PT [47] (c).....</p>	17
<p>Figura 2.6- Comparação de comportamentos de deformação sob um campo elétrico externo para monocristais de PMN-(x)PT e PZN-(x)PT, e várias cerâmicas à base de PZT [4].....</p>	18
<p>Figura 2.7- Exemplo de estrutura do tipo perovskita. As esferas em vermelho representam os átomos do tipo <b>A</b>; enquanto as esferas em verde, os átomos do tipo <b>B</b>. O oxigênio ocupa o centro da célula cúbica na posição (1/2,1/2,0) [5].....</p>	19
<p>Figura 2.8- Estrutura da perovskita ideal com destaque para os octaedros em torno do íon A (a), vista do poliedro em torno do íon A na estrutura perovskita (b) [50].....</p>	20

Figura 2.9- Substituições no sítio B dando origem à perovskita complexa 1:1 (a), ordenamento dos octaedros dos íons B' e B'' ao longo da direção do eixo [111] (b) [50].....	21
Figura 2.10- Célula unitária da estrutura espinélio com oito AB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , com a alternância entre os sítios tetraédricos e octaédricos [52].....	22
Figura 2.11- Formação de um complexo polimérico precursor baseado numa reação de esterificação entre um complexo metal-ácido cítrico e etilenoglicol [61].....	25
Figura 2.12- Esquema de mudanças não lineares nas propriedades (as quatro curvas denotam diferentes propriedades) de compósitos perto do limite de percolação $f_c$ (linha azul pontilhada). Os <i>inset</i> mostram a transição de fase geométrica (pontos pretos) na microestrutura de compósitos perto do limite de percolação [76]. .....	30
Figura 2.13- Padrão de aquecimento em forno convencional (a) e forno de micro-ondas (b).....	34
Figura 2.14- Variação da condução iônica e rotação dipolar com a frequência e a temperatura: X= distância; A= Amplitude do campo elétrico; $\epsilon''_{eff}$ = Perda dielétrica efetiva; $f$ = Frequência; RT = Temperatura ambiente; HT = Altas temperaturas [87].....	36
Figura 2.15- Tipos de materiais de acordo com a interação com as micro-ondas [85].....	37
Figura 2.16- Aquecimento com a utilização de susceptor permanente [82]. Esquema de sinterização das amostras cerâmicas (fora de proporção): 1) defletor, 2) isolamento, 3) susceptor, 4) cadinho cerâmico, 5) amostra e suporte, 6) mesa rotatória, 7) termopar [93].....	39
Figura 2.17- Esquema do processo de descarga entre partículas em contato durante a sinterização por SPS [94].....	40
Figura 2.18- Esquema do mecanismo básico de formação de pescoço por <i>spark plasma</i> [100].....	43

Figura 3.1- Esquema por etapas do método Pechini para obtenção de compósitos <i>in situ</i> (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO e (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO com $0,1 < x < 0,5$ mol.....	48
Figura 3.2- Curva de aquecimento da sinterização convencional e micro-ondas.....	56
Figura 3.3- Representação esquemática da curva de distribuição do diâmetro médio em função do número de grãos, ajustada por uma função do tipo Lognormal (equação (3.5)), a partir dos dados coletados pelo <i>Image Pro Plus Program</i> .....	60
Figura 3.4- Esquema representativo da montagem experimental para a caracterização dielétrica [102].....	61
Figura 3.5- Medida experimental do coeficiente magnetoelétrico.....	63
Figura 3.6- Esquema de montagem experimental para a determinação do coeficiente de acoplamento magnetoelétrico, $\alpha^{33}_{ME}$ [103].....	63
Figura 4.1- Curva de TG da resina pré-calcinada correspondente à amostra 0,9PZN-0,1PT sintetizada pelo método Pechini (a). Perfis de difração de raios X dos pós do sistema 0,9PZN-0,1PT, calcinados em diferentes temperaturas (b). Identificadas as fases: (Pyro) pirocloro e (Perov) perovskita.....	67
Figura 4.2- Curvas de TG das resinas pré-calcinadas correspondentes ao sistema bifásico (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO nas composições $x=0,2$ mol e $0,5$ mol. ....	71
Figura 4.3- Curva de $\ln(\Delta m/m_0)$ em função de $1/T$ correspondente às composições $x=0,2$ mol e $0,5$ mol do sistema (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO.....	73
Figura 4.4- Difrátogramas de raios X da amostra 0,5(0,9PZN-0,1PT)/0,5(FCO) calcinada a diferentes temperaturas.....	75
Figura 4.5- FTIR da amostra 0,5 (0,9PZN-0,1PT)/ 0,5(FCO) calcinada em diferentes temperaturas.....	77

Figura 4.6- FTIR da amostra 0,5 (0,9PZN-0,1PT)/ 0,5(FCO) calcinada a diferentes temperaturas, aumento na faixa de número de onda $1000\text{ cm}^{-1}$ – $300\text{ cm}^{-1}$ .....	78
Figura 4.7- Evolução de espectros FTIR (na faixa de número de onda $1000\text{ cm}^{-1}$ – $300\text{ cm}^{-1}$ ) de (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO em função da concentração de ferrita.....	81
Figura 4.8- Difrátogramas de raios X dos pós-calcinados a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , do sistema (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO em função da concentração de ferrita. ( <i>inset</i> ) Aumento do pico associado ao plano (200). $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$ (FCO), $\text{Pb}(\text{Nb}_{0,66}\text{Zn}_{0,33})\text{O}_3$ , (Perov), $\text{Pb}_{1,83}\text{Nb}_{1,71}\text{Zn}_{0,29}\text{O}_{6,39}$ (Pyro).....	82
Figura 4.9- Relação de concentração de fase perovskita e fase pirocloro cristalizada em função da concentração da fase ferrita.....	83
Figura 4.10- Valor de parâmetro de rede e densidade da fase 0,9PZN-0,1PT em função da concentração de ferrita no compósito.....	84
Figura 4.11- Gráficos do refinamento Rietveld para os pós de (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO calcinados a $800\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ . Com $x=0,2\text{ mol}$ (a) e $x=0,5\text{ mol}$ (b).....	89
Figura 4.12- Variação de $S_{\text{BET}}$ e $D_{\text{BET}}$ em função da concentração da fase FCO no compósito bifásico (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO, para $0,05 \leq x \leq 0,5$ mol, calcinado a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas em atmosfera de ar.....	94
Figura 4.13- Microscopia eletrônica de varredura (modo BSE) dos pós do sistema (1-x) PZN-PT/ (x)FCO calcinados a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	96
Figura 4.14- Imagens de MET do pós-cerâmicos do sistema (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO na composição $x=0,5\text{ mol}$ , calcinados a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ....	99
Figura 4.15- Imagens HAADF-STEM dos pós-cerâmicos do sistema (0,5) 0,9PZN-0,1PT/ (0,5)FCO, calcinados a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	100
Figura 4.17- Mapeamento elementar dos pós-cerâmicos do sistema (0,5)0,9PZN-0,1PT/(0,5)FCO, calcinados a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Imagem no modo STEM: acima, da esquerda para direita, o mapeamento do Pb, Nb, Zn; abaixo, os mapeamentos do Ti, Fe e Co.....	101



Figura 4.17- Análise térmica diferencial e termogravimétrica dos pós de (1-x)PZN-PT/(x)FCO (x=0,05, 0,1 e 0,2 mol) sob diferentes atmosferas.....	103
Figura 4.18- Difrátogramas de raios X dos pós-calcinados a 800 °C em atmosfera de nitrogênio (vermelho) e ar convencional (preto), do sistema (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO com x=0,05 mol e x=0,2 mol. $Fe_2CoO_4$ (FCO), $Pb(Nb_{0,66}Zn_{0,33})O_3$ (Perov), $Pb_{1,83}Nb_{1,71}Zn_{0,29}O_{6,39}$ (Pyro).....	107
Figura 4.19- Curvas de ATD/TG correspondente à amostra PMN-0,325PT sintetizada pelo método Pechini (a); Perfis de difração de raios X dos pós do sistema PMN-0,325PT, calcinados em diferentes temperaturas (b).....	110
Figura 4.20. Difrátogramas de raios X da amostra PMN-0,325PT sintetizada por Pechini, calcinada a 700 °C (a) e 800 °C (b); aumento dos ângulos $2\theta = 44^\circ-46^\circ, 64,5^\circ-67^\circ, 73,5^\circ-76^\circ$ ( <i>inset</i> ).....	112
Figura 4.21- Microscopia eletrônica de varredura (modo SE) da amostra PMN-0,325PT sintetizada pelo método Pechini tratada termicamente em 800 °C. Distribuição Lognormal do tamanho médio de partícula ( <i>inset</i> ).....	113
Figura 4.22- Curvas de TG e DTG das resinas pré-calcinadas correspondentes ao sistema bifásico (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO nas proporções x=0,1 mol e 0,5 mol.....	115
Figura 4.24- $\ln(\Delta m/m_0)$ em função de $1/T$ das resinas pré-calcinadas de (1-x) PMN-0,325PT/(x)FCO nas composições x=0,1 mol e 0,5 mol.....	117
Figura 4.25- Evolução de espectros FTIR (na faixa de número de onda $1000\text{ cm}^{-1} - 300\text{ cm}^{-1}$ ) de bifásico (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO em função da concentração de ferrita.....	119
Figura 4.25- Difrátogramas de raios X dos pós calcinados a 800 °C, do sistema (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO $0,1 < x < 0,5$ mol. Detalhe dos picos difratados correspondentes aos planos (200) e (220) da fase PMN-0,325PT (direita).....	121
Figura 4.26- Gráficos do refinamento Rietveld para os pós de (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO com x=0,2 mol (a) e 0,5 mol (b) calcinados a 800 °C/1 h	124

Figura 4.27. Variação de $S_{BET}$ e $D_{BET}$ em função da concentração da fase FCO no compósito bifásico $(1-x)$ PMN-0,325PT/ $(x)$ FCO, $0,1 < x < 0,5$ mol, calcinado a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora em atmosfera de ar.....	127
Figura 4.28- Microscopia eletrônica de varredura (modo BSE) dos pós do sistema $(1-x)$ PMN-0,325PT/ $(x)$ FCO calcinados a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	129
Figura 4.29- Imagens de MET (STEM) do pós-cerâmicos do sistema $(0,5)$ PMN-0,325PT/ $(0,5)$ FCO calcinados a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora. ....	131
Figura 4.30- Imagens HAADF-STEM dos pós-cerâmicos do sistema $(0,5)$ (PMN-0,325PT)/ $(0,5)$ FCO, calcinados a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ( <i>Inset</i> ) histogramas de distribuição de tamanho de partícula clara (PMN-0,325PT), escura (FCO).....	132
Figura 4.31- Mapeamento elementar dos pós-cerâmicos do $(0,8)$ PMN-PT/ $(0,2)$ FCO, calcinados a $800^{\circ}\text{C}$ . Imagem no modo STEM: acima, da esquerda para direita, o mapeamento do Pb, Nb, Mg; abaixo, os mapeamentos do Ti, Fe e Co .....	133
Figura 4.32- Curvas de retração linear (símbolos) e taxa de retração (linha sólida) em função da temperatura do $(1-x)$ $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)$ FCO (a) e $(1-x)$ PMN-,325PT/ $(x)$ FCO (b) com $0,2 < x < 0,5$ mol.....	137
Figura 4.33- Temperatura de máxima taxa de retração linear em função da concentração de ferrita do $(1-x)$ $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)$ FCO com $0,2 < x < 0,5$ mol.....	139
Figura 4.34- Gráfico de $\ln(dY/dt)$ em função da retração lineal Y (%) dos sistemas $(1-x)$ $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)$ FCO (a) e $(1-x)$ PMN-0,325PT/ $(x)$ FCO (b) com $0,2 < x < 0,5$ mol.....	141
Figura 4.35- Curva de densificação em função da temperatura das composições $0,2 < x < 0,5$ mol de ferrita dos sistemas $(1-x)$ $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)$ FCO (a) e $(1-x)$ PMN-0,325PT/ $(x)$ FCO (b) sinterizadas convencionalmente.....	144
Figura 4.36- Difrátogramas de raios X dos compósitos cerâmicos $(1-x)$ $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)$ FCO (a) e $(1-x)$ PMN-0,325PT/ $(x)$ FCO (b) sinterizadas convencionalmente.....	146

Figura 4.37- Micrografias BSE por MEV da superfície fraturada (superior) e superfície polida (inferior) do compósito cerâmico (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO com x=0,2 mol (acima) e x=0,3mol (abaixo), sinterizado a 850 °C e 870 °C, respectivamente, por 3 h em forno convencional. Região clara: 0,9PZN-0,1PT, região escura FCO.....	149
Figura 4.38- Micrografias BSE por MEV da superfície fraturada (superior) e superfície polida (inferior) do compósito cerâmico (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO com x=0,4 mol (acima) e x=0,5mol (abaixo), sinterizado a 850 °C e 870 °C, respectivamente, por 3 h em forno convencional. Região clara: 0,9PZN-0,1PT, região escura FCO.....	150
Figura 4.39- Micrografias BSE por MEV da superfície fraturada (superior) e superfície polida (inferior) do compósito cerâmico (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO com x= 0,2 mol (acima) e x= 0,3mol (abaixo), sinterizado a 850 °C e 870 °C, respectivamente, por 3 h em forno convencional. Região clara: PMN-0,325PT, região escura FCO.....	153
Figura 4.40- Micrografias BSE por MEV da superfície fraturada (superior) e superfície polida (inferior) do compósito cerâmico (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO com x=0,4 mol (acima) e x=0,5 mol (abaixo), sinterizadas a 870 °C, por 3 h em forno convencional. Região clara: PMN-0,325PT, região escura FCO. ....	154
Figura 4.41- Curva de densificação em função da temperatura das composições 0,2<x<0,5 mol de ferrita dos sistemas (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO (a) e (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO (b) sinterizadas por micro-ondas.....	158
Figura 4.42- Difratogramas de raios X dos compósitos cerâmicos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO (a) e (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO (b) sinterizadas por micro-ondas.....	160
Figura 4.43- Micrografias BSE por MEV da superfície fraturada (superior) e superfície polida (inferior) do compósito cerâmico (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO com x=0,2 mol (acima) e x=0,3 mol (abaixo), sinterizado a 950 °C por 10 min em forno de micro-ondas. Região clara: 0,9PZN-0,1PT, região escura FCO.....	162

- Figura 4.44- Micrografias BSE por MEV da superfície fraturada (superior) e superfície polida (inferior) do compósito cerâmico  $(1-x)0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$  com  $x=0,4$  mol (acima) e  $x=0,5$  mol (abaixo), sinterizado por micro-ondas a  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , por 10 min. Região clara:  $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}$ , região escura FCO..... 163
- Figura 4.45- Micrografias BSE por MEV da superfície fraturada (superior) e superfície polida (inferior) do compósito cerâmico  $(1-x)\text{PMN}-0,325\text{PT}/(x)\text{FCO}$  com  $x=0,2$  mol (acima) e  $x=0,3$  mol (abaixo), sinterizadas por micro-ondas a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  e  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente, por 10 min. Região clara:  $\text{PMN}-0,325\text{PT}$ , região escura FCO..... 165
- Figura 4.46- Micrografias BSE por MEV da superfície fraturada (superior) e superfície polida (inferior) do compósito cerâmico  $(1-x)\text{PMN}-0,325\text{PT}/(x)\text{FCO}$  com  $x=0,4$  mol (acima) e  $x=0,5$  mol (abaixo), sinterizadas por micro-ondas a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  e  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente, por 10 min. Região clara:  $\text{PMN}-0,325\text{PT}$ , região escura FCO..... 166
- Figura 4.47- Curvas de retração e temperatura em função do tempo durante a sinterização por SPS dos compósitos  $(1-x)0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$  (esquerda); curva de retração em função da pressão aplicada durante a sinterização (direita). (*inset*) taxa de retração durante o aquecimento..... 171
- Figura 4.48- Curvas de retração e temperatura em função do tempo durante a sinterização por SPS dos compósitos  $(1-x)\text{PMN}-0,325\text{PT}/(x)\text{FCO}$  (esquerda); curva de retração em função da pressão aplicada durante a sinterização (direita). (*inset*) taxa de retração durante o aquecimento..... 172
- Figura 4.49- Difrátogramas de raios X dos compósitos cerâmicos  $(1-x)0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$  (a) e  $(1-x)\text{PMN}-0,325\text{PT}/(x)\text{FCO}$  (b) sinterizadas por SPS..... 177
- Figura 4.50- Micrografias BSE por MEV da superfície fraturada (superior) e superfície polida (inferior) do compósito cerâmico  $(1-x)0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$  com  $x=0,2$  mol (acima) e  $x=0,3$  mol (abaixo), sinterizadas por SPS a  $820\text{ }^\circ\text{C}$ , por 5 min. Região clara:  $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}$ , região escura

FCO.....	180
Figura 4.51- Micrografias BSE por MEV da superfície fraturada (superior) e superfície polida (inferior) do compósito cerâmico (1-x) 0,9PZN-0,1PT/(x)FCO com x=0,4 mol (acima) e x=0,5 mol (abaixo), sinterizadas por SPS a 820 °C e 840 °C, respectivamente, por 5 min. Região clara: 0,9PZN-0,1PT, região escura FCO.....	181
Figura 4.52- Micrografias BSE por MEV da superfície fraturada (superior) e superfície polida (inferior) do compósito cerâmico (1-x) PMN-0,325PT/(x)FCO com x=0,2 mol (acima) e x=0,3 mol (abaixo), sinterizadas por SPS a 820 °C, por 5 min. Região clara: 0,9PZN-0,1PT, região escura FCO.....	183
Figura 4.53- Micrografias BSE por MEV da superfície fraturada (superior) e superfície polida (inferior) do compósito cerâmico (1-x) PMN-0,32PT/(x)FCO com x=0,4 mol (acima) e x=0,5 mol (abaixo), sinterizadas por SPS a 830 °C e 850 °C, respectivamente, por 5 min. Região clara: PMN-0,325PT, região escura FCO.....	184
Figura 4.54- Distribuição de resistividade elétrica em função da densidade relativa dos compósitos cerâmicos (1-x) PZN-PT/(x)FCO (a) e (1-x)PMN-PT/(x)FCO (b) com $0,2 < x < 0,5$ mol sinterizados por convencional, micro-ondas e SPS.....	192
Figura 4.55- Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) em função da frequência a temperatura ambiente dos compósitos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO com $0,2 < x < 0,5$ mol, sinterizados convencionalmente (a), por micro-ondas (b) e por SPS (c). ( <i>inset</i> ) $\tan \delta$ em função da frequência.....	195
Figura 4.56- Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) em função da frequência a temperatura ambiente dos compósitos (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO com $0,2 < x < 0,5$ mol, sinterizados convencionalmente (a), por micro-ondas (b) e por SPS (c). ( <i>inset</i> ) $\tan \delta$ em função da frequência.....	196
Figura 4.57- Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) em função da concentração de ferrita a temperatura ambiente em 10 KHz, dos compósitos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO (a) e (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO (b) com $0,2 < x < 0,5$ mol, sinterizados por método convencional, por micro-ondas e por SPS.	

(inset) $\tan \delta$ em função da concentração de ferrita em 10 KHz.....	198
Figura 4.58- Partes real e imaginária da permissividade elétrica, $\epsilon'$ e $\epsilon''$ , em função da temperatura e da frequência, para os compósitos de (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO, x=0,2 (a), x=0,3 (b), x=0,4 (c) e x=0,5 (d) sinterizados por SPS. As setas indicam o sentido de aumento da frequência de 1 KHz a 1 MHz.....	200
Figura 4.59- Partes real e imaginária da permissividade elétrica, $\epsilon'$ e $\epsilon''$ , em função da temperatura e da frequência, para os compósitos de (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO, x=0,2 (a), x=0,3 (b), x=0,4 (c) e x=0,5 (d) sinterizados por SPS. As setas indicam o sentido de aumento de frequência de 1 KHz a 1 MHz.....	204
Figura 4.60- Coeficiente de voltagem magnetoelétrica em função do campo magnético para os compósitos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO, sinterizados convencionalmente (a), por micro-ondas (b) e SPS (c).....	207
Figura 4.61- Valor máximo de coeficiente ME em função da composição de ferrita para os compósitos do sistema (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO, sinterizados convencionalmente, por micro-ondas e por SPS.....	208
Figura 4.62- Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para os compósitos magnetoelétricos do sistema (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO, sinterizados convencionalmente (a), por micro-ondas (b) e por SPS (c).....	212
Figura 4.63- Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para o compósito (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO, na composição x=0,2 mol, da amostra sem polarizar e polarizada eletricamente.....	214
Figura 4.64- Coeficiente de voltagem magnetoelétrica em função do campo magnético dos compósitos (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO, sinterizados convencionalmente (a), por micro-ondas (b) e por SPS (c)....	216
Figura 4.65- Valor máximo de coeficiente ME em função da composição de ferrita para os compósitos do sistema (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO, sinterizados convencionalmente, por micro-ondas e por SPS.....	217

## 1 INTRODUÇÃO

A partir do ano 2000, ressurgiu o interesse por uma nova classe de materiais, chamados multiferroicos magnetoelétricos, denominados assim pelo efeito magnetoelétrico linear manifestado como uma indução da magnetização por um campo elétrico, ou polarização por um campo magnético [1,2], comportamento que apresenta um extraordinário potencial para aplicações e otimizações de dispositivos baseados nas propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas, e no controle de tais propriedades pela aplicação de campos elétrico ou magnético [3]. Esse tipo de efeito que apresentam os multiferroicos tem fascinado pesquisadores e engenheiros, não só desde uma perspectiva fundamental do conhecimento, mas também desde o ponto de vista da aplicação. Imaginemos um mundo em que se pode controlar e manipular magnetismo com campos elétricos (os quais são intrinsecamente muito mais fáceis de usar em um dispositivo atual, especialmente em pequenas dimensões, e podem potencialmente fornecer rotas para menor potência/consumo de energia nos sistemas), eliminando, assim, correntes e campos magnéticos [4], com aplicações principalmente como sensores e atuadores, em dispositivos de frequência ajustável, tais como: ressonadores, transformadores de fase, dispositivos de atraso de linhas e filtros [3-9].

Inúmeros trabalhos teóricos e experimentais que envolvem sistemas multiferroicos têm sido produzidos com o intuito de se compreender o comportamento multiferroico, abrindo, assim, as portas para o desenvolvimento futuro de possíveis dispositivos baseados no efeito magnetoelétrico [5,6-9].

Como alternativa, os materiais compósitos multiferroicos têm atraído significativo interesse nos últimos anos. Esses materiais são obtidos pela combinação das fases ferroelétricas e ferromagnéticas, que possibilita maior flexibilidade na concepção de dispositivos. Tais materiais se sobressaem aos materiais multiferroicos monofásicos existentes, visto que nenhum deles combina simultaneamente elevada polarização elétrica e magnética à temperatura ambiente, o que limita sua aplicabilidade.

Em compósitos ME, nenhuma das fases constituintes apresenta o efeito ME separadamente, mas a interação cruzada entre as fases pode produzir um notável efeito ME.

Contudo, em materiais compósitos, o acoplamento magnetoelétrico é de natureza extrínseca, sendo mais susceptíveis a fatores como a síntese, o método de processamento, a conectividade e as propriedades das fases constituintes [10-12]. Logo, o desenvolvimento desses tipos de materiais propicia desafios para o domínio de novos métodos de síntese, que favoreçam uma adequada homogeneidade entre as fases constituintes.

Desta forma, a metodologia *in situ* pelo método Pechini proposta nesta Tese está de acordo com essas expectativas, pois permite a formação e distribuição homogênea das duas fases diferentes (ferroelétrica e magnética). Porém, por se tratar de uma metodologia recente, e sem dados reportados na literatura dos sistemas que serão estudados, existem muitos desafios, quanto à otimização dos parâmetros de síntese, tais como a escolha dos precursores a serem utilizados; o controle do pH da reação e a temperatura de calcinação são parâmetros que afetam tanto a cristalização das duas fases em uma etapa, sem a formação de fases secundárias, quanto à distribuição e morfologia das fases constituintes.

Por outro lado, a escolha do processo de sinterização é uns dos parâmetros essenciais na obtenção desses tipos de materiais, pela simples razão de evitar a interdifusão das fases constituintes, assim como a diminuição da percolação da fase mais condutiva dentro do compósito e minimizar a porosidade para garantir um adequado acoplamento mecânico das fases constituintes.

Diante dos desafios apresentados, a proposta desta Tese visou a implementação da metodologia *in situ* usando-se a rota química de Pechini, inédita na literatura, dos sistemas bifásicos  $(1-x)$  Ferroelétrico/  $(x)\text{Fe}_2\text{CoO}_4$ , com fases ferroelétricas do tipo  $0,9\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)-0,1\text{PbTiO}_3$  ou  $(0,9\text{PZN}-0,1\text{PT})$  e  $0,675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)-0,325\text{PbTiO}_3$  ou  $(\text{PMN}-0,325\text{PT})$  nas composições do contorno morfotrópico, com o objetivo principal da obtenção de compósitos magnetoelétricos particulados.



Levando-se em consideração que as fases ferroelétricas escolhidas neste trabalho (0,9PZN-0,1PT e PMN-0,325PT) apresentam extrema dificuldade quanto à sua obtenção no estado policristalino garantindo uma elevada porcentagem de fase perovskita, tornam todos os resultados deste trabalho sobre o estudo dos sistemas bifásicos policristalino  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT} / (x) \text{Fe}_2\text{CoO}_4$  e  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT} / (x)\text{Fe}_2\text{CoO}_4$  inéditos na literatura.

Desta forma, foram investigadas a influência dos parâmetros de síntese, tais como concentração de fase ferrita, temperatura e atmosfera de calcinação sobre a cristalização simultânea das fases constituintes e, principalmente, na estabilização da estrutura perovskita nas fases ferroelétricas escolhidas.

Além disso, aliou-se o método de sinterização convencional com técnicas não convencionais tais como micro-ondas e *spark-plasma* no intuito de avaliar o efeito do método de sinterização não convencional no controle da microestrutural e no comportamento elétrico, dielétrico e magnetoelétrico de cada um dos compósitos desenvolvidos.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Materiais multiferroicos

Multiferroicos são materiais que possuem, num certo intervalo de temperatura, pelo menos dois dos três ordenamentos ferroicos: (anti-)ferroelétrico, (anti-)ferromagnético ou ferroelástico. O “renascimento” do interesse por esses novos materiais neste século pode ser atribuído a três fatores importantes: à evolução dos métodos de síntese de óxidos, à descoberta de novos materiais multiferroicos (com acoplamento ferroelétrico e magnético) e à expectativa de que “novos” materiais apresentem aplicações até o momento não exploradas, como o controle de memórias magnéticas por campo elétrico ou vice-versa [1,2,3].

Atualmente, um pouco por razões históricas, a palavra multiferroico se aplica predominantemente à coexistência das fases ferroelétrica e ferromagnética, considerando o parâmetro elástico como um parâmetro de certa forma intrínseco a cada sistema, e “mediador” de ambos. Porém, vale aqui ressaltar que materiais ferroelétricos-ferroelásticos têm sido extensivamente estudados e respondem pela origem de muitas aplicações, como é caso dos sistemas  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT),  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{-PbTiO}_3$  (PMN-PT) e  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{-PbTiO}_3$  (PZN-PT), nos quais o acoplamento entre a deformação e a polarização leva a um alto coeficiente piezelétrico, maior que o do quartzo [4,5].

A interação entre as diferentes ordens ferroicas gera, nos materiais multiferroicos, novas propriedades, como o efeito magnetoelétrico (ME), em sistemas que apresentam ferroeletricidade e ferromagnetismo, simultaneamente, num mesmo intervalo de temperatura, como ilustra a Figura 2.1 [6,7,8]. Nesses sistemas, a resposta magnetoelétrica é caracterizada pela indução de polarização elétrica por meio da aplicação de um campo magnético externo (designado efeito ME direto), isto é,  $P = \alpha_{\text{ME}}(H)$ , e/ou pela indução de magnetização quando aplicado sob o material um campo elétrico (designado efeito ME inverso), isto é,  $M = \alpha_{\text{ME}}(E)$  [16]. Sendo assim, os materiais multiferroicos magnetoelétricos possuem as aplicações potenciais de seus

“pais” ferroelétricos e ferromagnéticos, somadas às vantagens de propriedades oriundas do acoplamento magnetoelétrico (ME).

Essas propriedades dão potencialidades adicionais para aplicações em spintrônica, elementos de vários estados de memória ou dispositivos de memória que poderiam usar campo elétrico e/ou magnético para operações de leitura/gravação [6,10,11], seguindo a tendência geral da indústria microeletrônica para a miniaturização e integração. Encontrar materiais com melhores propriedades em pequenos volumes e combinar mais de uma função na mesma estrutura tornou-se uma tarefa muito atraente e atual.

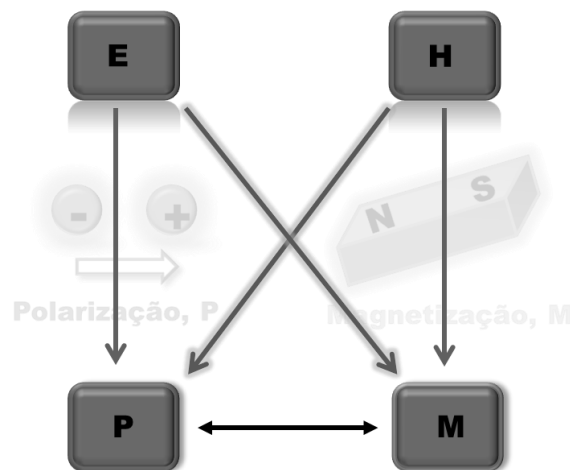


Figura 2.1-Diagrama esquemático do controle de fases em ferroicos e multiferroicos. Nos ferroicos, o campo elétrico **E** controla a polarização **P** (em vermelho), o campo magnético **H** controla a magnetização **M** (em azul). Em multiferroicos, a coexistência de dois ou mais ordenamento ferroicos gera interações adicionais. Por exemplo, em um material magnetoelétrico (ferroelétrico e ferromagnético), um campo magnético **H** pode controlar a polarização **P**, ou um campo elétrico **E** pode controlar a magnetização **M** (em verdes) [8].

### 2.1.1 Multiferroicos magnetoelétricos

O primeiro indício de ocorrência de acoplamento magnetoelétrico em materiais se deu no final do século XIX, quando foi mostrada a magnetização de um dielétrico em presença de um campo elétrico [12] e o efeito inverso, a polarização de um dielétrico em movimento em um campo magnético. Várias décadas se seguiram antes que as investigações teóricas e experimentais desse fenômeno apresentassem resultados combinados e bem-sucedidos. Isso ocorreu entre 1960 e 1964, com as publicações dos resultados experimentais do sistema antiferromagnético  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [13-15]. Embora questões relacionadas à simetria cristalina, apontadas por P. CURIE, em 1894, fossem consideradas como essenciais para o entendimento do efeito ME, a expectativa gerada no campo das aplicações não foi suficiente, devido a valores muito baixos encontrados para os coeficientes de acoplamento [16]. Além disso, as sérias limitações em compreender a química e a física básica relacionadas a esses efeitos levaram a um interesse reduzido no assunto por cerca de quatro décadas. Cientistas do laboratório da Philips, em 1974, descobriram que um grande efeito magnetoelétrico poderia ser produzido em forma de compósito. Eles prepararam compósitos cerâmicos de  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-BaTiO}_3$  por solidificação unidirecional de composições eutéticas no sistema quinário Fe-Co-Ti-O-Ba e obtiveram coeficientes de voltagem ME de 130 mV/cmOe à temperatura ambiente [17,18].

O efeito magnetoelétrico obtido dessa forma chegou a cerca de cem vezes mais do que o efeito magnetoelétrico exibido por um multiferroico monofásico. Mas a solidificação unidirecional é complexa e exige um controle crítico sobre a composição e processamento. Naquela época, compósitos ME não atraíram a atenção, e o campo da pesquisa dos compósitos magnetoelétricos foi postergado por quase 20 anos no mundo. No início dos anos 1990, o grupo de Newnham e cientistas russos prepararam compósitos particulados de ferritas e  $\text{BaTiO}_3$  ou PZT usando o método de sinterização convencional [12,17]. Os compósitos cerâmicos sinterizados foram muito mais

rentáveis e fáceis de fabricar do que os compósitos eutéticos e forneceram a oportunidade de combinar fases com estruturas cristalinas muito diferentes.

No entanto, esses compósitos apresentaram menores coeficientes ME do que os compósitos eutéticos da Philips. Embora os estudos experimentais desses compósitos ME, em 1990, não tenham representado um grande passo na frente, inspiraram um significativo trabalho teórico sobre os compósitos ME para entender o acoplamento entre as duas fases ferroicas e prever a resposta ME nos compósitos em *bulk* [7,19].

Assim, desde o ponto de vista das fases constituintes, os materiais multiferroicos magnetoelétricos podem ser divididos em dois tipos: os monofásicos [8] e os compósitos [7,20-23].

No caso dos multiferroicos magnetoelétricos do tipo monofásico, o efeito ME é observado do tipo intrínseco “natural”, mas a maioria de compostos multiferroicos exibe temperaturas de Curie e de Neels abaixo da temperatura ambiente, mesmo que um elevado e inerente acoplamento ME (especialmente acima da temperatura ambiente), ainda não tenha sido encontrado neste tipo de sistemas. Dentre os materiais magnetoelétricos monofásicos destaca-se, desde meados de 1960, o material perovskita  $\text{BiFeO}_3$ , que possui um dos maiores efeitos entre os materiais magnetoelétricos conhecidos e é um dos poucos materiais multiferroicos com a coexistência simultânea de parâmetros de ordem ferroelétrico e antiferromagnético [22], além de apresentar elevadas temperaturas de Curie e Neel (acima da temperatura ambiente). No entanto,  $\text{BiFeO}_3$  está classificada como um antiferromagnético tipo-G ou, em outras palavras, como um ferromagnético fraco, apresentando então um baixo coeficiente magnetoelétrico. Outro magnetoelétrico monofásico intensamente estudado é o  $\text{TbMnO}_3$  por apresentar polarização ferroelétrica simultaneamente com uma estrutura magnética. Kimura et al. [24] demonstraram, em 2003, que a magnitude da polarização pode ser controlada usando um campo magnético.

Embora o estudo desses materiais monofásicos seja árduo até nossos tempos, as baixas temperaturas críticas e/ou fracos acoplamentos ME prejudicam as suas aplicações práticas.

Alternativamente e com maior flexibilidade de design, compósitos multiferroicos ME [7,20-23] conformados pela combinação de fases ferroelétricas e ferromagnéticas têm atraído grande interesse nos últimos anos, uma vez que nenhum multiferroico monofásico existente combina altas e fortes polarizações elétricas e magnéticas à temperatura ambiente.

A pesquisa de compósitos de duas fases foi promovida pelo reduzido número de sistemas intrínsecos que apresentam o acoplamento ME e pelas necessidades práticas, devido aos baixos valores do coeficiente ME encontrados em materiais monofásicos além das temperaturas criogênicas necessárias para o acoplamento ME nesses materiais [16].

No caso dos materiais compósitos magnetoelétricos, o efeito magnetoelétrico é do tipo extrínseco, resultando da interação cruzada entre diferentes ordens de duas fases diferentes [25]. Neste caso, nem a fase piezoelétrica, nem a ferromagnética possuem propriedades magnetoelétricas, porém o compósito formado possui apreciável efeito magnetoelétrico, como resultado da interação entre essas propriedades, via acoplamento mecânico, como exemplificado no seguinte esquema.

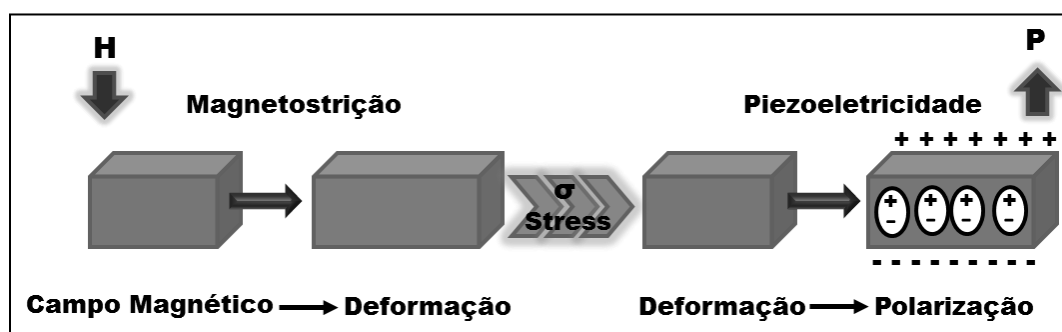


Figura 2.2- Representação esquemática da conversão entre energia magnética e elétrica em materiais magnetoelétricos compósitos via acoplamento piezoeletrico/magnetostrictivo. Onde  $\sigma$  é a tensão repassada da fase magnética para a fase piezoeletrica. [26,27].

Um campo magnético aplicado ao compósito induzirá tensão no componente magnetostrictivo, que é repassada para o componente

piezelétrico, onde induz a polarização. Uma forma simples de apresentar o efeito ME num compósito pode ser observada do seguinte modo [26,28,29]:

$$ME_H = \frac{\text{magnético}}{\text{mecânico}} \times \frac{\text{mecânico}}{\text{elétrico}} \quad (2.1)$$

$$ME_E = \frac{\text{elétrico}}{\text{mecânico}} \times \frac{\text{mecânico}}{\text{magnético}}$$

## 2.1.2 Compósitos magnetoelétricos

O efeito magnetoelétrico ME é percebido em compósitos sobre o conceito de propriedade - produto [11,28]. Neste caso, o efeito ME é sempre resultado do acoplamento mecânico entre as fases piezoelétricas e fases ferromagnéticas (ou magnetostrictivas), que separadamente não apresentam o efeito magnetoelétrico, tal como foi exposto anteriormente [7,30].

Segundo esse princípio, uma combinação adequada de duas fases, tais como a piezomagnética ou magnetostrictiva e a piezoelétrica, pode produzir uma propriedade desejável ME, e as condições conceituais para o controle do efeito ME em compósitos foram resumidas nos seguintes pré-requisitos:

1. Equilíbrio químico das fases individuais;
2. Nenhuma incompatibilidade entre grãos ou interfaces;
3. Altos valores de coeficiente de magnetostrictão e piezelétrico da fase ferromagnética e ferroelétrica, respectivamente; e
4. Nenhum vazamento das cargas acumuladas ao longo das fases.

### 2.1.2.1 Padrões de conectividade

O conceito de padrão de conectividade na discussão da mistura de materiais foi introduzido por Newnham (1974, 1986) [31,32]. Ele descreveu que as propriedades resultantes podem ser diferentes por poucas ordens de



magnitudes, por adotar certo padrão de conectividade. A Figura 2.3 apresenta um total de 10 padrões de conectividade possíveis em um compósito bifásico. O índice 0 significa que as fases não estão interconectadas em nenhuma direção (x, y ou z); já o índice 1 significa que a fase está distribuída em apenas uma única direção; o índice 2 significa que a fase está distribuída em um plano, e, finalmente, o índice 3 significa que a fase está distribuída nas três direções.

Tendo em conta estes tipos de padrão de conectividade, hoje em dia as estruturas dos compósitos mais comuns para o estudo do efeito ME são: compósito particulado (0-3), o qual é formado por pequenos grãos ferromagnéticos imersos em uma matriz ferroelétrica; compósito laminado (2-2), que é a combinação de camadas ferromagnéticas e ferroelétricas formando um sanduíche e o compósito 1-3, que são pequenos fios de uma fase ferromagnética (ferroelétrica) imersos em uma matriz ferroelétrica (ferromagnética) (Figura 2.4). Cada uma dessas configurações exibe um acoplamento ME diferente, no qual a dificuldade de sinterização de cada compósito é determinante na hora de escolher o tipo de compósito a ser estudado.

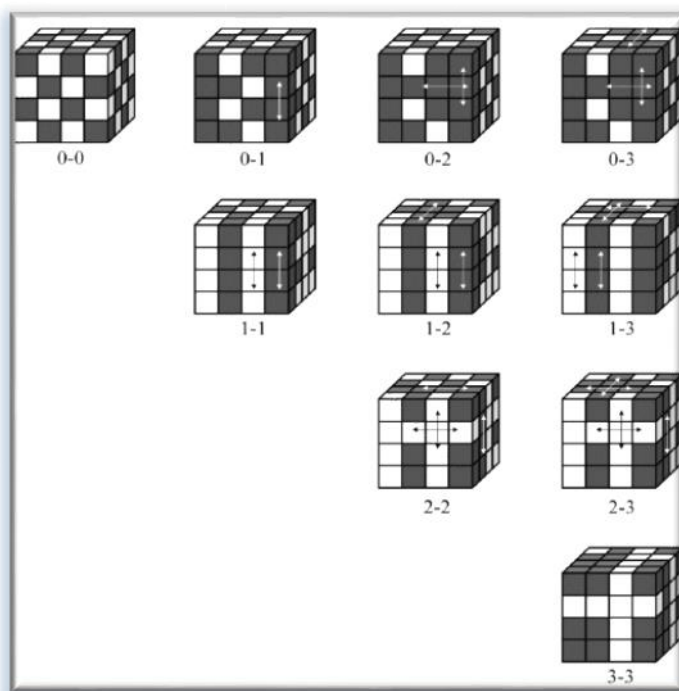


Figura 2.3- Representação dos tipos de conectividade em materiais compósitos bifásicos [32].

O ponto de referência no desenvolvimento de compósitos ME em *bulk* foi o aparecimento de ligas de ferro com íons de terras raras com comportamento magnetostrictivo gigante  $Tb_{1-x} Dy_x Fe_2$  (Terfenol-D) em 2001. A partir desse ano, segundo a teoria desenvolvida sobre o comportamento dos compósitos, foi previsto que tanto os compósitos particulados de uma fase magnética embutida numa matriz de polímero piezelétrico, tal como poli (fluoreto de vinilideno trifluoretileno) [P(VDF-TrFE)] ou cerâmica piezelétrica (PZT) como compósitos laminados poderiam apresentar um efeito magnetoelétrico ME [19, 21].

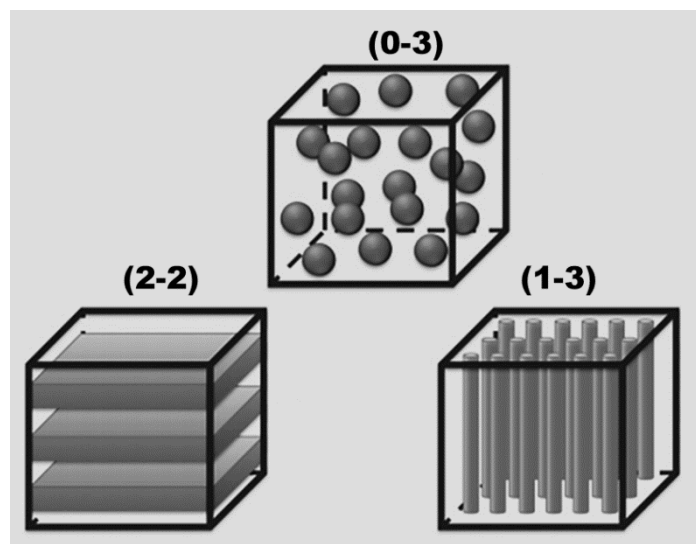


Figura 2.4- Tipos de configurações possíveis mais comuns para a combinação de materiais ferromagnéticos e ferroelétricos. Compósito particulado 0-3, compósito laminado 2-2 e compósito fibroso 1-3 [7].

Vários compósitos ME foram até hoje preparados, constituídos por ferroelétricos como  $BaTiO_3$ ,  $Pb(ZrTi)O_3$ ,  $BaPbTiO_3$ ,  $Bi_4Ti_3O_{12}$  e ferritas de Ni, Co, (Ni, Zn), (Ni, Co, Mn), como fase magnética [30].

As principais vantagens para a produção de compósitos particulados ME sinterizados estão relacionadas com a possibilidade de controle da razão molar das fases, densificação e controle da microestrutura de cada uma das fases constituintes mediante o aprimoramento de métodos que permitam obter

pós de partida de boa qualidade, boa mistura das fases e adequada estratégia de sinterização, além de apresentar características multifuncionais e altos coeficientes magnetoelétricos (para um monofásico, no caso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , foi reportado um valor de  $\text{ME} = 20 \text{ mV/cmOe}$  enquanto, para os materiais compósitos particulados, os valores de coeficientes magnetoelétricos estão entre 0,3 e  $115 \text{ mV/cmOe}$ ); principalmente à temperatura ambiente, os materiais compósitos magnetoelétricos têm a vantagem de que parâmetros como estequiometria, fases constituintes e/ou microestrutura podem ser sintonizados para a otimização da resposta magnetoelétrica [7,19,30,33].

Altos valores de coeficiente magnetoelétrico são esperados para os compósitos que apresentarem, simultaneamente, boa qualidade microestrutural, alta concentração da fase ferrita e altos valores de resistividade elétrica. Porém, o aumento na concentração da fase ferromagnética (ou magnetostrictiva), que possui baixa resistividade elétrica ( $\sim 10^5 \Omega\cdot\text{m}$ ), comparativamente à fase ferroelétrica ( $\sim 10^{12} \Omega\cdot\text{m}$ ), no compósito aumenta a probabilidade de difusão entre as fases, diminuindo assim a resistividade elétrica efetiva dos compósitos [33-35]. Além disso, a maximização das propriedades microestruturais é devida ao aumento da densidade aparente, que, em geral, é alcançada com aumento da temperatura e/ou tempo de sinterização, o que leva a altas perdas dielétricas ( $\tan \delta \gg 1$ ). Tal condição, se não controlada, deteriora a integridade entre as fases constituintes, e pode gerar fases secundárias, o que pode prejudicar a resposta magnetoelétrica nos materiais compósitos [9].

Na grande maioria das publicações reportadas sobre compósitos cerâmicos, a mistura mecânica direta das fases ferroelétricas e ferromagnéticas obtidas separadamente é considerada como a origem da obtenção do baixo efeito ME nos compósitos particulados, como consequência do deficiente controle dos defeitos mecânicos e dos baixos limites de início de difusão entre as fases. Weng *et al.* [33] publicaram, em 2007, a síntese de um compósito cerâmico particulado de  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4/\text{PZT}$  via simples processamento *in situ* baseado no método sol-gel seguido de sinterização convencional; o compósito apresentou microestrutura homogênea, além de boa adesão da

interface entre as duas fases. Wu *et al.* e Jordan *et al.* [9,36], no ano seguinte, publicaram a síntese de  $\text{Fe}_2\text{NiO}_4/\text{PZT}$  usando o método de citrato-gel via *in situ*; o compósito apresentou um alto valor de coeficiente  $\text{ME} = 8.5 \text{ V/cmOe}$  em altas frequências ( $\sim 287 \text{ KHz}$ ), associando o alto valor de coeficiente  $\text{ME}$  com a excelente homogeneidade de distribuição das fases; de forma similar ao trabalho, foi reportado por Gupta *et al.* [33], em 2013, sobre a obtenção do sistema  $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{1,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_4$ , onde a composição  $x=0,5$  apresentou um valor de coeficiente  $\text{ME} = 73 \text{ mV/cmOe}$  em  $1 \text{ KHz}$  à temperatura ambiente, resultado que representou um grande avanço na pesquisa de compósitos magnetoelétricos, já que até o ano 2012 compósitos com  $\text{BaTiO}_3$ , como fase ferroelétrica, apresentavam valores de  $\alpha_{\text{ME}} \approx 2-4 \text{ mV/cmOe}$  nas mesmas condições de medida.

Apesar de promissor, o alto coeficiente  $\text{ME}$  em compósitos particulados representa uma grande dificuldade de ser alcançado experimentalmente, devido principalmente à difusão e/ou a reações químicas entre a fase piezoeétrica e a fase magnetostrictiva durante a etapa de sinterização, dado ao uso de altas temperaturas de queima e a grande diferença nos coeficientes de expansão térmica de cada uma das duas fases o qual prejudica a densificação e leva à formação de microtrincas [7-8].

Altas temperaturas na sinterização por método convencional podem favorecer a formação de fatores que deteriorariam tanto a propriedade de piezeletricidade como de magnetoestricção das fases constituintes afetando negativamente a transferência de tensão entre as duas fases, indo em detrimento do comportamento magnetoelétrico do compósito.

Isto devido à: formação de fases secundárias por reação química, (por exemplo,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaCo}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$  ou  $\text{BaTiO}_3$  hexagonal no caso de compósitos de  $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) [6-8], interdifusão na interfase das fases constituintes [8], redução do ponto eutético em torno do contorno de grão, região que facilita a formação de alta concentração de defeitos e fases líquidas [7].

## 2.1.2.2 Fases constituintes

### 2.1.2.2.1 Fase ferroelétrica

Os materiais são classificados como ferroelétricos por exibirem uma polarização espontânea na ausência de um campo elétrico externo. Além disso, possuem uma série de fenômenos associados, como piezeletricidade e piroeletricidade, tornando esses materiais atrativos para aplicações na indústria de dispositivos eletrônicos.

Desde a descoberta da ferroeletricidade, a quantidade de compostos ferroelétricos sofreu um contínuo acréscimo bem como os métodos utilizados para sua produção, culminando em um significativo número de aplicações relacionadas às suas propriedades físicas. Hoje em dia, os materiais ferroelétricos são sintetizados na forma de cerâmicas monocristalinas, policristalinas e filmes finos obtidos pelo emprego de diferentes tecnologias de produção.

O grande impulso na ferroeletricidade se deu com a produção do titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) na forma de corpos cerâmicos por Wainer e Salomon [37], e com a descoberta do processo de polarização por Roberts [38] na década de 1940. O titanato de bário foi um marco na ferroeletricidade não só por ser o primeiro ferroelétrico produzido na forma cerâmica, mas também por apresentar uma elevada constante dielétrica aliada a uma estrutura simples, comparada com o sal de Rochelle e outros tartaratos, possuindo somente cinco átomos por célula unitária.

Posteriormente, modificações estruturais no  $\text{BaTiO}_3$ , com a substituição dos átomos de bário e titânio, deram origem a uma série de outros compostos ferroelétricos, dentre eles o titanato de chumbo ( $\text{PbTiO}_3$ ), descoberto por Gen Shirane e colaboradores no início da década de 1950 [39,40]. O  $\text{PbTiO}_3$  apresenta uma estrutura cúbica para temperaturas acima de 763 K e, logo abaixo dessa temperatura, sofre uma transição para a fase tetragonal, exibindo um estado ferroelétrico [5,41].

No entanto, a transição de fase cria uma tensão mecânica interna resultando em microtrincas ou, em casos extremos, uma fratura espontânea da

cerâmica [42,43]. Isso se deve principalmente à expansão térmica anisotrópica da fase cúbica para a tetragonal durante o resfriamento a partir da alta temperatura de sinterização [43]. Para inibir essas microtrincas, diversos trabalhos foram realizados utilizando-se aditivos em pequenas quantidades no  $\text{PbTiO}_3$  [42,43].

Como resultado, tais pesquisas levaram à descoberta de soluções sólidas como titanato zirconato de chumbo,  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PZT), titanato niobato de magnésio e chumbo  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PMN-PT), titanato niobato de zircônio e chumbo  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PZN-PT) entre outras soluções sólidas com extraordinárias propriedades físicas na sua forma monocristalina.

As soluções sólidas de PZT, PMN-PT e PZN-PT destacam-se entre todos os sistemas ferroelétricos, por exibirem elevados coeficientes dielétricos e piezelétricos.

Além disso, esses coeficientes podem ser alterados de acordo com a concentração de  $\text{PbTiO}_3$  para estas soluções sólidas, tal como é representado nos respectivos diagramas de fases da Figura 2.5.

No caso do PZT, PMN-PT e PZN-PT, os máximos coeficientes piezelétricos e dielétricos se encontram em uma região denominada contorno de fases morfotrópico (CFM). O contorno de fases morfotrópico é uma região que separa duas fases ferroelétricas, com simetrias diferentes, e com composições diferentes [46]. No PZT, o CFM ocorre para concentrações próximas de 50% de  $\text{PbTiO}_3$ , assim como no PMN-PT em concentrações próximas a 35% de  $\text{PbTiO}_3$ , e, no caso do PZN-PT, nas concentrações de 10% de  $\text{PbTiO}_3$ .

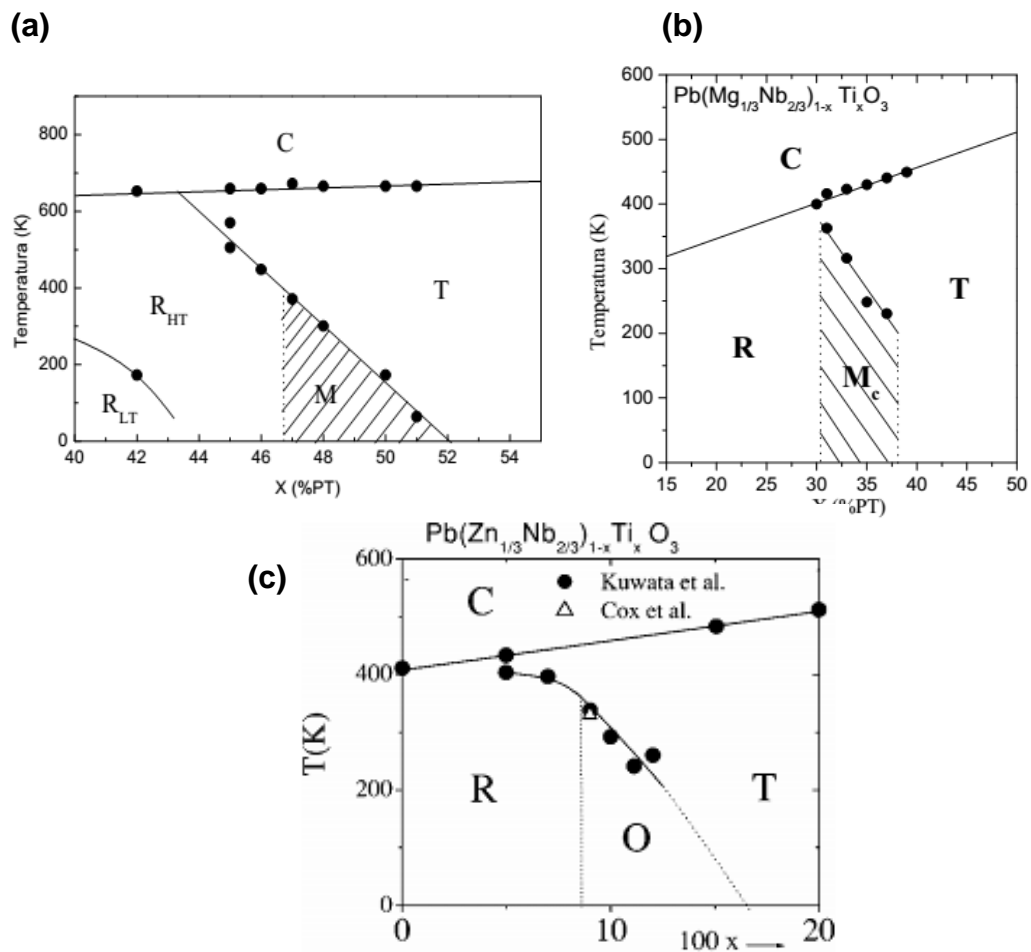


Figura 2.5- Diagramas de fases do: PZT proposto por Noheda e colaboradores em 1999 [44] (a), do PMN-PT evidenciando a fase monoclinica na região do contorno morfotrópico (MPB) [45] (b) e do PZN-PT [47] (c).

Em março de 1997, foi divulgado na revista Science que monocristais de PMN-PT e PZN-PT (para as composições no CFM) apresentam propriedades piezelétricas extremas [48], muito mais elevadas do que as cerâmicas de PZT convencionais. A Figura 2.6 ilustra o comportamento da tensão vs campo elétrico (E) dos sistemas  $(1-x)$  PZN-  $(x)$ PT e  $(1-x)$  PMN-  $(x)$ PT na forma monocristalina e policristalina [4].

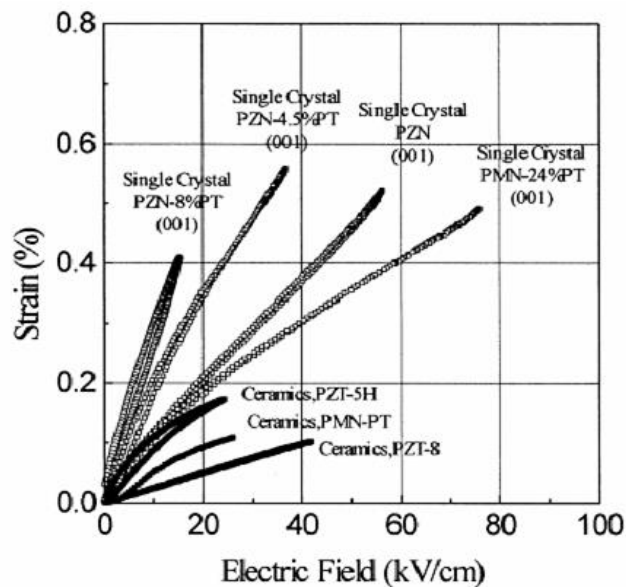


Figura 2.6- Comparação de comportamentos de deformação sob um campo elétrico externo para monocristais de  $(1-x)$  PMN- $(x)$  PT e  $(1-x)$  PZN- $(x)$  PT, e várias cerâmicas à base de PZT [4].

Via de regra, a pesquisa mais recente em materiais piezoelétricos enfatiza a necessidade de controlar as etapas de processamento, principalmente na síntese e sinterização, no intuito de maximizar propriedades de interesse.

A presente Tese insere-se nesse contexto, utilizando os sistemas PMN-PT e PZN-PT nas composições do contorno morfotrópico, tendo em vista que, no caso do sistema 0,9PZN-0,1PT (CFM), ele foi até o momento apenas conseguido na sua forma monocristalina, cuja obtenção como fase constituinte no compósito particulado ME e o estudo do seu efeito na resposta magnetoelétrica serão um desafio inédito nesta pesquisa.

Piezeletricidade é uma propriedade característica dos materiais ferroelétricos com estrutura cristalina tipo perovskita  $ABO_3$ .

A estrutura perovskita pode ser interpretada como uma combinação da estrutura cúbica simples (CS), com a cúbica de corpo centrado (CCC) e a cúbica de face centrada (CFC), onde os diferentes átomos ocupam as posições dos vértices (A), do centro (B) e das faces ( $O^{-2}$ ), com 5 íons (1A, 1B e 3O) por célula unitária [15], como apresentado na Figura 2.7.



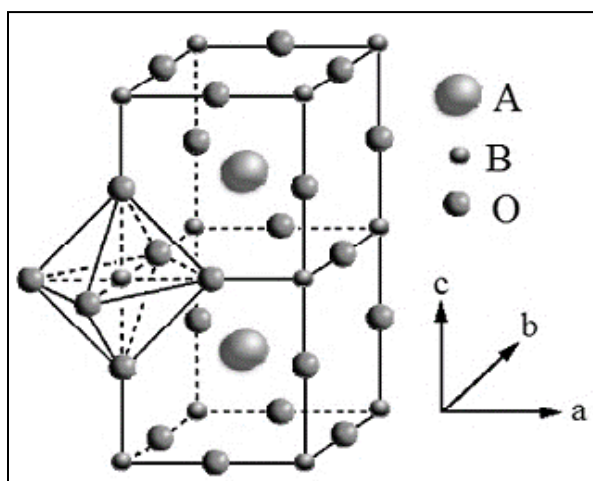


Figura 2.7- Exemplo de estrutura do tipo perovskita. As esferas em vermelho representam os átomos do tipo A; enquanto as esferas em verde os átomos do tipo B. O oxigênio ocupa o centro da célula cúbica na posição  $(1/2, 1/2, 0)$  [5].

A outra maneira de definir a estrutura da perovskita é considerar o cátion B na origem, e o cátion A no centro do cubo, conforme mostra a Figura 2.8(a). Dessa maneira, podemos visualizar os octaedros  $BX_6$  compartilhando seus vértices formando um arranjo tridimensional que possui grandes cavidades dodecaedrais ocupadas pelos íons A, o qual é coordenado pelos doze íons X mais próximos que se localizam nos vértices dos octaedros, como mostra a Figura 2.8(b).

Os óxidos com estrutura perovskita são basicamente de dois tipos: Ternários, do tipo  $ABO_3$  e complexos, do tipo  $A(B'_x B''_y)O_3$ , onde B' e B'' são distintos e com estados de oxidação diferentes. Além desses, existem também os óxidos deficientes em oxigênio e cátions, chamados óxidos não estequiométricos [5,49].

Quando os íons B' e B'' estão ordenadamente distribuídos no sítio B, várias razões de distribuição são obtidas entre os íons B' e B'', tais como a alternância de um cátion B' e um cátion B'' (ordem 1:1) e a alternância de um cátion B' a cada dois cátions B'' (ordem 1:2). Na primeira (1:1), ocorre uma distribuição alternada de íons B' e B'' nos sítios antes ocupados por B ao longo dos eixos cristalinos, conforme ilustra a Figura 2.9(a).

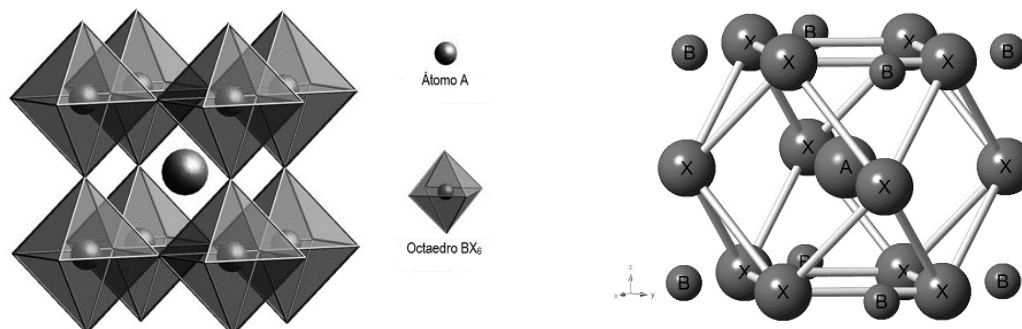


Figura 2.8- Estrutura da perovskita ideal com destaque para os octaedros em torno do íon A (a), vista do poliedro em torno do íon A na estrutura perovskita (b) [50].

Esse tipo de ordenamento é amplamente conhecido como ordenamento NaCl, representando-se estequiometricamente como  $A_2B'B''X_6$ . A segunda razão de ordenamento (1:2) dá-se pela alternância de um íon B' a cada dois íons B'' ao longo do eixo [111] da célula cúbica, como mostra a Figura 2.9(b). Logo, sua estequiometria é  $A_3B'B''X_9$ .

Nesta pesquisa, serão investigadas as soluções sólidas de perovskitas duplas ordenadas de estequiometria  $Pb(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$  com  $B' = Mg^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  e  $B'' = Nb^{+5}$  pertencentes à família de compostos de fórmula geral  $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ , que obedecem à razão de ordenamento 1:2, junto com uma perovskita simples  $PbTiO_3$ .

Na estrutura da perovskita complexa, a eletroneutralidade das cargas não é possível em uma única célula unitária, sendo necessário considerar a soma ponderada das cargas das células unitárias vizinhas [50]. Para que exista eletroneutralidade de cargas, a soma de valência dos cátions deve ser igual à soma de valência dos ânions. Porém, um dos problemas na obtenção de compostos que possuem estrutura perovskita complexa é a formação de fases pirocloro.

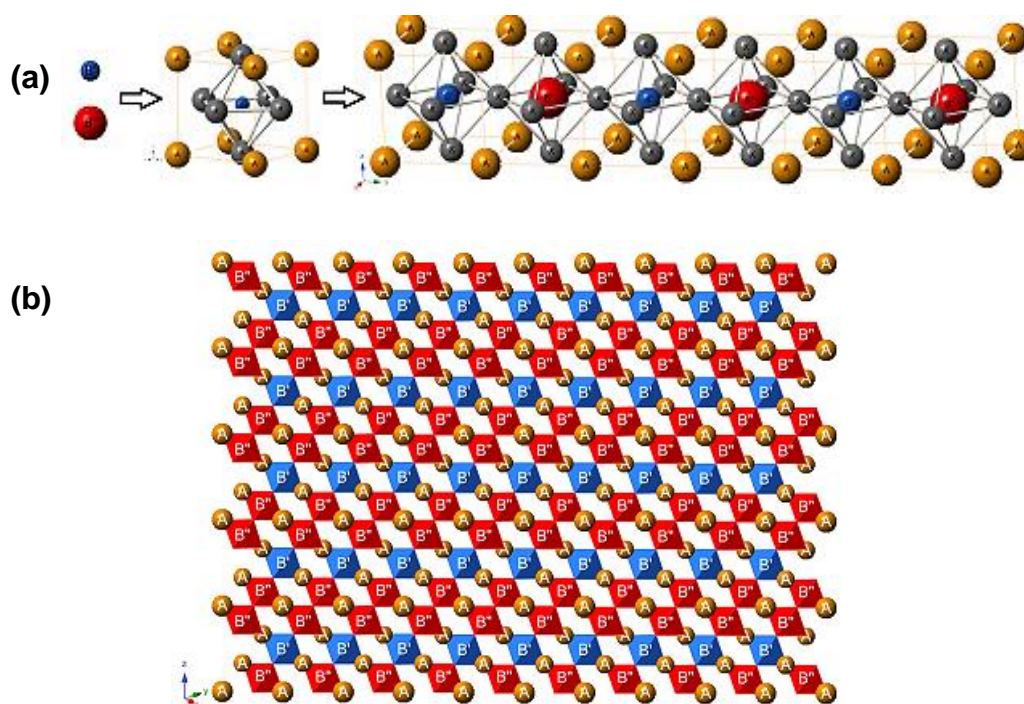


Figura 2.9- Substituições no sítio B dando origem à perovskita complexa 1:1 (a), ordenamento dos octaedros dos íons B' e B'' ao longo da direção do eixo [111] perovskita complexa 1:2 (b) [50].

#### 2.1.2.2.2 Fase ferromagnética

Os materiais ferromagnéticos são materiais que apresentam uma alta magnetização espontânea abaixo da temperatura de Curie. Exemplos desses materiais são os elementos do grupo de transição, como o ferro, cobalto e níquel, puros, ou mesmo ligas contendo outros elementos. O fenômeno do ferromagnetismo está relacionado ao fato desses materiais possuírem momentos de dipolo magnéticos intrínsecos que interagem fortemente e que se alinham entre si. O valor absoluto da magnetização dos materiais ferromagnéticos é, várias vezes, maior que os materiais paramagnéticos e diamagnéticos. A principal característica é a existência de uma histerese magnética.

As ferritas do tipo espinélio são uma classe de compostos com fórmula geral representada por  $AB_2O_4$ . A estrutura apresenta sistema cristalino cúbico

com arranjo compacto composto por oito  $AB_2O_4$  (Figura 2.10), onde A representa íons metálicos divalentes; B, íons metálicos trivalentes; e O, íons de oxigênio. Os átomos ocupam os seguintes sítios cristalográficos, ilustrados na Figura 2.10: sítios tetraédricos (b), com 8 íons metálicos A e/ou B; sítios octaédricos (c), com 16 íons metálicos A e/ou B; vértices dos tetraedros e octaedros, com 32 íons de oxigênio [51].

Entre as várias aplicações que as ferritas possuem, uma das mais interessantes é a magnetoestricção. A magnetoestricção é a propriedade dos materiais ferromagnéticos (ou com outro tipo de ordenamento magnético) de se deformarem pela presença de campo magnético externo, ou a do efeito inverso, onde uma deformação do material induz magnetização [52,53]. A constante magnetostrictiva  $\lambda_m$  é definida como a deformação induzida pelo campo magnético de saturação.

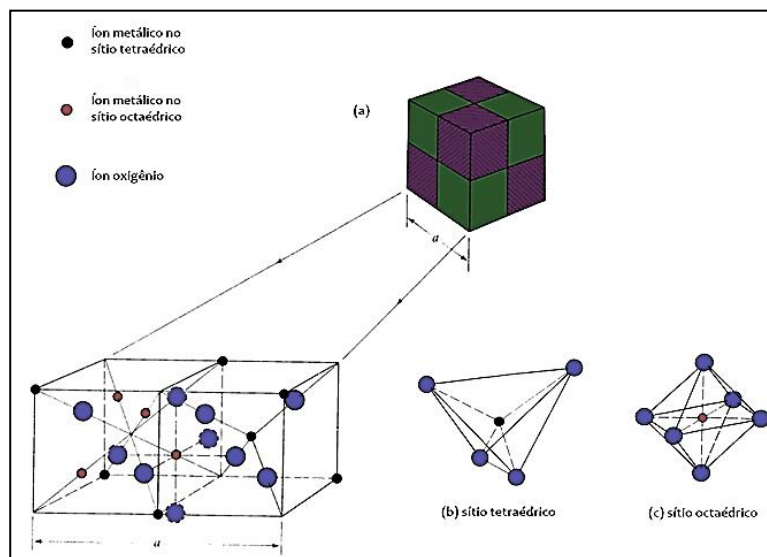


Figura 2.10- Célula unitária da estrutura espinélio com oito  $AB_2O_4$ , com a alternância entre os sítios tetraédricos e octaédricos [52].

Para materiais monocristalinos,  $\lambda_m$  é dependente da direção cristalina, porém, em materiais cerâmicos policristalinos- o valor de  $\lambda_m$  é uma média dos valores alcançados nas diferentes direções. Na Tabela, são mostrados alguns dos valores de constante de magnetoestricção de saturação para algumas ferritas.

Tabela 2.1 Constante de magnetoestricção de saturação para algumas ferritas policristalinas [53].

<b>Composição</b>	<b><math>\lambda_m \times 10^{-6}</math></b>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	+40
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-5
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-110
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-26
Ni <sub>0,5</sub> Zn <sub>0,5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-11
Ni <sub>0,56</sub> Fe <sub>0,44</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-6

Como se pode observar, dos valores listados na Tabela 2.1, a ferrita de cobalto tem o maior coeficiente de magnetoestricção entre as ferritas tipo espinélio, e atualmente está sendo utilizada junto com ferroelétricos para produzir materiais que apresentam o efeito magnetoelétrico [53], tal como é o objetivo desta Tese.

## 2.2 Método de síntese

Compósitos bifásicos contendo óxidos dos tipos perovskita e espinélio têm sido estudados devido à coexistência de propriedades elétricas, magnéticas e magnetoelétricas em um mesmo material. Do ponto de vista tecnológico, esses compósitos são promissores para aplicações em dispositivos multifuncionais, transdutores e novos meios de memória. O principal método de preparação de compósitos ME, até hoje, tem sido o de mistura mecânica ou física, no qual as fases constituintes, na forma de pó, obtidas separadamente são misturadas, prensadas e sinterizadas em alta temperatura para produzir corpos densos [33,54-56]. Tal como foi descrito anteriormente, em sistemas compósitos o acoplamento ME é de natureza extrínseca, apresentando influência de fatores como a síntese, o método de processamento, conectividade e propriedades das fases constituintes. Porém, as principais desvantagens desse método são a baixa densidade quando

usado para obter sistemas nanoparticulados, crescimento anormal de grão, baixa homogeneidade de distribuição das fases constituintes e baixos limites de início de difusão entre as fases, resultando em um detrimento do acoplamento mecânico, problemas de percolação e interdifusão entre as fases quando submetidos a processos de sinterização, contribuindo para uma diminuição do efeito ME em compósitos particulados.

Em resumo, nos materiais compósitos o efeito ME depende do grau de acoplamento mecânico entre as fases constituintes e da capacidade de transmissão de tensão via deformação mecânica [55]. O acoplamento mecânico depende das características intrínsecas às fases como a magnetostrição e a piezeletricidade, assim como das características microestruturais, como dispersão das fases, área interfacial, tamanho, distribuição de tamanho e morfologia de grão, porosidade e presença de fases secundárias. Tais características podem ser melhoradas através do método de síntese.

### **2.2.1 Método do precursor polimérico (Pechini)**

Em 1967, M. Pechini patenteou um processo de síntese que foi usado para produzir niobatos, titanatos, zirconatos, ferritas, aluminatos e silicatos [57]. Este método está baseado na formação de complexos metálicos partindo de dissoluções concentradas de ácidos orgânicos polifuncionais, sais ou hidróxidos dos cátions de interesse para a formação de óxidos mistos [58, 59].

O método Pechini requer meio líquido consistindo de um poliol e um ácido carboxílico. Na solução assim formada, é possível solubilizar uma vasta gama de sais metálicos. A presença simultânea de poliálcool e ácido  $\alpha$ -hidroxicarboxílico no sistema facilita o processo de poliesterificação.

O processo consiste na adição de sais inorgânicos na proporção estequiométrica desejada, numa solução de ácido cítrico e etileno-glicol. Devido aos cátions presentes no sistema, são formados quelatos polibásicos ou ácidos que, posteriormente, pelo aquecimento, favorecem a polimerização

que dá origem a uma resina viscosa. A decomposição da resina, geralmente amorfa, é feita em temperaturas abaixo de 400 °C.

A ideia geral do método Pechini [60] é a obtenção de uma resina polimérica formando cadeias macromoleculares, nas quais vários íons metálicos podem ser distribuídos uniformemente, como mostrado na Figura 2.11. Muitos dos íons metálicos, exceto cátions monovalentes, formam complexos de quelato estável com o ácido cítrico, já que este tem três grupos de ácido carboxílico e um grupo álcool em uma única molécula. A maioria desses complexos metal-ácido cítrico é solúvel em solventes como água e etilenoglicol, o que garante uma mistura perfeita de íons metálicos no nível molecular. A esterificação do ácido cítrico ocorre rapidamente na presença de etilenoglicol em temperaturas moderadas (em torno de 100°C). Com o aquecimento prolongado da solução, ocorrem a poliesterificação e a formação de uma resina polimérica. Um aspecto importante do processo é a obtenção de um precursor polimérico homogêneo, com uma estequiometria semelhante ao produto final desejado.

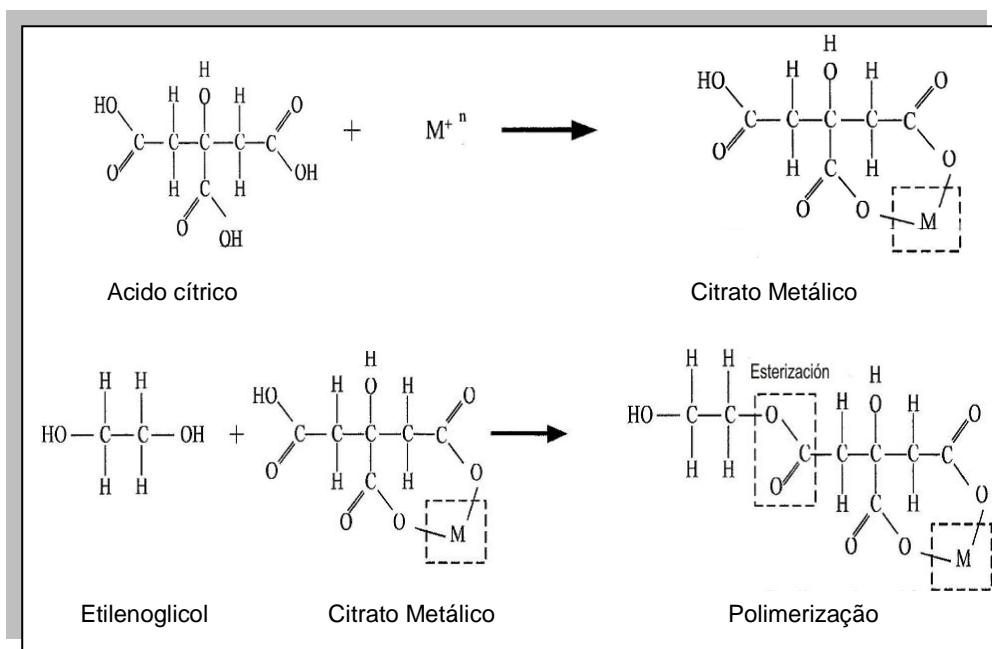


Figura 2.11- Formação de um complexo polimérico precursor baseado numa reação de esterificação entre um complexo metal-ácido cítrico e etilenoglicol [61].

O aquecimento da resina polimérica em temperaturas ao redor de 250 °C provoca a degradação do polímero e, conseqüentemente, gera a diminuição da segregação dos cátions. Além disso, devido à existência de malha altamente viscosa no sistema durante a pirólise, tem-se uma baixa mobilidade dos cátions.

Com esse método de síntese, são superados os problemas de segregação ou precipitação, preferencialmente na solução, quando comparado ao método convencional, devido à fixação dos cátions na resina. Isso facilita o controle sobre a estequiometria do composto desejado, e é por isso que podem ser sintetizados óxidos-mistos multicomponentes com as seguintes características:

- Alto grau de pureza do produto.
- Homogeneidade em escala atômica.
- Tamanhos de partícula inferiores a 10nm.

Características corroboradas segundo os reportes experimentais de Gharagozlou [62] no estudo do efeito da temperatura de calcinação da resina nas propriedades magnéticas da  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$ , de Vinothini *et al.* [63] e Fernandez *et al.* [64] na síntese de  $\text{BaTiO}_3$  fase tetragonal em 600 °C, com elevada pureza e tamanho de partícula de aproximadamente 20 nm, temperatura bem mais baixa que as necessárias para a obtenção da fase tetragonal no método convencional de mistura de óxidos e mesmo em rotas químicas como co-precipitação e sol-gel, as quais necessitam de temperaturas acima de 900 °C para a cristalização da fase tetragonal no  $\text{BaTiO}_3$ .

Nunes *et al.* [65], Vojisavljevic *et al.* [66], Paris *et al.* [67] e Pontes *et al.* [68] sintetizaram  $\text{PbTiO}_3$  e  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$  pelo método Pechini para depois serem depositados como filme fino. O método permitiu obter filmes policristalinos em baixa temperatura de síntese (500 °C), além de excelentes propriedades elétricas. Os filmes reportados por esses autores apresentaram tamanhos de partícula entre 100 nm e 200 nm. A vantagem dessa técnica é a dispersão quase atômica dos componentes, o que facilita a cristalização permitindo a obtenção de um pó com tamanho de partículas ultrafinas e de alta pureza a



baixa temperatura. Esse método tem recebido muita atenção devido à sua simplicidade, baixo custo, mistura homogênea a nível molecular, bom controle estequiométrico e baixas temperaturas de síntese.

Como já foi descrito, intensos esforços de investigação têm sido centrados sobre os compósitos particulados de tipo ferroelétrico/ferrita, devido às suas propriedades vantajosas, tais como a liberdade de escolha das suas fases constituintes de partida, os seus tamanhos de partículas, os parâmetros de processamento etc. [19,69]. Além disso, a microestrutura é um fator muito importante para melhorar o efeito de ME, assim como as propriedades físicas atraentes do composto em nanoescala [6,25].

Recentemente, na expectativa de atingir altas densidades e garantir uma adequada dispersão das partículas de ferrita nos compósitos, tanto na escala nanométrica como micrométrica, vários novos métodos de síntese têm sido utilizados, tais como *molten salt* [69], citrato-gel [36], síntese *in situ* [9,70,71], e o processamento híbrido *in situ* [33, 72-74].

A metodologia híbrida “*in situ*” consiste na adição de uma das fases já sintetizada e cristalizada (geralmente obtida por co-precipitação ou mesmo por reação em estado sólido) durante a síntese de outra fase. Esta metodologia, bem diferente da proposta neste trabalho de Tese, tem sido implementada usando-se rotas químicas como sol-gel e co-precipitação [33, 72-74]. Diferente da metodologia *in situ* deste trabalho, que propõe a síntese em uma única etapa das fases constituintes do compósito, com a formação (cristalização) das duas fases simultaneamente durante a etapa final de síntese. Os poucos trabalhos experimentais reportados sobre esta metodologia limitam-se ao uso da síntese por sol-gel como rota química para implementar a metodologia *in situ* [9,70,71].

Dessa forma, tanto a metodologia de síntese híbrida “*in situ*” como a *in situ* têm demonstrado, recentemente, serem metodologias viáveis na síntese de compósitos particulados, encontrando vantagens principalmente na uniformidade da distribuição das fases, que permitem obter um compósito cerâmico com distribuição altamente homogênea das fases constituintes, bem como a distribuição estreita de tamanhos de partícula de cada fase.

A metodologia *in situ* apresenta hoje em dia o desafio quanto à otimização dos parâmetros de síntese tais como a escolha do método a ser utilizado, precursores, pH, temperatura e outros que afetam tanto a cristalização das duas fases em uma etapa, sem a formação de fases secundárias devidas à dopagem ou difusão de uma fase na outra, como a distribuição e morfologia das duas fases.

A metodologia *in situ*, utilizando o método Pechini, foi desenvolvida de forma inédita no período de 2010-2011 [75], na obtenção de compósitos magnetoelétricos dos sistemas PZT/Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> nas porcentagens molares 80/20 e 50/50, mostrando excelentes resultados quanto à homogeneidade da distribuição das fases, diminuição no grau de percolação da fase magnética, assim como quanto à não difusão entre as fases.

Diante disso, surgiu a motivação de dar continuidade com o uso da síntese *in situ* por Pechini para a obtenção de novos sistemas, como os sistemas compósitos PMN-0,325PT/Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> e 0,9PZN-0,1PT/Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>, considerando-se que as fases ferroelétricas PMN-0,325PT e 0,9PZN-0,1PT representam um grande desafio enquanto à complexidade na sua obtenção na forma policristalina.

### **2.3 Propriedades físicas dos compósitos perto da percolação**

Percolação, originalmente estudada como uma disciplina matemática no início na década de 1950, tem sido intensivamente estudada desde então [75] como um modelo simples de física estatística. A teoria de percolação foi inicialmente utilizada para analisar os fenômenos físicos encontrados acima ou abaixo do início da conectividade global em sistemas desordenados [29].

No entanto, essa teoria, em seguida, encontrou sua aplicação mais ampla em materiais de pesquisa como uma ferramenta poderosa para dar conta das propriedades físicas dos materiais heterogêneos [18,29]. Essa transição geométrica, também chamada fase de transição geométrica ou percolação contínua (para ser distinguida do fenômeno de percolação de

estrutura clássica), está presente em todos os multicomponentes heterogêneos (ou fases) de materiais [76].

O significado da transição de percolação reside no fato de que as partículas da fase minoritária (enchimento) entram em contato umas com as outras, e um conjunto de clusters contínuo estende-se por todo o sistema, a fração de volume  $f$  da fase menor aproxima-se a um valor crítico  $f_c$ , ou seja, o limite de percolação.

A percolação não é apenas de importância estrutural, mas pode resultar em alterações dramáticas nas propriedades físicas dos compósitos próximos a  $f_c$ , como indicado na Figura 2.12, em vez de seguir uma regra linear de misturas. Por exemplo, essa direta conexão global resulta imediatamente em uma escala não linear das propriedades de transporte (por exemplo, condutividade e difusão elétrica ou térmica). Para as outras propriedades, tais como constante dielétrica, não linearidade ou ótica, a escala torna-se apreciável, mesmo antes de o  $f_c$  ser atingido. Perto da percolação, essas propriedades físicas dos compósitos podem ser descritas por uma lei explícita simples:

$$\text{Propriedade } \alpha \propto |f - f_c|^{\pm e} \quad (2.2)$$

Onde  $e$  é um expoente crítico o qual é diferente para várias propriedades [28,29,76]. Dessa forma, ocorre uma mudança abrupta nas propriedades dos compósitos próximos a  $f_c$ . (Figura 2.12), em especial quando existe uma grande diferença entre as propriedades dos diferentes componentes dos compósitos.

Os expoentes críticos são considerados universais, dependendo apenas da dimensão espacial dos compósitos. Tal lei de escala e a universalidade dos expoentes fazem da teoria de percolação uma ferramenta poderosa para descrever as propriedades de compósitos perto de percolação, onde  $f_c$  na Equação 2.2, é o parâmetro mais importante de percolação e depende fortemente da microestrutura do composto [29].

A condutividade elétrica tem sido a propriedade mais intensamente estudada em compósitos perto do limite de percolação, principalmente quando

uma das fases apresenta alta condutividade elétrica e a matriz tem uma baixa condutividade elétrica.

Um abrupto aumento na condutividade elétrica dos compósitos é observado quando a fração de volume  $f$  da fase minoritária se aproxima de  $f_c$ , como é o caso dos compósitos magnetoelétricos onde a fase ferrita possui uma alta condutividade em comparação com a fase ferroelétrica.

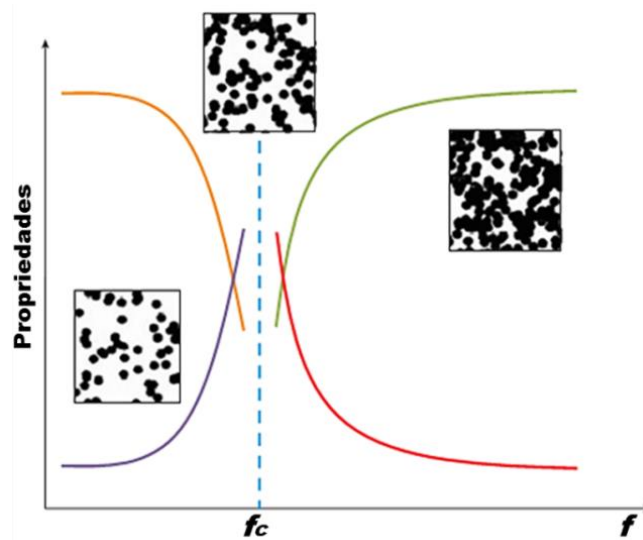


Figura 2.12- Esquema de mudanças não lineares nas propriedades (As quatro curvas denotam diferentes propriedades, por exemplo: condutividade elétrica, térmica e difusão (linha roxa), constante dielétrica e não linearidade ótica (linha laranja), resistividade elétrica (linha vermelha)) de compósitos perto do limite de percolação  $f_c$  (linha azul pontilhada). Os *inset* mostram a transição de fase geométrica (pontos pretos) na microestrutura de compósitos perto do limite de percolação [76].

Assim, o limite de percolação  $f_c$  é um parâmetro a se ter em conta quando se avaliam as propriedades físicas do material, bem como na formulação do método de síntese e processamento do material.

## 2.4 Processamento dos corpos cerâmicos

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 [77] e podem conduzir, ou não, à densificação do corpo. Esse processo é complexo devido à dependência de muitos fatores relacionados a variáveis microestruturais e termodinâmicas. Desse modo, características do material de partida tais como: a composição química, o tamanho, a forma, a distribuição granulométrica e o grau de aglomeração influenciam no processo de sinterização, além da temperatura, tempo, atmosfera, pressão, taxas de aquecimento e de resfriamento.

O processo de sinterização de estado sólido é considerado termodinamicamente irreversível e governado pela diminuição da energia livre associada à área superficial dos pós [78]. Isso 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. Desse modo, as modificações estruturais que ocorrem durante a sinterização resultam na competição entre os processos de difusão que favorecem a densificação e aqueles que provocam crescimento de grão, sendo necessário o ajuste das condições de processo para intensificar a densificação.

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, normalmente, é realizado em fornos de resistência elétrica com taxas de aquecimento baixas de 5- 8 °C/min, altas temperaturas e longos tempos para a densificação. Além disso, para materiais contendo elementos que volatilizam facilmente, como o chumbo, um exaustivo controle nas condições de processamento é requerido para manter a homogeneidade composicional [79]. 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 [80]. Dessa forma, visando à melhoria no transporte de massa para que a consolidação se torne mais eficaz a menores temperaturas, métodos de sinterização alternativos foram desenvolvidos.

A sinterização rápida é uma técnica em que ocorre o rápido aquecimento das peças, seguido por um patamar em elevada temperatura, e curto período de tempo, podendo culminar em peças de maior densidade relativa e menor tamanho de grão, comparativamente à sinterização convencional [77,81]. A sinterização rápida convencional, apesar de conduzir a elevadas densificações em curto período de tempo, se depara com obstáculos que limitam seu uso. Dentre eles, têm-se o desenvolvimento de tensões térmicas na peça, oriundas de gradientes de temperatura presentes no processo de sinterização.

Recentemente, métodos não convencionais de sinterização têm sido alvo de muitas pesquisas visando contornar os problemas que apresentam as técnicas convencionais.

O aquecimento por micro-ondas é uma forma de processamento que, em virtude da interação do campo eletromagnético com os átomos, íons e moléculas do material, possibilita ultrapassar as limitações do processo de queima rápida convencional. Essas características são oriundas dos mecanismos de geração de calor envolvidos na utilização das micro-ondas pela transferência direta de energia, o que permite um aquecimento volumétrico da peça, de forma ultrarrápida e mais uniforme que no caso da sinterização convencional [82].

Outro meio de ativar o processo de sinterização envolve o uso de corrente elétrica e pressão, com destaque para as técnicas de sinterização por “*spark plasma*”, que, além do campo elétrico, uma pressão mecânica é aplicada simultaneamente [79]. Ambas as técnicas serão descritas detalhadamente na próxima seção.

## **2.4.1 Métodos não convencionais de sinterização**

### **2.4.1.1 Sinterização por micro-ondas**

O aquecimento por micro-ondas é um processo no qual os materiais interagem com o campo eletromagnético, podendo absorver volumetricamente a energia relativa a esse campo, sendo convertida em calor. Essa é a diferença do método convencional, onde o calor é transferido aos materiais através dos mecanismos de radiação, condução e/ou convecção. No aquecimento convencional, a superfície do material é aquecida inicialmente e, em seguida, seu interior é gradativamente aquecido por processos de condução. Isso indica a existência de possíveis gradientes de temperatura entre a superfície e o interior da peça [83]. No caso das micro-ondas, o aquecimento é gerado através da interação das moléculas e átomos com o campo eletromagnético, o que possibilita o aquecimento volumétrico do material, comparativamente ao processo de aquecimento convencional [84].

Esse mecanismo de aquecimento é vantajoso pelos seguintes fatos: processo de difusão maior, menor consumo de energia, taxas de aquecimento muito rápidas que reduzem consideravelmente o tempo de processamento, diminuição da temperatura de sinterização, em favor da melhoria das propriedades físicas e mecânicas [83-86]. Essas características permitem o aquecimento de peças grandes de maneira rápida e uniforme, sem a ocorrência de elevadas tensões térmicas, que podem causar trincas ou danos às peças. A Figura 2.13 ilustra a diferença na forma de aquecimento do processamento convencional e daquele que usa micro-ondas [86].

A energia das micro-ondas tem sido usada para uma variedade de aplicações há mais de 50 anos. Essas aplicações incluem comunicações, processamento de alimentos, secagem de madeira, vulcanização da borracha, terapia médica, polímeros, etc. O uso da tecnologia das micro-ondas na ciência dos materiais e no processamento é relativamente novo. As áreas onde essa tecnologia tem sido aplicada incluem: controle de processo, secagem de louças sanitárias, calcinação e decomposição de espécies gasosas por plasma de micro-ondas, síntese de pós e sinterização [83,86].

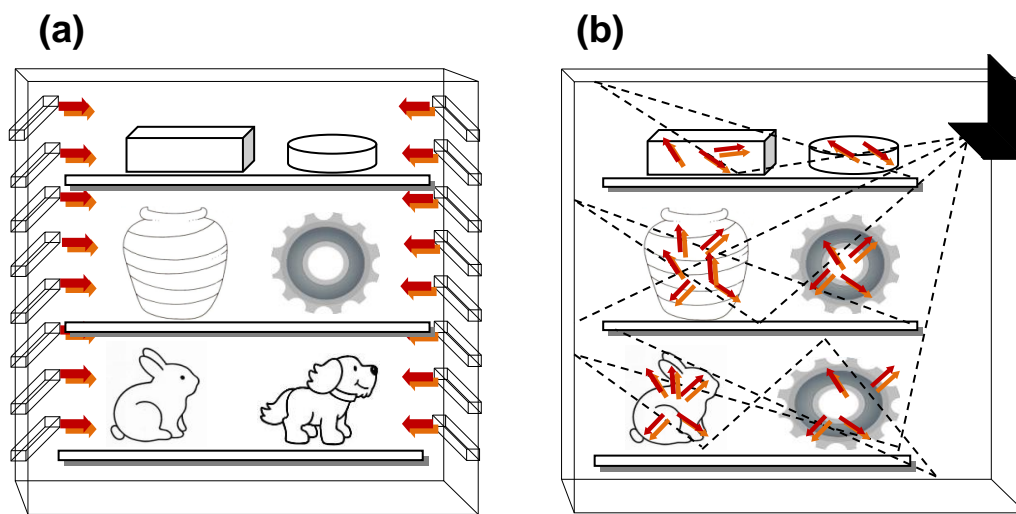


Figura 2.13- Padrão de aquecimento em forno convencional (a) e forno de micro-ondas (b).

#### 2.4.1.1 Aspectos teóricos das micro-ondas

As micro-ondas são uma forma de energia eletromagnética com uma faixa de frequência de 300 MHz a 300 GHz e comprimentos de onda entre 1 mm e 1 m. As micro-ondas têm comprimentos de onda mais longos e menor quantidade de energia disponível do que outras formas de energia eletromagnética, como o visível, o ultravioleta e o infravermelho.

A principal aplicação das micro-ondas veio do uso extensivo na comunicação como a televisão, radar e satélites [85]. A segunda aplicação é o aquecimento por micro-ondas de diferentes materiais. As frequências mais comumente utilizadas para o aquecimento são 915 MHz e 2,45 GHz, que são derivadas de energia elétrica com uma eficiência de transformação ao redor de 85% e 50%, respectivamente [87].

Quando as micro-ondas penetram e se propagam através de um material dielétrico, o campo elétrico interno, gerado dentro do volume afetado, induz o movimento translacional das cargas livres e ligadas, como íons ou elétrons, e a rotação de cargas complexas, como os dipolos. A resistência a esses movimentos induzidos, devido à inércia elástica e forças de atrito, causa



perdas e atenua o campo elétrico. Como consequência dessas perdas, ocorre o aquecimento do material [88].

Assim, de forma geral, tem-se que a radiação de micro-ondas pode interagir com os materiais através de processos de polarização ou condução. A polarização envolve o deslocamento a curta distância das cargas, através da formação e rotação dos dipolos elétricos (ou dipolos magnéticos se estiverem presentes). A condução requer transporte de cargas de “longa” distância (comparativamente à rotação). Ambos os processos propiciam perdas em determinadas frequências, e não é geralmente fácil diferenciar experimentalmente os dois mecanismos. Consequentemente, as perdas são tipicamente reportadas como perdas efetivas,  $\epsilon''_{\text{eff}}$ , quando os mecanismos de perdas são desconhecidos ou não podem ser claramente separados [82, 88].

A Figura 2.14 mostra a dependência de  $\epsilon''_{\text{eff}}$  com a frequência, observa-se que a perda por condução iônica diminui com o incremento da frequência.

Este comportamento é devido ao fato de que, enquanto a frequência aumenta, uma maior quantidade de tempo é disponível para o transporte de carga na direção do campo. Outra observação que é importante para o processamento por micro-ondas são as perdas devidas à rotação dipolar para frequências de micro-ondas com a temperatura. Esse comportamento é devido ao aumento da energia cinética das moléculas com a temperatura. Tal fenômeno pode levar a um aquecimento instável e acelerado frequentemente denominado como "*thermal runaway*" [85].

A interação dielétrica de materiais com as micro-ondas pode ser descrita por dois parâmetros importantes: potência absorvida (P) e profundidade de penetração das micro-ondas (D). Eles vão determinar a uniformidade de aquecimento através do material.

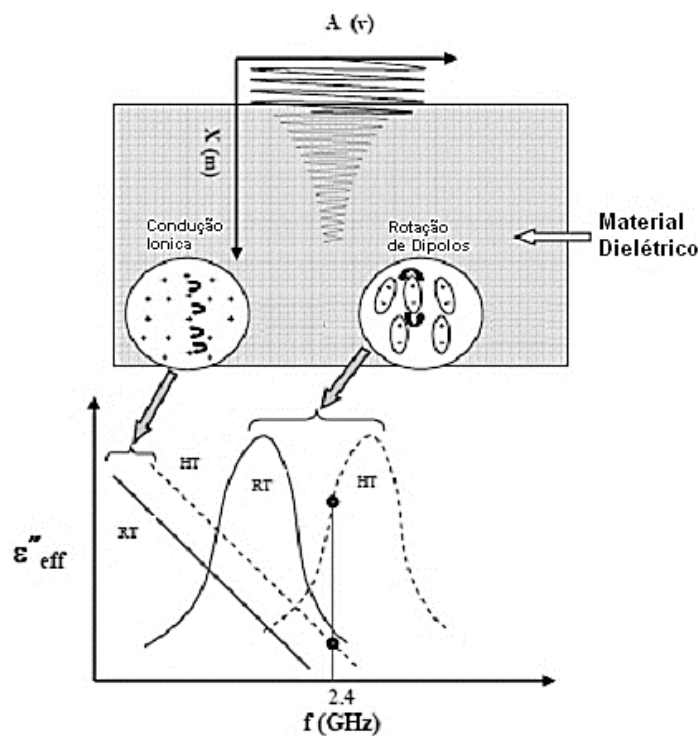


Figura 2.14- Variação da condução iônica e rotação dipolar com a frequência e a temperatura:  $X$ = distância;  $A$ = Amplitude do campo elétrico;  $\epsilon''_{eff}$  = Perda dielétrica efetiva;  $f$  = Frequência; RT = Temperatura ambiente; HT = Altas temperaturas [87].

#### 2.4.1.1.2 Interação de micro-ondas / material

Bem como a luz visível, as micro-ondas, ao interagirem com a matéria, podem refratar, refletir, serem transmitidas ou absorvidas. Quanto à interação com as micro-ondas, os materiais podem ser classificados em três grupos principais [83], como é mostrado na Figura 2.15: (a), transparentes, que são materiais de baixa perda dielétrica nas quais as micro-ondas atravessam e não sofrem nenhuma perda - as cerâmicas em geral podem ser classificadas como transparentes, porém, acima de uma temperatura crítica, elas passam a absorver a radiação; (b) opaco, que é o caso dos materiais condutores, onde as micro-ondas são refletidas e não podem penetrar (essa propriedade é usada na detecção por radar [83]); e (c) absorvente, que são materiais de altas perdas

onde as micro-ondas são absorvidas em função do valor do fator de perdas dielétricas, como NiO, CuO, SiC e outras. Pode haver também um quarto tipo de interação, que é uma mistura de materiais absorvedores e de não absorvedores. Esse tipo de interação é observado em materiais compósitos ou multifásicos, onde uma das fases é um material de alta perda, enquanto a outra é um material de baixa perda. Absorventes mistos tomam proveito de uma das características importantes do processamento por micro-ondas, que é o aquecimento seletivo. Aquecimento híbrido por micro-ondas é o principal exemplo de aquecimento de absorventes mistos [88].

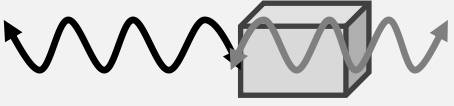
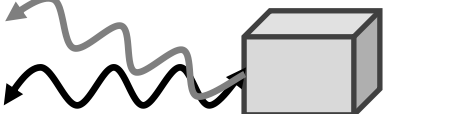
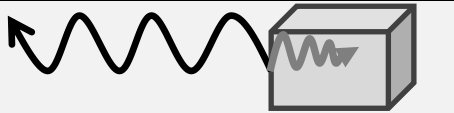
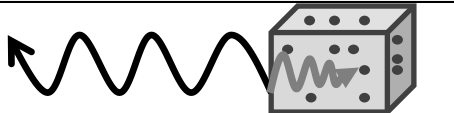
	<b>Tipo de material</b>	<b>Penetração</b>
	Transparente (Baixa perda dielétrica)	Total
	Opaco (Condutor)	Nenhuma (Reflexão total)
	Absorvedor (Altas perdas dielétricas ou magnéticas)	Parcial ou total
	<b>Matriz :</b> Dielétrico de baixas perdas dielétricas. <b>Aditivos:</b> Fibras, partículas Dielétrico de altas perdas dielétricas.	Parcial ou total

Figura 2.15- Tipos de materiais de acordo com a interação com as micro-ondas [85].

#### 2.4.1.1.3 Sinterização Híbrida por micro-ondas

Durante a sinterização de materiais por aquecimento direto de micro-ondas, vários problemas fundamentais são geralmente encontrados [85,86].

Em primeiro lugar, a maioria das pesquisas sobre o processamento de materiais por meio de micro-ondas é baseada no uso da frequência típica de 2,45 GHz, porém essa frequência, em alguns materiais, não é eficiente para interagir de forma adequada dificultando a absorção das micro-ondas nos estágios iniciais do ciclo de sinterização [83].

Segundo, instabilidades térmicas podem ocorrer, o que pode levar ao fenômeno “*thermal runaway*” [85,86], isto é, o material se aquece de maneira descontrolada. Isso ocorre para uma ampla variedade de materiais cerâmicos, incluindo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha$ -alumina,  $\text{ZrO}_2$ , etc [88,90,91]. Os gradientes de temperatura inerentes, presentes durante o aquecimento, podem levar a temperaturas heterogêneas na peça, ocasionando tensões mecânicas e possível aparecimento de trincas ou deformações [88,90,91].

Com o intuito de melhorar esses aspectos sobre o aquecimento por micro-ondas, surgiu o aquecimento híbrido por micro-ondas. Denominado assim, por utilizar sistemas convencionais de aquecimento que auxiliam na geração de calor durante os estágios iniciais da curva de aquecimento. Um dos tipos de sinterização híbrida por micro-ondas mais utilizada tanto em nível de pesquisa como industrial, é o uso de um material chamado susceptor, o qual apresenta altas perdas dielétricas em temperaturas próximas à temperatura ambiente, o qual é colocado próximo da amostra. Dessa forma, no início do ciclo de aquecimento (partindo de temperatura ambiente) o material susceptor interage fortemente com as micro-ondas sendo assim aquecido, transferindo calor para a amostra através de mecanismos convencionais de aquecimento [88].

Desta forma, materiais que apresentam baixas perdas dielétricas em temperaturas próximas à temperatura ambiente conseguem ser aquecidos até certa temperatura onde as perdas dielétricas são consideráveis e favorecem a interação com as micro-ondas [88].

O aquecimento volumétrico por meio das micro-ondas e o calor fornecido (radiação infravermelha e correntes de convecção na superfície e condução da superfície para o interior da peça) pelo susceptor geram uma distribuição mais uniforme de temperatura no volume da peça, a qual reduz as

ensões térmicas do processo de sinterização, bem como produz uma microestrutura mais uniforme. A Figura 2.16 ilustra o processo de aquecimento com o uso de susceptores [92].

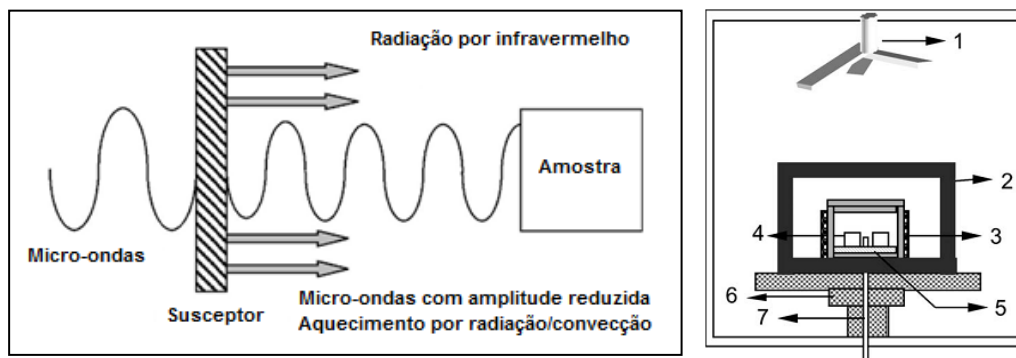


Figura 2.16- Aquecimento com a utilização de susceptor permanente [82].  
Esquema de sinterização das amostras cerâmicas (fora de proporção): 1) defletor, 2) isolamento, 3) susceptor, 4) cadinho cerâmico, 5) amostra e suporte, 6) mesa rotatória, 7) termopar [93].

#### 2.4.1.2 Sinterização por *spark plasma* (SPS)

Como foi mencionado anteriormente, um dos métodos de ativar os processos difusionais na sinterização envolve o uso de corrente elétrica. 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 se 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.

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. Isso possibilita a

obtenção de materiais com altas densidades em curtos períodos de tempo sinterizados a menores temperaturas e com um alto controle no crescimento do tamanho de grão. 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.

#### 2.4.1.2.1 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 a 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, tal como apresentado na Figura 2.17.

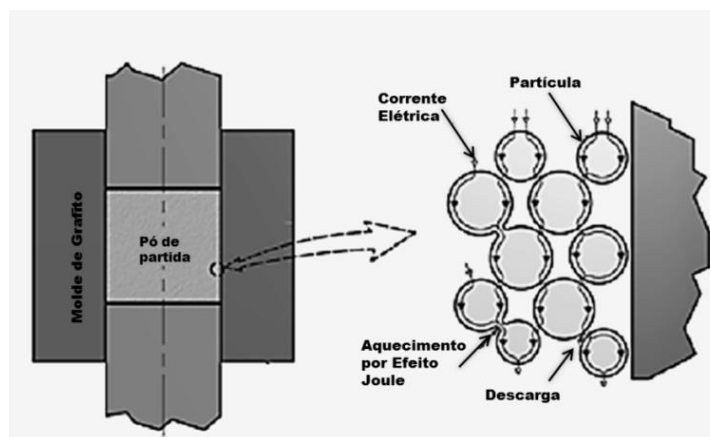


Figura 2.17- Esquema do processo de descarga entre partículas em contato durante a sinterização por SPS [94].

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. Dessa 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 essas 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 [95].

#### **2.4.1.2.2 Influência da pressão aplicada**

Em geral, a aplicação da pressão mecânica aumenta o grau de densificação em menores temperaturas, pois a pressão promove um melhor empacotamento das partículas e auxilia na remoção de poros, além de melhorar os processos de difusão [95]. Além disso, considerando-se que o pó precursor possui aglomerados, a probabilidade de quebra deles aumenta à medida que se aplica pressão, principalmente no caso de pós nanométricos [96]. A temperatura a partir da qual a pressão é aplicada também pode interferir na densidade final da amostra. Santanach e colaboradores [97], 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Em amostras de  $\text{SiC}$  [98], 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.

#### **2.4.1.2.3 Mecanismos de sinterização por SPS (termos gerais)**

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 discutidos 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 [99], tal como apresentado no esquema da Figura 2.18. 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 pela fase em que os mecanismos não densificantes são mais atuantes, dentre eles a 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 a 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) [99].



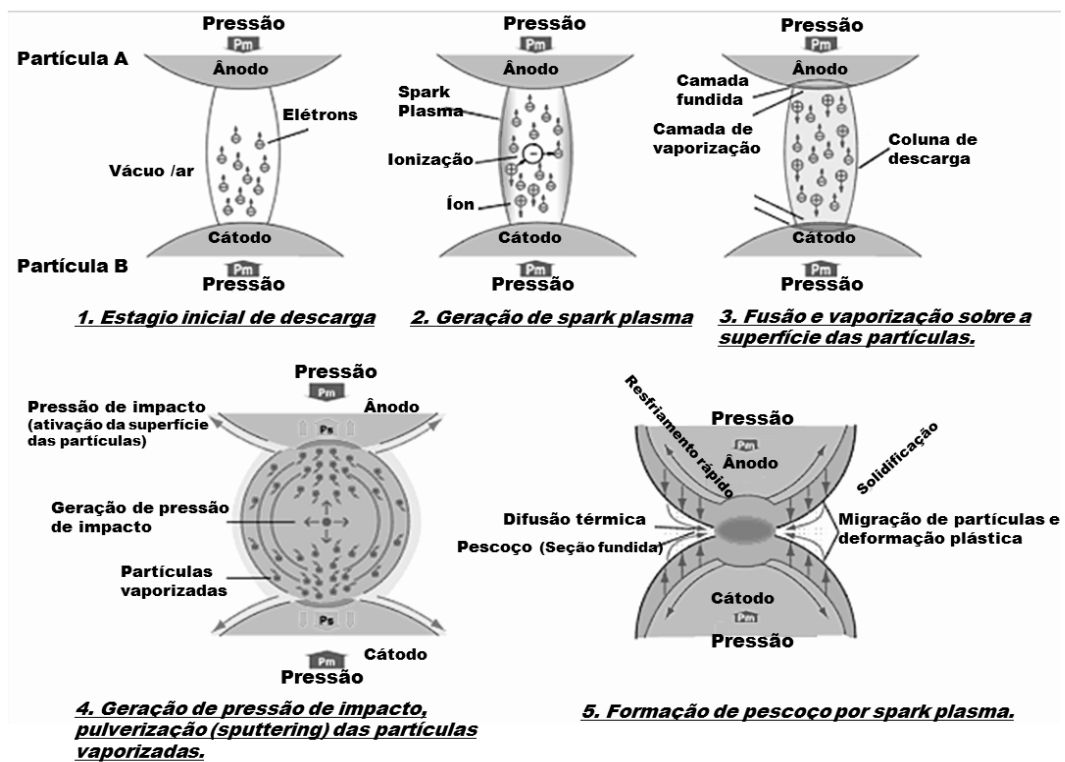


Figura 2.18- Esquema do mecanismo básico de formação de pescoço por *spark plasma* [100].



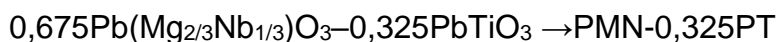
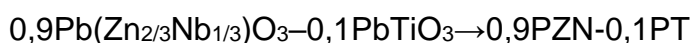
### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, são discriminados os materiais e a metodologia utilizada no desenvolvimento desta Tese. A Tese foi dividida em três seções.

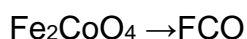
A primeira consistiu na implementação e avaliação da efetividade da metodologia *in situ*, usando-se o método Pechini para a síntese dos sistemas bifásicos (dois fases constituintes)  $(1-x)0,9\text{Pb}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-0,1\text{PbTiO}_3/(x)\text{Fe}_2\text{CoO}_4$  e  $(1-x)0,675\text{Pb}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-0,325\text{PbTiO}_3/(x)\text{Fe}_2\text{CoO}_4$ , com  $0,1 < x < 0,5$  mol.

No caso das fases ferroelétricas utilizadas nesta Tese, as soluções sólidas de  $\text{Pb}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$  e  $\text{Pb}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$  com o  $\text{PbTiO}_3$  correspondem a composições do contorno morfotrópico, sendo 0,1 mol e 0,325 mol de  $\text{PbTiO}_3$ , respectivamente.

Dessa forma, a nomenclatura usada no percurso do texto referente às fases ferroelétricas corresponde a:



À fase ferromagnética:



A segunda seção compreende a otimização dos parâmetros de processamento, bem como a caracterização microestrutural dos sistemas bifásicos obtidos, mediante o uso do método convencional de sinterização e métodos não convencionais, micro-ondas e *spark plasma*, visando a manutenção da integridade das fases constituintes e alta densificação dos compósitos cerâmicos.

Finalmente, a última seção consiste na análise do comportamento elétrico, dielétrico e magnetoelétrico dos compósitos cerâmicos particulados obtidos pelas três técnicas de sinterização mencionadas acima.

### 3.1 Materiais

A Tabela 3.1 apresenta os materiais utilizados na síntese dos sistemas bifásicos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO e (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO,  $0,1 < x < 0,5$  mol, via *in situ* pelo método Pechini.

Tabela 3.1 Reagentes utilizados na síntese dos pós cerâmicos.

REAGENTE	FÓRMULA QUÍMICA	MARCA	PUREZA (%)
Nitrato de Cobalto	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	98,0
Nitrato de Ferro	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Merck	99,0
Nitrato de Chumbo	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Merck	99,5
Nitrato de Zinco	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	Aldrich	99,5
Oxalato Amoniacal de Nióbio	$\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot n(\text{H}_2\text{O})$	CBMM	95,0
Nitrato de Magnésio	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Aldrich	99,5
Tetrabutóxido de Titânio (TBT)	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$	Aldrich	97,0
Hidróxido de Amônio	$\text{NH}_4\text{OH}$	Synth	27,0*
Acido Nítrico	$\text{HNO}_3$	Merck	65,0*
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Merck	99,5
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Merck	99,5*
Álcool Etílico	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Synth	99,5*

\* Concentração

### 3.2 Síntese dos compósitos via *in situ*

No caso da síntese via *in situ*, será utilizado o método químico de precursor polimérico, Pechini, pelas vantagens que esse método apresenta com relação à pureza e controle do tamanho de partícula do pó final, tal como mencionado anteriormente. Neste trabalho, foi utilizado e aperfeiçoado o protocolo de síntese via *in situ*, com o objetivo principal de obter compósitos bifásicos magnetoelétricos tipo particulado, (1-x) Ferroelétrico/(x) FCO, com  $0,1 < x < 0,5$  mol de ferrita, com fases ferroelétricas de estrutura cristalina tipo perovskita complexa (0,9PZN-0,1PT e PMN-0,325PT).

Para isso, inicialmente foi aquecido o etilenoglicol a 70 °C, e depois adicionado ácido cítrico (nas proporções molares 60/40) sob agitação constante, para garantir temperatura uniforme em todo o volume do sistema.

Foram diluídas em água acidulada (0,5 M) as quantidades estequiométricas requeridas dos sais precursores de cada um dos cátions das duas fases constituintes (Ferroelétrico/FCO) de cada sistema compósito, nas diferentes composições molares propostas para este estudo ( $0,1 < x < 0,5$  mol), à exceção do precursor de titânio, o qual foi diluído em álcool etílico para reduzir a taxa de hidrólise desse metal-orgânico.

Após o preparo de cada uma das soluções separadamente (Pb, Mg, Nb, Ti) + (Fe, Co) e (Pb, Zn, Nb, Ti) + (Fe, Co), estas foram incorporadas na solução de ácido cítrico-etilenoglicol, em contínua agitação. Em cada um dos sistemas multicatiônicos foi elevado o pH até um valor de 9,0 mediante a adição controlada de hidróxido de amônio, escolhido de acordo com resultados prévios realizados.

Seguidamente, a solução foi aquecida a uma temperatura entre 120-140 °C em agitação contínua, para evaporação do solvente e favorecer as reações de poliesterificação até a formação da resina; finalmente a resina é submetida a uma etapa de pré-calcinação em 250 °C durante 12 horas em estufa elétrica, tal como apresentado no esquema da Figura 3.1.

### 3.2.1 Análise térmica

Inicialmente, as resinas pré-calcinadas foram submetidas à análise térmica diferencial e gravimétrica, DTA/TG, com o objetivo de determinar as variações físico-químicas do material em função da temperatura e, assim, estabelecer a adequada curva de aquecimento para o tratamento térmico que garantisse a completa cristalização das duas fases desejadas em cada compósito proposto neste trabalho.

As análises de ATD/TG foram realizadas utilizando-se uma termobalança NETZSCH STA 409C e um cadinho de  $Al_2O_3$  com uma taxa de

aquecimento de 5 °C/min até 900 °C em atmosfera ar. Medidas realizadas em colaboração com o Laboratório de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, USP. Para um melhor entendimento dos eventos termodinâmicos que ocorrem em função da temperatura, foi utilizada a derivada primeira da curva de TG, na qual os degraus da curva de TG são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra.

Na resina pré-calcinada da composição 0,5(0,9PZN-0,1PT)/0,5FCO, foram realizadas análises de ATD/TG usando-se atmosferas de argônio e nitrogênio, com o objetivo de determinar o efeito da atmosfera na cristalização e estabilização da fase perovskita no 0,9PZN-0,1PT. Para isso foram usadas as mesmas condições de medida acima descritas, utilizando-se, uma termobalança TA Instruments modelo TGA2950 em colaboração com o Laboratório de Tecnologia, LIMAV, da Universidade Federal de Itajubá, UniFel.

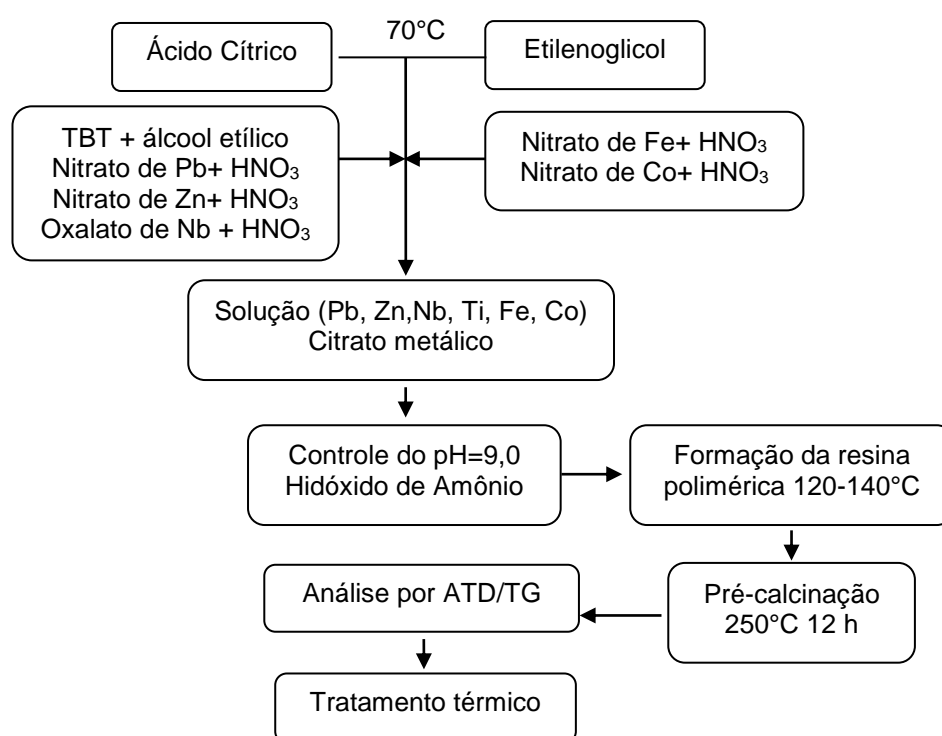


Figura 3.1- Esquema por etapas do método Pechini para obtenção de compósitos *in situ* (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO e (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO com  $0,1 < x < 0,5$  mol.

### 3.3 Caracterização dos sistemas bifásicos

Apos o tratamento térmico, os pós foram desaglomerados usando-se almofariz e pistilo de ágata e homogeneizados em meio líquido (álcool metílico) empregando-se um equipamento de alta cisalha tipo Ultraturtax (IKA T 25). Após homogeneização, os pós úmidos foram secados utilizando-se ar comprimido.

Os pós-cerâmicos obtidos foram caracterizados por meio das técnicas descritas a seguir.

#### 3.3.1 Difração de raios X

A caracterização estrutural, como fases e simetria cristalina dos pós calcinados nas diferentes temperaturas foi realizada através da técnica de difração de raios X (DRX).

O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku Rotaflex RU200B, nas condições: varredura do tipo contínua, filtro de Ni, radiação  $\text{CuK}\alpha = 1,54051 \text{ \AA}$ , com  $2\theta$  entre  $10^\circ$  e  $90^\circ$ , a  $2^\circ/\text{min}$  em temperatura ambiente. Análise feita em colaboração com o Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, USP.

Os difratogramas das peças sinterizadas também foram obtidos nas mesmas condições.

A verificação qualitativa das respectivas simetrias cristalinas dos pós sintetizados foi realizada a partir da indexação dos perfis de difração de raios X, utilizando-se fichas padrões da base de dados, JCPDS-ICDD.

O tamanho de cristalito foi calculado mediante a equação de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

com  $k$  sendo o fator de correção Scherrer, o qual tem um valor mínimo de 0,9,  $\lambda$  correspondendo ao comprimento de onda da radiação usada,  $\beta$  sendo a largura do pico a meia altura em radianos e  $\theta$ , o ângulo de difração.

Neste trabalho, a difração de raios X em rotina convencional também foi utilizada para quantificar as fases presentes tanto nos pós quanto nas amostras sinterizadas. Para isso, foi considerado que, se um difratograma de raios X apresenta, além da fase perovskita,  $n$  números de outras fases, a porcentagem da fase perovskita pode ser calculada por meio da relação entre as intensidades dos picos de máxima altura para cada fase, segundo a equação:

$$\% \text{ Fase perovskita} = \frac{I_{110} (\text{Perovskita})}{I_{110} (\text{Perovskita}) + \sum_n I_{\text{Demais fases}}} \quad (3.2)$$

com  $I_{110}$  sendo a intensidade do pico principal da fase perovskita e  $\sum_n I$ ; é a soma das intensidades dos picos principais de todas as fases presentes no difratograma.

O refinamento dos dados de difração de raios X passo a passo foi realizado utilizando-se o programa General Structure Analysis System (GSAS-2004), para estimar, de forma comparativa, os resultados de raios X em rotina convencional (parâmetros de rede e quantificação de fases) dos compósitos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO e (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO nas composições  $x=0,2$  mol e  $0,5$  mol sintetizadas.

Os perfis de difração passo a passo foram obtidos em colaboração com o laboratório de difração de raios X, do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, USP. Utilizando-se um difratômetro Rigaku, nas condições: radiação  $\text{CuK}\alpha$ , com  $2\theta$  entre  $10$  e  $70^\circ$ , com passos de  $0,2^\circ$ , tempo de medida de  $5$  s, filtro de Ni, em temperatura ambiente.

O uso da técnica de refinamento pressupõe a existência de um modelo estrutural próximo do real para evitar problemas de divergência ou convergência para falsos mínimos. Neste trabalho, as fases cristalinas majoritárias utilizadas como modelo foram:  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$  ICSD-184063,  $\text{Pb}(\text{Zn}_{0,33}\text{Nb}_{0,667})_{0,92}\text{Ti}_{0,08}\text{O}_3$  ICSD-156992 e  $\text{Pb}(\text{Mg}_{0,227}\text{Nb}_{0,453}\text{Ti}_{0,32})\text{O}_3$  ICSD-155871,



levando-se em consideração as informações preliminares fornecidas pelos resultados de DRX em rotina convencional.

O refinamento foi realizado sob a condição de minimização dos valores dos parâmetros que indicam a qualidade do refinamento, como os parâmetros R perfil ( $R_p$ ), R ponderado ( $R_{wp}$ ),  $R_{Bragg}$  e o ( $\chi^2$ ), parâmetros que são definidos a partir de funções que calculam a diferença entre o perfil ajustado e o perfil experimental, e são usados para avaliar a convergência e a qualidade do ajuste. O padrão de alargamento de pico instrumental foi determinado através do refinamento do material padrão  $Y_2O_3$  (99,9% de pureza, calcinado a 1500 °C por 6 horas na forma de pó), assumindo a forma de pico do tipo pseudo-Voigt (devido à sua capacidade de modelar perfis de difração alargados) e o background foi calculado utilizando-se uma função do tipo Chebyshev.

### 3.3.2 Espectroscopia de infravelmelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os pós obtidos após a calcinação correspondentes aos sistemas bifásicos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO e (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO foram também analisados utilizando-se espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), com o objetivo de determinar qualitativamente a evolução dos grupos funcionais presentes na amostra durante a análise em função da temperatura e em função da concentração da fase ferrita no compósito.

As análises de FTIR foram realizadas usando-se um espectrômetro Thermo Nicolet IR200 na faixa de comprimento de onda  $4000\text{ cm}^{-1}$  -  $350\text{ cm}^{-1}$ , em temperatura ambiente e atmosfera de ar (controle de umidade), em colaboração com o Laboratório de Ciência e Tecnologia de Materiais Cerâmicos, CITEMAC da Universidad del Cauca-Colômbia.

Quanto à preparação da amostra, ela foi misturada com brometo de potássio (KBr, Fischer, 99.9%). Logo após a mistura, prensou-se o material de modo a se obter uma pastilha sólida, tomando-se cuidado de ser suficientemente fina e transparente para não interferir na medida.

### 3.3.3 Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva

Os pós sintetizados correspondentes ao sistema bifásico (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO, com  $0,1 < x < 0,5$  mol, foram submetidos à análise de espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (XRF-EDX), com o objetivo de obter-se informações quantitativas dos elementos químicos presentes nas amostras e confrontar com os resultados obtidos por DRX.

Foi utilizado um espectrômetro EDX-720 sob vácuo com colimador de 10 mm do Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE/DEMA, da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar.

### 3.3.4 Área superficial BET

Para a determinação da área superficial específica, foi utilizado o método de adsorção/dessorção de nitrogênio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET), a partir de isotermas de adsorção de gás sobre os pós.

A medida compreende um conjunto de informações que definem o tamanho e morfologia dos poros e a área superficial específica. Os pós foram analisados em um equipamento modelo ASAP-2020 Micrometrics do Laboratório de Síntese e Processamento de Materiais Cerâmicos, LASP/DEMa, da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar.

Com os resultados dessa técnica, foi determinado o tamanho esférico médio das partículas usando-se a seguinte equação:

$$D_{BET} = \frac{6}{D_t \cdot S_{BET}} \quad (3.3)$$

Onde  $D_{BET}$  corresponde ao diâmetro esférico equivalente (nm) das partículas,  $D_t$  é a densidade do material ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) e  $S^{BET}$  é a área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

### 3.3.5 Microscopias eletrônica de varredura e de transmissão

A morfologia e a estimativa do tamanho médio das partículas, bem como verificar se há presença de aglomerados no pó de cada um dos sistemas sintetizados, foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), usando-se microscópios FEG XL30 e FEI Tecnai G2F20, respectivamente do Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE/DEMa, da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar.

No caso da análise por MEV, as amostras foram dispersas em álcool isopropílico com uso de ultrassom e depositadas sobre um porta-amostra de alumínio previamente polido. Todas as amostras foram recobertas com ouro, que atua como meio condutivo. As micrografias foram adquiridas usando-se o detector de elétrons retro espalhados (BSE).

Para a análise por MET, as amostras foram dispersas em álcool metílico com uso de ultrassom, uma gota de cada suspensão foi depositada sobre uma grade circular de cobre coberta por um filme de carbono.

As micrografias foram adquiridas no modo varredura (STEM) em campo claro; além disso, com o objetivo de distinguir a disposição de fases na amostra e determinar a composição elementar das partículas, foram adquiridas imagens de campo escuro de alto ângulo em STEM (HAADF-STEM).

Esse tipo de imagem proporciona informação sobre variações estruturais através da amostra em nível atômico. Nas imagens por HAADF-STEM somente os elétrons que são espalhados em ângulos maiores pela amostra (espalhamento tipo Rutherford) foram coletados no detector anular. Esse tipo de imagem também é conhecido como imagem por contraste de número atômico  $Z$ , já que, assim como no espalhamento de Rutherford, a intensidade da imagem é aproximadamente proporcional ao quadrado do número atômico ( $Z^2$ ) e a espessura da amostra. Assim, as imagens por HAADF-STEM são sensíveis tanto quimicamente quanto por espessura. Também foi utilizada a técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), acoplada ao microscópio FEG XL30, para analisar a composição química tanto dos sistemas bifásicos sintetizados como dos compósitos cerâmicos sinterizados.

### 3.4 Processamento cerâmico

Os pós dos materiais compósitos sintetizados e caracterizados foram conformados em pastilhas cilíndricas com um diâmetro de 0,5 mm por prensagem uniaxial a frio a 140 MPa, sem o uso de aditivos de processamento.

Para a redução de eventuais gradientes de densidade do processo de conformação por prensagem uniaxial e para a melhor compactação a frio, os corpos cerâmicos foram prensados isostaticamente a 200 MPa, posteriormente, garantindo-se uma densidade averde de todas as amostras de 50% da densidade teorica.

#### 3.4.1 Dilatometria em forno convencional

Para auxiliar tanto na identificação das diferentes faixas de temperatura em que os estágios de sinterização acontecem durante o aquecimento, quanto na determinação da temperatura de sinterização dos compósitos cerâmicos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO e (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO, sintetizados via *in situ* pelo método Pechini. Foi utilizada a análise da retração linear relativa em função da temperatura, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, até temperaturas próximas de 1200 °C em atmosfera de ar.

Os ensaios de dilatometria foram realizados utilizando-se um dilatômetro horizontal NETZSCH DIL 402C do Laboratório de Síntese e Processamento de Materiais Cerâmicos, LASP/DEMA, da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar.

As medidas de dilatometria foram feitas a partir de amostras conformadas por prensagem uniaxial a 180 MPa em forma de barra nas dimensões de 10x3x3 mm.

### 3.4.2 Sinterização convencional

As amostras conformadas (cilindros) foram inicialmente sinterizadas convencionalmente em forno de resistência elétrica, em temperaturas entre 800 °C e 1100 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min e patamar de 3 horas em atmosfera de ar, seguida do resfriamento controlado usando-se a mesma taxa de aquecimento (até ~400 °C). Para isso, foi usado um forno tipo mufla EDG3000 do Laboratório de Síntese e Processamento de Materiais Cerâmicos, LASP/DEMa, da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar.

Nesse caso, a sinterização das amostras foi realizada usando-se uma atmosfera rica em óxido de chumbo; com o objetivo de controlar e minimizar a volatilização de PbO das amostras, já que tem sido observado que para estruturas perovskita complexas à base de PbO, a altas temperaturas, a perda de PbO gera o aparecimento de fases indesejáveis que deterioram as propriedades ferroelétricas [101].

Para isso, as amostras de (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO e (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO, em cada uma das composições de ferrita, foram colocadas em uma base de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre uma camada de pó do mesmo material a ser sinterizado (para evitar qualquer reação da amostra em contato com alumina), que foi então coberta com um cadinho Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/mulita e vedado, usando-se uma pasta composta de pó de zirconato de chumbo e álcool polivinílico.

O zirconato de chumbo foi preparado a partir de óxido de chumbo (PbO) e dióxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>) na proporção molar 1:1, acrescido de 10 % em massa de ZrO<sub>2</sub>, formando o PZ+Z. O zirconato de chumbo é utilizado devido à maior facilidade de volatilizar PbO (~ 850 °C), ocorrendo a precipitação do ZrO<sub>2</sub> assegurando a vedação do cadinho, que leva à formação de uma atmosfera rica em PbO no interior do cadinho em que a amostra está acondicionada, metodologia implementada pelo Grupo de Materiais Ferroicos, GMF do departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar. 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.

### 3.4.3 Sinterização assistida por micro-ondas

A sinterização dos compósitos por micro-ondas ocorreu utilizando-se um forno de micro-ondas semi-industrial marca Cober Electronics MS6K a 2,45 GHz, e uma potência de 1,8 KW do Laboratório de Desenvolvimento e Processamento de Materiais por Micro-ondas, LaDProMM/DEMa, da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar.

As amostras foram aquecidas a temperaturas entre 800 °C e 1100 °C, sob uma taxa de 100 °C/min e patamar de 10 minutos em atmosfera de ar, seguida do resfriado livre, como é apresentado na Figura 3.2.

O aquecimento foi auxiliado com o uso de um suscepter (sinterização híbrida), desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento e Processamento de Materiais por Micro-ondas, LaDProMM/DEMa, da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, cuja excelente interação com as micro-ondas possibilita altas taxas de aquecimento e redução de gradientes de temperatura durante a sinterização.

De forma similar à sinterização convencional, vários testes foram realizados de forma preliminar no sentido de otimizar as condições de sinterização variando-se tempo e temperatura de sinterização.

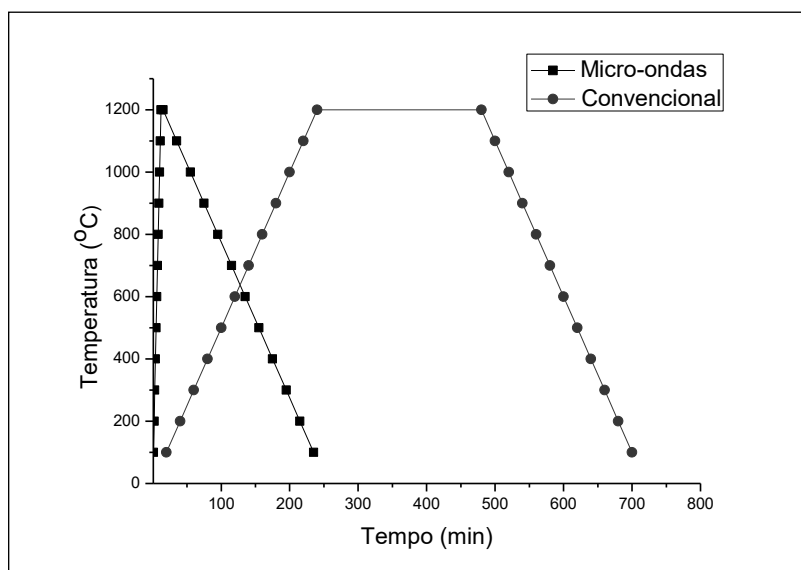


Figura 3.2- Curva de aquecimento da sinterização convencional e micro-ondas.

#### 3.4.4 Sinterização por *spark plasma* (SPS)

Esta etapa foi realizada em colaboração com o Grupo de Materiais Ferroicos, GMF, do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, liderado pelo Prof. Dr. José Antônio Eiras. O equipamento utilizado foi o SPS Syntex (modelo SPS-1020).

Para a realização do experimento, primeiramente o pó foi 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, utilizaram-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 foi colocado dentro da câmara de sinterização, que, por sua vez, foi evacuada, seguindo-se a aplicação de uma pressão inicial de 25 MPa à temperatura ambiente, promovendo um rearranjo das partículas e melhor compactação “a verde”. Todos os testes de sinterização foram realizados em temperaturas entre 800 °C e 850 °C.

Para todas as amostras, utilizou-se um tempo de patamar de 5 minutos e taxa de aquecimento de 100 °C/min (parâmetros iguais da sinterização assistida por micro-ondas para fins comparativos), com uma pressão aplicada inicialmente de 25 MPa e chegando a 50 MPa durante o aquecimento, pressão que foi retirada gradualmente com o decréscimo da temperatura.

As condições de pressão foram baseadas na experiência de outros pesquisadores do Grupo de Materiais Ferroicos GMF [102], já que, conforme o trabalho de Nascimento [102], aumentar a pressão inicial do sistema em temperaturas elevadas auxilia na densificação do material; por esse motivo, adotou-se para todas as amostras preparadas por SPS, aumentar a pressão de 25 MPa para 50 MPa a partir da temperatura onde se inicia o processo de retração linear do material sinterizado.

Após a obtenção das amostras sinterizadas por SPS, necessitou-se lixá-las para a remoção da folha de grafite que ficou impregnado na sua superfície. Além disso, devido à utilização de corrente elétrica para o aquecimento das amostras sob vácuo, as amostras preparadas por SPS foram reduzidas e precisaram ser oxidadas visando o aumento na resistividade. Dessa forma, realizaram-se tratamentos térmicos em forno convencional a 700 °C durante 24 horas em uma atmosfera rica em PbO.

### 3.5 Caracterização das amostras sinterizadas

#### 3.5.1 Densidade aparente

As medidas de densidade aparente ( $D_a$ ) das amostras sinterizadas pelas três técnicas acima descritas foram determinadas pelo método de imersão, valendo-se do princípio de Arquimedes, segundo a norma ABNT NBR 6620 para a medida da densidade de um corpo poroso. Utilizou-se uma balança de precisão, na qual foi acoplado um sistema de medida de massa imersa. Foi empregada a seguinte relação:

$$d_c^p = \frac{m_s}{m_u - m_i} \times D \quad (3.4)$$

Com  $m_s$  sendo a massa seca da amostra (g),  $m_u$  é massa úmida da amostra (g) após ela ter permanecido imersa em água durante 24 horas;  $m_i$  é a massa da amostra (g) imersa em água, e  $d_c^p$  é a densidade ( $\text{g/cm}^3$ ) da água na temperatura em que foi realizada a medida.

A densidade dos materiais compósitos foi calculada por meio da média ponderada entre as densidades de cada uma das fases constituintes para cada composição obtida. Assim, a densidade de cada fase foi calculada usando-se os parâmetros obtidos por DRX mediante a lei de Bragg.



### 3.5.2 Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural dos compósitos foi realizada sobre a superfície fraturada e polida das amostras. Na preparação das superfícies analisadas, as amostras sinterizadas foram fraturadas perpendicularmente ao diâmetro da pastilha, embutidas em resina epóxi e desbastadas com lixas de carbeto de silício, em granulometrias decrescentes de malhas de 600 a 2000 mesh. O polimento foi feito com pasta de alumina de 1  $\mu\text{m}$  e 0,5  $\mu\text{m}$  e pasta de diamante de 0,25  $\mu\text{m}$ .

Para a análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV), as superfícies polidas e de fratura foram recobertas por uma fina camada de ouro e observadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução, FEG XL30 do Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE/DEMA, da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar. As micrografias foram adquiridas usando-se o detector de elétrons retro espalhados (BSE), que permite identificar regiões com composições químicas diferentes e possibilita a análise da distribuição de uma das fases dentro da outra.

Com o auxílio de um programa computacional de análise de imagens, *Image Pro Plus Program*, foi possível avaliar o número e o diâmetro médio dos grãos, através da técnica de intersecção de linhas, bem como sua largura de distribuição, a partir das micrografias das superfícies polidas e fraturadas dos compósitos cerâmicos densificados. Para a distribuição estatística, foram medidos no mínimo 150 grãos. Assim, para determinar o valor médio do diâmetro dos grãos de cada uma das fases constituintes do compósito, e seu respectivo valor de dispersão, o histograma de tamanhos de grão foi ajustado utilizando-se a função *LogNormal*:

$$\sigma = \sigma_o + \frac{A}{\omega_x \sqrt{2\pi}} e^{-\left(\frac{1}{\omega_x \sqrt{2}} \ln\left(\frac{X}{X_c}\right)\right)^2} \quad (3.5)$$

com  $\sigma_o$  sendo um parâmetro livre; A, um fator de amplitude;  $\omega_x$ , a largura do pico (dispersão); e  $X_c$ , o ponto central do pico, que corresponderia ao valor de diâmetro médio do grão.

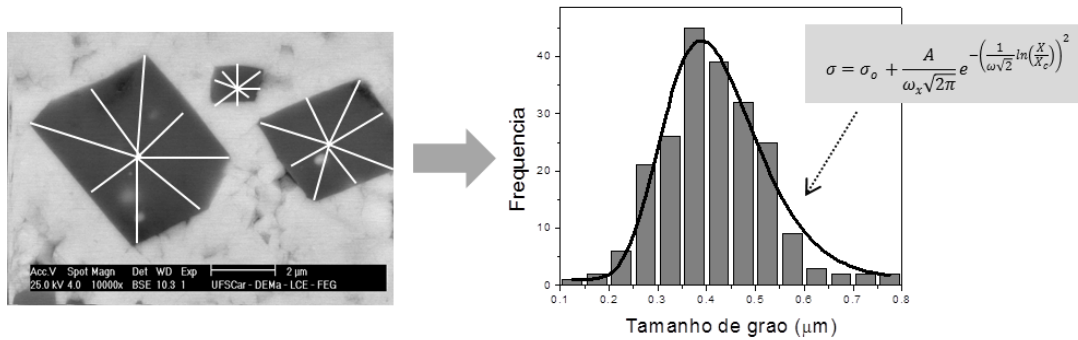


Figura 3.3- Representação esquemática da curva de distribuição do diâmetro médio em função do número de grãos, ajustada por uma função do tipo *LogNormal* (equação (3.5)), a partir dos dados coletados pelo *Image Pro Plus Program*.

### 3.6 Caracterização elétrica, dielétrica e magnetoelétrica

#### 3.6.1 Resistividade elétrica

O valor da resistividade elétrica foi inferido a partir das curvas de corrente em função da voltagem aplicada ( $I$  vs  $V$ ), considerando-se a lei de Ohm. A tensão aplicada na amostra e a medição da corrente de saída foram obtidas mediante um multímetro Keithley 617 do Grupo de Materiais Ferroicos, GMF, do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar. A tensão aplicada foi na faixa de 0,1 e 5 volts, variando de 0,1 volts por passo a temperatura ambiente. Em todas as amostras foram depositados eletrodos de prata, sendo necessária a cura do eletrodo a 590 °C durante 5 min.

#### 3.6.2 Permissividade elétrica

Uma característica importante de materiais ferroelétricos é seu comportamento da permissividade elétrica (parte real e imaginária) em função da temperatura e da frequência. A técnica utilizada para a caracterização da permissividade dielétrica dos compósitos cerâmicos  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/

(x)FCO e (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO foi a de espectroscopia de impedância. Nessa técnica, o estudo da permissividade foi realizado através da análise do comportamento capacitivo de um capacitor de placas paralelas de superfícies planas, com área **A**, separadas por uma distância **d**, para a condição de espessura da amostra muito menor que o diâmetro. Dessa forma, é possível determinar que as componentes reais e imaginárias da permissividade são dadas por:

$$\varepsilon' = \frac{Bd}{\omega A} \quad \varepsilon'' = \frac{Gd}{\omega A} \quad (3.6)$$

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

As medidas foram realizadas utilizando-se um analisador de impedâncias HP4194A conforme apresentado no esquema da Figura 3.4, representativo da montagem experimental para a caracterização dielétrica no laboratório do Grupo de Materiais Ferroicos, GMF, do departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar.

As medidas da permissividade em função da temperatura foram realizadas na faixa de 25 °C a 450 °C com taxas de aquecimento/resfriamento de 2 °C/min.

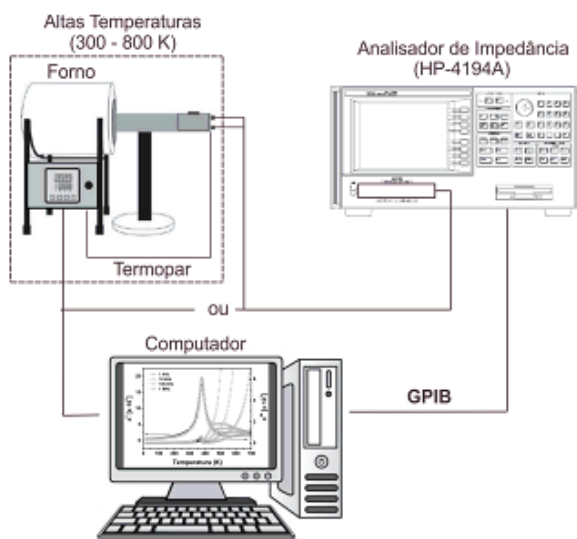


Figura 3.4- Esquema representativo da montagem experimental para a caracterização dielétrica [102].

### 3.6.3 Acoplamento magnetoelétrico a baixa frequência

O comportamento magnetoelétrico em baixas frequências dos compósitos cerâmicos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO e (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO desenvolvidos neste trabalho foi medido iniciando-se com a polarização elétrica das amostras. Neste caso, os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, valendo-se de um campo elétrico de 1 KV/mm durante 30 minutos, utilizando-se, para isso, uma fonte de alta tensão Bertan105.

Após a etapa de polarização elétrica, a amostra foi submetida a um campo magnético AC em paralelo com um campo magnético DC, enquanto se media diretamente a tensão induzida na amostra.

Dessa forma, o coeficiente magnetoelétrico,  $\alpha^{33}_{ME}$ , foi determinado a partir da medição de campo magnético, induzindo uma tensão através da amostra, usando-se um amplificador *lock-in*, com o campo magnético DC gerado por um eletroímã variando entre -10 KOe e 10 KOe, sobreposto ao campo magnético AC de 3,7 Oe, usando-se 1 KHz de frequência.

Para a geração de campo AC, foi utilizado um par de bobinas de Helmholtz em que cada bobina contém um núcleo feito de poliacetal com enrolamento de fio de cobre.

O acoplamento magnetoelétrico, que relaciona a variação de polarização elétrica em função do campo magnético, foi obtido a partir da relação:

$$\alpha = \frac{V}{e * H_{ac}} \quad (mV/cmOe) \quad (3.7)$$

onde  $V$  é a voltagem induzida através da amostra,  $e$  é a espessura da amostra e  $H_{ac}$  é o campo magnético AC, como representado na Figura 3.5.

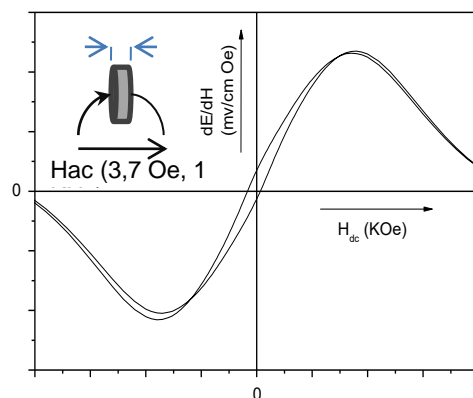


Figura 3.5- Medida experimental do coeficiente magnetoelétrico.

A caracterização magnetoelétrica dos materiais compósitos, baseada no esquema da Figura 3.6, foi realizada no laboratório do Grupo de Materiais Ferroicos, GMF, do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar.

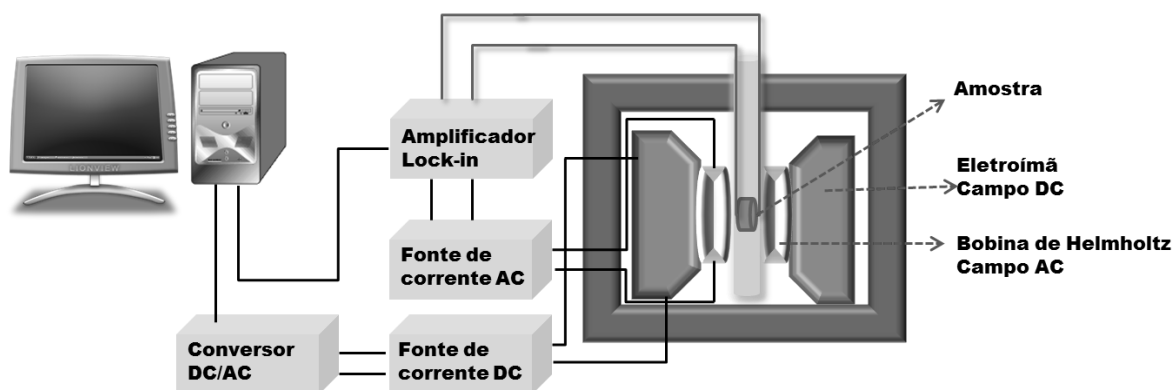


Figura 3.6- Esquema de montagem experimental para a determinação do coeficiente de acoplamento magnetoelétrico,  $\alpha^{33}_{ME}$  [103].

### 3.6.4 Caracterização magnética

O comportamento magnético dos compósitos magnetoelétricos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO e (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO foi caracterizado utilizando-se um sistema PPMS (*Physical Property Measurement System*) Quantum Design7100, em colaboração com o Grupo de Supercondutividade e

Magnetismo, GSM, coordenado pelo professor Dr. Adilson J. A de Oliveira, do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar.

As curvas de Magnetização em função do campo magnético aplicado ( $M \times H$ ) foram obtidas em temperatura ambiente usando-se campos magnéticos de até 30 KOe.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados do estudo da obtenção dos compósitos magnetoelétricos sintetizados via *in situ* e sinterizados por métodos não convencionais. O capítulo foi dividido em três seções principais, a primeira referente à obtenção e caracterização dos sistemas bifásicos  $(1-x)0,9(\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$  e  $(1-x)\text{PMN}-0,325\text{PT}/(x)\text{FCO}$  sintetizados via *in situ* pelo método Pechini, metodologia desenvolvida de forma inédita neste trabalho. Na segunda seção, é discutido o processamento cerâmico usando-se métodos não convencionais de sinterização, tendo como foco principal a comparação dos métodos de sinterização utilizados em busca de alta densificação e manutenção da integridade das fases constituintes de cada um dos compósitos desenvolvidos. A terceira e última seção apresenta a caracterização elétrica, dielétrica e magnetoelétrica dos compósitos cerâmicos desenvolvidos neste trabalho. Cada uma de essas seções está subdividida em duas subseções correspondentes a cada sistema compósito abordado.

### 4.1 Síntese pelo método Pechini

Nesta seção, serão apresentados os resultados do estudo do efeito da temperatura, da concentração de fase  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$  (FCO) e da atmosfera, na estabilização da fase perovskita nas matrizes ferroelétricas, em composições do contorno morfotrópico  $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}$  e  $\text{PMN}-0,325\text{PT}$  quando sintetizados via *in situ* pelo método Pechini.

#### 4.1.1 Síntese do sistema $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}$

Como foi descrito na seção 3.1.3.2.1, o niobato de zinco chumbo  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ou PZN possui uma estrutura complexa. Neste composto, os sítios octaedrais ( $B'$  e  $B''$ ) estão ocupados aleatoriamente por íons de  $\text{Zn}^{+2}$  e

$\text{Nb}^{5+}$ ; o que conduz a flutuações locais de composição e à consequente difusividade na transição de fase da simetria romboédrica (ferroelétrica) à cúbica (paraelétrica) ao redor de 140 °C durante o aquecimento [104]. Porém, um dos problemas na obtenção desse composto na forma policristalina é a formação de fases paraelétricas do tipo pirocloro durante a síntese (cristalização) [105]. Por outro lado, aditivos têm favorecido a estabilização da fase perovskita, como é o caso da solução sólida com o titanato de chumbo,  $\text{PbTiO}_3$  (PT), de simetria tetragonal, com um contorno de fase morfotrópico (CFM) próximo a 10% de conteúdo de PT [47,48,106]. Monocristais de PZN-PT com composições perto do CFM (0,9PZN-0,1PT) apresentam resposta piezométrica gigante, uma ordem de grandeza maior de que os outros cerâmicos piezoelétricos convencionais [4]. Porém, até hoje, não tem sido possível a obtenção do 0,9PZN-0,1PT, na forma policristalina com 100% de estrutura perovskita, por métodos de síntese, tais como reação em estado sólido e métodos químicos, tais como sol-gel [105,107-109].

Inicialmente, neste trabalho foi estudada a síntese do 0,9PZN-0,1PT puro usando-se o método de precursor polimérico, Pechini. A figura 4.1 apresenta os resultados da análise por termogravimetria da resina pré-calcinada e a difração de raios X da amostra de 0,9PZN-0,1PT calcinada a diferentes temperaturas. Diante do resultado termogravimétrico da Figura 4.1 (a), observou-se uma perda de massa significativa entre 400 °C e 450 °C, que pode ser associada à decomposição da fase orgânica presente na amostra. Com esse resultado, a temperatura e tempo de calcinação inicial foram definidos em 450 °C durante 30 minutos a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, visando a eliminação total da fase orgânica. Foi também avaliada a cristalização da fase 0,9PZN-0,1PT no intervalo de temperatura de 600 °C a 800 °C, sob taxa de aquecimento de 5 °C/min, com patamar de 2 horas.

Os resultados de difração de raios X, apresentados na Figura 4.1 (b), mostraram que a fase pirocloro  $\text{Pb}_{1,83}\text{Nb}_{1,71}\text{Zn}_{0,29}\text{O}_{6,39}$  (JCPDS # 34-374) começa a cristalizar em 450 °C e corresponde à fase majoritária identificada no sistema calcinado a 600 °C. Nessa temperatura também foi identificada a fase



perovskita  $\text{Pb}(\text{Nb}_{0,66}\text{Zn}_{0,33})\text{O}_3$  (JCPDS # 22-663) em uma porcentagem de 6,4%, valor estimado pela equação 3.2.

Note-se que a porcentagem de fase perovskita obtida em 600 °C é reduzida gradualmente com o aumento da temperatura, tal como é apresentado na Tabela 4.1. A 800 °C essa fase é estimada em 3,3 %.

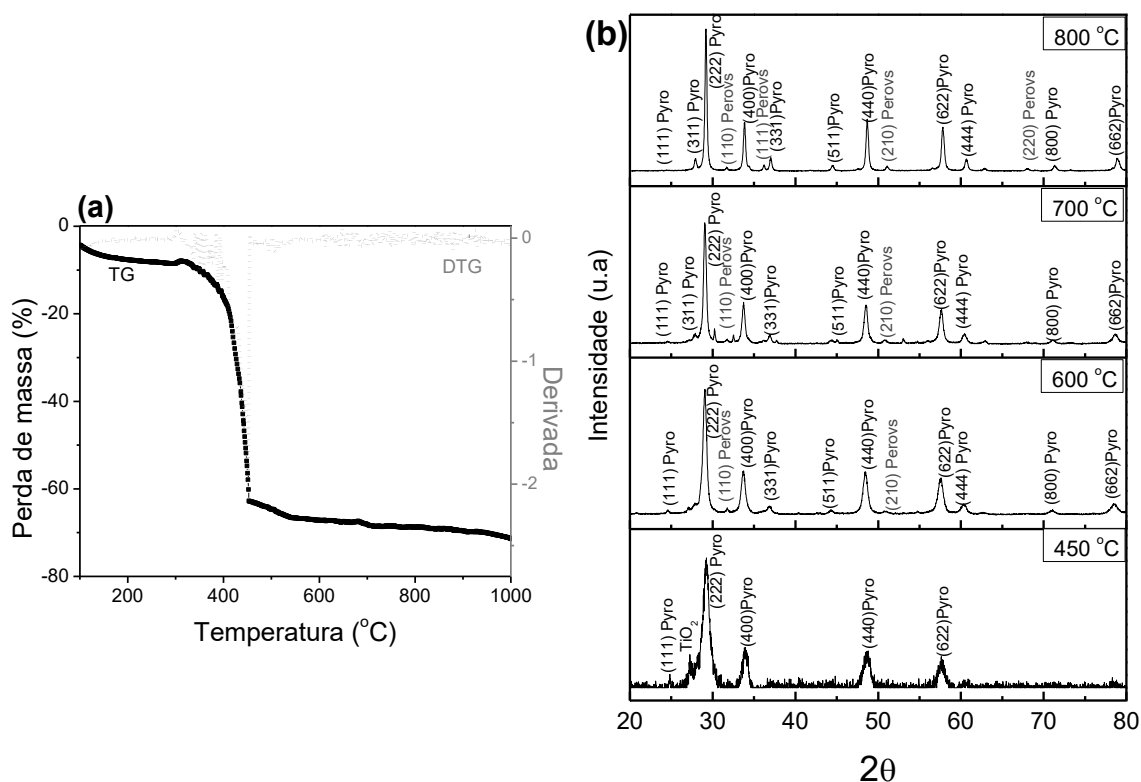


Figura 4.1- Curva de TG da resina pré-calcinada correspondente à amostra 0,9PZN-0,1PT sintetizada pelo método Pechini (a). Perfis de difração de raios X dos pós do sistema 0,9PZN-0,1PT, calcinados em diferentes temperaturas (b). Identificadas as fases: (Pyro) pirocloro e (Perov) perovskita.

Tabela 4.1 Porcentagem de fase perovskita nos pós de 0,9PZN-0,1PT calcinados em diferentes temperaturas.

Temperatura de calcinação (°C)	% Fase perovskita*
450	0
600	6
700	5
800	3

\*Valores calculados usando-se a equação 3.2

Assim, empreando-se o método de precursor polimérico Pechini na síntese de 0,9PZN-0,1PT, somente foi possível obter pós com baixas concentrações de fase perovskita (6%), resultado que reitera a dificuldade de obtenção desse sistema com altas porcentagens de fase perovskita. De acordo com a literatura, a fase perovskita do sistema 0,9PZN-0,1PT tem baixa estabilidade termodinâmica ao longo de um intervalo amplo de temperaturas (600 °C- 1400 °C) e só pode ser sintetizada apenas por adição de excesso de fluxo de PbO a temperaturas elevadas ou pela aplicação de alta pressão em sistemas monocristalinos [109]. A instabilidade da fase perovskita no sistema 0,9PZN-0,1PT é atribuída à interação mútua entre os pares isolados dos cátions  $Pb^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  e o curto comprimento da ligação Pb-O [109].

Resultados prévios reportados na literatura sobre o efeito da pressão parcial de oxigênio na formação de fase perovskita no sistema PZN-PT, em composições próximas do contorno morfotrópico, mostraram que a calcinação feita sobre uma atmosfera rica em oxigênio impede a formação dessa fase [110-111]. Assim, no presente caso, tanto a etapa de pré-calcinação como a calcinação ocorrem na presença de oxigênio, prejudicando a formação e estabilização da fase perovskita, primando a fase pirocloro nas amostras, tal como foi verificado na análise de difração de raios X apresentada na Figura 4.1(b) e listada na Tabela 4.1.

Dessa forma, as porcentagens obtidas de fase perovskita no 0,9PZN-0,1PT sintetizado pelo método Pechini, apesar de serem muito baixas, estão de acordo com a literatura.

Por outro lado, trabalhos sobre a síntese de PZN-PT com composições próximas ao contorno morfotrópico usando-se mecanossíntese e reação por combustão, reportados por Sekar e colaboradores [112-113] mostraram aproximadamente 97% de cristalização da fase perovskita e também uma cerâmica densa usando-se o pó sintetizado, mas não apresentam nenhum tipo de análise estrutural que sustente tal afirmação, tornando-se um pouco duvidosa, porém essa estabilização da fase pode estar relacionada à contaminação do sistema com o meio de moagem como o óxido de ferro.

Em materiais de estrutura perovskita, é conhecido que pequenas concentrações de substituintes com valência mais baixa influenciam dramaticamente na estabilidade da fase ferroelétrica [114]. Por exemplo, pequenas substituições (~1%) de  $K^{1+}$  no sítio A ou  $Fe^{3+}$  no sítio B do  $PbZrO_3$  podem estabilizar a fase ferroelétrica partindo de uma fase antiferroelétrica. O efeito de substituições de valência baixa em perovskitas complexas do tipo  $Pb(B_I B_{II})O_3$ - $PbTiO_3$  está fortemente relacionado com o ordenamento posicional do sítio B devido à presença de pequenas flutuações de amplitude de carga e ordenamento de nanoescala em sistemas que têm proporção de  $B_I/B_{II}$  de 1:2. O efeito de pequenas concentrações de substituintes aliovalentes pode ser dramaticamente diferente do que aqueles em sistemas que têm proporção  $B_I/B_{II}$  de 1:1 [115,116]. Por isso foi demonstrado que íons de  $Fe^{3+}$  são efetivos para induzir característica endurecedora ferroelétrica nos monocristais de PZN-PT [115,116].

Considerando-se os trabalhos desenvolvidos por Zhang *et al.* [117] e Priya *et al.* [116] sobre o efeito da substituição de ferro em monocristais de  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ , - que melhoram a estabilidade do estado ferroelétrico (estabilidade da fase perovskita), - e a hipótese reportada por Algero *et al.* [118] sobre a estabilização da fase perovskita em aproximadamente 77% para composições próximas ao contorno morfotrópico em sistemas policristalinos, devido à inclusão de óxido de ferro na estrutura do PZN-PT, foi proposta nesta Tese a síntese via *in situ* do sistema bifásico 0,9PZN-0,1PT e ferrita de cobalto, FCO, com variação da concentração de ferrita: 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, para avaliar o efeito da fase ferrita tanto na estabilização da fase perovskita no

sistema 0,9PZN-0,1PT quanto nas propriedades físicas e microestruturais do sistema bifásico.

#### **4.1.2 Síntese in situ do sistema 0,9PZN-0,1PT/FCO**

Para avaliar o efeito da ferrita de cobalto na estabilização da fase perovskita do 0,9PZN-0,1PT, foi realizado inicialmente o estudo do efeito da temperatura no sistema  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO nas composições  $x=0,2$  mol e 0,5 mol.

##### **4.1.2.1 Efeito da temperatura**

Com o objetivo de determinar a temperatura em que ocorrem as principais reações físico-químicas no sistema multicatiônico Pb-Zn-Nb-Ti-Fe-Co, realizou-se a análise termogravimétrica das resinas pré-calcinadas das amostras de  $(1-x)$  0,9PZN-PT/  $(x)$ FCO nas composições  $x=0,2$  mol e 0,5 mol.

A Figura 4.2 apresenta o termograma de TG das resinas pré-calcinadas correspondentes às amostras sintetizadas nas proporções  $x=0,2$  mol e 0,5 mol. Pode-se observar uma perda de massa nas duas amostras entre 100 °C e 300 °C, que corresponde à eliminação de água, tanto fisissorvida, como estrutural nas amostras. Uma perda significativa (aprox. 30%) entre 300 °C e 450 °C para a composição  $x=0,2$  mol pode ser observada na figura 4.2, que pode ser associada principalmente à decomposição da fase orgânica presente na amostra (éster formado entre o ácido cítrico e o etilenoglicol). No caso da composição  $x=0,5$  mol, a faixa de temperatura onde ocorre a decomposição da fase orgânica é mais estreita (300 °C -380 °C) além da menor porcentagem de perda de massa (aprox. 5%), isso devido provavelmente ao avançado processo de decomposição da malha polimérica na etapa de pré-calcinação.

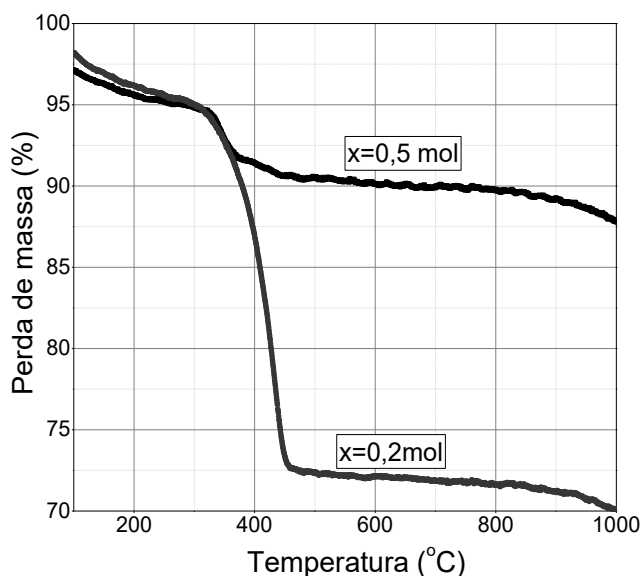


Figura 4.2- Curvas de TG das resinas pré-calcinadas correspondentes ao sistema bifásico (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO nas composições x=0,2 mol e 0,5 mol.

Na composição x=0,5 mol, a perda de massa entre 380 °C e 450 °C está relacionada provavelmente com a formação de compostos intermediários das fases desejadas e, finalmente, a perda acima de 800 °C observada nas duas amostras está provavelmente associada à evaporação de PbO, comprometendo a estabilidade das fases formadas até 800 °C.

Diante esse resultado, foi realizado o estudo da cinética de cristalização das fases 0,9PZN-0,1PT e FCO a partir dos resultados termogravimétricos apresentados na figura 4.2

Para isso, foi proposto o método de análise não isotérmico usando-se a equação tipo Friedman (equação 4.1), assumindo-se que a taxa de reação para a formação das fases 0,9PZN-0,1PT e FCO está controlada pela decomposição térmica dos precursores de acordo com seguinte expressão [121, 122]:

$$\ln \left( \frac{\Delta m}{m_0} \right) = \ln \left( \frac{ART^2}{q\Delta H} \right) \frac{-\Delta H}{RT} \quad (4.1)$$

Em que  $\Delta m/m_0$  corresponde à perda de massa,  $A$  é o fator pré-exponencial,  $\Delta H$  é a entalpia de formação,  $R$  é a constante universal dos gases (8,3144 J/K.mol) e  $T$  é a temperatura. Desse modo, a inclinação da curva de  $\ln \Delta m/m_0$  em função de  $1/T$  é equivalente a  $(-\Delta H/R)$ .

A regressão linear foi usada para calcular o valor da entalpia de formação,  $\Delta H$ , a qual foi considerada constante nas faixas de temperatura analisadas e apresentadas tanto na Figura 4.3 (sobrepostas às curvas, na cor verde e vermelha) como na Tabela 4.2.

A Tabela 4.2 apresenta os resultados da análise não isotérmica mediante a equação tipo Friedman das duas resinas pré-calcinadas com composição  $x= 0,2$  mol e  $0,5$  mol de ferrita. Observa-se que os valores de  $\Delta H$  calculados na faixa de temperatura de  $300$  °C a  $320$  °C, demarcada como região número **1** na curva da Figura 4.3, conforme a literatura [123], são energias típicas de decomposição dos óxidos de chumbo e de ferro ( $PbO$ ,  $Fe_2O_3$ ). No caso da amostra com baixa concentração de ferrita ( $x=0,2$  mol), a faixa de temperatura demarcada na região **2** ( $370$  °C –  $350$  °C) apresenta, conforme a literatura [123], um valor de  $\Delta H$  típico de decomposição do óxido de titânio.

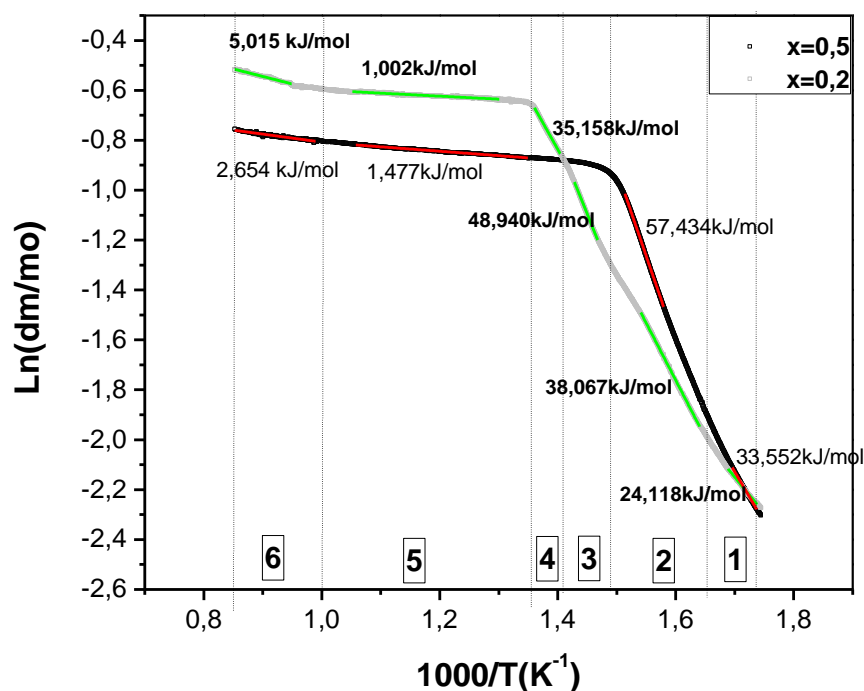


Figura 4.3- Curva de  $\text{Ln}(\Delta m/m_o)$  em função de  $1/T$  correspondente às composições  $x=0,2$  mol e  $0,5$  mol do sistema  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$ .

Tabela 4.2 Valores de entalpias de formação ( $\Delta H$ ) calculadas usando-se o método não isotérmico, associados aos diferentes eventos físico-químicos, considerando-se o valor constante nas diferentes faixas de temperaturas estabelecidas.

<b>x=0,2 mol</b>			<b>x=0,5 mol</b>		
Região demarcada na curva	Faixa de Temperatura (°C)	$\Delta H$ (kJ/mol)	Região demarcada na curva	Faixa de Temperatura (°C)	$\Delta H$ (kJ/mol)
6	870-780	5,015 Perov.	6	880-730	2,654 Perov.
5	680-500	1,002 Pyro.	5	630-440	1,477 Pyro.
4	460-430	35,158	2	380-350	57,434 Ferrita
3	420-400	48,940 Ferrita	1	316-300	33,552 Decomposição PbO FeO
2	370-330	38,067 Decomposição TiO <sub>2</sub>			
1	320-300	24,118 Decomposição PbO, FeO			

Perov.: Nucleação da fase perovskita, Pyro.: Nucleação fase pirocloro, Ferrita: Formação da fase ferrita.

Por outro lado, o valor de  $\Delta H=57,434$  kJ/mol calculado nessa mesma faixa de temperatura (região 2) para a amostra  $x=0,5$  mol corresponde à entalpia de formação da FCO, valor que está de acordo com a literatura [124]. Tal resultado indica uma diminuição na temperatura de nucleação da fase ferrita em comparação com a composição  $x=0,2$  mol, pois a faixa de temperatura onde foi obtido o valor da entalpia de formação da ferrita nesta amostra (48,940 kJ/mol) está deslocada para maiores temperaturas entre 400 °C e 420 °C, correspondendo à região 3 na curva. Já o valor de energia calculado na faixa entre 430 °C e 460 °C (região 4), também para a composição  $x=0,2$  mol, pode estar provavelmente associado à formação de fases intermediárias. Na região 5, a entalpia de formação é baixa para ambas composições, conforme indicado pela baixa inclinação das curvas na Figura 4.3, o que estaria associado provavelmente à formação da fase pirocloro do 0,9PZN-0,1PT, considerando que é a fase termodinamicamente mais estável deste sistema. E, finalmente, com o aumento da temperatura, os valores de  $\Delta H$  aumentam em ambas as amostras, indicando que no sistema, acima de 700 °C, acontece uma mudança do tipo estrutural, que possivelmente está associada com a transformação pirocloro  $\rightarrow$  perovskita, que, de acordo com a literatura, acontece nessa temperatura [125,126].

De forma geral, verificou-se, mediante o uso do método de decomposição não isotérmica (Friedman), que a temperatura de nucleação da fase ferrita encontra-se em uma faixa estreita entre 400 °C e 420 °C para a composição  $x=0,2$  mol e entre 350 °C e 380 °C para a composição  $x=0,5$  mol, e que a temperatura de possível nucleação da fase 0,9PZN-0,1PT encontra-se acima de 500 °C, para as duas composições analisadas. Logo, com o aumento da temperatura, acontece a completa cristalização do 0,9PZN-0,1PT passando por uma mudança estrutural do tipo pirocloro para tipo perovskita em temperaturas acima de 700 °C. Diante desses resultados, a grande diferença nas entalpias de formação de cada uma das fases constituintes (0,9PZN-0,1PT e FCO) justifica a viabilidade de cristalização das duas fases em uma única etapa de calcinação partindo de uma única solução.



A Figura 4.4 apresenta os resultados de DRX da amostra (0,5)0,9PZN-0,1PT/ (0,5)FCO calcinada a diferentes temperaturas, na faixa entre 450 °C e 800 °C, sob uma taxa de aquecimento de 3 °C/min e patamar de 1 hora.

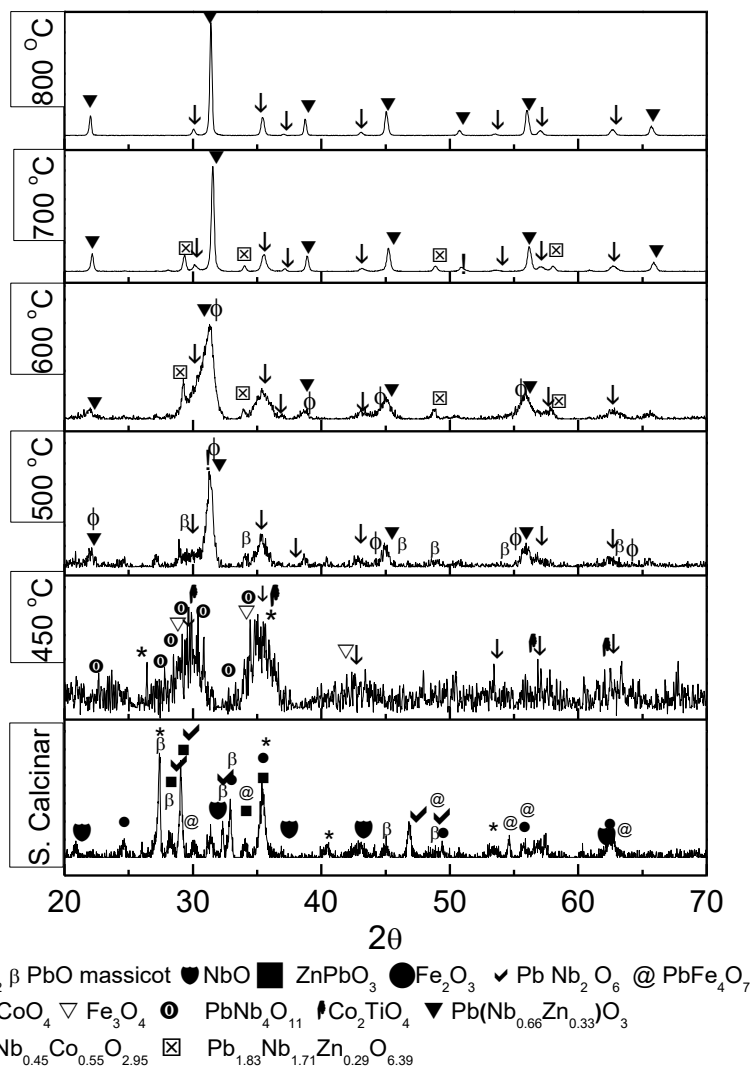


Figura 4.4- Difratoogramas de raios X da amostra (0,5)0,9PZN-0,1PT/(0,5)FCO calcinada a diferentes temperaturas.

Observam-se, na Figura 4.4, picos correspondentes a fases cristalinas na amostra pré-calcinada. Isso ocorre devido à grande quantidade de ânions do tipo  $\text{NO}_3$ , inseridos no sistema, os quais exercem o papel de combustível logo após a expansão da resina (“puff”), gerando uma pequena ignição controlada (comportamento atípico no método Pechini), de tal forma que, na etapa de pré-calcinação, o processo de decomposição da malha polimérica se

encontra avançado, com a eliminação gradual de  $\text{NO}_2$ , precipitando alguns dos precursores na forma de óxidos metálicos, tais como:  $\text{TiO}_2$  (JCPDS 76-322),  $\text{PbO}$  tipo massicot (JCPDS 65-129),  $\text{NbO}$  (JCPDS 12-607),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (JCPDS 33-664),  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  (JCPDS 70-453)  $\text{ZnPbO}_3$  (JCPDS 23-1498) e  $\text{PbFe}_4\text{O}_7$  (JCPDS 22-656). Estes três últimos são compostos intermediários na formação da fase PZN-PT, tal como apresentado na figura 4.4.

Na amostra calcinada a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , foi identificada a presença de  $\text{TiO}_2$  (JCPDS 76-322), que ainda não reagiu no sistema, traços de  $\text{PbNb}_4\text{O}_{11}$  (JCPDS 50-483),  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  (JCPDS 39-1410),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS 89-951) e observam-se pequenos picos da fase espinelio inverso tipo cúbico  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$  (JCPDS 22-1086), corroborando a análise do estudo da decomposição térmica das resinas apresentado na seção anterior.

Com o aumento da temperatura a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , observam-se com melhor definição a cristalização da fase ferrita de cobalto e o aparecimento da fase  $\text{Pb}_{1,83}\text{Nb}_{1,71}\text{Zn}_{0,29}\text{O}_{6,39}$  (JCPDS 34-374) com estrutura tipo pirocloro e o  $\text{Pb}(\text{Zn}_{0,33}\text{Nb}_{0,66})\text{O}_3$  (JCPDS 22-663) correspondente à fase perovskita do sistema PZN-PT. Foram identificados também traços de  $\text{PbO}$  que ainda não reagiu no sistema e  $\text{PbNb}_{0,45}\text{Co}_{0,55}\text{O}_{2,95}$  (JCPDS 53-1213) indicando possível interação de íons  $\text{Pb}$ ,  $\text{Nb}$  com o  $\text{Co}$  da fase ferrita.

Já em  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , observa-se a cristalização preferencial do  $\text{Pb}(\text{Zn}_{0,33}\text{Nb}_{0,66})\text{O}_3$  (JCPDS 22-663) fase perovskita do sistema PZN-PT, com presença de  $\text{Pb}_{1,83}\text{Nb}_{1,71}\text{Zn}_{0,29}\text{O}_{6,39}$  (JCPDS 34-374) tipo pirocloro.

Finalmente, na amostra calcinada em  $800\text{ }^\circ\text{C}$  ocorre a completa transformação de fase  $\text{Pb}_{1,83}\text{Nb}_{1,71}\text{Zn}_{0,29}\text{O}_{6,39}$  para  $\text{Pb}(\text{Nb}_{0,66}\text{Zn}_{0,33})\text{O}_3$  (pirocloro  $\rightarrow$  perovskita), que vem acompanhada pela eliminação total da fase pirocloro, que estava presente na amostra até  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Assim, a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , foram identificadas como únicas fases a  $\text{Pb}(\text{Nb}_{0,66}\text{Zn}_{0,33})\text{O}_3$  tipo perovskita (JCPDS 22-663) e a fase  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$  (JCPDS 22-1086), tal como é observado na Figura 4.4. Isso mostra a completa estabilização da fase perovskita com a presença de 0,5 mol de FCO, constatando a análise da cinética de cristalização pelo método de decomposição não isotérmico discutido anteriormente.

A Figura 4.5 apresenta os espectros de FTIR da amostra (0,5)0,9PZN-0,1PT/ (0,5)FCO, nas diferentes temperaturas analisadas anteriormente por DRX (Figura 4.4).

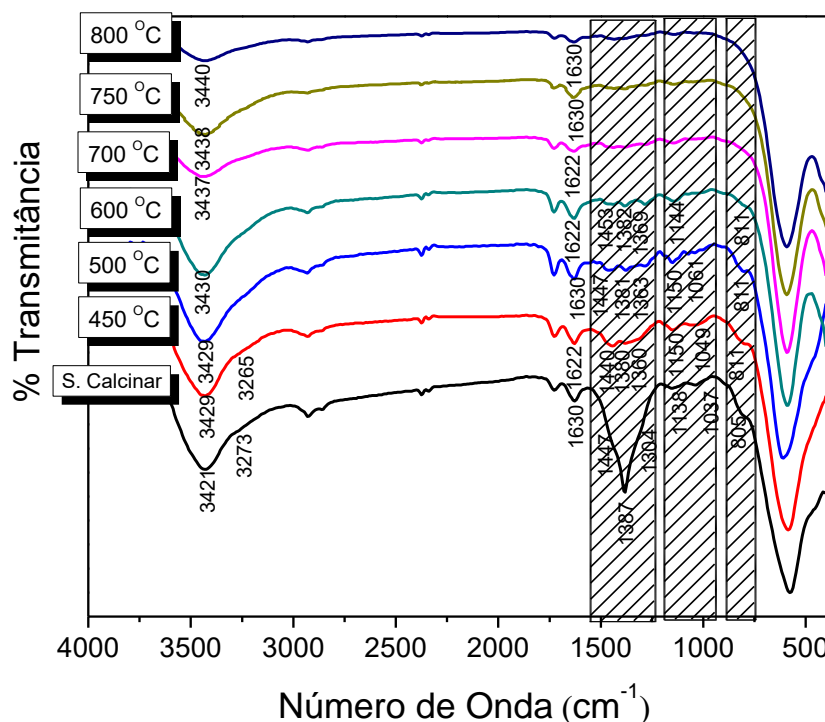


Figura 4.5- FTIR da amostra (0,5)0,9PZN-0,1PT/ (0,5)FCO calcinada em diferentes temperaturas.

Observa-se que, no espectro da amostra sem calcinar (resina pré-calcinada), são evidentes as bandas em  $3448\text{ cm}^{-1}$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  correspondentes à vibração  $\nu(\text{OH})$  e ao modo de flexão do grupo H-O-H da água [128]. As bandas localizadas entre  $1387\text{ cm}^{-1}$ ,  $805\text{ cm}^{-1}$  dão informação sobre o complexo  $\text{NO}_3^-$  unidentado e sobre a flexão do OH [129]. As bandas localizadas na ampla faixa de  $1689\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações de deformação axial (*stretching*) do C=N e angular (*bending*) das ligações C-N-H e  $\text{NH}_2$  [130]. A banda larga em torno de  $3300\text{ cm}^{-1}$  é causada pelo estiramento da ligação  $\text{NH}_2$  [128]. Além disso, observa-se também uma banda localizada em  $1447\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao carbonato unidentado presente na amostra [129], e as duas bandas localizadas em  $1130\text{ cm}^{-1}$  e  $1037\text{ cm}^{-1}$  correspondentes às ligações C-N [129].

Esses resultados indicam o alto conteúdo de grupos N-H e N-O no material antes de começar com o processo térmico para cristalização, além dos grupos carbonatos, típicos dos métodos que usam precursores poliméricos.

A região de infravermelho-distante (FIR) é observada geralmente entre a faixa  $600\text{ cm}^{-1}$  e  $20\text{ cm}^{-1}$ . Nessa região, a molécula inteira fica envolvida na baixa frequência com vibrações do tipo flexão e torção, tais como vibrações da rede em cristais. Essas vibrações moleculares são particularmente sensíveis às mudanças na estrutura global da molécula, o que as torna difíceis de detectar na região do infravermelho-médio (IR). Assim, as bandas em baixo número de onda (FIR), tal como apresentadas na Figura 4.6 e localizadas em  $626\text{ cm}^{-1}$  e  $583\text{ cm}^{-1}$ , estão associadas ao  $\text{TiO}_2$  formado na etapa de pré-calcinação e às ligações Fe-O respectivamente; e a banda em  $451\text{ cm}^{-1}$ , associada à presença de ZnO na amostra [132], tal como foi verificado na análise de DRX da figura 4.4.

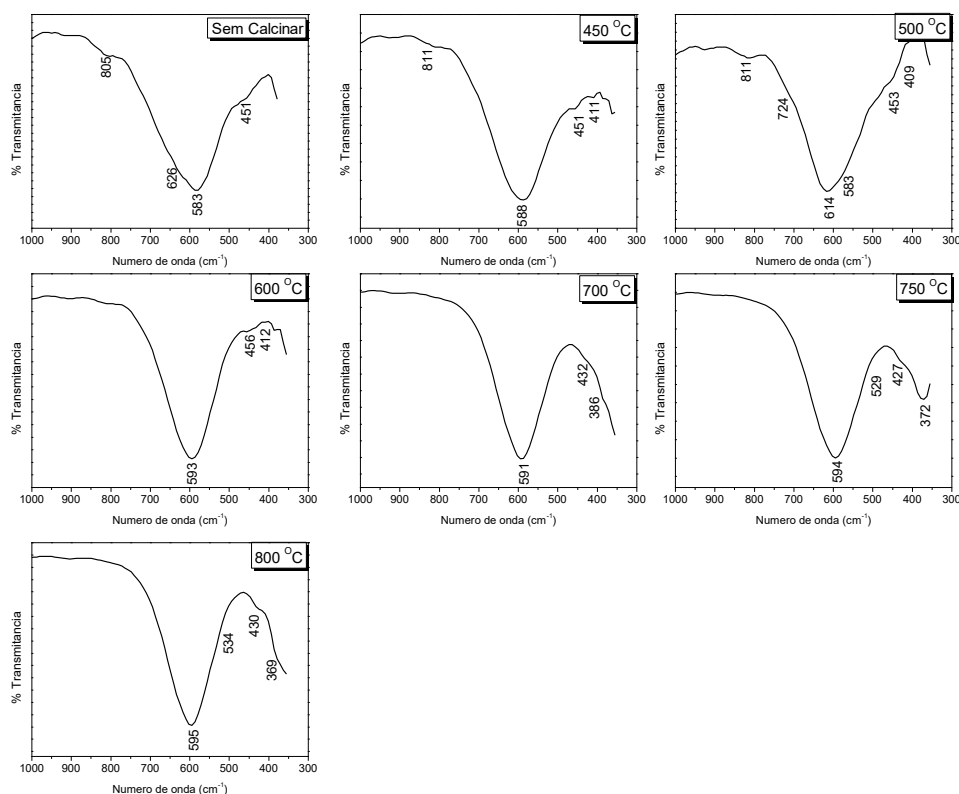


Figura 4.6- FTIR da amostra (0,5)0,9PZN-0,1PT/(0,5)FCO calcinada a diferentes temperaturas. Aumento na faixa de número de onda  $1000\text{ cm}^{-1}$  –  $300\text{ cm}^{-1}$ .

Com o aumento da temperatura a 450 °C, tal como apresentado na Figura 4.5, foram identificadas: a banda em 3265 cm<sup>-1</sup> atribuída ao modo de vibração do tipo *stretching* do NH<sub>2</sub> [128], ainda presente na amostra; as bandas localizadas em 1380 cm<sup>-1</sup> e 811 cm<sup>-1</sup> correspondentes ao complexo NO<sub>3</sub><sup>-</sup> unidentado e à flexão do OH [129], as bandas em 1622 cm<sup>-1</sup> e 1630 cm<sup>-1</sup> indicando a presença de ligações C-N-H e NH<sub>2</sub> [130] ainda presente na amostra, a banda em 1387 cm<sup>-1</sup> que se divide para dar lugar à banda em 1360 cm<sup>-1</sup> de menor intensidade, as quais correspondem aos dois modos de tensão do complexo -CH<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub> [128].

A característica mais relevante nos espectros com baixo número de onda na amostra calcinada a 450 °C (Figura 4.6) foi o aparecimento das bandas centradas em 588 cm<sup>-1</sup> e 411 cm<sup>-1</sup>, que correspondem às vibrações intrínsecas de compostos com coordenações tetraédricas e octaédricas, respectivamente, na estrutura espinélio, indicando o início de formação de FCO nesta temperatura, tal como foi evidenciado na análise de DRX da Figura 4.4.

Ainda na análise na faixa de alto número de onda (4000 cm<sup>-1</sup> – 1000 cm<sup>-1</sup>), com o aumento da temperatura, as bandas correspondentes às ligações NH<sub>2</sub> (3273 cm<sup>-1</sup> -3265 cm<sup>-1</sup>) desaparecem em 500 °C. Por outro lado, a banda entre 1630 cm<sup>-1</sup> e 1622 cm<sup>-1</sup> é significativa até 600 °C, indicando a eliminação das ligações C-N-H e NH<sub>2</sub>, sobrando então só as do C-O do ambiente, assim como as correspondentes ao complexo NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (1380 cm<sup>-1</sup> e 811 cm<sup>-1</sup>) e as ligações C-N (1130 cm<sup>-1</sup> e 1037 cm<sup>-1</sup>). Tais bandas gradualmente diminuem de intensidade com o aumento da temperatura até os 600 °C, onde ficam imperceptíveis, acompanhando o aparecimento das bandas centradas em 724 cm<sup>-1</sup> e 614 cm<sup>-1</sup>. Essas duas bandas estão relacionadas com as vibrações de tensão no octaedro BO<sub>6</sub> (Ti, Zn, Nb) [131], típico em materiais com estrutura tipo ABO<sub>3</sub>, ao mesmo tempo em que surgem as bandas localizadas em 409 cm<sup>-1</sup> e 412 cm<sup>-1</sup> nas temperaturas de 500 °C e 600 °C, respectivamente, correspondentes ao modo de vibração do Pb-O [133], indicando um intercâmbio lento da ligação NO<sub>3</sub><sup>-</sup> pela ligação (Pb, Zn, Nb)-O, retardando a formação da fase PZN- PT. Nota-se que, acima de 700 °C, começam a aparecer as bandas centradas em 386 cm<sup>-1</sup> e 529 cm<sup>-1</sup>, tal como apresentado

na figura 4.6, que, segundo estudos reportados por Tamura *et al.* [134] em 1986, Dong *et al.* [135] em 2011 e Shi *et al.* [136] em 2013, sobre os modos vibracionais por FTIR e Raman das soluções sólidas de  $\text{Ba}[\text{Zn}_{1/3}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_{2/3}\text{O}_3]$  e  $\text{Ba}[(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3$ , devem corresponder aos modos *stretching* do (ZnNb)-O e *bending* do O-(ZnNb)-O, respectivamente, inferindo que os modos vibracionais no FTIR em  $300\text{ cm}^{-1}$  e  $500\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados provavelmente com as vibrações envolvendo os íons  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Nb}^{5+}$ . Esses íons têm uma grande influência sobre a desordem nos sítios B das perovskitas complexas de ordem tipo 1:2 [137].

Esses resultados corroboram a análise de DRX apresentada anteriormente, validando o estudo de cinética de cristalização mediante o método de decomposição não isotérmica.

#### 4.1.2.2 Efeito da concentração da fase ferrita

Tendo em conta os resultados do comportamento do sistema bifásico em função da temperatura apresentados na seção anterior, as resinas pré-calcinadas do sistema  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/ (x)\text{FCO}$  nas diferentes proporções molares de ferrita  $0,05 < x < 0,5$ , foram calcinadas usando-se dois patamares de temperatura: o primeiro em  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , com uma taxa de aquecimento de  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  durante 1 hora para garantir a completa eliminação da fase orgânica e a formação da fase ferrita, tal como foi demonstrado na seção anterior; e o segundo, em  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , a uma taxa de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  durante 2 horas para assegurar a formação da fase  $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}$  com estrutura perovskita. A Figura 4.7 apresenta os FTIR do sistema bifásico  $(1-x)0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/ (x)\text{FCO}$  em função da concentração de ferrita, calcinado a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Observa-se que, nas composições de baixa concentração de ferrita (até  $x=0,3$  mol), são identificadas as vibrações dos modos do tipo *stretching* no octaedro  $\text{BO}_6$  associadas ao  $\text{Ti}^{+2}$  [131], resultado esperado pela maior concentração de  $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}$ ; por outro lado, os modos vibracionais tipo *bending* das ligações O-(Zn Nb)-O e *stretching* (ZnNb)-O aparecem em todas as concentrações.

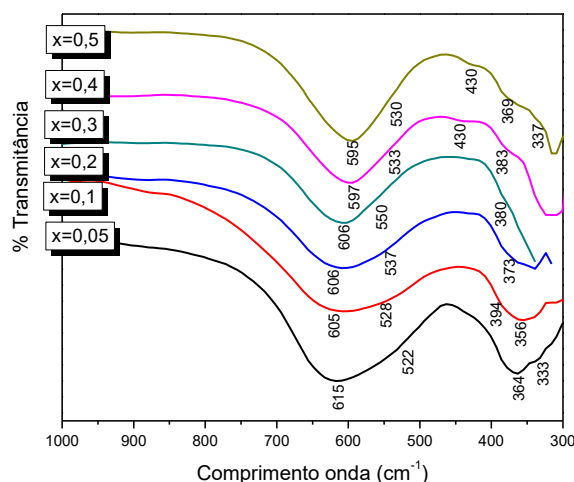


Figura 4.7- Evolução de espectros FTIR (na faixa de número de onda  $1000 \text{ cm}^{-1} - 300 \text{ cm}^{-1}$ ) de  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/ (x)\text{FCO}$  em função da concentração de ferrita.

Acima de 0,4 mol de ferrita, tornam-se mais evidentes as bandas relacionadas às ligações Fe-O com vibrações em  $597 \text{ cm}^{-1}$  e  $595 \text{ cm}^{-1}$  correspondentes ao modo stretching das ligações *metal-O* dos sítios com coordenação tetraédrica na estrutura espinélio, enquanto a banda em  $430 \text{ cm}^{-1}$  corresponde ao modo de vibração das ligações *metal-O* dos sítios com coordenação octaédrica da espinélio [138,139], tal como apresentado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Relação das principais bandas de FTIR com as respectivas ligações.

		FCO						Vibrações
x		0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	
Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )		522	528	537	550	533	530	<i>Bending O-(ZnNb)-O</i>
		615	605	606	606			<i>Stretching octaedro de <math>\text{TiO}_6</math></i>
		364	394	376	380	393	369	<i>Stretching (ZnNb)-O</i>
		333	356	356			337	
						597	595	<i>Stretching metal- oxigênio dos sítios com coordenação tetraédrica (<math>\text{Fe}_2\text{CoO}_4</math>)</i>
						430	430	<i>Stretching metal- oxigênio dos sítios com coordenação octaédrica (<math>\text{Fe}_2\text{CoO}_4</math>)</i>

A Figura 4.8 apresenta os difratogramas de raios X em rotina convencional das diferentes composições, calcinadas a 800 °C durante 2 horas em atmosfera de ar.

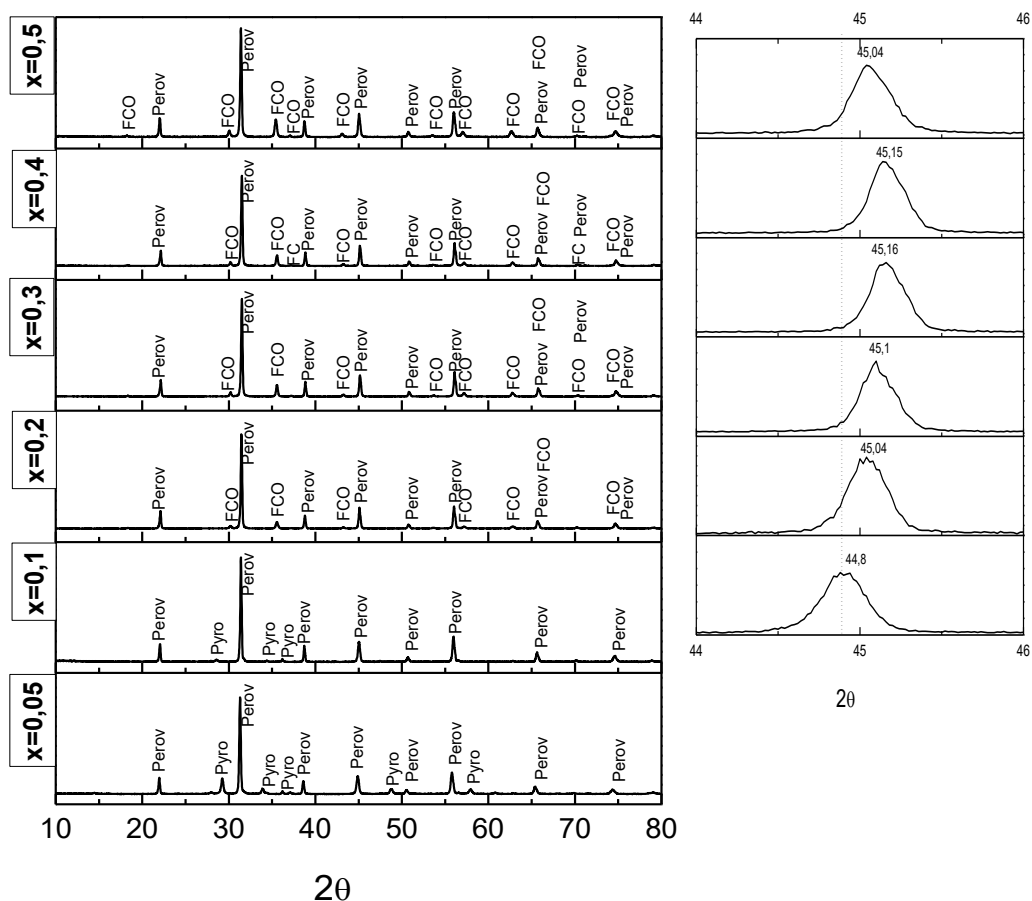


Figura 4.8- Difratogramas de raios X dos pós-calcinados a 800 °C do sistema  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT} / (x)\text{FCO}$  em função da concentração de ferrita. (inset) Aumento do pico associado ao plano (200).  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$  (FCO),  $\text{Pb}(\text{Nb}_{0,66}\text{Zn}_{0,33})\text{O}_3$  (Perov),  $\text{Pb}_{1,83}\text{Nb}_{1,71}\text{Zn}_{0,29}\text{O}_{6,39}$  (Pyro).

Observa-se que, acima de  $x=0,2$  mol de ferrita, as únicas fases identificadas foram o  $\text{Pb}(\text{Nb}_{0,66}\text{Zn}_{0,33})\text{O}_3$  do tipo perovskita (JCPDS 22-663) e a fase  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$  (JCPDS 22-1086), indicando a completa estabilização da fase perovskita. Por outro lado, as composições de baixa concentração de ferrita ( $x=0,05$  mol e 0,1 mol) apresentaram traços de fase do tipo pirocloro  $\text{Pb}_{1,83}\text{Nb}_{1,71}\text{Zn}_{0,29}\text{O}_{6,39}$  (JCPDS 34-374), em porcentagens de 12% e 4% respectivamente, valores estimados usando-se a equação 3.2.



A figura 4.9 apresenta a porcentagem de fase perovskita do 0,9PZN-0,1PT em função da concentração de ferrita. Observa-se que, com o aumento de ferrita, diminui notoriamente a formação de fase pirocloro, com 100% de fase perovskita nas composições acima de  $x=0,2$  mol de ferrita no sistema bifásico e porcentagens de 96% e 88% da fase perovskita nas composições  $x=0,1$  mol e  $x=0.05$  mol.

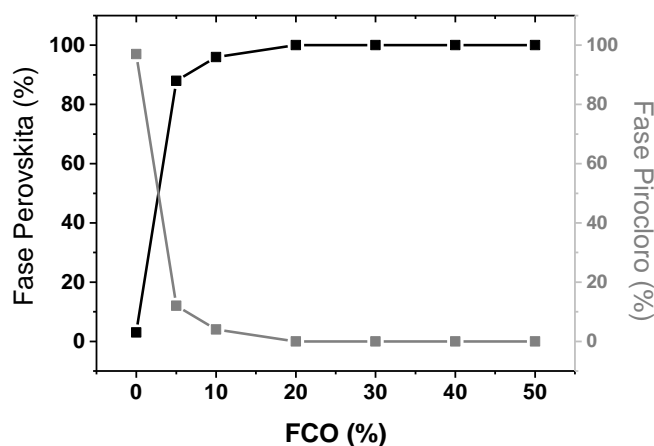


Figura 4.9- Relação de concentração de fase perovskita e fase pirocloro cristalizada em função da concentração da fase ferrita.

Os resultados até essa etapa são satisfatórios, considerando-se que o principal problema para a obtenção de compostos policristalinos que possuem estrutura perovskita complexa é a formação de fases paraelétricas do tipo pirocloro, que, no caso do 0,9PZN-0,1PT, tanto na etapa de síntese como de processamento, são problemáticas, devido à maior estabilidade termodinâmica da estrutura pirocloro no sistema PZN. Levando em consideração que até hoje o máximo valor de fase perovskita estabilizada no PZN-PT, em composições perto do contorno morfotrópico durante a etapa de síntese (na forma de pó), é de 77% - valor reportado por Alguero e colaboradores [118] em 2004 usando mecanossíntese durante 140 horas, onde os autores associaram a estabilização da fase perovskita à possível inclusão de íons de  $Fe^{3+}$  na estrutura durante o processo de síntese. Esse fato foi estudado e reportado também na estabilização da fase perovskita no sistema monocristalino, por Priya e Zhang [116,117] em 2002 e 2003.

O *inset* da Figura 4.8 corresponde ao aumento do pico nos ângulos  $2\theta=44^\circ$  e  $46^\circ$  associado ao plano (200), onde é possível observar que, em todas as composições analisadas do sistema bifásico, o 0,9PZN-0,1PT à temperatura ambiente apresenta simetria cristalográfica romboédrica. Observou-se também que, com o aumento da fase ferrita, ocorre um leve deslocamento desses picos. Isso ocorre provavelmente devido à incorporação de íons de  $Fe^{3+}$  na estrutura perovskita, os quais possivelmente estejam substituindo alguns sítios do  $Zn^{2+}$ , devido ao valor de rádio atômico próximo desses dois íons. Isso indicaria uma leve contração da célula cristalina, tal como foi verificado no cálculo do valor da distância interplanar e o parâmetro de rede da fase 0,9PZN-0,1PT, usando-se o pico de difração da maior intensidade correspondente ao plano cristalográfico (110) da fase perovskita em todas as composições sintetizadas, apresentadas na Tabela 4.4 e na Figura 4.10.

Tabela 4.4 Valores de parâmetros de rede, distância Interplanar e densidade do 0,9PZN-0,1PT e FCO calculados a partir dos DRX.

x=	PZN-PT (110)			FCO (311)			Composto
	d (Å)	a (Å)	$\rho_{xrd}$ (g/cm <sup>3</sup> )	d (Å)	a (Å)	$\rho_{xrd}$ (g/cm <sup>3</sup> )	
0,05	2,85	4,04	8,43	-----	-----	-----	8,28
0,1	2,85	4,03	8,51	-----	-----	-----	8,19
0,2	2,84	4,02	8,56	2,52	8,36	5,33	7,91
0,3	2,84	4,02	8,59	2,52	8,38	5,30	7,61
0,4	2,84	4,02	8,59	2,52	8,37	5,32	7,28
0,5	2,85	4,03	8,51	2,53	8,40	5,24	6,88

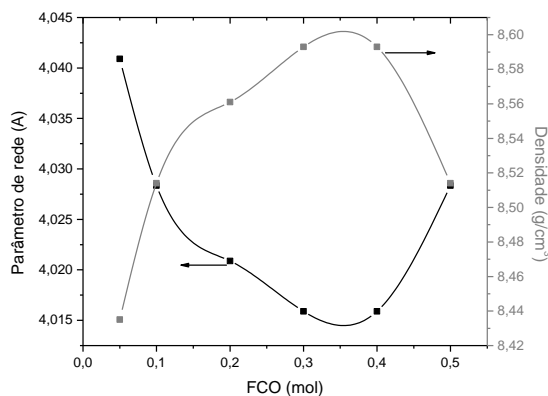


Figura 4.10- Valor de parâmetro de rede e densidade da fase 0,9PZN-0,1PT em função da concentração de ferrita no composto.

Por outro lado, a contração gradual do parâmetro de rede na estrutura cúbica do 0,9PZN-0,1PT também pode estar associada ao aumento do conteúdo de íons de  $Ti^{+4}$ , tal como foi reportado por Terado e colaboradores [140,141] no estudo sobre a desordem do  $Pb^{+2}$  na estrutura cúbica do  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$  e no  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  em composições próximas ao contorno morfotrópico. Tal fato demonstra que a localização do átomo de  $Pb^{+2}$  é desordenada e se acomoda aleatoriamente em sítios cristalográficos equivalentes, ligeiramente fora do centro do sítio da aresta do cubo [141].

Assim, a localização desordenada do átomo de  $Pb^{+2}$  na fase cúbica é significativamente alterada pelo teor de  $Ti^{+4}$  no sistema PZN-PT nas proporções  $x \sim 0,1$ , em que as duas fases ferroicas, ou seja, a fase romboédrica e a fase tetragonal, são também separadas pelo contorno morfotrópico nos dois sistemas.

Os valores calculados, tanto de parâmetro de rede como de densidade para a ferrita de cobalto, usando-se o pico mais intenso correspondente ao plano cristalográfico (311), na maioria das composições sintetizadas, foram próximos aos valores de parâmetro de rede e densidade da carta cristalográfica de  $Fe_2CoO_4$  usada para a indexação (JCPDS 22-1086), indicando uma perfeita cristalização da fase ferrita dentro do sistema bifásico.

O cálculo da densidade ( $\rho_{xrd}$ ) usando-se os valores de parâmetro de rede obtidos das análises de DRX foi realizada para cada uma das fases, por via da seguinte equação:

$$\rho_{xrd} = \frac{Z \cdot M}{N_a a^3} \quad (4.2)$$

Onde Z,  $N_a$ , M e a correspondem ao número atômico de cada fase ( $Z= 8$  para o FCO e  $Z= 1$  para o 0,9PZN-0,1PT), número de Avogadro ( $6,02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ), massa molecular e parâmetro de rede de cada uma das fases, respectivamente. Assim, o valor da densidade do compósito como tal foi obtido levando-se em consideração o valor já calculado e a concentração molar de cada uma das fases constituintes, tal como é apresentado na Tabela 4.4.

Na Tabela 4.5, apresenta-se a análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) de cada uma das composições sintetizadas,

relacionando-se a porcentagem atômica de cada íon presente nas amostras com o valor teórico, que corresponde ao valor da fórmula estequiométrica usada.

Tabela 4.5 Análise por EDX das diferentes composições sintetizadas

% Massa					
x=	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
<b>Pb</b>	63,545	58,017	53,077	46,171	39,663
V. teórico	67,636	62,780	57,473	51,652	45,238
Diferença	-4,091	-4,763	-4,396	-5,481	-5,575
<b>Zn</b>	6,702	5,992	5,445	4,850	4,329
V. teórico	6,400	5,943	5,441	4,889	4,282
Diferença	0,302	0,049	0,113	-0,039	0,047
<b>Nb</b>	20,492	18,306	16,094	13,867	11,761
V. teórico	18,208	16,900	15,472	13,905	12,178
Diferença	2,284	1,406	0,622	-0,038	-0,417
<b>Ti</b>	1,620	1,606	1,392	1,324	1,162
V. teórico	1,5636	1,451	1,329	1,194	1,046
Diferença	0,0564	0,155	0,063	0,13	0,116
<b>Fe</b>	4,572	9,672	14,518	20,471	26,051
V. teórico	4,051	8,460	13,278	18,563	24,387
Diferença	0,521	1,212	1,240	1,908	1,664
<b>Co</b>	3,069	6,407	9,473	13,318	17,034
V. teórico	2,138	4,464	7,006	9,795	12,867
Diferença	0,931	1,973	2,467	3,523	4,167

Os resultados indicam uma deficiência de Pb entre 4% e 5 % atômico (~0,05 mol) em todas as composições analisadas, provavelmente devido à volatilização de PbO na etapa de calcinação, tendo-se em conta que não foi feita nenhuma adição de Pb no sistema para compensar esse fato. Tal deficiência de Pb no sistema foi crescente com o incremento de fase ferrita; isso, possivelmente, devido a que, com o aumento da fase ferrita, a formação das fases constituintes (0,9PZN-0,1PT e FCO) acontece a menores temperaturas tal como foi apresentado na análise de cinética de cristalização e de DRX.

Observa-se também que, em todas as composições analisadas, as porcentagens atômicas do Nb e Zn estão próximas das calculadas estequiometricamente. Além disso, observou-se um excesso de ~0,07 mol de Fe<sup>+3</sup> e ~0,15 mol de Co<sup>+3</sup> com o aumento da concentração da fase ferrita, o que provavelmente sugere que não só os íons de Fe<sup>+3</sup> estejam substituindo

alguns lugares do  $Zn^{+2}$  (B') na estrutura, mas também alguns íons de  $Co^{+3}$ , criando-se assim uma considerável deficiência de oxigênio devido à não estequiometria das espécies, possibilitando assim a estabilização da fase perovskita de forma mais eficiente e tornando a fase pirocloro metaestável com o aumento de ferrita no sistema bifásico. Esse resultado reafirma a hipótese levantada por Alguero e colaboradores [118] sobre a estabilização da fase perovskita no sistema policristalino 0,9PZN-0,1PT, pela substituição de íons  $Zn^{+2}$  por íons de  $Fe^{+3}$ .

Observa-se também um excesso gradual de íons de  $Ti^{+4}$  com o aumento da concentração da fase ferrita, constatando-se os resultados de DRX anteriormente discutidos sobre a diminuição do parâmetro de rede da estrutura do PZN-PT apresentados na Tabela 4.4 e na Figura 4.9.

O método de Rietveld é amplamente conhecido como uma ferramenta poderosa nas análises estruturais para quase todos os materiais policristalinos, uma vez que permite realizar simultaneamente o refinamento da célula unitária e da estrutura cristalina, a análise microestrutural e quantitativa das fases e a determinação de orientação preferencial, com grande precisão, se comparado a outros métodos [142].

Assim, realizou-se o refinamento dos DRX passo a passo usando-se o método Rietveld para as estruturas cristalinas dos pós de (1-x) 0,9PZN-0,1PT/(x)FCO com  $x=0,5$  mol e 0,2 mol calcinados a  $800^{\circ}C$  por 2 horas, através do programa GSAS, com o objetivo de se obter tanto os parâmetros de rede como a quantificação de cada fase no sistema compósito com maior precisão, e compará-los com os já obtidos em rotina convencional (Tabela 4.4). Foi possível também determinar a estabilização efetiva da fase perovskita no sistema 0,9PZN-0,1PT com a presença de FCO mediante uma ferramenta de simulação aproximada aos dados experimentais, além de ratificar a insolubilidade das duas fases no sistema bifásico, a fim de validar a metodologia *in situ* usando-se Pechini para a obtenção de compósitos cerâmicos particulados.

As estruturas foram refinadas utilizando-se o ICSD-184063 [143] correspondente à fase FCO do tipo espinélio com estrutura cristalina do tipo

cúbico do grupo espacial Fd-3m (ano 2012), o ICSD-156992 [140] correspondente à fase  $\text{Pb}(\text{Zn}_{0,33}\text{Nb}_{0,667})_{0,92}\text{Ti}_{0,08}\text{O}_3$ , estrutura do tipo perovskita com estrutura cristalina do tipo cúbico do grupo espacial Fd-3m (ano 2006).

A Figura 4.11 ilustra os resultados obtidos com o refinamento, pelo método de Rietveld, das amostras com alto (0,5 mol) e baixo (0,2 mol) teor de ferrita. Nesses gráficos, as marcas vermelhas (+) representam o perfil de DRX obtida experimentalmente, a linha verde contínua representa o perfil calculado para a difração a partir dos dados inseridos no programa; os segmentos de linha verticais ligeiramente abaixo dos difratogramas indicam as posições dos picos de Bragg para cada fase (preto=  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$  ICSD-184063, vermelho=  $\text{Pb}(\text{Zn}_{0,33}\text{Nb}_{0,667})_{0,92}\text{Ti}_{0,08}\text{O}_3$  ICSD-156992); e finalmente a linha roxa presente na parte inferior dos gráficos representa a diferença entre o difratograma experimental e o calculado.

Esses resultados mostraram que todos os picos de intensidade considerável nas duas amostras foram ajustados. Assim, para as duas composições analisadas ( $x=0,2$  mol e  $0,5$  mol), obtiveram-se somente as fases cristalinas desejadas, FCO e  $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}$  perovskita, sem nenhum indício de fase secundária ou presença de fase pirocloro, tal como era o objetivo principal desta Tese, confirmando-se os resultados preliminarmente obtidos com os ensaios de DRX em rotina convencional e FTIR. Observou-se também uma boa correlação entre os difratogramas experimentais e calculados, evidenciado pela pouca variação da reta que indica a diferença entre esses dois resultados, mostrando que os resultados são de alta confiabilidade. No entanto, esse fator não deve ser o único a ser utilizado como determinação da qualidade do refinamento utilizado. Em um refinamento pelo método de Rietveld, a etapa final é atingida quando os parâmetros não variam mais e a função minimização atinge o seu valor mínimo. Entretanto, a convergência deve ser acompanhada através de alguns fatores **R**, que são calculados ao final de cada ciclo de refinamento os quais fornecem subsídios para dar prosseguimento ou finalizar o refinamento, uma vez que esses parâmetros quantificam se o valor do refinamento está próximo do verdadeiro, que são conhecidos como indicadores da qualidade do refinamento [142].

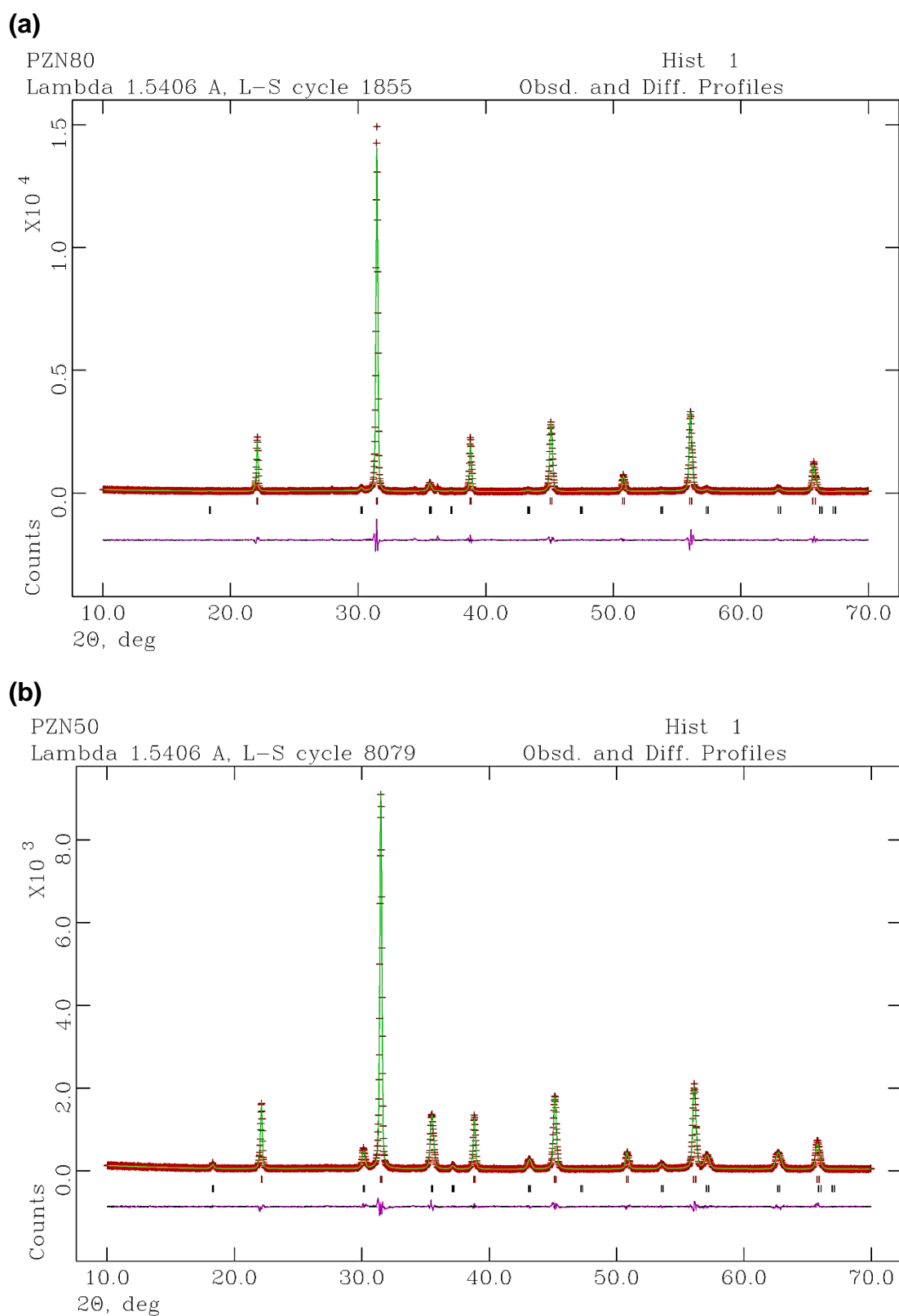


Figura 4.11- Gráficos do refinamento Rietveld para os pós de (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO calcinados a 800 °C durante 2 h. Com x=0,2 mol (a) e x=0,5 mol (b).

Esses índices são  $R_{\text{perfil}}$  ( $R_p$ ),  $R_{\text{ponderado}}$  ( $R_{\text{wp}}$ ),  $R_{\text{Bragg}}$  e o  $\chi^2$ . O  $R_{\text{wp}}$  deverá ser avaliado para verificar se o refinamento está convergindo para o final do processo, quando não deverá mais variar, indicando que o mínimo foi atingido. O  $\chi^2$  pode ser entendido como a qualidade do ajuste realizado. Esses três índices fornecem subsídios para avaliar a qualidade do refinamento. Porém, nenhum deles está relacionado com a estrutura cristalina, sendo apenas relacionados com o perfil do difratograma. Nesse contexto, o  $R_{\text{Bragg}}$  surge como o índice utilizado na avaliação da qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina, pois a sua expressão matemática é descrita como função das intensidades integradas dos picos e estas, por sua vez, estão relacionadas com os parâmetros da própria estrutura cristalina.

Na Tabela 4.6, são listados os valores dos coeficientes de confiabilidade para o refinamento Rietveld das duas amostras analisadas.

Tabela 4.6 Parâmetros de rede de cada uma das fases e coeficientes de confiabilidade para o refinamento Rietveld das amostras  $(1-x)0,9\text{PZN}-0,9\text{PT}/(x)\text{FCO}$  com  $x=0,2$  mol e  $0,5$  mol.

x		% Fase	a (Å)	Volume da célula (Å <sup>3</sup> )	$\chi^2$	$R_{\text{wp}}$ (%)	$R_p$ (%)	$R_{\text{Bragg}}$ (%)
0,2	<b>FCO</b>	15,4	8,35	581,64	2,43	11,4	8,46	8,85
	<i>Teórica</i>	14,9						
	<b>0,9PZN-0,1PT</b>	84,6	4,02	64,90				
	<i>Teórica</i>	85,1						
0,5	<b>FCO</b>	44,4	8,38	588,88	1,65	10,4	7,38	4,31
	<i>Teórica</i>	41,2						
	<b>0,9PZN-0,1PT</b>	55,6	4,02	64,74				
	<i>Teórica</i>	58,8						

Através dos dados listados na Tabela 4.6, podemos verificar que os fatores de ajuste,  $\chi^2$ , ficaram um tanto acima de 1, o que é esperado para amostras policristalinas na forma de pó, assim como os valores residuais relativos ( $R_{\text{wp}}$ ) que foram de 11,4 % e 10,43% para a amostra com 0,2 mol e 0,5 mol de ferrita, respectivamente, ou seja, em torno do valor usual para policristais, que é de ~10%.



Na análise desses parâmetros, se faz necessário o uso do bom senso, pois existe a possibilidade de a coleta de dados não ter sido feita de forma totalmente eficiente, e esses valores de  $\chi^2$  podem não indicar de forma precisa se o refinamento realizado está próximo da estrutura real do material devido a uma sobrecontagem de dados, o que resulta em um índice  $R_{wp}$  muito baixo, aumentando, dessa forma, as diferenças entre o difratograma observado e o calculado [144].

Sendo assim, o índice  $R_{Bragg}$  corresponde a um dos parâmetros importantes a serem verificados, pois é o único que avalia a qualidade do modelo estrutural refinado, como já mencionamos anteriormente.

No caso da amostra com  $x=0,5$  mol, ela apresenta um  $R_{Bragg}$  de 4,31, valor que indica bom ajuste dos dados e boa qualidade dos refinamentos realizados, pois geralmente um valor pequeno de  $R_{Bragg}$ , fornece uma indicação valiosa de que o modelo aplicado reproduz, de forma razoável, as observações cristalográficas.

Por outro lado, a composição  $x=0,2$  mol apresentou um  $R_{Bragg}$  relativamente alto, de 8,85, que pode ser justificado em função da discrepância sistemática encontrada entre as intensidades observadas (experimentais) e as calculadas, principalmente no pico ao redor de  $2\theta=31^\circ$  (Figura 4.11 (a)), fato provavelmente devido à desordem natural na disposição dos átomos de Pb ao redor da posição (0,0,0), típico do PZN-PT nas composições perto do contorno morfotrópico reportadas por Teraldo e Kuroiwa [140,141]. Assim, o  $R_{Bragg}$  nessa composição termina sendo maior por aumentar o conteúdo da fase 0,9PZN-0,1PT no compósito. Entretanto, de forma geral, o modelo de parâmetros foi representativo para a estrutura cristalina e para as próprias características da amostra.

Levando-se em consideração os valores obtidos para os parâmetros de rede calculados a partir do método Rietveld, verificou-se que eles são muito próximos dos valores calculados, inicialmente a partir dos DRX em rotina convencional para as mesmas composições, apresentados na Figura 4.8 e na Tabela 4.4, validando assim ambos os métodos na determinação das constantes de rede a partir dos dados de DRX.

No caso dos parâmetros estruturais da fase  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$  calculados tanto pela análise dos DRX em rotina convencional como pelo método Rietveld, eles apresentam pequenas alterações no parâmetro de rede, as quais podem ser atribuídas a defeitos pontuais, tais como íons de ferro ocupar sítios que normalmente estivessem desocupados [145], ocasionando uma mudança no grau de inversão da FCO.

A quantificação percentual de massas obtidas, para cada uma das fases, quando comparadas com o valor teórico esperado nas duas amostras analisadas, resultaram em um excesso da fase FCO em aproximadamente 0,5% para a composição  $x=0,2$  mol e aproximadamente 3,2% para  $x=0,5$  mol. Esse resultado era de se esperar, pois, segundo os dados (experimentais) da análise química por EDX, mostrados na Tabela 4.5, em cada uma das composições existe um excesso de  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Co}^{+3}$ , o qual é crescente com o aumento da concentração de ferrita, tal como apresentada na Tabela 4.6.

Tal resultado indica a alta correlação entre o modelo usado no refinamento e os dados experimentais, pois são compatíveis com a análise química das amostras realizada por EDX, Tabela 4.5.

Dessa forma, o refinamento, usando-se o método de Rietveld, respalda todos os resultados anteriormente discutidos que validam a obtenção das fases constituintes (FCO e 0,9PZN-0,1PT) de forma insolúvel, sem a presença de fases secundárias em quase todas as composições obtidas mediante a metodologia *in situ* - usando Pechini-, desenvolvida de forma inédita nesta Tese. Assim como a estabilização sucedida em 100% da fase do tipo perovskita do 0,9PZN-0,1PT no sistema bifásico  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT} / (x)\text{FCO}$ , policristalino, para concentrações de ferrita acima de 0,2 mol, que cumpre com um dos maiores desafios propostos nesta Tese.

Por outro lado, a textura de um sólido é definida através da disposição e das dimensões relativas dos diferentes elementos constituintes, para sistemas cerâmicos bifásicos volumétricos (*bulk*), ela depende inicialmente da morfologia e distribuição das fases no sistema particulado. Sendo assim, o estudo sistemático das isotermas de adsorção/dessorção de gases inertes

sobre a superfície de um sólido apresenta-se como o método mais difundido para a determinação das informações que definem a morfologia do pó.

Na Tabela 4.7 e na Figura 4.12, estão representados os valores de área superficial específica ( $S_{BET}$ ) em função da concentração de ferrita no sistema bifásico particulado  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO com  $0,05 \leq x \leq 0,5$  mol, calcinado a 800 °C por 2 horas, em atmosfera de ar comum.

Pode-se notar, através desses valores, um decréscimo gradual da área superficial  $S_{BET}$  com a diminuição do teor de ferrita no sistema bifásico, uma vez que com a diminuição progressiva de uma das fases (FCO), a solidificação ou precipitação que precede a cristalização da outra fase (0,9PZN-0,1PT) em maior proporção contribui para o aumento do tamanho da partícula desta. Por outro lado, os valores de tamanho de cristalito foram estimados mediante a equação de Scherrer (Equação 3.1), nos picos de difração de maior intensidade de cada uma das fases, correspondentes aos planos (110) e (311) do 0,9PZN-0,1PT e da FCO, respectivamente, listados na Tabela 4.7. A fase ferrita apresentou menor tamanho de cristalito em todas as composições analisadas, portanto, é de se esperar um aumento na área superficial da amostra com maior quantidade de ferrita.

Tabela 4.7 Valores de área superficial, tamanho médio de partícula calculado pelo método BET e tamanho de cristalito do sistema bifásico  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO em função da concentração de ferrita.

<b>FCO (mol)</b>	<b>Área superficial <math>S_{BET}</math> (<math>m^2/g</math>)</b>	<b>Diâmetro esférico médio <math>D_{BET}</math> (nm)*</b>	<b>Tamanho de cristalito (nm)** 0,9PZN-0,1PT</b>	<b>Tamanho de cristalito (nm)** FCO</b>
<b>0,05</b>	1,7	418,4	79	-----
<b>0,1</b>	2,0	365,4	89	-----
<b>0,2</b>	2,3	335,9	87	52
<b>0,3</b>	3,8	208,8	88	65
<b>0,4</b>	4,0	207,8	86	67
<b>0,5</b>	4,3	204,8	81	53

\* Calculados segundo a equação 3.1, usando-se o valor da área superficial  $S_{BET}$  e os valores de densidades calculados a partir das análises de DRX, apresentados na Tabela 4.4\*\*  
Calculado segundo a equação de Scherrer 3.1.

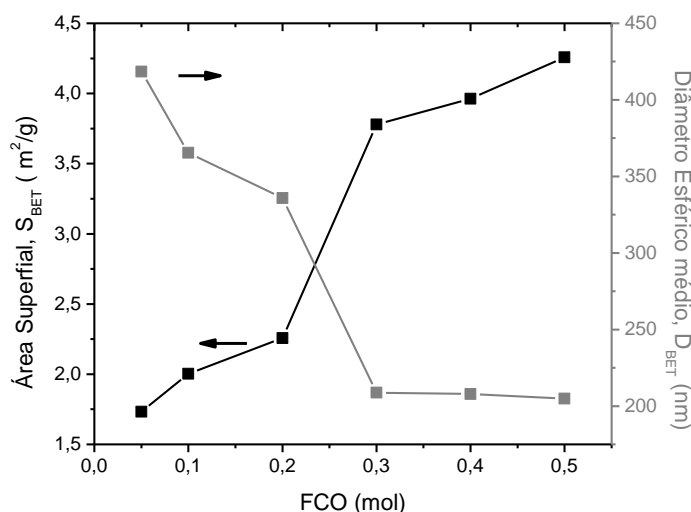


Figura 4.12- Variação de  $S_{BET}$  e  $D_{BET}$  em função da concentração da fase FCO no compósito bifásico  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO, para  $0,05 \leq x \leq 0,5$  mol, calcinado a  $800$  °C, por 2 horas, em atmosfera de ar.

Assim, com os valores de diâmetro médio ( $D_{BET}$ ), calculados segundo a equação 3.3, verificou-se que o aumento da fase ferrita favoreceu a diminuição do tamanho médio de partícula no sistema bifásico, tal como apresentado na Figura 4.12.

Diante desses resultados, foi verificado que, na temperatura de calcinação ( $800$  °C) e na faixa de concentrações de ferrita usada no sistema bifásico, o valor do cálculo de tamanho de cristalito para cada uma das fases é praticamente linear, o que sugere que não existe nenhuma mudança no mecanismo de crescimento do cristal com o aumento da concentração de ferrita. Sendo assim, considerando-se  $800$  °C a temperatura de mais alta cristalinidade pelos resultados da análise de DRX, obtiveram-se tamanhos de cristalitos na faixa de 80 a 90 nm para a fase 0,9PZN-0,1PT, e de 50 a 60 nm para a fase FCO, sugerindo o caráter nanométrico do sistema bifásico particulado.

Com o intuito de monitorar o grau de aglomeração, distribuição da cada uma das fases constituintes, forma e tamanho das partículas, bem como o efeito da concentração da fase ferrita no sistema bifásico para os pós-

cerâmicos sintetizados, foram feitas análises por microscopia eletrônica de varredura e transmissão.

A Figura 4.13 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do sistema bifásico  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$  com  $0,05 < x < 0,5$  mol calcinado a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Vale destacar que todas as imagens foram obtidas via elétrons retroespalhados BSE (*back scattering*), as quais permitem identificar regiões cuja composição química é diferente. Assim, a mudança na escala de cinza representa uma mudança de fase, já que, quanto menor o número atômico de uma determinada espécie atômica, menor será a emissão de elétrons, representando na imagem uma região mais escura; e, analogamente, quanto maior o número atômico, maior será a emissão de elétrons e mais clara se apresentará na imagem esta região.

Assim, as regiões escuras presentes nas imagens de MEV, para todas as amostras, correspondem à fase FCO, e as regiões claras correspondem à fase  $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}$ .

Começando com a composição  $x=0,5$  mol de ferrita, observou-se a presença de grandes aglomerados, com uma distribuição muito homogênea da fase ferrita (região escura) e da fase  $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}$  (região clara) no compósito bifásico particulado, bem como uma distribuição homogênea de tamanho de partícula primária de cada uma das fases constituintes, com tamanho de aproximadamente  $50\text{ nm}$  para a fase FCO e aprox.  $100\text{ nm}$  para a fase  $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}$ , além de um aspecto morfológico equiaxial. Nota-se que, conforme diminui a concentração da fase ferrita (abaixo de  $x=0,4$  mol), ocorre a formação de aglomerados duros da fase  $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}$ , que terminam em partículas de tamanhos que superam  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  nas composições  $x=0,1$  mol, justificando os valores de área superficial e o diâmetro médio apresentados anteriormente na Tabela 4.7.

As amostras com a maior quantidade de  $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}$  são formadas por partículas maiores e, conseqüentemente, apresentam menores valores de área superficial  $S_{\text{BET}}$ , comportamento que indica que possivelmente a nucleação da fase  $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}$  é um processo contínuo, diferentemente do crescimento de alguns núcleos iniciais.

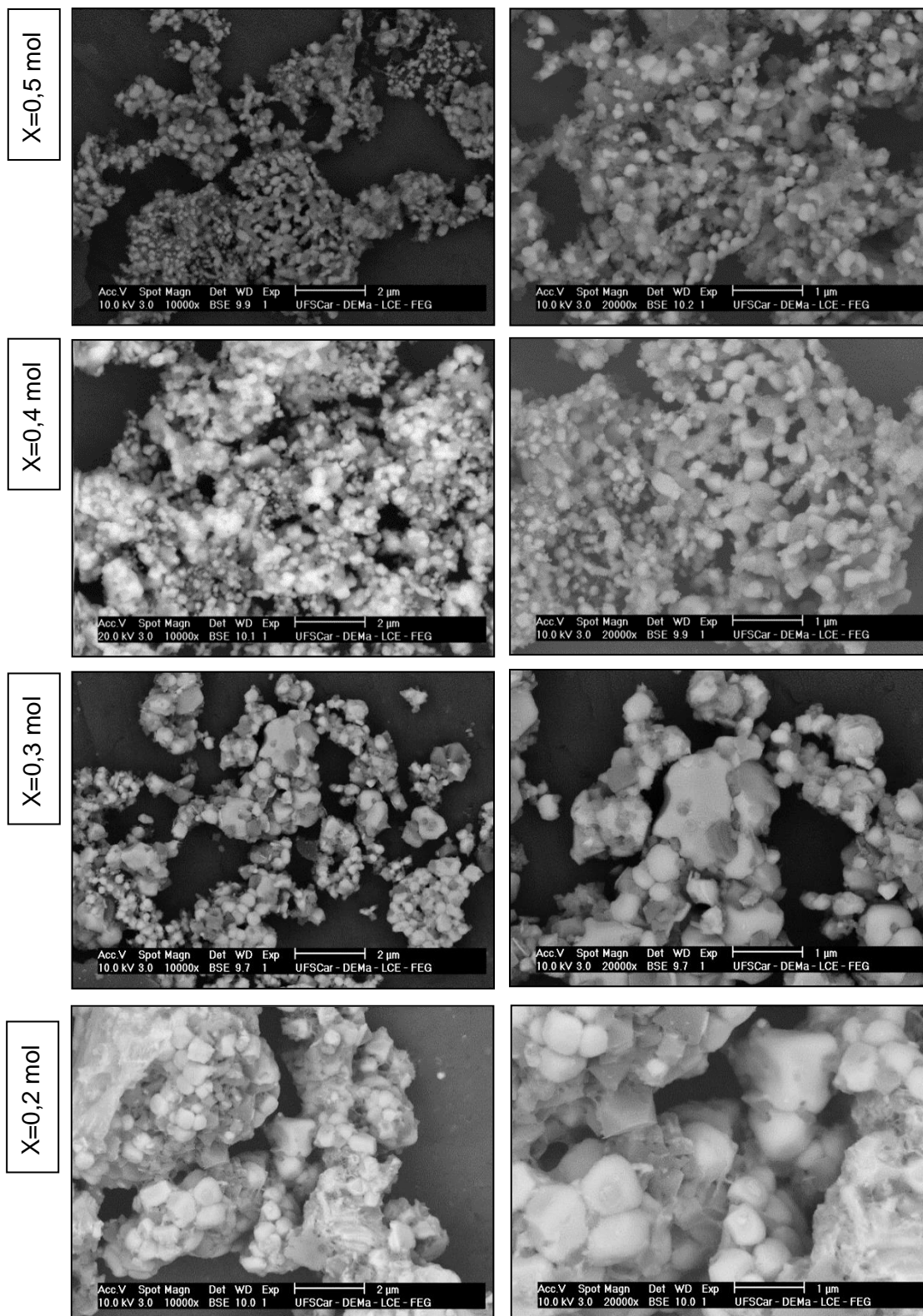
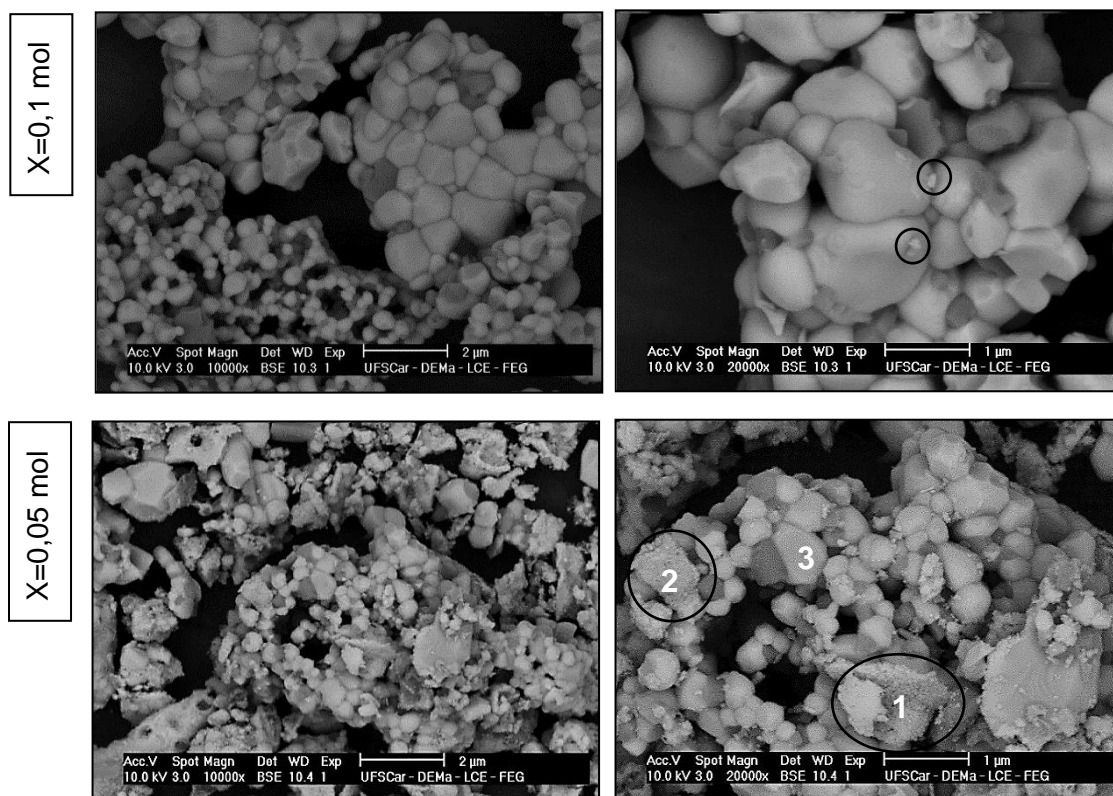


Figura 4.13- Microscopia eletrônica de varredura (modo BSE) dos pós do sistema (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO calcinados a 800 °C.



Continuação (Figura 4.13)

Em nenhuma das composições acima de  $x=0,2$  mol foi observada a presença de partículas com formato alongado e com diferente contraste na escala de cinza, sugerindo que não existe precipitação de ZnO, típico na síntese de 0,9PZN-0,1PT policristalino tal como foi reportado por Raigoza [146], ou outro tipo de fase secundária no sistema, corroborando os resultados das análises de DRX sobre a formação e estabilização da fase perovskita no sistema bifásico que foram apresentados nas seções 4.1.2.1 e 4.1.2.2.

No caso das composições com menor concentração de ferrita  $x=0,1$  mol e  $x=0,05$  mol, observou-se a presença de pequenas partículas arredondadas, (marcadas com um círculo sobre a imagem), com tamanho de aproximadamente 200 nm sem diferença no contraste na escala de cinza (regiões claras), sugerindo que se trata de uma fase com alto conteúdo, principalmente de Pb.

A análise química por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) está apresentada na Tabela 4.8. A análise foi realizada sobre regiões

onde a presença das partículas menores é mais evidente, assinaladas com os números **1** e **2** na imagem da figura 4.13 da amostra com  $x=0,05$  mol.

Tabela 4.8 Análise por EDS de três regiões pontuais diferentes, para a composição  $x=0,05$  mol (o oxigênio não foi quantificado). Regiões 1 e 2: correspondem ao conglomerado de partículas menores distribuídas pela amostra. Região 3: corresponde a uma partícula maior de aspecto sólido.

	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Nb</b>	<b>Ti</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>
<b>Teórico *</b>	70,09	6,57	18,68	1,62	2,00	1,05
<b>Região 1**</b>	61,38	14,22	17,83	1,79	3,21	1,57
<b>Região 2**</b>	58,04	19,54	15,83	1,89	2,96	1,74
<b>Região 3**</b>	63,69	11,53	17,83	2,00	3,33	1,62

\*Porcentagem esperada para cada elemento para a fórmula estequiométrica  $0,95[0,9(\text{PbZn}_{0,33}\text{Nb}_{0,67}\text{O}_3)-0,1(\text{PbTiO}_3)]/0,05(\text{Fe}_2\text{CoO}_4)$ .

\*\* Regiões marcadas sobre a micrografia com 20000x de aumento da composição  $x=0,05$  mol de ferrita.

De acordo com os resultados de EDS, as regiões **1** e **2** apresentam deficiência de Pb junto com um excesso de Zn, se comparadas com a região **3**, que corresponde a uma partícula maior com aspecto sólido. Tal aspecto é similar ao encontrado nas outras composições analisadas, cuja estequiometria apresentada é similar às porcentagens esperadas para a composição estequiométrica  $(0,95)0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(0,05)\text{FCO}$ . Esse fato sugere que as partículas nanométricas evidentes nas regiões **1** e **2** correspondem à fase pirocloro, de forma idêntica verificada por Raigoza *et al.* [147] no estudo sobre a formação e estabilização da fase perovskita no sistema policristalino  $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}$ .

Esses resultados estão de acordo com os resultados de DRX da Figura 4.7, em que foi verificada a presença de 12% e 4% de fase pirocloro nas amostras com composição  $x=0,05$  mol e  $x=0,1$  mol de ferrita, respectivamente.

A Figura 4.14 ilustra as imagens de MET no modo varredura (STEM) em campo claro para a amostra com composição  $x=0,5$  mol de ferrita. Na figura podem ser observados dois tamanhos de partícula bem diferenciados e homogeneamente distribuídos. Os dois tipos de partículas apresentam-se com morfologia facetada.



Levando-se em consideração os valores de tamanho de cristalito calculados anteriormente (Tabela 4.7), as partículas de maior tamanho devem corresponder à fase 0,9PZN-0,1PT, e as partículas menores corresponderiam à fase FCO.

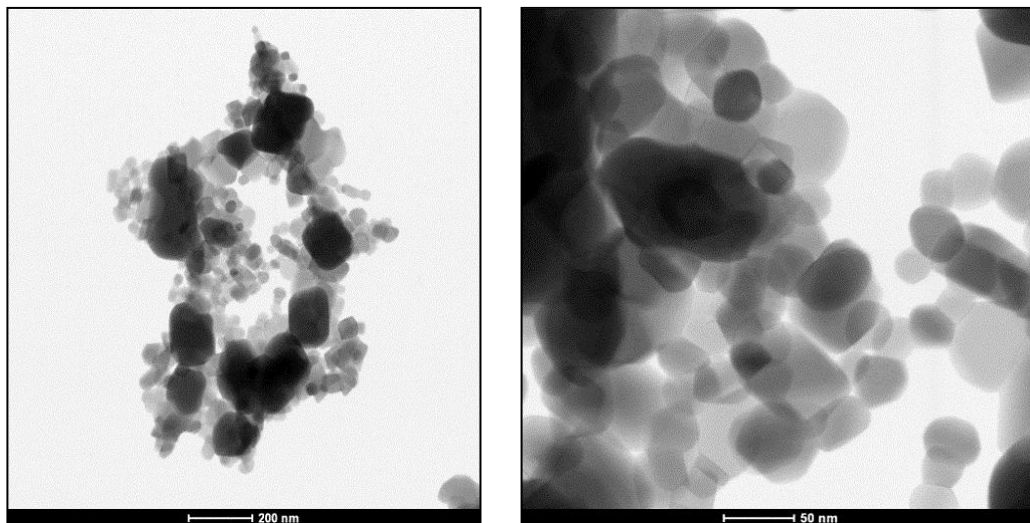


Figura 4.14- Imagens de MET do pós-cerâmicos do sistema  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO na composição  $x=0,5$  mol, calcinados a 800 °C.

Com o objetivo de distinguir a disposição das fases na amostra e determinar a composição elementar das partículas com os dois tamanhos diferenciados, foram adquiridas imagens de campo escuro de alto ângulo em STEM (HAADF-STEM), apresentadas na Figura 4.15.

Nesta figura, as partículas maiores aparecem mais claras, indicando que, na sua composição elementar, encontram-se elementos com número atômico ( $Z$ ) maior em comparação com as partículas menores que se apresentam com menor contraste na imagem (escuras). Assim, considerando-se a composição elementar do composto bifásico analisado 0,9PZN-0,1PT/FCO, e sabendo-se que em uma escala de maior a menor número atômico encontra-se o Pb-Zn-Nb-Co-Fe-Ti, podemos inferir que as partículas maiores estão constituídas principalmente por Pb, Nb, Zn, sugerindo que correspondem à fase 0,9PZN-0,1PT, e as partículas menores estão

constituídas principalmente de Fe, Co, Ti, sugerindo que correspondem à fase à FCO.

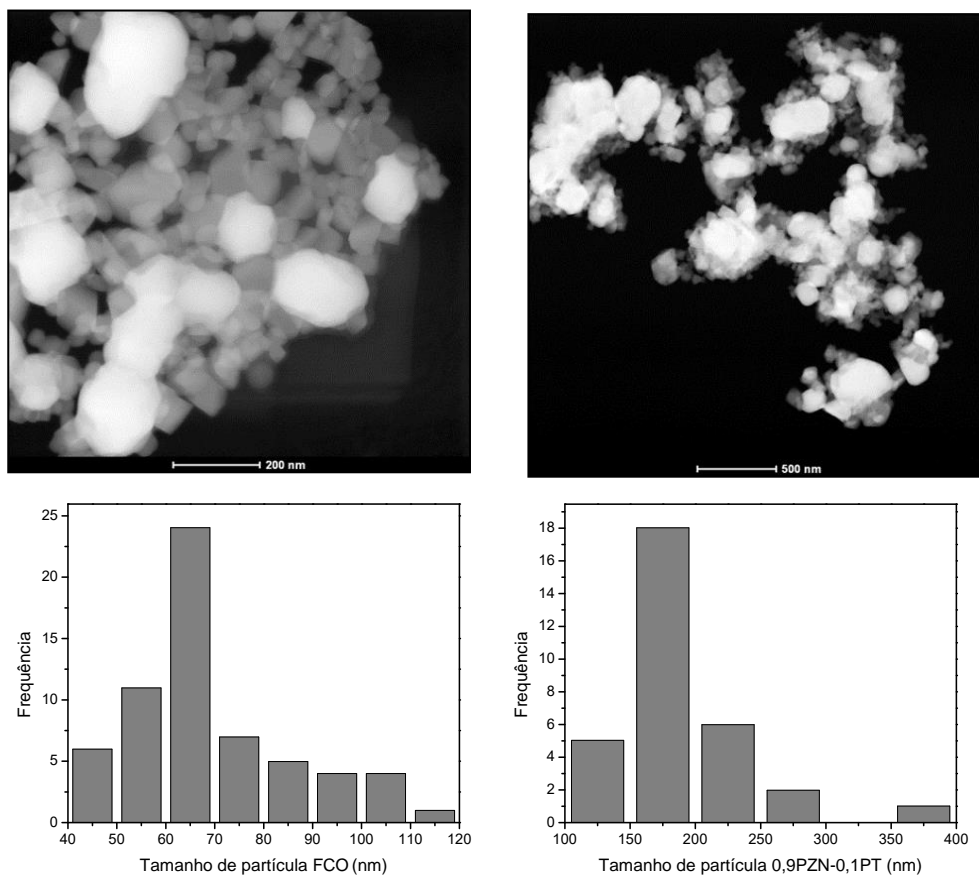


Figura 4.15- Imagens HAADF-STEM dos pós-cerâmicos do sistema (0,5)0,9PZN-0,1PT/(0,5)FCO, calcinados a 800 °C (esquerda) e histogramas de distribuição de tamanho de partícula (direita) .

Das distribuições estatísticas do tamanho de partícula para cada uma das fases considerando-se as imagens HAADF-STEM, apresentadas na Figura 15 (direita), pode-se evidenciar uma distribuição monomodal e uma moderada dispersão nos tamanhos de partícula para cada uma das fases, com valores médio de tamanho de partícula de  $64 \pm 1,36$  nm para a fase FCO e  $175 \pm 2$  nm para a fase 0,9PZN-0,1PT obtidos mediante o ajuste da função Lognormal.

Com o intuito de determinar a disposição dos elementos de interesse na amostra e principalmente verificar a disposição do Ti, foi realizado um mapeamento elementar sobre a amostra usando-se o modo varredura STEM em campo escuro, apresentado na Figura 4.16, pois nas imagens de HAADF-

STEM não é possível afirmar que as partículas maiores correspondem efetivamente à fase 0,9PZN-0,1PT, dado que o Ti possui o menor número atômico dos elementos que fazem parte do sistema estudado.

Verifica-se que as concentrações mais elevadas de Pb, Zn, Nb e Ti coincidem com as regiões das partículas maiores, e efetivamente o Ti encontra-se distribuído sobre essas mesmas regiões. Desta maneira, é possível afirmar que as maiores partículas as de 175 nm correspondem à fase 0,9PZN-0,1PT. Por outro lado, o Fe e Co alocam-se preferencialmente para onde não há presença de Pb, Nb, Zn e Ti, confirmando que as partículas em torno de 64 nm correspondem à fase ferrita.

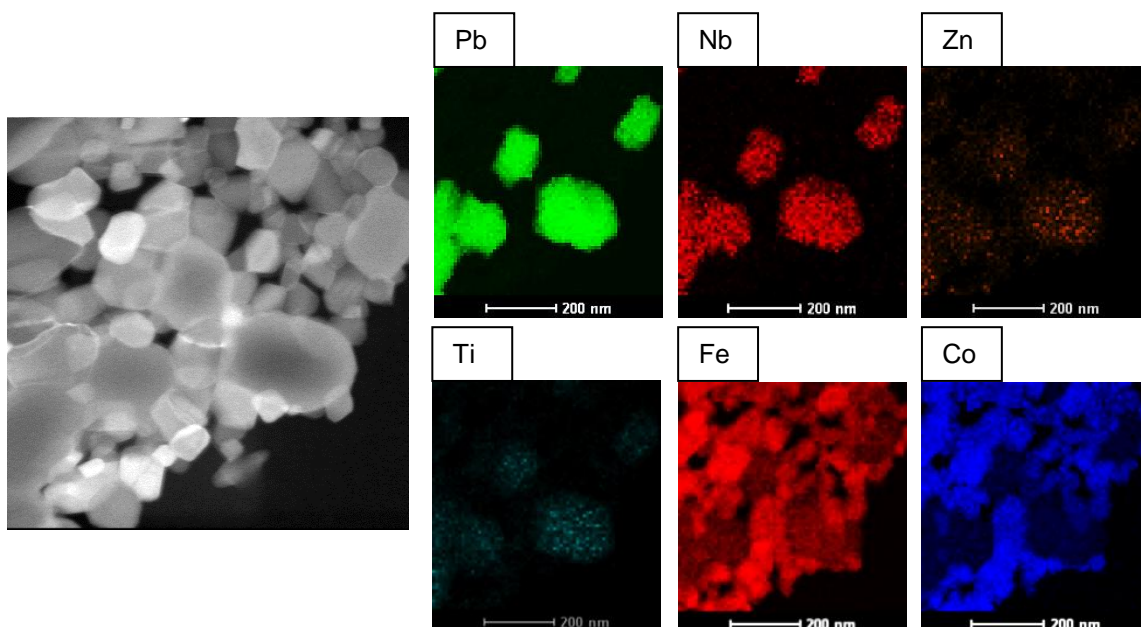


Figura 4.16- Mapeamento elemental dos pós-cerâmicos do sistema (0,5) 0,9PZN-0,1PT/ (0,5)FCO, calcinados a 800 °C. Imagem no modo STEM: acima, da esquerda para direita o mapeamento do Pb, Nb, Zn; abaixo, os mapeamentos do Ti, Fe e Co.

#### 4.1.2.3 Efeito da atmosfera

Estudos preliminares na síntese e estabilização da fase perovskita no sistema policristalino 0,9PZN-0,1PT puro, obtido por mistura de óxidos,

realizados por Villaquiran-Raigoza, 2008 [146], demonstraram que a atmosfera é um dos parâmetros fundamentais na formação da fase perovskita. Além disso, a formação dessa fase encontra-se ligada a processos difusivos na interfase sólido-vapor.

Tendo isso em conta, e com a intenção de analisar a influência da atmosfera na sequência de reações para a formação do 0,9PZN-0,1PT policristalino, com fase perovskita, partindo de um sólido amorfo, foram realizadas análises termogravimétricas e diferenciais (TG/ATD) usando-se três diferentes atmosferas (ar, argônio e nitrogênio) das resinas pré-calcinadas dos sistemas com baixa concentração de ferrita ( $x=0,05$  mol e 0,1 mol), pois foram as que apresentaram traços de fase pirocloro na sua estrutura em 12% e 4%, como apresentado na análise de DRX da Figura 4.8.

A concentração  $x=0,2$  mol foi submetida aos mesmos testes com variação de atmosfera para efeito de comparação, já que essa composição não apresentou a formação de fase pirocloro. Os resultados podem ser vistos sequencialmente na Figura 4.17. Para todas as curvas, foi superposta a termogravimetria derivada (DTG).

Para uma melhor visualização da análise, foram registradas na Tabela 4.9, as temperaturas onde ocorre o máximo pico associado a um evento termodinâmico (endotérmico ou exotérmico) na amostra e se tal evento está (S) ou não (N) relacionado com uma mudança de massa na amostra.

Pode-se observar, na análise das amostras (resina pré-calcinada) submetidas à atmosfera de ar, que as três composições,  $x=0,05$ , 0,1, 0,2 mol, perderam um total de 50-60 % de massa, considerando que se partiu de um material com alto conteúdo de compostos orgânicos.

Inicialmente, observa-se um pico endotérmico abaixo de 100 °C, que corresponde à eliminação de água presente na amostra, seguida pela decomposição da parte orgânica, que ocorre em três estágios diferentes, demarcados pelos três picos exotérmicos entre 350 °C e 500 °C evidentes no ATD. As temperaturas onde ocorreram os picos máximos exotérmicos foram equivalentes às temperaturas onde ocorreu a máxima perda de massa.

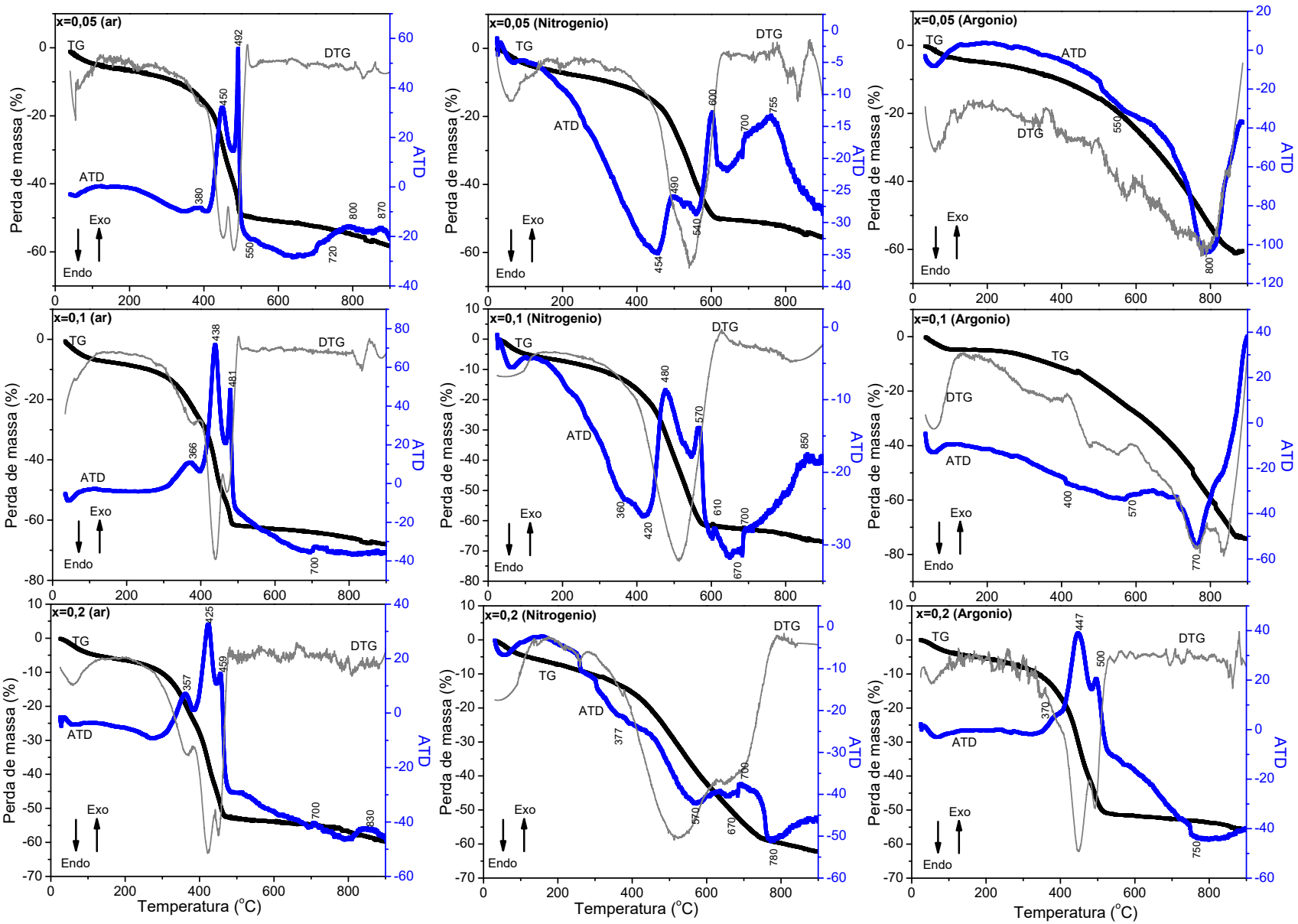


Figura 4.17- Análise térmica diferencial e termogravimétrica dos pós de (1-x)PZN-PT/(x)FCO (x=0,05, 0,1 e 0,2 mol).

A parte orgânica decomposta constituía-se de compostos  $\text{NO}_3$  ainda presentes na amostra e compostos  $\text{CN}$  e  $\text{CO}_2$  provenientes da malha polimérica.

Observa-se um pico endotérmico largo e difuso entre  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e  $720\text{ }^\circ\text{C}$  mais evidente no ATD da amostra  $x=0,05$  mol, o qual não está associado com nenhuma mudança de massa segundo o DTG, indicando a possível cristalização da fase  $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}$ , que finaliza com uma pequena disrupção a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , que provavelmente corresponde à transformação da fase pirocloro em perovskita. Nota-se que essa transformação é um pouco mais evidente na composição  $x=0,1$  mol e  $0,2$  mol. Finalmente, observa-se que o pico exotérmico entre  $840\text{ }^\circ\text{C}$  e  $900\text{ }^\circ\text{C}$  deve corresponder à volatilização de  $\text{PbO}$  na amostra tal como indica a perda de massa no DTG.

Observa-se que a largura dos picos no DTG não é grande, o que indica que o processo de decomposição de material orgânico e oxidação da amostra são rápidos, dando início ao processo de cristalização em  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , que atinge rapidamente a estabilidade do sistema deixando a transição de fase pirocloro para perovskita incompleta.

No caso das amostras submetidas à atmosfera de nitrogênio, estas perderam o mesmo percentual de massa que as submetidas a uma atmosfera de ar (50-60%), porém de forma lenta. Tal fato pode ser observado pelo comportamento da curva de TG, assim como pela largura dos picos da curva de DTG, pois parte do material orgânico correspondente a compostos  $\text{NO}_3$  que, ao se decomporem em uma atmosfera rica em  $\text{N}_2$ , saturam a atmosfera, diminuindo a velocidade da reação. Assim, a termólise controlada da fase orgânica presente nas amostras, que neste caso estaria associada a todos os picos entre  $360\text{ }^\circ\text{C}$  e  $600\text{ }^\circ\text{C}$  como reportado na Tabela 4.9, relacionados com a perda de massa segundo os picos apresentados nas curvas de DTG, retardando o começo da etapa de nucleação e cristalização da fase PZN-PT. Isso corresponde ao pico endotérmico entre  $650\text{ }^\circ\text{C}$  e  $670\text{ }^\circ\text{C}$  (Tabela 4.9), seguido por dois picos exotérmicos evidentes na composição  $x=0,05$  mol, porém difusos, centrados em  $700\text{ }^\circ\text{C}$  e  $755\text{ }^\circ\text{C}$ , que correspondem à transformação pirocloro  $\rightarrow$  perovskita. Nesse caso, o evento termodinâmico é

mais evidente se comparado com a amostra tratada em atmosfera de ar, indicando que a transformação provavelmente tenha-se completado. No caso da amostra  $x=0,1$  mol, o pico exotérmico em  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que corresponde à transformação de fase, é menos evidente que na composição  $x=0,05$  mol, pois ele fica “mascarado” pelo pico exotérmico seguinte em  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  associado à perda de  $\text{PbO}$ .

Na composição  $x=0,2$  mol, a decomposição do material orgânico fica estendida até temperaturas acima de  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sendo visível somente o pico endotérmico correspondente à nucleação e cristalização de  $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}$  em  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que desloca a temperatura de transformação da fase pirocloro para perovskita- para temperatura mais elevada. Tal fato leva a concluir que, na síntese do sistema bifásico  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/ (x)\text{FCO}$  usando-se atmosfera de nitrogênio, a temperatura de tratamento térmico para a obtenção da fase perovskita no  $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}$  seria maior do que  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Por outro lado, as análises (TG/ATD) efetuadas em atmosfera de argônio mostraram o processo de termólise da fase orgânica muito lento nas composições  $x=0,05$  mol e  $x=0,1$  mol, sendo evidente um só pico endotérmico acima de  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , associado com a máxima perda de massa (DTG) na amostra. Isso desloca o processo de nucleação e cristalização das fases para temperatura mais elevadas, dificultando a análise dos outros eventos termodinâmicos associados à transformação de fase pirocloro  $\rightarrow$  perovskita. A composição  $x=0,2$  mol de ferrita apresentou um comportamento similar às amostras submetidas à atmosfera de ar, com picos exotérmicos indicando a volatilização do material orgânico e um pico endotérmico difuso sem perda de massa entre  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que é associado à transformação de fase pirocloro  $\rightarrow$  perovskita, inibindo a volatilização de  $\text{PbO}$  na faixa de temperatura analisada.

Tabela 4.9 Valores de temperaturas onde ocorre o máximo pico associado a um evento termodinâmico. (Endo =endotérmico ou Exo =exotérmico) na amostra de acordo a curva de ATD e se tal evento está (S) ou não (N) relacionado com uma mudança de massa na amostra de acordo com a curva de DTG.

	X=0,05			X=0,1			X=0,2		
	T (°C)	Evento	Perda de massa	T (°C)	Evento	Perda de massa	T (°C)	Evento	Perda de massa
ar	55	Endo	S	60			50	Endo	S
	386	Exo	S	366	Endo	S	357	Exo	S
	450	Exo	S	438	Exo	S	425	Exo	S
	492	Exo	S	481	Exo	S	459	Exo	S
	500-720	Endo	N	700	Exo	S	700	Endo	N
	>800	Exo	S		Endo	N	>800	Exo	S
Nitrogênio	50	Endo	S	55	Endo	S			
	450	Endo	S	360	Endo	S	55	Endo	S
	490	Exo	S	420	Endo	S	377	Endo	S
	550	Endo	S	480	Exo	S	570	Endo	S
	600	Exo	S	570	Exo	S	670	Endo	N
	650	Endo	N	610	Exo	N	700	Exo	S
	700	Exo	N	670	Endo	N	780	Endo	S
	755	Exo	N	700	Exo	S			
				850	Exo	S			
Argônio	50	Endo	S	55	Endo	S	50	Endo	S
	550	Endo	S	400	Endo	S	370	Exo	S
	800	Endo	S	570	Endo	S	447	Exo	S
				770		S	500	Exo	S
							750	Endo	N

Para completar o estudo da sequência do efeito da atmosfera na etapa de calcinação dos sistemas bifásicos, resinas pré-calcinadas das composições  $x=0,05$  mol e  $x=0,2$  mol foram submetidos a tratamentos térmicos seguindo a mesma curva de aquecimento estabelecido anteriormente na seção 4.2.2.2 (450 °C a 3 °C/min com um primeiro patamar de 1 hora seguido de um segundo em 800 °C por 2 horas a 5 °C/min) em atmosfera de nitrogênio e analisadas por difração de raios X.

Na Figura 4.18, são comparados os perfis de difração das amostras tratadas termicamente em atmosfera de nitrogênio e atmosfera convencional de ar.



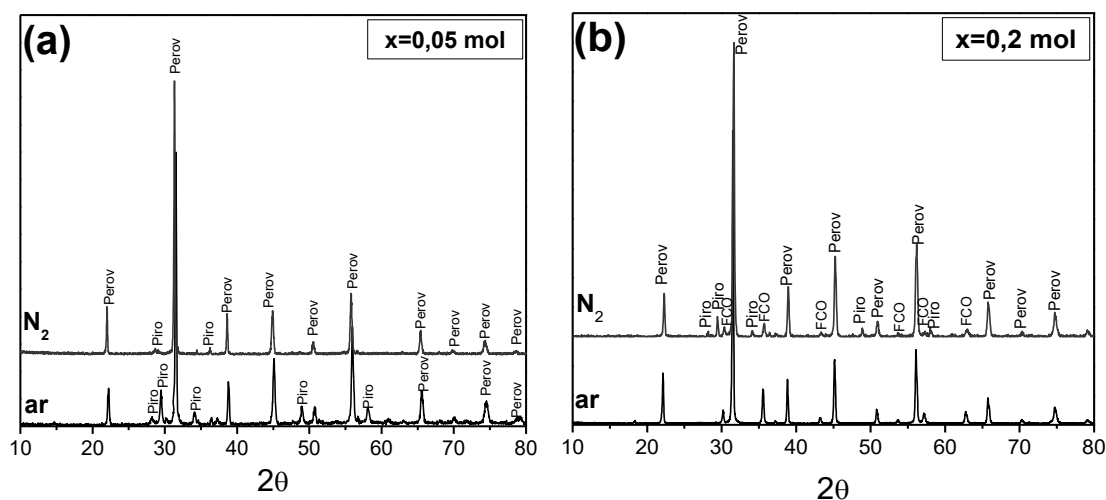


Figura 4.18- Difractogramas de raios X dos pós-calcinados a 800 °C em atmosfera de nitrogênio (vermelho) e ar convencional (preto), do sistema  $(1-x)0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$  com  $x=0,05$  mol e  $x=0,2$  mol.  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$  (FCO),  $\text{Pb}(\text{Nb}_{0,66}\text{Zn}_{0,33})\text{O}_3$  (Perov),  $\text{Pb}_{1,83}\text{Nb}_{1,71}\text{Zn}_{0,29}\text{O}_{6,39}$  (Pyro).

Na Figura 4.18 (a) para a composição  $x=0,05$  mol, observa-se uma redução considerável da fase pirocloro quando a amostra é tratada em uma atmosfera de nitrogênio, passando de 88% de fase perovskita estabilizada durante a calcinação em atmosfera de ar para 98,7% de fase perovskita estabilizada na calcinação em atmosfera de nitrogênio, corroborando a análise dos resultados de TG/ATD, onde a redução da velocidade com que ocorrem as reações devido à saturação de nitrogênio favorece uma transformação completa da fase pirocloro em perovskita.

Por outro lado, a composição  $x=0,2$  mol tratada termicamente a 800 °C em atmosfera de nitrogênio (Figura 18(b)) apresentou uma redução da fase perovskita em 6,4%, quando comparada com a tratada termicamente em atmosfera de ar convencional (100% de fase perovskita estabilizada). Tal resultado sugere que a temperatura de 800 °C não foi suficiente para completar a transformação de fase pirocloro  $\rightarrow$  perovskita, reforçando a análise das curvas de TG/ATD, nas quais observou-se que tanto a temperatura de cristalização como a de transformação de fase são deslocadas para maiores

temperaturas devido à redução da velocidade em que ocorre a termólise da fase orgânica antes de dar início ao processo de nucleação da fase.

Dessa forma, conclui-se que, nos sistemas com baixa concentração de ferrita ( $x=0,05$  mol) obtidos pelo método Pechini usando a metodologia *in situ*, a porcentagem de fase perovskita tem uma tendência a aumentar quando submetidos a tratamentos térmicos em uma atmosfera de nitrogênio, se comparados com os submetidos a tratamentos térmicos em atmosfera comum, devido à redução na velocidade em que ocorrem as reações de termólise e volatilização/precipitação de PbO e ZnO, pela saturação de espécies nitrogenadas no processo, dando ao sistema as condições termodinâmicas favoráveis para completar os processos de nucleação, cristalização e transformação de fase em 800 °C. Porém, com o aumento da concentração de ferrita, a velocidade de termólise dos compostos orgânicos é reduzida ainda mais quando submetidos a uma atmosfera de nitrogênio, já que ocorre a competição com o processo de cristalização da ferrita, que se dá em torno de 450 °C (nucleação), deslocando a temperatura de cristalização e transformação da fase perovskita do 0,9PZN-0,1PT para maiores temperaturas, diminuindo a porcentagem de perovskita em 800 °C, pois nesta temperatura a transformação pirocloro → perovskita não é completada.

De acordo com o objetivo deste trabalho, que visa o desenvolvimento de compósitos cerâmicos magnetoelétricos particulados, foram escolhidas as amostras do sistema bifásico  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/ (x)\text{FCO}$  nas composições acima de 0,2 mol de ferrita, tratadas termicamente em atmosfera de ar convencional a 800 °C, com 100% de fase perovskita, para prosseguir com a etapa de processamento. Dessa forma, deixa-se o estudo das amostras submetidas em atmosfera de nitrogênio como trabalho futuro sobre a estabilização de fase perovskita do 0,9PZN-0,1PT com baixas concentrações de FCO.

#### 4.1.3. Síntese do sistema PMN-0,325PT

Segundo a literatura, o niobato de magnésio e chumbo  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN), como o PZN discutido anteriormente, possui uma estrutura do tipo perovskita complexa,  $\text{A}(\text{B}'_x\text{B}''_y)\text{O}_3$ , e apresenta problemas similares aos do PZN no que diz respeito à sua obtenção na forma policristalina, pois apresenta a tendência de formação de fases paraelétricas do tipo pirocloro durante a síntese (cristalização) e sinterização.

Segundo Swartz *et al.* [148], diferentemente do caso do PZN, a dificuldade quanto à estabilização da fase perovskita no PMN sintetizado pelo método de reação em estado sólido foi satisfatoriamente eliminada mediante a modificação do método de mistura de óxidos, denominado método columbita. Esse método consiste de dois passos: o primeiro é a formação da fase  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  com estrutura columbita, a qual é obtida pela reação a 1000 °C entre MgO e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; o segundo passo é a reação do  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  com o PbO a 900 °C, de forma que o material resultante possua quantidade inferior a 5% de fase pirocloro [148]. Assim, a fase perovskita é estabilizada em 100% quando usado um excesso de 2% de MgO.

De forma similar ao PZN, a formação de soluções sólidas com compostos que possuem perovskitas simples estáveis tem favorecido a estabilização da fase perovskita no PMN. Tal é o caso do uso de titanato de chumbo,  $\text{PbTiO}_3$  (PT), de simetria tetragonal, com um contorno de fase morfotrópico (CFM) relatado, na faixa composicional de 32-35% mol de PT, onde o material apresenta elevadas propriedades dielétricas e piezoelétricas [149].

O sistema PMN-0,325PT policristalino nanoestruturado livre de fase pirocloro tem sido sintetizado com sucesso por vários métodos, tais como mecanoquímica [149], moagem de alta energia [150], dupla camada de solução precursora [151] citrato gel [152], co-precipitação [153] e, recentemente, pelo método sol-gel [154], ressaltando-se que, em todos esses métodos, é usado um excesso de PbO e MgO entre 10-20% mol, para garantir a estabilização da fase perovskita.

De forma análoga ao relatado na seção 4.1.1, inicialmente foi estudada a síntese do sistema PMN-0,325PT puro mediante o método de precursor polimérico, Pechini, sem adição de excessos de PbO ou MgO.

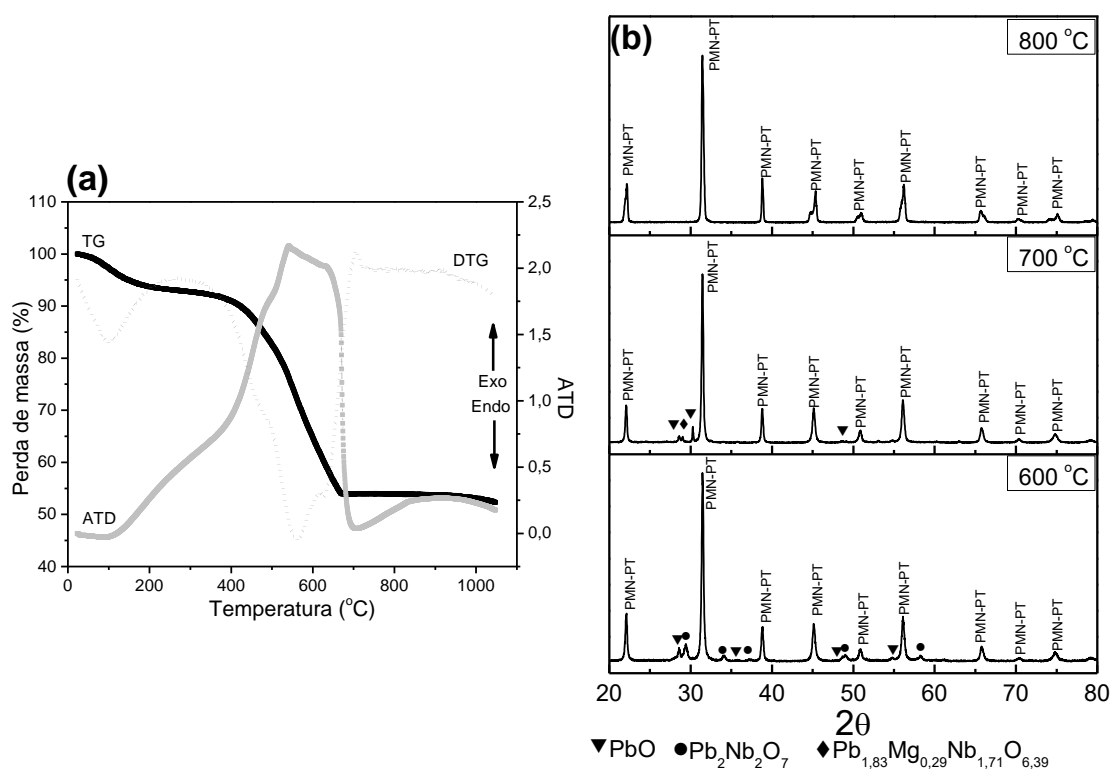


Figura 4.19- Curvas de ATD/TG correspondente à amostra PMN-0,325PT sintetizada pelo método Pechini (a), Perfis de difração de raios X dos pós do sistema PMN-0,325PT, calcinados em diferentes temperaturas (b).

Partindo dos resultados da análise térmica diferencial e gravimétrica (ATD/TG), apresentados na Figura 4.19 (a), observa-se um pico largo exotérmico entre 100 °C e 700 °C, o qual corresponde à termólise controlada de todo o material orgânico presente na amostra, tal como é verificado pela perda de massa de aproximadamente 45%. A derivada da curva de TG (DTG) evidencia quatro picos onde acontece a máxima perda de massa: o primeiro está associado à eliminação de água (umidade) na amostra; o segundo pico, centrado em 440 °C, possivelmente corresponda à decomposição de

compostos nitrogenados relacionados aos precursores de chumbo e/ou magnésio usados na síntese; o pico centrado em 550 °C tem relação com a decomposição dos grupos carboxílicos provenientes da malha polimérica gerada, e, finalmente, o pico centrado em 633 °C pode estar associado à decomposição do  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  em  $\text{PbO}_2$  pela reoxidação do  $\text{PbO}$ , que ocorre em 450 °C.

O pico endotérmico entre 700 °C e 850 °C deve corresponder à completa cristalização do PMN-0,325PT e/ou transformação de fase dele, já que não está associado a nenhuma mudança de massa do material segundo a DTG.

Diante dos resultados da análise de ATD/TG da Figura 4.19(a), foi avaliada a cristalização do sistema PMN-0,325PT em diferentes temperaturas no intervalo de 600 °C a 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min e patamares de 30 minutos.

Na figura 4.19(b) estão apresentados os difratogramas das amostras calcinadas a 600 °C, 700 °C e 800 °C, durante 30 minutos. Observou-se que, na amostra calcinada a 600 °C, encontram-se 85,3% de fase PMN-0,325PT (JCPDS # 88-1855) do tipo perovskita cristalizada, traços de  $\text{PbO}$  do tipo massicot (JCPDS # 38-1477) de  $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  (JCPDS # 40-828). Este é formado pela reação entre  $\text{PbO}$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , que ocorre a 600 °C, corroborando os resultados de ATD/TG. Com o aumento da temperatura a 700 °C, observou-se a presença de  $\text{Pb}_{1,83}\text{Nb}_{1,71}\text{Mg}_{0,29}\text{O}_{6,39}$  (JCPDS # 34-769) do tipo pirocloro e  $\text{PbO}$  massicot, com PMN-0,325PT do tipo perovskita pseudocúbica. Tal fato é evidente conforme apresentado nos detalhes correspondentes aos planos (002), (220) e (301) da Figura 4.20(a).

Por fim, em 800 °C o restante de  $\text{PbO}$  reage com a fase pirocloro, que resulta em 100% da fase PMN-0,325PT do tipo perovskita tetragonal, favorecendo a completa transformação pirocloro→perovskita do sistema. Tal fato é evidente na Figura 4.20(b), por causa do deslocamento dos picos correspondentes aos planos (002), (220) e (301) dando origem ao conjunto de planos (200), (202) e (103). Para um melhor discernimento dos picos em cada intervalo de  $2\theta$ , foram realizadas deconvoluções gaussianas, tal como aparece

no detalhe dos picos *inset* na Figura 4.20, confirmando que nessa temperatura ocorre a mudança de fase pseudocúbica→tetragonal, como indicado pelo pico endotérmico entre 700-850 °C da curva de ATD.

De acordo com esses resultados e com os obtidos na análise da cristalização do sistema 0,9PZN-0,1PT, pode-se afirmar que a fase pirocloro faz parte da cinética de reação da formação da fase PMN-0,325PT e 0,9PZN-0,1PT, ao mesmo tempo em que ocorre a estabilização da fase perovskita desses materiais através da reação entre a fase pirocloro e PbO, MgO e ZnO. Em condições convencionais de síntese, esta última etapa de estabilização de fase perovskita é a mais complicada de controlar devido à sublimação dos óxidos de PbO, MgO e ZnO; é por isso que geralmente são adicionados excessos destes óxidos. No entanto, caso da síntese pelo método Pechini (modificado) implementada nesta Tese, não são necessários tais excessos. No caso do PMN-0,325PT, uma vez que ocorre a saturação da atmosfera de nitrogênio criada durante a termólise dos compostos nitrogenados provenientes dos precursores usados, diminui-se a pressão de vapor destes óxidos PbO, MgO impedindo suas sublimações.

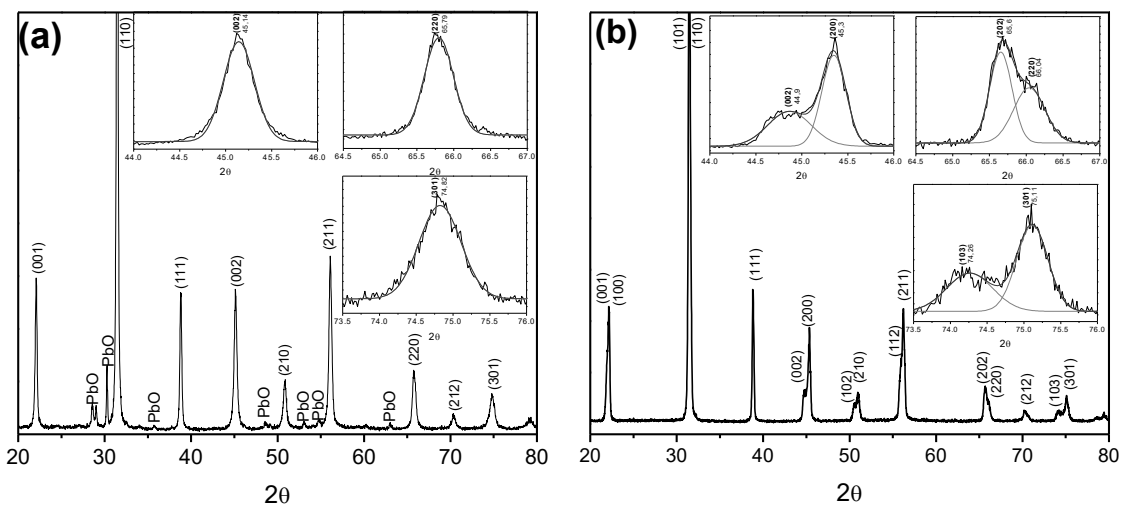


Figura 4.20. Difratogramas de raios X da amostra PMN-0,325PT sintetizada por Pechini, calcinada a 700 °C (a) e 800 °C (b). Aumento dos ângulos  $2\theta = 44^\circ-46^\circ$ ,  $64,5^\circ-67^\circ$ ,  $73,5^\circ-76^\circ$  (*inset*).

A amostra de PMN-0,325PT calcinada a 800 °C apresentou parâmetros de rede  $a = 4,004 \text{ \AA}$  e  $c = 4,037 \text{ \AA}$  com uma relação  $c/a = 1,008$  indicando alta tetragonalidade da amostra e densidade experimental calculada  $\rho_{\text{exp}} = 8,2 \text{ g/cm}^3$ , valores similares aos obtidos por Singh [154] para a composição  $x = 0,325$  mol de  $\text{PbTiO}_3$  no estudo das transições de fase do  $(1-x)(\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3) - x(\text{PbTiO}_3)$  e de acordo com os publicados sobre PMN-PT, que utilizam a análise pelo método de Rietveld [155]. Os resultados apresentados demonstraram a efetividade do método Pechini na síntese de PMN-0,325PT puro, 100% da fase perovskita sem adição de excessos de  $\text{PbO}$  e  $\text{MgO}$ , obtida a 800 °C por 30 minutos, em atmosfera de ar convencional, sendo inéditos na literatura.

As micrografias por MEV do PMN-0,325PT sintetizado pelo método Pechini a 800 °C são apresentados na Figura 4.21. Observa-se uma distribuição larga de tamanho de partícula entre 50 e 500 nm, com um tamanho médio de  $223 \pm 4,7 \text{ nm}$ , de acordo com o ajuste do histograma usando-se a função *LogNormal* (*inset* na Figura 4.21). Observa-se também alto grau de aglomeração, típico do método Pechini. O tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer (3.1) usando-se o pico mais intenso (plano (110)) foi de 55 nm, tamanho que corresponde às partículas menores observadas na amostra.

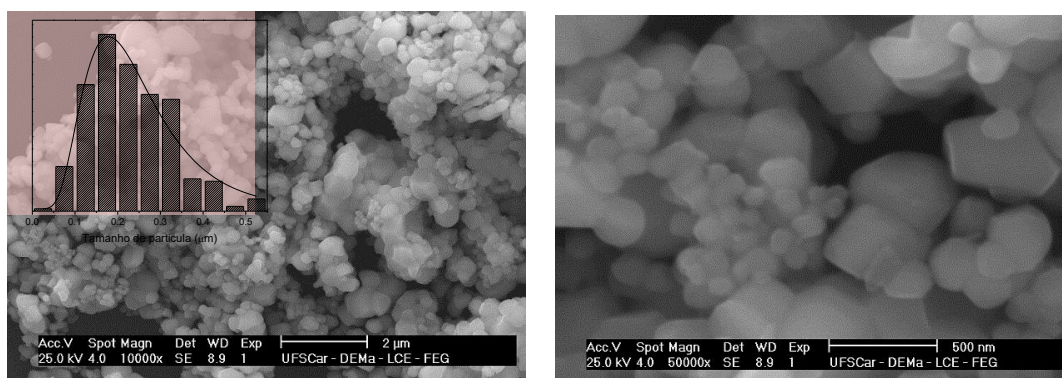


Figura 4.21- Microscopia eletrônica de varredura (modo SE) da amostra PMN-0,325PT sintetizada pelo método Pechini tratada termicamente em 800 °C. Distribuição *LogNormal* do tamanho médio de partícula (*inset*).

#### 4.1.4 Síntese *In situ* do sistema bifásico (1-x) (PMN-0,325PT)/ (x)FCO

Analogamente ao estudo do 0,9PNZ-0,1PT discutido na seção 4.1.2, foi proposto nesta Tese a síntese do sistema bifásico (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO, com variação da concentração de ferrita  $0,1 < x < 0,5$  mol, para assim avaliar o efeito da concentração de ferrita tanto na síntese do PMN-0,325PT do tipo perovskita como nas características físicas e microestruturais do sistema bifásico.

##### 4.1.4.1. Efeito da temperatura

Para se determinar as temperaturas em que ocorrem as principais reações físico-químicas no sistema bifásico (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO e estabelecer as respectivas curvas de aquecimento para a calcinação de todas as composições propostas neste trabalho, de forma similar à seção anterior, realizou-se a análise termogravimétrica das resinas pré-calcinadas obtidas nas condições estabelecidas como protocolo de síntese em uma etapa, descritas na seção de materiais e métodos. Para tal fim, foram escolhidos os sólidos de menor ( $x=0,1$  mol) e maior ( $x=0,5$  mol) concentração de fase ferrita na composição. Na Figura 4.22, estão apresentados os termogramas de TG e suas derivadas (DTG), das resinas pré-calcinadas de (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO nas composições  $x=0,1$  mol e  $x=0,5$  mol. Observa-se que a perda significativa de massa de aproximadamente 35% ocorre entre 300 °C e 480 °C para a composição  $x=0,1$  mol, com um pico de máxima perda de massa em 420 °C de acordo com a DTG. Tal decréscimo na massa está associado à decomposição da fase orgânica presente na amostra (eliminação das espécies nitrogenadas e carboxílicas). Já para a composição  $x=0,5$  mol, a faixa de temperatura onde ocorre a decomposição orgânica é mais estreita (300 °C - 400 °C), com o pico de máxima perda de massa em 370 °C, além da menor porcentagem de perda de massa, de forma similar à do sistema 0,9PZN-0,1PT/FCO, isto devido principalmente à menor proporção de metal-quelato



dos íons  $Pb^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Nb^{+5}$ ,  $Ti^{+4}$ , que participam na reação final de polimerização na amostra.

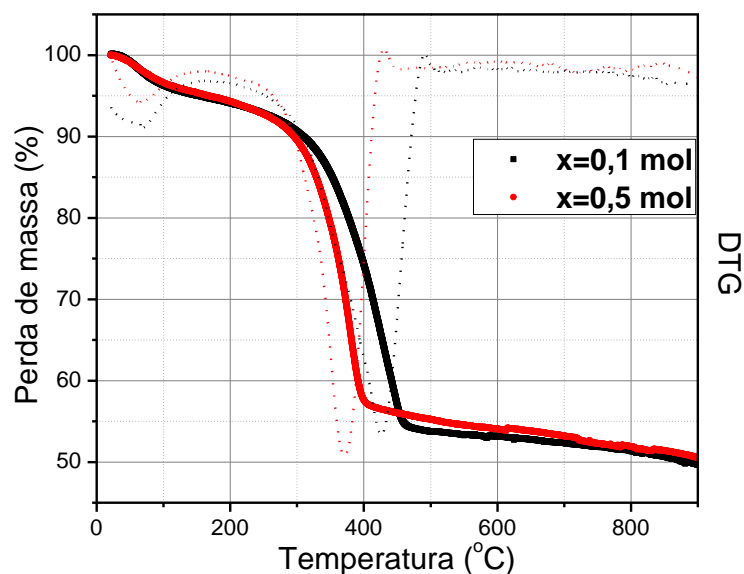


Figura 4.22- Curvas de TG e DTG das resinas pré-calcinadas correspondentes ao sistema bifásico  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO nas proporções  $x=0,1$  mol e  $0,5$  mol.

Após superadas as faixas de temperatura onde ocorre a decomposição do material orgânico presente nas amostras, estas não apresentam nenhuma mudança significativa de massa até  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

De modo geral, com o aumento de concentração de fase ferrita no sistema  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO, observou-se um deslocamento para baixas temperaturas da máxima temperatura de perda de massa, segundo a curva DTG, em comparação com a amostra de PMN-0,325PT puro, indicando que, com o aumento da fase ferrita, provavelmente são reduzidas as temperaturas de cristalização de cada uma das fases. Isso leva a antecipar que, conforme aumenta o teor de ferrita no sistema, se reduz o tamanho de partícula das fases constituintes, resultado que foi evidente na análise do sistema 0,9PZN-0,1PT/FCO.

A cinética de formação das fases FCO e PMN-0,325PT foi acompanhada pelo método de análise não isotérmico usando-se a equação de Friedman (equação 4.1) [122] descrito anteriormente e proposto nesta Tese

para o estudo da decomposição térmica das resinas pré-calcinadas do sistema bifásico PMN-0,325PT/FCO, valendo-se dos resultados das análises de TG apresentadas na Figura 4.22.

A figura 4.23 apresenta as curvas de  $\ln \Delta m/m_0$  em função de  $1/T$  das resinas pré-calcinadas de (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO) das composições x=0,1 mol e 0,5 mol de ferrita. As entalpias de formação ( $\Delta H$ ), estão apresentadas na Figura 4.23 (sobrepostas às curvas, na cor verde para composição x=0,1 mol e vermelha para composição x=0,5 mol) e na Tabela 4.10. Valores calculados através da regressão linear da inclinação das curvas nas regiões de interesse (considerada constante nas faixas de temperatura analisadas e apresentadas na Figura 4.23)

De acordo com os valores de  $\Delta H$  calculados pelo método não isotérmico apresentados na Tabela 4.10, pode-se observar que, na amostra de composição x=0,5 mol de ferrita, tanto a decomposição dos óxidos precursores como a nucleação das fases constituintes (PMN-0,325PT e FCO) acontecem a menores temperaturas em comparação com a composição x=0,1 mol. O início do processo de formação da ferrita se dá em 340 °C, enquanto que do PMN-0,325PT em 420 °C, temperaturas de formação que ocorrem respectivamente a 100 °C e 60 °C abaixo das apresentadas pela composição x=0,1 mol.

Analisando-se a região **4**, para as duas amostras, a entalpia de formação é baixa, conforme indicado pela baixa inclinação das curvas da Figura 4.23, fato que possivelmente está associado com a formação da fase PMN-0,325PT tipo pirocloro, mas com o incremento da temperatura os valores de entalpia aumentam (região **5**), indicando provavelmente a transformação de fase pirocloro para perovskita, comportamento similar apresentado pelo sistema 0,9PZN-0,1PT/FCO analisado anteriormente. De forma geral, as temperaturas de nucleação da fase ferrita e PMN-0,325PT foram diminuídas com o aumento da fase ferrita; e, com o aumento da temperatura ocorre a completa cristalização do PMN-0,325PT, passando do tipo pirocloro para tipo perovskita. Tal transformação apresenta comportamento similar quanto à cinética de formação das fases constituintes do sistema 0,9PZN-0,1PT/FCO discutido anteriormente.

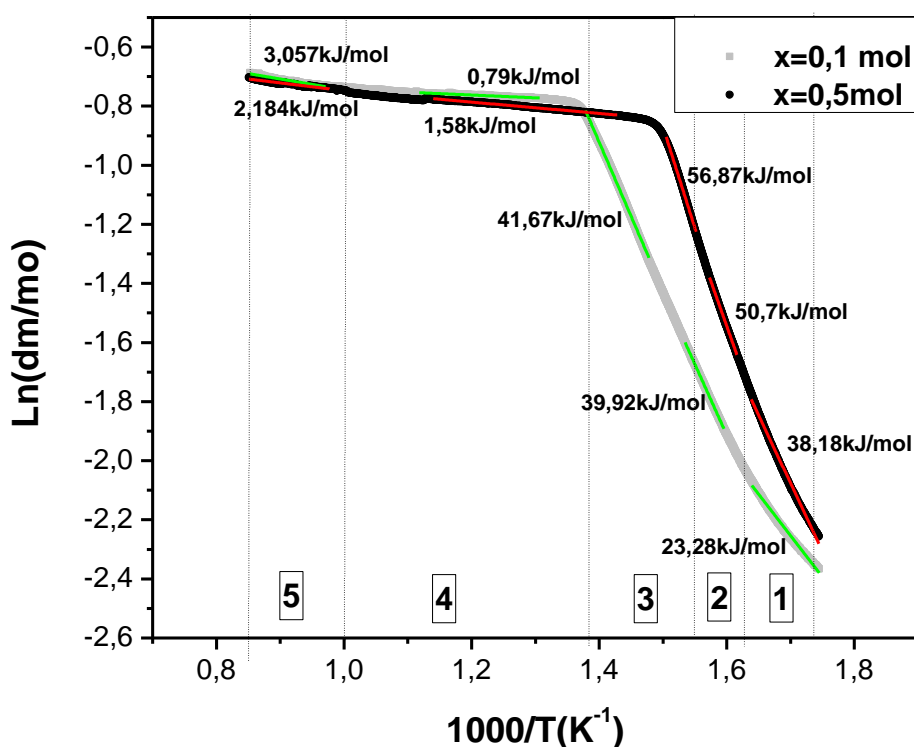


Figura 4.23-  $\ln(\Delta m/m_0)$  em função de  $1/T$  das resinas pré-calcinadas de  $(1-x)$  PMN-0,325PT/ $(x)$ FCO nas composições  $x=0,1$  mol e  $0,5$  mol.

Tabela 4.10 Valores de entalpias de formação ( $\Delta H$ ) calculadas usando-se método não isotérmico Friedman (equação 4.1), associados aos diferentes eventos físico-químicos, considerando-se o valor constante nas diferentes faixas de temperaturas estabelecidas.

<b>X=0,1 mol</b>			<b>X=0,5 mol</b>		
<i>Região Demarcada na curva</i>	<i>Faixa de Temperatura (°C)</i>	<i><math>\Delta H</math> (kJ/mol)</i>	<i>Região Demarcada na curva</i>	<i>Faixa de Temperatura (°C)</i>	<i><math>\Delta H</math> (kJ/mol)</i>
5	900-800	3,057 Perov	5	770-870	2,18 Perov
4	570-480	0,79 Pyro.	4	420-580	1,58 Pyro
3	450-400	41,67 Ferrita	3	370-400	56,87 Ferrita
2	380-350	39,92 Decomposição TiO <sub>2</sub>	2	340-365	50,7 Ferrita
1	330-300	23,28 Decomposição. PbO, FeO	1	330-300	38,18 Decomposição TiO <sub>2</sub>

*Perov.*: Nucleação da fase perovskita, *Pyro.*: Nucleação fase pirocloro, Ferrita: Formação da fase ferrita.

Com tudo, para o sistema PMN-0,325PT/FCO foi também possível determinar a grande diferença nas entalpias de formação entre a fase ferrita ( $30 < \Delta H < 50$  kJ/mol) e a fase PMN-0,325PT ( $4 < \Delta H < 1$  kJ/mol), resultado que corrobora a viabilidade de método *in situ* por Pechini desenvolvido neste trabalho, para a síntese dos sistemas bifásicos  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO e  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO, garantindo a imiscibilidade entre as fases constituintes.

#### 4.1.4.2 Efeito da concentração da fase ferrita

Diante dos resultados das análises termogravimétricas das resinas pré-calcinadas do sistema bifásico  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO nas proporções  $x=0,1$  mol e  $x=0,5$  mol apresentados anteriormente, foi estabelecida a curva de aquecimento para calcinação de todas as composições propostas ( $0,1 < x < 0,5$  mol). Essa curva consiste de dois patamares de temperatura: o primeiro, em  $450$  °C, para as composições de baixo teor de ferrita ( $0,1 < x < 0,3$  mol) e  $400$  °C para as composições  $0,4 < x < 0,5$  mol, com uma taxa de aquecimento de  $3$  °C/min com patamar de 1 hora, para garantir a completa eliminação da fase orgânica e promover a nucleação da fase FCO; o segundo patamar, a  $800$  °C, sob uma taxa de aquecimento de  $5$  °C/min durante 1 hora favorece a nucleação e cristalização do PMN-0,325PT do tipo perovskita.

A Figura 4.24 apresenta os espectros de FTIR à temperatura ambiente do sistema bifásico  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO nas proporções  $0,1 < x < 0,5$  mol, calcinadas a  $800$  °C por 1 hora, assim como os espectros das fases puras sintetizadas pelo método Pechini, a  $800$  °C o PMN-0,325PT e  $450$  °C a FCO para efeito de comparação.

Pode-se observar que as duas bandas mais intensas que aparecem no espectro da fase FCO pura, centradas em  $581$   $\text{cm}^{-1}$  e  $383$   $\text{cm}^{-1}$ , correspondem às vibrações intrínsecas da rede de complexos tetraédricos e octaédricos de estrutura espinélio [157].

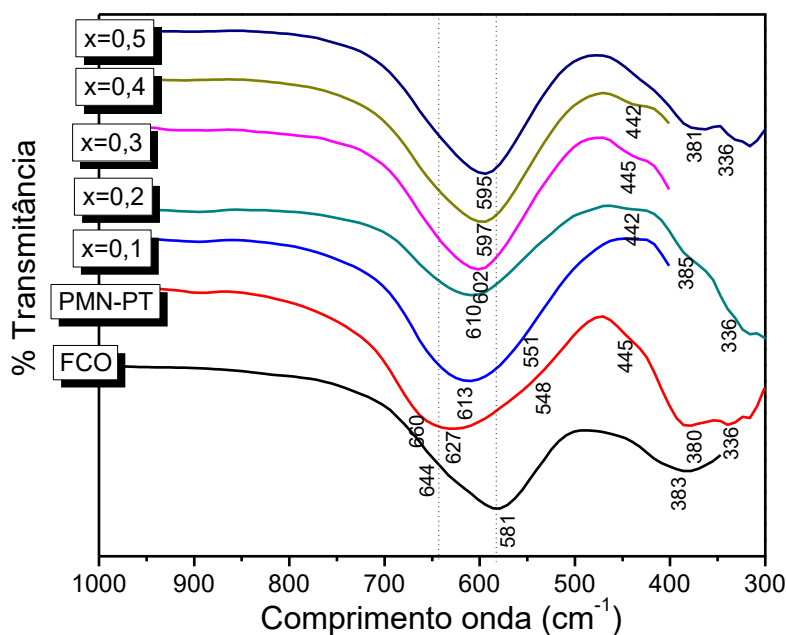


Figura 4.24- Evolução de espectros FTIR (na faixa de número de onda  $1000\text{ cm}^{-1}$  –  $300\text{ cm}^{-1}$ ) de bifásico  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO em função da concentração de ferrita.

As bandas que aparecem entre  $358\text{ cm}^{-1}$  e  $400\text{ cm}^{-1}$  estão associadas às ligações metal-oxigênio dos sítios octaédricos, enquanto que as bandas na faixa  $542\text{--}640\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas com as vibrações de tensão (*stretching*) das ligações metal-oxigênio dos sítios tetraédricos [138, 139].

No espectro de PMN-0,325PT puro, as bandas centradas em  $627\text{ cm}^{-1}$  e  $660\text{ cm}^{-1}$  correspondem às vibrações de tensão (*stretching*), enquanto que as bandas centradas em  $548\text{ cm}^{-1}$  e  $445\text{ cm}^{-1}$  estão associadas aos modos de vibração de flexão (*bending*) do octaedro  $\text{BO}_6$  ( $\text{B}=\text{Ti}, \text{Mg}, \text{Nb}$ ) [158] típico em materiais com estrutura tipo  $\text{ABO}_3$ . Por outro lado, a banda centrada em  $380\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao modo de vibração do  $\text{Pb-O}$  [133].

De acordo com a literatura, o espectro de FTIR do PMN-0,325PT puro é similar aos outros sistemas  $\text{ABO}_3$  do tipo perovskita, que têm em comum na estrutura os octaedros  $\text{BO}_6$  [159], resultado que indica a presença da fase perovskita em todas as composições analisadas. A banda no final do espectro em  $336\text{ cm}^{-1}$  possivelmente está associada aos modos *stretching* do  $(\text{MgNb})\text{-O}$ , inferindo-se que os modos vibracionais no FTIR em  $300$  e  $500\text{ cm}^{-1}$  estão

correlacionados com estruturas de ordem do tipo 1:2 [137], de forma similar ao observado nos espectros de FTIR do sistema 0,9PZN-0,1PT/FCO apresentados nas seções 4.1.2.1.e 4.1.2.2.

Observa-se, no espectro da amostra com composição  $x=0,1$  mol, que as bandas mais intensas centradas em  $613\text{ cm}^{-1}$  e  $551\text{ cm}^{-1}$  correspondentes às vibrações de tensão (*stretching*) e flexão (*bending*), respectivamente, do octaedro  $\text{BO}_6$  ( $\text{B}=\text{Ti, Mg, Nb}$ ) são deslocadas para menores valores de comprimento de onda conforme a concentração de ferrita aumenta. Assim, na composição  $x=0,5$  mol, a banda centrada em  $595\text{ cm}^{-1}$  correspondente às vibrações de tensão (*stretching*) dos complexos tetraédricos da estrutura espinélio, tal como aparecem no espectro da ferrita pura, comportamento esperado pelo aumento do conteúdo de ferrita no sistema bifásico.

Por outro lado, as bandas localizadas em baixo número de onda (FIR),  $442\text{ cm}^{-1}$ ,  $381\text{ cm}^{-1}$ ,  $336\text{ cm}^{-1}$  que estão associadas com o modo flexão (*bending*) do  $\text{BO}_6$ , à vibração de Pb-O e aos modos *stretching* (MgNb)-O e *bending* (*flexão*) do O-(MgNb)-O, respectivamente, aparecem em todas as composições, indicando a presença de PMN-0,325PT no sistema bifásico, tal como apresentado na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 Relação das principais bandas de FTIR com as respectivas ligações para o sistema  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO.

	(x) FCO							Vibrações
	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1	
Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	380		385			381		Pb-O
	660 627	613	610	602				Stretching Octaedro de $\text{BO}_6$ ( $\text{B}=\text{Ti, Mg, Nb}$ )
	548 445	551	442	445	442			Bending Octaedro de $\text{BO}_6$ ( $\text{B}=\text{Ti, Mg, Nb}$ )
	336		336			336		Stretching (MgNb)-O
					597	595	644 581	Stretching metal- oxigênio dos sítios com coordenação tetraédrica ( $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$ )
							383 430	Stretching metal- oxigênio dos sítios com coordenação octaédrica ( $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$ )

Dando prosseguimento à caracterização dos pós-sintetizados em uma etapa (*in situ*) pelo método Pechini, a Figura 4.25 apresenta os difratogramas correspondentes ao sistema bifásico  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO, variando-se a concentração de ferrita. Os dados dos difratogramas em questão foram obtidos em rotina convencional, após calcinação das amostras a 800 °C por 1 hora.

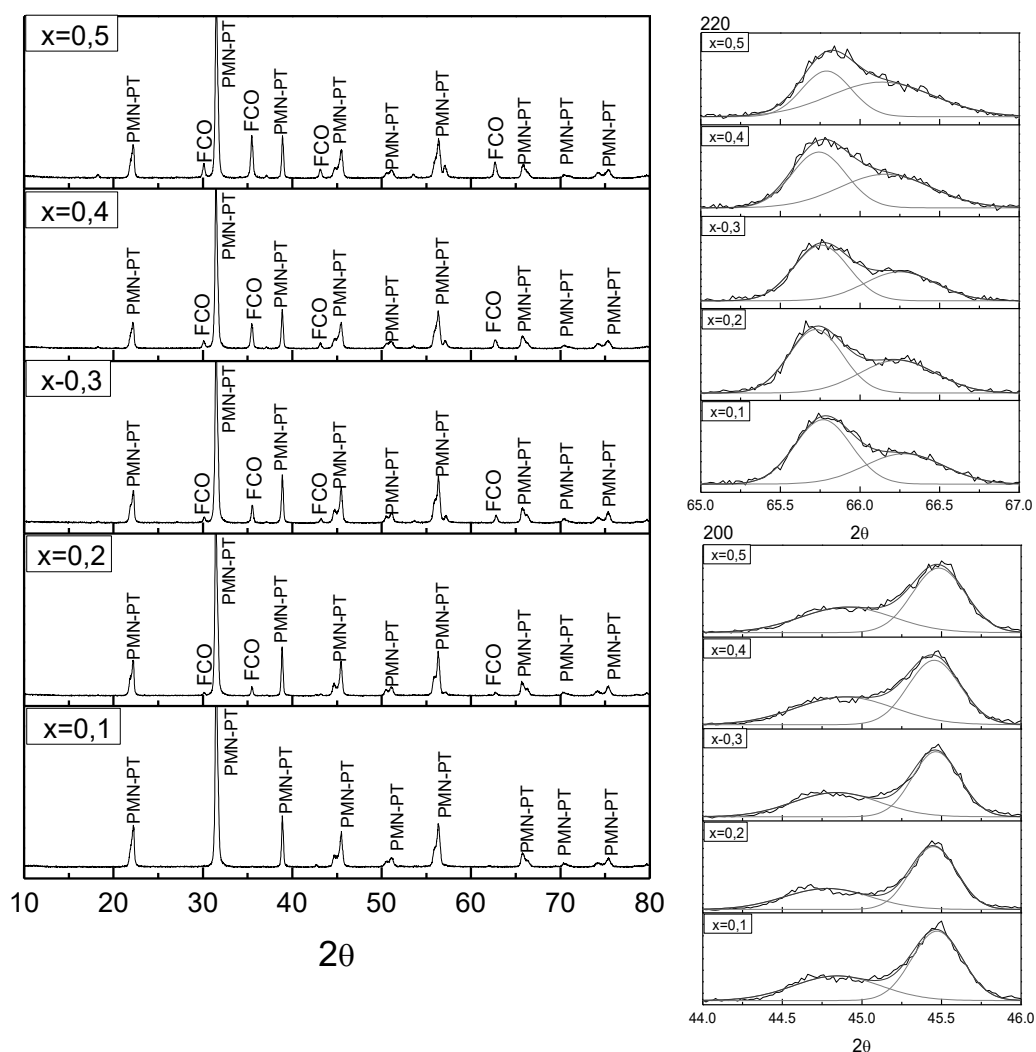


Figura 4.25- Difratogramas de raios X dos pós calcinados a 800 °C, do sistema  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO  $0,1 < x < 0,5$  mol. Detalhe dos picos difratados correspondentes aos planos (200) e (220) da fase PMN-0,325PT (direita).

Todos os picos de difração observados nos difratogramas obtidos para as diferentes concentrações de ferrita coincidem com os picos dos padrões de difração da fase  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$ , estrutura espinélio, simetria tipo cúbica (JCPDS 22-1086) e da fase  $\text{Pb}(\text{Mg}_{0,227}\text{Nb}_{0,453}\text{Ti}_{0,32})\text{O}_3$  (JCPDS # 88-1855), com estrutura perovskita e simetria tetragonal de acordo com as análises estruturais de Rietveld reportadas na literatura por Singh e colaboradores [154,155].

Em todas as composições analisadas, não foi detectada a presença de fases secundárias, não se apresentando evidências de alteração da concentração da fase ferrita quando foi analisada a intensidade relativa dos picos nos padrões de DRX dos compósitos, e as relativas intensidades da fase FCO aumentam com o aumento da fase ferrita, como é de se esperar.

De forma similar ao PMN-0,325PT puro sintetizado pelo método Pechini, todas as composições do sistema bifásico PMN-0,325PT/FCO apresentaram simetria tetragonal na estrutura perovskita do PMN-PT, tal como pode ser observado nos picos centrados entre  $2\theta = 44^\circ - 46^\circ$ ,  $64,5^\circ - 67^\circ$ . Esses picos correspondem às famílias de planos (200) e (220), como apresentado no detalhe da Figura 4.26, que sugere que tanto no PMN-0,325PT puro como no sistema bifásico existe provavelmente um excesso de  $\text{Ti}^{+4}$  estabilizando a simetria tetragonal em temperatura ambiente, tal como foi verificado nos trabalhos de Singh [154].

Em todos os difratogramas não se observa nenhuma mudança estrutural na fase PMN-0,325PT quando cristalizada *in situ* com a fase ferrita de cobalto (FCO) nas diferentes concentrações, o que leva a concluir que não existe difusão nenhuma de íons da fase ferrita na rede da fase PMN-0,325PT.

Na Tabela 4.13, estão apresentados os valores de parâmetros estruturais para cada uma das composições analisadas, calculados a partir dos picos do plano (311) da fase FCO e nos planos (200) e (002) da fase PMN-0,325PT, que são os mais representativos dos difratogramas.

Analisando-se de forma geral, não foi observada nenhuma mudança nos valores de parâmetro de rede nem de densidade das duas fases com o aumento de fase ferrita no sistema, confirmando-se a imiscibilidade das duas fases e o sucesso da síntese para todas as composições obtidas. Na última



coluna da Tabela 4.12, estão estimadas as densidades do compósito bifásico nas diferentes composições.

Tabela 4.12 Valores de parâmetros de rede, distância Interplanar e densidade das fases PMN-PT e FCO calculados a partir dos difratogramas de DRX.

	PMN-0,325PT {200}				FCO (311)			Compósito
	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>c/a</i>	$\rho_{xrd}$ (g/cm <sup>3</sup> )	<i>d</i> (Å)	<i>a</i> (Å)	$\rho_{xrd}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{xrd}$ (g/cm <sup>3</sup> )
<b>0,1</b>	3,99	4,04	1,01	8,21	-----	-----	5,29*	7,92
<b>0,2</b>	3,99	4,05	1,01	8,19	2,53	8,38	5,29	7,62
<b>0,3</b>	3,99	4,04	1,01	8,21	2,52	8,37	5,31	7,34
<b>0,4</b>	3,99	4,04	1,01	8,22	2,53	8,40	5,27	7,04
<b>0,5</b>	3,99	4,04	1,01	8,23	2,53	8,39	5,28	6,75

\*Foi utilizado o valor da densidade da ferrita calculada para a amostra com 0,2 mol (5,29 g/cm<sup>3</sup>).

Finalmente, foi realizado o refinamento pelo método Rietveld das estruturas cristalinas do sistema bifásico (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO para as composições x=0,2 mol e 0,5 mol, calcinadas a 800°C por 1 hora, utilizando-se o programa GSAS, de forma similar ao sistema 0,9PZN-0,1PT/FCO, com o objetivo de determinar com maior precisão tanto os parâmetros de rede como as proporções de cada fase no compósito, e compará-los com os já obtidos em rotina convencional.

As estruturas foram refinadas usando-se o ICSD-184063 correspondente à fase Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>, estrutura tipo espinélio com estrutura cristalina tipo cúbico, pertencente ao grupo espacial Fd-3m [143] (ano 2012), e o ICSD-155871 correspondente à fase Pb(Mg<sub>0,227</sub>Nb<sub>0,453</sub>Ti<sub>0,32</sub>)O<sub>3</sub>, estrutura do tipo perovskita com estrutura cristalina do tipo tetragonal pertencente ao grupo espacial P4mm [154] (ano 2006).

A Figura 4.26 ilustra os resultados obtidos com o refinamento pelo método de Rietveld das amostras com alto (0,5 mol) e baixo (0,2 mol) teor de ferrita.

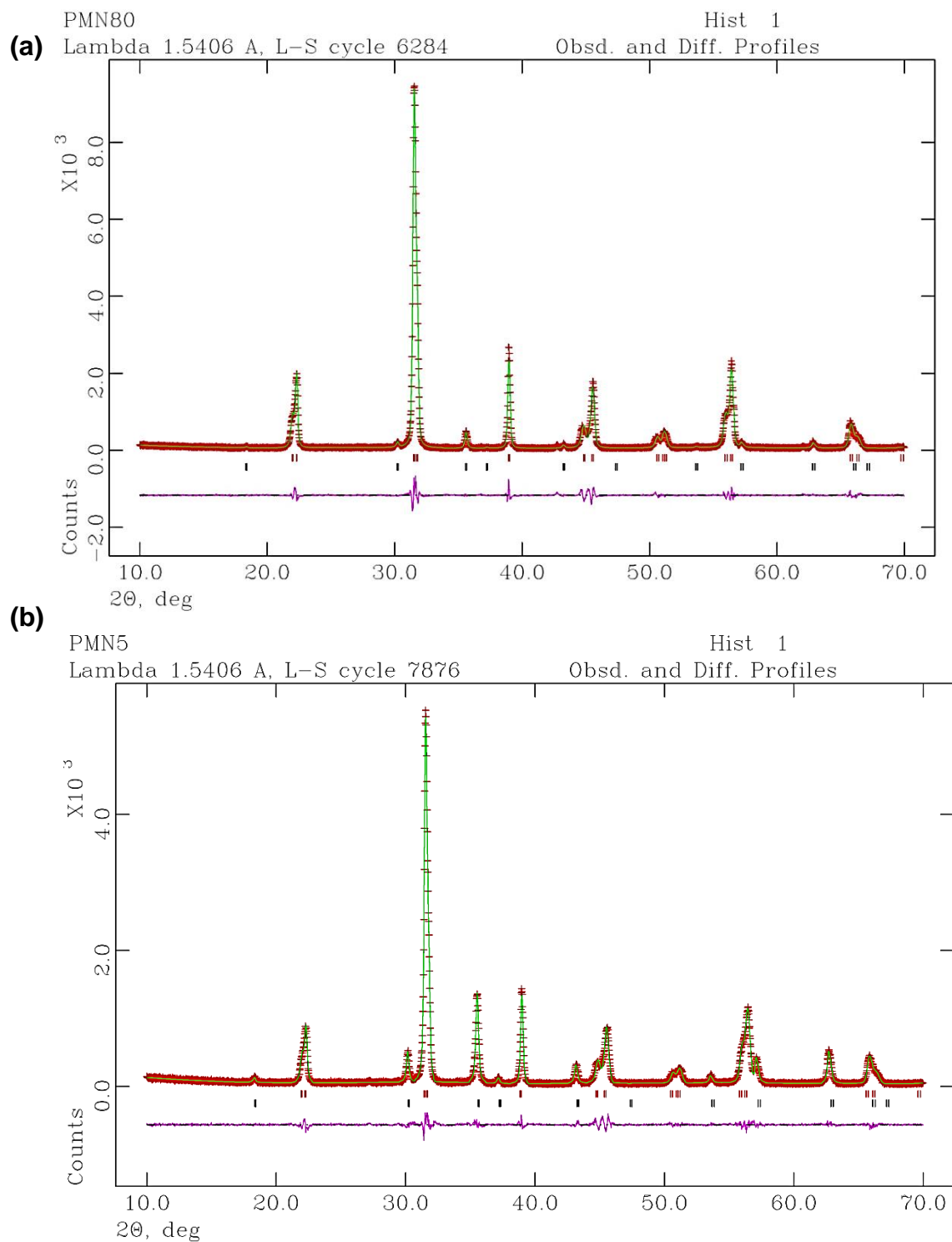


Figura 4.26- Gráficos do refinamento Rietveld para os pós de (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO com x=0,2 mol (a) e x=0,5 mol (b) calcinados a 800 °C durante 1 h.

Os resultados mostraram que todos os picos de intensidade considerável nas duas composições foram ajustados, confirmando-se a obtenção das fases cristalinas desejadas sem nenhum indício de fase secundária (pirocloro ou difusão entre as fases), tal como era o objetivo principal desta Tese. Esse resultado corrobora a análise dos resultados obtidos com os ensaios de DRX em rotina convencional.

Observou-se também uma boa correlação entre os difratogramas experimentais e calculados, evidenciada pela pouca variação da reta que indica a diferença entre eles, mostrando que os resultados são de alta confiabilidade.

Na Tabela 4.13, estão expostos os valores dos coeficientes de confiabilidade para o refinamento Rietveld das duas amostras analisadas. Pode-se verificar que os fatores de ajuste, ( $\chi^2$ ), são razoavelmente superiores a 1, o que é esperado para amostras policristalinas na forma de pó, assim como os valores residuais relativos ( $R_{wp}$ ), que foram de 10,5% e 10,8% para a amostra com 0,2 mol e 0,5 mol de ferrita, respectivamente. Essas porcentagens estão em torno do valor usual para policristais, que é de ~10%.

Tabela 4.13 Parâmetros de rede de cada uma das fases e coeficientes de confiabilidade para o refinamento Rietveld das amostras (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO com x=0,2 mol e 0,5 mol.

<i>mol</i>		% <i>Fase</i>	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>Volume</i> <i>da célula</i> (Å <sup>3</sup> )	$\chi^2$	$R_{wp}$ (%)	$R_p$ (%)	$R_{Bragg}$ (%)
<b>X=0,2</b>	<b>FCO</b>	14,6	8,36	8,36	585,31	2,41	10,5	7,81	4,98
	<i>Teórica</i>	15,6							
	<b>PMN-0,325PT</b>	85,4	3,99	4,04	70,31				
	<i>Teórica</i>	84,4							
<b>X=0,5</b>	<b>FCO</b>	40,4	8,38	8,38	588,29	1,87	10,8	7,72	3,83
	<i>Teórica</i>	42,4							
	<b>PMN-0,325PT</b>	59,6	3,98	4,04	64,11				
	<i>Teórica</i>	57,5							

O índice  $R_{\text{Bragg}}$  para as duas amostras estão baixos indicando que o modelo aplicado reproduz, de forma razoável, as observações cristalográficas e que não há nenhuma discrepância sistemática entre as intensidades observadas (experimentais) e as calculadas.

Levando-se em consideração os valores obtidos para os parâmetros de rede calculados a partir do método Rietveld, verificou-se que eles estão muito próximos dos valores calculados inicialmente a partir dos DRX em rotina convencional para essas mesmas amostras (apresentados na Figura 4.25 e na Tabela 4.12), validando assim ambos os métodos na determinação dos parâmetros de rede a partir dos dados de DRX.

As porcentagens de massas obtidas (calculadas), para cada uma das fases (FCO e PMN-0,325PT), quando comparadas com o valor teórico esperado nas duas amostras analisadas, resultaram em uma deficiência da fase FCO de aproximadamente 1% para a composição  $x=0,2$  mol e aproximadamente 2% para  $x=0,5$  mol, o que indica a alta correlação entre o modelo usado no refinamento e os dados experimentais.

Dessa forma, o refinamento pelo método de Rietveld respalda todos os resultados anteriormente discutidos que validam o método de síntese Pechini *in situ* implementado de forma inédita neste trabalho de Tese para a obtenção das fases constituintes do sistema bifásico  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO. Tal método possibilita a obtenção dessas fases sem a presença de fases secundárias em todas as composições analisadas, e garantindo também a estabilidade da fase tipo perovskita no PMN-0,325PT policristalino.

Na Tabela 4.14 e Figura 4.27, são representadas as variações de área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) em função da concentração de ferrita no sistema bifásico particulado  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO com  $0,1 \leq x \leq 0,5$  mol, calcinado a 800 °C por 1 hora em atmosfera de ar.

Tabela 4.14 Valores de área superficial e de tamanho médio de partícula calculados pelo método BET do sistema bifásico (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO em função da concentração de ferrita.

FCO (mol)	Área superficial $S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Diâmetro esférico médio $D_{BET}$ (nm)*	Tamanho de cristalito (nm)** PMN-0,325PT	Tamanho de cristalito (nm)** FCO
0,1	3,2	236,9	48	-----
0,2	3,5	226,7	45	59
0,3	4,4	185,1	46	55
0,4	5,1	167,9	49	55
0,5	5,5	157,0	49	51

\* Calculados segundo a equação 3.1, usando-se o valor da área superficial  $S_{BET}$  e os valores de densidades calculadas a partir das análises de DRX, apresentados na Tabela 4.11\*\*  
Calculado segundo a equação de Scherrer 3.1.

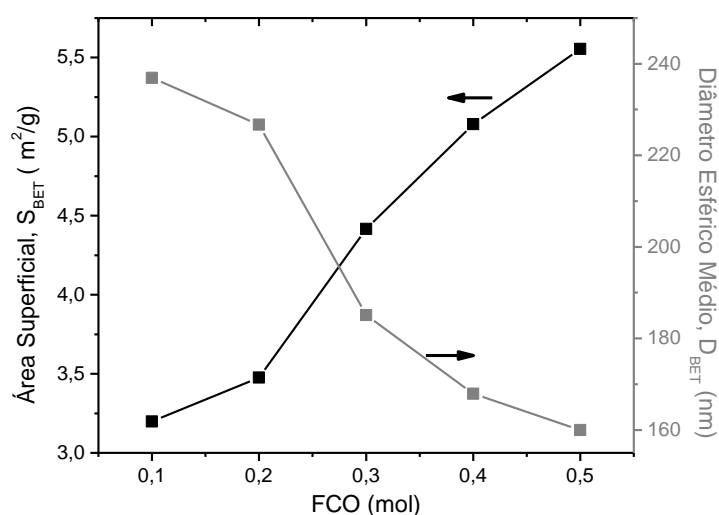


Figura 4.27. Variação de  $S_{BET}$  e  $D_{BET}$  em função da concentração da fase FCO no compósito bifásico (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO,  $0,1 \leq x \leq 0,5$  mol, calcinado a 800 °C por 1 hora em atmosfera de ar.

De forma similar ao sistema com 0,9PZN-0,1PT analisado anteriormente, o sistema bifásico com PMN-0,325PT, como fase constituinte, apresenta um crescimento gradual nos valores de área superficial  $S_{BET}$  com o aumento da concentração de fase ferrita no sistema. Esse resultado pode ser atribuído ao fato de que, com a diminuição progressiva da uma das fases (FCO), a solidificação ou precipitação que precede a cristalização da outra fase

(PMN-0,325PT) em maior proporção leva ao aumento no seu tamanho da partícula. Como consequência, tem-se a diminuição do tamanho médio de partícula com o aumento de ferrita no sistema, como apresentado na Figura 4.27, que sugere um nível intermediário de aglomeração das partículas.

Verificou-se também que, na temperatura final de síntese (800 °C) e na faixa de concentrações de ferrita usada no sistema bifásico, não houve variação no valor estimado de tamanho de cristalito. A estimativa foi feita segundo a equação de Scherrer (equação 3.1), usando-se os picos de difração de maior intensidade de cada uma das fases, correspondentes aos planos (110) e (311) do PMN-0,325PT e da FCO. Esse resultado sugere que não existe nenhuma mudança no mecanismo de crescimento do cristal com o aumento da concentração de ferrita.

Assim, considerando-se 800 °C a temperatura de mais alta cristalinidade pelos resultados da análise de DRX, obtiveram-se tamanhos de cristalitos na faixa de 40 a 50 nm para a fase PMN-0,325PT, e 50 a 60 nm para a fase FCO, sugerindo o caráter nanométrico do sistema bifásico particulado.

A Figura 4.28 apresenta as micrografias em BSE (*back scattering*), obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do sistema bifásico (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO  $0,1 < x < 0,5$  mol, calcinado a 800 °C. De acordo com as imagens de MEV, as regiões escuras presentes em todas as amostras correspondem à fase FCO, e as regiões claras correspondem à fase PMN-0,325PT.

Em todas as composições analisadas, observou-se a presença de grandes aglomerados, com uma distribuição muito homogênea tanto da fase ferrita (região escura) como da fase PMN-0,325PT (região clara), além de um aspecto morfológico de tipo equiaxial.

É evidente que a redução da concentração de ferrita no sistema resulta no crescimento das partículas primárias da fase PMN-0,325PT, tal como era previsto pelos resultados de área superficial  $S_{BET}$  e diâmetro médio  $D_{BET}$  discutidos anteriormente (Tabela 4.14).

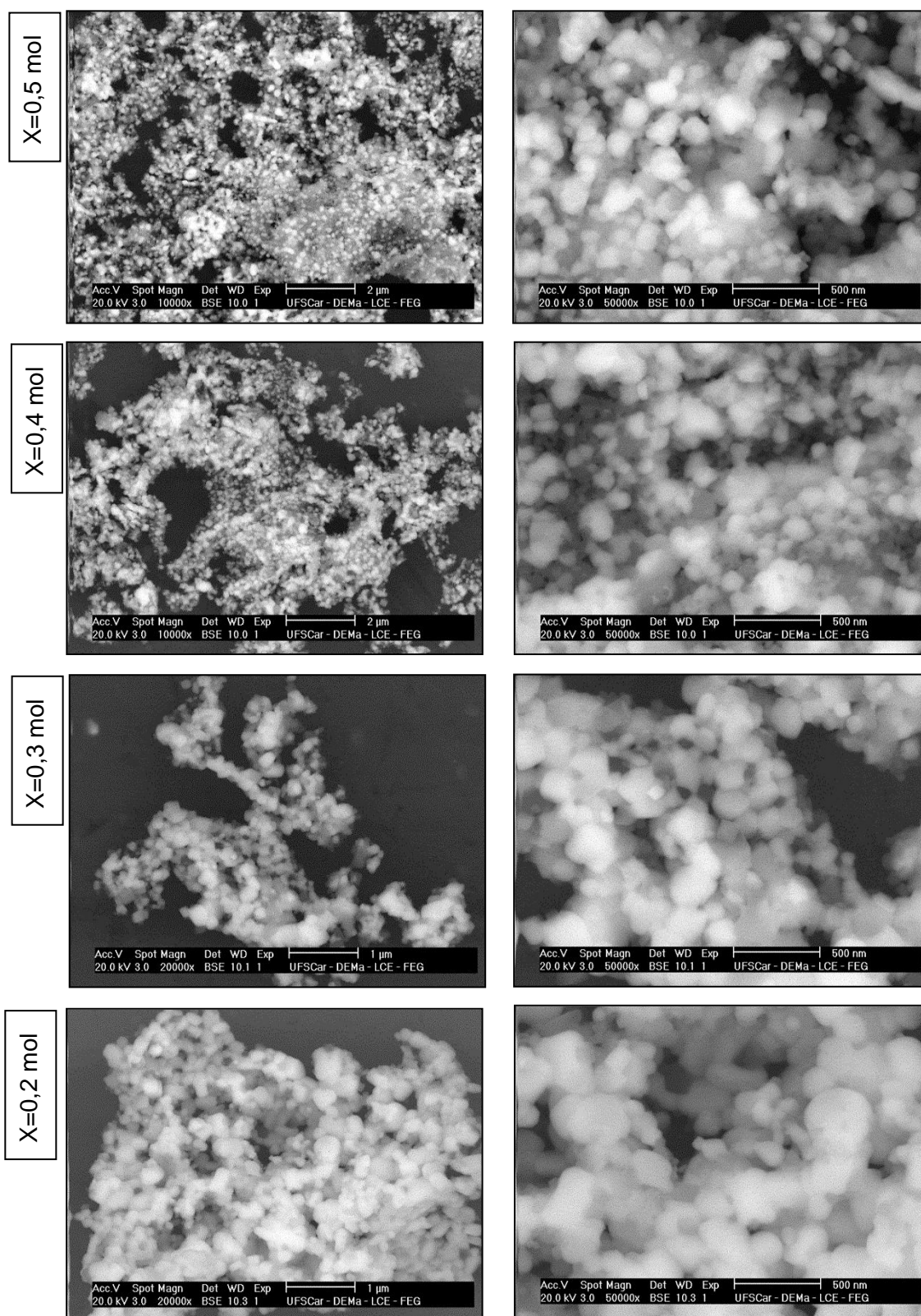
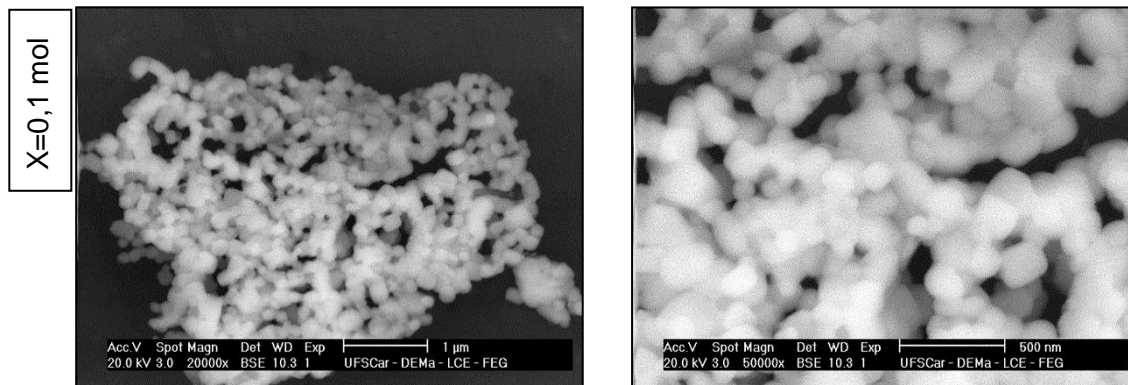


Figura 4.28- Microscopia eletrônica de varredura (modo BSE) dos pós do sistema  $(1-x)$ PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO calcinados a 800 °C.



Continuação (Figura 4.28.)

Verificam-se tamanhos de partícula primária de cada uma das fases constituintes de aproximadamente 50 nm para a fase FCO e aproximadamente 100 nm para a fase PMN-0,325PT nas composições de maior conteúdo de ferrita ( $x=0,4$  mol e  $0,5$  mol), até tamanhos cerca de 100 nm para a fase FCO e de cerca de 200 nm para a fase PMN-0,325PT nas composições com menor conteúdo de ferrita  $x=0,1$  mol.

Em todas as composições analisadas, não foi observada a presença de partículas com distinta morfologia ou com grande diferença no contraste na escala de cinza, sugerindo-se que não há precipitação de MgO pela evaporação de PbO, típico na síntese de PMN-0,325PT, ou outro tipo de fase secundária no sistema pela reação entre as duas fases. Isso corrobora os resultados de análise de DRX sobre a formação e estabilização das fases perovskita e espinélio no sistema bifásico apresentadas anteriormente.

As micrografias por MET no modo varredura (STEM) em campo claro para a amostra  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO com composição  $x=0,5$  mol, podem ser visualizadas na Figura 4.29 .



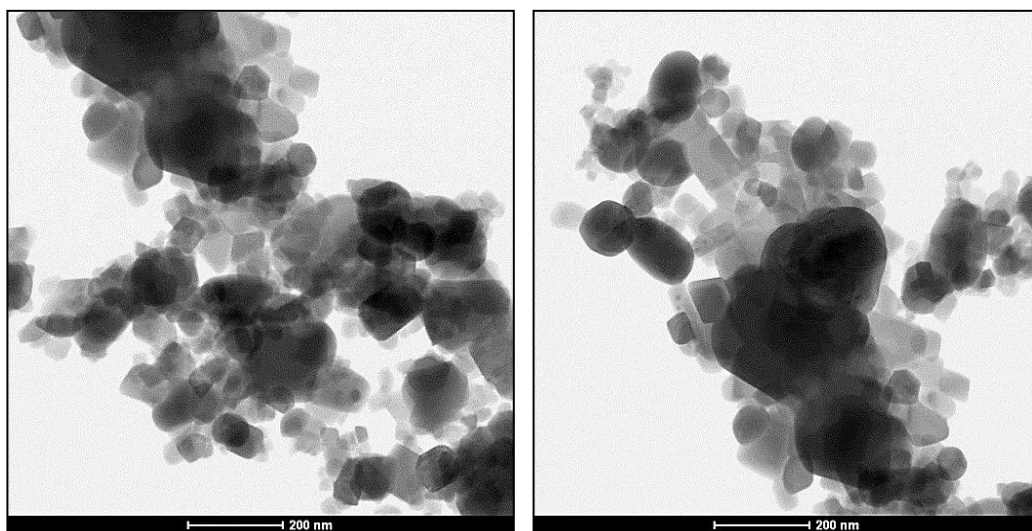


Figura 4.29- Imagens de MET (STEM) do pós-cerâmicos do sistema (0,5) PMN-0,325PT/ (0,5)FCO calcinados a 800 °C por 1 hora.

De forma similar ao sistema 0,9PZN-0,1PT, podem ser observados dois tamanhos de partícula bem diferenciados e homogeneamente distribuídos. Ambos os tipos de partículas se mostram facetados e nota-se o aspecto de aglomerado mole.

Com o objetivo de distinguir a disposição de fases na amostra e determinar a composição elementar das partículas, micrografias de campo escuro de alto ângulo em STEM (HAADF-STEM) são apresentadas na Figura 4.30. Tal como foi explicado na seção anterior, nas imagens HAADF-STEM, as partículas maiores aparecem mais claras, indicando que, na sua composição elementar encontram-se elementos com número atômico ( $Z$ ) maior em comparação com as partículas menores, que se apresentam com menor contraste na imagem (escuras). Assim, considerando-se a composição elementar do composto bifásico (0,5) PMN-0,325PT/ (0,5)FCO, é possível inferir que as partículas maiores são constituídas principalmente por Pb, Nb, Mg e Ti, sugerindo-se que provavelmente correspondam à fase PMN-0,325PT, e as partículas menores são constituídas principalmente de Fe e Co sugerindo que correspondam à fase FCO.

Das distribuições estatísticas do tamanho de partícula para cada uma das fases, considerando-se as imagens HAADF-STEM apresentadas na Figura

4.30 (*inset*), pode-se evidenciar uma distribuição monomodal com uma moderada dispersão nos tamanhos de partícula em cada uma das fases, valores médios de tamanho de partícula de  $40,5 \pm 1,01$  nm para a fase FCO e  $88,5 \pm 2,18$  nm para a fase PMN-0,325PT obtidos mediante o ajuste do histograma usando-se a função Lognormal. Esses valores médios estão de acordo com os de tamanho de cristalito estimados pela equação de Scherrer.

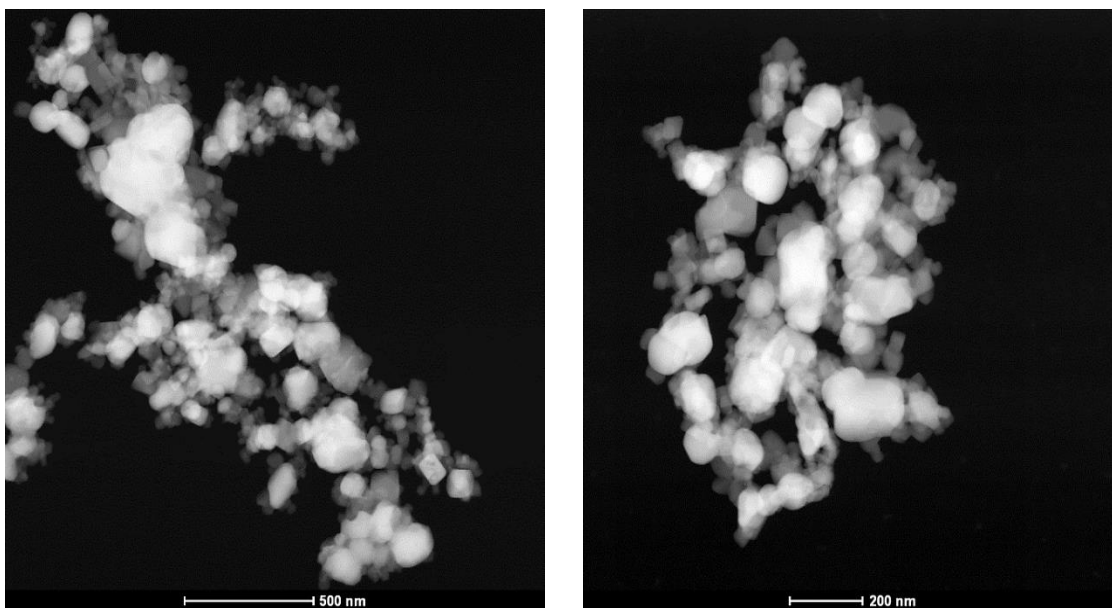


Figura 4.30- Imagens HAADF-STEM dos pós-cerâmicos do sistema 0,5(PMN-0,325PT)/0,5FCO, calcinados a 800 °C. (*Inset*) histogramas de distribuição de tamanho de partícula clara (PMN-0,325PT), escura (FCO).

A Figura 4.31 apresenta o mapeamento elementar realizado sobre a amostra (0,8)PMN-0,325PT/(0,2)FCO, valendo-se do modo varredura STEM em campo escuro. É possível verificar que as concentrações mais elevadas de Pb, Mg, Nb e Ti coincidem com as regiões das partículas maiores e, efetivamente, o Ti encontra-se distribuído sobre essas mesmas regiões. Dessa maneira, é possível afirmar que as maiores partículas correspondem à fase PMN-0,325PT. Por outro lado o Fe e Co alocam-se preferencialmente para onde não há presença de Pb, Nb, Mg e Ti, confirmando-se que as partículas menores correspondem à fase ferrita.

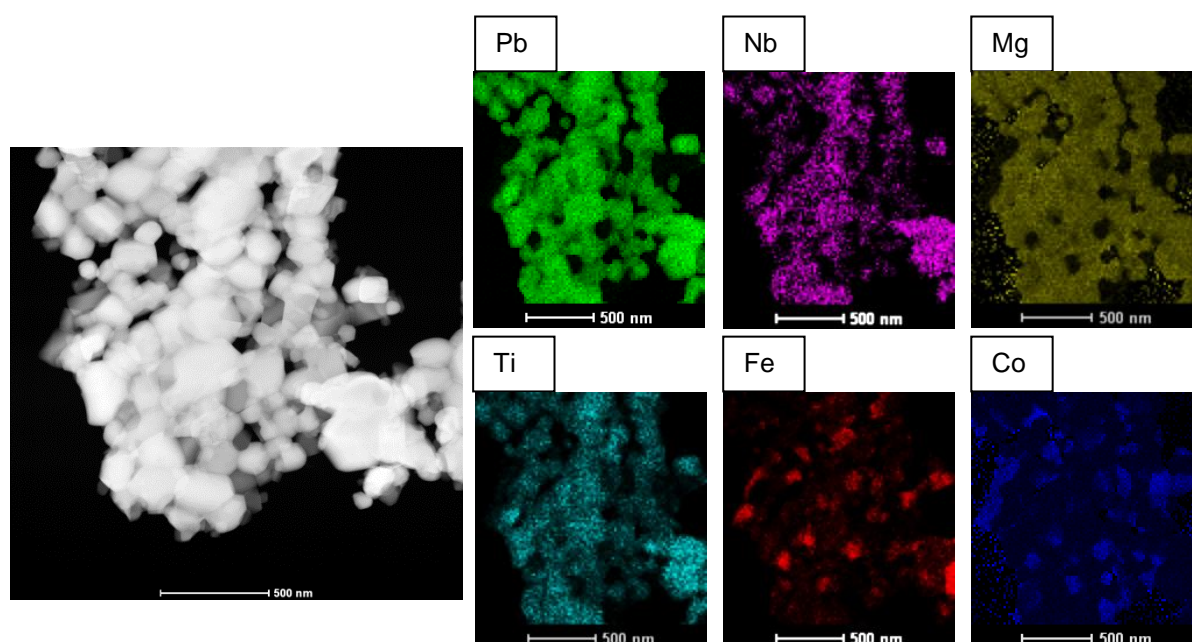


Figura 4.31- Mapeamento elemental dos pós-cerâmicos do (0,8)PMN-PT/(0,2)FCO, calcinados a 800°C. Imagem no modo STEM: acima, da esquerda para direita, o mapeamento do Pb, Nb, Mg; abaixo, os mapeamentos do Ti, Fe e Co.

#### 4.1.5. Conclusões parciais

Foi verificada a alta dificuldade na síntese por Pechini da fase pura 0,9PZN-0,1PT do tipo perovskita no estado policristalino, resultando, após o tratamento térmico de 600 °C, pós com apenas 6,4% de fase perovskita, a qual foi degradada com o aumento da temperatura. Esse resultado está de acordo com a literatura [44-47]. Por outro lado, foi sintetizado satisfatoriamente o sistema PMN-0,325PT puro mediante o método de precursor polimérico, Pechini, sem adição de excessos de PbO ou MgO, uma vez que, pela saturação de nitrogênio criada durante a termólise dos compostos nitrogenados provenientes dos precursores usados, a pressão de vapor desses óxidos (PbO e MgO) é reduzida, impedindo sua sublimação.

Pelos valores de entalpia de formação calculados mediante o método não isotérmico de decomposição dos precursores (Friedman), verificou-se a

grande diferença nas entalpias de formação entre a fase ferrita ( $30 < \Delta H < 50$  kJ/mol) e as fases 0,9PZN-0,1PT e PMN-0,325PT ( $4 < \Delta H < 1$  kJ/mol), o que justifica o fato de a cristalização das duas fases acontecer em uma única etapa de calcinação, partindo-se de um sólido quase amorfo contendo todos os cátions de interesse.

Pela análise de FTIR em função da temperatura, foi verificada a substituição lenta das ligações  $\text{NO}_3^-$  pelas ligações (Pb, Zn, Ng)-O, permitindo um melhor controle na estabilização da fase perovskita no 0,9PZN-0,1PT com o aumento da temperatura.

Das análises de DRX do sistema  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO, observou-se um deslocamento nos ângulos  $2\theta$  na faixa de  $44^\circ - 46^\circ$  correspondente ao plano (200) gerando uma leve contração da célula cristalina, que indica uma possível substituição de alguns íons de  $\text{Zn}^{+2}$  por  $\text{Fe}^{+3}$  pela proximidade dos raios atômicos.

Da análise de EDX, comprovou-se um excesso de íons de  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ti}^{2+}$  relativo à fórmula estequiométrica. Esses íons possivelmente estejam substituindo alguns lugares B', tal como foi verificado por DRX, o que cria uma considerável deficiência de oxigênio devido à não estequiometria das espécies, tornando a fase pirocloro metaestável, favorecendo a estabilização da fase perovskita no 0,9PZN-0,1PT.

No caso do sistema  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO, não foi observada nenhuma mudança nos valores de parâmetro de rede nem de densidade das duas fases com o aumento de fase ferrita no sistema, confirmando a imiscibilidade das duas fases e o sucesso da síntese para todas as composições trabalhadas.

Foi demonstrado, mediante as análises de FTIR e DRX tanto em rotina convencional como passo a passo (Rietveld), a insolubilidade das fases FCO e 0,9PZN-0,1PT, assim como do FCO e PMN-0,325PT em todas as composições sintetizadas nesta Tese, validando o método *in situ* para a obtenção de sistemas bifásicos, assim como a efetividade do método na estabilização em 100% da fase perovskita do 0,9PZN-0,1PT em presença de ferrita nas concentrações acima de 0,2 mol. Embora as composições de 0,05 mol e 0,1

mol de ferrita tenham apresentado uma redução na estabilidade da fase perovskita em 88% e 96% respectivamente, consideram-se esses resultados altamente motivadores, estimado-se que, na literatura, o máximo valor de fase perovskita no PZN-PT reportado é de 77% em estado policristalino. No caso do PMN-0,325PT, foram garantidos 100% de fase perovskita em todas as composições trabalhadas.

Na composição de baixo teor de ferrita  $x=0,05$  mol, observou-se uma redução considerável da fase pirocloro quando a amostra foi tratada em atmosfera de nitrogênio, passando de 88% de fase perovskita estabilizada na calcinação em atmosfera de ar para 98,7% de fase perovskita estabilizada; ao contrário da composição  $x=0,2$  mol também calcinada em atmosfera de nitrogênio, esta apresentou uma redução da fase perovskita em 6,4% (93,6%), quando comparada com sua análoga calcinada em atmosfera de ar (100% de fase perovskita estabilizada), sugerindo que a temperatura de 800 °C escolhida como temperatura final de calcinação valendo-se de uma atmosfera de nitrogênio nas composições acima de  $x=0,2$  mol de ferrita, não foi suficiente para completar a transformação de fase pirocloro para perovskita.

Observou-se uma diminuição da área superficial do sistema bifásico em função do decréscimo do teor de ferrita, resultado corroborado pelas análises de MEV e MET, verificando-se que no sistema  $(1-x)0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FC}$  o tamanho de partícula da fase ferrita está entre 60 e 50 nm (para todas as composições) e no caso da fase  $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}$ , esta apresentou tamanhos de partícula que variam desde 150 nm (para a composição  $x=0,5$  mol), até 1500 nm (para a composição  $x=0,1$  mol). No caso do sistema  $(1-x)\text{PMN}-0,325\text{PT}/(x)\text{FC}$ , foram obtidos tamanhos de partícula entre 100 e 200 nm para a fase PMN-0,325PT. De forma geral, a distribuição das fases em cada um dos sistemas estudados foi muito homogênea quando comparado com a mistura convencional reportada na literatura.

#### **4.2 Sinterização dos sistemas bifásicos: Caracterização estrutural e microestrutural**

A segunda etapa desta Tese consistiu no estudo do processo de densificação das amostras sintetizadas *in situ* pelo método Pechini, correspondentes aos sistemas bifásicos  $(1-x)0,9\text{PbZn-}0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$  e  $(1-x)\text{PbMnO-}0,325\text{PT}/(x)\text{FCO}$  com  $0,2 \leq x \leq 0,5$  mol analisados na seção anterior. Para tal fim, foi inicialmente avaliado o método de sinterização convencional seguido de métodos não convencionais como micro-ondas e *spark plasma*, com o objetivo de atingir um nível elevado de densificação, preservando-se a integridade das fases constituintes nos respectivos sistemas trabalhados. Os resultados relativos a essa etapa serão apresentados a seguir.

#### **4.2.1. Sinterização convencional dos sistemas 0,9PZN-0,1PT/ FCO e PMN-0,325PT/ FCO em função da concentração de ferrita**

As condições de produção e compactação foram mantidas constantes para todas as amostras estudadas, de tal forma a minimizar variações nos resultados obtidos.

Primeiramente, foram realizados ensaios dilatométricos por aquecimento convencional nas amostras compactadas “a verde”, partindo-se dos pós sintetizados de  $(1-x)0,9\text{PZN-}0,1/(x)\text{FCO}$  e  $(1-x)\text{PMN-}0,325\text{PT}/(x)\text{FCO}$  nas diferentes concentrações de ferrita  $0,2 \leq x \leq 0,5$  mol (concentrações nas quais foi possível garantir a estabilização de 100% da fase perovskita no 0,9PZN-0,1PT), a fim de se determinar os estágios de sinterização e os respectivos mecanismos atuantes.

A Figura 4.32 apresenta as curvas características da retração linear ( $Y=\Delta L/L_0$ ) obtidas em função da temperatura de sinterização dos compósitos  $(1-x)0,9\text{PZN-}0,1/(x)\text{FCO}$  e  $(1-x)\text{PMN-}0,325\text{PT}/(x)\text{FCO}$  para todas as composições de ferrita.

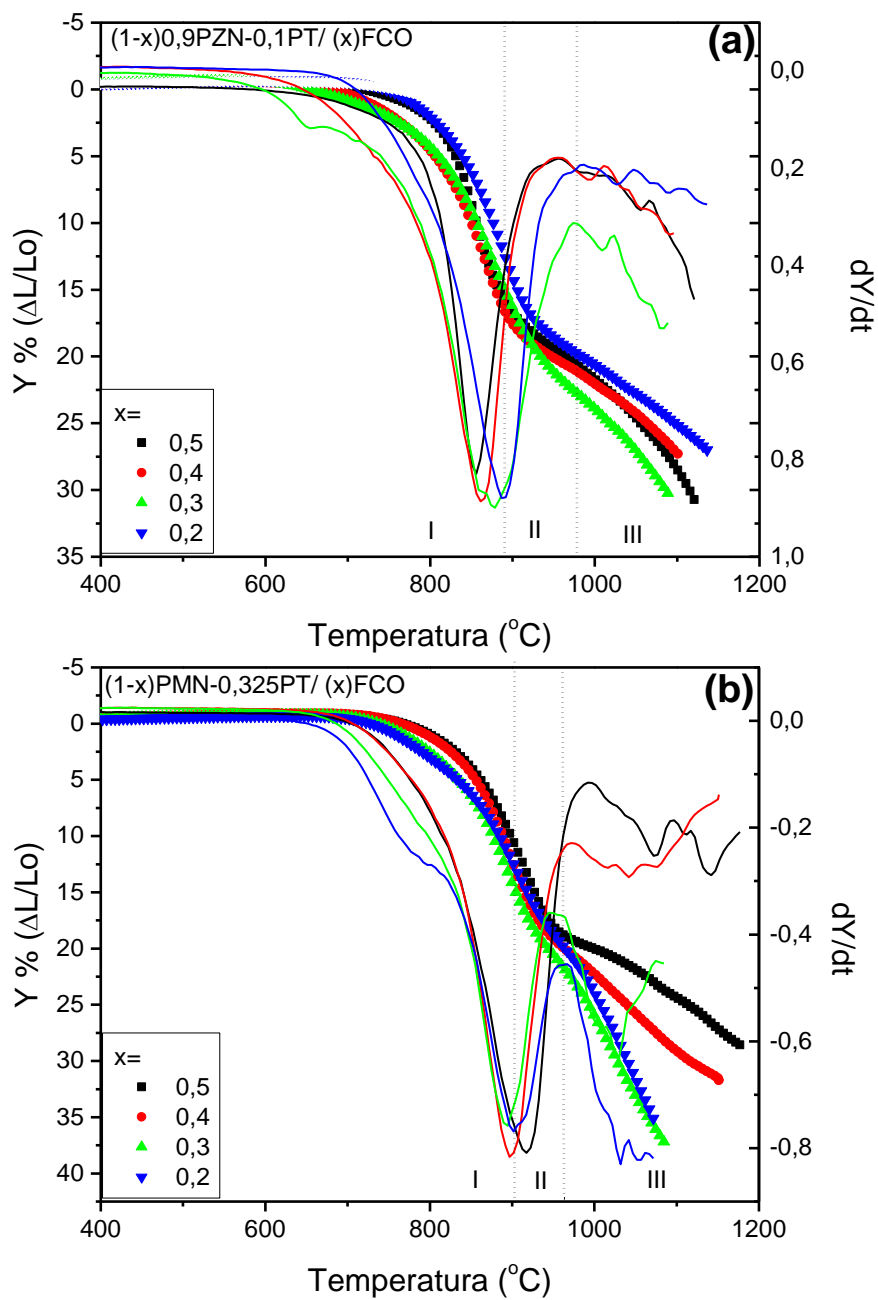


Figura 4.32- Curvas de retração linear (símbolos) e taxa de retração (linha sólida) em função da temperatura do  $(1-x)0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$  (a) e  $(1-x)\text{PMN}-0,325\text{PT}/(x)\text{FCO}$  (b) com  $0,2 \leq x \leq 0,5$  mol.

Nessas curvas, para os dois sistemas bifásicos avaliados, observa-se um aumento suave no módulo da retração linear, indicando um processo homogêneo de retração sem etapas de expansão por liberação abrupta de

gases e sem contrações subidas, que seriam indicativas de quebra de aglomerados.

É possível observar que, com o aumento de fase ferrita no compósito  $(1-x)0,9\text{PZN}-0,1/(x)\text{FCO}$ , ocorre uma retração maior na amostra, que vai de 27% para a composição  $x=0,1$  mol até 31% para a composição  $x=0,5$  mol, como era esperado, levando-se em conta que o tamanho de partícula reduziu consideravelmente com o aumento do teor de ferrita nesse sistema, tal como foi observado nos resultados apresentados na seção 4.1.2.

Por outro lado, o compósito  $(1-x) \text{PMN}-0,325\text{PT}/ (x)\text{FCO}$  apresentou retrações maiores para as composições com menor porcentagem de ferrita, indicando um melhor empacotamento das partículas, tal como apresentado na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 Principais dados obtidos por dilatometria convencional para as amostras dos compósitos  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/ (x)\text{FCO}$  e  $(1-x) \text{PMN}-0,325\text{PT}/ (x)\text{FCO}$  com  $0,2 \leq x \leq 0,5$  mol.

$x$	Faixa de temperatura estágio inicial (C)*	Temperatura de taxa de retração máxima (°C)	Temperatura estágio final (°C)	Retração linear a taxa de retração máxima (%)	Retração linear total (%)	Energia de ativação (kJ/mol)**
<b>(1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO</b>						
<b>0,2</b>	822-872	887	981	11,7	27	142,8
<b>0,3</b>	806-851	879	973	13,2	27	157,9
<b>0,4</b>	801-849	866	956	12,7	30	232,5
<b>0,5</b>	764-841	856	955	9,8	31	267,1
<b>(1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO</b>						
<b>0,2</b>	827-887	901	962	12,5	35	135,6
<b>0,3</b>	830-875	895	954	13,2	37	142,5
<b>0,4</b>	832-877	897	970	11,6	31	192,5
<b>0,5</b>	837-887	915	962	13,2	28	220,3

\*Intervalo de temperatura utilizada no modelo Woolfrey e Bannister usando a equação 4.3.

\*\* Cálculo de energia de ativação usando a equação 4.4.

De acordo com a taxa de retração linear ( $Y=\Delta L/L_0$ ) em relação ao tempo, apresentada na mesma Figura 4.32 em linha sólida para os dois sistemas, observou-se que, para o compósito  $(1-x)0,9\text{PZN}-0,1/(x)\text{FCO}$ , a



máxima taxa de retração linear ocorre a 886 °C para a composição  $x=0,2$  mol e diminui gradualmente até 856 °C na composição  $x=0,5$  mol. Vale ressaltar que a diminuição da temperatura de máxima taxa de retração linear está associada diretamente à área superficial do pó, de modo que, quanto maior a área superficial maior a força motriz para que ocorra a densificação [160]. Isso justifica a diminuição gradual da temperatura de máxima retração com o aumento da fase ferrita para o caso do compósito  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1/(x)\text{FCO}$ , tal como pode ser observado na Figura 4.33.

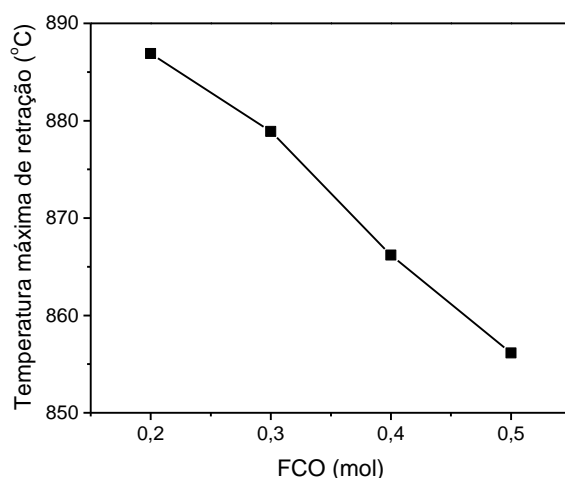


Figura 4.33- Temperatura de máxima taxa de retração linear em função da concentração de ferrita do  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$  com  $0,2 < x < 0,5$  mol.

No entanto, para o compósito  $(1-x) \text{PMN}-0,325\text{PT}/(x)\text{FCO}$ , as temperaturas de máxima taxa de retração nas diferentes composições de ferrita estão muito próximas, na faixa de 895 °C e 915 °C. Tais resultados não seguem nenhum padrão como o caso do compósito  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$ , provavelmente devido aos tamanhos de partícula da fase  $\text{PMN}-0,325\text{PT}$ , que, embora aumentem com a diminuição da ferrita, a diferença não é tão evidente como é o caso do sistema com  $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}$ , tal como foi observado nas micrografias de MEV (Figura 4.13 e Figura 4.28) de cada um dos sistemas discutidos anteriormente.

A determinação da temperatura em que ocorre a máxima taxa de retração linear é importante para se estabelecer o estágio inicial de

sinterização, pois, de acordo como trabalho de Lange [161] para temperaturas abaixo da temperatura de máxima taxa de retração linear, a cinética de sinterização é dominada por mecanismos densificantes e, acima dessa temperatura, prevalecem os mecanismos não densificantes, tais como crescimento de grão. Assim, com base na máxima taxa de retração linear em relação ao tempo para cada compósito estudado, verificou-se que, no compósito  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$ , o estágio inicial se estende até 11,7% de retração linear para a composição  $x=0,2$  mol, passando por um máximo de 13,2% para a composição  $x=0,3$  mol e finalmente até 9,8% para  $x=0,5$  mol, levando-se em consideração que a composição  $x=0,5$  mol atinge a máxima taxa de retração em menor temperatura quando comparada com as outras composições.

Por outro lado, para o compósito  $(1-x) \text{PMN}-0,325\text{PT}/(x)\text{FCO}$  o estágio inicial se estende até 12,5% para a composição  $x=0,2$  mol, passando por um máximo de 13,2% para as composições  $x=0,3$  mol de forma similar à do sistema com  $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}$ , e finalmente até 11,6% para  $x=0,4$  mol. É importante ressaltar que os valores das retrações estão próximos entre si para todas as composições avaliadas do sistema com  $\text{PMN}-0,325\text{PT}$ , valores que destacam o fato de que a diferença de tamanho de partícula do  $\text{PMN}-0,325\text{PT}$  com a diminuição da concentração de ferrita não é tão grande quando comparada com o sistema com  $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}$ , tal como é apresentado na Tabela 4.15. A determinação do início do estágio inicial foi realizada com base no gráfico de  $\text{Ln}(dY/dt)$  em função de  $Y$ , como apresentado na Figura 4.34, onde é possível observar que, para todas as composições analisadas do compósito  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$ , a região linear inicia-se em torno de 2% de retração linear. Esse resultado é diferente do compósito  $(1-x) \text{PMN}-0,325\text{PT}/(x)\text{FCO}$ , onde a região linear inicia antecipadamente, em torno de 1%. Dessa forma, o estágio inicial para as composições com  $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}$  situa-se entre 2% e 10% de retração linear e para as composições com  $\text{PMN}-0,325\text{PT}$  situa-se entre 1% e 10%. Assim, os dados a serem utilizados na aplicação dos modelos analíticos a seguir serão os compreendidos nesses intervalos para cada compósito.

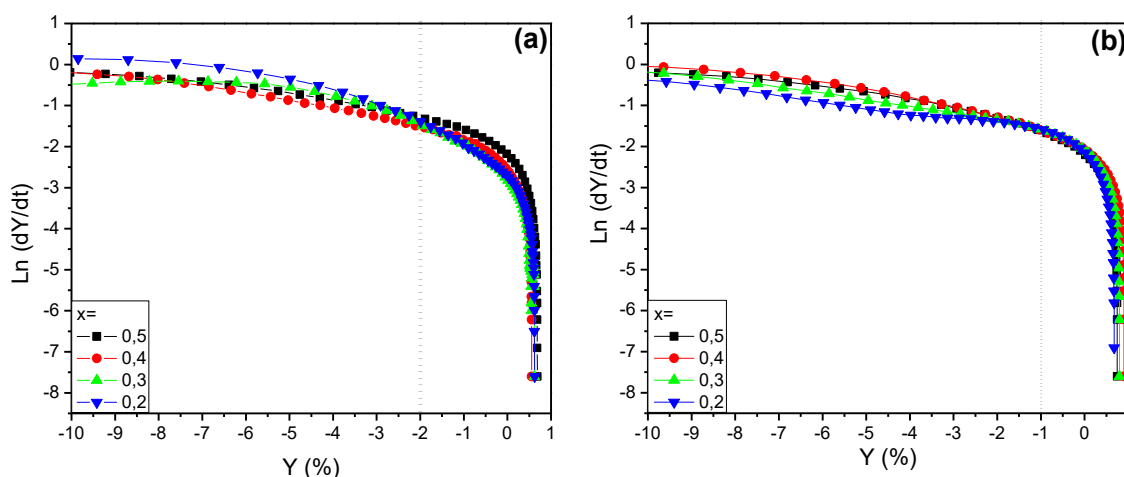


Figura 4.34- Gráfico de  $\text{Ln}(dY/dt)$  em função da retração linear  $Y$  (%) dos sistemas  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO (a) e  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO (b) com  $0,2 < x < 0,5$  mol.

Dessa forma foram definidos os estágios de sinterização: estágios pré-inicial e inicial de sinterização marcados como região I na figura 4.32, os quais correspondem ao rearranjo das partículas e formação dos pescoços através dos mecanismos de transporte superficiais, com uma retração linear não excedendo 10% para todas as composições analisadas. Assim, conforme a Figura 4.32(a), no compósito  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO a região I corresponde a temperaturas inferiores a 872 °C para todas as composições analisadas, onde predominam mecanismos de difusão superficial e evaporação-condensação em menor escala. Nota-se que a temperatura onde começa o estágio inicial de sinterização diminui com o aumento da concentração de ferrita, como era de se esperar pelo decréscimo do tamanho de partícula do compósito 0,9PZN-0,1PT e pela homogeneidade relativa ao tamanho das partículas das duas fases conforme aumenta o teor de ferrita, indicando um melhor empacotamento das partículas, tal como foi verificado pela diminuição da temperatura de máxima retração linear mostrada na Figura 4.33. No caso do compósito  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO, Figura 4.32(b), a região I corresponde a temperaturas inferiores de 887 °C em todas as composições de ferrita analisadas.

Segundo a literatura, o mecanismo de difusão por contorno de grão predomina perante os demais mecanismos no segundo estágio de sinterização, devido à sua energia de ativação intermediária, enquanto que difusões volumétricas e superficiais cooperam com o fluxo de massa e alisamento da superfície das partículas. Esse estágio corresponde ao intervalo de temperatura demarcado como região II na Figura 4.32, em que se nota maior retração linear e, conseqüentemente, maiores, correspondendo a temperaturas em torno, da máxima taxa de retração linear do material. Dessa forma, o estágio intermediário de sinterização encontrase entre 856 °C e 887 °C para o compósito (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO e entre 895 °C e 915 °C para o compósito (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO.

O estágio final de sinterização (região III), que, segundo a literatura, corresponde a um crescimento excessivo de grãos, é observado para temperaturas acima de 950 °C para ambos os compósitos, nas diferentes composições de ferrita estudadas.

Diante desses resultados, é possível determinar os valores de energia de ativação para o estágio inicial de sinterização, fazendo uso do modelo simples de Woolfrey e Bannister. Esse modelo fornece a equação 4.3, adaptada do modelo de Coble, para o estágio inicial de sinterização não-isotérmica.

$$T^2 \frac{dY}{dT} = \frac{Q}{(n+1)R} Y \quad (4.3)$$

com  $T^2 \frac{dY}{dT}$ , que representa a taxa de retração linear em função da temperatura  $T$ ;  $Q$  é a energia de ativação;  $R$  a constante universal dos gases; e  $n$  está associada ao mecanismo dominante de sinterização no estágio inicial, que pode assumir valor de 0 para fluxo viscoso, 1 para difusão através da estrutura cristalina e 2, quando a difusão é através do contorno de grão.

De acordo com essa equação, o gráfico de  $T^2 \frac{dY}{dT}$  vs  $Y\%$  será uma reta no intervalo de temperaturas correspondente ao estágio inicial de sinterização com coeficiente angular  $Q/(n+1)R$ . Para a determinação da energia de ativação no estágio inicial, pode-se utilizar a equação de Bacmann-Cizeron (equação 4.4):

$$Q = \frac{R T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{Y_1}{Y_2} \quad (4.4)$$

No Apêndice A, estão representados os gráficos de  $T^2 dY/dT$  em função de  $Y\%$  para cada composição usando-se a equação 4.3. Nesses gráficos, os pontos que se ajustaram a uma reta foram identificados e usados para o cálculo da energia de ativação, através da equação (4.4). Tais pontos correspondem aos valores de retração linear da faixa de temperatura do estágio inicial, registrada na Tabela 4.15.

Assim, os valores calculados de energia de ativação  $Q$ , segundo o modelo de Woolfrey e Bannister são apresentados na Tabela 4.15 para os compósitos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO e (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO com  $0,2 < x < 0,5$  mol. Observa-se, para ambos os sistemas bifásicos, que a energia de ativação para o estágio inicial de sinterização é alta (Tabela 4.15) e aumenta progressivamente com o aumento da fase ferrita. Isso indica alta dificuldade de formação de pescoços e densificação do material, principalmente para composições com alto conteúdo de ferrita no compósito com 0,9PZN-0,1PT, embora nesse sistema a composição  $x=0,5$  mol seja a que apresenta menor tamanho de partícula, o que reduz as temperaturas de início de cada estágio de sinterização. Essa composição é a que apresenta maior dificuldade de densificação, provavelmente devido às diferenças na cinética de densificação da cada uma das fases constituintes.

Com base nos estágios de sinterização acima determinados pela técnica de dilatométrica, vários testes de sinterização convencional foram realizados em temperaturas que variaram de 800 °C a 1000 °C para todas as composições dos sistemas bifásicos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO e (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO. As sinterizações visaram a obtenção de amostras com alta densidade, mantendo a integridade das fases. Fixou-se a taxa de aquecimento em 5 °C/min e patamar de 3 horas, com controle de atmosfera rica em chumbo, tal como descrito no capítulo de materiais e métodos.

A Figura 4.35 apresenta os resultados de densidade aparente em função da temperatura de sinterização dos compósitos  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO (a) e  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO.

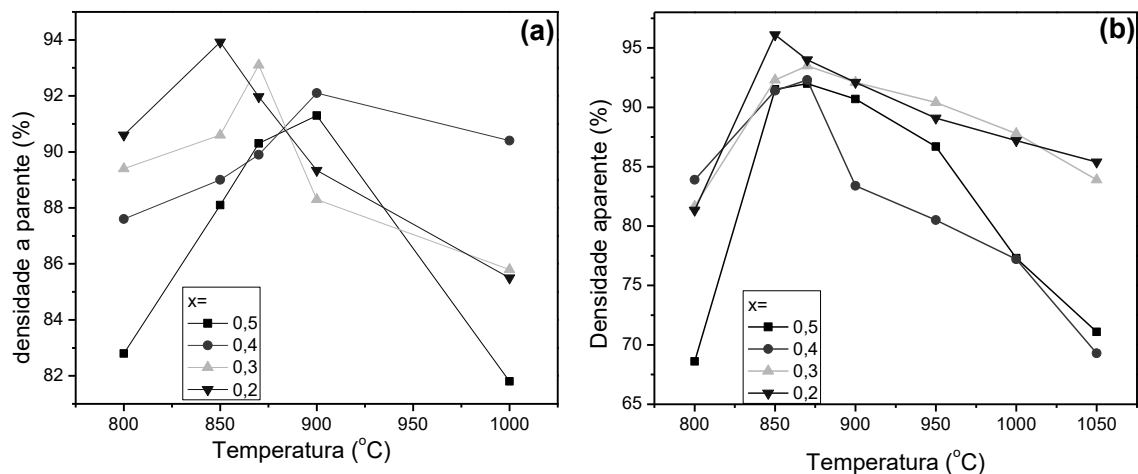


Figura 4.35- Curva de densificação em função da temperatura das composições  $0,2 < x < 0,5$  mol de ferrita dos sistemas  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO (a) e  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO (b) sinterizadas convencionalmente.

Observa-se que todas as amostras atingem uma máxima densidade, porém, com o aumento da fase ferrita, o valor de densidade máxima atingida em sinterização convencional diminui em ambos os compósitos, não superando os 92% no caso da composição  $x=0,5$  mol. Entretanto, as composições  $x=0,2$  e  $0,3$  mol atingiram densidades de 94 e 93%, respectivamente, no compósito com 0,9PZN-0,1PT, tal como apresentado na Tabela 4.16. Por outro lado, no sistema com PMN-0,325PT, a composição  $x=0,2$  mol atingiu uma densidade aparente máxima de 96%, a qual decresce gradualmente até 92% para a composição  $x=0,5$  mol. De modo geral, é evidente que as composições de baixo teor de ferrita no sistema  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO atingiram maiores valores de densidade aparente em comparação ao sistema  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO, resultado que está diretamente relacionado com o valor das energias de ativação calculadas acima e apresentadas na Tabela 4.15, as quais são menores para o caso do sistema com PMN-0,325PT.

Tabela 4.16 Temperatura onde foi atingida a máxima densidade aparente dos diferentes compósitos, usando-se forno convencional e tamanho médio de grão das fases constituintes para cada uma das amostras trabalhadas.

x	Temperatura de sinterização (°C)	Densidade relativa (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade aparente (%)*	Tamanho de grão FCO (μm)**	Tamanho de grão perovskita (μm)**
<b>(1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO</b>					
<b>0,2</b>	850	7,4	94	0,58 ± 0,3	1,35 ± 0,2
<b>0,3</b>	870	7,1	93	0,65 ± 0,2	1,50 ± 0,1
<b>0,4</b>	900	6,7	92	1,02 ± 0,3	2,01 ± 0,2
<b>0,5</b>	900	6,3	91	1,56 ± 0,2	2,12 ± 0,2
<b>(1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO</b>					
<b>0,2</b>	850	7,3	96	0,34 ± 0,5	0,40 ± 0,2
<b>0,3</b>	870	6,9	93,5	0,55 ± 0,4	0,45 ± 0,2
<b>0,4</b>	870	6,5	92	0,81 ± 0,6	0,53 ± 0,2
<b>0,5</b>	870	6,3	92	2,0 ± 0,2	0,76 ± 0,1

\*Estimada usando os valores de densidade calculada por DRX das Tabelas 4.4 e 4.12.

\*\* Valores obtidos mediante o ajuste do histograma usando-se a função Lognormal, mostrado no Apêndice B.

A queda da densidade observada com o aumento da temperatura em todas as composições dos dois sistemas estudados ocorre devido à volatilização e perda de PbO no material, que, no caso do compósito (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO, leva à total desestabilização da fase perovskita, formando a fase pirocloro, embora a fase perovskita tenha sido estabilizada com a presença de ferrita durante a etapa de síntese, tal como foi discutido na seção anterior, qualquer mudança significativa de temperatura afeta a estabilidade do sistema, resultado apresentado no Apêndice C. Após a obtenção das amostras pelo método de sinterização convencional, nas temperaturas onde foram atingidos os máximos valores de densidade aparente, realizou-se uma análise por difração de raios X (DRX) na superfície das peças com um desbaste na peça de 500 μm (que possibilita atingir a região central da peça de 1mm de espessura) para verificar se houve alguma mudança estrutural decorrente do processo de sinterização. A Figura 4.36 apresenta os padrões de difração dos compósitos cerâmicos particulados correspondentes aos sistemas (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO e (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO sinterizados em forno convencional.

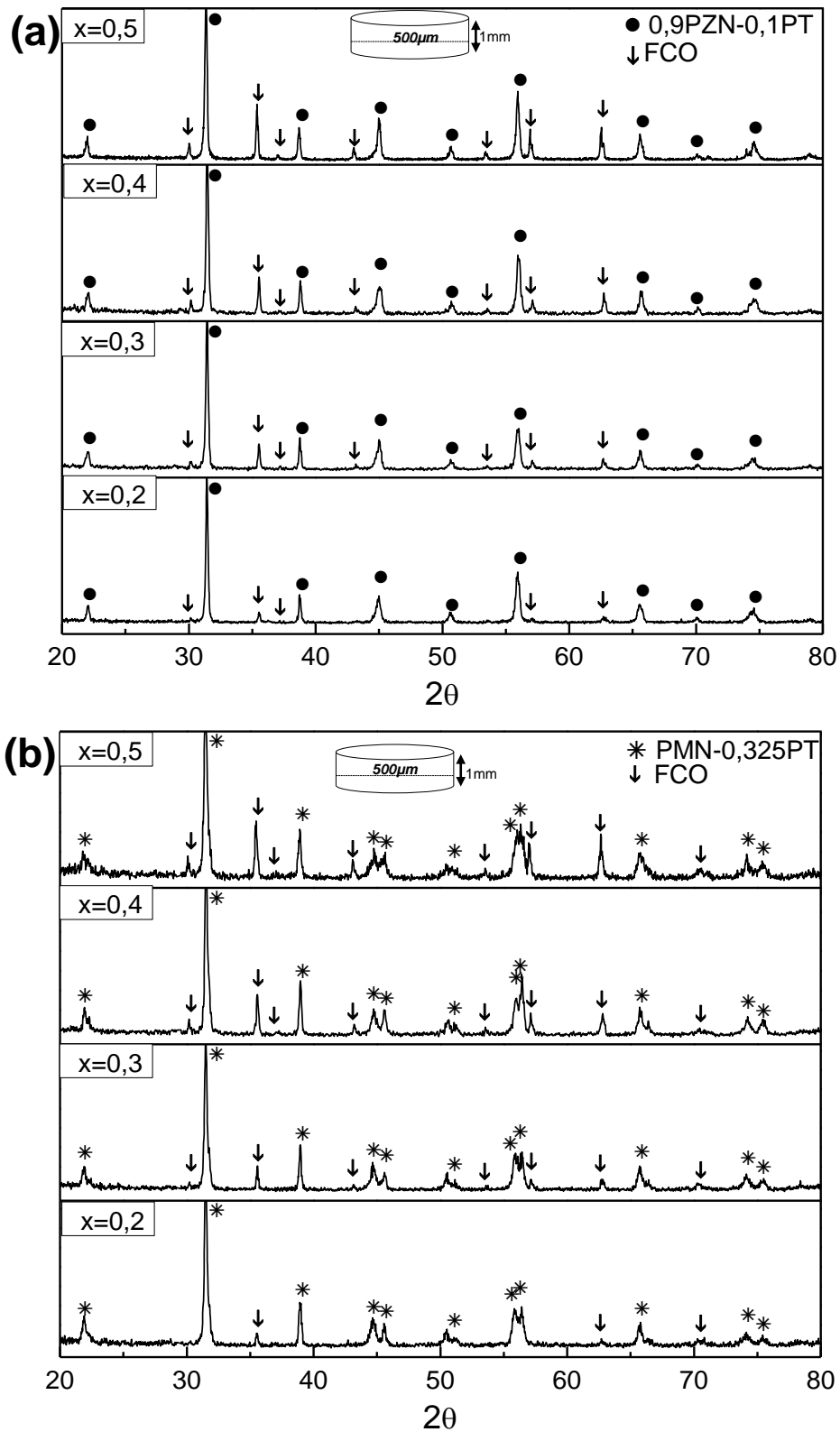


Figura 4.36- Difratoigramas de raios X dos compósitos cerâmicos  $(1-x)$   $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$  (a) e  $(1-x)$   $\text{PMN}-0,325\text{PT}/(x)\text{FCO}$  (b) sinterizadas convencionalmente.



Observou-se em todas as amostras cerâmicas preparadas a partir dos pós com 0,9PZN-0,1PT e com PMN-0,325PT, nas diferentes composições de ferrita, perfis de difração de raios X similares aos obtidos para cada um dos sistemas bifásicos após o tratamento térmico da resina pré-calcinada, rerepresentados nas Figuras 4.8 e 4.25, respectivamente, nas seções 4.1.2.2 e 4.1.4.2. Com a presença de somente as fases constituintes de cada compósito, a fase perovskita 0,9PZN-0,1PT (comparação a partir da ficha padrão do JCPDS 22-663, com simetria cúbica, grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ ), a fase perovskita do PMN-0,325PT (segundo a ficha cristalográfica JCPDS 88-1855, simetria tetragonal, grupo espacial  $P4mm$ ), e da fase espinélio  $Fe_2CoO_4$  (JCPDS 22-1086, simetria cúbica, grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ ).

Em ambos os sistemas compósitos não se teve indício de formação de fase pirocloro por evaporação de PbO ou presença de fases secundárias decorrentes da interdifusão das fases constituintes.

Entretanto, observa-se o aumento da separação entre os picos localizados em  $2\theta$  de  $\sim 45^\circ$ , relativos às famílias de planos  $\{200\}$  no compósito com PMN-0,325PT, Figura 4.36(b). Esse fato está relacionado com o aumento de tamanho de grão que permite uma melhor definição dos picos de difração da simetria tetragonal, mas não é observado nenhum deslocamento dos picos centrados em  $2\theta=44,8^\circ$  (200) e  $45,5^\circ$  (002) em comparação com os resultados de DRX do sistema em pó (Figura 4.25).

Contudo, não há evidências de alteração da concentração da fase FCO quando se analisa a intensidade relativa dos picos nos perfis de DRX dos dois compósitos cerâmicos estudados neste trabalho.

Para a observação no microscópio eletrônico de varredura, as amostras foram fraturadas e tiveram suas superfícies convenientemente polidas. Diversas microrregiões foram observadas e fotografadas, de modo que as micrografias a seguir são representativas da microestrutura de todas as composições estudadas.

Nas Figuras 4.37 e 4.38, são apresentadas as micrografias (no modo de observação de elétrons retroespalhados, ou BSE) para os compósitos de (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO nas diferentes composições, sinterizados nas

temperaturas de 850 °C, 870 °C e 900 °C por 3 horas, com controle de atmosfera de PbO. Nas Figuras, são apresentados dois aumentos diferentes: um de baixo aumento (1000x) para ter uma visão mais ampla tanto da distribuição de porosidade como a distribuição da fase FCO na amostra, e um de relativo alto aumento (5000x) para verificar a presença de fases secundárias decorrentes do processo de sinterização, além de verificar a possível interdifusão das fases na interface dos grãos de fase diferente.

Observa-se que, com o aumento da concentração da fase ferrita, o aumento de porosidade é evidente, tal como era de se esperar pelos valores de densidade obtidos, apresentados nas curvas da Figura 4.36 (a) e registrados na Tabela 4.16.

As distribuições de tamanho médio de grão de cada uma das fases constituintes (0,9PZN-0,1PT, PMN-0,325PT e FC) dos compósitos estudados nas diferentes composições e sinterizados convencionalmente, são apresentadas na Tabela 4.16 e no Apêndice B (ajuste do histograma usando-se a função *LogNormal*).

Assim, os tamanhos de grão tanto da fase ferrita como da fase 0,9PZN-0,1PT aumentam com o aumento da concentração de ferrita, tal como apresentado na Tabela 4.16, indo de  $0,58 \pm 0,3 \mu\text{m}$  para  $1,56 \pm 0,2 \mu\text{m}$  nas composições  $x = 0,2 \text{ mol}$  para  $x = 0,5 \text{ mol}$  de fase ferrita; e no caso da fase 0,9PZN-0,1PT, os tamanhos de grão vão de  $1,35 \pm 0,2 \mu\text{m}$  para  $2,12 \pm 0,2 \mu\text{m}$  também de menor para maior concentração de ferrita. Esse resultado pode ser associado provavelmente ao aumento progressivo da área superficial com o aumento do teor de ferrita no sistema, tal como foi discutido na seção anterior, já que, quanto menor o tamanho do particulado do material inicial, maior a probabilidade de atuação/predominância do mecanismo de difusão superficial, resultando em um maior fluxo de massa nos contornos de grãos e, conseqüentemente, crescimento de grão.

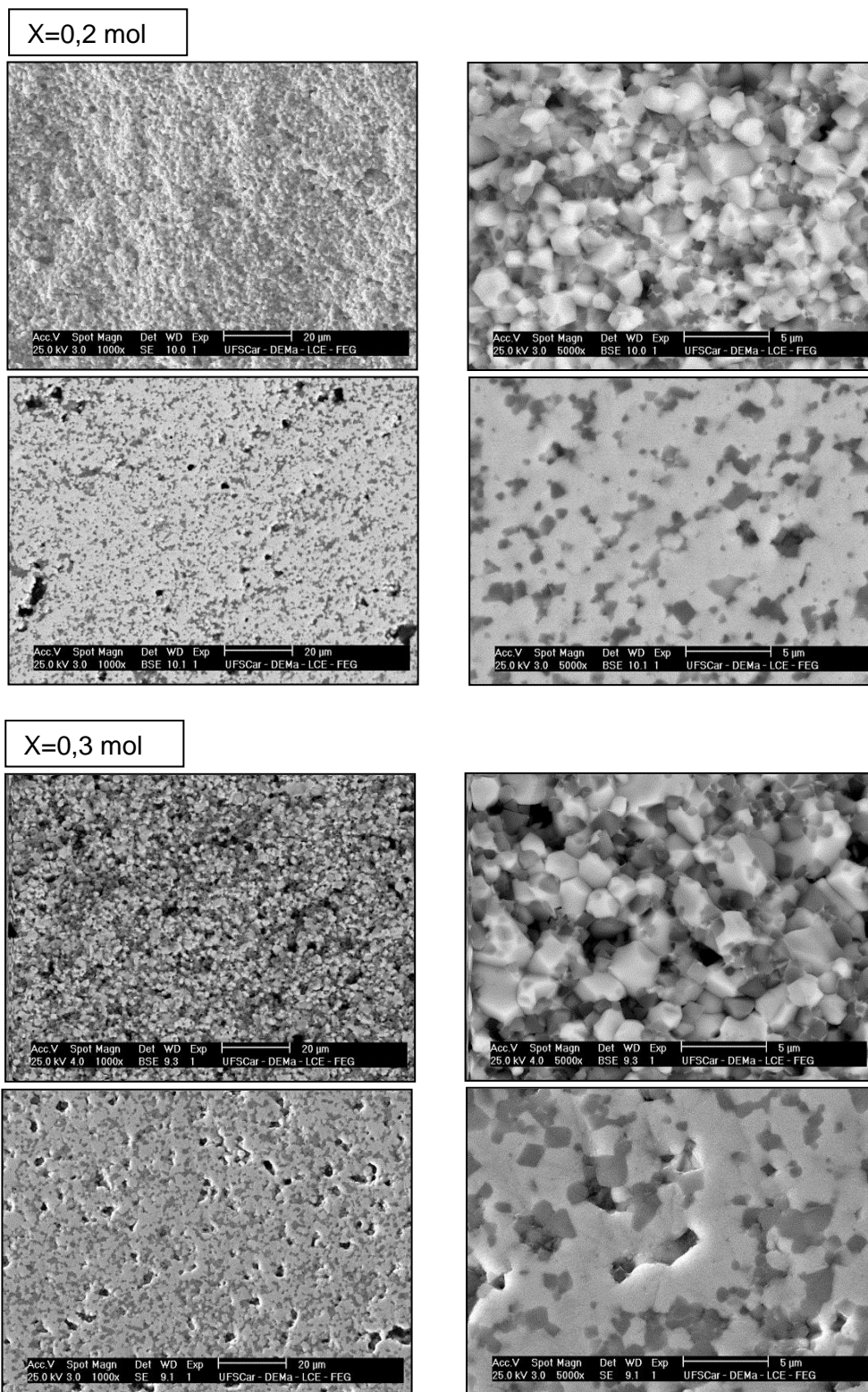


Figura 4.37- Micrografias BSE por MEV da superfície fraturada (superior) e superfície polida (inferior) do compósito cerâmico  $(1-x)0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$  com  $x=0,2$  mol (acima) e  $x=0,3$  mol (abaixo), sinterizado a  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, por 3 h em forno convencional. Região clara:  $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}$ , região escura FCO.

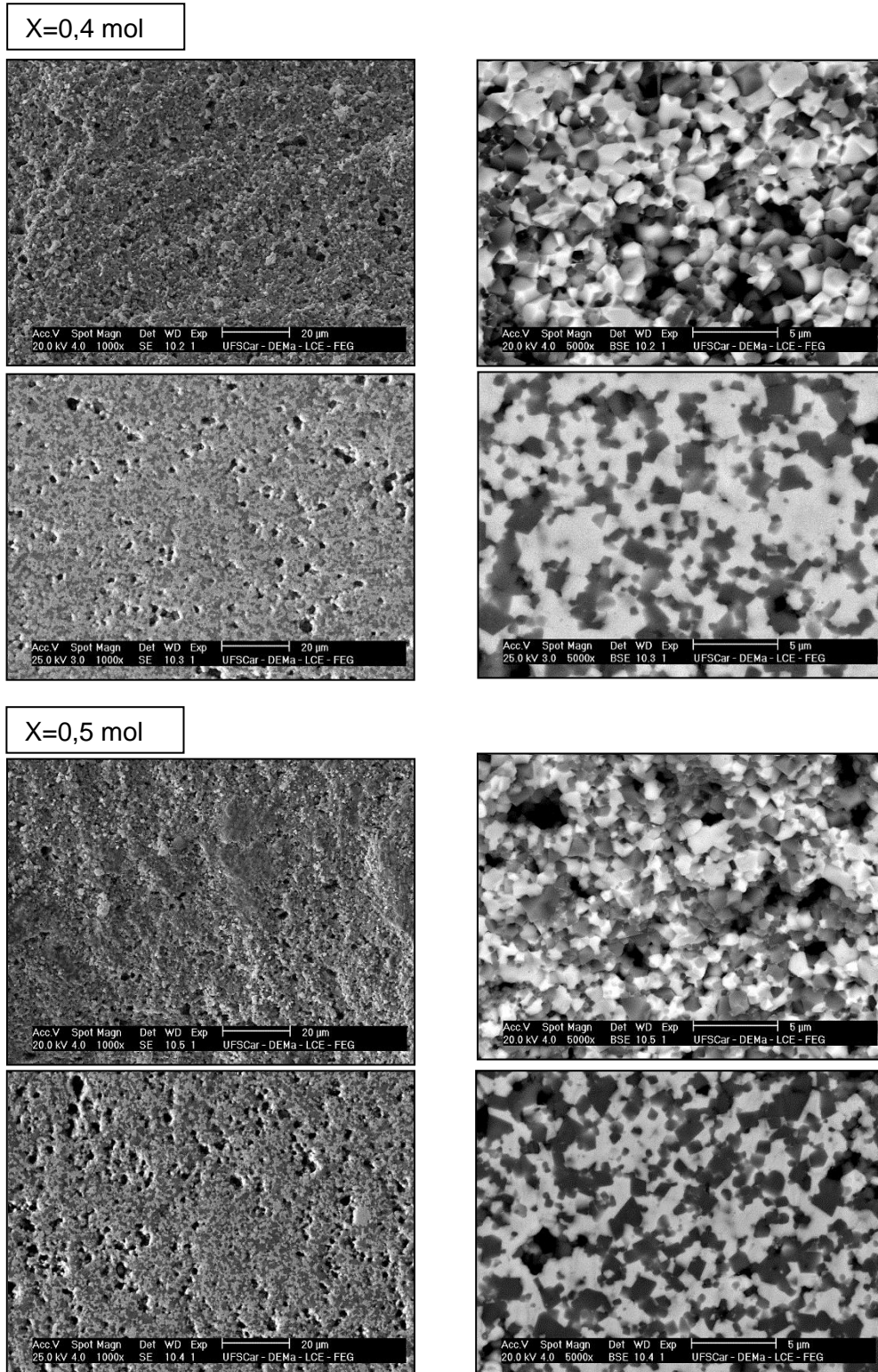


Figura 4.38- Micrografias BSE por MEV da superfície fraturada (superior) e superfície polida (inferior) do compósito cerâmico  $(1-x)0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$  com  $x=0,4$  mol (acima) e  $x=0,5$  mol (abaixo), sinterizado a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  e  $870\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente, por 3 h em forno convencional. Região clara:  $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}$ , região escura FCO.

Com relação ao tipo de fratura observada, as amostras apresentam fraturas do tipo intergranular. Levando-se em consideração que fraturas intergranulares ocorrem ao longo do contorno de grão, indicando que as forças de coesão que mantêm ligados os átomos superficiais de cada grão em contato formando os pescoços não foram totalmente efetivas. Isso pode ocorrer devido à menor mobilidade dos contornos de grão e, conseqüentemente, menor fluxo de massa nessa região durante o estágio intermediário de sinterização, possivelmente pela alta energia de ativação para densificação que possuem estes materiais [4,5], tal como foi demonstrado anteriormente na Tabela 4.15, ou também pela precipitação de PbO nos contornos de grãos causando o mesmo efeito.

Por outro lado, é evidente o aumento no grau de percolação da fase ferrita com o aumento da sua concentração, considerando-se que esta é uma característica importante a ser analisada em sistemas compósitos particulados, já que o nível de percolação de uma fase altamente condutiva como é o caso da ferrita em uma matriz de relativa alta resistividade, afeta diretamente as propriedades elétricas e dielétricas do compósito.

Se considerarmos a percolação como  $f = 0$  e, aleatoriamente, comecemos a criar conexões de modo que  $f$  aumente até  $f_c$ , em que  $f_c$  é denominado limite de percolação, o qual é definido quando aparece no sistema um *cluster* (agrupação de várias partículas) se estende até outro cluster. Em outras palavras, o limite de percolação ( $f_c$ ) é a condição máxima onde é garantida a conectividade 0-3 nos sistemas compósitos, denominados como compósitos particulados.

Para um  $f$  ser menor que  $f_c$ , considera-se que no sistema existam somente grãos únicos isolados ou pequenos *clusters* não abarcando outros *clusters*; no caso do  $f$  ser maior do que  $f_c$ , o sistema apresenta um grande volume de clusters estendendo-se até outros, embora alguns permaneçam isolados [162-164]. Tendo isso em conta, e analisando-se as micrografias de MEV que foram tratadas pelo processo de segmentação, e apresentadas no Apêndice D, pode-se assumir que, na composição  $x=0,3$  mol, é atingido o limite de percolação da fase ferrita no sistema  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO. Assim,

as composições acima dessa concentração ultrapassam o limite de percolação, o que possivelmente afetará consideravelmente as propriedades físicas do material.

Em sistemas compósitos, a distribuição da fase minoritária (que neste caso corresponde à fase FCO) numa matriz desempenha um papel fundamental na determinação do limite de percolação  $f_c$ . Pode-se presumir que o limite de percolação é fortemente influenciado pelos parâmetros geométricos, tais como tamanho de partícula, forma e orientação das fases constituintes.

Dessa forma, assumindo-se que as partículas da fase minoritária são esféricas, o limite de percolação  $f_c$  dessa fase, distribuída aleatoriamente dentro da matriz (fase principal), esta determinada pela razão entre o tamanho de partícula da fase principal ( $R_1$ ) e o tamanho de partícula da fase minoritária ( $R_2$ ). Assim, quando a proporção  $R_1/R_2 \sim 1$ , segundo a literatura, indica que a distribuição está abaixo do limite de percolação. Por outro lado, quando  $R_1/R_2 \gg 1$ , significa que as partículas da fase minoritária preenchem o espaço intersticial entre as partículas grandes de fase principal, aparecendo um conjunto de *clusters* contínuo da fase secundária, o que gera um aumento o grau de percolação [162-164].

O anterior justifica o fato de que no compósito (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO, mesmo na concentração mais baixa de ferrita,  $x=0,2$  mol, foi observada a formação de *clusters* menores não interconectados, pois, tal como foi observado das análise de MEV e MET (Figura 4.13 e Figura 4.14) na seção anterior, a diferença entre os tamanhos de partícula da fase FCO e 0,9PZN-0,1PT é grande, sendo maiores as partículas da fase 0,9PZN-0,1PT. Assim, a razão dos tamanhos médios de partícula das fases constituintes é  $\gg 1$ , o que acarreta um aumento natural da percolação.

Nas Figuras 4.39 e 4.40 são apresentadas as micrografias no modo BSE dos compósitos (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO nas diferentes composições de ferrita, sinterizados em forno convencional nas temperaturas de 850 °C, 870 °C por 3 horas, com controle de atmosfera de PbO.

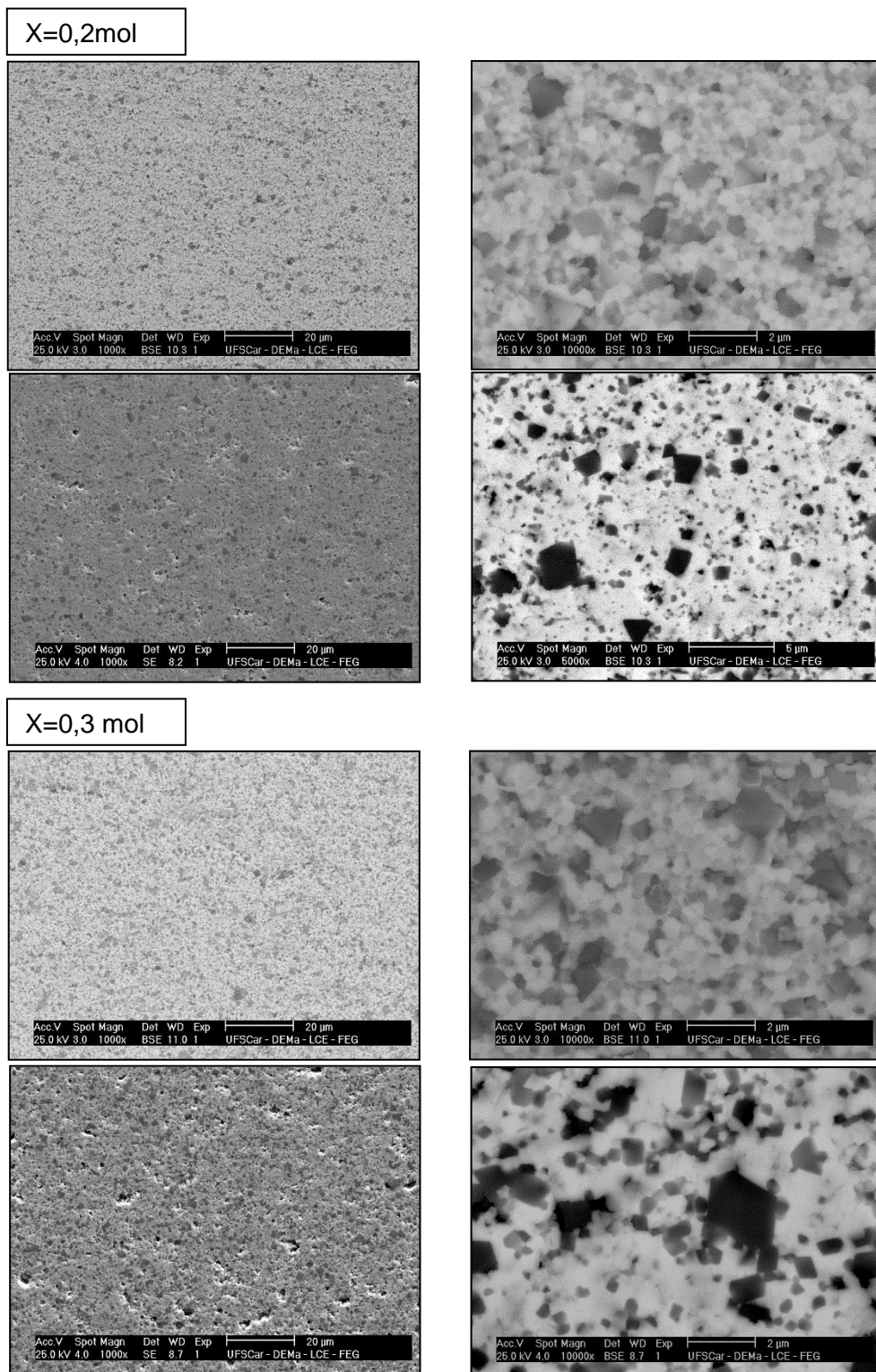


Figura 4.39- Micrografias BSE por MEV da superfície fraturada (superior) e superfície polida (inferior) do compósito cerâmico  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO com  $x = 0,2$  mol (acima) e  $x = 0,3$ mol (abaixo), sinterizado a  $850$  °C e  $870$  °C, respectivamente, por 3 h em forno convencional. Região clara: PMN-0,325PT, região escura FCO.

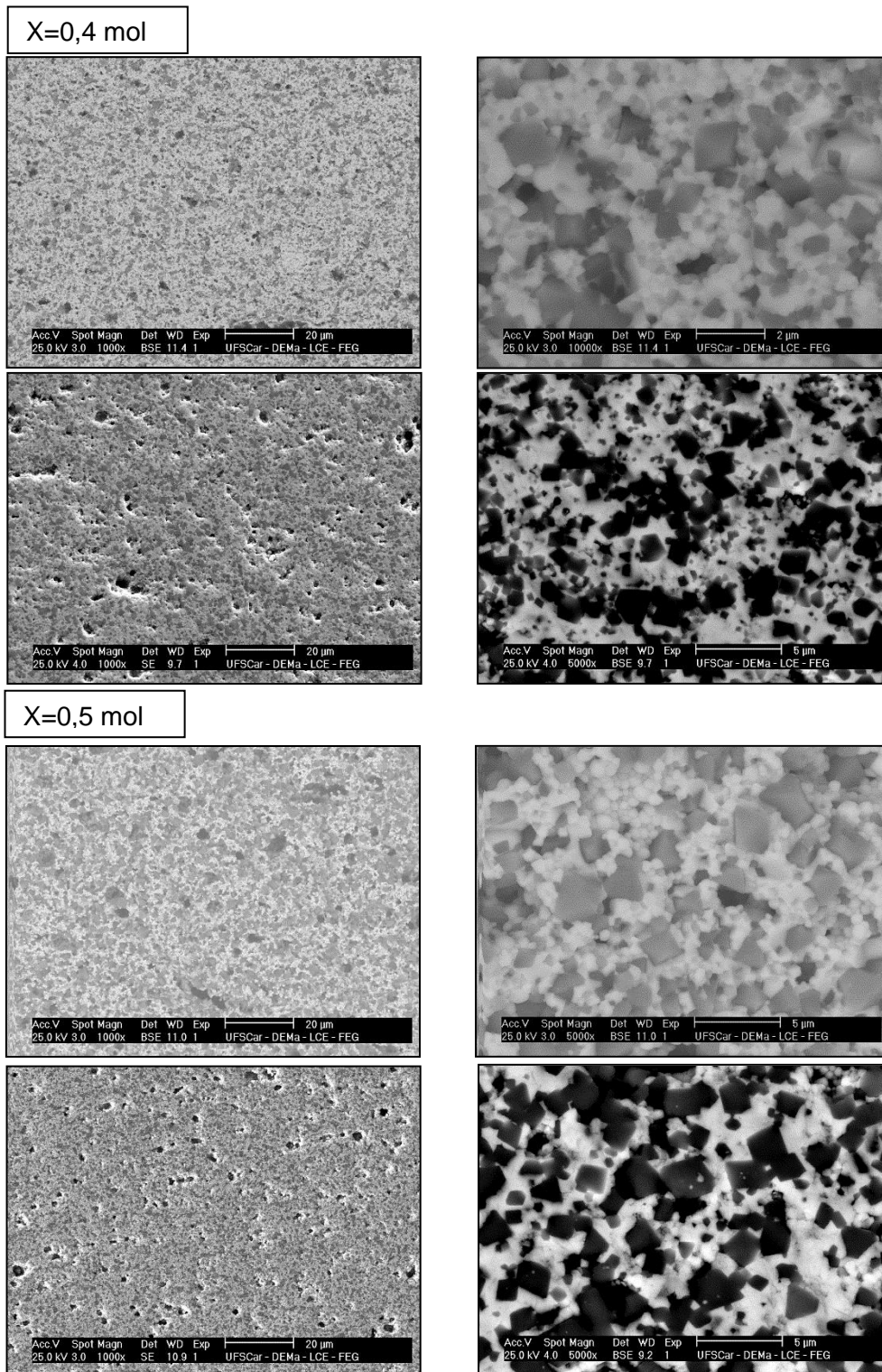


Figura 4.40- Micrografias BSE por MEV da superfície fraturada (superior) e superfície polida (inferior) do composto cerâmico  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO com  $x=0,4$  mol (acima) e  $x=0,5$  mol (abaixo), sinterizadas a 870 °C, por 3 h em forno convencional. Região clara: PMN-0,325PT, região escura FCO.



Nas micrografias da Figura 4.39 e Figura 4.40 de menor aumento (1000x), nota-se o incremento progressivo da porosidade na amostra com o aumento da concentração da fase ferrita, como era de se esperar pelos valores de densidade obtidos, apresentados na Figura 4.35(b) e registrados na Tabela 4.16. De forma similar aos compósitos  $(1-x)0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$ , os tamanhos de grão, tanto da fase FCO como da fase  $\text{PMN}-0,325\text{PT}$ , aumentaram com o aumento da concentração de ferrita de  $0,34 \pm 0,5 \mu\text{m}$  para  $2,0 \pm 0,2 \mu\text{m}$  de menor para maior concentração de ferrita, como apresentado na Tabela 4.16. A partir das micrografias, observa-se um acentuado crescimento de grão da fase ferrita, de aproximadamente 6 vezes maior do que o observado para os compósitos com  $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}$  (que foi apenas 2 vezes aproximadamente). Isso ocorreu devido aos menores tamanhos de partícula dos pós de partida no compósito  $(1-x)\text{PMN}-0,325\text{PT}/(x)\text{FCO}$ ; para a fase  $\text{PMN}-0,325\text{PT}$ , os tamanhos de grão permaneceram submicrométricos, indo de  $0,40 \pm 0,2 \mu\text{m}$  para  $0,76 \pm 0,1 \mu\text{m}$  com o aumento da concentração de ferrita.

Nesses compósitos, foram observadas também fraturas do tipo intergranular, como era de se esperar pela relativa alta energia de ativação que possui o compósito (Tabela 4.15), que acarreta a redução da mobilidade dos contornos de grão.

Por outro lado, avaliando-se a percolação das amostras tal como apresentadas no Apêndice D (processo de segmentação das imagens de MEV), pode-se assumir que, na composição  $x=0,4$  mol, é atingido o limite de percolação da fase ferrita, pela aparição de *clusters* unindo-se a outros. Diante desses resultados, pode-se inferir que o compósito  $(1-x)\text{PMN}-0,325\text{PT}/(x)\text{FCO}$ , quando comparado com o  $(1-x)0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$ , apresentou uma distribuição da fase ferrita mais homogênea nas composições de alto teor de ferrita.

Em resumo, de acordo com os resultados apresentados anteriormente, o método de síntese *in situ* implementado nesta Tese indicou uma alta efetividade quanto à estabilidade química das fases constituintes após a etapa de sinterização pelo método convencional, tal como foi verificado através das análises dos padrões de difração de raios X, nos quais não se observaram

alterações estruturais significativas em relação às amostras particuladas de partida, além de permitir obter compósitos particulados com alta homogeneidade na distribuição da fase ferrita, atingindo o limite de percolação somente nas composições de alto conteúdo de ferrita, como era de se esperar.

Todas as amostras analisadas na etapa de sinterização convencional apresentaram melhor distribuição da fase ferrita, quando comparadas com compósitos particulados cerâmicos obtidos pela mistura das duas fases sintetizadas separadamente e processados pelo método convencional reportados na literatura tais como PZT/Mn<sub>0,4</sub>Zn<sub>0,6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [165], PZT/Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> [166], BaTiO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> [167], BaTiO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>NiZnO<sub>4</sub> [72,168], PMN-PT/Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> [169], afirmando a eficiência do método de síntese desenvolvido neste trabalho.

Por outro lado, as energias de ativação para densificação estimadas para todas as composições mostraram-se de valor alto, o que torna necessário o aumento de energia térmica no sistema para reduzir o grau de porosidade. Porém, pelo fato desses sistemas serem do tipo nanoestruturados, isso os torna propensos à volatilização de PbO e à precipitação de fases secundárias, mesmo com o controle de perda de PbO implementado na sinterização convencional, que limita o uso de altas temperaturas para atingir maiores densidades. Tendo isso em conta, foi proposto o uso de métodos não convencionais de sinterização com o intuito de melhorar a densificação de todas as composições estudadas nesta Tese.

#### **4.2.2. Sinterização assistida por micro-ondas dos sistemas 0,9PZN-0,1/FCO e PMN-0,325PT/FCO em função da concentração de ferrita**

O método de processamento assistido por micro-ondas é uma técnica de sinterização ultrarrápida não convencional, onde o aquecimento é gerado através da interação das moléculas e átomos com o campo eletromagnético, o que possibilita um aquecimento homogêneo e volumétrico da peça. Dessa forma, esse método se destaca principalmente 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 [85-87,170,171], além de contribuir para a diminuição da energia de ativação pelo aumento nos mecanismos de difusão do material, mesmo em sistemas bifásicos, tal como foi verificado em recentes estudos sobre o efeito da sinterização por micro-ondas em compósitos cerâmicos do sistema  $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_2\text{NiO}_4$  [172].

Diante dessas características em potencial, realizou-se o estudo da sinterização assistida por micro-ondas dos compósitos  $(1-x)\text{PZN}-0,1/(x)\text{FCO}$  e  $(1-x)\text{PMN}-0,325\text{PT}/(x)\text{FCO}$ , com  $0,2 < x < 0,5$  mol, sintetizados via *in situ*.

Levando-se em consideração a análise dos resultados dos ensaios dilatométricos em forno convencional apresentados na seção anterior, foi avaliada a densificação das amostras na faixa de temperatura 850 °C e 1000 °C, utilizando-se como padrão a taxa de aquecimento 100 °C/min durante 10 min, ressaltando-se que, no caso da sinterização assistida por micro-ondas, não se teve nenhum controle de atmosfera de PbO, já que pelas altas taxas de aquecimento e os curtos tempos de patamar, espera-se uma mínima volatilização de PbO, tal como foi demonstrado em trabalhos preliminares durante esta pesquisa no estudo da sinterização assistida por micro-ondas de  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$  nanométrico. .

Os resultados obtidos para os dois compósitos nas diferentes concentrações de ferrita são apresentados na Figura 4.41 e na Tabela 4.17.

Nas curvas de densidade em função da temperatura, (Figura 4.41), observa-se que todas as amostras atingem uma máxima densidade, a qual sofre uma queda com o aumento da temperatura de forma similar aos compósitos sinterizados em forno convencional. Isso acontece devido à volatilização e perda de PbO nas amostras durante a sinterização, como era esperado, já que não se contou com o controle da atmosfera de PbO, e advertindo-se que os sistemas não contêm excesso de PbO que reduza este efeito.

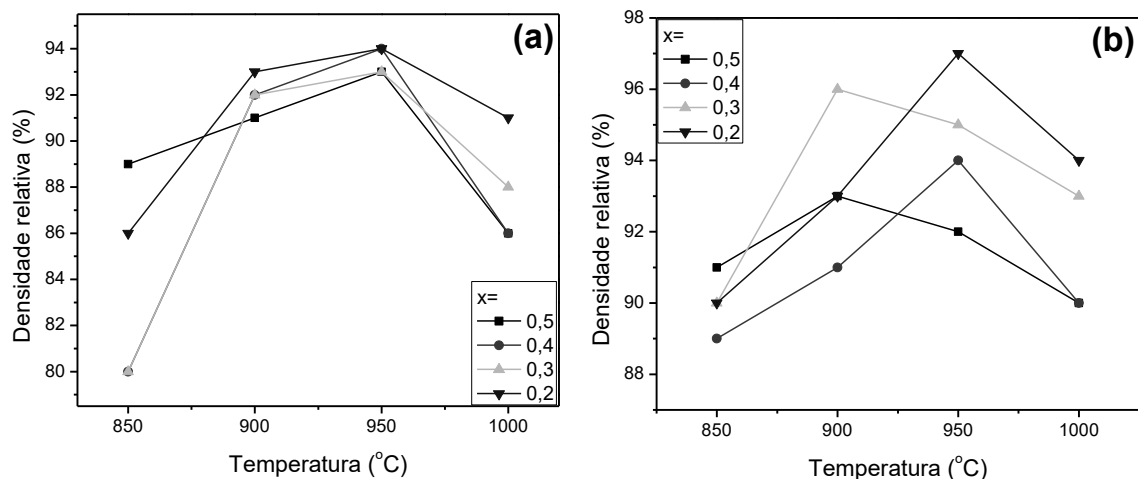


Figura 4.41- Curva de densificação em função da temperatura das composições  $0,2 < x < 0,5$  mol de ferrita dos sistemas  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO (a) e  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO (b) sinterizadas por micro-ondas.

Tabela 4.17 Temperatura onde foi atingida a máxima densidade aparente dos diferentes compósitos submetidos à sinterização assistida por micro-ondas e tamanho médio de grão das fases constituintes para cada uma das amostras trabalhadas.

$x$	Temperatura de sinterização (°C)	Densidade relativa ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Densidade aparente (%) <sup>*</sup>	Tamanho de grão FCO ( $\mu\text{m}$ ) <sup>**</sup>	Tamanho de grão perovskita ( $\mu\text{m}$ ) <sup>**</sup>
<b><math>(1-x)</math>0,9PZN-0,1PT/ <math>(x)</math> FCO</b>					
<b>0,2</b>	950	7,4	94	$0,5 \pm 0,4$	$0,9 \pm 0,2$
<b>0,3</b>	950	7,1	93	$0,5 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,3$
<b>0,4</b>	950	6,8	94	$0,7 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,2$
<b>0,5</b>	950	6,4	93	$0,7 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,2$
<b><math>(1-x)</math> PMN-0,325PT/ <math>(x)</math>FCO</b>					
<b>0,2</b>	950	7,4	97	$0,3 \pm 0,4$	$0,9 \pm 0,2$
<b>0,3</b>	900	7,1	96	$0,2 \pm 0,4$	$0,4 \pm 0,2$
<b>0,4</b>	950	6,6	94	$0,3 \pm 0,4$	$0,4 \pm 0,2$
<b>0,5</b>	900	6,3	93	$0,2 \pm 0,3$	$0,3 \pm 0,2$

<sup>\*</sup>Estimada usando os valores de densidade calculada por DRX das Tabelas 4.4 e 4.12.

<sup>\*\*</sup> Valores obtidos mediante o ajuste do histograma usando-se a função Lognormal, mostrado no Apêndice B.

No caso do compósito  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO, o valor da densidade não foi notoriamente afetado pela concentração de ferrita, atingindo valores máximos de densidade relativa em 950 °C entre 93% e 94% em todas

as composições. Por outro lado, nos compósitos (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO, a densidade máxima atingida diminuiu com o aumento da concentração de ferrita, comportamento similar ao observado na sinterização convencional. Com valores de densidade relativa desde 97% para a composição  $x=0,2$  mol até 93% para a composição  $x=0,5$  mol, tal como apresentado na Tabela 4.17.

De modo geral, baseado no valor da densidade atingida pelas amostras sinterizadas por micro-ondas e comparadas com as obtidas na sinterização convencional, podemos inferir que, pelas altas taxas de aquecimento utilizadas na sinterização assistida por micro-ondas, foi possível fornecer maior energia térmica aos sistemas, o que se observou refletido no aumento da densidade relativa, principalmente no caso dos compósitos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO nas composições de alta concentração de ferrita, que foram as que apresentaram maior energia de ativação. No entanto, a densidade dos compósitos (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO em todas as composições, quando sinterizados por micro-ondas, foi maior quando comparada com os sinterizados convencionalmente.

A Figura 4.42 apresenta os padrões de difração de raios X dos compósitos cerâmicos particulados correspondentes aos sistemas (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO e (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO submetidos a sinterização assistida por micro-ondas.

Nos difratogramas da Figura 4.42(a), correspondentes ao compósito (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO, foram identificados traços de fase do tipo pirocloro  $Pb_{1.83}Nb_{1.71}Zn_{0.29}O_{6.39}$  (JCPDS 34-374) em aproximadamente 5%, devido provavelmente à perda de PbO nas amostras durante o processo de sinterização. Além disso, não foram observados traços de outras fases secundárias decorrentes da interdifusão das fases constituintes, sendo identificadas somente a fase perovskita 0,9PZN-0,1PT (JCPDS 22-663), com simetria cúbica, grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  e a fase espinélio  $Fe_2CoO_4$  (JCPDS 22-1086), simetria cúbica, grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ .

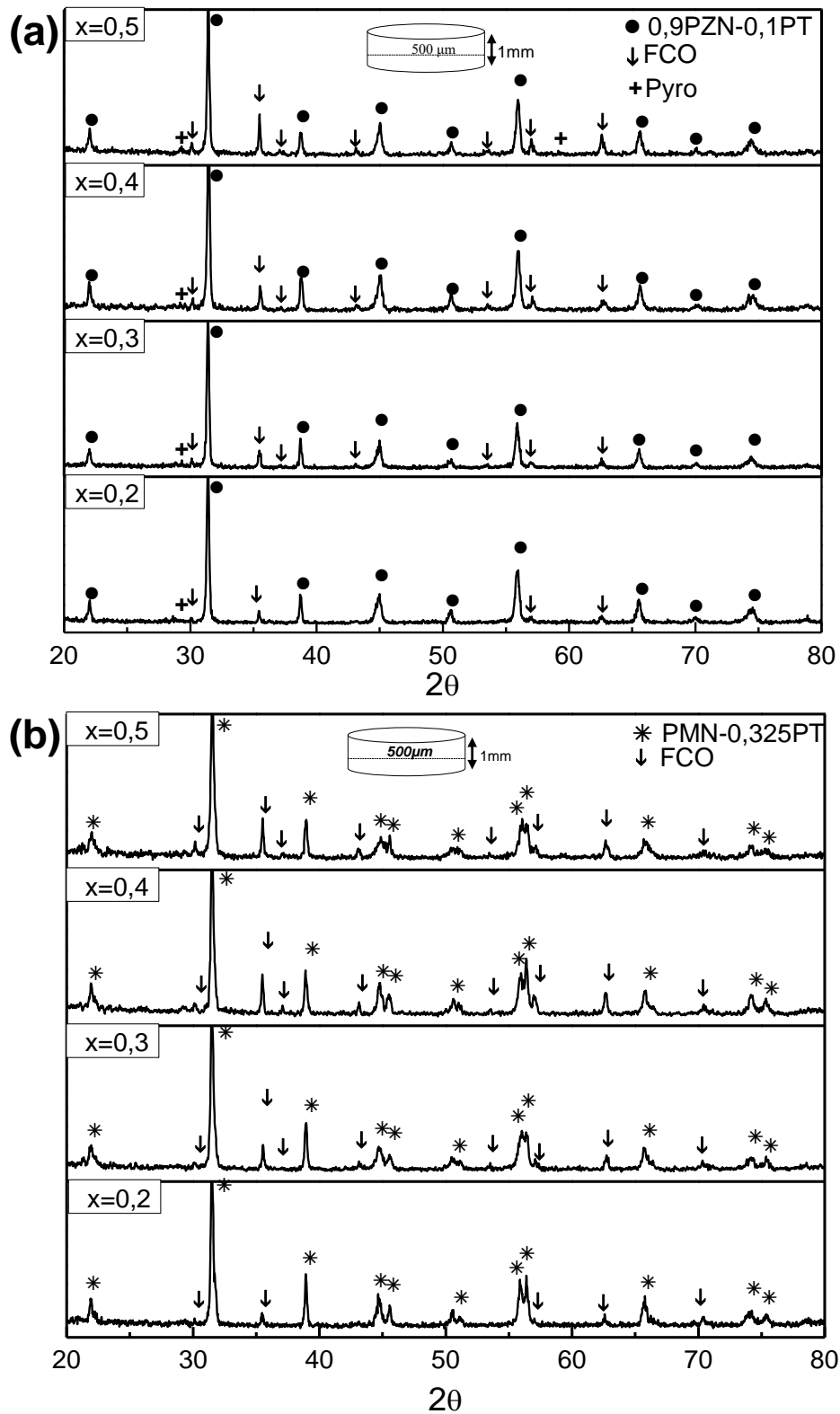


Figura 4.42- Difratoigramas de raios X dos compósitos cerâmicos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO (a) e (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO (b) sinterizadas por micro-ondas.

No caso do compósito (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO, Figura 4.42(b), não foi observado nenhum indício de formação de fase pirocloro ou formação de fases secundárias por interdifusão entre as fases, sendo identificada somente a fase perovskita PMN-0,325PT (JCPDS 88-1855), com simetria tetragonal, e grupo espacial  $P4mm$ ; e a fase espinélio  $Fe_2CoO_4$  (JCPDS 22-1086), com simetria cúbica, e grupo espacial  $Pm3m$ .

Nas Figuras 4.43 e 4.44, são apresentadas as micrografias no modo BSE das superfícies fraturadas e polidas dos compósitos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO nas diferentes composições, sinterizados a 950°C por 10 minutos por micro-ondas sem controle de atmosfera de PbO.

A distribuição de tamanho médio de grão de cada uma das fases constituintes para todas as composições sinterizadas por micro-ondas encontrase apresentada na Tabela 4.17 e no Apêndice B (ajuste do histograma usando-se a função *LogNormal*).

Na análise das micrografias de MEV, é evidente a porosidade em todas as composições do compósito (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO, tal como era de se esperar pelos valores de densidade obtidos e apresentados nas curvas da Figura 4.41 (a) e na Tabela 4.17; e ocorre de forma similar ao comportamento das amostras sinterizadas convencionalmente, fato associado à diminuição da área superficial com o aumento da concentração de fase ferrita no material sintetizado (pó de partida).

Observou-se que, no compósito (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO, os tamanhos de grão das fases constituintes aumentaram com o incremento do teor de ferrita, como apresentado na Tabela 4.17, com tamanhos de grão da fase ferrita passando de 0,5  $\mu m$  para 0,7  $\mu m$ , conforme aumenta a concentração de ferrita ( $x=0,2 \text{ mol} \rightarrow 0,5 \text{ mol}$ ). Já no 0,9PZN-0,1PT, ocorreu um aumento dos tamanhos de grão passando de  $\sim 1 \mu m$  até 2  $\mu m$ .

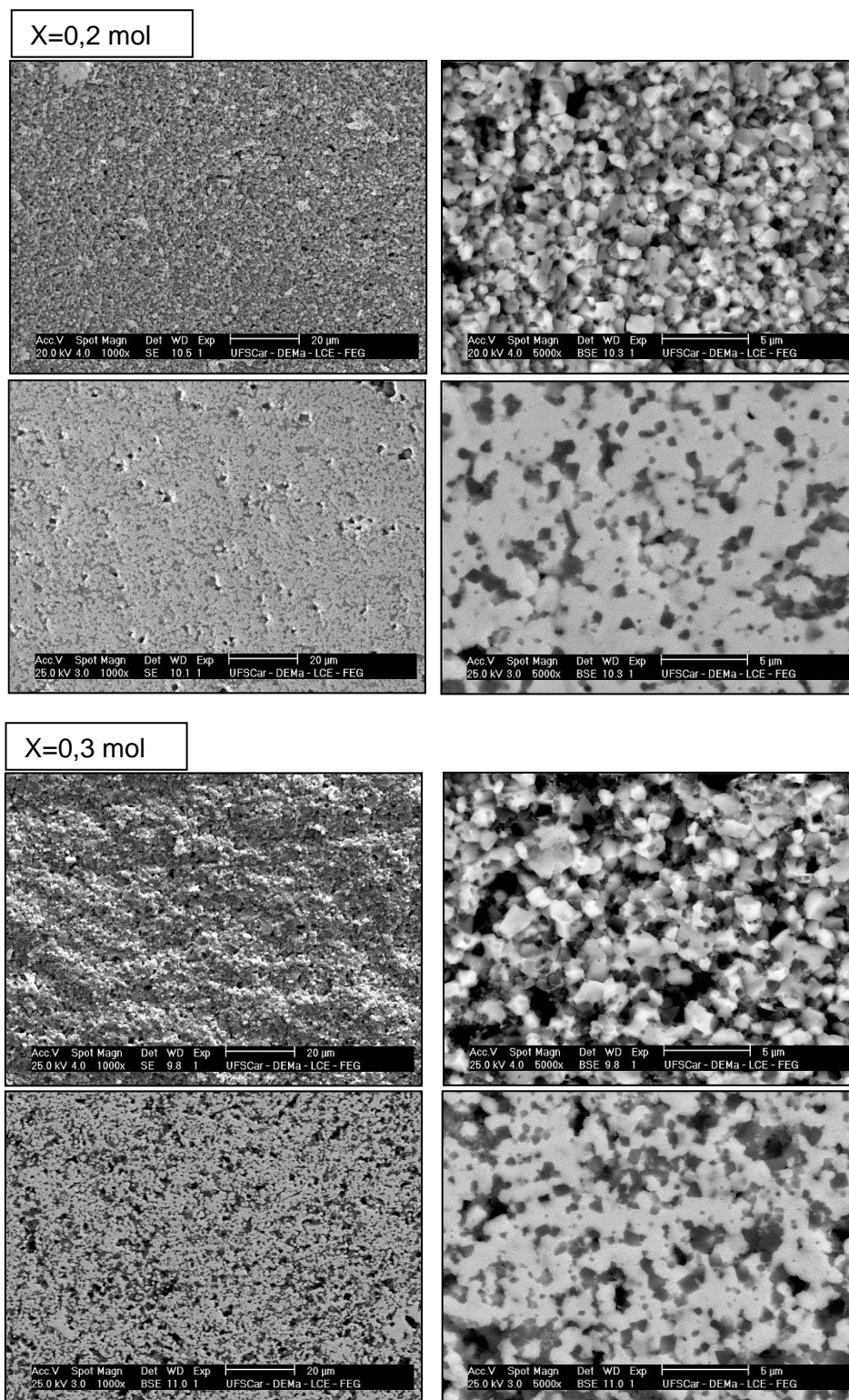


Figura 4.43- Micrografias BSE por MEV da superfície fraturada (superior) e superfície polida (inferior) do compósito cerâmico  $(1-x)$   $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$  com  $x=0,2$  mol (acima) e  $x=0,3$  mol (abaixo), sinterizado a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  por 10 min em forno de micro-ondas. Região clara:  $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}$ , região escura FCO.



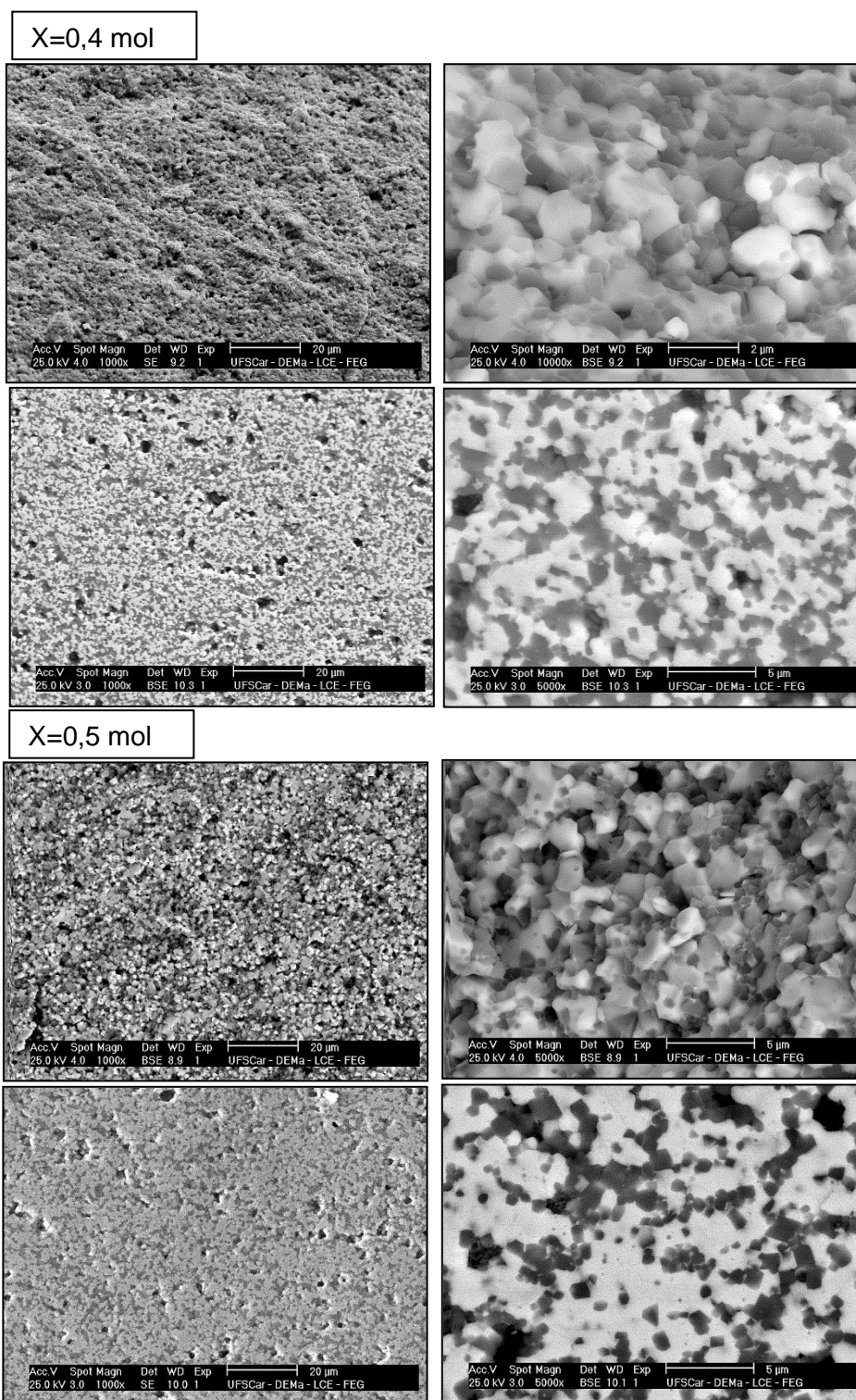


Figura 4.44- Micrografias BSE por MEV da superfície fraturada (superior) e superfície polida (inferior) do compósito cerâmico (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO com x=0,4 mol (acima) e x=0,5 mol (abaixo), sinterizado por micro-ondas a 950 °C, por 10 min. Região clara: 0,9PZN-0,1PT, região escura FCO.

Embora as temperaturas de sinterização utilizando micro-ondas tenham sido superiores às usadas na sinterização convencional, observou-se uma redução no tamanho de grão em todas as amostras, fato associado à alta taxa de aquecimento e ao curto tempo de patamar usado nessa técnica. Entretanto, a redução do tamanho de grão da fase ferrita nas composições de maior conteúdo dela ( $x=0,4$  mol e  $0,5$  mol) sugere que a presença de fase perovskita atua como limitador do crescimento de grão, ao considerar que dielétricos magnéticos são conhecidos como bons absorvedores de micro-ondas devido à sua elevada perda magneto-dielétrica [172].

Alguns pesquisadores demonstraram que a taxa de aquecimento de materiais magnéticos por micro-ondas, tais como as ferritas, é muito mais elevada do que no aquecimento térmico convencional. Por exemplo, a magnetita pode ser aquecida por micro-ondas a  $1000$  ° C em 1 minuto [173,174-175]. Isso ocorre, pois, as perdas magnéticas durante a sinterização por micro-ondas podem ser de até quatro vezes superiores às perdas dielétricas (por exemplo,  $\text{CuZnFe}_3\text{O}_4$ ), sugerindo que, durante o aquecimento, as perdas magnéticas são mais significativas do que as perdas dielétricas. E é por esse motivo que é notoriamente difícil restringir o crescimento de grão de materiais ferro/ferrimagnéticos de altas perdas magnéticas quando submetidos a sinterização por micro-ondas.

Por outro lado, avaliando-se a percolação das amostras tal como apresentado no Apêndice D (processo de segmentação das imagens de MEV), é evidente o aumento no grau de percolação da fase ferrita com o aumento da sua concentração, assumindo-se que, na composição  $x=0,3$  mol, é atingido o limite de percolação da fase ferrita.

Nas Figuras 4.45 e 4.46, são apresentadas as micrografias no modo BSE dos compósitos  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO nas diferentes composições de ferrita, sinterizados em forno de micro-ondas nas temperaturas de  $950$  °C e  $900$  °C durante 10 min, sem controle de atmosfera de PbO.

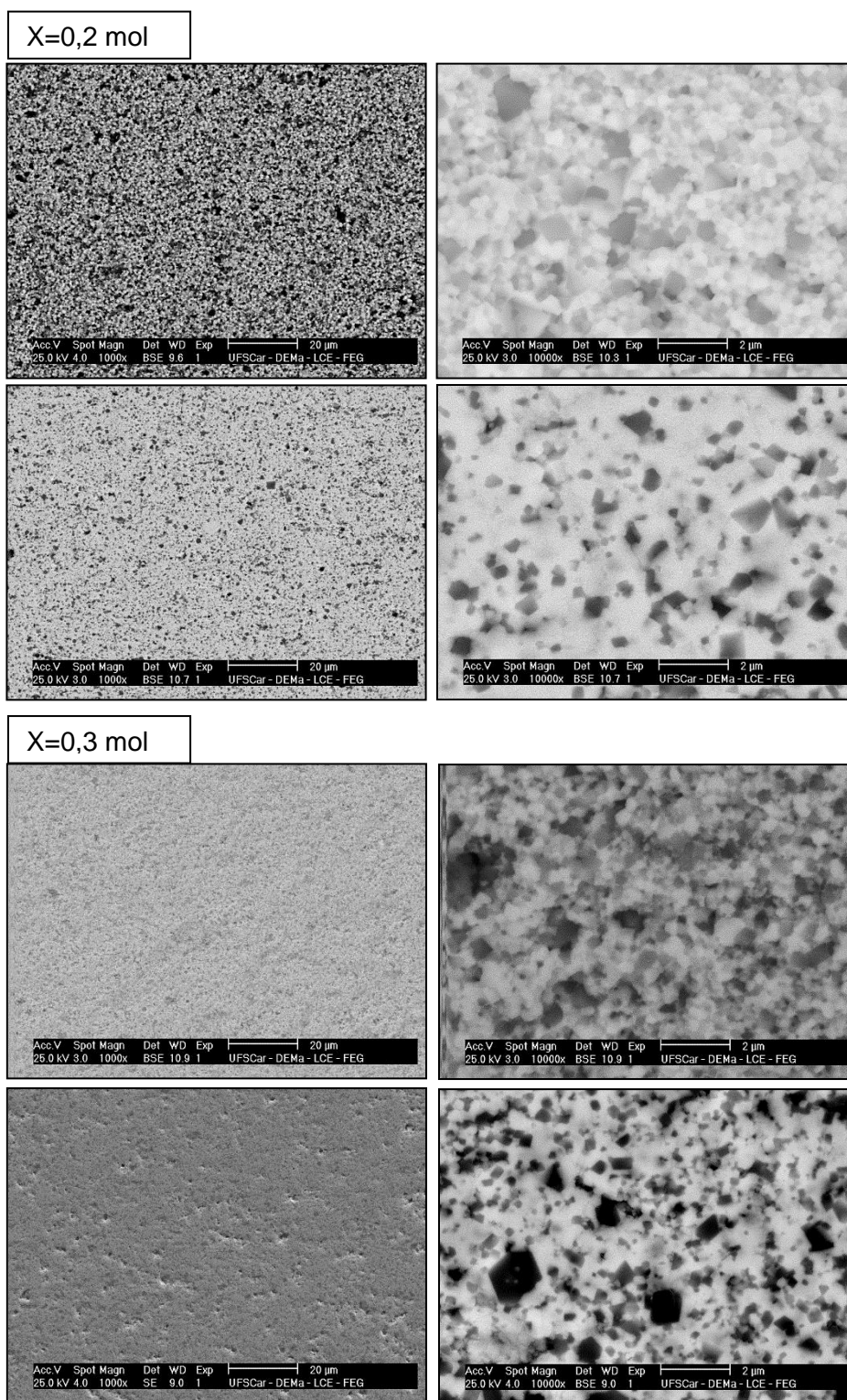


Figura 4.45- Micrografias BSE por MEV da superfície fraturada (superior) e superfície polida (inferior) do compósito cerâmico  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO com  $x=0,2$  mol (acima) e  $x=0,3$  mol (abaixo), sinterizadas por micro-ondas a  $950$  °C e  $900$  °C, respectivamente, por 10 min. Região clara: PMN-0,325PT, região escura FCO.

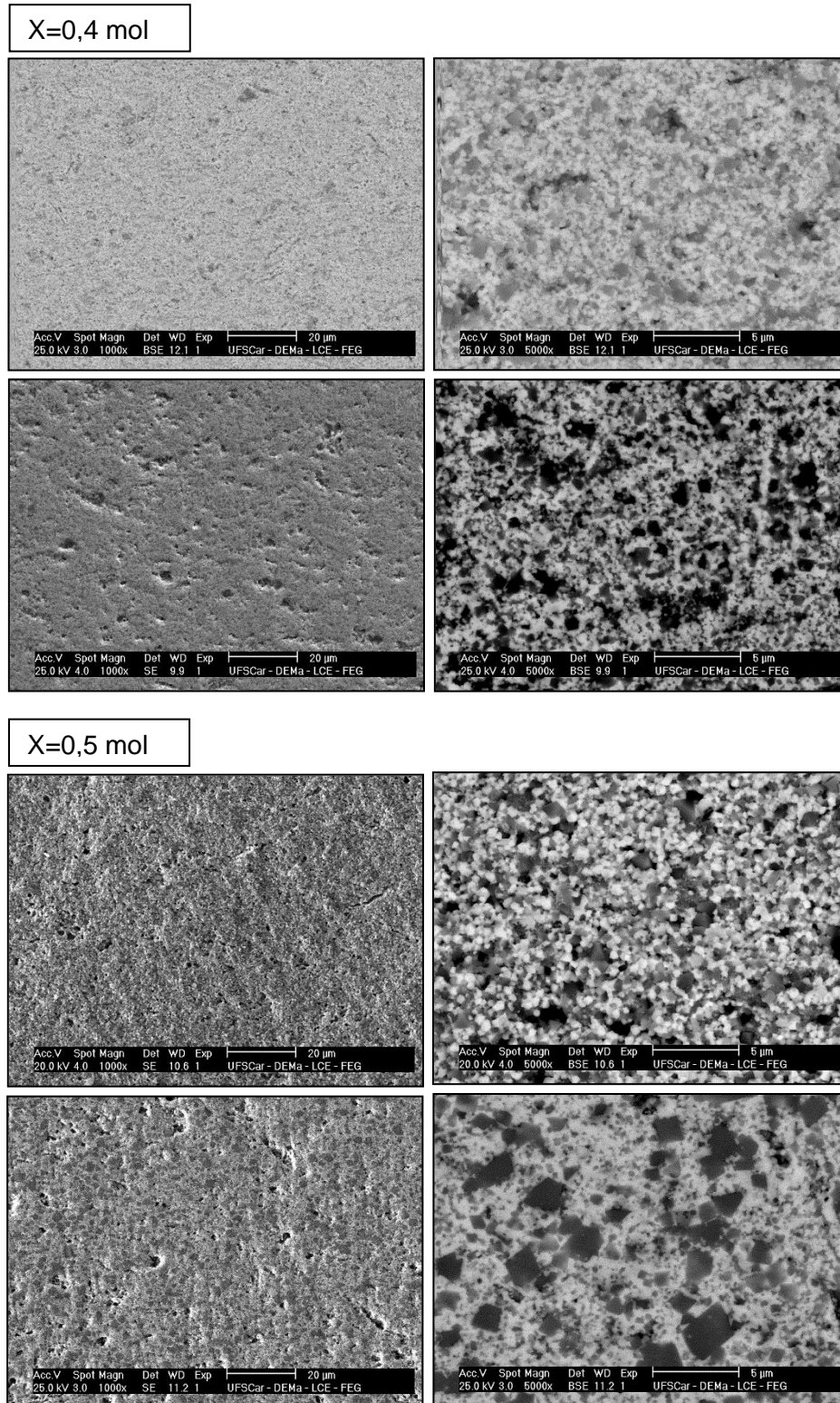


Figura 4.46- Micrografias BSE por MEV da superfície fraturada (superior) e superfície polida (inferior) do composto cerâmico  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO com  $x=0,4$  mol (acima) e  $x=0,5$  mol (abaixo), sinterizadas por micro-ondas a  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, por 10 min. Região clara: PMN-0,325PT, região escura FCO.

De forma distinta dos compósitos  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO sinterizados por micro-ondas, os compósitos  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO apresentaram uma redução do tamanho de grão da fase perovskita com o aumento da fase ferrita, indo de 900 nm até 300 nm com o aumento da concentração de ferrita. Esse resultado está associado provavelmente à distribuição mais fina de tamanho de partícula em todas as composições desse sistema quando comparado com o sistema 0,9PZN-0,1PT, somado ao fato de que a fase ferrita, por ser um material que interage rapidamente com as micro-ondas, torna-se uma espécie de ponto quente distribuído pela amostra. Esses pontos quentes aceleram os processos difusionais, que favorecem a densificação e, ao mesmo tempo também, a volatilização de PbO, que justifica a diminuição da máxima densidade atingida com o aumento da fase ferrita.

Por outro lado, foi observada uma diminuição do tamanho de grão da fase ferrita em todas as composições de  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO quando comparado com o mesmo compósito sinterizado convencionalmente, com valores de ~200 nm, o que indica o efeito limitador de crescimento de grão da fase perovskita que se encontra rodeando a fase ferrita.

Avaliando-se a percolação das amostras tal como apresentadas no Apêndice D (processo de segmentação das imagens de MEV), pode-se assumir que, na composição  $x=0,5$  mol, é atingido o limite de percolação da fase ferrita. Assim, o compósito  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO, quando comparado com o  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO sinterizados por micro-ondas, apresentou uma distribuição mais homogênea da fase ferrita nas composições de alto conteúdo de fase ferrita, comportamento similar aos resultados obtidos em sinterização convencional. Esse resultado está relacionado à melhor distribuição das fases alcançada na etapa de síntese.

De acordo com os resultados apresentados anteriormente, a sinterização assistida por micro-ondas permitiu maior transferência global de energia térmica aos sistemas estudados, energia advinda da interação do campo eletromagnético com o material, o que levou ao aumento na densificação principalmente das composições de alto conteúdo de ferrita no compósito  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO. Entretanto, o aumento da temperatura

de processamento provocou a formação de ~5% de fase pirocloro, por causa da volatilização de PbO na peça, tal como foi verificado através das análises dos difratogramas da Figura 4.42.

De forma geral, verificou-se a restrição do crescimento de grão das fases constituintes, pelo uso de altas taxas de aquecimento no processo, e acredita-se que a presença da fase perovskita em volta da fase ferrita limite o crescimento de grão dessa fase.

O compósito (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO não apresentou nenhuma evidência de formação de fases secundárias por interdifusão entre as fases ou formação de fase pirocloro por perda de PbO, sendo para este sistema, altamente efetiva a sinterização por micro-ondas.

Os dois compósitos cerâmicos particulados estudados nesta Tese e sinterizados por micro-ondas apresentaram alta homogeneidade na distribuição da fase ferrita, atingindo o limite de percolação somente nas composições de alto conteúdo de ferrita.

Levando-se em consideração que os únicos compósitos particulados cerâmicos processados por micro-ondas reportados na literatura correspondem aos sistemas (x)Ni<sub>0,53</sub>Cu<sub>0,12</sub>Zn<sub>0,35</sub>Fe<sub>1,88</sub>O<sub>4</sub>/(1-x)BaTiO<sub>3</sub> [176] e (PMN-PT)/NiMn<sub>0,1</sub>Fe<sub>1,9</sub>O<sub>4</sub> [177], os sistemas estudados neste trabalho e sinterizadas por micro-ondas apresentaram uma melhor distribuição da fase ferrita, indicando o sucesso dos experimentos.

Até esse ponto, os compósitos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO, ainda apresentam porosidade aberta significativa, assim como as composições de alto teor de ferrita nos compósitos (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO. Desse modo, deve ser fornecida energia adicional aos sistemas, para possibilitar o fechamento de poros 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 o processo de sinterização assistida por pressão.

### 4.2.3. Sinterização por *spark plasma* dos sistemas 0,9PZN-0,1/FCO e PMN-0,325PT/FCO, em função da concentração de ferrita

Devido à alta energia de ativação para densificação que apresentam os sistemas  $(1-x)0,9\text{PZN}-0,1/(x)\text{FCO}$  e  $(1-x)\text{PMN}-0,325\text{PT}/(x)\text{FCO}$ , tal como foi verificado na seção 4.2.1 e, diante da dificuldade de obtenção desses compósitos cerâmicos que apresentem altas densidades usando-se sinterização convencional e micro-ondas, principalmente nas composições de alto teor de ferrita ( $x=0,4$  mol e  $0,5$  mol) em cada um dos compósitos, técnicas alternativas tornam-se necessárias na tentativa de ativar os mecanismos de densificação a menores temperaturas para garantir o fechamento da porosidade, evitando-se a desestabilização dos sistemas pela perda de PbO.

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 auxilia na remoção de poros, pelo aumento dos processos de difusão tal como reportado na literatura [94-97].

Além da pressão, outro meio de ativar o processo de sinterização envolve o uso de corrente elétrica. Dessa forma, a técnica de sinterização “*spark plasma sintering*” (SPS) se destaca perante as demais técnicas, visto que utiliza pulsos de corrente elétrica para um rápido aquecimento da peça, somado à aplicação simultânea de pressão, tal como foi descrito no capítulo de revisão bibliográfica (seção 2.4.2.2).

Diante dessas características em potencial, a técnica de sinterização SPS foi utilizada visando a obtenção de compósitos particulados densos. Foi fixada uma taxa de aquecimento de  $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , tendo como referência a taxa utilizada na sinterização por micro-ondas para posterior comparação, além de identificar as regiões de temperatura correspondentes aos estágios de sinterização quando a amostra é submetida a altas taxas de aquecimento, tendo como base as curvas de retração linear medidas instantaneamente durante o aquecimento por SPS.

Dessa forma, segundo as curvas de retração de cada composição, foram escolhidas as temperaturas de sinterização correspondentes ao estágio intermediário de sinterização, ou seja, após o valor da temperatura de máxima taxa de retração para cada composição, tal como apresentado nas Figuras 4.47 e 4.48 e na Tabela 4.18. O tempo de patamar foi fixado em 5 minutos.

A alta taxa de aquecimento utilizada e a escolha de temperaturas correspondentes ao estágio intermediário de sinterização, com curtos tempos de patamar, têm como objetivo diminuir a perda de PbO para garantir a estabilidade do sistema, assim como inibir a atuação do mecanismo de difusão superficial, o qual apresenta maior cinética de transporte de massa com a diminuição do tamanho de partículas (material de partida) e/ou das altas temperaturas, prevalecendo a atuação de mecanismos densificantes, como a difusão por contorno de grão e difusão volumétrica.

Além disso, utilizou-se o procedimento de aplicar uma pressão de 25 MPa no início do ciclo de SPS (temperatura ambiente), que, segundo a literatura [178], corresponde à pressão mínima que garante o contato elétrico entre as partículas e promove melhor empacotamento delas. Posteriormente, a pressão foi aumentada progressivamente 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, tal como apresentado nas curvas das Figuras 4.47 e 4.48. De acordo com Chaim *et al.* [179], se a pressão aplicada for superior à 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 grão.

Nas figuras 4.47 e 4.48, estão apresentadas as curvas de retração linear e comportamento da temperatura em função do tempo para cada ciclo de sinterização, assim como as curvas de contração em função da pressão aplicada durante a sinterização por SPS dos compósitos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO e (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO, nas composições  $0,2 < x < 0,5$  mol de ferrita, respectivamente.



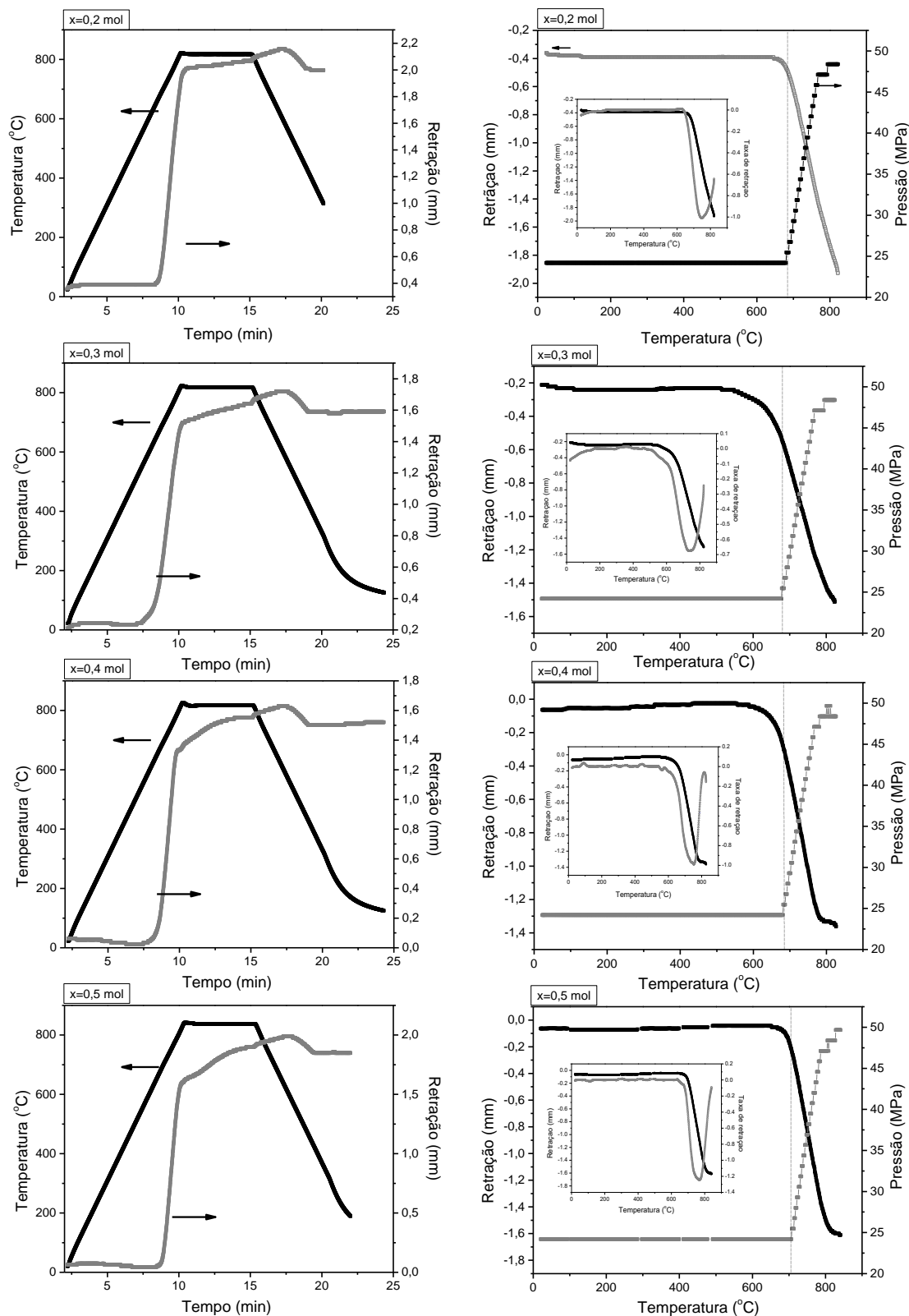


Figura 4.47- Curvas de retração e temperatura em função do tempo durante a sinterização por SPS dos compostos  $(1-x)$   $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$  (esquerda), curva de retração em função da pressão aplicada durante a sinterização (direita). (inset) taxa de retração durante o aquecimento.

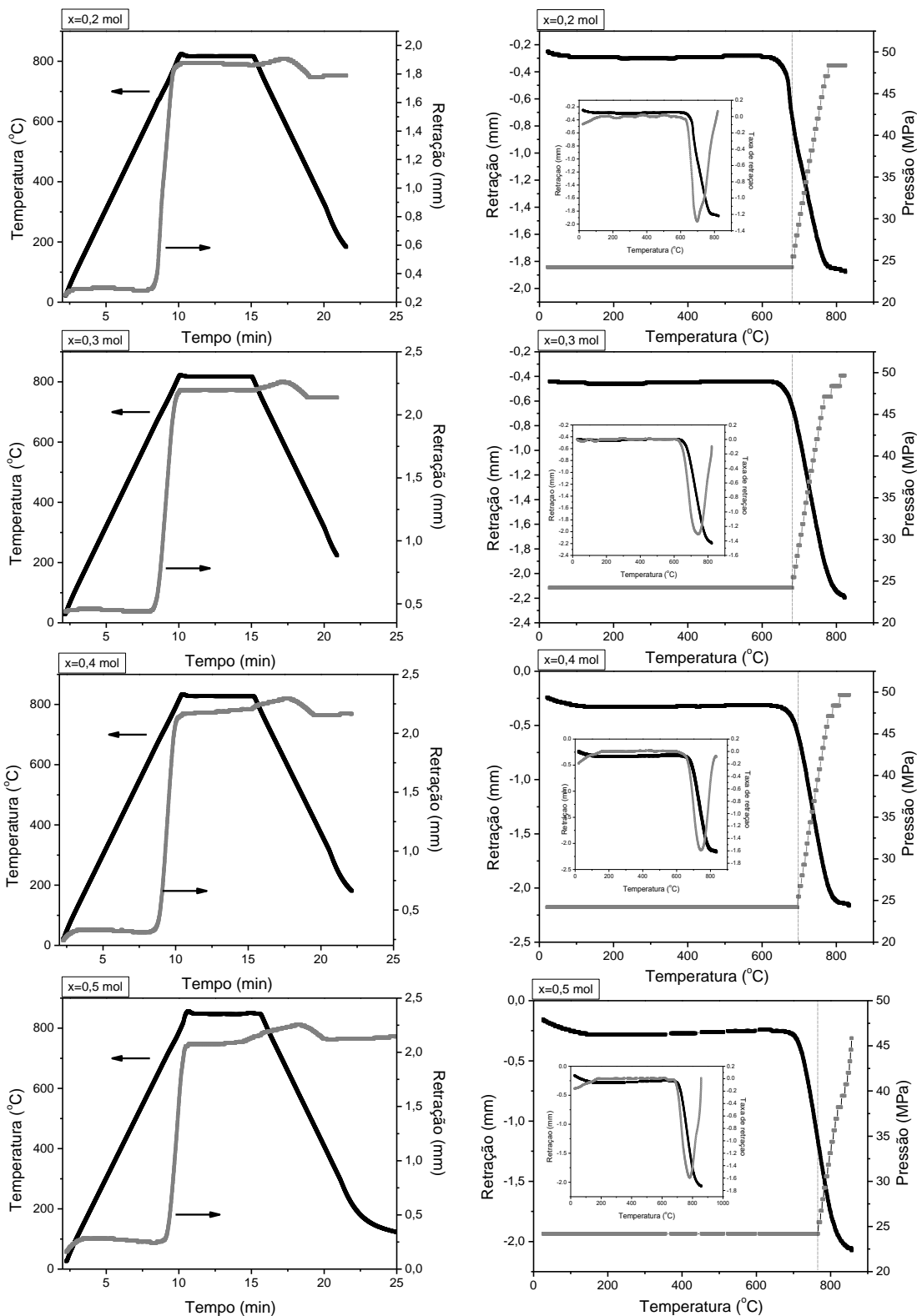


Figura 4.48- Curvas de retração e temperatura em função do tempo durante a sinterização por SPS dos compostos  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO (esquerda), curva de retração em função da pressão aplicada durante a sinterização (direita). (*inset*) taxa de retração durante o aquecimento.

As temperaturas finais de sinterização escolhidas para a sinterização por SPS do compósito  $(1-x)0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$  foram  $820\text{ }^{\circ}\text{C}$  para as composições  $(0,2 < x < 0,4\text{ mol})$  e  $840\text{ }^{\circ}\text{C}$  para a composição  $x=0,5\text{ mol}$ .

Das curvas apresentadas na Figura 4.47, correspondentes aos valores de retração linear em função da temperatura, durante a sinterização por SPS dos compósitos  $(1-x)0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$  nas diferentes concentrações de ferrita, observa-se que durante o aquecimento, as amostras sofrem uma forte retração, dando indícios de altas taxas de densificação, independentemente da concentração de ferrita. Porém, é evidente que o processo de retração não é completado quando é atingida a temperatura máxima de sinterização escolhida, tornando o processo contínuo durante o tempo de patamar (5 min). Esta diferença entre a taxa de retração e a taxa de aquecimento, que é maior nas composições de alto conteúdo de ferrita, Figura 4.47 (esquerda), provavelmente esteja associada ao rearranjo dos grãos de cada uma das fases constituintes, o qual requer maior tempo nas composições de maior conteúdo de ferrita, devido ao fato de as energias de ativação para densificação serem maiores para as composições com alto conteúdo de ferrita, tal como foi verificado usando-se os dados da dilatométrica convencional reportados na seção 4.2.1, somado à diferença granulométrica de cada uma das composições do compósito  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$ .

Dessa maneira, as condições usadas no SPS resultaram em compósitos particulados com densidades relativas de aproximadamente 97% e 98%, mesmo as de alto conteúdo de ferrita, as quais apresentaram maiores problemas de densificação tanto na sinterização convencional como na sinterização por micro-ondas, comprovando, assim, a eficiência da técnica de sinterização por SPS com relação à densificação dos compósitos  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$ , independentemente da concentração de ferrita e da diferença na granulometria de cada uma das composições.

Por outro lado, observou-se que, em todas as composições analisadas correspondentes ao compósito  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$ , a temperatura, a partir da qual a pressão foi aumentada dos iniciais 25 MPa para 50 MPa, ocorreu entre  $677\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  (temperatura marcada com a linha tracejada),

sendo maior para a composição com alto conteúdo de ferrita ( $x=0,5$  mol), tal como registrado na Tabela 4.18, ponto logo depois do início do processo de retração linear na amostra, que corresponde também ao início da contribuição dos mecanismos de transporte volumétrico e densificantes na sinterização.

Tabela 4.18 Principais dados obtidos das curvas de retração durante os experimentos por SPS.

$x=$	<i>T. onde foi aumentada a pressão</i> (°C)	<i>T. de taxa de retração Máxima</i> (°C)	<i>T. de sinterização</i> (°C)	<i>Densidade relativa</i> (%)	<i>Tamanho de grão FCO</i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>Tamanho de grão perovskita</i> ( $\mu\text{m}$ )
<b>(1-x)0,9PZN-0,1PT/ (x) FCO</b>						
<b>0,2</b>	680	750	820	98,5	$0,23 \pm 0,4$	$0,80 \pm 0,2$
<b>0,3</b>	677	740	820	98	$0,31 \pm 0,4$	$0,73 \pm 0,2$
<b>0,4</b>	681	750	820	97,5	$0,30 \pm 0,4$	$0,63 \pm 0,2$
<b>0,5</b>	700	760	840	97,5	$0,22 \pm 0,5$	$0,41 \pm 0,2$
<b>(1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO</b>						
<b>0,2</b>	681	700	820	98,5	$0,14 \pm 0,3$	$0,19 \pm 0,2$
<b>0,3</b>	681	743	820	98,1	$0,12 \pm 0,4$	$0,20 \pm 0,2$
<b>0,4</b>	670	743	830	98,2	$0,11 \pm 0,3$	$0,20 \pm 0,2$
<b>0,5</b>	765	780	850	97,8	$0,17 \pm 0,3$	$0,23 \pm 0,2$

Estas temperaturas, a partir das quais se dá início ao processo de retração linear nas amostras, estão aproximadamente 100 °C abaixo das obtidas para os mesmos sistemas durante os ensaios de dilatométrica convencional, tal como foi apresentado na Figura 4.32(a). Essa diferença de temperatura é influência direta de vários fatores tais como: pulso de corrente DC utilizada no *spark plasma*, o qual intensifica os processos de descarga entre partículas que provocam a formação dos pescoços e aceleram o fluxo de massa; as altas taxas de aquecimento, que favorecem a atuação dos mecanismos de transporte volumétrico responsáveis pela retração e densificação, tais como difusão por contorno de grão e difusão volumétrica, principalmente em sistemas de granulometria fina; a aplicação simultânea de pressão, a qual melhora a atuação dos processos fusionais.

De outro lado, os compósitos (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO, sinterizados por SPS, Figura 4.48, apresentaram comportamento similar aos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO, os quais sofreram uma forte retração durante o aquecimento, dando indícios de altas taxas de densificação, independentemente da

concentração de ferrita. No entanto, observou-se que o processo de retração dos compósitos  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO foi praticamente completo quando atingida a temperatura máxima de sinterização, mantendo-se relativamente constante durante o patamar, comportamento bem diferente ao apresentado pelos compósitos com 0,9PZN-0,1PT.

Segundo alguns trabalhos reportados na literatura referentes ao papel da corrente durante a sinterização por SPS [180-182], esse 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, que antecipa o processo de descargas locais entre as partículas em contato e assegura uma rápida formação dos pescoços, os quais, posteriormente, auxiliam no transporte de massa e, conseqüentemente, na maior densificação.

Dessa forma, durante o aquecimento por SPS do compósito  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO, foram atingidos valores de densidade relativa superiores a 98 %, nas temperaturas de 820 °C para as composições  $x=0,2$  mol e 0,3 mol, 830 °C e 850 °C para as composições  $x=0,4$  mol e 0,5 mol, respectivamente. Os valores podem ser vistos na Tabela 4.18.

Da figura 4.48, observa-se também que, em todas as composições do compósito  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO, a temperatura em que a pressão foi aumentada de 25 MPa para 50 MPa, ocorreu entre 670 °C e 765 °C (temperatura logo depois de ter iniciado o processo de retração linear na amostra, marcada com a linha tracejada na figura 4.48), tal como listado na Tabela 4.18. De forma similar ao compósito com 0,9PZN-0,1PT, tais temperaturas, a partir das quais inicia o processo de retração linear nas amostras, estão aproximadamente 100 °C abaixo das obtidas para o compósito  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO durante os ensaios de dilatométrica convencional, tal como foi apresentado na Figura 4.32(b). Esses resultados indicam a alta eficiência do método de processamento por SPS com relação à densificação dos compósitos com PMN-0,325PT, independentemente da concentração de ferrita.

É importante destacar que nos ensaios de dilatométrica convencional apresentados na Figura 4.32, as temperaturas entre 820 °C e 850 °C definidas como temperaturas de sinterização no SPS, correspondem aos estágios pré-inicial e inicial de sinterização, com a atuação apenas de mecanismos de transporte superficiais, sem que ocorra relevante retração 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 retração e densificação a partir da temperatura de 677 °C, de acordo com as Figuras 4.47 e 4.48.

Assim, durante a sinterização por SPS, as temperaturas de 820-850 °C correspondem ao estágio intermediário de sinterização com altas taxas de densificação.

Vale ressaltar que os resultados obtidos para ambos os sistemas compósitos estudados nesta Tese, independentemente da concentração da fase ferrita, são representativos diante de suas reprodutibilidades.

Todas as amostras obtidas por SPS foram submetidas a uma etapa de tratamento térmico em forno convencional a 700 °C (120-150 °C abaixo da temperatura de sinterização) durante 24 horas em uma atmosfera rica em PbO, com o objetivo de remover os resíduos de carbono provenientes do molde de grafite utilizado no processo de sinterização, assim como aumentar a resistividade das amostras, já que, devido às condições extremas de vácuo e pulsos de corrente elétrica utilizadas durante o processo, as amostras são reduzidas.

Após o processo de oxidação, realizaram-se análises de difração de raios X, dos sistemas compósitos  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/ (x)\text{FCO}$  e  $(1-x) \text{PMN}-0,325\text{PT}/ (x)\text{FCO}$ , apresentados na Figura 4.49.

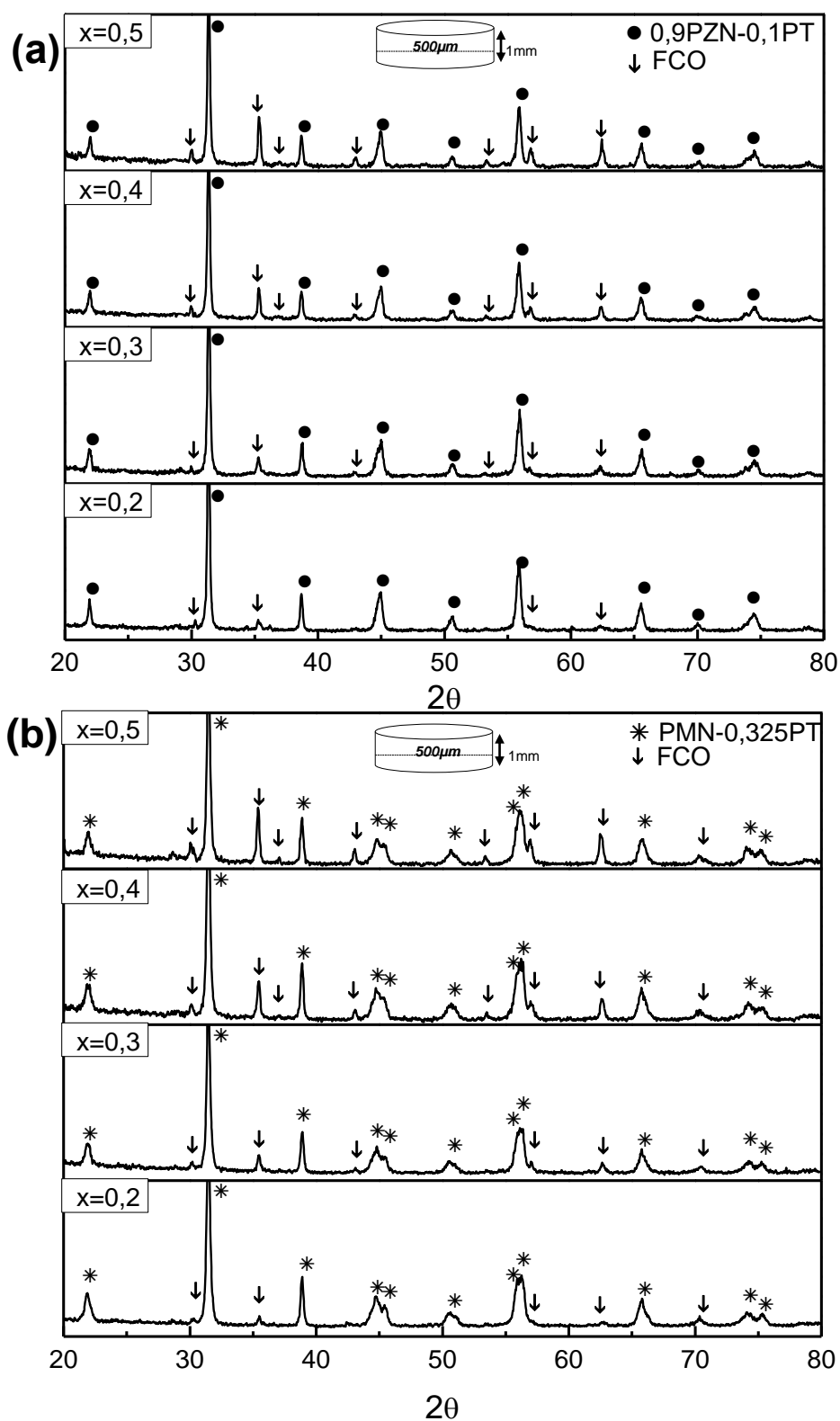


Figura 4.49- Difratomogramas de raios X dos compósitos cerâmicos  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$  (a) e  $(1-x) \text{PMN}-0,325\text{PT}/(x)\text{FCO}$  (b) sinterizadas por SPS.

Da análise de difração de raios X apresentados na figura 4.49, observa-se que, após a etapa de oxidação, as amostras não apresentaram formação de fases secundárias em ambos os sistemas estudados, com a presença somente de 0,9PZN-0,1PT fase perovskita (JCPDS 22-663, com simetria cúbica, grupo espacial Pm3m), (Figura 4.49(a)), PMN-0,325PT fase perovskita (JCPDS 88-1855, simetria tetragonal, grupo espacial P4mm), na Figura 4.49(b) e FCO fase espinelio (JCPDS 22-1086, simetria cúbica, grupo espacial Pm3m) nos dois sistemas. Também não foi observado nenhum deslocamento nos picos da cada uma das fases, o que sugere estabilidade química das fases constituintes após a etapa tanto de sinterização como de oxidação, mesmo utilizando-se longo período de tratamento (24 horas).

De forma distinta das amostras sinterizadas por micro-ondas, as sinterizadas por SPS não apresentaram formação de fase pirocloro por perda de PbO ou desestabilização termodinâmica da fase perovskita por aplicação de pulsos elétricos DC (após etapa de oxidação), resultados inéditos na literatura. Segundo o trabalho conduzido por Hungria *et al.* [183], nos únicos experimentos por SPS de 0,92PZN-0,08PT reportados na literatura, houve a desestabilização da fase perovskita em temperaturas acima de 550 °C, provocando uma expansão incontrolável da amostra, o que leva à explosão do molde de grafite usado no experimento de SPS, fato relacionado com a transformação de fase perovskita para pirocloro, pela expansão de quase 13% da célula unitária.

Diante dos resultados obtidos nessa etapa do trabalho, além de se demonstrar a efetividade da técnica enquanto a densificação, também se reafirma a estabilidade química dos compósitos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO e (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO, sintetizados por Pechini via *in situ*.

Por outro lado, na análise de raios X dos compósitos (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO, notou-se que a separação entre os picos localizados em  $2\theta = 45^\circ$ , relativos às famílias de planos {200} do sistema PMN-0,325PT, a qual foi evidente nas amostras sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas (Figuras 4.36(b) e 4.42(b)), menos notória nas amostras obtidas por SPS, indicando que o tamanho de grão da fase PMN-0,325PT é reduzido em



comparação com as outras técnicas utilizadas, resultado esperado pelas altas taxas de aquecimento combinado com a relativa baixa temperatura de sinterização auxiliado por pressão utilizados no processamento por SPS.

As figuras 4.50 e 4.51 correspondem às micrografias por MEV no modo BSE dos compósitos  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/ (x)\text{FCO}$ , com  $0,2 < x < 0,5$  mol de ferrita, sinterizados por SPS.

Observa-se que, para o compósito  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/ (x)\text{FCO}$ , os tamanhos da fase ferrita estão entre  $0,22 \pm 0,5 \mu\text{m}$  e  $0,31 \pm 0,4 \mu\text{m}$  e, no caso da fase  $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}$ , os tamanhos médios de grão estão entre  $0,41 \pm 0,2 \mu\text{m}$  e  $0,8 \pm 0,2 \mu\text{m}$ , valores listados na Tabela 4.18 e no Apêndice B (ajuste do histograma utilizando a função *LogNormal*). Estes tamanhos são inferiores aos obtidos tanto na sinterização por convencional como por micro-ondas (registrados nas Tabelas 4.16 e 4.17, respectivamente).

Embora a taxa de aquecimento usada nos ensaios de SPS seja a mesma usada na sinterização por micro-ondas ( $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ), o efeito da pressão claramente acelera os processos fusionais, permitindo reduzir a temperatura de sinterização. Dessa forma, a relativa baixa temperatura de sinterização, combinada com o rápido processamento, assegura um controle rigoroso sobre o crescimento de grão e a microestrutura dos materiais processados por SPS.

De modo geral, observou-se que os compósitos sinterizados por SPS apresentaram uma redução no tamanho de grão das fases constituintes com o acréscimo de ferrita na composição, sendo evidente no tamanho de grão da fase  $0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}$ , tal como registrado na Tabela 4.18, por causa de que, no sistema bifásico  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/ (x)\text{FCO}$ , o particulado do pó sintetizado torna-se mais fino com o aumento de fase ferrita, tal como foi descrito na seção 4.1.2.

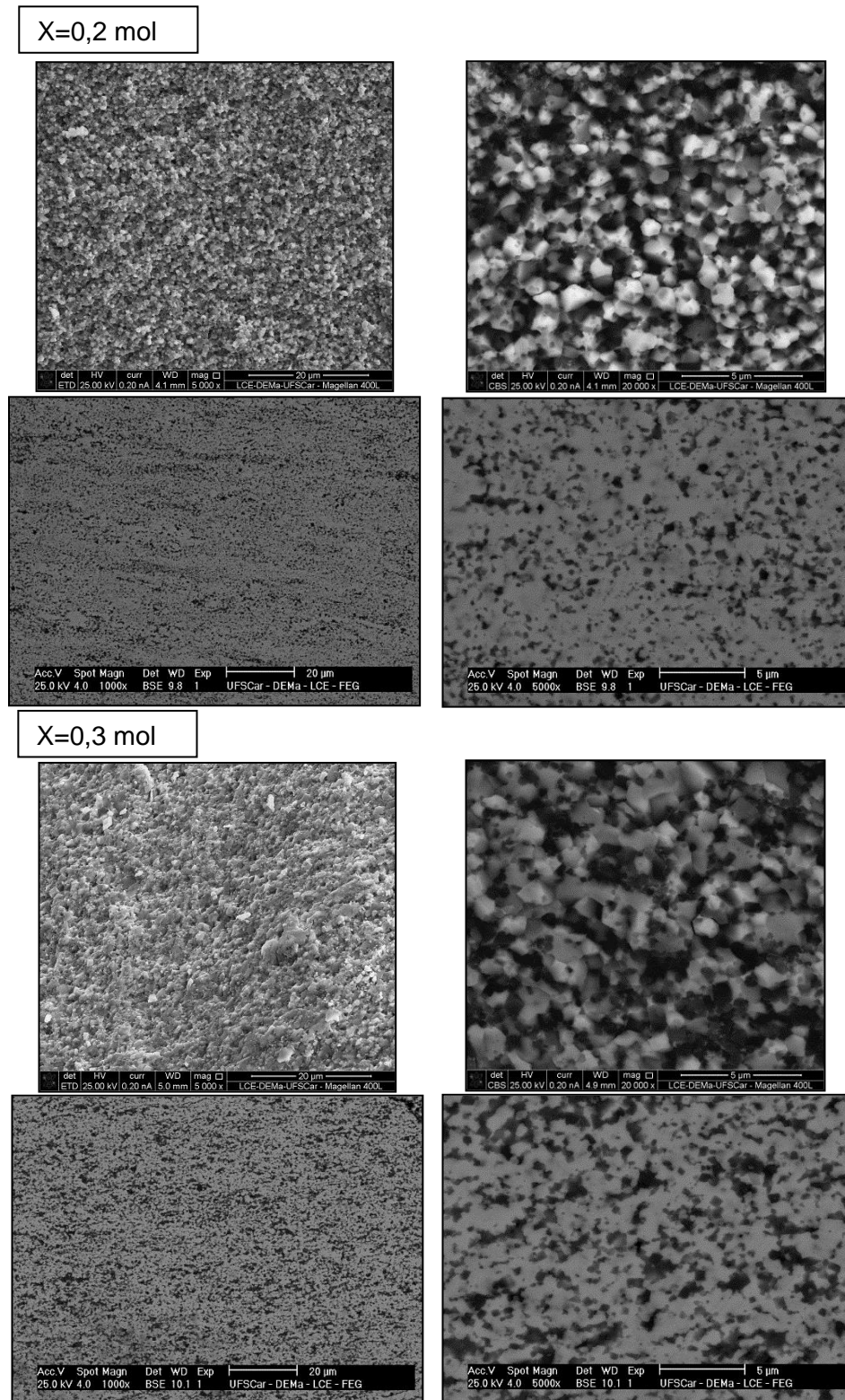


Figura 4.50- Micrografias BSE por MEV da superfície fraturada (superior) e superfície polida (inferior) do compósito cerâmico  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO com  $x=0,2$  mol (acima) e  $x=0,3$  mol (abaixo), sinterizadas por SPS a  $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por 5 min. Região clara: 0,9PZN-0,1PT, região escura FCO.

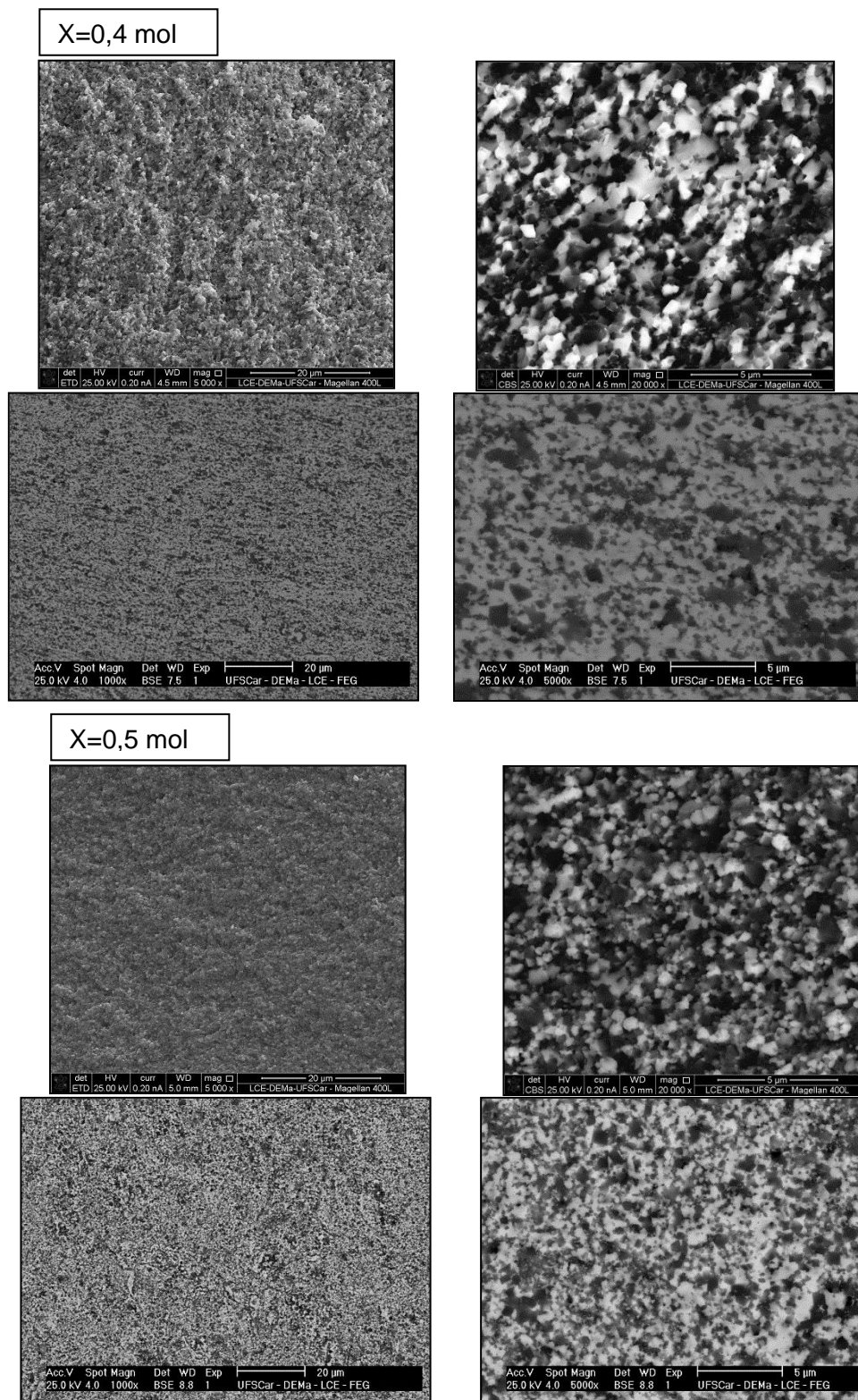


Figura 4.51- Micrografias BSE por MEV da superfície fraturada (superior) e superfície polida (inferior) do compósito cerâmico (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO com x=0,4 mol (acima) e x=0,5 mol (abaixo), sinterizadas por SPS a 820 °C e 840 °C, respectivamente, por 5 min. Região clara: 0,9PZN-0,1PT, região escura FCO.

Dessa forma, considerando-se que, quando o pulso de corrente atinge os pontos de contato entre as partículas do material, um estado de alta temperatura local é gerada momentaneamente, provocando a evaporação e fusão na superfície das partículas no processo de SPS, o que resulta na formação de pescoços em torno da área de contato entre as partículas (mesmo por fusão e a ressolidificação) [94], o que resulta em peças altamente densas, com mínimo crescimento de grão, tal como foi proposto por Diouf *et al.* [178].

Seguindo com a análise microestrutural dos compósitos sinterizados por SPS, as figuras 4.52 e 4.53 apresentam as imagens de MEV no modo BSE do compósito  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO com  $0,2 < x < 0,5$  mol de ferrita, sinterizados por SPS.

Observou-se que os tamanhos de grão das fases constituintes ficaram quase 50% menores do que os obtidos na sinterização por micro-ondas em todas as composições ( $0,2 < x < 0,5$  mol), com tamanhos de grão variando entre  $0,14 \pm 0,3 \mu\text{m}$  e  $0,17 \pm 0,3 \mu\text{m}$  para a fase FCO, e entre  $0,19 \pm 0,2 \mu\text{m}$  e  $0,23 \pm 0,2 \mu\text{m}$  para a fase PMN-0,325PT, tal como listado na Tabela 4.18 e nas micrografias das Figuras 4.52 e 4.53. Tamanhos de grão menores do que os obtidos no sistema compósito com 0,9PZN-0,1PT, provavelmente devido à maior área superficial do pó de partida (sintetizado) dos compósitos com PMN-0,325PT, como apresentado na seção 4.1.

Analisando-se a variação da escala de cinza das micrografias de BSE apresentadas anteriormente, não foi observada a formação de fases secundárias em nenhuma amostra processada por SPS.

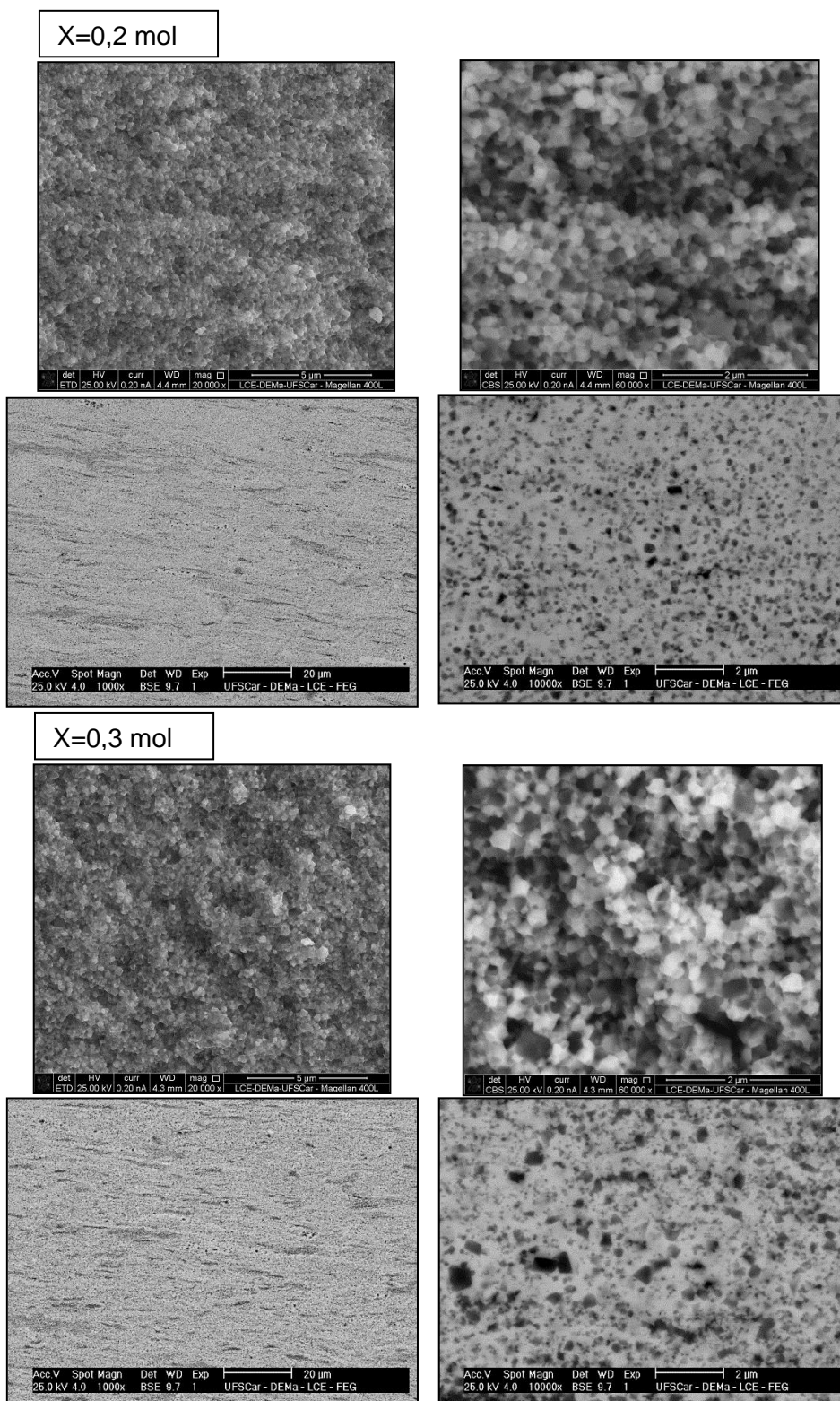


Figura 4.52- Micrografias BSE por MEV da superfície fraturada (superior) e superfície polida (inferior) do compósito cerâmico  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO com  $x=0,2$  mol (acima) e  $x=0,3$  mol (abaixo), sinterizadas por SPS a  $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por 5 min. Região clara: 0,9PZN-0,1PT, região escura FCO.

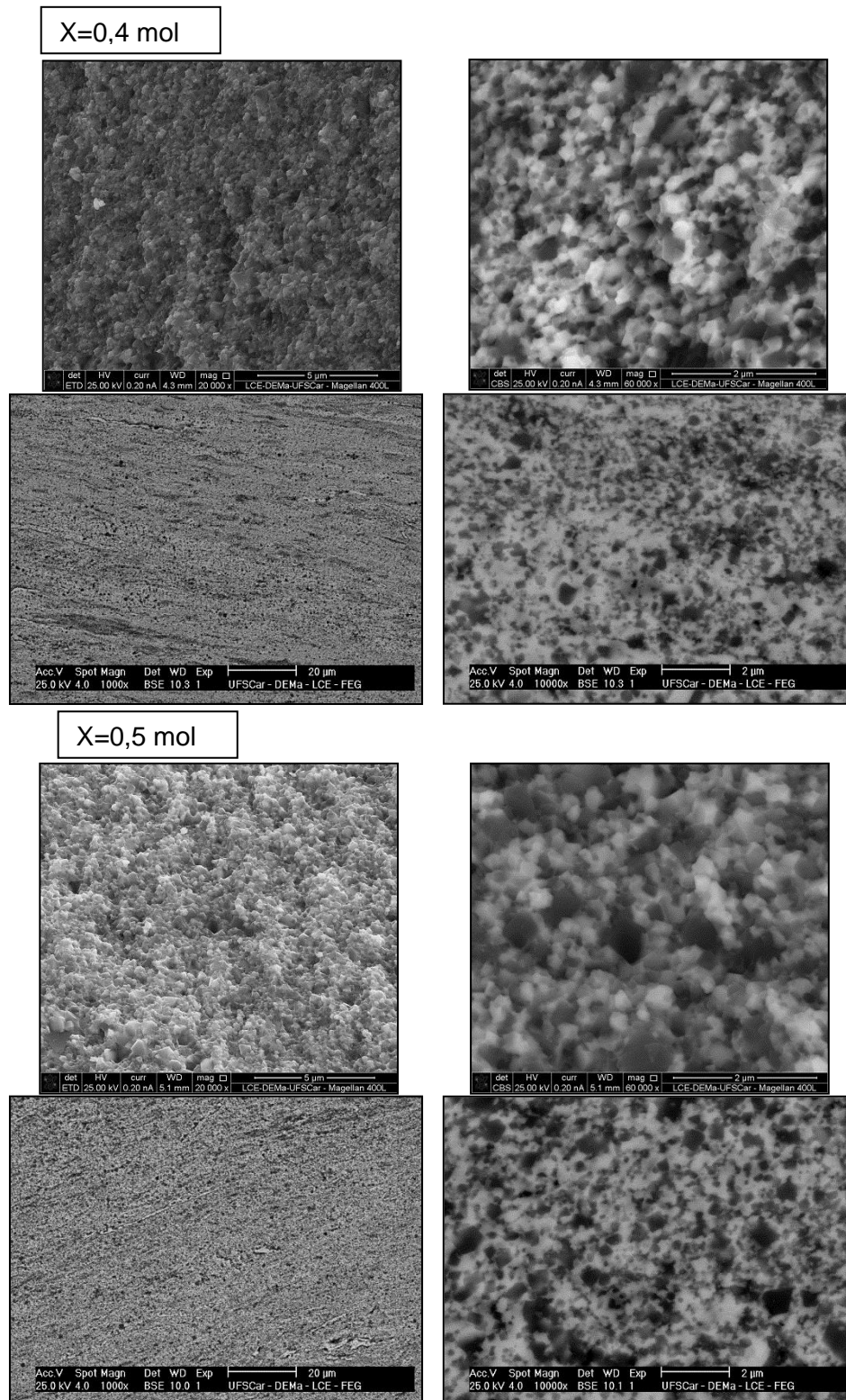


Figura 4.53- Micrografias BSE por MEV da superfície fraturada (superior) e superfície polida (inferior) do compósito cerâmico  $(1-x)\text{PMN}-0,32\text{PT}/(x)\text{FCO}$  com  $x=0,4$  mol (acima) e  $x=0,5$  mol (abaixo), sinterizadas por SPS a  $830\text{ }^\circ\text{C}$  e  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente, por 5 min. Região clara:  $\text{PMN}-0,325\text{PT}$ , região escura FCO.

Por outro lado, avaliando-se a percolação dos compósitos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO e (1-x)PMN-0,32PT/(x)FCO, sinterizados por SPS, tal como apresentado no Apêndice D (processo de segmentação das imagens de MEV), o compósito (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO atingiu o limite de percolação na composição  $x=0,3$  mol de forma similar ao da sinterização convencional e por micro-ondas. No caso do compósito (1-x) PMN-0,32PT/(x)FCO, ele atingiu o limite de percolação da fase ferrita em  $x=0,5$  mol. Diante disso, é possível inferir que esse sistema apresentou uma distribuição da fase FCO mais homogênea nas composições de alto teor de ferrita, quando comparado com o sistema 0,9PZN-0,1PT/FCO. Este comportamento é similar aos resultados obtidos em sinterização por micro-ondas.

Os resultados de distribuição da fase ferrita obtidos neste trabalho são similares aos reportados sobre o sistema compósito particulado magnetoelétrico BaTiO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> com alto conteúdo de fase ferrita processado recentemente por SPS [184-187], indicando o sucesso dos experimentos por essa técnica.

Em resumo, todas as amostras processadas por SPS, após a etapa de oxidação atingiram alta densidade relativa com o mínimo de crescimento de grão das fases constituintes, devido à possibilidade de sinterização a temperaturas correspondentes ao estágio intermediário de sinterização.

Nenhuma amostra evidenciou a formação de fases secundárias tal como foi verificado pelas análises de DRX e MEV. Os sistemas compósitos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO e (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO desenvolvidos neste trabalho e sinterizados por SPS apresentaram alta homogeneidade na distribuição da fase ferrita, atingindo o limite de percolação somente nas composições de alto conteúdo de ferrita como é de se esperar, cumprindo satisfatoriamente com os objetivos propostos nesta etapa.

#### 4.2.4. Conclusões parciais

Na sinterização convencional, observou-se uma diminuição gradual da temperatura de máxima taxa de retração, com o aumento da concentração de ferrita, principalmente no compósito (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO.

Esse fato pode ser associado diretamente com o aumento da área superficial quando se incrementa o teor de ferrita, o que gera maior força motriz para que ocorra a densificação.

Pelos cálculos de energia de ativação segundo o modelo de Woolfrey e Bannister para o estágio inicial de sinterização, observou-se para ambos os compósitos estudados que a energia de ativação é alta e aumenta progressivamente com o aumento da concentração de ferrita, fato associado provavelmente às diferenças na cinética de densificação da cada uma das fases constituintes. Isso indica alta dificuldade de formação de pescoços e densificação do material, principalmente nas composições com alto conteúdo de ferrita.

Verificou-se que a fase perovskita no compósito (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO, em temperaturas acima de 1000 °C sofre a transformação de fase perovskita para pirocloro, tal como apresentado no Apêndice C. Embora a fase perovskita tenha sido satisfatoriamente estabilizada com a presença de ferrita, qualquer mudança significativa de temperatura na etapa de processamento, afeta a estabilidade do sistema.

Após a etapa de sinterização por método convencional dos compósitos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO e (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO em todas as composições de ferrita, não se teve indício de formação de fase pirocloro por evaporação de PbO ou presença de fases secundárias decorrentes da interdifusão das fases constituintes nos compósitos.

Com respeito aos tamanhos de grão obtidos tanto da fase ferrita como da fase 0,9PZN-0,1PT, eles aumentam de  $0,58 \pm 0,3 \mu\text{m}$  para  $1,56 \pm 0,2 \mu\text{m}$  para a fase ferrita, e de  $1,35 \pm 0,2 \mu\text{m}$  para  $2,12 \pm 0,2 \mu\text{m}$  para a fase 0,9PZN-0,1PT. Isso ocorre quando se aumenta a concentração de ferrita ( $x=0,2$  para  $0,5$  mol) e deve estar associado provavelmente à maior probabilidade de



atuação/predominância de mecanismos de difusão superficial, resultando no maior fluxo de massa nos contornos de grão pela diminuição do tamanho de partícula com o aumento de ferrita.

Pela análise das micrografias de MEV, verificou-se, que no sistema (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO sinterizado convencionalmente, a composição  $x=0,3$  mol atinge o limite de percolação da fase ferrita, devido à grande diferença dos tamanhos de partícula da fase ferrita e da fase 0,9PZN-0,1PT, sendo maiores as partículas do 0,9PZN-0,1PT (majoritária). Assim, a razão dos raios das partículas das fases constituintes é  $\gg 1$ , acarretando o aumento natural da percolação. No caso do sistema (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO, o limite de percolação foi atingido na composição  $x=0,4$  mol devido à melhor homogeneidade quanto à distribuição de tamanho de partículas das duas fases.

Todas as amostras analisadas na etapa de sinterização convencional apresentaram melhor distribuição da fase ferrita quando comparadas com compósitos particulados cerâmicos obtidos pela mistura das duas fases sintetizadas separadamente e processados pelo método convencional reportados na literatura.

As densidades das composições de maior conteúdo de ferrita no compósito (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO sinterizadas por micro-ondas foram maiores quando comparadas com as sinterizadas em forno convencional. No caso do compósito (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO sinterizado por micro-ondas, todas as composições resultaram em maiores densidades comparadas às obtidas convencionalmente.

No caso dos sistemas sinterizados por micro-ondas, os compósitos cerâmicos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO nas diferentes composições apresentaram a formação de fase pirocloro de aproximadamente 5% pela perda de PbO nas amostras durante o processo de sinterização. Isso ocorreu devido, a, nesse caso, não se contar com o controle de atmosfera de PbO. Mesmo assim, nenhuma amostra apresentou traços de fases secundárias decorrentes da interdifusão das fases constituintes. No caso do compósito (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO sinterizado por micro-ondas, não se teve indício de

formação de fase pirocloro ou formação de fases secundárias por interdifusão entre as fases.

Embora as temperaturas de sinterização usando-se micro-ondas tenham sido superiores às utilizadas na sinterização convencional a 950 °C, observou-se uma redução no tamanho de grão em todas as amostras, com tamanhos de grão da fase ferrita entre 0,5 µm e 0,7 µm, e entre 1 µm e 2 µm para a fase 0,9PZN-0,1PT no compósito (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO. Já no caso do compósito (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO, foram obtidos tamanhos de grãos de 200 nm para a fase ferrita e entre 300 nm e 900 nm para a fase PMN-0,325PT.

O limite de percolação no caso dos compósitos sinterizados por micro-ondas foi atingido na composição  $x=0,3$  mol para o sistema com 0,9PZN-0,1PT de forma similar aos sinterizados convencionalmente e na composição  $x=0,5$  mol para o sistema com PMN-0,325PT, sendo mais efetivo o controle microestrutural neste caso. Esse resultado indica uma elevada homogeneidade de distribuição da fase ferrita pela contribuição conjunta dos métodos de síntese e de processamento utilizados.

As temperaturas de sinterização por SPS dos compósitos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO e (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO foram reduzidas em comparação com a sinterização convencional e micro-ondas, sendo 820 °C para as composições de baixa concentração de ferrita (0,2 mol e 0,3 mol) e ~850 °C para as composições  $x=0,4$  mol e 0,5 mol, resultando em valores de densidade relativa de 97% e 98% para todas as composições, mesmo para as de maior concentração de ferrita, que são as mais difíceis para densificar.

Das análises de DRX, verificou-se que todas as amostras sinterizadas por SPS não apresentaram formação de fases secundárias em ambos os sistemas estudados, indicando estabilidade química das fases constituintes e principalmente da fase 0,9PZN-0,1PT, após a etapa tanto de sinterização como de oxidação, mesmo usando um longo período de tratamento (24 horas), além de não apresentar formação de fase pirocloro por perda de PbO ou desestabilização termodinâmica da fase perovskita por aplicação de pulsos elétricos DC.

Ficou evidente o efeito da pressão, que acelera os processos difusivos permitindo a diminuição da temperatura de sinterização, em combinação com as altas taxas de aquecimento, o que assegurou um controle rigoroso sobre o crescimento de grão e a microestrutura dos materiais processados por SPS, atingindo tamanhos de grão de 200-300nm para a fase ferrita e de 600-800nm para a fase 0,9PZN-0,1PT no compósito (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO. No caso do compósito (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO, foram atingidos tamanhos de grão de 110-170 nm para a fase ferrita e 190-230 nm para a fase PMN-0,325PT. No caso das amostras sinterizadas por SPS, o compósito (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO atingiu o limite de percolação na composição  $x=0,3$  mol de forma similar à sinterização convencional e por micro-ondas. O compósito (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO atingiu o limite de percolação na composição  $x=0,5$  mol, inferindo-se a alta homogeneidade de distribuição das fases constituintes somada ao adequado controle microestrutural da peça, mediante o uso da técnica de SPS.

### 4.3. Propriedades

A terceira e última etapa desta Tese compreendeu a análise das caracterizações elétricas, dielétricas e magnetoelétricas dos compósitos particulados cerâmicos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO e (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO com  $0,2 < x < 0,5$  obtidos pelos métodos de sinterização convencional, micro-ondas e SPS. Essa etapa tem com objetivo analisar tanto a influência da concentração de fase ferrita quanto o efeito de cada um dos métodos de sinterização utilizados sobre as propriedades dos materiais desenvolvidos neste trabalho.

Embora as cerâmicas com alto conteúdo de ferrita sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas não tenham apresentado alta densificação, a nível exploratório considerou-se importante a caracterização das amostras processadas pelos três métodos de sinterização, por se tratar de uma técnica inédita de síntese dos compósitos 0,9PZN-0,1PT/FCO e PMN-

0,325PT/FCO, assim como pelos poucos trabalhos relatados na literatura no uso da sinterização por micro-ondas e SPS no processamento de este tipo de materiais e principalmente pela inexistência de trabalhos sobre o sistema bifásico 0,9PZN-0,1PT/FCO.

#### **4.3.1 Caracterização elétrica dos compósitos cerâmicos 0,9PZN-0,1/FCO e PMN-0,325PT/FCO em função da concentração de ferrita**

Inicialmente, foram realizadas as medidas de resistividade elétrica em temperatura ambiente dos compósitos obtidos através das diferentes técnicas de sinterização utilizadas neste trabalho (convencional, micro-ondas e SPS), considerando-se que a análise da resistividade elétrica é uma ferramenta para a verificação de difusão e, conseqüentemente, do grau de integridade entre as fases constituintes dos compósitos [103].

Tendo em vista que a resistividade das fases ferroelétricas (0,9PZN-0,1PT e PMN-0,325PT) é da ordem de  $10^{11}$   $\Omega$ .m e da fase ferromagnética FCO é da ordem  $10^6$   $\Omega$ .m, espera-se um aumento da condutividade elétrica da fase ferroelétrica, quando é contaminada com íons de ferro, ou do compósito em geral, pelo aparecimento de possíveis fases secundárias (condutivas) formadas pela difusão entre as duas fases [56,188], ou pelo aumento no grau da percolação da fase condutiva [76].

Portanto, é de grande interesse a caracterização da dependência da resistividade elétrica, em função da concentração da fase ferrita e da temperatura de sinterização para cada método de processamento estudado.

A Tabela 4.19 apresenta os valores de resistividade elétrica à temperatura ambiente em função da concentração de ferrita em cada um dos compósitos estudados, que estão agrupados segundo o método de sinterização utilizado.

Tabela 4.19 Valores de densidade relativa e resistividade elétrica em função da concentração de ferrita dos compósitos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO e (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO sinterizados por método convencional, por micro-ondas e por SPS.

x	(1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO			(1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO		
	T. Sinterização (°C)	Densidade relativa (%)	Resistividade (Ω. m)	T. Sinterização (°C)	Densidade relativa (%)	Resistividade (Ω. m)
			<b>Convencional</b>			
0,2	850	94	9,60 x10 <sup>8</sup>	850	96	9,03 x10 <sup>8</sup>
0,3	870	93	1,96 x10 <sup>8</sup>	870	93,5	3,10x10 <sup>8</sup>
0,4	900	92	1,70 x10 <sup>7</sup>	870	92	1,46 x10 <sup>8</sup>
0,5	900	91	1,14x10 <sup>7</sup>	870	92	1,30x10 <sup>8</sup>
			<b>Micro-ondas</b>			
0,2	950	94	9,46 x10 <sup>8</sup>	950	97	8 x10 <sup>8</sup>
0,3	950	93	2,23 x10 <sup>8</sup>	900	96	6,98 x10 <sup>8</sup>
0,4	950	94	1,30 x10 <sup>7</sup>	950	94	2,54 x10 <sup>8</sup>
0,5	950	93	1,20 x10 <sup>7</sup>	900	93	1,5x10 <sup>8</sup>
			<b>SPS</b>			
0,2	820	98,5	5,12 x10 <sup>9</sup>	820	98,5	5,4 x10 <sup>10</sup>
0,3	820	98,0	3,05 x10 <sup>9</sup>	820	98,1	1,16 x10 <sup>10</sup>
0,4	820	97,5	1,57 x10 <sup>9</sup>	830	98,2	8,5 x10 <sup>9</sup>
0,5	840	97,5	9,6 x10 <sup>8</sup>	850	97,8	9,2 x10 <sup>8</sup>

A Figura 4.54 apresenta a distribuição de resistividade elétrica em função da densidade relativa dos compósitos cerâmicos sinterizados pelas três técnicas de processamento discutidas na seção anterior.

Nos compósitos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO, foram obtidos valores de resistividade elétrica na ordem entre 10<sup>7</sup> Ω.m e 10<sup>8</sup> Ω.m quando sinterizados convencionalmente e por micro-ondas, e valores na ordem entre 10<sup>8</sup> Ω.m e 10<sup>9</sup> Ω.m quando sinterizados por SPS.

Por outro lado, os compósitos (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO apresentaram valores de resistividade da ordem de 10<sup>8</sup> Ω.m quando sinterizados convencionalmente e por micro-ondas, e valores na ordem entre 10<sup>8</sup> Ω.m e 10<sup>10</sup> Ω.m nos sinterizados por SPS. Resultados que confirmam o controle da integridade entre as fases constituintes durante a sinterização usando-se as três técnicas de processamento e, conseqüentemente, o controle da conectividade 0-3 nestes materiais compósitos.

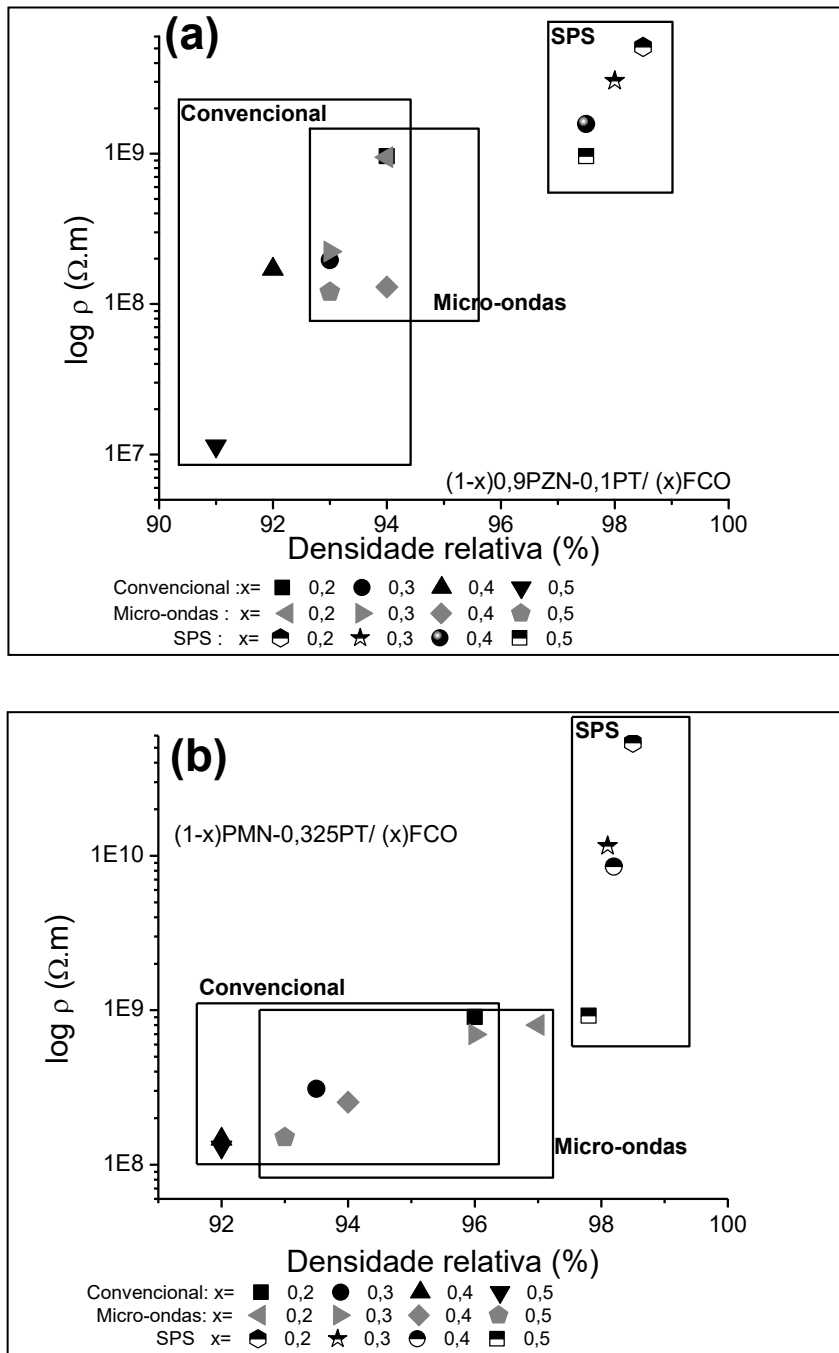


Figura 4.54- Distribuição de resistividade elétrica em função da densidade relativa dos compostos cerâmicos  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$  (a) e  $(1-x) \text{PMN}-0,325\text{PT}/(x)\text{FCO}$  (b) com  $0,2 \leq x \leq 0,5$  mol sinterizados por convencional, micro-ondas e SPS.

Desses resultados verificou-se que, nos dois compósitos desenvolvidos neste trabalho, a diminuição da resistividade elétrica está associada a dois fatos:

1) devido à diminuição da densidade da amostra, resultado associado diretamente com a o incremento da fase ferrita na composição, tal como foi verificado na seção 4.2. Tal fato é decorrente de que poros agem como centros de geração de elétrons livres que favorecem a quebra dielétrica com o aumento do campo elétrico

2) em consequência do aumento no grau de percolação da fase ferrita com o acréscimo desta fase na composição, tal como foi apresentado anteriormente e verificado pelo processamento das imagens de MEV apestandas no Apêndice D.

Tal como foi inferido da análise de percolação, os compósitos (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO apresentaram melhor distribuição da fase ferrita, por causa de proximidade dos tamanhos de partícula das fases constituintes do pó de partida (sintetizado), resultado que refletiu nos maiores valores de resistividade elétrica das amostras correspondentes a esse sistema quando comparados ao compósito (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO sinterizado pelas três técnicas utilizadas, tal como observado na figura 4.54.

Observa-se que o valor da resistividade elétrica nas amostras sinterizadas por SPS foi maior em comparação aos obtidos por método convencional e micro-ondas. Isso ocorreu basicamente pelo aumento na densificação das peças cerâmicas, assim como pelo melhor controle na percolação da fase ferrita devido à redução do tamanho de grão das fases constituintes.

Os resultados da análise de resistividade elétrica dos compósitos sinterizados por SPS também indicam que a etapa de oxidação após a sinterização foi efetiva, visto que o processo de oxidação tem como objetivo eliminar as vacâncias de oxigênio geradas pelo uso de uma atmosfera redutora durante a sinterização por SPS, e, conseqüentemente, reduzir a concentração de elétrons livres, que contribui para o aumento de condutividade nas peças processadas por esta técnica,

A redução das amostras sinterizadas por SPS ocorre devido à facilidade que alguns átomos têm de atrair elétrons (eletronegatividade), aumentando à medida que diminui o raio atômico. Portanto, podemos assumir que, nos sistemas compósitos estudados nesta Tese, a maior contribuição de elétrons livres aconteceria pela redução dos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$ , onde os elétrons gerados a partir dos íons de  $\text{Fe}^{2+}$  atuam como centros de doação, aumentando a condutividade da amostra. 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.

Os valores de resistividade elétrica obtidos nos compósitos (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO, são superiores aos reportados na literatura (os quais apresentam valores de resistividade elétrica da ordem de entre  $10^6 \Omega\cdot\text{m}$  e  $10^7 \Omega\cdot\text{m}$ ) [189,190]

De forma geral, foram obtidos valores de resistividade elétrica relativamente altos, mesmo nas composições de alto conteúdo de ferrita, resultado que indica uma alta integridade das fases constituintes em todas as amostras sinterizadas pelos três métodos de sinterização (convencional, micro-ondas e SPS), além de reafirmar a estabilidade química do material sintetizado em uma etapa (*in situ*) e a alta homogeneidade de distribuição das fases constituintes.

#### **4.3.2 Caracterização dielétrica dos compósitos cerâmicos 0,9PZN-0,1/FCO e PMN-0,325PT/ FCO em função da concentração de ferrita**

As Figuras 4.55 e 4.56 ilustram o comportamento da permissividade elétrica relativa real ( $\epsilon'$ ) (constante dielétrica) e do fator de perda ( $\tan \delta$ ) em função da frequência, à temperatura ambiente, dos compósitos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO e (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO com  $0,2 < x < 0,5$  mol, sinterizados convencionalmente, por micro-ondas e SPS.



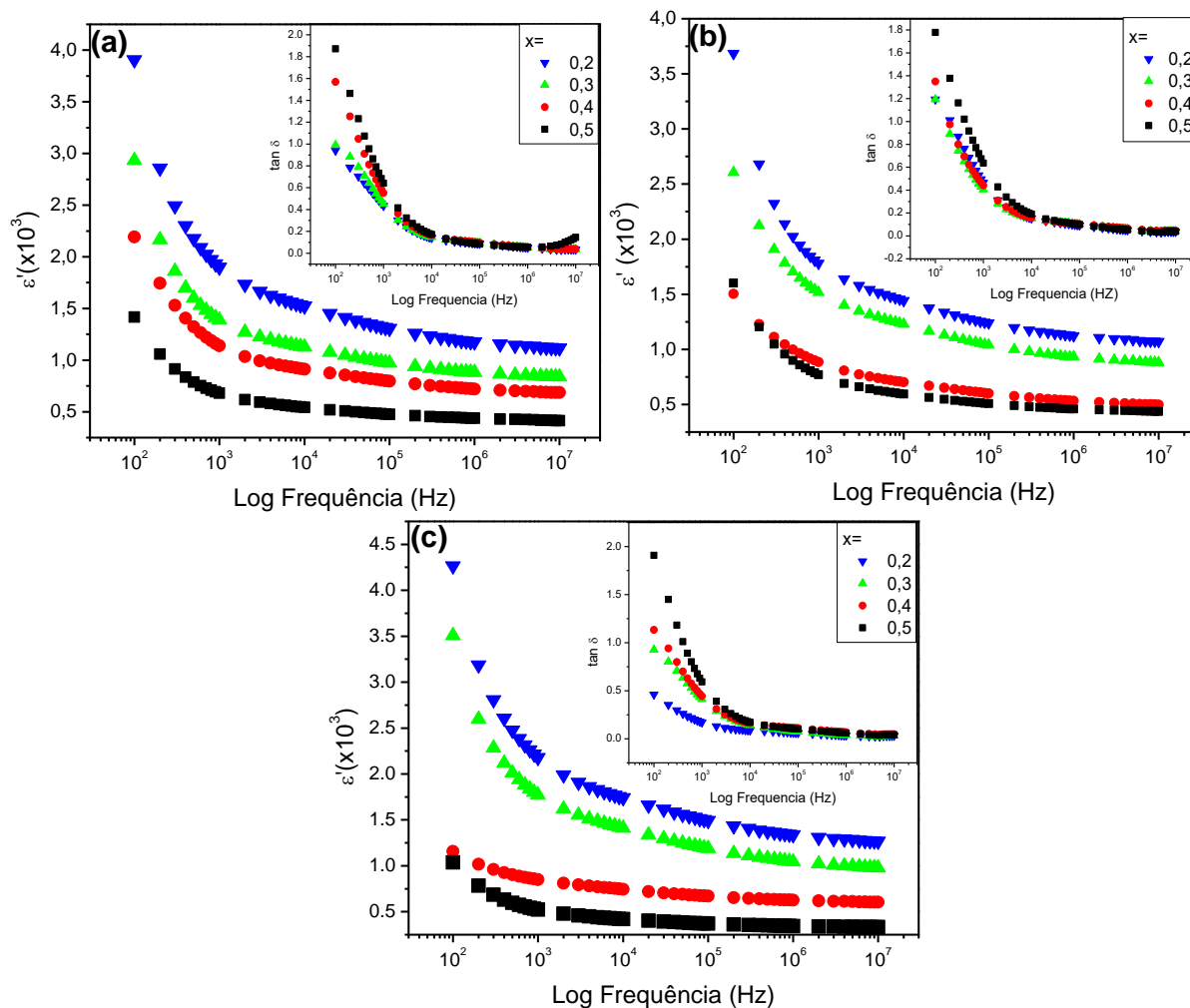


Figura 4.55- Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) em função da frequência à temperatura ambiente dos compósitos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO com  $0,2 < x < 0,5$  mol, sinterizados convencionalmente (a), por microondas (b) e por SPS (c). (*inset*)  $\tan \delta$  em função da frequência.

Observa-se que a constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e o fator de perda ( $\tan \delta$ ) (*inset* nas Figuras 4.55 e 4.56), em ambos compósitos, diminuem com o aumento da frequência à temperatura ambiente, desde um valor máximo a 1 KHz, que diminui acentuadamente em frequências baixas (1 KHz - 10 KHz) e se torna constante em altas frequências (10 KHz - 1 MHz), indicando dispersão dielétrica por processos de relaxamento dipolar em todas as amostras analisadas independentemente da concentração de ferrita e do tipo de sinterização usada.

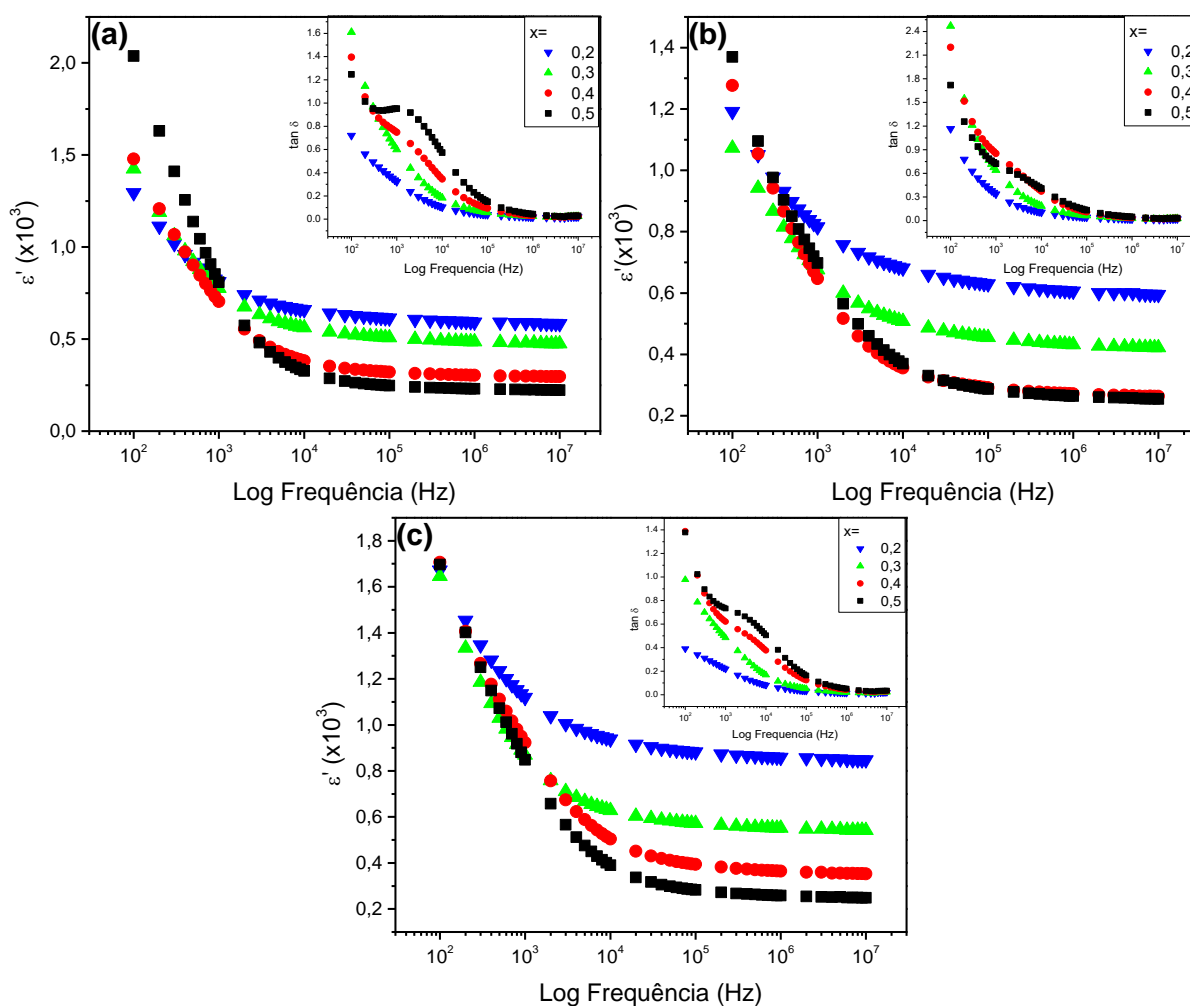


Figura 4.56- Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) em função da frequência à temperatura ambiente dos compósitos (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO com  $0,2 < x < 0,5$  mol, sinterizados convencionalmente (a), por microondas (b) e por SPS (c). (inset)  $\tan \delta$  em função da frequência.

Assim, o alto valor da constante dielétrica a baixas frequências é atribuído a: 1) portadores de carga (elétrons e íons) que se acumulam na interface das fases constituintes da amostra fato denominado como polarização interfacial, também conhecido como o efeito de Maxwell-Wagner [191,192], de acordo com a teoria fenomenológica de Koop [193], devido às diferenças entre as magnitudes dielétricas e de resistividade das fases constituintes, 2) polarização por carga espacial nas interfaces entre a amostra e os eletrodos. Porém, no caso dos compósitos onde uma das fases é altamente condutiva

(ferrita) em comparação à outra (ferroelétrica), a polarização interfacial é o efeito predominante. Já em altas frequências, a constante dielétrica torna-se independente da frequência o que indica que a resposta de frequência da fase ferroelétrica (0,9PZN-0,1PT, PMN-0,325PT) torna-se dominante.

Quando um campo elétrico é aplicado nos materiais compósitos particulados, cargas espaciais fornecidas pela fase ferrita são acumuladas na interface dos grãos ferroelétrico/ferrita. A constante dielétrica elevada observada na região de baixa frequência não é um comportamento intrínseco, é devido ao fato de que os grãos das fases ferroelétricas (0,9PZN-0,1PT; PMN-0,325PT) encontram-se rodeados de regiões não ferroelétricas (grãos de ferrita), de forma que a constante dielétrica depende diretamente das concentrações das fases individuais, similar ao verificado nos estudos de Sheikh *et al.* [189,190] sobre o comportamento dielétrico dos compósitos magnetoelétricos  $(x)\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4 + (1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,67}\text{Ti}_{0,33}\text{O}_3$ . Dessa forma, à medida que a concentração da fase ferroelétrica (0,9PZN-0,1PT; PMN-0,325PT) diminui, a magnitude da constante dielétrica a baixas frequências (1 KHz) também diminui, devido à diminuição da contribuição de polarização da fase ferroelétrica e ao aumento da fase ferrita (condutiva) nos materiais compósitos.

A diminuição do valor de constante dielétrica com o aumento na concentração de fase FCO em altas frequências é esperada, devido ao fato de as propriedades dielétricas dos compósitos serem uma propriedade combinada das fases constituintes, e geralmente é governada pela regra da mistura, tal como apresentado na equação 2.2.

Por outro lado, o valor da  $\tan \delta$  em todas as amostras foi  $<0,1$  na faixa de alta frequência (1 MHz), indicando que todos os compósitos estudados apresentam baixas perdas dielétricas à temperatura ambiente. É evidente também que o valor da  $\tan \delta$  à temperatura ambiente é dependente da fração molar das fases constituintes. Observou-se que, com o aumento da concentração de ferrita, as perdas dielétricas dos compósitos também aumentaram; este aumento na perda dielétrica é devido ao aumento de fase

condutora (em comparação com a fase ferroelétrica), o que incrementa os caminhos de fuga para os portadores de carga armazenados.

Nas curvas da  $\tan \delta$  em função da frequência, a temperatura ambiente do compósito (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO, Figura 4.56 (*inset*), observou-se que, nas composições  $x=0,4$  mol e  $x=0,5$  mol, existe uma anomalia a baixas frequências, que poderia estar associada a uma contribuição condutiva. De acordo com a literatura, essa contribuição é devida a processos de condução via “hopping” pela formação de  $\text{Fe}^{2+}$ , juntamente com  $\text{Fe}^{3+}$ , presentes na fase ferrita, para os valores de permissividade elétrica em frequências de até 10KHz [189,190].

Na Figura 4.57, estão apresentados os valores de constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e  $\tan \delta$  (*inset*) em função da concentração de ferrita em 10 KHz. Tal como foi discutido anteriormente, o valor de  $\epsilon'$  e da  $\tan \delta$  estão diretamente relacionados com a concentração das fases constituintes, resultando na diminuição da constante dielétrica junto com o aumento das perdas dielétricas pelo aumento da concentração de fase FCO.

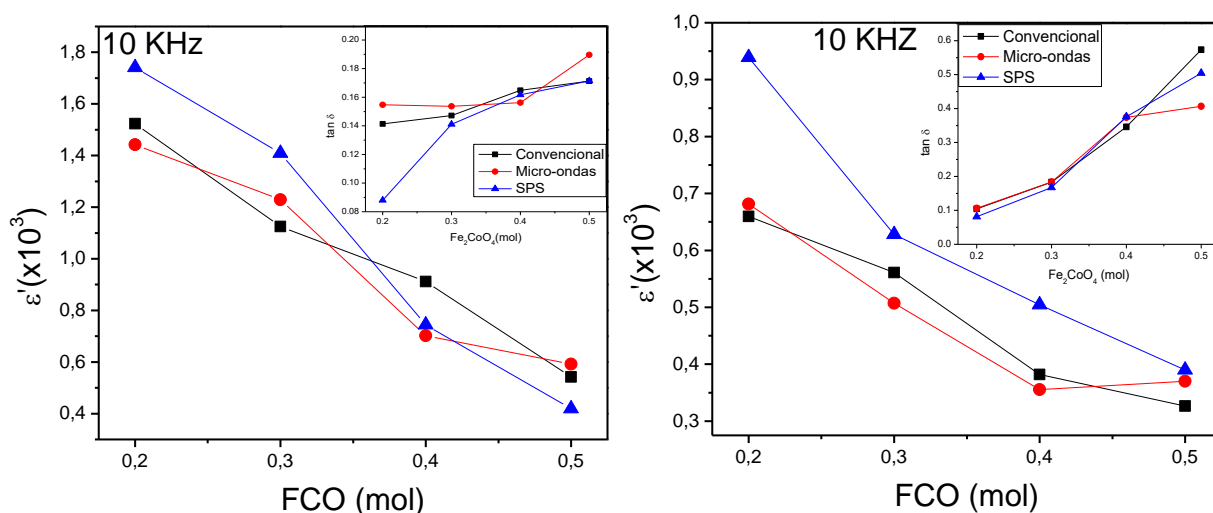


Figura 4.57- Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) em função da concentração de ferrita a temperatura ambiente em 10 KHz, dos compósitos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO (a) e (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO (b) com  $0,2 < x < 0,5$  mol, sinterizados por método convencional, por micro-ondas e por SPS. (*inset*)  $\tan \delta$  em função da concentração de ferrita em 10 KHz.

Na Figura 4.57, observou-se comportamento similar nos dois compósitos estudados,  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO e  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO, sinterizados convencionalmente, por micro-ondas e SPS, os quais apresentaram valores de permissividade elétrica maiores nas amostras sinterizadas por SPS, provavelmente devido ao aumento da densidade atingida por SPS. Nota-se que a composição  $x=0,2$  mol do compósito  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO sinterizado por SPS foi a que apresentou menores perdas dielétricas ( $\tan \delta=0,08$ ) em comparação às suas análogas sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas, fato associado possivelmente à diminuição no grau de percolação da fase ferrita pela redução no tamanho de grão das fases constituintes após a sinterização por SPS.

Entretanto, a composição de maior conteúdo de ferrita  $x=0,5$  mol apresentou baixos valores relativos de perda dielétrica, indicando que a integridade das fases foi mantida satisfatória nos três métodos de sinterização.

Por outro lado, todas as composições do compósito  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO sinterizadas por SPS apresentaram maiores valores de constante dielétrica em comparação com suas análogas sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas, devido às maiores densidades atingidas por esta técnica.

Dessa forma, levando-se em consideração esses resultados, foram escolhidos os compósitos sinterizados por SPS para analisar o comportamento da parte real,  $(\epsilon')$ , e imaginária  $(\epsilon'')$  da permissividade elétrica, em função da temperatura, na faixa de frequências de 1 KHz - 1 MHz.

A Figura 4.58 apresenta as curvas da parte real e imaginária da permissividade elétrica  $(\epsilon')$  e  $(\epsilon'')$ , em função da temperatura e da frequência, para os compósitos de  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO, sinterizados por SPS.

Dessas análises observou-se, de forma geral, que, em todas as amostras analisadas, a permissividade dielétrica aumentou com o incremento da temperatura, apresentando um pico em uma determinada temperatura, indicando que todas as amostras caracterizadas apresentam comportamento ferroelétrico.

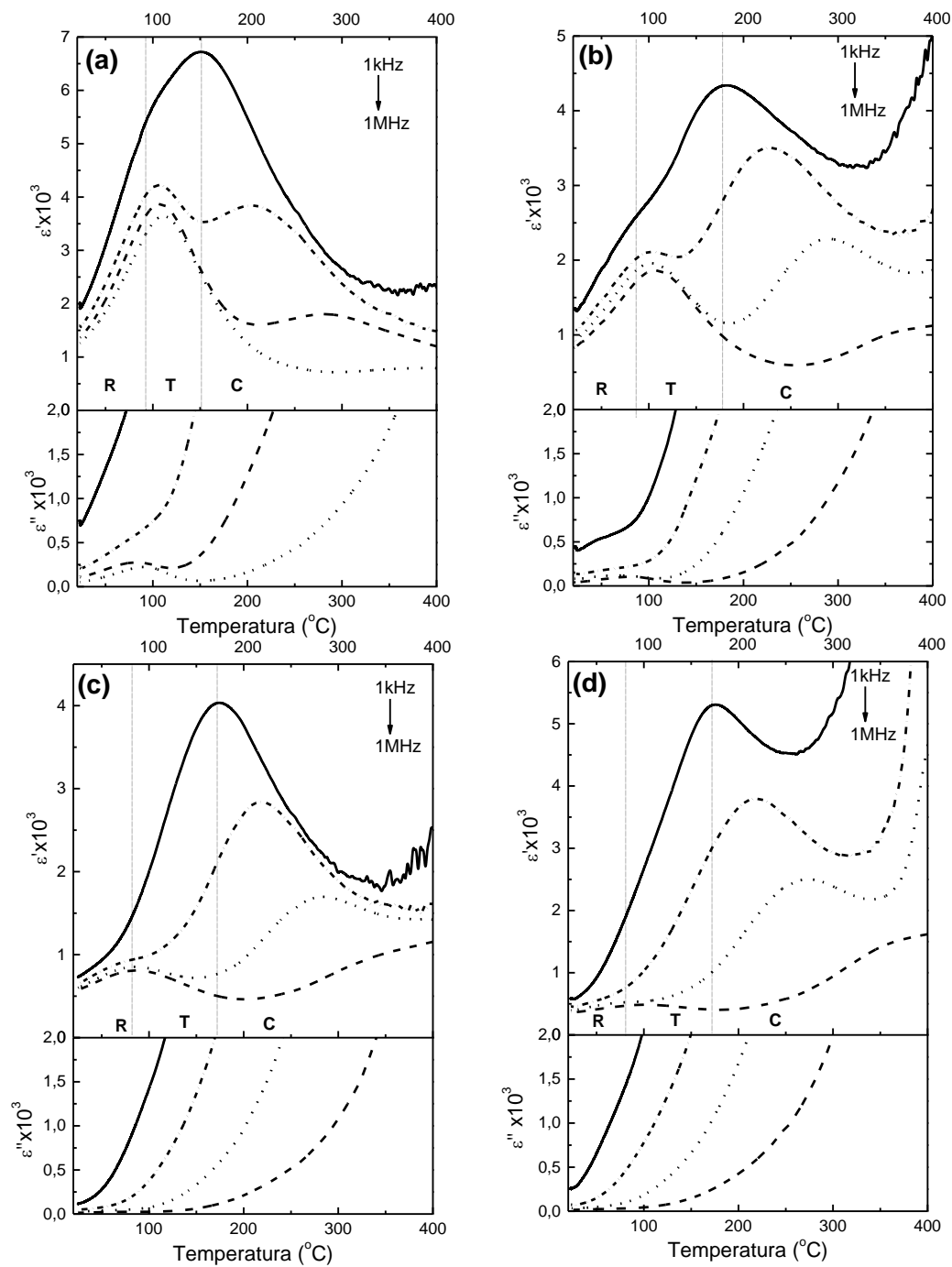


Figura 4.58- Partes real e imaginária da permissividade elétrica,  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ , em função da temperatura e da frequência, para os compósitos de  $(1-x)0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$ ,  $x=0,2$  (a),  $x=0,3$  (b),  $x=0,4$  (c) e  $x=0,5$  (d) sinterizados por SPS. As setas indicam o sentido de aumento de frequência de 1 KHz a 1 MHz.

Observa-se que os valores de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  diminuem progressivamente com o aumento da frequência para ambos os compósitos em todas as composições estudadas. Esse comportamento está relacionado à contribuição de polarização interfacial gerada pela diferença dos valores de permissividade e condutividade elétrica entre a fase ferroelétrica e a ferrita, comportamento geralmente observado em materiais compósitos [189-199].

Focando-se no compósito  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/ (x)\text{FCO}$ , nota-se que as composições  $x=0,2$  mol e  $0,3$  mol exibem anomalias dielétricas a alta temperatura e baixas frequências, as quais provavelmente estão associadas com as transições de fase da solução sólida PZN-PT, reportadas no diagrama de fase de Kuwata *et al.* [200]. Desse modo, para as composições de baixo conteúdo de ferrita, a anomalia aparece como uma banda ampla com dispersão tanto da frequência como da temperatura, característica de uma transição de fase difusa tipo relaxor, pela 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.

De acordo com o diagrama de fases de Kuwata *et al.* [200] para o sistema PZN-PT, duas transições de fase são observadas acima da temperatura ambiente nesse sistema. Assim, na composição  $x=0,2$  mol do compósito  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/ (x)\text{FCO}$ , podem ser identificadas duas temperaturas de transição (indicadas por linhas tracejadas na Figura 4.58), uma correspondente à transição romboédrica - tetragonal em  $\sim 90$  °C, e outra correspondente à transição tetragonal - cúbica em  $\sim 151$  °C.

Isso indica uma boa correlação dos resultados de permissividade elétrica, já que as temperaturas de transição que o sistema apresentou são temperaturas análogas às temperaturas de transição do sistema PZN-PT monocristalino em composições próximas ao contorno morfotrópico, tal como apresentado para comparação na Tabela 4.20, lembrando que são inexistentes os trabalhos reportados na literatura sobre PZN-PT policristalino nas composições próximas ao contorno morfotrópico.

Tabela 4.20 Temperaturas de transição para monocristais de PZN-PT em composições próximas ao contorno de fase morfotrópico.

<i>Material (Forma monocristalina)</i>	<i>Temperatura Transição romboédrica- tetragonal (°C)</i>	<i>Temperatura transição Tetragonal-cúbica (°C)</i>	<i>Ref.</i>
<b>0,93PZN-0,07PT</b>	107	164	Rajan <i>et al.</i> [201]
<b>0,91PZN-0,09PT</b>	80-90	170-172	Santailier <i>et al.</i> [202]
<b>0,91PZN-0,09PT</b>	-----	176	Srimathy <i>et al.</i> [203]
<b>0,92PZN-0,08PT</b>	-----	170	Srimathy <i>et al.</i> [203]
<b>0,955PZN-0,045PT</b>	107	157	Lima-Silva <i>et al.</i> [204]
<b>0,92PZN-0,08PT</b>	110	170	Priya <i>et al.</i> [116]
	<i>Cerâmica</i>		
<b>0,8PZN-0,2PT</b>		230	Lee <i>et al.</i> [205]
<b>0,88PZN-0,12PT</b>		222	Takenaka <i>et al.</i> [206]

Observa-se, que com o aumento da fase ferrita, a temperatura de transição de tetragonal para cúbica (ferro/para) se desloca para maiores temperaturas em baixas frequências (1 KHz), tal como apresentado na Figura 4.58 e na Tabela 4.21. Por outro lado, em altas frequências (1 MHz) somente é evidente a transição de fase romboédrico-tetragonal na faixa de temperatura avaliada (25 °C - 400 °C), o que indica o deslocamento da temperatura de transição de fase tetragonal-cúbica para maiores temperaturas com o aumento da fase ferrita. O deslocamento das temperaturas de transição para maiores temperaturas está associado possivelmente às tensões internas entre os grãos geradas durante a transição de fase, tal como foi reportado e verificado por Bammannavar *et al.* [207]. De forma geral, as tensões entre os grãos aumentam com o aumento da fase ferrita pela crescente heterogeneidade microestrutural do sistema compósito.

Com a incorporação progressiva de fase ferrita (não ferroelétrico) no sistema compósito, notou-se uma diluição das propriedades ferroelétricas do sistema, resultando na redução da permissividade dielétrica. Este comportamento está de acordo com o geralmente observado nos compósitos particulados reportados na literatura [189-199].



Por outro lado, a diminuição da permissividade elétrica também pode estar associada à diminuição do tamanho de grão da fase ferroelétrica com o aumento da fase ferrita, tal como apresentado na Tabela 4.21, em resposta decorrente do aumento no número de contornos de grão da fase ferroelétrica.

Tabela 4.21 Temperaturas de transição e permissividade elétrica em 1 KHz e 1 MHz em função da concentração de ferrita para o compósito (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO.

X=	<i>T.</i> transição R-T (°C)	$\epsilon'$	<i>T.</i> transição T-C (°C)	$\epsilon'$	<i>T.</i> transição R-T (°C)	$\epsilon'$	<i>T.</i> transição T-C (°C)	$\epsilon'$
	1KHz				1MHz			
<b>0,2</b>	90	5293	151	6720	110	3641	----	----
<b>0,3</b>	87	2592	183	4340	106	1864	----	----
<b>0,4</b>	---	----	175	4035	94	811	----	----
<b>0,5</b>	---	----	176	5310	90	486	----	----

Por outro lado, analisando-se o comportamento da permissividade elétrica dos compósitos com PMN-0,325PT, são apresentadas na Figura 4.59 as curvas da permissividade elétrica real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ), em função da temperatura e da frequência, para os compósitos de (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO, sinterizados por SPS. Observou-se que o valor de máxima constante dielétrica apresenta dispersão com frequência, de forma similar aos compósitos 0,9PZN-0,1PT/FCO. Este comportamento está relacionado com a diferença entre os valores de constante dielétrica e condutividade elétrica das fases constituintes, que foi mais evidente nas composições com maior conteúdo de ferrita x=0,4 mol e 0,5 mol, tal como pode ser observado nas Figuras 4.59 (c) e 4.59 (d) em altas frequências (1 MHz). A partir das curvas de permissividade elétrica, figura 4.59, observou-se um alargamento do pico de transição com o incremento da fase ferrita no sistema, indicando que a transição de fase se torna difusa. Esse resultado é evidente principalmente para as altas concentrações de ferrita (x=0,4 mol e 0,5 mol), comportamento devido ao aumento na heterogeneidade microestrutural do sistema decorrente da incorporação de uma fase não ferroelétrica dentro de uma fase ferroelétrica pura, o que leva também a uma diminuição nos valores máximo de constante

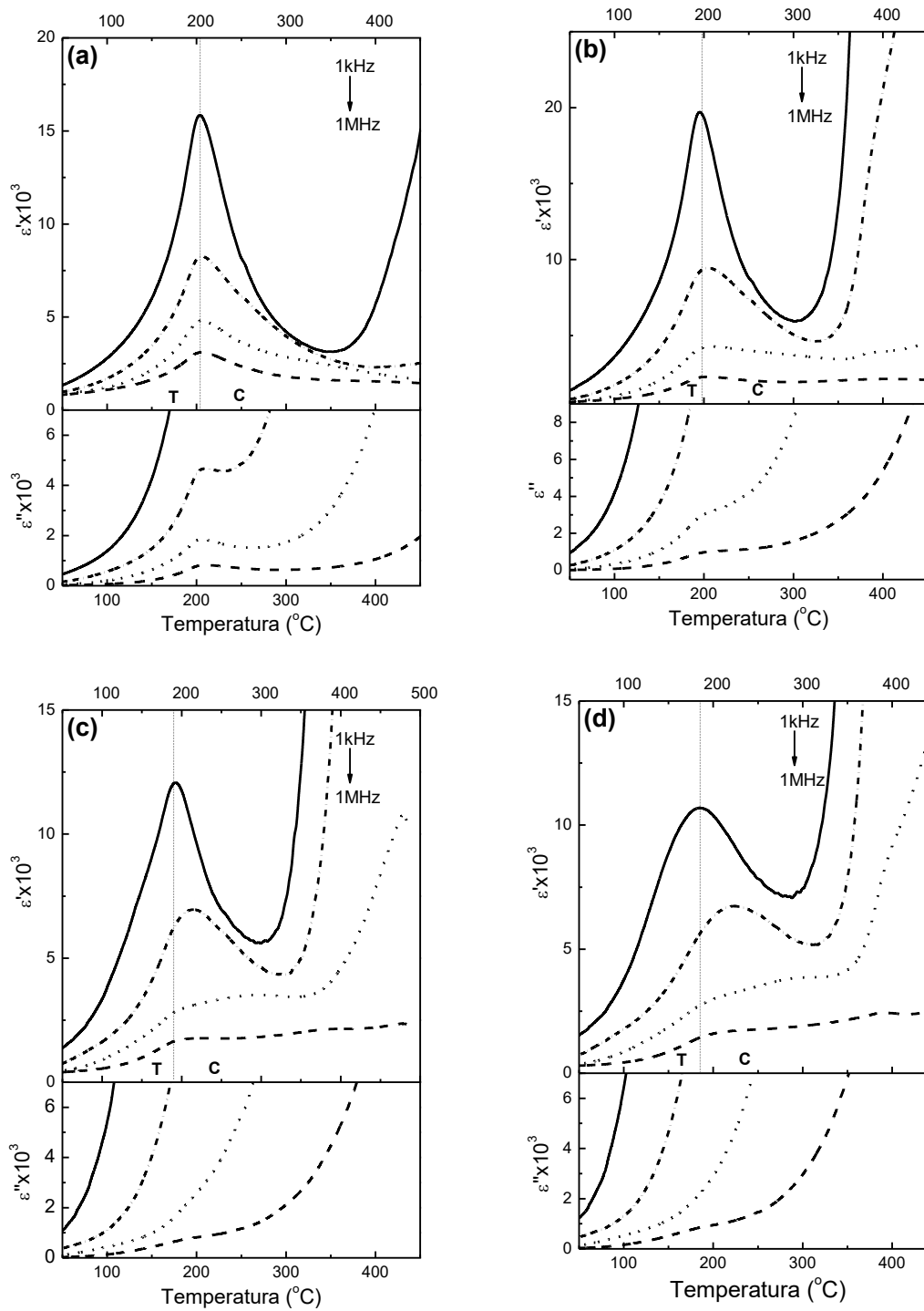


Figura 4.59- Partes real e imaginária da permissividade elétrica,  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ , em função da temperatura e da frequência, para os compósitos de  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO,  $x=0,2$  (a),  $x=0,3$  (b),  $x=0,4$  (c) e  $x=0,5$  (d) sinterizados por SPS. As setas indicam o sentido de aumento de frequência de 1 KHz a 1 MHz.

dielétrica com o incremento de fase ferrita no sistema, tal como apresentado na Tabela 4.22.

A diminuição do valor máximo de constante dielétrica com o aumento de fase ferrita no sistema também está associada à diluição das propriedades ferroelétricas, resultado esperado, pois as propriedades dielétricas dos sistemas bifásicos são o resultado da combinação das propriedades de cada uma das fases constituintes, regida pela regra de mistura tal como proposto pela equação 2.2 [76]. Esse comportamento é similar ao apresentado pelo compósito 0,9PZN-0,1PT/FCO discutido anteriormente e, em alguns trabalhos sobre compósitos magnetoelétricos cerâmicos reportados na literatura [10, 169,189,190].

Tabela 4.22 Temperaturas de transição e permissividade elétrica em 1KHz em função da concentração de ferrita para o compósito (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO,  $0,2 < x < 0,5$  mol.

<b>X=</b>	<b>Temperatura de Transição (°C)</b>	<b><math>\epsilon'</math></b>
<b>0,2</b>	203	15863
<b>0,3</b>	195	19716
<b>0,4</b>	193	12075
<b>0,5</b>	185	10695

Segundo a literatura, a temperatura de transição do PMN-0,325PT puro ocorre em aproximadamente 150 °C [208,209]. Porém, os resultados mostraram que a temperatura de transição da fase ferroelétrica no compósito (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO foi deslocada para maiores temperaturas com a adição de fase ferrita. Tal como foi explicado anteriormente, esse deslocamento das temperaturas de transição para maiores temperaturas provavelmente esteja associado com possíveis tensões internas entre os grãos geradas durante a transição de fase. No entanto, observou-se que a temperatura de transição no compósito tende a diminuir com o aumento da fase ferrita, Tabela 4.22, possivelmente pelo fato de o tamanho de grão da fase ferroelétrica ser menor para as composições de baixa concentração de ferrita, como apresentado na seção de processamento por SPS (4.2.3).

### 4.3.3 Caracterização magnetoelétrica a baixas frequências dos compósitos cerâmicos 0,9PZN-0,1/FCO e PMN-0,325PT/FCO em função da concentração de ferrita

Por último, são apresentados e discutidos os resultados sobre o comportamento de acoplamento magnetoelétrico a baixas frequências dos compósitos cerâmicos desenvolvidos neste trabalho.

A figura 4.60 (a-c) apresenta o comportamento dos valores do coeficiente de voltagem magnetoelétrico,  $\alpha^{33}_{ME}$ , em função do campo magnético DC na faixa de -10 kOe e 10 kOe, dos compósitos cerâmicos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO com  $0,2 \leq x \leq 0,5$  mol, sinterizados, convencionalmente, por micro-ondas e por SPS.

Dessas curvas, pode ser observado que, para as concentrações  $x=0,2$  mol e  $0,3$  mol sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas, o coeficiente magnetoelétrico (ME) não apresentou o comportamento típico associado aos compósitos magnetoelétricos, ou seja, o valor do coeficiente ME não passa por um valor máximo em um determinado valor de campo magnético ( $H_{MAX}$ ), valores que dependem diretamente das características das fases constituintes escolhidas (par ferroelétrico/ ferromagnético) [210].

Dessa forma, as alterações do coeficiente ME com o campo magnético nos compósitos ME geralmente são atribuídas a: 1) em baixos campos, à forte mobilidade das paredes de domínio e ao alinhamento dos domínios da sub-rede magnética, o que leva ao aumento progressivo do coeficiente ME e, 2) em campos mais elevados, acontece a diminuição do coeficiente ME devido à saturação do coeficiente de magnetostricção da fase magnética.

Nas composições  $x=0,2$  mol e  $0,3$  mol, o valor do coeficiente ME aumenta até certo valor com tendência a ser constante para altos valores de campo magnético, tal como pode ser observado nos *inset* da Figura 4.60(a) e 4.60(b). Em contraste, observa-se que, com o aumento da concentração da fase ferrita,  $x=0,4$  mol e  $0,5$  mol, torna-se evidente o comportamento típico antes mencionado, com o coeficiente magnetoelétrico passando por um valor máximo em um determinado valor de campo magnético.

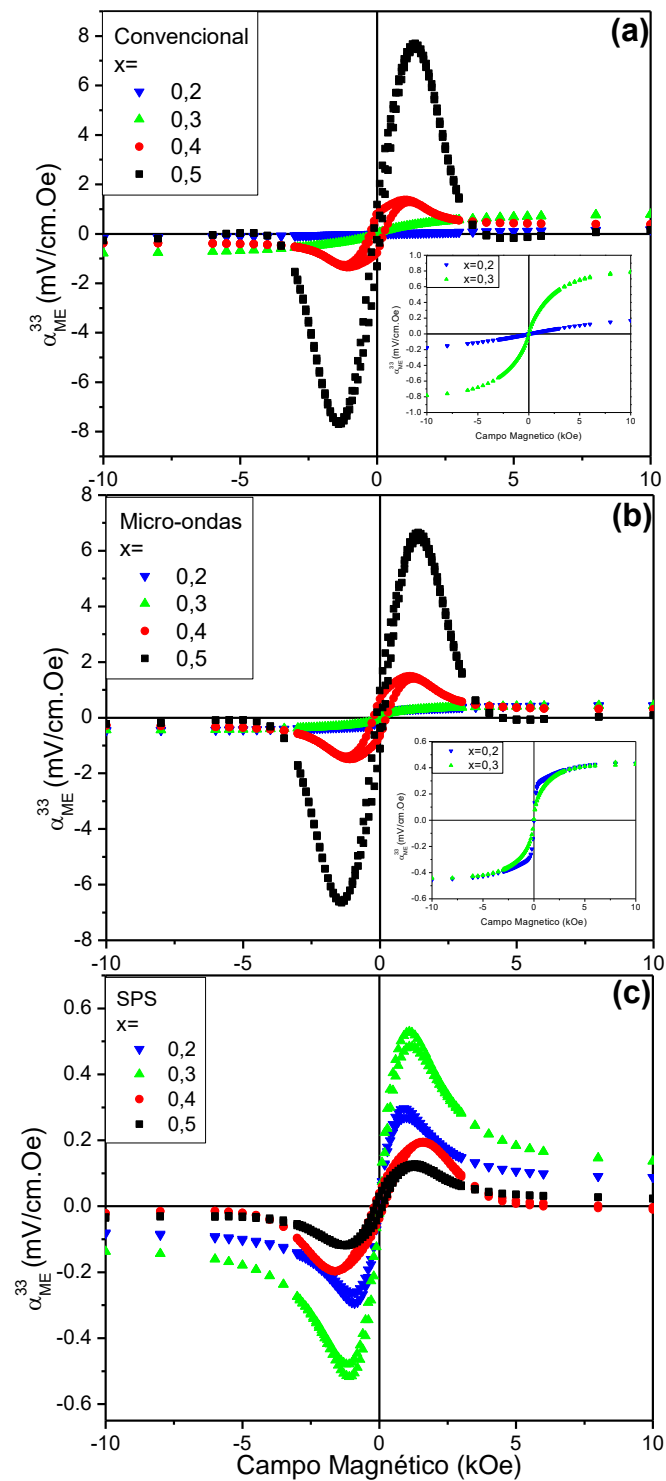


Figura 4.60- Coeficiente de voltagem magnetoelétrica em função do campo magnético para os compósitos  $(1-x) 0,9PZN-0,1PT/(x)FCO$ , sinterizados convencionalmente (a), por micro-ondas (b) e SPS (c).

Por outro lado, todas as composições do compósito de (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO, sinterizadas por SPS apresentaram o comportamento típico de coeficiente ME em função do campo, tal como apresentado na Figura 4.60(c).

Notou-se, no caso dos compósitos sinterizados por SPS, que o valor máximo de  $\alpha^{33}_{ME}$  aumentou com o incremento da concentração de ferrita atingindo um valor máximo para a concentração  $x=0,3$  mol, e nas altas concentrações de ferrita o valor máximo de  $\alpha^{33}_{ME}$  decresceu, tal como apresentado na Figura 4.60 e 4.61. Esses resultados reafirmam a forte dependência do coeficiente ME com a concentração de fase ferrita, tal como apresentado nos últimos relatos experimentais [10,169,211-213], os quais indicam uma contínua diminuição do sinal magnetoelétrico com o incremento da concentração de fase ferrita devido ao aumento na condutividade elétrica do material, o que limita a polarização elétrica do compósito resultando na baixa magnitude do coeficiente ME [211-213]. Por outro lado, os valores máximos de  $\alpha^{33}_{ME}$  foram menores para o caso dos compósitos sinterizados por SPS, tal como apresentado na figura 4.61 e listados na Tabela 4.23.

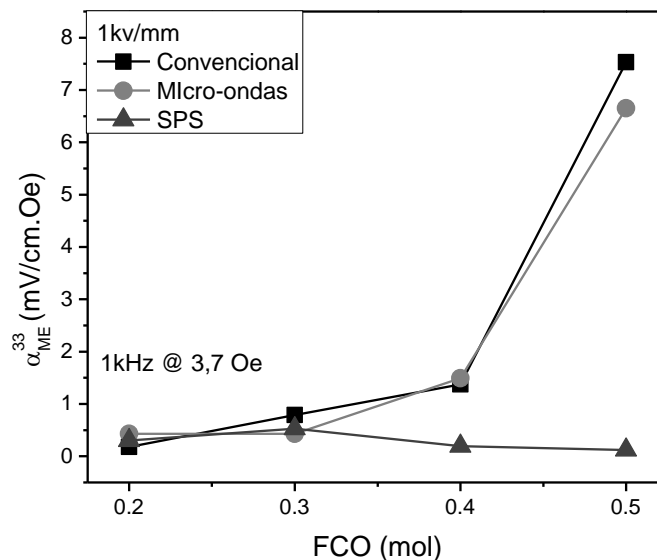


Figura 4.61- Valor máximo de coeficiente ME em função da composição de ferrita para os compósitos do sistema (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO, sinterizados por convencionalmente, por micro-ondas e por SPS.

Tabela 4.23 Valores máximos de  $\alpha^{33}_{ME}$ , do compósito (1-x) 0,9PZN-0,1PT/(x)FCO,  $0,2 \leq x \leq 0,5$  mol, processado por três técnicas de sinterização.

X=	$\alpha^{33}_{ME}$ (mV/cm Oe)		
	<i>Convencional</i>	<i>Micro-ondas</i>	<i>SPS</i>
<b>0,2</b>	0,2	0,4	0,3
<b>0,3</b>	0,8	0,4	0,5
<b>0,4</b>	1,4	1,5	0,2
<b>0,5</b>	7,5	6,7	0,1

Esse resultado é associado à diminuição do tamanho de grão da fase ferroelétrica, devido à diminuição das propriedades piezelétricas da fase ferroelétrica, tal como foi demonstrado por Huan *et al.* [214]. Os autores determinaram que, para tamanhos médios de grão  $>1 \mu\text{m}$ , a largura dos domínios de  $90^\circ$  diminui, o que significa menores áreas de paredes de domínio, resultando em paredes de domínio que giram com facilidade, respondendo mais efetivamente ao campo elétrico externo. Isso contribui com o aparecimento de excelentes propriedades piezelétricas. No caso de tamanhos médios de grão  $<1 \mu\text{m}$ , a densidade de domínios diminui devido ao incremento da proporção volumétrica de paredes de domínio e contornos de grão, além da formação de monodomínios, que resulta na diminuição do coeficiente piezelétrico.

Embora as composições de baixo conteúdo de ferrita sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas tenham apresentado um comportamento atípico, a composição  $x=0,5$  mol sinterizada convencionalmente e por micro-ondas foi a que apresentou maior valor de coeficiente ME, sendo  $7,5 \text{ mV/cm.Oe}$  e  $6,7 \text{ mV/cm.Oe}$ , respectivamente, em comparação com a sua análoga sinterizada por SPS. Esse resultado indica uma alta eficiência das propriedades piezoelétricas da fase 0,9PZN-0,1PT, que compensariam o fato de a composição  $x=0,5$  mol apresentar maior porosidade ( $\sim 10\%$ ) quando sinterizada convencionalmente e por micro-ondas (da análise microestrutural apresentada nas seções 4.2.1 e 4.2.2); e seria de esperar uma redução notável no comportamento magnetoelétrico.

O comportamento atípico do coeficiente ME apresentado apenas pelas composições  $x=0,2$  mol e  $0,3$  mol sinterizadas convencionalmente e por micro-

ondas indica uma provável diminuição das propriedades magnéticas da fase FCO na presença de 0,9PZN-0,1PT. Diante desse comportamento, foram propostas as seguintes hipóteses:

1) Tensões na interfase 0,9PZN-0,1PT/FCO geradas na etapa de processamento, devido possivelmente à alta instabilidade da fase perovskita do 0,9PZN-0,1PT com a temperatura. Em outras palavras, é associada à fácil transição de fase perovskita para fase pirocloro que apresenta o 0,9PZN-0,1PT, onde esta transição perovskita→pirocloro implica uma expansão volumétrica da célula cristalina, como foi demonstrado por Hungria *et al.* [183]. Isso gera certas tensões nos grãos da fase ferrita, ao mesmo tempo em que os grãos da fase ferrita exercem também certa tensão sobre a fase 0,9PZN-0,1PT pela diferença nos coeficientes de expansão térmica das duas fases ( $8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  para a FCO [216] e  $2.4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  para a fase PMN-PT [217]) que inibe essa transição e favorece a estabilidade da fase perovskita durante a etapa de sinterização, como foi discutido anteriormente.

Dessa forma, essas possíveis tensões criadas na interface das duas fases afetam o comportamento magnético da FCO, tal como foi demonstrado por Hajalilou *et al.* [211], onde tensões na interface dos grãos da fase magnética diminuem a magnetização. Isso ocorre, provavelmente, devido ao incremento da desordem de *spins* na superfície do grão, similar ao efeito que acontece nas nanopartículas magnéticas, resultando em uma camada na superfície de *spins* desordenados e um núcleo de *spins* ordenados que contribuem para a magnetização do material [218].

No caso das composições  $x=0,4$  mol e  $x=0,5$  mol, provavelmente, este efeito é reduzido pelo aumento da concentração de fase magnética, lembrando-se que no processamento por SPS as amostras passaram por uma etapa de oxidação durante 24 horas, e acredita-se que provavelmente nessa etapa foram eliminadas as tensões geradas na interface, já que os compósitos processados por essa técnica apresentaram um comportamento típico de coeficiente magnetoelétrico.



2) O campo magnético AC usado para modular a voltagem ME induzida provavelmente não tenha sido suficiente para que o coeficiente magnetoelétrico atingisse a saturação, sabendo-se que o coeficiente ME aumenta com o aumento do campo AC utilizado [219].

3) Possível coexistência de uma fase multiferroica, por exemplo, o  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (PFN), que, mesmo não detectada nos DRX em rotina convencional, pode estar presente como uma fase ternária no sistema por formação de solução sólida com o 0,9PZN-0,1PT, devido ao uso de temperaturas acima de 850 °C na sinterização convencional e por micro-ondas, o que, provavelmente, favoreceu a formação da solução sólida com PFN, considerando-se que a fase perovskita do 0,9PZN-0,1PT é termodinamicamente instável. Lembrando-se que, no caso das amostras sinterizadas por SPS, as temperaturas usadas foram abaixo de 850 °C, o que garantiu a estabilidade química do sistema.

É conhecido que a fase multiferroica PFN apresenta comportamento magnetoelétrico intrínseco abaixo da temperatura ambiente como todos os multiferroicos monofásicos conhecidos. Porém, trabalhos sobre a solução sólida  $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$  indicaram que, com o aumento da concentração de  $\text{BaTiO}_3$ , notou-se um incremento na magnetização espontânea do material, aumentando o comportamento paramagnético [220]. Levando-se em consideração esses resultados, é possível considerar que a existência de um sistema ternário PZN-PT/PFN/FCO, onde a solução sólida PZN-PT/PFN favoreça o comportamento paramagnético do PFN, comportamento antagônico ao ferromagnético da fase FCO, reduzindo as propriedades magnéticas da ferrita de forma geral. Assim, o comportamento magnetoelétrico de modo intrínseco compete com o efeito de acoplamento mecânico do composto.

Já no caso das composições  $x=0,4$  mol e  $x=0,5$  mol, provavelmente o efeito de acoplamento mecânico seja mais notório pelo aumento da concentração de fase magnética, apresentando um comportamento típico no coeficiente magnetoelétrico.

Com o objetivo de analisar o comportamento diferenciado do coeficiente ME que as composições  $x=0,2$  mol e  $x=0,3$  mol sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas apresentam, foram realizadas as medidas de magnetização em função do campo magnético, apresentadas na Figura 4.62.

Das curvas de magnetização em função do campo magnético ( $M \times H$ ) do compósito  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$ , observou-se uma redução evidente do comportamento magnético nas composições  $x=0,2$  mol e  $x=0,3$  mol, sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas, sendo evidente a diluição das propriedades ferromagnéticas desses compósitos, com uma tendência a um comportamento paramagnético.

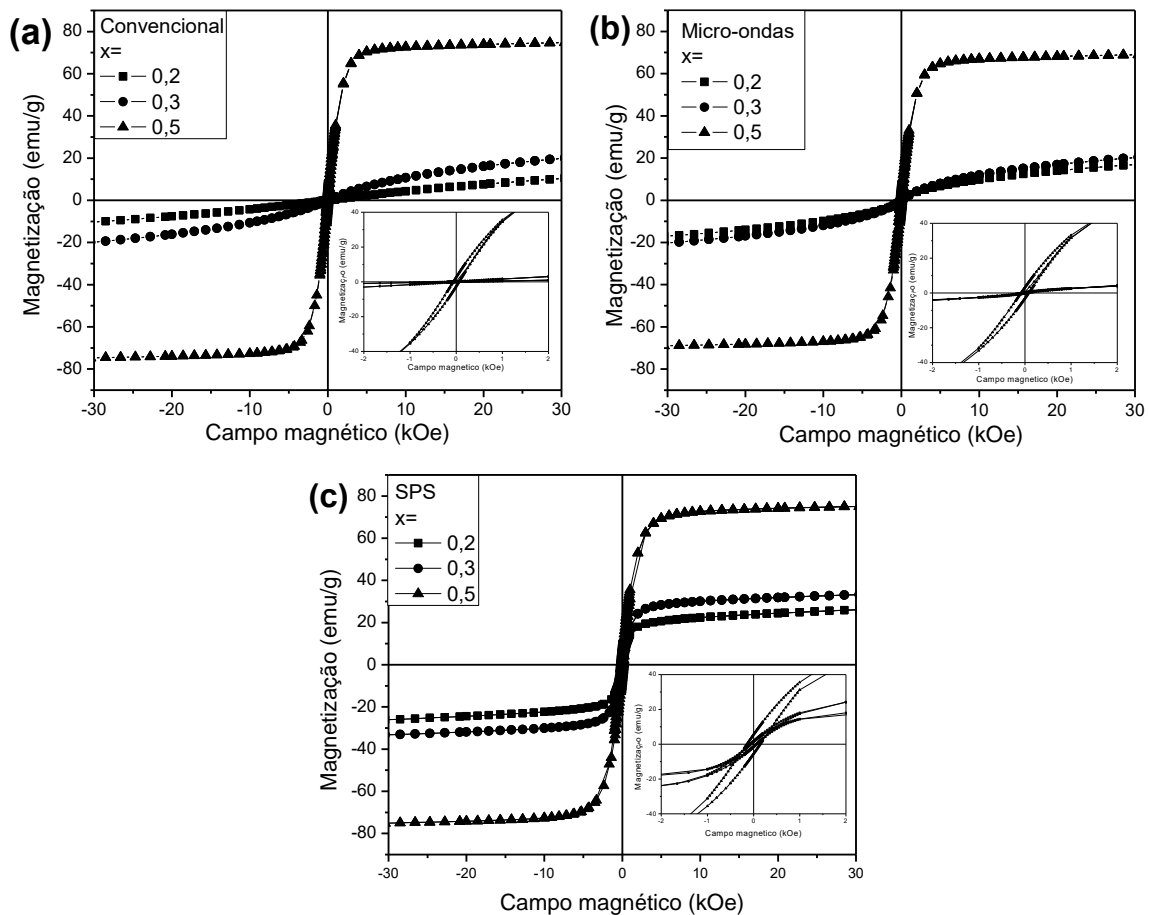


Figura 4.62- Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para os compósitos magnetoelétricos do sistema  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$ , sinterizados convencionalmente (a), por micro-ondas (b) e por SPS (c).

Nos *inset* das curvas das Figuras 4.62(a) e 4.62(b), é possível observar um aumento linear da magnetização com o campo magnético, além de também apresentar campos coercitivos extremamente reduzidos em comparação com a concentração  $x=0,5$  mol sinterizada também convencionalmente e por micro-ondas. Esses resultados sustentam as hipóteses propostas acima.

Segundo as curvas de  $M \times H$  do compósito  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/ (x)\text{FCO}$ , (Figura 4.62), em todas as amostras foi evidente o incremento na magnetização de saturação e magnetização remanescente com o aumento do conteúdo de fase ferrita. Isso ocorre pelo fato de as ferrita serem magnéticas por natureza e o número de domínios que contribuem para a magnetização aumentar à medida que existem mais contatos entre os grãos com o incremento da fase ferrita. Essa relação do aumento da magnetização foi observada também em vários trabalhos de sistemas compósitos magnetoelétricos reportados na literatura [10, 213-216, 221, 222].

Na Figura 4.63, são apresentadas as curvas de  $M \times H$  da amostra sem polarizar e polarizada eletricamente correspondente à composição  $x=0,2$  mol do compósito  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/ (x)\text{FCO}$ , sinterizada por SPS, convencional, e por micro-ondas. Da figura 4.63 (a), observou-se que a amostra sinterizada por SPS e polarizada eletricamente, apresentou um aumento significativo tanto na magnetização de saturação como na remanência, resultado que evidencia o acoplamento magnetoelétrico entre as fases constituintes. Tal aumento na magnetização nas amostras polarizadas eletricamente pode ser atribuído ao movimento das paredes de domínio elétrico que altera a tensão na interface, resultando na mudança de anisotropia magnética e, portanto, aumento de magnetização, tal como foi apresentado por Gualdi *et al.* [223] e Pahuja *et al.* [224].

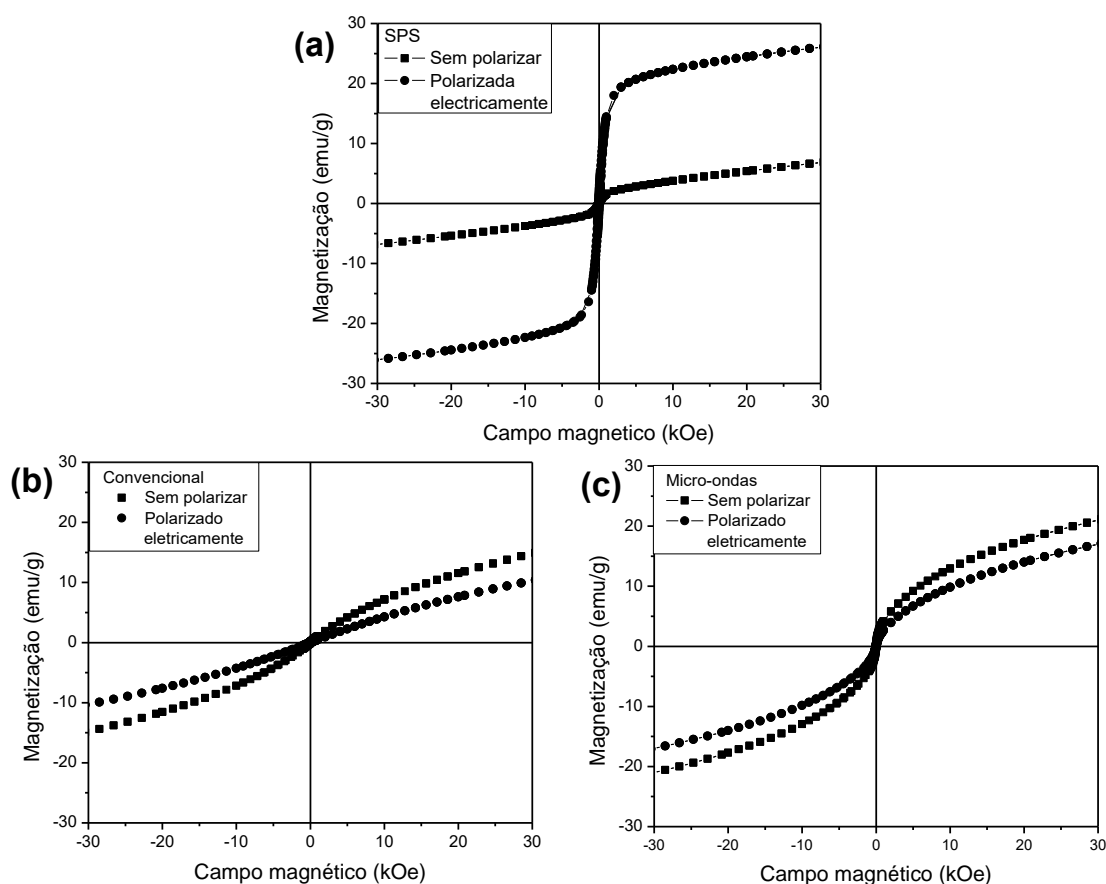


Figura 4.63- Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para o compósito  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/ (x)\text{FCO}$ , na composição  $x=0,2$  mol, da amostra sem polarizar e polarizada eletricamente.

Na Figura 4.64(a-c), são apresentados os valores do coeficiente de voltagem magnetoelétrico,  $\alpha^{33}_{\text{ME}}$ , em função do campo magnético DC na faixa de  $-10$  kOe e  $10$  kOe para os compósitos cerâmicos  $(1-x) \text{PMN}-0,325\text{PT}/ (x)\text{FCO}$ ,  $0,2 \leq x \leq 0,5$  mol, sinterizados convencionalmente, por micro-ondas e por SPS.

Diferentemente do compósito  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/ (x)\text{FCO}$ , no compósito  $(1-x) \text{PMN}-0,325\text{PT}/ (x)\text{FCO}$  todas as composições de ferrita ( $0,2 \leq x \leq 0,5$  mol) estudadas e processadas pelas três técnicas de sinterização apresentaram comportamento típico associado aos compósitos magnetoelétricos, isto é, em todas as amostras o valor do coeficiente ME passa por um valor máximo em um determinado valor de campo magnético.

Segundo esses resultados, foi evidente nos compósitos (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO, independentemente da técnica de sinterização, que o valor máximo de  $\alpha^{33}_{ME}$  aumentou com o incremento da concentração de ferrita, atingindo valores máximos na composição  $x=0,3$  mol das amostras sinterizadas, tanto convencionalmente quanto por micro-ondas, e na composição  $x=0,4$  mol para as sinterizadas por SPS, tal como apresentado nas Figuras 4.64 e 4.65, valores listados na Tabela 4.24. Esses resultados estão de acordo com a análise microestrutural da seção 4.2 (processamento digital das imagens de MEV apresentadas no Apêndice D), onde foi estabelecido que as composições em que é atingido o limite de percolação foram  $x=0,3$  mol para as sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas e  $x=0,4$  mol para as sinterizadas por SPS. Tais resultados indicaram que a sinterização por SPS permitiu uma melhor manutenção da conectividade 0-3 nos compósitos em comparação com as outras técnicas.

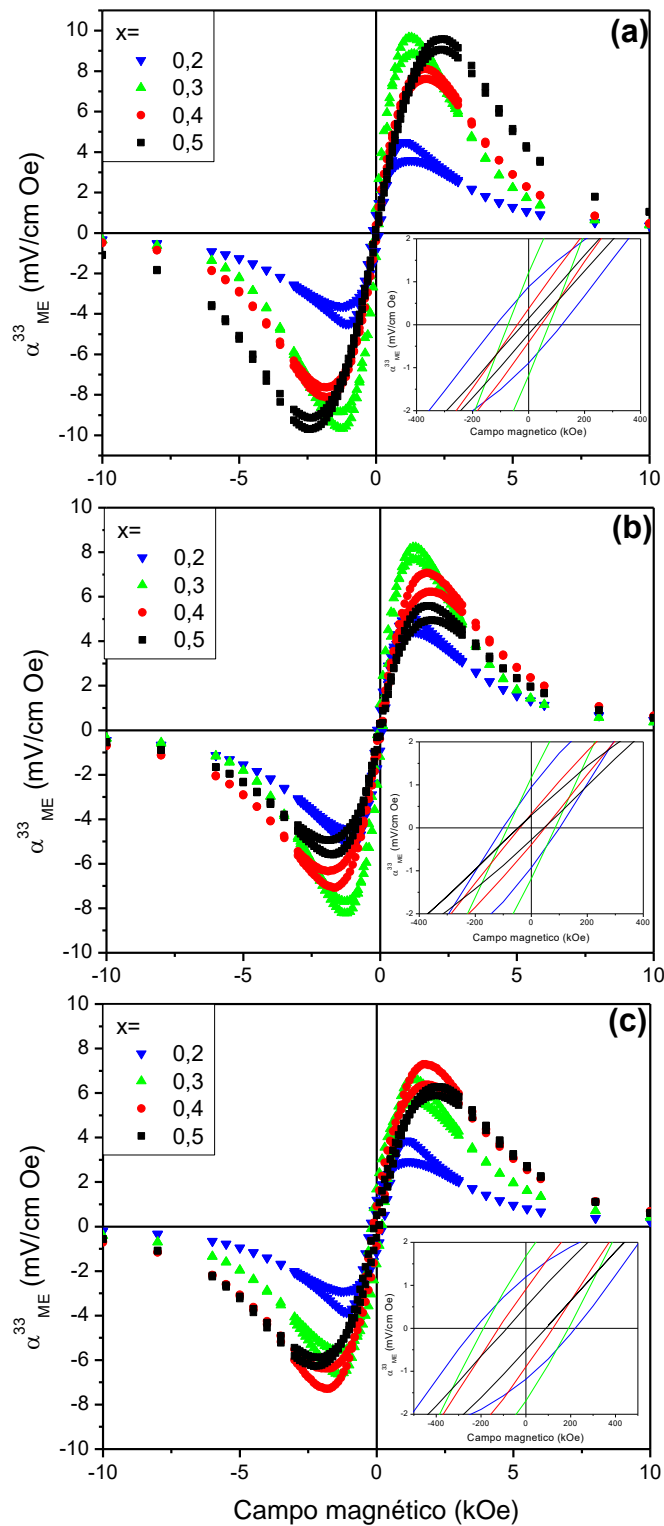


Figura 4.64- Coeficiente de voltagem magnetoelétrica em função do campo magnético dos compósitos  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO, sinterizados convencionalmente (a), por micro-ondas (b) e SPS (c).

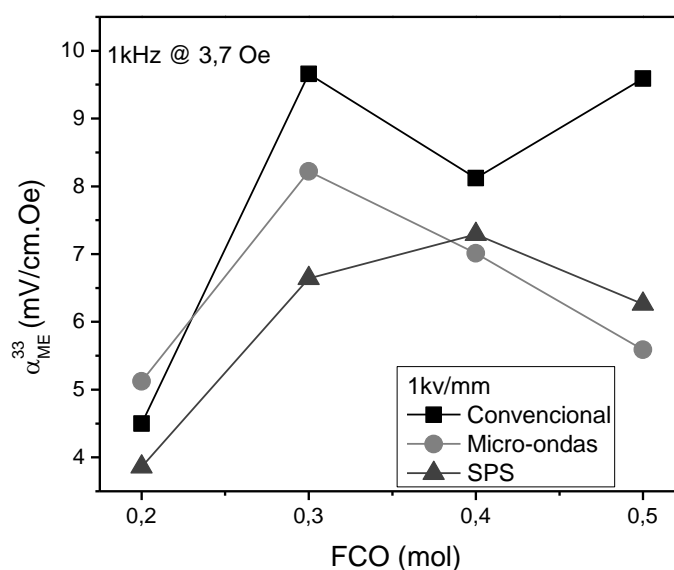


Figura 4.65- Valor máximo de coeficiente ME em função da composição de ferrita para os compostos do sistema (1-x) PMN-0,325PT/(x)FCO, sinterizados convencionalmente, por micro-ondas e por SPS.

Assim, esses resultados reafirmam a forte dependência do coeficiente ME com a concentração de fase ferrita e que estão diretamente relacionados com o limite de percolação da fase ferrita.

Tabela 4.24 Valores de coeficiente magnetoelétrico (ME)  $\alpha^{33}_{ME}$ , do sistema composto (1-x) PMN-0,325PT/(x)FCO,  $0,2 < x < 0,5$  mol, sinterizados convencionalmente, por micro-ondas e SPS.

X=	Convencional		Micro-ondas		SPS	
	$\alpha^{33}_{ME}$ (mV/cm Oe)	$H_{Max}$ (Oe)	$\alpha^{33}_{ME}$ (mV/cm Oe)	$H_{Max}$ (Oe)	$\alpha^{33}_{ME}$ (mV/cm Oe)	$H_{Max}$ (Oe)
<b>0,2</b>	4,5	121	5,1	104	3,9	220
<b>0,3</b>	9,7	75,3	8,2	85	6,6	190
<b>0,4</b>	8,1	44,2	7,01	49	7,3	121
<b>0,5</b>	9,6	29,5	5,6	45	6,3	92

Tal como foi ressaltado anteriormente, o limite de percolação corresponde ao limite composicional onde a conectividade 0-3 da fase

minoritária é mantida. Dessa forma, valores máximos de coeficiente ME são esperados para composições  $x=0,5$  mol (ideal), tal como foi proposto teoricamente por Nan *et al.* [7], embora a maioria dos resultados reportados até a atualidade só tenha mostrado a diminuição do sinal ME com o aumento da concentração de fase ferrita devido ao incremento na condutividade elétrica atrelada à fase ferrita. Isso, com exceção de poucos autores que reportaram um aumento do valor máximo de coeficiente ME com o incremento da fase ferrita, em razão da manutenção na conectividade 0-3, mesmo nas concentrações  $x=0,5$  mol [33,225], razão pela qual a obtenção de materiais compósitos cerâmicos particulados, garantindo a conectividade 0-3 com altas concentrações de fase ferrita ( $x \approx 0,5$  mol ideal), é até hoje um dos principais interesses nas pesquisas dessa área.

Dos resultados do coeficiente ME, verificou-se que os máximos valores de  $\alpha^{33}_{ME}$  atingido por cada grupo composicional de amostras decresceram de acordo com o tipo de técnica de sinterização usada, com o máximo valor de  $\alpha^{33}_{ME} = 9,7$  mV/cm.Oe ( $x=0,3$  mol), para amostra sinterizada convencionalmente, seguida do máximo valor de  $\alpha^{33}_{ME} = 8,2$  mV/cm.Oe ( $x=0,3$  mol) para a sinterizada por micro-ondas e, por último, o máximo valor de  $\alpha^{33}_{ME} = 7,3$  mV/cm.Oe ( $x=0,4$  mol) para amostra sinterizada por SPS, tal como apresentado na Figura 4.65 e Tabela 4.24. Esses resultados estão associados diretamente com a diminuição do tamanho de grão da fase ferroelétrica, tal como explicado anteriormente.

Nos *inset* das curvas da Figura 4.64, pode-se observar um aumento no comportamento histerético do coeficiente ME com a diminuição da fase ferrita, ou seja, um aumento do valor de campo magnético DC onde é atingido o valor máximo de coeficiente ME ( $H_{max}$ ), tal como listado na Tabela 4.24. É conhecido que este comportamento histerético está associado com a natureza do comportamento da magnetização da fase magnetoestrictiva [226].

No caso da FCO, ela é considerada como um material magnético duro bem conhecido, com alta coercibilidade e magnetização moderada [227], razão pela qual compósitos magnetoelétricos com FCO, como a fase magnetoestrictiva apresentam certo comportamento histerético. Dessa forma, o



aumento de  $H_{max}$  com a diminuição da fase ferrita é devido a menor quantidade de domínios magnéticos que contribuem para a magnetização, além da maior dispersão da ferrita na fase PMN-PT, o que exige maior energia para a magnetização.

#### 4.3.4 Conclusões parciais

Das medidas de resistividade elétrica, verificou-se que tanto o compósito  $(1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO$  como o  $(1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO$  em todas as composições de ferrita e sinterizados pelas três técnicas de sinterização, apresentaram valores de resistividade elétrica relativamente altos, mesmo nas composições de alto teor de ferrita, resultado que indica adequada manutenção da integridade das fases constituintes em todas as amostras após a etapa de sinterização, ratificando a alta homogeneidade de distribuição das fases constituintes.

Contudo, os valores de resistividade elétrica de todas as amostras sinterizadas por SPS foram maiores em comparação às obtidas convencionalmente e por micro-ondas, basicamente pelo aumento na densificação dos compósitos, assim como pelo melhor controle na percolação da fase ferrita devido à redução do tamanho de grão das fases constituintes, somada à etapa de oxidação adicional de 24 horas, que favorece a eliminação de vacâncias de oxigênio e, conseqüentemente, reduz a concentração de elétrons livres, que contribuem para a condutividade da amostra.

Das medidas de permissividade elétrica à temperatura ambiente, verificou-se que todas as amostras sinterizadas por SPS apresentaram maiores valores de permissividade elétrica, fato associado ao aumento da densidade, comparadas às suas análogas sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas. O compósito  $(1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO$  em todas as composições de ferrita apresentou baixos valores relativos de perda dielétrica, indicando que a integridade das fases foi mantida satisfatória nos três métodos de sinterização. No caso do compósito  $(1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO$  nas composições de maior

conteúdo de ferrita, os valores de perda dielétrica são altos, resultado provavelmente associado a excessos de  $\text{Fe}^{+2}$  na amostra.

Observou-se que, nos dois sistemas compósitos  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO e  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO sinterizados por SPS, a temperatura de transição, foi deslocada para maiores temperaturas com a adição de fase ferrita, fato possivelmente associado às tensões internas entre os grãos geradas durante a transição de fase. No entanto, no sistema com PMN-0,325PT, a temperatura de transição teve a tendência a diminuir com o aumento da concentração de fase ferrita, fato associado à diminuição do tamanho de grão da fase ferroelétrica com o acréscimo de ferrita no sistema.

Para o compósito  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO, verificou-se que os máximos valores de coeficiente ME atingidos por cada grupo composicional de amostras foram decrescentes com relação ao tipo de técnica de processamento utilizada, com o máximo valor de  $\alpha^{33}_{\text{ME}} = 7,53 \text{ mV/cm.Oe}$  ( $x=0,5$  mol) para amostra sinterizada convencionalmente, seguida do máximo valor de  $\alpha^{33}_{\text{ME}} = 6,7 \text{ mV/cm.Oe}$  ( $x=0,5$  mol) para a sinterizada por micro-ondas e, por último, o máximo valor de  $\alpha^{33}_{\text{ME}} = 0,5 \text{ mV/cm Oe}$  ( $x=0,3\text{mol}$ ) para amostra sinterizada por SPS, resultados associados diretamente com a diminuição do tamanho de grão da fase ferroelétrica.

Das curvas de magnetização em função do campo magnético (MxH) do compósito  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO, verificou-se uma redução evidente do comportamento magnético nas composições  $x=0,2$  mol e  $0,3$  mol sinterizadas por método convencional e por micro-ondas, em comparação com as da concentração  $x=0,5$  mol, sinterizada também pelas mesmas técnicas. Isso justifica as hipóteses 1 e 3 propostas para a explicação do comportamento atípico do coeficiente magnetoelétrico que apresentaram as amostras com composição  $x=0,2$  mol e  $0,3$  mol, sinterizadas por convencionalmente e por micro-ondas.

Das curvas de magnetização em função do campo magnético (MxH) do compósito  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO, comprovou-se que a amostra sinterizada por SPS apresenta fortes indícios de acoplamento magnetoelétrico

entre as fases constituintes, pelo aumento significativo tanto na magnetização de saturação, como na remanência quando polarizada eletricamente.

Para o sistema compósito (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO, verificou-se que os máximos valores de coeficiente ME atingido por cada grupo composicional de amostras foram decrescentes, de acordo com o tipo de técnica de processamento, com o máximo valor de  $\alpha^{33}_{ME} = 9,7$  mV/cm.Oe (x=0,3 mol) para amostra sinterizada convencionalmente, seguida do máximo valor de  $\alpha^{33}_{ME} = 8,2$  mV/cm.Oe (x=0,3 mol) para a sinterizada por micro-ondas e, por último, o máximo valor de  $\alpha^{33}_{ME} = 7,3$  mV/cm.Oe (x=0,4 mol) para amostra sinterizada por SPS, resultados associados diretamente com a diminuição do tamanho de grão da fase ferroelétrica.

Verificou-se um aumento no comportamento histerético do coeficiente ME com a diminuição da fase ferrita no sistema (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO, devido à menor quantidade de domínios magnéticos que aportam para a magnetização, além da maior dispersão da ferrita na fase PMN-0,325PT, o que exige maior energia para a magnetização.



## 5 CONCLUSÕES

A grande diferença nas entalpias de formação entre a fase ferrita ( $30 < \Delta H < 50$  kJ/mol) e as fases 0,9PZN-0,1PT e PMN-0,325PT ( $4 < \Delta H < 1$  kJ/mol), justifica o fato de a cristalização das duas fases ocorrer eficientemente em uma única etapa de calcinação, partindo de um sólido quase amorfo contendo todos os cátions de interesse, garantindo a insolubilidade das fases constituintes nos dois sistemas bifásicos  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO e  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO em todas as composições de ferrita propostas e estudadas nesta Tese, validando a eficácia do método *in situ* para a obtenção de sistemas bifásicos, assim como a efetividade do método desenvolvido na estabilização em 100% da fase perovskita do 0,9PZN-0,1PT policristalino em presença de ferrita de cobalto, nas concentrações acima de 0,2 mol. Embora, para as composições de 0,05 mol e 0,1 mol, a estabilidade da fase perovskita tenha sido reduzida em 88% e 96% respectivamente, esses resultados são ao mesmo tempo motivadores e inovadores, considerando-se que, na literatura, o máximo valor de fase perovskita no PZN-PT reportado é de 77% em estado policristalino. No caso do sistema bifásico  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO, foram garantidos 100% de fase perovskita em todas as composições estudadas nesta Tese.

A cristalização do sistema 0,9PZN-0,1PT na presença de FCO, partindo de um sistema quase amorfo com excessos de íons de  $\text{Fe}^{+3}$  relativo à fórmula estequiométrica, favoreceu a possível substituição de alguns lugares B', criando uma considerável deficiência de oxigênio devido à não estequiometria das espécies, que torna a fase pirocloro metaestável, beneficiando a estabilização da fase perovskita no sistema 0,9PZN-0,1PT policristalino. Além disso, a cristalização acontece durante a decomposição térmica de compostos nitrogenados, que criam uma atmosfera pobre de oxigênio durante o tratamento térmico, ao mesmo tempo contribui para uma deficiência de oxigênio na estrutura do 0,9PZN-0,1PT e permite a estabilização da fase perovskita.

O método de síntese implementado neste trabalho permitiu a obtenção bem sucedida dos compósitos cerâmicos  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO e  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO, com  $0,2 < x < 0,5$  mol, com as fases ferroelétricas contendo 100% de perovskita, sem adição de excessos de PbO e MgO, em atmosfera de ar.

De forma geral, a distribuição das fases constituintes em cada um dos sistemas estudados foi altamente homogênea quando comparada com a mistura convencional das duas fases já prontas reportada na literatura, indicando uma grande vantagem do método *in situ*, implementado e aperfeiçoado nesta Tese, frente ao método convencional de obtenção de compósitos magnetoelétricos cerâmicos.

Os compósitos cerâmicos  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO e  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO, com  $0,2 < x < 0,5$  mol apresentaram altos valores de energia de ativação para densificação, a qual aumenta com o incremento progressivo da concentração de ferrita nos dois sistemas. Isso dificultou sua completa densificação pelo método convencional de sinterização, principalmente nas composições com alto teor de ferrita, devido provavelmente às diferenças na cinética de densificação da cada uma das fases constituintes. As densidades relativas atingidas foram de 91%-94% nos compósitos com 0,9PZN-0,1PT, e de 92%-96% nos compósitos com PMN-0,325PT, com as menores densidades para as composições de maior conteúdo de ferrita ( $x=0,5$  mol). Embora os valores de densidade não tenham sido muito altos, todas as amostras processadas pelo método convencional não apresentaram formação de fase pirocloro por evaporação de PbO ou presença de fases secundárias decorrentes da interdifusão das fases constituintes nos compósitos.

Os compósitos cerâmicos  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO sinterizados por micro-ondas apresentaram a formação de fase pirocloro em aproximadamente 5%, pela perda de PbO durante o processo de sinterização, pois, nesse caso, não se contou com o controle de atmosfera de PbO usado na sinterização convencional, embora a estrutura perovskita tenha-se desestabilizado, ficando em 95%, valores muito acima da média reportada na literatura para PZN-PT policristalino.

Nos compósitos  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO, não se teve indicio de formação de fase pirocloro ou formação de fases secundárias por interdifusão entre as fases. Esses resultados indicaram mais uma grande vantagem da sinterização por micro-ondas quanto à minimização da perda de PbO durante a sinterização, além de permitir uma redução de quase 90% do tempo do ciclo de sinterização quando comparado com o método convencional, considerando-se uma das técnicas mais viáveis economicamente para o processamento de compósitos magnetoelétricos particulado.

Os compósitos cerâmicos  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO e  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO, com  $0,2 < x < 0,5$  mol, sinterizados por SPS, apresentaram altos valores de densidade relativa entre 97% e 98% em todas as composições, mesmo nas de maior concentração de ferrita, as quais correspondiam às composições com maior dificuldade para densificação. Foi demonstrado que, após a etapa de oxidação, todas as amostras sinterizadas por SPS não apresentaram formação de fases secundárias em ambos os sistemas estudados, indicando estabilidade química das fases constituintes e, principalmente, da fase perovskita do 0,9PZN-0,1PT, mesmo usando um longo período de tratamento (24 horas).

As características microestruturais dos compósitos cerâmicos desenvolvidos neste trabalho foram significativamente melhoradas quanto a maior dispersão, garantindo uma distribuição altamente homogênea das fases constituintes, atingindo o limite de percolação que garante a conectividade 0-3 na composição  $x=0,3$  mol no caso do compósito  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO e na composição  $x=0,5$  mol do compósito  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO.

Todos os compósitos  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO e  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO processados pelas três técnicas de sinterização estudadas neste trabalho, apresentaram valores de resistividade elétrica relativamente altos, mesmo as composições de alto conteúdo de ferrita, indicando a adequada manutenção da integridade das fases constituintes em todas as amostras após a etapa de sinterização. Contudo, os valores de resistividade elétrica dos compósitos processados por SPS foram maiores, em comparação com as obtidas convencionalmente e por micro-ondas, devido ao aumento na

densificação das peças cerâmicas, bem como pelo melhor controle na percolação da fase ferrita pela redução do tamanho de grão, somado ao fato de que as amostras sinterizadas por SPS foram submetidas a uma etapa de oxidação adicional de 24 horas, que favoreceu a eliminação de vacâncias de oxigênio e, conseqüentemente, reduziu a concentração de elétrons livres que aportam para a condução.

Foi constatada a diminuição do valor máximo de constante dielétrica, nos dois sistemas estudados, com o aumento de fase ferrita, devido à diluição das propriedades ferroelétricas do sistema em geral, comportamento típico de materiais compósitos magnetoelétricos.

Todas as composições desenvolvidas neste trabalho, (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO e (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO, sinterizados por método convencional, por micro-ondas e por SPS, apresentaram comportamento magnetoelétrico, mesmo as de alto conteúdo de ferrita, as quais correspondem às composições que apresentam maior dificuldade para controlar a percolação (manter a conectividade 0-3), resultados que validam, em sua totalidade, a efetividade do método de síntese *in situ* implementado nesta Tese.

Verificou-se que os máximos valores de coeficiente ME atingido por cada grupo composicional de amostras, referentes aos dois sistemas compósitos estudados, foram decrescentes com relação ao tipo de técnica de processamento, atingindo máximos valores de  $\alpha^{33}_{ME}$  para os sinterizados por método convencional, seguidos pelas sinterizadas por micro-ondas e, por último pela sinterizadas por SPS, resultados associados diretamente com a diminuição do tamanho de grão da fase ferroelétrica.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudo da incorporação de Ferrita e/ou FeO no sistema 0,9PZN-0,1PT usando-se o método *in situ* por Pechini, na estabilização da fase perovskita do 0,9PZN-0,1PT policristalino.

Estudo do efeito da atmosfera de nitrogênio sobre a estabilização de fase perovskita do 0,9PZN-0,1PT com baixas concentrações de Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>.

Estudo do processo de relaxação de possíveis tensões geradas nos compósitos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO durante a sinterização convencional e por micro-ondas, mediante a implementação de uma etapa de tratamento térmico abaixo da temperatura de sinterização, similar à utilizada na oxidação das amostras sinterizadas por SPS.

Estudo das propriedades magnetostrictivas dos compósitos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO sinterizados convencionalmente e por micro-ondas, principalmente as composições de baixo teor de ferrita (x=0,2 mol e 0,3 mol).

Estudo do aumento do campo de polarização dos compósitos (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO e (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO para determinar a condição máxima de polarização.

Estudo do aumento no tamanho de grão das fases ferroelétricas, pelo aumento da temperatura e tempo de sinterização nas diferentes técnicas de sinterização usadas nesta Tese, ou pelo uso de métodos tais como prensagem a quente, com o intuito de aumentar o comportamento piezelétrico dessas fases e, assim mesmo, aumentar o comportamento magnetoelétrico do compósito.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Cheong, S.W., Mostovoy, M., Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. **Nature Materials**, 6, p.13-20, 2007.
- [2] Rahman, M. A., Gafur, M.A., Akther Hossain, A.K.M., Structural, magnetic and transport properties of magnetoelectric composites, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 345, p. 89-95, 2013.
- [3] Mo, H.L., Jiang, D.M., Wang, C.M., Zhang, W.G., Jiang J.S., Magnetic, dielectric and magnetoelectric properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ba}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{FeO}_3$ , **Journal of Alloys and Compounds**, v. 579, p.187-191, 2013.
- [4] Park, S.-E., Shrout, T.R., Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals, **Journal of Applied Physics**, v. 82, p. 1804, 1997.
- [5] Jafee B., Cook W. R., Jafee H., Piezoelectric Ceramics, Academic Press, London, 1971.
- [6] Eerenstein, W., Mathur, N.D., Scott, J.F., Multiferroic and magnetoelectric materials. **Nature Materials**, v. 442, pp. 759-765, 2006.
- [7] Nan, C.W., Bichurin M.I., Dong, S., Viehland, D., Srinivasan, G., Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective status, and future directions. **Journal of Applied Physics**, v.103, pp.031101-(1-35), 2008.
- [8] Birol, T., Benedek, N. A., Das, H., Wysocki, A. L., Mulder, A. T., Abbett, B. M., Smith, E. H., Ghosh S., Fennie, C. J. The magnetoelectric effect in transition metal oxides: Insights and the rational design of new materials from first principles. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v.16 pp. 227–242, 2012.
- [9] Wu, D., Gong, W., Deng, H., Li, M., Magnetoelectric Composite Ceramics of Nickel Ferrite and Lead Zirconate Titanate Via In Situ Processing, **Journal of Physics D**, v. 40, p.5002–5, 2007.
- [10] Rani, R., Juneja, J.K., Singh, S., Prakash, C., Raina, K.K., Structural, electrical, magnetic and magnetoelectric properties of composites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 345, p. 55-59, 2013.
- [11] Khomskii, D.I., Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 306, pp.1-8, 2006.
- [12] Grossinger, R., Duong, G.V., Sato-Turtelli, R., The physics of magnetoelectric composites, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 320, p.1972–1977, 2008.

- [13] Astrov, D.N., The Magnetoelectric Effect in Antiferromagnetics. **Soviet Physics JETP-USSR**, 11(3), p. 708-709, 1960.
- [14] Rado, G. T. Observation and Possible Mechanisms of Magnetoelectric Effects in a Ferromagnet. **Physical Review Letters** v.13 p.335-337, 1964.
- [15] Hill, N., Why are there so few magnetic ferroelectrics?. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p.6694-6709, 2000.
- [16] Binek, C., Doudin, B., Magnetolectronics with magnetoelectrics. **Journal of Physics: Condensed Matter**,v. 17, p. L39-L44, 2005.
- [17] Fiebig, M., Revival of the Magnetoelectric Effect. **Journal of Physics D**, 38, R123–52, 2005.
- [18] Van Den Boomgaard, J., Terrell, D. R., Born, R. A. J., Giller, H. F. J. I., An in situ grown eutectic magnetoelectric composite material Part I Composition and unidirectional solidification, **Journal of Materials Science**,v. 9, p. 1705-1709, 1974.
- [19] Ryu, J., Priya, S., Uchino, K., Kim, H., Magnetoelectric effect in composites of magnetostrictive and piezoelectric materials. **Journal of Electroceramics**, v.8 pp. 107-119, 2002.
- [20] Carlos A. F. Vaz, Jason Hoffman, Charles H. Ahn, Ramamoorthy Ramesh, Magnetoelectric Coupling Effects in Multiferroic Complex Oxide Composite Structures, **Advanced Materials**, v. 22,p. 2900-2918, 2010.
- [21] Ma, J., Hu, J., Li, Z., Nan, C., Recent Progress in Multiferroic Magnetoelectric Composites: from Bulk to Thin Films, **Advanced Materials**,v. 23, p.1062–87, 2011.
- [22] Martin, L. W., Ramesh, R., Multiferroic and Magnetoelectric heterostructures, **Acta materialia**, v. 60, p. 2449-2470, 2012.
- [23] Martins, P., Lanceros-Mendez, S. Polymer-Based Magnetoelectric Materials, **Advanced Functional Materials**, v. 23, pp. 3371-3385, 2013.
- [24] Kimura, T., Goto, T., Shintani, H., Ishizaka, K., Arima, T., Tokura, Y., Magnetic control of ferroelectric polarization. **Nature**, v. 426 pp. 55-58, 2003.
- [25] Suchtelen, V., Product Properties: A New Application of Composite Material, **Philips Research Reports**, v. 27, p. 28-37, 1972.
- [26] Vaz, C.A.F., Hoffman, J., Ahn, C.H., Ramesh, R., Magnetoelectric Coupling Effects in Multiferroic Complex Oxide Composite Structures, **Advanced Materials**, v.22, p.2900-18, 2010.
- [27] João Vasco Silvestre Vidal, **desenvolvimento e testagem de um espectrómetro magnetoelétrico**, Dissertação, Departamento de Física, Universidade de Aveiro, 2012

- [28] Nan, C.-W., Magnetolectric effect in composites of piezoelectric and piezomagnetic phases **Journal Physics Rewiev B**, v.50, p.6082-6088, 1994.
- [29] Nan, Ce-Wen, Physics of Inhomogeneous Inorganic Materials, **Progress in Materials Science**, v. 37, p. 1-116, 1993.
- [30] Priya, S., Islam, R., Dong, S., Viehland, D., Recent advancements in magnetolectric particulate and laminate composites. **Journal of Electroceramics**, v. 19, p. 147-164, 2007.
- [31] Newnham, R.E., Domains in Minerals, **American Mineralogist**, v. 59 p. 906-918. 1974.
- [32] Newnham, R.E., Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure. 1 ed. 2005, New York: Oxford University Press.
- [33] Gupta, A., Chatterjee, R., Dielectric and magnetolectric properties of BaTiO<sub>3</sub>-Co<sub>0,6</sub>Zn<sub>0,4</sub>Fe<sub>1,7</sub>Mn<sub>0,3</sub>O<sub>4</sub> composite, **Journal of European Ceramic Society**, v. 33, p. 1017-1022, 2013.
- [34] Jiang, Q.H., Shen, Z.J., Zhou, J.P., Shi, Z., Nan, C.W., Magnetolectric composites of nickel ferrite and lead zirconate titanate prepared by spark plasma sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v.27, p. 279-284, 2007.
- [35] Devana, R.S., Maa, Y.B., Chougule, B.K., Effective dielectric and magnetic properties of (Ni–Co–Cu)ferrite/BTO composites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, p. 263-268, 2009.
- [36] Iordan, A.R., Airimioaiei, M., Palamaru M.N., Galassi, C., Sandu, A.V., Ciomaga, C.E., Prihor, F., Mitoseriu, L., Ianculescu, A., In Situ Preparation of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–Pb(ZrTi)O<sub>3</sub> Multiferroic Composites by Gel-Combustion Technique. **Journal of the European Ceramic Society**, 29, p. 2807-2813, 2009.
- [37] Von Hippel, A. Ferroelectricity, Domain Structure, and Phase Transitions of Barium Titanate. **Reviews of Modern Physics**, v.22, n.3, p.221-237, 1950.
- [38] Roberts, S. Dielectric and Piezoelectric Properties of Barium Titanate. **Physical Review**, v.71, n.12, p.890-895, 1947.
- [39] Uchino K., **Ferroelectric Devices**, Marcel Dekker INC, New York, 3<sup>rd</sup> 2000.
- [40] Shirane, G., S. Hoshino, Suzuki, K., X-Ray Study of the Phase Transition in Lead Titanate. **Physical Review**, v.80, p.1105-1106, 1950.
- [41] Marta Deri, **Ferroelectric Ceramics**, Gordon and breach science publishers, New York 1969.

- [42] Kong, L. B., W. Zhu, Tan, O.K., PbTiO<sub>3</sub> ceramics derived from high-energy ball milled nano-sized powders. **Journal of Materials Science Letters**, v.19, p.1963-1966, 2000.
- [43] Forrester, J. S., Zobec, J. S., Pelan, D., Kisi, E.H., Synthesis of PbTiO<sub>3</sub> ceramics using mechanical alloying and solid state sintering. **Journal of Solid State Chemistry**, v.177, p.3553-3559, 2004.
- [44] Noheda, B., Cox, D. E., Shirane, J.A., Gonzalo, J. A., Cross, L.E., Park S-E., A monoclinic ferroelectric phase in the Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> solid solution. **Applied Physics Letters**, v.74, p.2059-2061, 1999.
- [45] Noheda, B., Cox, D. E., Shirane, G. Gao, J., Ye, Z-G., Phase diagram of the ferroelectric relaxor (1-x)PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3-x</sub>PbTiO<sub>3</sub>. **Physical Review B**, v.66, p.054104-(10), 2002.
- [46] Jaffe, B., Roth R. S., Marzullo, S., Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics. **Journal of Applied Physics**, v.25, p.809-810, 1954.
- [47] La-Orautpong, D., Noheda, B., Ye, Z.-G., Gehring, P. M., Toulouse, J., Cox, D. E., Shirane, G., Phase diagram of the relaxor ferroelectric (1-x)Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> - xPbTiO<sub>3</sub>. **Physical Review B**, v. 65, 144101-7, 2002.
- [48] Randall, C.A, Kim N., Kucera J-P., Cao, W., Shrout, T.R, Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase-Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics. **Journal of American Ceramic Society**, v.81, p. 677, 1998.
- [49] Shirane, G.; Jona, F., **Ferroelectric Crystals**. Dover Publications, 1993.
- [50] Ouchi, H.; Nagano, K.; Hayakawa, S., Piezoelectric properties of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>—PbTiO<sub>3</sub>—PbZrO<sub>3</sub> Solid solution ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 48, p.630-635, 1965.
- [51] Lee, D. H., Kim, H.S., Lee, J.Y., Yo, C.H., Kim, K.H. Characterization of the magnetic properties and transport mechanism. **Solid State Communications**, v. 96, p.445-449, 1995.
- [52] Cullity, B.D.; Graham, C.D., **Introduction to Magnetic Material**. 2 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2009.
- [53] Moulson, A.J., Herbert, J.M., **Electroceramics**. 2 ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [54] Kanamadi, C. M., Kim, J. S., Yang, H. K., Moon, B.K., Choi, B.C., Jeong, J.H., Synthesis and characterization of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>—Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub> magnetoelectric composites with dielectric and magnetic properties. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 97, pp.575–580, 2009.

- [55] Ahmed, M.A., Mansour, S.F., Afifi, M., Structural, electric and magnetoelectric properties of  $\text{Ni}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{BiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$  multiferroic nanocomposites, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 578, 303-308, 2013.
- [56] Kadam, S.L., Patankar, K.K., Mathe, V.L., Kothale, M.B., Kale, R.B., Chougule, B.K., Electrical properties and magnetoelectric effect in  $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{Ba}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{TiO}_3$  composites. **Materials Chemistry and Physics**, v.78, p.684–690, 2003.
- [57] Pechini, M.P. **Barium Titanium Citrate, barium titanate and processes for producing same**, U.S: Patent, 3, 231, pp. 218, January 25, 1966.
- [58] Leite, E.R., Varela J.A., Longo, E., Paskocimas, C.A., Influence of polymerization on the Synthesis of  $\text{SrTiO}_3$ : Part II. Particle and agglomerate morphologies, **Ceramics International**, v. 21, p. 153-158, 1995.
- [59] Leite, E.R., Sousa, C. M. G., Longo E., Varela, J.A., Influence of Polimerization on the Synthesis of  $\text{SrTiO}_3$ : Part I. Characteristics of the Polymeric precursors and their thermal decomposition, **Ceramics International**, v. 21, p. 143-152, 1995.
- [60] Avila H. A., **Síntesis y caracterización de polvos cerámicos del sistema Zn-Pr-Co obtenidos a través de los métodos Co-precipitación y Precursor Polimérico**. 2004.120 p. Trabajo de conclusión de curso, (Química), Departamento de química, Universidad del Cauca, 2004.
- [61] Antonio L. Quinelato, Elson Longo, Edson R. Leite, Jose A. Varela, Synthesis of Nanocrystalline Tetragonal Zirconia by a Polymeric Organometallic Method, **Applied Organometallic Chemistry**, v.13, p.501–507, 1999.
- [62] Gharagozlu, M., Synthesis, Characterization and Influence of Calcination Temperature on Magnetic Properties of Nanocrystalline Spinel Co-ferrite Prepared by Polymeric Precursor Method. **Journal of Alloys and Compounds**, 486, p 660–665, 2009.
- [63] Vinothini, V., Singh, P., Balasubramanian, M., Synthesis of Barium Titanate Nanopowder Using Polymeric Precursor Method **Ceramics International**, 32, p.99–103, 2006.
- [64] Fernández, C., Rivera, E.; Rodríguez-Páez, J.E., Caracterización eléctrica y microestructural de cerámicas densificadas de  $\text{BaTiO}_3$  obtenido por pechini. **Boletín de la sociedad española de Cerámica y Vidrio**, 49, 6, p.399-404, 2010.
- [65] Nunes, M., Leite, E.R., Pontes, F.M., Duboc, N.M., Longo, E., Varela, J.A., Microstructural and Ferroelectric Properties of  $\text{PbZrTiO}_3$  thin Films Prepared by the Polymeric Precursor Method. **Materials Letters**, 49, p. 365–370, 2001.

- [66] Vojisavljevic, K., Brankovi, G., Serckovic, T., Recnik, A., Brankovic, Z., Preparation of Ultra Thin PZT films by a Chemical Solution Deposition Method from a Polymeric Citrate Precursor., **Journal of the European Ceramic Society**, 30, p. 485–488, 2010.
- [67] Paris, E.C., Leite, E.R., Longo, E., Varela, J.A., Synthesis of  $\text{PbTiO}_3$  by Use of Polymeric Precursors. **Materials Letters**, v. 37, p.1–5, 1998
- [68] Pontes, F.M., Rangel, J.H., Leite, E.R., Longo, E., Varela, J.A., Araujo, E.B., Eiras, J.A., Low Temperature Synthesis and Electrical Properties of  $\text{PbTiO}_3$  Thin Films Prepared by the Polymeric Precursor Method., **Thin Solid Films**, v. 366, p. 232-236, 2000.
- [69] Nie, J., Xu, G., Yang, Y., Cheng, C., Strong Magnetoelectric Coupling in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ – $\text{BaTiO}_3$  Composites Prepared by Molten-Salt Synthesis Method, *Materials Chemistry and Physics*, v. 115, p. 400–403, 2009.
- [70] Weng, L., Fu, Y., Song, S., Tang, J., Li, J., Synthesis of lead zirconate titanate–cobalt ferrite Magnetoelectric particulate composites via an ethylene diamine tetraacetic acid–citrate gel process. **Scripta Materialia**, v. 56, p. 465–468, 2007.
- [71] Fernandez, C. P., Garcia, D., Kiminami, R. H. G. A., Microwave Sintering of a PZT/Fe-Co Nanocomposite Obtained by In Situ Sol-Gel Synthesis; p. 123-132 in *Ceramic Transactions, Vol. 234, Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites IV*. Edited by J. P. Singh, N. P. Bansal, T. Goto, J. Lamon, S. R. Choi, M. M. Mahmoud and G. Link. The American Ceramic Society, Hoboken, NJ. 2012.
- [72] Mitoseriu, L., Pallecchi, I., Buscaglia, V., Testino, A., Ciomaga, C.E., Stancu, A., Magnetic properties of the  $\text{BaTiO}_3$ – $(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$  multiferroic composites., **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.316, p. e603–e606, 2007.
- [73] Ren, S. Q., Weng, L. Q., Song, S. H., Li, F., Wan, J. G., Zeng M.,  $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Particulate Composites With Large High Frequency Magnetoelectric Response, **Journal Materials Science**, v. 40, p.4375 – 4378, 2005.
- [74] Corral-Flores, V., Bueno-Baques, D., Ziolo R. F., Synthesis and Characterization of Novel  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ – $\text{BaTiO}_3$  Multiferroic Core–shell-type Nanostructures, **Acta Materialia**, v.58, p.764–769, 2010.
- [75] Fernandez, C. P., **Síntese, sinterização e caracterização de nanocompósitos magnetoelétricos particulados de PZT/Fe-Co**, 2011, 180p. Dissertação de mestrado, ciências e engenharia de materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2011.
- [76] Nan, C.-W., Shen, Y., Ma, J., Physical Properties of Composites Near Percolation, **Annual Reviews of Materials Research**, v. 40, p.131–51, 2010.
- [77] Kingery, W., **Introduction to Ceramics**. Vol. 1. 1996, New York: John Willy & Sons.



- [78] Lange, F. F. Contributions of Sintering and Coarsening to Densification: A Thermodynamic Approach. **Advanced Ceramics**, v. 3, p. 57-70, 1990.
- [79] Hungria, 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.
- [80] Rahaman, M. N. Ceramic Processing and Sintering. New York: Taylor & Francis, 2003
- [81] Saha, D., Sen, A., Maiti, H. S., Fast firing of lead magnesium niobate at low temperature. **Journal of Materials Research**, v. 11, p. 932-938, 1996.
- [82] Levinson, M.L., Method of firing ceramic articles utilizing microwave energy, U.S Patente, 15 Junho 1971.
- [83] Menezes, R.R., Souto, P.M., Kiminami, R. H. G. A., Microwave Sintering of Ceramics. Part III: Sintering of Zirconia, Mullite and Alumina, **Cerâmica**, v.53, p.218-226, 2007.
- [84] Oghbaei, M., Mirzaee, O., Microwave versus conventional sintering: Are view of fundamentals, advantages and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v.494, p.175-189, 2010.
- [85] Clark, D.E., Sutton, W.H., Microwave Processing of Materials. **Annual Review of Materials Science**, v.26, p.299–331, 1996.
- [86] Thostenson, E.T., Chou, T.W., Microwave processing: fundamentals and applications. **Composites: Part A**, v.30, p.1055-1071, 1999.
- [87] Haque, K.E., Microwave energy for mineral treatment processes: A brief review. **International Journal of Mineral Processing**, v57, p.1–24, 1999.
- [88] Clark, D.E., Folz, D.C., What is Microwave Processing?. Disponível em: <[http://personnel.univ-reunion.fr/lanson/typosite/fileadmin/documents/pdf/TMO\\_M2/Projet/Microwave\\_Solutions\\_for\\_Engineers\\_Introduction.pdf](http://personnel.univ-reunion.fr/lanson/typosite/fileadmin/documents/pdf/TMO_M2/Projet/Microwave_Solutions_for_Engineers_Introduction.pdf)>. Acesso em 5/06/2011.
- [89] Raghunath Rao Thridandapani, Materials Science and Engineering, PhD. The Effect of Microwave Energy on Sintering, Blacksburg, Virginia, 2011.
- [90] Panneerselvam, M., Rao, K.J., A Microwave Method for the Preparation and Sintering of  $\beta'$ -SiAlON. **Materials Research Bulletin**, v. 38, p.663-74, 2003.
- [91] Yadoji, P., Peelamedu, R., Agrawal, D., Roy, R., Microwave sintering of Ni/Zn ferrites: comparison with conventional sintering. **Materials Science and Engineering B**, v.98, p.269-278, 2003.

- [92] Hao, H., Xu, L., Huang, Y., Zhang, X., Xie, Z., Kinetics Mechanism of Microwave Sintering in ceramic materials, **Science China Technological Sciences Series E**, v.52, p.2727-31, 2009.
- [93] Menezes, R. R., Souto, P.M., Kiminami, R.H.G.A., Microwave Hybrid Fast Sintering of Porcelain Bodies., **Journal of Materials Processing Technology**, v.190, p.223–229, 2007.
- [94] Tokita, M. Trends in Advanced SPS Spark Plasma Sintering System and Technology. **Journal of the Society of Powder Technology, Japan**, v.30, pp.790–804, 1993.
- [95] Guillon, O., Gonzalez-Julian, J., Dargatz, B., Kessel, T., Schierning, G., Rathel, J., Herrmann, M. Field-Assisted Sintering Technology/ Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments. **Advanced Engineering Materials**, Review, p.20, 2014.
- [96] Munir, Z. A., Anselmi-Tamburini, U., Ohyanagi, M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the Spark Plasma sintering Method. **Journal of Materials Science**, v.41, p.763-777, 2006.
- [97] Santanach, G. J., Weibel, A., Estournes, C., Yang, K., Laurent, Ch., Peigney, A., 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.
- [98] Guillard, F., Allemand, A., Lulewicz, J.D., Galy, J. Densification of SiC by SPS-effects of time, temperature and pressure. **Journal of the European Ceramic Society**, v.27, p.2725-2728, 2007.
- [99] Chaim, R. Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics. **Materials Science and Engineering A**, v.443, p.25-32, 2007.
- [100] <http://sps.fdc.co.jp/whats/whats4.html>.
- [101] Menezes R.R. **Desenvolvimento de Sistemas Susceptores Para Sinterização de Cerâmicas em Micro-ondas**. Tese de Doutorado, Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2005.
- [102] Nascimento, J. W. **Sinterização De Cerâmicas Multiferróicas Nanoestruturadas De  $Pb(Fe_{1/2} Nb_{1/2})O_3$  e  $Pb(Fe_{2/3} W_{1/3})O_3$  Via “Spark Plasma Sintering – SPS”**. p. 135, 2013. Tese de Doutorado, Física, Universidade Federal de São Carlos, 2013
- [103] Zabotto, F., **Síntese e Caracterização de Compósitos Magnetoelétricos Particulados de Ferritas de Co e Ni e Ferroelétricos no CFM**. Tese de Doutorado, Física, Universidade Federal de São Carlos, 2010.

- [104] Yokomizo, Y., Takahashi, T. Nouma, S. Ferroelectric properties of  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ . **Journal of the Physical Society of Japan**, v.28, p.1278-1284, 1970.
- [105] Wakiya, N., Ishizawa, N., Shinozaki, K., Mizutani, N. thermal stability of  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZN) and consideration of stabilization conditions of perovskite type compounds. *Materials Research Bulletin*, v.30, p.1121-1131, 1995.
- [106] Winzer, S.R., Bailey, A.E., Ritter, A.P., Jawed, I. Synthesis and characterization of PZN-PT materials. **IEEE, Applications of Ferroelectrics. 1986 Sixth IEEE International Symposium on**. p. 432-436, 1986.
- [107] Wang, J., Dongmei, W., Junmin, X., Beng, N. W. Synthesizing nanocrystalline  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  powders from mixed oxides. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 82, p. 477–79, 1999.
- [108] Villegas, M., Caballero, A.C., Moure, C., Duran, P., Fernandez, J.F. Influence of processing parameters on the sintering and electrical properties of  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -Based Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**. v.83, p.141–46, 2000.
- [109] Raigoza, C. F. V., Eiras, J.A., Garcia, D., Kiminami, R. H. G. A, Combustion synthesis of PZN–10PT nanopowders, **International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis**, v.21, p.11–18, 2012.
- [110] Lee, J.H., Chiang, Y.M., Pyrochlore - perovskite phase transformation in highly homogeneous  $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Sn},\text{Ti})\text{O}_3$  powders. **Journal of Materials Chemistry**, v.9, p.3107-3111, 1999.
- [111] Shihua, D., Xi, Y., Xiaoli, W. Structure stabilization and dielectric properties of PZN ferroelectric ceramics, **Ferroelectrics Letters**, v.13, p.37-45, 1991.
- [112] Sekar, M. A., Halliyal, A. Low-Temperature Synthesis, Characterization, and Properties of Lead-Based Ferroelectric Niobates. **Journal of the American Ceramic Society**, v.81, p.380–88, 1998.
- [113] Sekar, M. A., Halliyal, A. Patil, K.C., Synthesis, characterization, and properties of lead-based relaxor ferroelectrics. **Journal of Materials Research**, v.1, p.1210-1218, 1996.
- [114] Tan, Q., LI, J. F., Viehlan, D. Ferroelectric behaviours dominated by mobile and randomly quenched impurities in modified lead zirconate titanate ceramics. **Philosophical Magazine B**, v.76, p.59-74, 1997.
- [115] Chen, Y.H., Uchino, K., Viehland D. Substituent-introduction of “hard” polarization characteristics in “soft”  $\text{Pb}(\text{B}_I \text{ B}_{II})\text{O}_3$ – $\text{PbTiO}_3$  ferroelectric ceramics, **Journal of Applied Physics**, v.89, p.3928-3933, 2001.
- [116] Priya, S., Uchinio, K., Viehland, D. Fe-substituted  $0.92\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.08\text{PbTiO}_3$  single crystals: A “hard” piezocrystal. **Applied physics letters**, v.81, p.2430-2432, 2002.

- [117] Zhang, S., Labrun, L., Jeong, D-Y., Randall, C.A., Zhang, Q. Growth and characterization of Fe-doped  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – $\text{PbTiO}_3$  single crystal. **Journal of applied physics**, v.93, p.9257-9262, 2003.
- [118] Alguero, M., Ricote, J., Castro, A. Mechano-synthesis and Thermal Stability of Piezoelectric Perovskite  $0.92\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – $0.08\text{PbTiO}_3$  Powders **Journal of the American Ceramic Society**, v.87, p.772–778, 2004.
- [119] Boonchom, B., Puttawong, S. Thermodynamics and kinetics of the dehydration reaction of  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , **Physica B: Condensed Matter**. v.405, p.2350–2355, 2010.
- [120] Vlaev, L., Nedelchev, N., Gyurova, K., Zagorcheva, M. A comparative study of non-isothermal kinetics of decomposition of calcium oxalate monohydrate, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.81, p.253–262, 2008.
- [121] Li, Z., Shen, X., Feng, X., Wang, P., Wu, Z. Non-isothermal kinetics studies on the thermal decomposition of zinc hydroxide carbonate. **Thermochemica Acta**, v.438, p.102–106, 2005.
- [122] Brown, M.E. **Introduction to thermal analysis, Techniques and applications**, Second Edition Kluwer Academic Publishers, New York 2004.
- [123] Dean, J. A. **Lange's Handbook Of Chemistry**. Fifteenth Edition, Mcgraw-Hill, Inc. New York 1999, Section 6, p 6.82-6.123.
- [124] Lahiri, P., Sengupta, S.K. Spinel ferrites as catalysts: A study on catalytic effect of coprecipitated ferrites on hydrogen peroxide decomposition, **Canadian Journal of Chemistry**, v.69, p.33-36, 1991.
- [125] Malic, B., Cilensek, J., Mandeljc, M., Kosec, M., Crystallization Study of the Alkoxide-Based  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70})\text{O}_3$  Thin-Film Precursor, **Acta Chimica Slovenica**. v.52, p.259–263, 2005.
- [126] M. V. Rane, Navrotsky, A., Rossetti Jr, G.A. Enthalpies of Formation of Lead Zirconate Titanate (PZT) Solid Solutions. **Journal of Solid State Chemistry**. v.161, p.402-409, 2001.
- [127] Havlicek, R., Vejpravova, J.P., Bochenek, D. Structure and magnetic properties of perovskite-like multiferroic  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ . **Journal of Physics: Conference Series** v.200, p.012058 1- 6, 2010.
- [128] Socrates, G. **Infrared characteristics group frequencies**, Jhon. Wiley & Sons, LTD. 1994.
- [129] Nakamoto, K., **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**, part B. 5<sup>th</sup> edition, 1997.
- [130] Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E. **Introduction to Infrared and Raman spectroscopy**, 3a edition. Academic Press, New York 1990.
- [131] Blanco, L.M.; Fourlaris, G.; Rand F.; Riley, L. F. Characterization of barium titanate powders: barium carbonate identification. **Journal of the American Ceramic Society**. v.82, p.1777-1786, 1999.

- [132] Tolstoy, V. P., I. V. Chernyshova, Skryshevsky V. A. **Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films**. John Wiley & Sons, Inc. USA. 2003.
- [133] De-Qing, Z., Shao-Jun, W., Hong-Shan, S., Xiu-Li, W., Mao-Sheng, C. Synthesis and mechanism research of an ethylene glycol-based sol-gel method for preparing PZT nanopowders, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. v.41, p.157–161, 2007.
- [134] Tamura, H., Sagala, D.A., Wakino, K. Lattice vibrations of  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  crystal with ordered perovskite structure. **Japanese Journal of Applied Physics**. v.25, p.187-791, 1986.
- [135] Dong, H.I., Shi, F. Vibration spectra and structural characteristics of  $\text{Ba}[(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3$  solid solutions. **Applied Spectroscopy Reviews**. v.46, p.207-221, 2011.
- [136] Shi, F., Gu, Y., Li, C. Fourier Transform Far-infrared Reflection Spectroscopy of  $\text{Ba}[\text{Zn}_{1/3}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_{2/3}]\text{O}_3$  Solid Solutions, **Advanced Materials Research**. v.873, p.316-321, 2014.
- [137] Kamba, S., Hughes, H., Noujmi, D., Surendran, S., Pullar, R.C., Samoukhina, P., Petzelt, J., Freer, R., Alford, N.M., Iddles, D.M. Relationship between microwave and lattice vibration properties in  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -based microwave dielectric ceramics. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.37, p.1980-1986, 2004.
- [138] Covaliu, C.I., Matei, C., Ianculescu, A., Jitaru, I., Berger, D.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  And  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles Stabilized In Sodium Alginate Polymer. **UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry And Materials Science**, v.71, p.53-60, 2009.
- [139] Iordan, A.R., Airimioaiei, M., Palamaru, M.N., Galassi, C., Sandu, A.V., Ciomaga, C.E., Prihor, F., Mitoseriu, L., Ianculescu, A. In situ Preparation of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ - $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$  Multiferroic Composites by Gel-combustion Technique, **Journal of the European Ceramic Society**. v.29, p.2807-2813, 2009.
- [140] CIF] Teraldo, T., Kim, S.J., Moriyoshi, C., Kuroiwa, Y., Iwata, M., Takana, M. Disorder of Pb atom in cubic structure of  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  system. **Japanese Journal of Applied Physics**. v.45, p.7552–7555, 2006.
- [141] Kuroiwa, Y., Terado, Y., Kim, S. J., Sawada, A., Yamamura, Y., Aoyagi, S., Nishibori, N., Sakata, M., Takata, M. High-energy SR powder diffraction evidence of multisite disorder of Pb atom in cubic phase of  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ . **Japanese Journal of Applied Physics**, v.44, p.7151–7155, 2005.
- [142] Paiva-Santos, C. O. **Aplicações do método de Rietveld**. Araraquara: UNESP, p.46, 2002.
- [143] Verma, K., Kumar, A., Varshney, D. Dielectric relaxation behavior of  $\text{A}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (A= Zn, Mg) mixed ferrites, **Journal of alloys and compounds**. v.526, p.91-97, 2012.

- [144] Toby, B.H. R. Factors in rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**, v. 21, p.67-70, 2006.
- [145] Cedeño-Mattei, Y., Perales-Perez, O., Uwakweh, O.N.C. Effect of high-energy ball milling time on structural properties of nanocrystalline cobalto ferrite powders. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.341, p.17-24, 2013.
- [146] Raigoza-Villaquiran, C. F. **Influência dos parâmetros de síntese e de processamento na formação e estabilização da fase perovskita no sistema cerâmico 0,9PZN-0,1PT**, Tese de doutorado, Ciência e engenharia de materiais. Universidade Federal de São Carlos, 2008.
- [147] Raigoza, C. F. V., Eiras, J.A., Garcia, D., Kiminami, R. H. G. A. Combustion Synthesis of PZN–10PT Nanopowders. **International Journal of Self propagating HighTemperature Synthesis**, v.21, p.11–18, 2012.
- [148] Swartz, S.L., Shrout, T.R. fabrication of perovskite lead magnesium niobate, **Materials Research Bulletin**. v.17, p.1245-1250, 1982.
- [149] Alguero, M., Alemany, C., Jimenez, B., Holc, J., Kosec, M., Pardo, L. Piezoelectric PMN-PT ceramics from mechanochemically activated precursors. **Journal of the European Ceramic Society**. v.24, p.937–940, 2004.
- [150] Kong, L.B., Ma, J., Zhu, W., Tan, O.K. Translucent PMN and PMN-PT ceramic from high- energy ball milling derived powders. **Materials Research Bulletin**. v.37, p.23-32, 2002.
- [151] Luo, H., Shih, W.Y., Shih, W-H. Double Precursor Solution Coating Approach for Low-Temperature Sintering of  $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{0.63} [\text{PbTiO}_3]_{0.37}$  Solids. **Journal of the American Ceramic Society**. v.90, p.3825–3829, 2007.
- [151] Ghasemifard, M., Hosseini, S.M., Khorrami, G.H. Synthesis and structure of PMN–PT ceramic nanopowder free from pyrochlore phase. **Ceramics International**. v.35, p.2899–2905, 2009.
- [152] Singh, S., Krupanidhi, S.B. Perovskite phase transformation in  $0.65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.35\text{PbTiO}_3$  nanoparticles derived by sol-gel. **Journal of Applied Physics**. v.111, p.024314, 2012.
- [153] Sheikh, A.D., Kumar, H.H., Mathe, V.L. Dielectric properties of chemically co-precipitated tetragonal  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ . **Solid State Sciences**. v.12, p.1534e1539, 2010.
- [154] Singh, A.K.; Pandey, D.; Zaharko, O. Powder neutron diffraction study of phase transitions in and a phase diagram of  $(1-x)(\text{Pb}(\text{Mg}_{0.333}\text{Nb}_{0.667})\text{O}_3)$ - $x(\text{PbTiO}_3)$ . **Physical Review, Serie 3. B - Condensed Matter**. v.74, p.024101(1-18), 2006.

- [155] Singh, A.K., Pandey, D. On the Discovery of Two New Monoclinic Phases in the Morphotropic Phase Boundary Region of  $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_x\text{PbTiO}_3$  Ceramics. **Ferroelectrics**. v.326, p.91–99, 2005.
- [156] Chen, S.Y., Wang, C-M., Cheng, S-Y. Reaction Kinetics of Perovskite Phase Formation in Lead Zinc Magnesium Niobate ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**. v.74, p.506-12, 1991.
- [157] Pui, A., Gherca, D., Carja, G., Characterization and magnetic properties of capped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles ferrite prepared in carboxymethyl cellulose solution. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**. v.6, p.1783-1791, 2011.
- [158] Araujo, E.B., Yukimitu, K., Moraes, J. C. S., Pelajo, L.H.Z., Eiras, J.A. Monoclinic–tetragonal phase transition in  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  studied by infrared spectroscopy. **Journal of Physics: Condensed Matter**. v.14, p.5195–5199, 2002.
- [159] Ghasemifard, M., Hosseini, S.M., Bagheri-Mohagheghi, M.M., Shahtahmasbi, N. Structure comparison of PMN–PT and PMN–PZT nanocrystals prepared by gel-combustion method at optimized temperatures. **Physica E**. v.41, p.1701–170, 2009.
- [160] Lange, F. F. Contributions of Sintering and Coarsening to Densification: A Thermodynamic Approach. **Advanced Cermics**, v.3, p.57-70, 1990.
- [161] Lange. F.F., Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability. **Journal of the American Ceramic Society**. v.72, p.3-15, 1989.
- [162] Bunde, A., Dieterich, W. Percolation in Composites, **Journal of Electroceramics**. v.5, p.81-92, 2000.
- [163] Nan, C.W., Shen, Y., Ma, J. Physical properties of composites near percolation. **Annual Review of Materials Research**. v.40, p.131–51, 2010.
- [164] Bentz, D.P., Garboczi, E.J. Modelling the leaching of calcium hydroxide from cement paste: effects on pore space percolation and diffusivity. **Materials and Structures**. v.25, p.523-533, 1992.
- [165] Gridnev, S.A., Kalgin, A.V. Mutual doping of components in magnetoelectric particulate  $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3\text{--Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$  composite, **Physica Status Solid (B)**. v.247, p.1769–1772, 2010.
- [166] Wu, X., Cai, W., Kan, Y., Yang, P., Liu, Y., Bo, H., Lu, X., Zhu, J. Multiferroic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  Composite Ceramics. **Ferroelectrics**. v.380, p.48–55, 2009.

[167] Nie J.-W., Xu, G.-Y., Qi, X.J. Effect of interface recombination on magnetoelectric coupling in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ - $\text{BaTiO}_3$  composites. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**. v.19, p.1593-1598, 2009.

[168] Motoseriu, L., Buscaglia, V., Viviani, M., Buscaglia, M.T., Pallecchi, I., Harnegea, C., Testino, A., Trefiletti, V., Nanni, P., Siri, A.S.  $\text{BaTiO}_3$ - $(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$  ceramic composites with ferroelectric and magnetic properties. **Journal of the European Ceramic Society**. v.27, p.4379-4382, 2007.

[169] Zabotto, F.L., Gualdi, A.J., De Oliveira, A.J.A., Eiras, J.A., Garcia, D. Effect of Ferrite Concentration on Dielectric and Magnetoelectric Properties in  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}0.68\text{Ti}_{0.32}\text{O}_3+(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Particulate Composites. **Ferroelectrics**. v.428, p.122-128, 2012.

[170] Menezes, R. R.; Souto, P.M.; Kiminami, R.H.G.A. Microwave sintering of ceramics. Part III: Sintering of zirconia, mullite and alumina). **Cerâmica**. v.53, p.218-226, 2007.

[171] Menezes, R. R.; Souto, P.M.; Kiminami, R.H.G.A. Microwave sintering of ceramics. Part II: Sintering of  $\text{ZnO-CuO}$  varistors, ferrite and porcelain bodies, **Cerâmica**, v.53, p.108-115, 2007.

[172] Sandoval D.M. **Desenvolvimento de um dilatometro por micro-ondas e estudo da cinética de sinterização por método não isotérmico de materiais multiferroicos**. Tese de Doutorado, Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos. 2015.

[172] Ramajo, L.A., Cristobal, A.A., Botta, P.M., Porto-Lopez, J.M., Castro, M.M. Dielectric and Magnetic Response of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /epoxy Composites, **Composites A**. v.40, p.388-393, 2009.

[173] Yadoji, P., Peelamedu, R., Agrawal, D., Roy, R. Microwave sintering of Ni -Zn ferrites: comparison with conventional sintering. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials**. v.98, p.269-278, 2003.

[174] Peng, Z., Hwang, J.Y., Park, C.L., Kim, B.G., Onyedika, G. Numerical Analysis of Heat Transfer Characteristics in Microwave Heating of Magnetic Dielectrics. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v.43A, p.1070-1078, 2012.

[175] Peng, Z., Hwang, J.Y., Andriese, M. Magnetic Loss in Microwave Heating, **Applied Physics Express**. v.5, p.027034-3, 2012.

[176] Sadhana, K., Praveena, K., Murthy, S.R. Magnetic properties of  $x \text{Ni}_{0.53}\text{Cu}_{0.12}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_{1.88}\text{O}_4+(1-x) \text{BaTiO}_3$  nanocomposites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v.322, p.3729-3736, 2010.

[177] Agrawal, S., Cheng, J., Guo, R., Bhalla, A.S R.A. Islam and S. Priya. Magnetoelectric Properties of microwave sintered particulate composites. **Materials Letters**. v.63, p.2198-2200, 2009.



- [178] Diouf, S., Molinari, A. Densification mechanism in spark plasma sintering: Effect of particle size and pressure, **Power Technology**. v.221, p.220-227, 2012.
- [179] Chaim, R., Levin, M., Shlayer, A., Estournes, C. Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review. **Advances in Applied Ceramics**, v.107, p.159-169, 2008.
- [180] Shen, Z., Johnsson, M., Zhao, Z., Nygren, M. Spark Plasma Sintering of Alumina. **Journal of the American Ceramic Society**. v.85, p.1921–1927, 2002.
- [181] Chaim, R. Electric field effects during spark plasma sintering of ceramic nanoparticles. **Journal of Materials Science**, v. 48, p.502-510, 2013.
- [182] Locci, A.M., Cincotti, A., Todde, S., Orru, R., Cao, G. 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.
- [183] Hungria, T., Castro, A., Alguero, M., Galy, J. Uncontrollable expansion of  $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  perovskite→pyrochlore transition during spark plasma sintering: Mechanism proposal using infinite periodic minimal surfaces. **Journal of Solid State Chemistry**. v.181, p.2918-2923, 2008.
- [184] Liu, Y., Ruan, X., Zhu, B., Chen, S., Lu, Z., Shi, J., Xiong, R.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$  composites via spark plasma sintering with enhanced magnetoelectric coupling and excellent anisotropy. **Journal American Ceramic**. v.94, p.1695-1697, 2011.
- [185] Stingaciu, M., Kremer, R.K., Lemmens, P., Johnsson, M. Magnetoresistivity in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$  composites produced by spark plasma sintering. **Journal of applied physics**. v.110, p.044903, 2011.
- [186] Acevedo, U., Gaudisson, T., Ortega-Zempoalteca, R., Nowak, S., Ammar, S., Valenzuela, R. Magnetic properties of ferrite-titanate nanostructured composites synthesized by the polyol method and consolidated by spark plasma sintering. **Journal of Applied Physics**. v.113, p.17B519, 2013.
- [187] Etier, M., Schmitz-Antoniak, C., Salamon, S., Trivedi, H., Gao, Y., Nazrabi, A., Landers, J., Gautam, D., Winterer, M., Schmitz, D., Wende, H., Shvartsman, V.V., Lupascu, D.C. Magnetoelectric coupling on multiferroic cobalt ferrite-barium titanate ceramic composites with different connectivity schemes. **Acta materialia**. v.90, p.1-9, 2015.
- [188] Kanamadi, C.M.; Das, B.K.; Kim, C.W.; Kang, D.I.; Cha, H.G.; Ji, E.S.; Jadhav, A.P.; Jun, B.E.; Jeong, J.H.; Choi, B.C.; Chougule, B.K.; Kang, Y.S., Dielectric and magnetic properties of  $(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4 + (1-x)\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$  magnetoelectric composites. **Materials Chemistry and Physics**. v.116, p.6–10, 2009.

[189] Sheikh, A.D. and V.L. Mathe, Composition dependent phase connectivity, dielectric and magnetoelectric properties of magnetoelectric composites with  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})(0.67)\text{Ti}_{0.33}\text{O}_3$  as piezoelectric phase. **Materials Research Bulletin**. v.44, p.2194-2200, 2009.

[190] Sheikh, A.D., V.L. Mathe, Diffuse phase transition and magnetoelectric effect in (f)  $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  + (1-f) PMN-PT particulate composites. **Materials Chemistry and Physics**. v.119, p.395-401, 2010.

[191] Liu, Q., Lv, L., Zhou, J.P., Chen, X.M., Bian, X.B., Liu, P. Influence of nickel-zinc ratio on microstructure, magnetic and dielectric properties of  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrites. **Journal of Ceramic Processing Research**. v.13, p.110-116, 2012.

[192] Shirsath, S.E., Kadam, R.H., Gaikwad, A.S., Ghasemi, A., Morisako, A. Effect of sintering temperature and the particle size on the structural and magnetic properties of nanocrystalline  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ . **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v.323, p.3104–3108, 2011.

[193] Koops, C.G, On the Dispersion of Resistivity and Dielectric Constant of Some Semiconductors at Audiofrequencies, **Physical Review**. v.83, p.121-124, 1951.

[194] Ryu, J., Choi, J.J., Kim, H.E. Effect of heating rate on the sintering behavior and the piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**. v.84, p.902-904, 2001.

[195] Chen, X.M., Tang, Y.H., Chen, I-W., Xu, Z.C., Wu, S.Y. Dielectric and magnetoelectric characterization of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$  composites. **Journal of Applied Physics**. v.96, p.6520-6522, 2004.

[195] Islam, R.A., Priya, S. Enhanced magnetoelectric effect in (1-x)  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3)$ - (x)  $\text{NiFe}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_4$  particulate composites - Electrical and magnetic properties. **Integrated Ferroelectrics**. v.82: pp. 1-24 2006.

[196] Li, Y.L., Chen, X.M., Lin, Y.Q., Tang, Y.H. Magnetoelectric effect of  $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$  composites. **Journal of the European Ceramic Society**. v.26, p.2839-2844, 2006.

[197] Zabotto, F.L., Gualdi, A.J., de Oliveira, A.J.A., Eiras, J.A., Garcia, D., Effect of ferrite concentration on dielectric and magnetic properties in (1-x) $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.68}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_3$  + (x) $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  particulate composites. **Ferroelectric**. v.428, p.1-7, 2012.

[198] Zhai, J., Cai, N., Shi, Z., Lin, Y., Nan, C-W. Magnetic-dielectric properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PZT}$  particulate composites. **Journal of Physics D-Applied Physics**. v.37, p.823-827, 2004.

[199] Yu, Z., Ang, C. Maxwell–Wagner polarization in ceramic composites  $\text{BaTiO}_3$  –  $(\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7})\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$ . **Journal of Applied Physics**. v.91, p.794-797, 2002.

- [200] Kuwata, J., Uchino, K., Nomura, S. Phase transitions in the Pb (Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> system. **Ferroelectrics**. v. 37, p.579-582, 1981.
- [201] Rajan, KK., Shanti, M., Chang, W.S., Jin, J., Lim, L.C. Dielectric and piezoelectric properties of [001] and [011]-poled relaxor ferroelectric PZN-PT and PMN-PT single crystals, **Sensors and actuators A**. v.133, p.110-116, 207.
- [202] Santailier, J.L., Ferrand, B., Damjanovic, D., Couchaud, M., Dusserre, P., Budimir, M., Mibord, S., Abad, T. Growth and characterisation of piezoelectric PZN-PT 91/9 and PMN-PT 66/34 single crystals for ultrasonic transducers. **IEEE**. p.443-446, 2002.
- [203] Srimathy, B., Jayavel, R., Ganesamoorthy, S., Bhaumik, I., Karnal, A.K., Natarajan, V., Varadarajan, E., Kumar, J. Crystal growth of PZN-PT single crystals and critical issues for higher piezoelectric coefficient. **Crystal Research and Technology**. v.47, p.523 – 529, 2012.
- [204] Lima-Silva, J.J., Guedes, I., Mendes Filho, J., Ayala, A.P., Lente, M.H., Eiras, J.A., Garcia, D. Phase diagram of the relaxor (1-x)Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> investigated by dielectric and Raman spectroscopies. **Solid State Communications**. v.131, p.111–114, 2004.
- [205] Lee, D., Kim, N. Crystallographic, dielectric, and diffuseness characteristics of PZN–PT ceramics. **Materials Letters**. v.34, p.299–30, 1998.
- [206] Takenaka, T., Muramatsu, K., Fuji, T. Piezoelectric properties of Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> prepared by HIP. **Ferroelectrics**. v.134, p.133-138, 1992.
- [207] Bammannavar, B.K., Naik, L.R. Electrical properties and magnetoelectric effect in (x)Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + (1-x)BPZT composites. **Smart Materials and Structures**. v.18, p.085013 (9), 2009.
- [208] Chen, K., Li, C., Zhang, X., Huang, Y. Microstructure and electrical properties of 0.7Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.3PbTiO<sub>3</sub>ceramics by spark plasma sintering. **Materials Letters**. v.57, p.20–23, 2002.
- [209] Zuo, R., Granzow, T., Lupascu, D.C., Rodel, J. PMN–PT Ceramics Prepared By Spark Plasma Sintering. **Journal of the American Ceramic Society**. v.90, pp. 1101–1106 2007.
- [210] Srinivasan, G. Magnetoelectric Composites. **Annual Review of Materials**. v.40, p.153–78, 2010.
- [211] Hajalilou, A., Hashim, M., Kamari, H.M., Masoudi, M. Effects of Milling Atmosphere and Increasing Sintering Temperature on the Magnetic Properties of Nanocrystalline Ni<sub>0.36</sub>Zn<sub>0.64</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Journal of Nanomaterials**. Article ID 615739, 11 pages, 2015.

[212] Ahmeda, M.A., Mansour, S.F., Afifi, M. Structural, electric and magnetoelectric properties of  $\text{Ni}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{BiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$  multiferroic nanocomposites. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 578, p.303–308, 2013.

[213] Rahmana, M.A., Gafur, M.A., Hossain, A.K.M. A.. Structural, magnetic and transport properties of magnetoelectric composites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v.345, p.89–95, 2013.

[214] Huan, Y., Wang, X., Fang, J., Li, L. Grain Size Effects on Piezoelectric Properties and Domain Structure of  $\text{BaTiO}_3$  Ceramics Prepared by Two-Step Sintering. **Journal of the American Ceramic Society**. v.96, p.3369–3371, 2013.

[215] Kambale, R.C., Song, K.M., Hur, N. Dielectric and magnetoelectric properties of  $\text{BaTiO}_3\text{-CoMn}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$  particulate (0-3) multiferroic composites. **Current Applied Physics**. v.13, p.562e566, 2013.

[216] Iyengar, L., Prasad, B.R., Qadri, B. Thermal Expansion of Cobalt Ferrite and Cobalt-Zinc Ferrite. **Current Science**. v.42, p.534-535, 1973.

[217] Wongmaneerung, R., Guo, R., Bhalla, A., Yimnirun, R., Ananta, S. Thermal expansion properties of PMN–PT ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**. v.461, p.565–569, 2008.

[218] Shendruk, T.N., Desautels, R.D., Southern, B.W., Lierop, J.V. The effect of surface spin disorder on the magnetism of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticle dispersions. **Nanotechnology**. v.18, p. , 2007.

[219] Verma, K.C., Gupta, V., Kaur, J., Kotnala, R.K. Raman spectra, photoluminescence, magnetism and magnetoelectric coupling in pure and Fe doped  $\text{BaTiO}_3$  nanostructures. **Journal of Alloys and Compounds**. v.578, p.5–11, 2013.

[220] Gotardo, R. A.M., Santos, I.A., Cotica, L.F., Botero, E.R., Garcia, D., Eiras, J.A. Improved ferroelectric and magnetic properties of monoclinic structured  $0.8\text{BiFeO}_3\text{-}0.2\text{BaTiO}_3$  magnetoelectric ceramics. **Scripta Materialia**. v.61, p.508–511, 2009.

[221] Xu, S.T., Ma, Y.Q., Zhenga, G.H., Dai, Z.X. Simultaneous effects of surface spins: rarely large coercivity, high remanence magnetization and jumps in the hysteresis loops observed in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. **Nanoscale**. 2015.

[222] Sparks, M. Theory of surface-spin pinning in ferromagnetic resonance. **Physical Review Letters**. v.22, p.1111- 1115, 1969.

[223] Gualdi, A.J., Zabotto, F.L., Garcia, D., de Oliveira, J.A. Stress magnetization model magnetostriction in multiferroic composite. **Journal of applied physics**. v.114, p.053913, 2013.

[224] Pahuja, P., Sharma, R., Prakash, C., Tandon, R.P. Synthesis and characterization of  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$  multiferroic composites. **Ceramics International**. v.39, p.9435–9445, 2013.

[225] Ortega, N., Kumar, A., Scott, J.F., Katiyar, R.S. Multifunctional magnetoelectric materials for device applications. *arXiv preprint arXiv:1403.1838*, p.1-31, 2014.

[226] Zhou, Yang, S.C., Apo, D.J., Maurya, D., Priya, S. Tunable self-biased magnetoelectric response in homogenous laminates. **Applied Physics Letters**. v.101, p.232905, 2012.

[227] Pallai, v., Shah, D.O. Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsions. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v.163, p.243- 248, 1996.



## APÊNDICE A

Modelo de Woolfrey e Bannister, adaptado do modelo de Coble, para o estágio inicial de sinterização não-isotérmica.

$$T^2 \frac{dY}{dT} = \frac{Q}{(n+1)R} Y$$

com  $T^2 \frac{dY}{dT}$  que representa a taxa de retração linear em função da temperatura  $T$ ,  $Q$  é a energia de ativação,  $R$  a constante universal dos gases.

Nos gráficos de  $T^2 \frac{dY}{dT}$  em função de  $Y\%$  para cada composição usando a equação 4.3. Nestes gráficos, os pontos que se ajustaram a uma reta foram identificados e usados para o cálculo da energia de ativação, através de:

$$Q = \frac{R T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{Y_1}{Y_2}$$

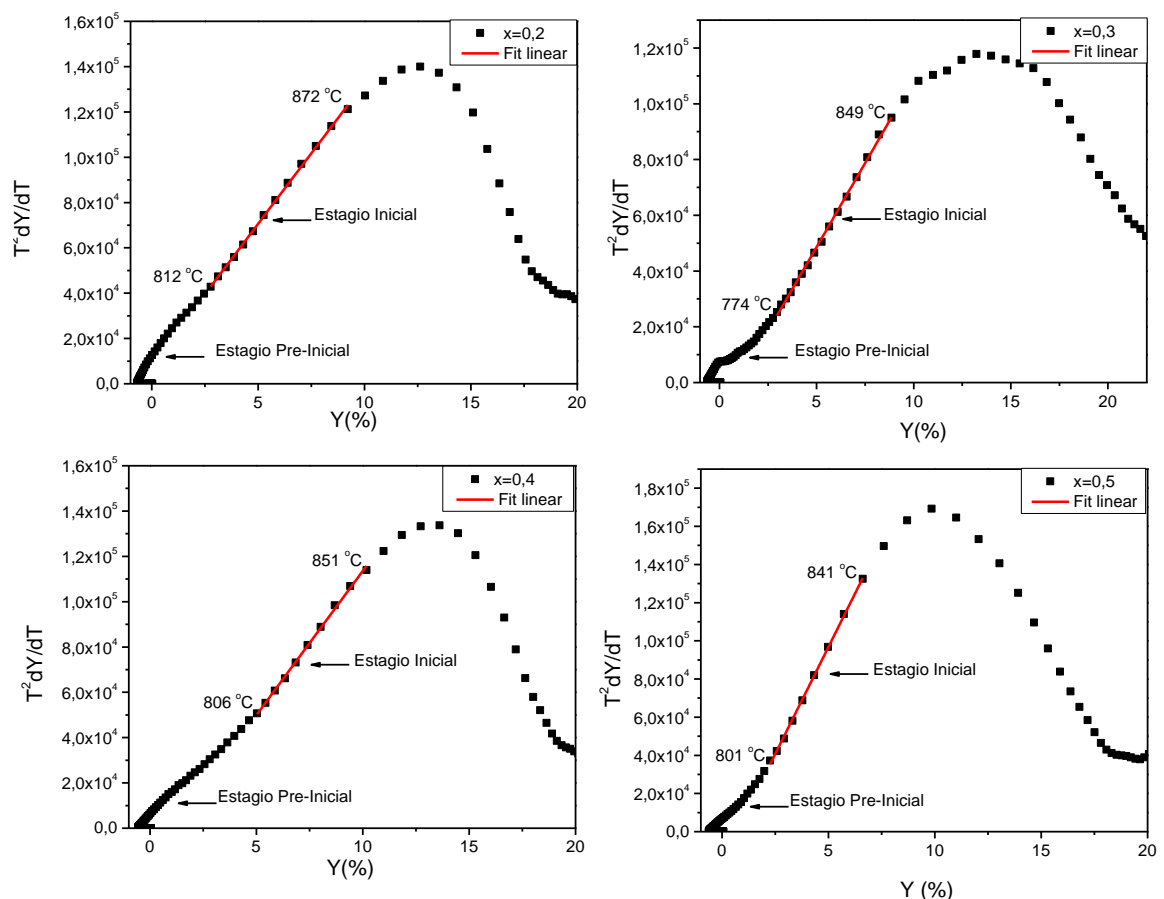


Figura 1- Gráficos de  $T^2 \frac{dY}{dT}$  em função de  $Y\%$  para as diferentes composições do sistema (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO. Considerando  $Y = \Delta d / L_0$ .

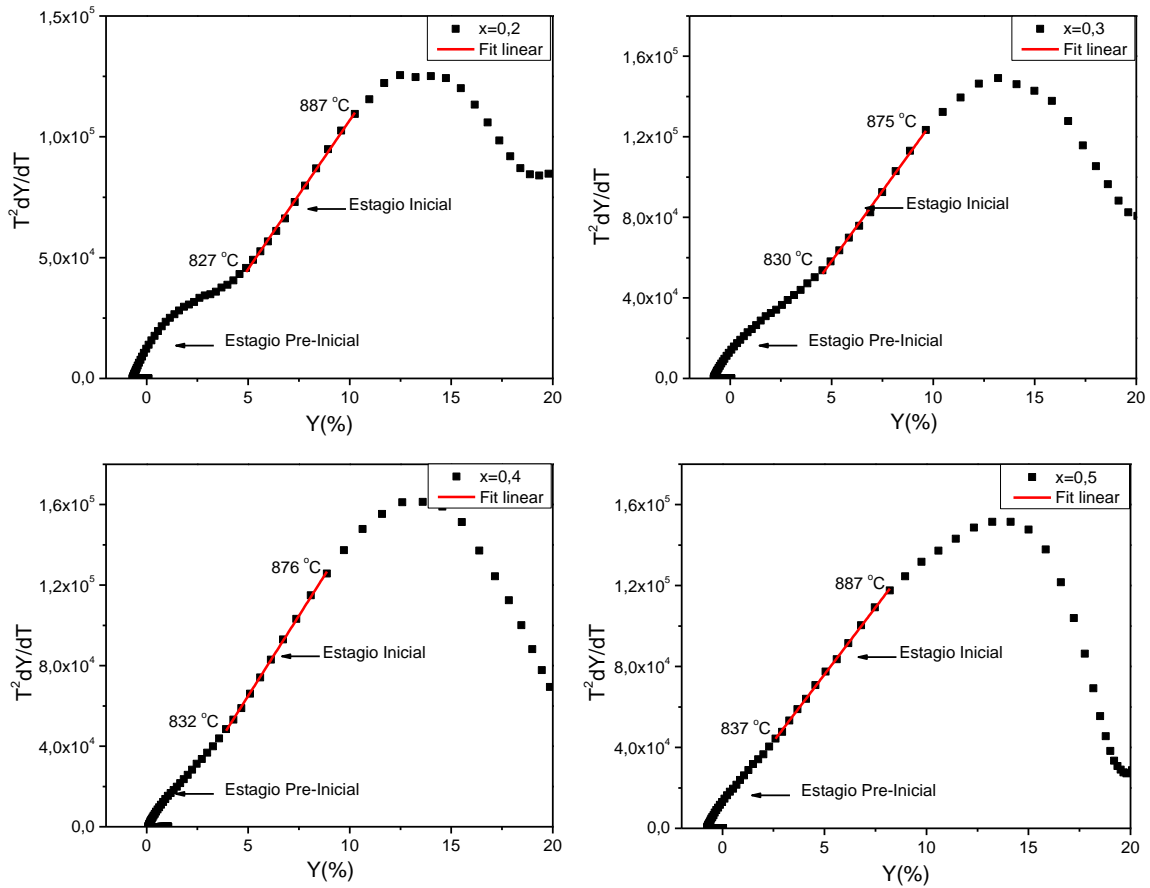
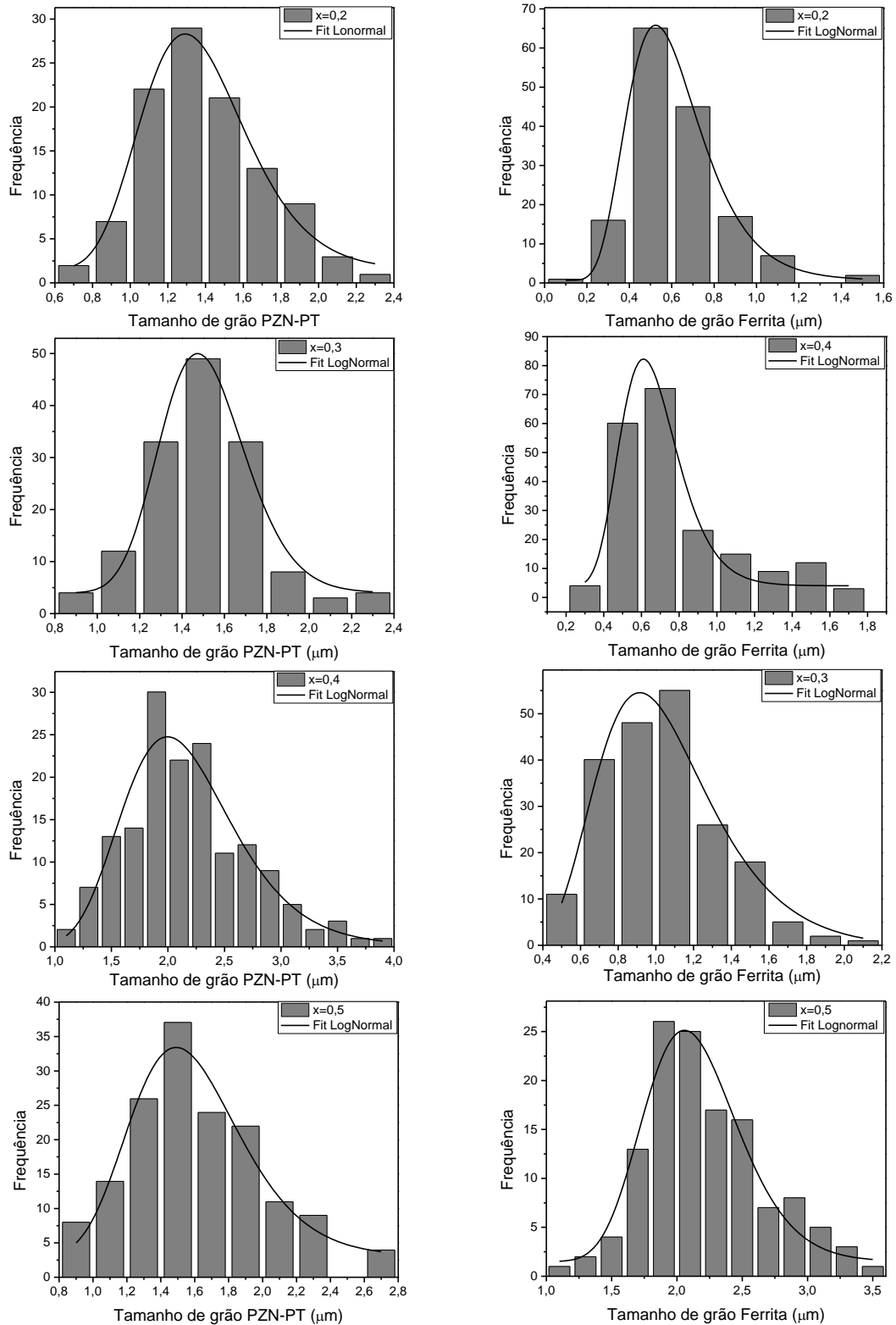


Figura 2- Gráficos de  $T^2 dY/dT$  em função de  $Y\%$  para as diferentes composições do sistema  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$  FCO. Considerando  $Y=\Delta d/L_0$ .

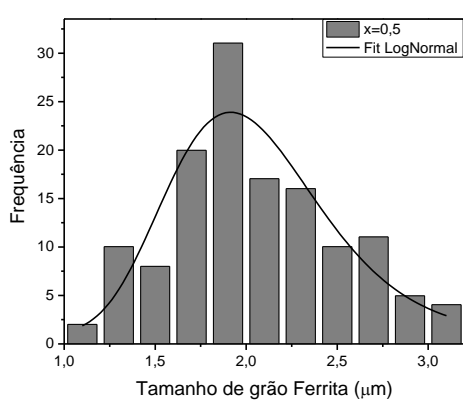
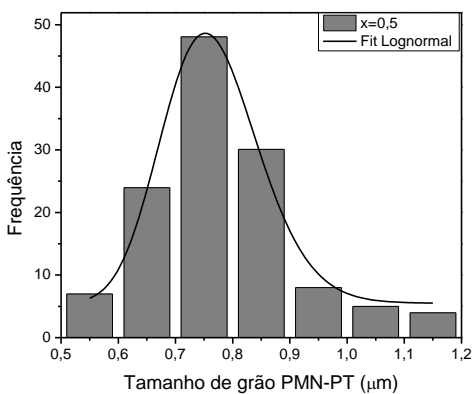
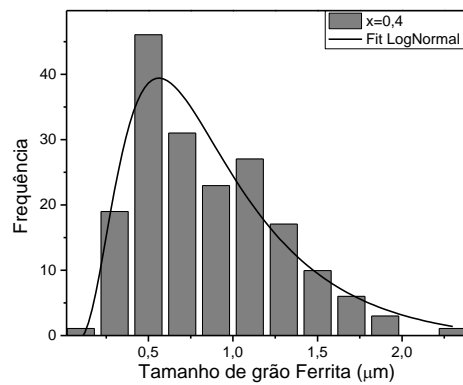
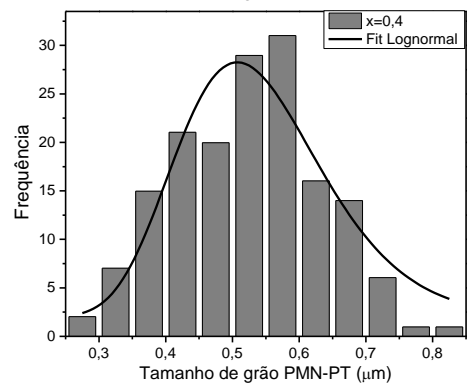
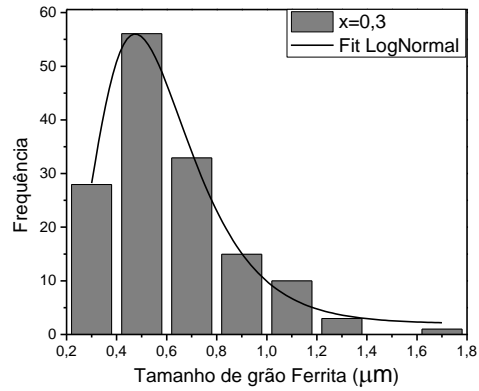
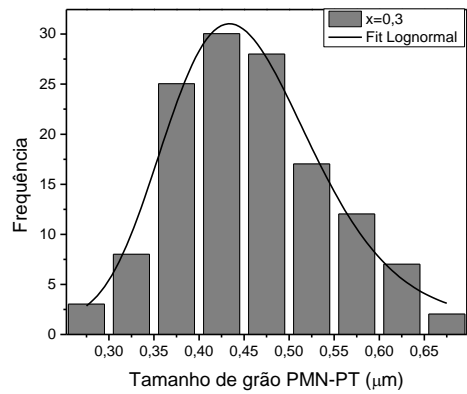
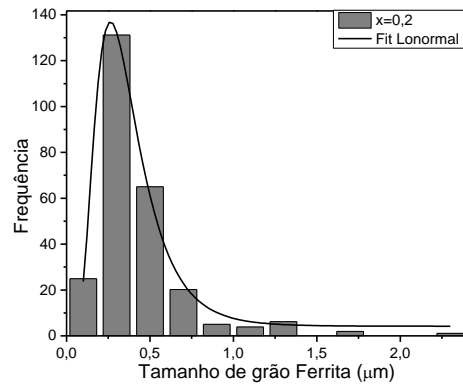
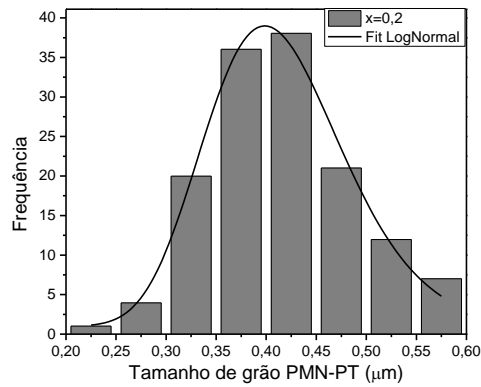


## APÊNDICE B

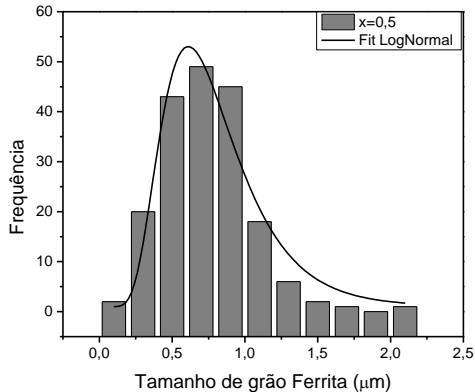
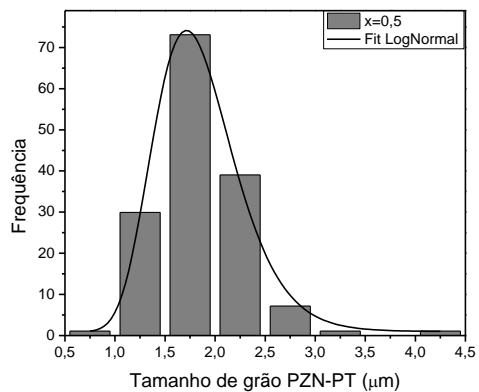
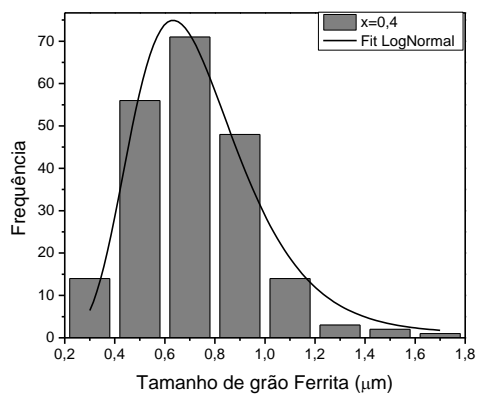
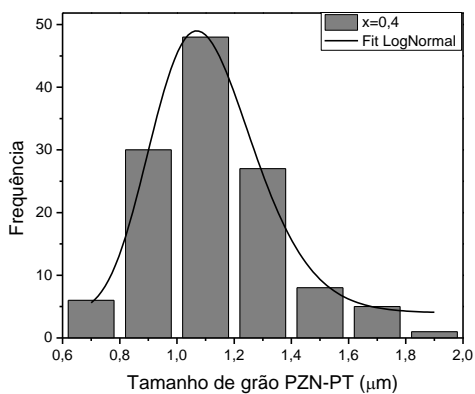
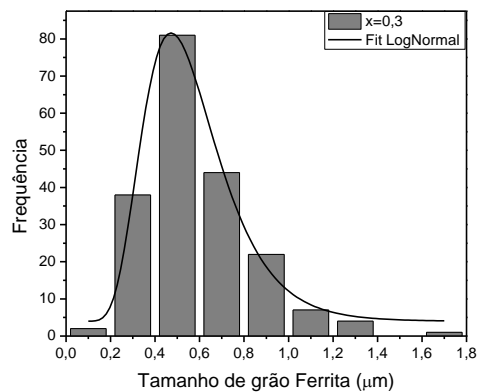
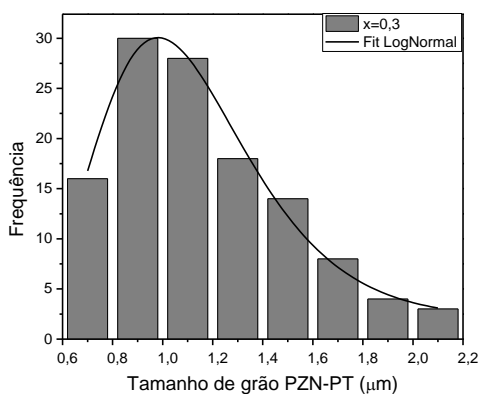
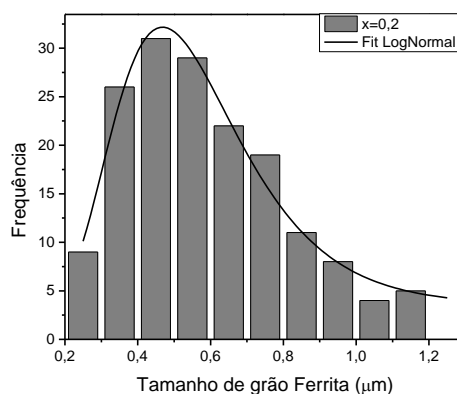
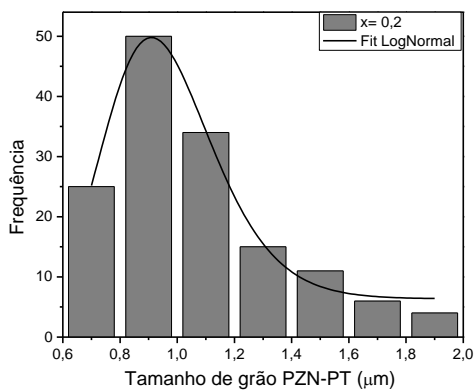
Histogramas de distribuição de tamanho de grão das fases constituintes do compósito cerâmico  $(1-x) 0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/ (x)\text{FCO}$ , sinterizado em forno convencional.



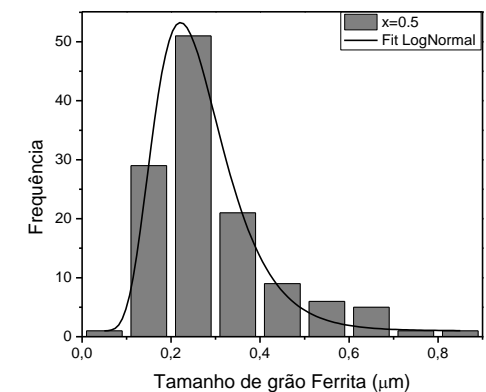
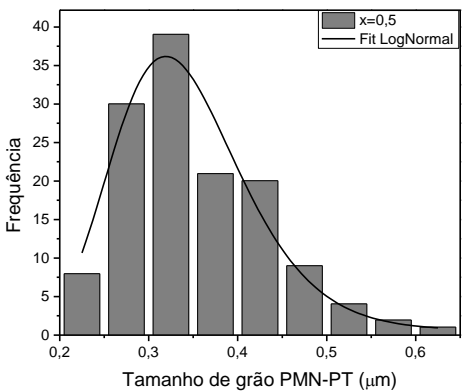
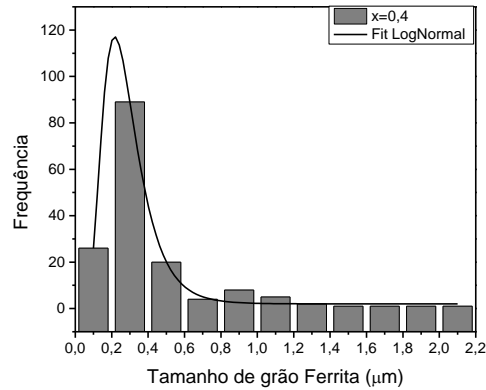
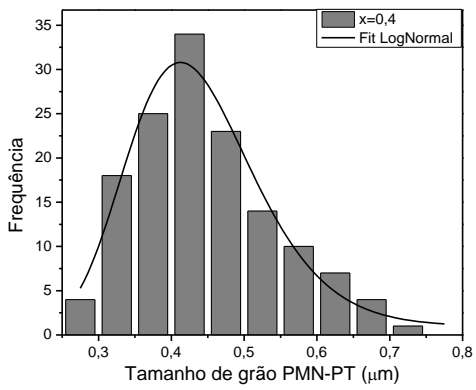
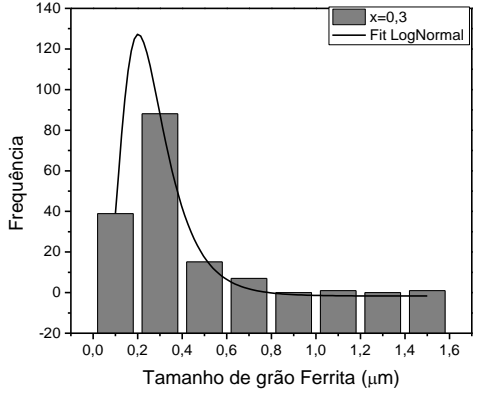
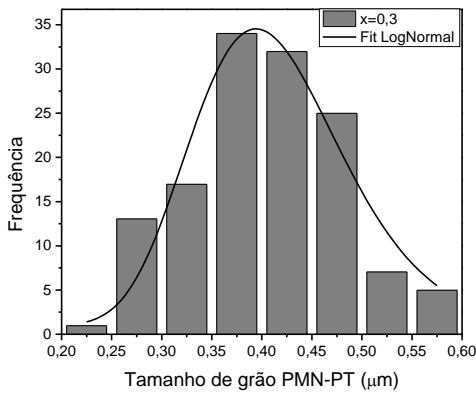
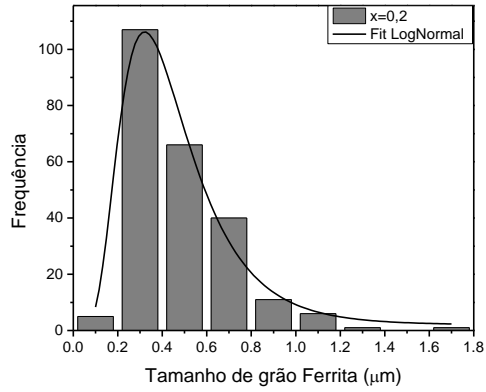
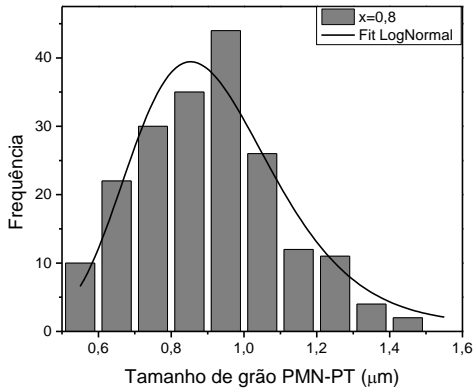
Histogramas de distribuição de tamanho de grão das fases constituintes do compósito cerâmico  $(1-x)$  PMN-0,325PT/  $(x)$ FCO, sinterizado em forno convencional.



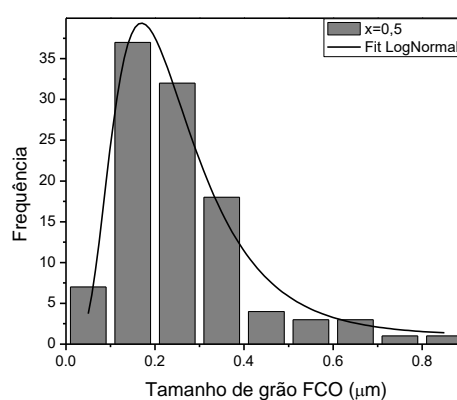
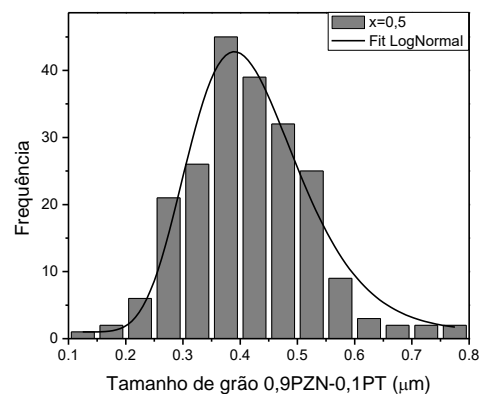
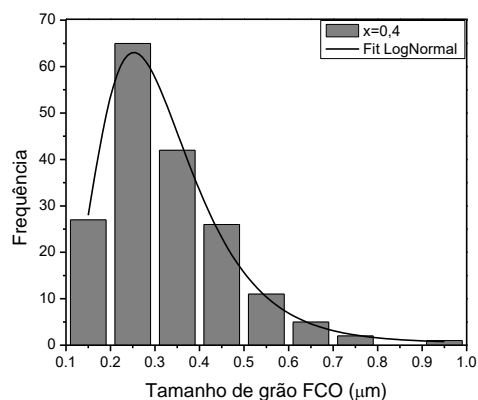
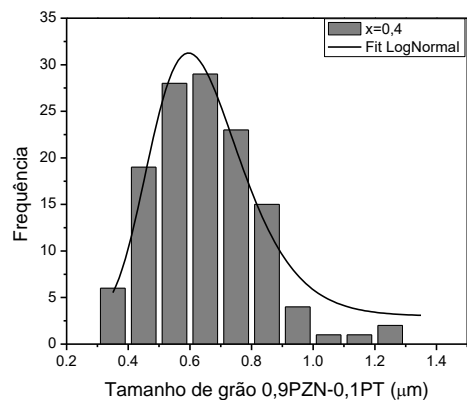
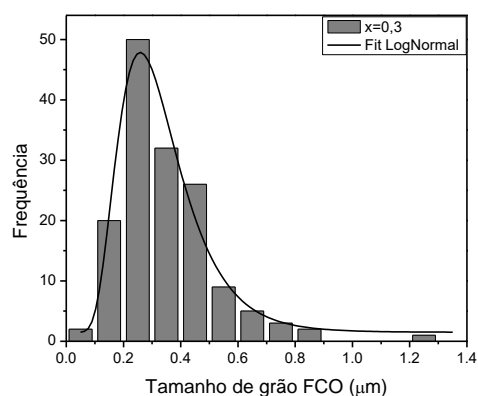
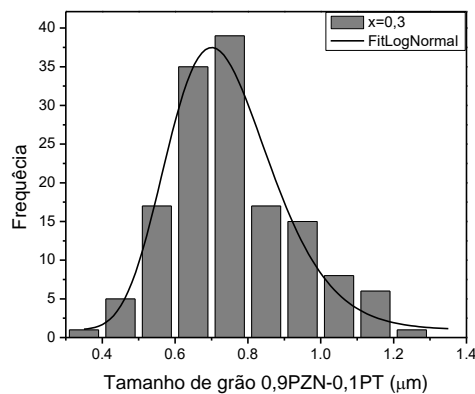
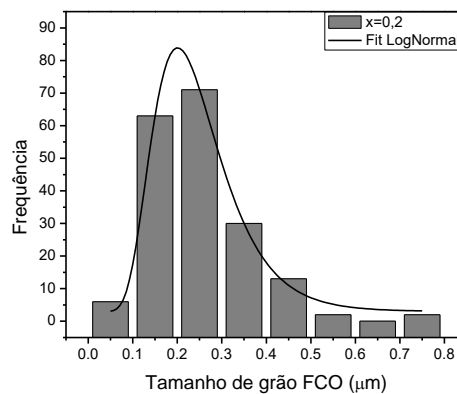
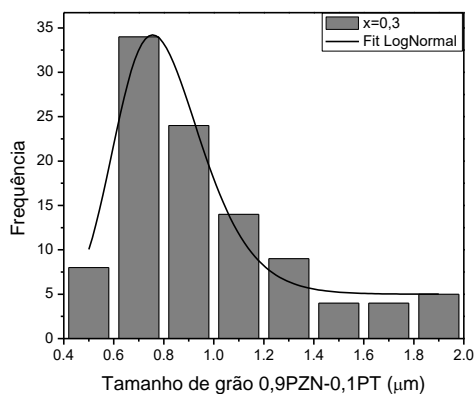
Histogramas de distribuição de tamanho de grão das fases constituintes do compósito cerâmico  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO, sinterizado por micro-ondas.



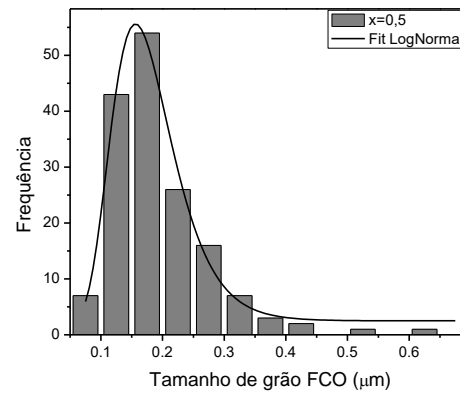
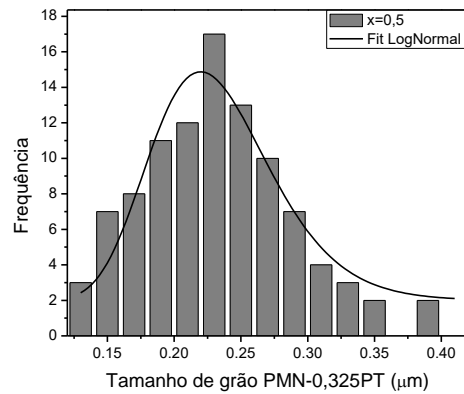
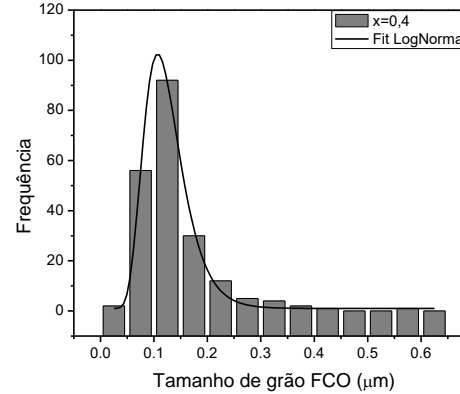
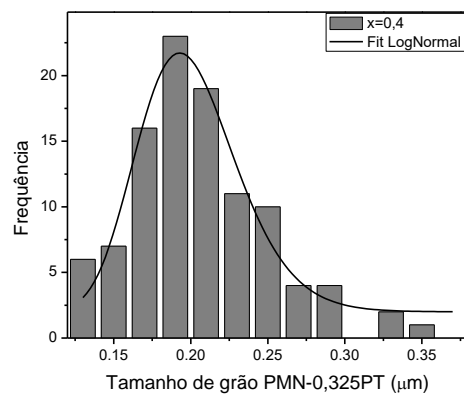
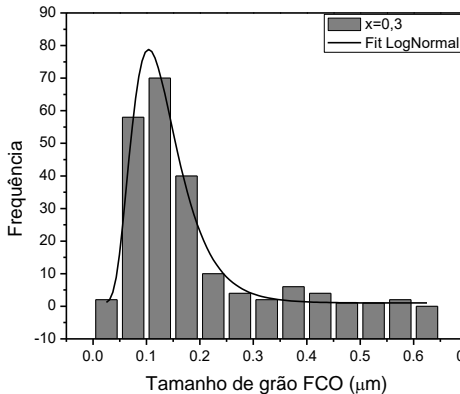
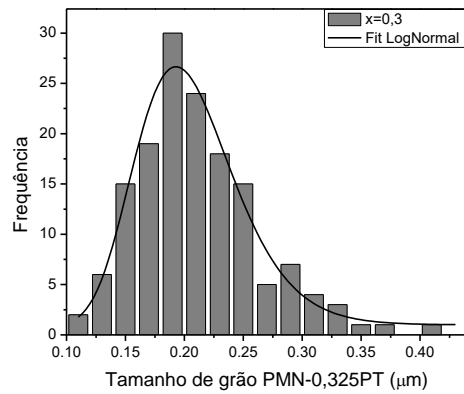
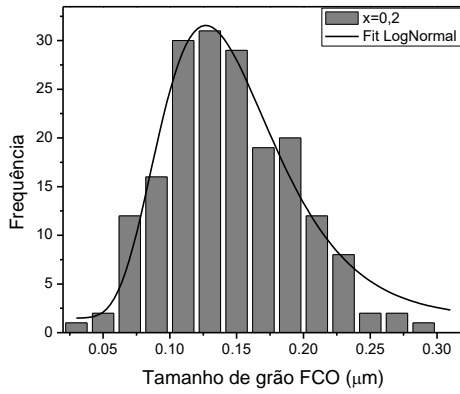
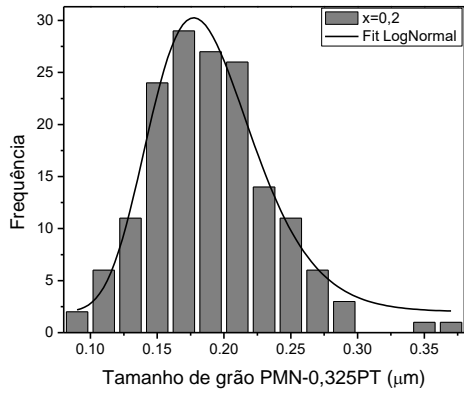
Histogramas de distribuição de tamanho de grão das fases constituintes do compósito cerâmico (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO, sinterizado por micro-ondas.



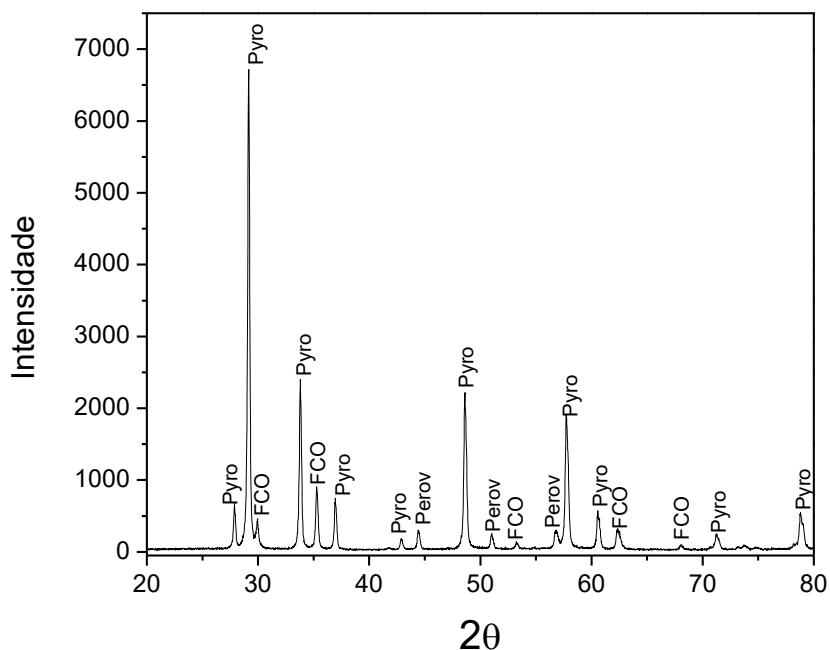
Histogramas de distribuição de tamanho de grão das fases constituintes do compósito cerâmico  $(1-x)$  0,9PZN-0,1PT/  $(x)$ FCO, sinterizado por SPS.



Histogramas de distribuição de tamanho de grão das fases constituintes do compósito cerâmico (1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO, sinterizado por SPS.



## APÊNDICE C



Difratograma de raios X da composição  $x=0,2$  mol do sistema  $(1-x)0,9\text{PZN}-0,1\text{PT}/(x)\text{FCO}$  sinterizado em forno convencional a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 3 horas com controle de atmosfera de  $\text{PbO}$ . Pyro: pirocloro, Perov: perovskita e FC Ferrita.

Demuestra a total desestabilização da fase perovskita em fase pirocloro com o aumento da temperatura a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a fase pirocloro corresponde a  $\text{Pb}_{1,83}\text{Nb}_{1,71}\text{Zn}_{0,29}\text{O}_{6,39}$  JCPDS # 34-374.

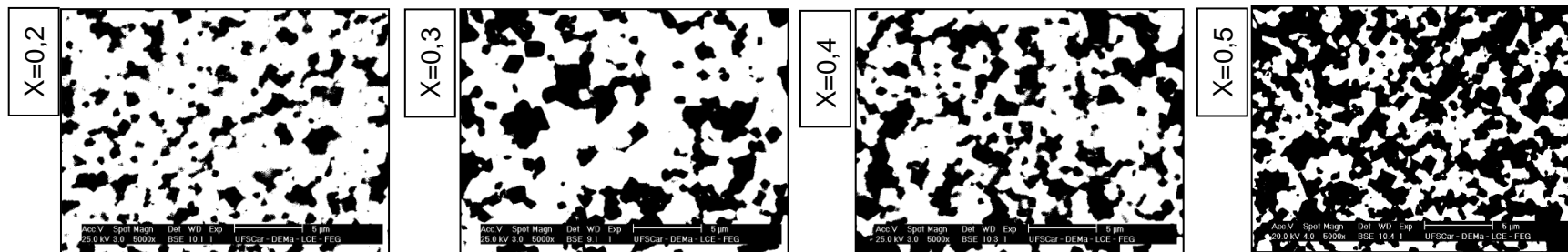
Foram estimadas as porcentagens de cada uma das fases em 4,3% de fase perovskita e 95,6% de fase pirocloro.



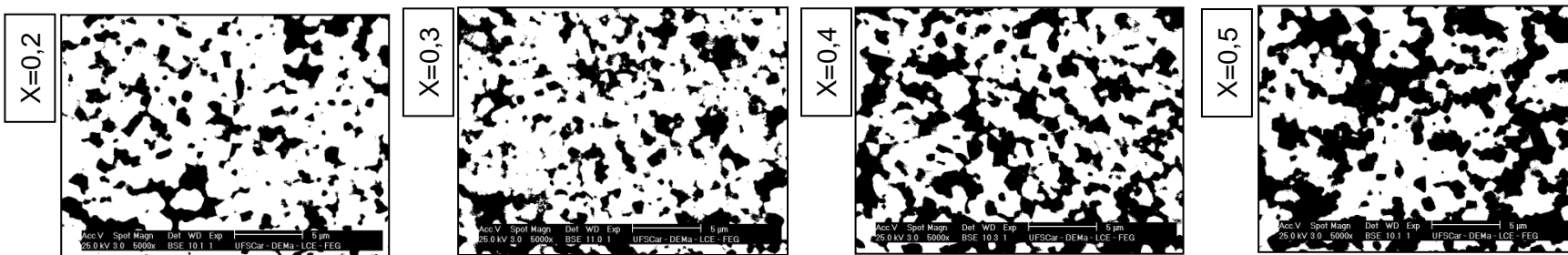


## APÊNDICE D

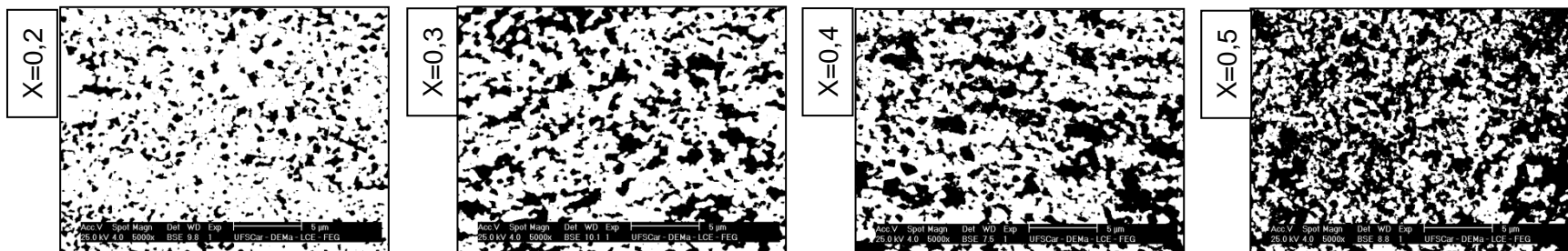
### (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO sinterizado em forno convencional



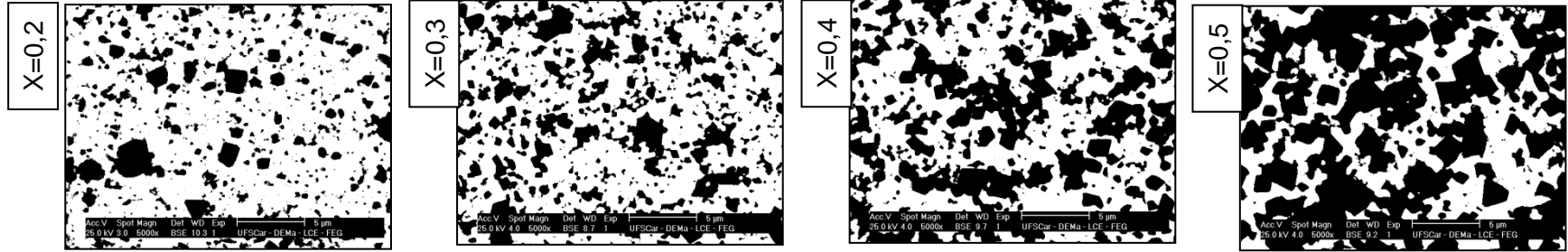
### (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO sinterizado por micro-ondas



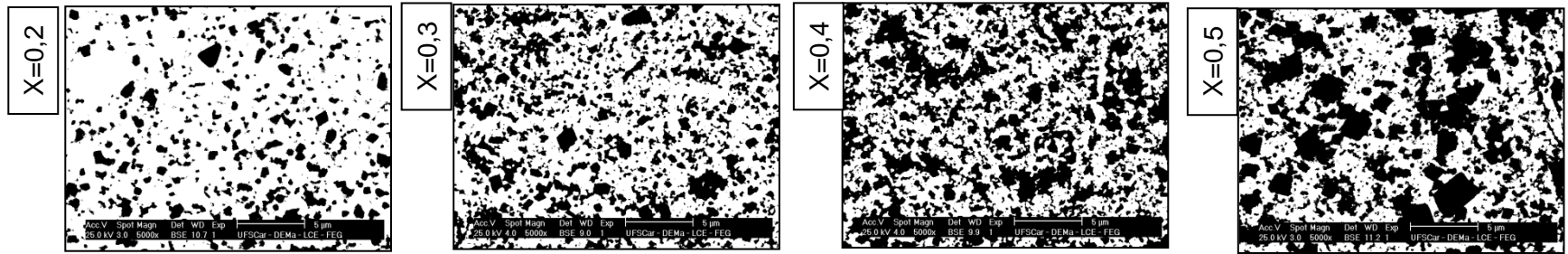
### (1-x) 0,9PZN-0,1PT/ (x)FCO sinterizado por *spark plasma* (SPS)



**(1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO sinterizado em forno convencional**



**(1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO sinterizado em micro-ondas**



**(1-x) PMN-0,325PT/ (x)FCO sinterizado por spark plasma (SPS)**

