

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

SINTERIZAÇÃO POR MÉTODOS NÃO CONVENCIONAIS E
PROPRIEDADES MAGNETOELÉTRICAS DE COMPÓSITOS
NANOESTRUTURADOS $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,10 \leq x \leq 0,50$)
LIVRES DE CHUMBO

Laís Pacheco Caminata

São Carlos-SP
2023

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

SINTERIZAÇÃO POR MÉTODOS NÃO CONVENCIONAIS E
PROPRIEDADES MAGNETOELÉTRICAS DE COMPÓSITOS
NANOESTRUTURADOS $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,10 \leq x \leq 0,50$)
LIVRES DE CHUMBO

Laís Pacheco Caminata

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

Orientador: Dr. José Antônio Eiras

Coorientador: Dra. Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami

Agência Financiadora: CNPq - Processo: 141910/2019-4

Projeto temático FAPESP: Materiais multiferroicos e ferroelétricos para
conversores de energia: Síntese, Propriedades, Fenomenologia e Aplicações.

Nº Processo FAPESP: 2017/13769-1

São Carlos-SP
2023

DEDICATÓRIA

Às pessoas que me dão suporte e amor para enfrentar quaisquer dificuldades: Caique, Laura, Pedro, Caio, Vera, Caião, Sueli, Elízia e Vicente.

VITAE

Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de
São Carlos (2019)

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Tecnológica Federal
do Paraná (2017).



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

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Laís Pacheco Caminata, realizada em 27/10/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Jose Antonio Eiras (UFSCar)

Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues (UFSCar)

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro (USP)

Profa. Dra. Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone (USP)

Profa. Dra. Vera Lúcia Arantes (USP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Meu primeiro e mais especial agradecimento, após a execução e escrita desta tese, é para meu namorado, meu amor, companheiro, amigo e porto seguro: Caique. Sem sua paciência, eu não teria desabafado tantas vezes. Sem seus conselhos, muitas vezes, me encontraria sem esperanças. Sem seu amor e carinho, eu não teria forças para finalizar este ciclo. Caique, muito obrigada por ser quem é e ter tamanha importância na minha vida.

Também agradeço à minha família, já que o suporte e amor que me proporcionam são fundamentais para eu buscar seguir adiante: PP e Lolly, meus sobrinhos amados e divertidos, por quem transbordo amor e orgulho; Caio, meu amado irmão e amigo; Vera, minha mãe preocupada e amorosa; Caião, meu pai atencioso e carinhoso; Sueli, minha “boadrasta”, a quem tenho tanto apreço; meus amados avós, Elízia e Vicente, que muito me ajudaram ao longo da vida. Aos meus tios, tias e primos a quem agradeço a existência e presença na minha caminhada. Não poderia deixar de agradecer também à família Mangino e Messias, que me acolheram, me fizeram companhia e se alegraram comigo em muitos momentos, em especial à Rose, Messias, Raoni, Aion, Tobias, Larissa e Nathalie.

Aos meus colegas e amigos também ofereço meus agradecimentos, em especial à Gislayne, ao Jhonata e ao Bitórios por todos os momentos vivenciados e apoio ao longo desses 4 anos de doutorado.

Sou grata à professora Ruth pelo apoio, confiança, preocupação com meu bem-estar, ajuda na resolução de problemas e todas as discussões no âmbito científico e conversas pessoais.

Ao professor Eiras, agradeço por aceitar a orientação na reta final do doutorado, além de todas as discussões sobre resultados e sobre pesquisa científica, e, também, por se mostrar compreensivo e respeitoso em muitos momentos em que precisei.

Agradeço ao pessoal do GMF, em especial Lais, Alkathy e professor Zabotto pelo auxílio e suporte que me deram no laboratório. Ao Leonardo, Ronei e professor Adilson, do GSM, pela realização das medidas magnéticas no VSM.

Ao Eric, pela realização das medidas no DRX, FRX e DSC. À Marina por tantos dias de convivência e ajuda no LaDProMM.

Aos professores Daniel Leiva e Guilherme Zepon, agradeço por serem professores inspiradores e atenciosos, por seus ensinamentos e por me incentivarem a realizar pesquisa. À professora Juliana pelo apoio e oportunidade ao final desta etapa.

Também gostaria de registrar gratidão à minha terapeuta Letícia Fernanda, que me acompanha há quase 4 anos e que, em todos os seus atendimentos, me ouviu respeitosamente, se solidarizou com minhas dores e sempre exerceu sua profissão de psicóloga com empatia para comigo. Obrigada por buscar caminhos e alternativas comportamentais para minha saúde física e mental!

À CAPES e Fulbright pelo financiamento do Projeto Institucional de Modernização do Ensino (PIM) PMG-2018984450P, no âmbito do Programa Brasil-Estados Unidos de Modernização da Educação Superior na Graduação (PMG - EUA), pelo qual pude me aprofundar em conhecimentos sobre ensino e aprendizagem, além de realizar visita à *Case Western Reserve University* (CWRU). Assim, também agradeço todo apoio que recebi dos professores Jennifer Carter e Michael Goldberg.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos no período de 01/05/2019 a 28/02/2023 (Número de Processo 141910/2019-4). Também agradeço à agência FAPESP pelo financiamento do Projeto Temático a qual esta tese está incluída: Materiais multiferroicos e ferroelétricos para conversores de energia: Síntese, Propriedades, Fenomenologia e Aplicações (Nº Processo FAPESP: 2017/13769-1).

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

RESUMO

Os compósitos magnetoelétricos livres de chumbo têm sido amplamente estudados devido à atual necessidade de novas potenciais aplicações em dispositivos miniaturizados. Com esse propósito, o desenvolvimento de materiais nanoestruturados e a investigação de suas propriedades têm ganhado espaço no âmbito científico. Neste contexto, os objetivos desta tese foram a obtenção de compósitos particulados magnetoelétricos nanoestruturados baseados no sistema $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (BZT/CFO) ($0,10 \leq x \leq 0,50$) e o estudo de suas propriedades. Para isso, foram utilizados nanopós dos compósitos bifásicos sintetizados pelo método *one-pot* Pechini assistido por micro-ondas para o estudo das sinterizações convencional (CS), assistida por micro-ondas (MWS) e *Spark Plasma Sintering* (SPS). De maneira inédita para este sistema, além do estudo concomitante dos três métodos de sinterização (CS, MWS e SPS), foi realizado o estudo da cinética de sinterização para densificação no estágio inicial. Foi constatado que a energia de ativação para densificação do compósito bifásico com maior proporção de BZT (80BZT/20CFO) é superior em comparação com o compósito com maior proporção de CFO (50BZT/50CFO). Os valores de densidade para todos os compósitos bifásicos foram superiores a 91%, sendo influenciados pela concentração de CFO. A análise estrutural, por DRX, confirmou a presença de ambas as fases BZT e CFO para $0,20 \leq x \leq 0,50$, e traços de fases espúrias predominante em compósitos sinterizados por CS e para menores proporções de CFO. A análise de micrografias comprovou o êxito na obtenção de compósitos nanoestruturados, com significativa redução dos tamanhos médios de grão proporcionados pela sinterização MWS e SPS. Foi comprovado o caráter multiferroico dos compósitos pela obtenção das histereses ferroelétrica e magnética. O acoplamento entre os ordenamentos ferroicos foi observado para os compósitos nanoestruturados $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$ ($0,20 \leq x \leq 0,50$), sendo que os maiores valores de coeficiente de acoplamento magnetoelétrico foram obtidos para 80BZT/20CFO-CS e 50BZT/50CFO para MWS e SPS.

Palavras-chave: Compósitos magnetoelétricos; Livres de chumbo; Sinterização por Micro-ondas; *Spark Plasma Sintering*; Propriedades multiferroicas.

ABSTRACT

NON-CONVENTIONAL SINTERING METHODS AND MAGNETOELECTRIC PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED LEAD-FREE COMPOSITES (1-x)BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O₃/(x)CoFe₂O₄ (0.10 ≤ x ≤ 0.50)

Lead-free magnetoelectric composites have been widely investigated due to the current need for new potential applications in miniaturized devices. To this end, developing nanostructured materials and exploring their properties have attracted interest in the scientific field. In this context, the objectives of this thesis are obtaining nanostructured magnetoelectric particulate composites based on the system (1-x)BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O₃/(x)CoFe₂O₄ (BZT/CFO) (0.10 ≤ x ≤ 0.50), and analyzing their properties. For this purpose, nanopowders of the biphasic composites synthesized by the one-pot Pechini method assisted by microwave were used in the conventional sintering (CS), microwave-assisted sintering (MWS), and Spark Plasma Sintering (SPS). In an unprecedented way for this system, in addition to the concomitant study of the three sintering methods (CS, MWS, and SPS), the sintering kinetics for densification in the initial stage were evaluated. It was established that the activation energy for densification of the biphasic composite with a higher content of BZT (80BZT/20CFO) is higher than the composite with a higher content of CFO (50BZT/50CFO). The density values for all biphasic composites were higher than 91%, mainly influenced by the CFO content. The XRD structural analysis confirmed the presence of both BZT and CFO phases for 0.20 ≤ x ≤ 0.50, and small traces of spurious phases are predominant in composites sintered by CS and for lower proportions of CFO. Micrograph analysis confirmed the success in obtaining nanostructured composites, with significantly smaller values of average grain sizes provided by MWS and SPS sintering. The multiferroic properties were analyzed by ferroelectric and magnetic hysteresis loops. The coupling between the ferroic orderings was successfully verified for the nanostructured composites (1-x)BZT/(x)CFO (0.20 ≤ x ≤ 0.50). The highest values of magnetoelectric coefficients were observed for 80BZT/ 20CFO-CS and 50BZT/50CFO for MWS and SPS.

Keywords: Magnetoelectric composites; Lead-free; Microwave Sintering; Spark plasma Sintering; Multiferroic properties.

PUBLICAÇÕES

- Artigos em periódicos:

CAMINATA, L. P.; SILVA, M. R.; LEIVA, D. R. Teaching Materials Selection Using Open Digital Tools. *Journal of Materials Education*, v. 44, p. 31, 2022.

CAMINATA, L. P.; PERDOMO, C. F.; KIMINAMI, R. H. G. A. Effect of microwave heating during evaporation solvent and polymeric precursor formation in synthesis of $\text{BaZr}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_3$ nanopowders. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 291, p. 121586, 2020.

- Resumos em anais de congressos:

CAMINATA, L. P.; PERDOMO, C. F.; KIMINAMI, R. H. G. A.; EIRAS, J. A. Lead free $(1-x)\text{BaZr}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nanocomposite obtained by SPS. In: *47th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites*, Daytona Beach, 2023. – Prêmio de 3º lugar em Melhor apresentação de Pôster concedido pela *The American Ceramic Society*.

CAMINATA, L. P.; PERDOMO, C. F.; KIMINAMI, R. H. G. A. Síntese rápida e livre de calcinação de nanopartículas de CoFe_2O_4 a baixas temperaturas pelo método dos precursores poliméricos modificado. In: *24º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Águas de Lindoia/SP, 2022.

VIEIRA, D. C.; GILIOLI, A. L.; SILVA, L. C.; FREITAS, L. M.; CAMINATA, L. P.; PAULA, C. C.; STEVANATO, A. Membranas Vítreas Porosas Modificadas Pela Deposição De Óxidos Metálicos Para Tratamento De Águas Residuárias. In: *Congresso Online de Engenharia de Materiais II*, EngMatCon, 2020.

CAMINATA, L. P.; PERDOMO, C. F.; KIMINAMI, R. H. G. A. Synthesis and Sintering of magnetoelectric particulate lead free composite $(1-x)\text{BaZr}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ using microwave energy. In: *17th International Conference on Microwave and High Frequency Heating*, Valência, 2019.

x

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Materiais Magnetoelétricos	5
2.2 Sinterização convencional via estado sólido: aspectos teóricos	11
2.3 Sinterizações não convencionais.....	16
2.3.1 Sinterização Assistida por Micro-ondas	16
2.3.2 Sinterização por <i>Spark Plasma (Spark Plasma Sintering)</i>	23
3 MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 Síntese <i>one-pot</i> pelo método Pechini assistido por micro-ondas.....	29
3.2 Dilatometria	30
3.3 Prensagem dos pós dos compósitos livres de chumbo.....	31
3.4 Sinterização dos compósitos particulados livres de chumbo.....	32
3.4.1 Sinterização convencional.....	32
3.4.2 Sinterização não convencional assistida por micro-ondas	32
3.4.3 Sinterização não convencional por SPS.....	33
3.4 Caracterização das pastilhas sinterizadas	34
3.4.1 Densidade aparente	34
3.4.2 Caracterização estrutural	34
3.4.3 Caracterização microestrutural.....	35
3.5 Caracterização das propriedades.....	35
3.5.1 Espectroscopia de impedância.....	35

3.5.2 Histerese Ferroelétrica	36
3.5.3 Histerese Magnética.....	37
3.5.4 Coeficiente de Acoplamento Magnetoelétrico Linear	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 Síntese <i>one-pot</i> pelo método Pechini assistido por micro-ondas.....	41
4.2 Dilatometrias e Cinética de sinterização dos compósitos bifásicos livres de chumbo	44
4.2.1 Análise das curvas de dilatométrica.....	44
4.2.2 Cinética de sinterização convencional	53
4.3 Estudo da densificação dos compósitos bifásicos livres de chumbo	62
4.4 Análise estrutural e morfológica dos compósitos bifásicos livres de chumbo.....	74
4.5 Propriedades dos compósitos bifásicos livres de chumbo com diferentes tamanhos médios de grão	99
4.5.1 Permissividade elétrica	100
4.5.2 Histerese ferroelétrica.....	114
4.5.4 Histerese magnética	126
4.5.5 Coeficiente de acoplamento magnetoelétrico linear	134
5 CONCLUSÕES.....	143
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	147
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	149
APÊNDICE A.....	169

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 – Parâmetros de sinterização convencional utilizados.	32
Tabela 4.1 – Quantidades de pós sintetizados pelo método Pechini <i>one-pot</i> assistido por micro-ondas dos sistemas bifásicos livres de chumbo para execução do projeto de tese.	41
Tabela 4.2 – Densidade teórica calculada a partir da Lei de Bragg utilizando os difratogramas de raios X de cada nanopó sintetizado pelo método Pechini <i>one-pot</i> assistido por micro-ondas.....	44
Tabela 4.3 – Parâmetros obtidos por análise das curvas de dilatométricas (Dil.) convencional (CS) e assistida por micro-ondas (MWS) dos compósitos bifásicos livres de chumbo.	47
Tabela 4.4 – Parâmetros obtidos por análise das curvas de dilatométrica relacionados à sinterização dos compósitos bifásicos livres de chumbo.	48
Tabela 4.5 – Parâmetros obtidos a partir da dilatométrica convencional com diferentes taxas de aquecimento para $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,2; 0,5; 1,0$).	55
Tabela 4.6 – Temperaturas relacionadas a cada estágio da sinterização dos materiais $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,2; 0,5; 1,0$) a diferentes taxas de aquecimento (β).	59
Tabela 4.7 – Energias de ativação (Q – kJ/mol) e mecanismo de sinterização predominante no estágio inicial para $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,2; 0,5; 1,0$) a diferentes taxas de aquecimento (β).	59
Tabela 4.8 – Condições de sinterização utilizando SPS, evidenciando, em negrito, os maiores valores de densidades relativas alcançadas para cada composição.	70
Tabela 4.9 – Parâmetros de rede (a , c), relação de tetragonalidade (c/a), volume (V) da célula unitária (calculados a partir da lei de <i>Bragg</i>) e tamanho de cristalito (D – calculado a partir da equação de <i>Scherrer</i>). Informações da estrutura cristalina referente à fase $\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3$ dos compósitos bifásicos livres de chumbo.	78

Tabela 4.10 – Parâmetro de rede (a), volume (V) da célula unitária (calculados a partir da lei de <i>Bragg</i>) e tamanho de cristalito (D – calculado a partir da equação de <i>Scherrer</i>). Informações da estrutura cristalina referente à fase CoFe_2O_4 dos compósitos bifásicos livres de chumbo.	84
Tabela 4.11 – Principais dados obtidos pelas curvas de permissividade real em função da temperatura nas frequências 1 kHz e 100 kHz.	109
Tabela 4.12 – Valores referentes à polarização máxima alcançada ($P_{\text{MÁX}}$ – $\mu\text{C}/\text{cm}^2$), polarização remanente (P_r – $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) e campo coercivo (E_c – kV/cm) com aplicação de campo elétrico igual a 30 kV/cm e frequência de 10 Hz....	115
Tabela 4.13 – Comparação entre os valores de $P_{\text{máx}}$, P_r , E_c , f , $\text{Grão}_{\text{Ferroel}}$ obtidos nesta tese para os compósitos $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,10 \leq x \leq 0,50$) e trabalhos encontrados na literatura sinterizados convencionalmente.	124
Tabela 4.14 – Comparação entre os valores de $P_{\text{máx}}$, P_r , E_c , f , $\text{Grão}_{\text{Ferroel}}$ obtidos nesta tese para os compósitos $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,10 \leq x \leq 0,50$) e trabalhos encontrados na literatura sinterizados por micro-ondas.	125
Tabela 4.15 – Comparação entre os valores de $P_{\text{máx}}$, P_r , E_c , f , $\text{Grão}_{\text{Ferroel}}$ obtidos nesta tese para os compósitos $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,00 \leq x \leq 0,50$) e trabalhos relevantes encontrados na literatura sinterizados por <i>Spark Plasma Sintering</i>	125
Tabela 4.16 – Valores referentes à magnetização de saturação (M_s – emu/g), magnetização remanente (M_r – emu/g) e campo coercivo (H_c – Oe) com aplicação de campo magnético igual a 10 000 Oe	129
Tabela 4.17 Coeficiente de acoplamento magnetoelétrico máximo alcançado ($\alpha_{\text{MEMÁX}}$) e respectivo campo magnético aplicado ($H_{\alpha\text{máx}}$) para os compósitos bifásicos nanoestruturados $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, ($0,20 \leq x \leq 0,50$) sinterizados pelos métodos CS, MWS e SPS.	136
Tabela 4.18 – Comparação entre os valores de $\alpha_{\text{MEMÁX}}$ e tamanhos médios de grãos de compósitos sinterizados convencionalmente.	140
Tabela 4.19 – Comparação entre os valores de $\alpha_{\text{MEMÁX}}$ e tamanhos médios de grãos de compósitos sinterizados pelo método assistido por micro-ondas....	141
Tabela 4.20 – Comparação entre os valores de $\alpha_{\text{MEMÁX}}$ e tamanhos médios de grãos de compósitos sinterizados por SPS.	141

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 – Estímulos e efeitos induzidos em materiais multiferroicos magnetoelétricos. Os estímulos campo elétrico, campo magnético e tensão mecânica estão representados pelo triângulo externo. Já no triângulo interno, estão representados os efeitos induzidos por esses estímulos: polarização elétrica, magnetização e deformação. Fonte: Autoria própria.	6
Figura 2.2 – Ilustração de um compósito bifásico particulado com conectividade 0-3, onde a fase minoritária ferrimagnética (representado por grãos escuros) está dispersa sem interconexão na matriz ferroelétrica (representada por grãos claros). Fonte: Autoria própria.	7
Figura 2.3 – O transporte de massa pela superfície engloba os mecanismos de evaporação-condensação (E-C), difusão superficial (SD), difusão volumétrica pela superfície de adesão (VD); já o transporte de massa volumétrico engloba os mecanismos de fluxo plástico (PF), difusão pelo contorno de grão (GB) e difusão volumétrica (VD). Fonte: Adaptado de [42].	12
Figura 2.4 – (a) Estágio inicial – modelo de esferas com contato tangencial; (b) Próximo ao final do estágio – coalescimento evidenciando o crescimento das regiões de pescoço; (c) Estágio intermediário – grãos são idealizados no formato de um dodecaedro e seus contornos constituem canais de poros; (d) Estágio final – os poros são inclusões tetraédricas isoladas nos vértices em que quatro dodecaedros se encontram. Fonte: Adaptado de [45].	13
Figura 2.5 – Perdas dielétricas efetivas (ϵ_{eff}'') em função da frequência, f (GHz). RT = Temperatura ambiente; HT = Altas temperaturas; X (m) = Distância de penetração da radiação no material; A (v) = Amplitude da componente do campo elétrico da radiação eletromagnética. Fonte: Adaptado de [68].	18
Figura 2.6 – Mecanismos de formação de plasma e descargas elétricas na sinterização por SPS, descrito por Tokita, M., e formação de empescoamento entre partículas no estágio inicial da sinterização por SPS. Fonte: [15].	25
Figura 3.1 – Fluxograma representativo da síntese <i>one-pot</i> pelo método Pechini assistido por micro-ondas. Fonte: Adaptado de [12].	29

Figura 3.2 – Representação da síntese *one-pot* pelo método Pechini assistido por micro-ondas dos nanopós do compósito bifásico $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,00 \leq x \leq 1,00$). Fonte: Adaptado de [12], [13].

..... 30

Figura 3.3 – Representação do circuito do tipo *Sawyer-Tower* utilizado para obtenção das curvas de polarização em função de campo elétrico. Fonte: [88]

..... 37

Figura 3.4 – Representação do equipamento utilizado para analisar o coeficiente de acoplamento magnetoelétrico dos compósitos bifásicos livres de chumbo. Fonte: [88]

..... 39

Figura 4.1 – Difractogramas obtidos para verificação da formação das fases constituintes dos nanocompósitos bifásicos livres de chumbo. 42

Figura 4.2 – Curvas de retração linear (Y) e taxa de retração linear (dY/dT) em função da temperatura obtidas pela dilatométrica convencional. A taxa de aquecimento utilizada foi igual a 5 °C/min, temperatura máxima igual a 1200 °C para CFO e 1250 °C para BZT e compósitos $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$, $x = 0,20$ e $0,50$, e 30 minutos de patamar. 45

Figura 4.3 – Curvas de retração linear (Y) e taxa de retração linear (dY/dT) em função da temperatura obtidas pela dilatométrica assistida por micro-ondas. A taxa de aquecimento utilizada foi igual a 5 °C/min, temperatura máxima igual a 1200 °C e patamar igual a 1 minuto. 46

Figura 4.4 – Curvas de retração linear (Y) e taxa de retração linear (dY/dT) em função da temperatura obtidas durante a sinterização por SPS. A taxa de aquecimento utilizada foi igual a 100 °C/min e pressão uniaxial aplicada de 50 MPa. 49

Figura 4.5 – Temperaturas de início de retração (gráfico superior) e de taxa máxima de retração (gráfico inferior) para as diferentes dilatometrias e tipos de aquecimento utilizados, sendo CS designação para Convencional, MWS para Micro-ondas e SPS para Spark Plasma. 51

Figura 4.6 – Curvas de dilatométrica convencional obtidas em diferentes taxas de aquecimento para os compósitos bifásicos $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,2; 0,5; 1,0$). 54

Figura 4.7 – Gráficos do modelo de Woolfrey e Bannister para os compósitos bifásicos $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,2; 0,5; 1,0$), utilizando taxa de aquecimento constante igual a $5\text{ }^\circ\text{C/min}$. As retas traçadas nos gráficos indicam a faixa de retração linear associada ao estágio inicial de sinterização.

..... 57

Figura 4.8 – Gráficos derivados do modelo de Johnson para auxílio na determinação do estágio inicial. 58

Figura 4.9 – Densidades relativas em função da temperatura de sinterização dos compósitos bifásicos $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$ ($0,10 \leq x \leq 0,50$), sinterizados pelo método convencional (CS). 63

Figura 4.10 – Densidades relativas em função do tempo de patamar de sinterização. Foi utilizada taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ e temperatura de sinterização convencional de $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 64

Figura 4.11 – Densidade relativa em função da temperatura dos compósitos bifásicos $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$ ($0,10 \leq x \leq 0,50$), sinterizados pelo método não convencional assistido por micro-ondas (MWS). 65

Figura 4.12 – Densidades relativas dos compósitos bifásicos $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$ ($0,10 \leq x \leq 0,50$) após sinterização assistida por micro-ondas. 66

Figura 4.13 – Densidades relativas dos compósitos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,10 \leq x \leq 0,50$) sinterizados em forno micro-ondas usando taxas de aquecimento de $70\text{ }^\circ\text{C/min}$, $100\text{ }^\circ\text{C/min}$ e $150\text{ }^\circ\text{C/min}$, temperatura de sinterização igual a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ e 10 minutos de patamar. 69

Figura 4.14 – Densidade relativa em função da concentração de ferrita nos compósitos $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$), sinterizados por SPS. 71

Figura 4.15 – Densidade relativa dos compósitos bifásicos livres de chumbo em função da concentração de fase CFO e método de sinterização: Convencional (CS), assistida por micro-ondas (MWS) e *Spark Plasma Sintering* (SPS). 73

Figura 4.16 – Difratogramas dos compósitos particulados magnetoelétricos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,10 \leq x \leq 0,50$) sinterizados em forno convencional. 76

Figura 4.17 – Difractogramas dos compósitos particulados magnetoeletrônicos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,10 \leq x \leq 0,50$) sinterizados em forno assistido por micro-ondas.	76
Figura 4.18 – Difractogramas dos compósitos particulados magnetoeletrônicos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) sinterizados por SPS.	77
Figura 4.19 – Difractogramas dos compósitos 50BZT/50CFO-SPS e 80BZT/20CFO-SPS antes e após tratamento térmico (TT) de reoxidação.	82
Figura 4.20 – Micrografias da fratura dos compósitos bifásicos livres de chumbo sinterizados convencionalmente. A ordem disposta indica: 50BZT/50CFO (a, b), 60BZT/40CFO (c, d), 70BZT/30CFO (e, f), 80BZT/20CFO (g, h), 90BZT/10CFO (i, j).	86
Figura 4.21 – Micrografias da fratura dos compósitos bifásicos livres de chumbo sinterizados por micro-ondas. A ordem disposta indica: 50BZT/50CFO (a, b), 60BZT/40CFO (c, d), 70BZT/30CFO (e, f), 80BZT/20CFO (g, h), 90BZT/10CFO (i, j).	88
Figura 4.22 – Micrografias da fratura dos compósitos bifásicos livres de chumbo sinterizados por SPS. A ordem disposta indica: 50BZT/50CFO (a, b), 60BZT/40CFO (c, d), 70BZT/30CFO (e, f), 80BZT/20CFO (g, h), 90BZT/10CFO (i, j).	89
Figura 4.23 – Valores de tamanho médio de grão da fase CFO nos compósitos bifásicos em função da concentração de CFO e do tipo de sinterização utilizada.	90
Figura 4.24 – Valores de tamanho médio de grão da fase BZT nos compósitos bifásicos em função da concentração de CFO e do tipo de sinterização utilizada.	90
Figura 4.25 – Micrografias da fratura do material BZT sinterizado por SPS. Em (a) a micrografia foi obtida com aumento de 25000x, enquanto em (b) 40000x. Imagens obtidas com detector de elétrons secundários (SE).	92
Figura 4.26 – Micrografias da fratura do material CFO sinterizado por SPS. Em (a) a micrografia foi obtida com aumento de 20000x, enquanto em (b) 40000x e, em (c) 80000x. Imagens obtidas com detector de elétrons secundários (SE).	93

Figura 4.27 – Mapeamento elementar de EDS da amostra 50BZT/50CFO-CS.	94
Figura 4.28 – Mapeamento elementar de EDS para a amostra 80BZT/20CFO-CS.	95
Figura 4.29 – Mapeamento elementar de EDS para a amostra 50BZT/50CFO-MWS.	97
Figura 4.30 – Mapeamento elementar de EDS para a amostra 80BZT/20CFO-MWS.	97
Figura 4.31 – Mapeamento elementar de EDS para a amostra 50BZT/50CFO-SPS.	98
Figura 4.32 – Dispersão dielétrica à temperatura ambiente dos compósitos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,10 \leq x \leq 0,50$) sinterizados em forno convencional. (a) Variação da permissividade real e imaginária (<i>inset</i>) em função da frequência, em (b) fator de perdas (também chamado de tangente de perdas).....	101
Figura 4.33 – Dispersão dielétrica à temperatura ambiente dos compósitos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,10 \leq x \leq 0,50$) sinterizados por micro-ondas. (a) Variação da permissividade real e imaginária (<i>inset</i>) em função da frequência, em (b) fator de perdas (também chamado de tangente de perdas).	102
Figura 4.34 – Dispersão dielétrica à temperatura ambiente dos compósitos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) sinterizados por SPS. (a) Variação da permissividade real e imaginária (<i>inset</i>) em função da frequência, em (b) fator de perdas (também chamado de tangente de perdas).	103
Figura 4.35 – Valores da Permissividade real e tangente de perdas nas frequências (a) 100 Hz e (b) 10 kHz.....	106
Figura 4.36 – Curvas de permissividade (real e imaginária) em função da temperatura e frequência referentes aos compósitos 80BZT/20FO sinterizados em (a) forno convencional, (b) micro-ondas e (c) <i>Spark Plasma Sintering</i>	108

Figura 4.37 – Curvas de permissividade (real e imaginária) em função da temperatura e frequência referentes aos compósitos 50BZT/50FO sinterizados em (a) forno convencional, (b) micro-ondas e (c) <i>Spark Plasma Sintering</i>	109
Figura 4.38 – Curvas de polarização elétrica em função do campo elétrico, à temperatura ambiente e frequência igual a 10 Hz, para os compósitos bifásicos (1-x)BZT/(x)CFO sinterizados em forno convencional, assistido por micro-ondas e <i>spark plasma sintering</i>	116
Figura 4.39 – Curvas de polarização em função do campo elétrico (curvas P x E), em diferentes frequências, para os compósitos 50BZT/50CFO sinterizados pelos três métodos (a) CS, (b) MWS e (c) SPS.	119
Figura 4.40 – Curvas de polarização em função do campo elétrico (curvas P x E), em diferentes frequências, para os compósitos 80BZT/20CFO sinterizados pelos três métodos (a) CS, (b) MWS e (c) SPS.	120
Figura 4.41 – Histereses ferroelétricas obtidas após ciclo de 10 minutos e frequência igual a 50 Hz para os compósitos (1-x)BZT/(x)CFO ($0,10 \leq x \leq 0,90$) sinterizados convencionalmente (CS), assistido por micro-ondas (MWS) e por <i>Spark Plasma Sintering</i> (SPS).	121
Figura 4.42 – Curvas de histerese, obtidas à temperatura ambiente, dos compósitos multiferroicos livres de chumbo (1-x)BaZr _{0,08} Ti _{0,92} O ₃ /(x)CoFe ₂ O ₄ , ($0,10 \leq x \leq 0,50$), sinterizados convencionalmente.	127
Figura 4.43 – Curvas de histerese, obtidas à temperatura ambiente, dos compósitos multiferroicos livres de chumbo (1-x)BaZr _{0,08} Ti _{0,92} O ₃ /(x)CoFe ₂ O ₄ , ($0,10 \leq x \leq 0,50$), sinterizados em forno micro-ondas.	128
Figura 4.44 – Curvas de histerese, obtidas à temperatura ambiente, dos compósitos multiferroicos livres de chumbo (1-x)BaZr _{0,08} Ti _{0,92} O ₃ /(x)CoFe ₂ O ₄ , ($0,10 \leq x \leq 0,50$), sinterizados por SPS.	128
Figura 4.45 – Curva de magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H) para a fase isolada CFO sinterizada por <i>Spark Plasma Sintering</i> (SPS).	129
Figura 4.46 – Curva de magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H) para os compósitos 90BZT/10CFO sinterizados convencionalmente (CS), em forno micro-ondas (MWS) e por <i>Spark Plasma Sintering</i> (SPS).	133

Figura 4.47 – Valores de magnetização máxima alcançada pelos compósitos bifásicos multiferroicos em função da concentração de ferrita (CFO) e do tipo de sinterização utilizada.	133
Figura 4.48 – Coeficiente de acoplamento magnetoelétrico em função do campo magnético para os compósitos magnetoelétricos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $(0,10 \leq x \leq 0,50)$, sinterizados por CS.	134
Figura 4.49 – Coeficiente de acoplamento magnetoelétrico em função do campo magnético para os compósitos magnetoelétricos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $(0,10 \leq x \leq 0,50)$, sinterizados por MWS.	135
Figura 4.50 – Coeficiente de acoplamento magnetoelétrico em função do campo magnético para os compósitos magnetoelétricos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $(0,10 \leq x \leq 0,50)$, sinterizados por SPS.	135
Figura Apêndice.1 – Curvas de retração linear em função da temperatura, usando diferentes taxas de aquecimento, e suas respectivas curvas de derivada, para o compósito 50BZT/50CFO.	169
Figura Apêndice.2 – Curvas de retração linear em função da temperatura, usando diferentes taxas de aquecimento, e suas respectivas curvas de derivada, para o compósito 80BZT/20CFO.	169
Figura Apêndice.3 – Curvas de retração linear em função da temperatura, usando diferentes taxas de aquecimento, e suas respectivas curvas de derivada, para fase BZT.	170
Figura Apêndice.4 – Curvas de retração linear em função da temperatura, usando diferentes taxas de aquecimento, e suas respectivas curvas de derivada, para a fase CFO.	170
Figura Apêndice.5 - Curva de $\ln(dY/dT)$ em função da retração linear para o compósito 50BZT/50CFO.	171
Figura Apêndice.6 - Curva de $\ln(dY/dT)$ em função da retração linear para o compósito 80BZT/20CFO.	171
Figura Apêndice.7 - Curva de $\ln(dY/dT)$ em função da retração linear para a fase BZT.	172
Figura Apêndice.8 - Curva de $\ln(dY/dT)$ em função da retração linear para a fase CFO.	172

Figura Apêndice.9 - Curva de $T^2(d Y /dT)$ em função do módulo da retração linear para o compósito 50BZT/50CFO.....	173
Figura Apêndice.10 - Curva de $T^2(d Y /dT)$ em função do módulo da retração linear para o compósito 80BZT/20CFO.....	173
Figura Apêndice.11 - Curva de $T^2(d Y /dT)$ em função do módulo da retração linear para a fase BZT.....	174
Figura Apêndice.12 - Curva de $T^2(d Y /dT)$ em função do módulo da retração linear para a fase CFO.	174
Figura Apêndice.13 - Curvas de acompanhamento de sinterização por SPS indicando a evolução da temperatura com o tempo e a retração da amostra, para todos os compósitos $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$, $(0,0 \leq x \leq 0,50)$	175
Figura Apêndice.14 - Curvas de acompanhamento de sinterização por SPS indicando a evolução da temperatura com o tempo e a retração da fase CFO.	176
Figura Apêndice.15 - Histogramas relacionados ao tamanho médio de grão da fase CFO para os compósitos bifásicos 50BZT/50CFO sinterizados por CS, MWS e SPS.	177
Figura Apêndice.16 - Histogramas relacionados ao tamanho médio de grão da fase CFO para os compósitos bifásicos 60BZT/40CFO sinterizados por CS, MWS e SPS.	177
Figura Apêndice.17 - Histogramas relacionados ao tamanho médio de grão da fase CFO para os compósitos bifásicos 70BZT/30CFO sinterizados por CS, MWS e SPS.	177
Figura Apêndice.18 - Histogramas relacionados ao tamanho médio de grão da fase CFO para os compósitos bifásicos 80BZT/20CFO sinterizados por CS, MWS e SPS.	178
Figura Apêndice.19 - Histogramas relacionados ao tamanho médio de grão da fase CFO nos compósitos bifásicos 90BZT/10CFO sinterizados por CS, MWS e SPS.....	178
Figura Apêndice.20 - Histogramas relacionados ao tamanho médio de grão das fases BZT (em amarelo) e CFO (em cinza) para os compósitos bifásicos 50BZT/50CFO sinterizados por CS, MWS e SPS.....	179

Figura Apêndice.21 - Histogramas relacionados ao tamanho médio de grão das fases BZT (em amarelo) e CFO (em cinza) para os compósitos bifásicos 80BZT/20CFO sinterizados por CS, MWS e SPS.	180
Figura Apêndice.22 - Histograma relacionado ao tamanho médio de grão da fase CFO sinterizado por SPS.	181
Figura Apêndice.23 - Curvas de polarização em função do campo elétrico aplicado, em diferentes frequências, e temperatura ambiente, para os compósitos 50BZT/50CFO sinterizados por CS, MWS e SPS.	182
Figura Apêndice.24 - Curvas de polarização em função do campo elétrico aplicado, em diferentes frequências, e temperatura ambiente, para os compósitos 60BZT/40CFO sinterizados por CS, MWS e SPS.	183
Figura Apêndice.25 - Curvas de polarização em função do campo elétrico aplicado, em diferentes frequências, e temperatura ambiente, para os compósitos 70BZT/30CFO sinterizados por CS, MWS e SPS.	184
Figura Apêndice.26 - Curvas de polarização em função do campo elétrico aplicado, em diferentes frequências, e temperatura ambiente, para os compósitos 80BZT/20CFO sinterizados por CS, MWS e SPS.	185
Figura Apêndice.27 - Curvas de polarização em função do campo elétrico aplicado, em diferentes frequências, e temperatura ambiente, para os compósitos 90BZT/10CFO sinterizados por CS, MWS e SPS.	186
Figura Apêndice.28 – Coeficiente de acoplamento magnetoelétrico em função do campo magnético para $(0,50)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(0,50)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, sinterizados pelos três métodos de sinterização: convencional (CS), assistido por micro-ondas (MWS) e Spark Plasma Sintering (SPS).	187
Figura Apêndice.29 – Coeficiente de acoplamento magnetoelétrico em função do campo magnético para $(0,80)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(0,20)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, sinterizados pelos três métodos de sinterização: convencional (CS), assistido por micro-ondas (MWS) e Spark Plasma Sintering (SPS).	187

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AC	<i>Alternate Current</i>
ASTM	<i>American Standard for Testing of Materials</i>
BSE	<i>Backscattered electrons</i>
BTO	BaTiO ₃
BZT	BaZr _{0,08} Ti _{0,92} O ₃
CCFRP	Compósitos de polímero reforçado com fibras de carbono
CFO	CoFe ₂ O ₄
CS	Sinterização Convencional
DC	<i>Direct Current</i>
DEMa	Departamento de Engenharia de Materiais
DRX	Difração de raios X
EBSD	<i>Electron backscatter diffraction</i>
EDS	<i>Energy Dispersion Spectroscopy</i>
GMF	Grupo de Materiais Ferroicos
GSM	Grupo de Supercondutividade e Magnetismo
LaDProMM	Laboratório de Desenvolvimento e Processamento de Materiais por Micro-ondas
LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural
ME	Magnetoelétrico
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MWS	Sinterização assistida por Micro-ondas
PET	Tereftalato de polietileno
SE	Elétrons secundários
SPS	<i>Spark Plasma Sintering</i>
T_c	Temperatura crítica
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
VSM	<i>Vibrant Sample Magnetometer</i>
α_{ME}^{33}	Coeficiente linear de acoplamento magnetoelétrico
λ_m	Coeficiente de magnetoestricção

1 INTRODUÇÃO

Os materiais compósitos magnetoelétricos são considerados materiais multifuncionais por apresentarem, simultaneamente, propriedades piezoelétricas e magnetoestrictivas. O acoplamento dos dois tipos de ordenamentos ferroicos proporciona novas possíveis funcionalidades aos materiais, como o controle das propriedades magnéticas através da aplicação de campo elétrico e, também, o controle das propriedades elétricas através da aplicação de campo magnético [1]. É por apresentar estas características que, atualmente, os compósitos magnetoelétricos particulados tornaram-se atrativos para o desenvolvimento de novos tipos de dispositivos miniaturizados, como aqueles destinados à sensores, conversores de energia, armazenamento de energia, e tantas novas possibilidades de arquiteturas multifuncionais com grande potencial tecnológico [2, 3].

Para o projeto de compósitos magnetoelétricos são necessários materiais que apresentem alto coeficiente piezoelétrico, característica comum aos materiais piezoelétricos à base de chumbo, como exemplos o titanato de chumbo e o zirconato de chumbo que, geralmente, são amplamente utilizados em dispositivos eletrônicos comerciais. Todavia, devido à toxicidade do chumbo e à criação de legislações ao redor do mundo que referem-se à proteção ambiental e ao ciclo de vida desses dispositivos eletrônicos e seu descarte correto, há a necessidade de substituição desses materiais por outros que possuam caráter *ecofriendly* e que apresentem propriedades equiparadas ou até mesmo superiores aos supracitados [4, 5].

Pensando nisso, muitos esforços estão sendo feitos no meio científico para priorizar os estudos de materiais que sejam livres de chumbo, em decorrência das demandas globais frente ao aumento de práticas de sustentabilidade. Considerando esse panorama, o estudo de materiais piezoelétricos e compósitos magnetoelétricos livres de chumbo é considerado de extrema importância [4, 6, 7]. Assim, a escolha de realizar o estudo do material $\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3$ (BZT) associado à fase ferrita de cobalto (CFO), proposta nesta tese, é estratégica do ponto de vista científico, uma vez que, além de formar o compósito livre de chumbo, possuem poucos dados reportados

quanto ao caráter magnetoelétrico, principalmente considerando essa composição da solução sólida $\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3$ e, sobretudo, por apresentar estabilidade química elevada nas etapas de processamento comparada a outros materiais ferroelétricos livres de chumbo, como os baseados em $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ e $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$.

Além disso, para os compósitos magnetoelétricos particulados, os estudos recentes estão concentrados em potencializar as propriedades relacionadas ao coeficiente magnetoelétrico, sendo que as principais estratégias em desenvolvimento para alcançá-las são: propostas de novas rotas de síntese e aprimoramento de seus processamentos, inclusive pela utilização de métodos não convencionais de sinterização.

Dentre os atuais desenvolvimentos relacionados às sínteses, destaca-se o procedimento de síntese *one-pot*, que permite a obtenção de sistemas particulados bifásicos com a estequiometria desejada em elevado nível de dispersão e homogeneidade [8–12]. Através do método Pechini *one-pot*, é realizada a mistura, em escala atômica, de todos os cátions componentes das fases, no caso deste projeto, CoFe_2O_4 e $\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3$, em uma única solução precedente à formação do precursor polimérico, acrescentando a vantagem de realizar apenas uma etapa de tratamento térmico para a obtenção do sistema compósito bifásico nas proporções almejadas.

Ademais, nesta tese foi proposta a obtenção dos compósitos magnetoelétricos a partir de nanopós do sistema bifásico $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ obtido através do *novel* método Pechini *one-pot* assistido por micro-ondas, em que o aquecimento por micro-ondas foi utilizado nas etapas de evaporação de solvente e formação da resina polimérica, resultando em uma drástica redução de tempo dessas etapas e redução das temperaturas de cristalização das fases CoFe_2O_4 e $\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3$ [12, 13]. Esse método inovador foi desenvolvido no laboratório de síntese e processamento de materiais cerâmicos LaDProMM/UFSCar, sendo uma metodologia inédita e recente, minuciosamente detalhada em trabalho anterior referente ao mestrado, com potencial promissor para otimizar o controle sobre a microestrutura frente à

percolação e obtenção de nanoestruturas das fases constituintes de compósitos magnetoelétricos particulados.

Ainda, ao considerar a necessidade de miniaturização de dispositivos eletrônicos, surge a demanda de obtenção de materiais com diferentes tamanhos médios de grãos, inclusive na escala submicrométrica e nanométrica, e análise da influência da estrutura nanométrica nas propriedades, principalmente relacionadas à presença do comportamento magnetoelétrico para compósitos particulados [3]. Nesse contexto, as técnicas de sinterização não convencionais também aparecem como ferramentas estratégicas para evitar percolação e interdifusão entre as fases do compósito, além de formação de diferentes estruturas [14, 15]. Portanto, existem diversos desafios associados à otimização dos parâmetros de sinterização para obtenção de materiais densos e com retenção de tamanho de grão, além de haver a necessidade de investigação das propriedades de tais materiais.

Dessa forma, o principal objetivo desta tese foi o estudo da sinterização por métodos não convencionais para o compósito magnetoelétrico particulado livre de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,00 \leq x \leq 1,00$) partindo de nanopós sintetizados pelo método inovador Pechini *one-pot* assistido por micro-ondas. Nesse sentido, foi avaliado e comparado o desenvolvimento microestrutural em decorrência de três métodos de sinterização distintos (convencional, assistido por micro-ondas e *Spark Plasma Sintering*), em relação à densidade, manutenção da integridade estrutural, homogeneidade e dispersão das fases constituintes do compósito e tamanho médio de grão, com formação de nanoestruturas.

Ainda, ressalta-se o objetivo de investigar as propriedades multiferroicas desses materiais nanoestruturados, como as propriedades dielétricas, histerese ferroelétrica, histerese magnética e coeficiente de acoplamento magnetoelétrico dos compósitos particulados livres de chumbo, determinar as propriedades em função da concentração de fase ferrita constituinte e, principalmente, pela dependência com o método de sinterização, uma vez que promovem significativa influência sobre a microestrutura.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Materiais Magnetoelétricos

Os materiais magnetoelétricos são definidos como uma das classes de materiais multiferroicos. Eles apresentam, simultaneamente e no mesmo intervalo de temperatura, dois tipos de ordenamento ferroico a longo alcance: ferromagnetismo (ordenamento ferroico magnético) e ferroeletricidade (ordenamento ferroico elétrico) [16–20]. Com essa característica, novas propriedades são apresentadas pelo material, como a possibilidade de induzir a magnetização a partir da aplicação de um campo elétrico externo, assim como induzir a polarização elétrica a partir da aplicação de um campo magnético externo. Essas propriedades físicas macroscópicas são descritas por ciclos de histereses (histerese magnética e histerese elétrica) [16, 17, 21].

O efeito magnetoelétrico pode ser apresentado de modo intrínseco ao material, ou seja, quando advém da estrutura e simetria cristalina do material, como é verificado em materiais como o óxido de cromo (Cr_2O_3), o qual foi o primeiro material experimentalmente comprovado a apresentar o efeito magnetoelétrico [22] e a ferrita de bismuto (BiFeO_3), um dos materiais monofásicos mais extensivamente estudados, principalmente a partir do início dos anos 2000 [2]. Para materiais monofásicos que possuem o efeito magnetoelétrico intrínseco, as propriedades são apresentadas em temperaturas muito baixas, além de, no geral, possuírem ou baixa permissividade ou baixa permeabilidade, o que proporciona baixos valores de coeficiente magnetoelétrico para aplicações práticas [2, 20, 21].

De modo a otimizar as propriedades magnetoelétricas, foram desenvolvidos os materiais compósitos, que apresentam efeito magnetoelétrico extrínseco. Nesse tipo de material, o acoplamento entre os ordenamentos ferroicos de longo alcance não aparece nas fases constituintes isoladas, porém surge como uma propriedade resultante da combinação de uma fase ferroelétrica e uma fase ferromagnética, gerando um acoplamento elástico-mecânico entre as fases [23]. A concepção destes materiais, atualmente, apresenta maiores vantagens perante os materiais magnetoelétricos monofásicos porque os compósitos apresentam combinadamente alta

polarizabilidade elétrica e magnética, principalmente em temperatura ambiente, o que proporciona maiores coeficientes magnetoelétricos e abrange maior número de potenciais aplicações [18, 20].

É compreendido que o efeito magnetoelétrico extrínseco direto é decorrente da interação entre as fases constituintes do compósito quando há geração de tensão que é transmitida entre essas fases. Isso ocorre quando um campo magnético é aplicado no material e a fase magnetostrictiva deforma-se mecanicamente devido à interação com o campo magnético. Com isso, uma tensão é gerada na interface das fases do compósito, o que induz a deformação mecânica na fase piezoelétrica e, conseqüentemente, provoca a polarização elétrica nessa fase. Já o efeito magnetoelétrico extrínseco indireto ocorre quando há aplicação de um campo elétrico que induz a deformação mecânica da fase piezoelétrica, transferindo uma tensão para a fase magnetostrictiva que, por sua vez, tem por consequência a indução da magnetização [21, 24, 25].

A Figura 2.1 apresenta as principais interações e estímulos relacionados às propriedades multiferroicas magnetoelétricas.

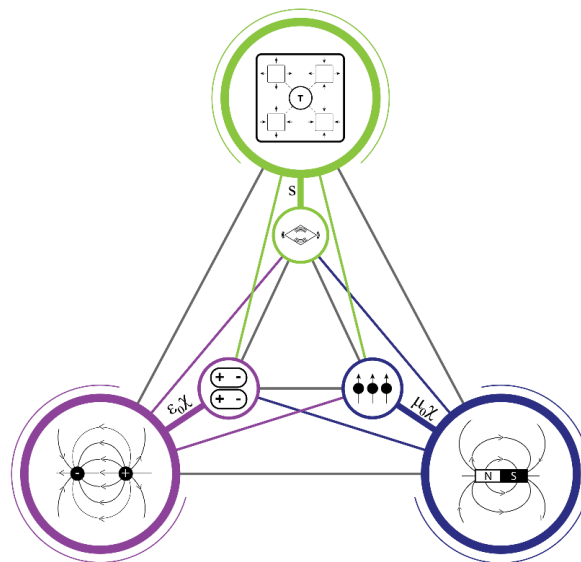


Figura 2.1 – Estímulos e efeitos induzidos em materiais multiferroicos magnetoelétricos. Os estímulos campo elétrico, campo magnético e tensão mecânica estão representados pelo triângulo externo. Já no triângulo interno, estão representados os efeitos induzidos por esses estímulos: polarização elétrica, magnetização e deformação. Fonte: Autoria própria.

Na Figura 2.1 estão representados dois triângulos concêntricos, onde o triângulo externo faz referência aos estímulos externos aplicados aos materiais multiferroicos magnetoelétricos que induzem os efeitos representados pelos círculos que formam o triângulo interno. Os estímulos externos podem ser: campo elétrico (em roxo), campo magnético (em azul) e tensão mecânica (em verde). Os efeitos induzidos podem ser: polarização elétrica (em roxo), magnetização (em azul) e deformação mecânica (em verde).

Em se tratando de materiais compósitos bifásicos, há diferentes tipos de *design* em que as fases constituintes são combinadas. Os frequentemente estudados são: laminados ou filmes finos, também designados como tendo conectividade 2-2, pelas fases do compósito estarem conectadas em 2 dimensões; e os particulados na forma *bulk*, cuja conectividade é 0-3, em que há uma matriz da fase ferroelétrica conectada entre si em 3 dimensões e a fase ferromagnética encontra-se dispersa, idealmente, sem interconexão em nenhuma direção [22]. A Figura 2.2 apresenta uma representação de um compósito bifásico particulado de conectividade 0-3.

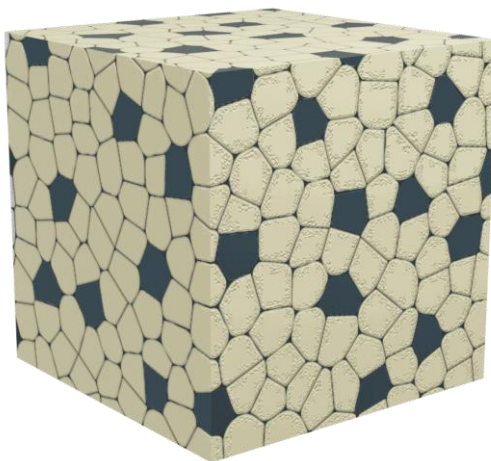


Figura 2.2 – Ilustração de um compósito bifásico particulado com conectividade 0-3, onde a fase minoritária ferrimagnética (representado por grãos escuros) está dispersa sem interconexão na matriz ferroelétrica (representada por grãos claros). Fonte: Autoria própria.

Uma vez que o coeficiente magnetoelétrico está diretamente relacionado ao acoplamento entre as fases do material compósito, a otimização da integridade das interfaces e a sua maximização em área têm sido recorrentes como foco de estudo, sendo proposta a formação de diferentes geometrias de heteroestruturas, além de utilização de materiais nanoparticulados e nanoestruturados para tentar alcançar maiores valores de coeficiente ME [26–28].

Outro ponto importante que é foco de estudos recentes é o desenvolvimento de materiais compósitos magnetoelétricos livres de chumbo, principalmente para substituir aqueles que contenham a fase ferroelétrica $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, material extensivamente utilizado devido ao seu coeficiente de piezoeletricidade [29]. Com esse intuito, materiais baseados em BaTiO_3 , $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ e $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ passaram a receber grande atenção no âmbito científico [4, 7, 29].

Os materiais ferroelétricos baseados em BaTiO_3 têm a vantagem de não possuírem nenhum tipo de componente tóxico, como chumbo, e principalmente elevada estabilidade química, além de apresentarem propriedades piezoelétricas da ordem de $d_{33} = 190 \text{ pC/N}$ à temperatura ambiente, e também elevadas permissividade e constante dielétrica. Ainda, a possibilidade de formação de soluções sólidas com a incorporação de íons de Zr^{4+} na rede cristalina, formando o sistema $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (BZT), tem se mostrado efetiva em diminuir o valor das perdas dielétricas e melhorar as propriedades piezoelétricas [4, 12, 30, 31], principalmente com o aumento da densidade e a redução do tamanho médio de grão proporcionadas através das sinterizações não convencionais [4], como descrito por Cai, W., *et al* [32] para a sinterização assistida por micro-ondas, e por Liu, B., *et al* [33] para a sinterização por SPS.

Já para a fase ferromagnética, geralmente, os materiais empregados em compósitos particulados magnetoelétricos são as ferritas, em sua fase pura ou dopada, destacando-se a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4 - CFO) por apresentar maior coeficiente de magnetoestricção ($\lambda_m = -110 \times 10^6$) [34]. Dessa forma, existem alguns estudos na literatura sobre compósitos magnetoelétricos que unem a fase CFO com a fase BZT, como reportado por Sahoo, M. P. K., *et al*

[35], em que estudaram a fase ferroelétrica na composição $\text{BaZr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_3$, que possui comportamento relaxor, onde observaram que o aumento da concentração de fase ferrita melhorou as propriedades ferroelétricas e magnetoelétricas do sistema compósito.

Já Kambale, R. C., *et al* [36] estudaram o comportamento magnetoelétrico, medindo o coeficiente de tensão magnetoelétrico estático, do sistema $\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3$, cuja composição encontra-se no contorno de fase morfotrópico, em junção com a fase $\text{NiFe}_{1,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4$, sendo reportada a diminuição do tamanho médio de grão no compósito em função do aumento da concentração de ferrita, bem como diminuição da resistividade elétrica, que proporcionou um máximo de coeficiente ME (α_{ME}^{33}) estático igual a 1,18 mV/cm.Oe para a proporção de 10% de fase ferrita. Outro estudo de Kambale, R. C., *et al* [37] reporta a associação do sistema $\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3$ com $\text{Co}_{(1,2-y)}\text{Mn}_y\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, onde os compósitos particulados foram preparados por mistura de óxidos com as proporções de fases 75% e 25%, respectivamente, em que foi observado um coeficiente de tensão magnetoelétrico estático máximo de 2,34 mV/cm.Oe. De modo contrastante, Chavan, P., *et al* [38] reportaram maior coeficiente de tensão magnetoelétrico estático $\alpha_{ME}^{33} = 8,62$ mV/cm.Oe para a proporção de 50% de $\text{Ni}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e 50% de $\text{BaZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$.

Portanto, é estabelecido que são esperados valores de coeficiente ME elevados para compósitos magnetoelétricos que conciliem altos valores de resistividade elétrica, altas concentrações de fase ferromagnética e microestrutura densa, sem microtrincas e mantendo a integridade das fases. Entretanto, é comum que o aumento da concentração de fase ferromagnética propicie a diminuição da resistividade elétrica do compósito, além da possibilidade de ocorrência de percolação e, também, interdifusão nas interfaces das partículas e grãos das fases constituintes do compósito, acarretando em deterioração do acoplamento mecânico [6]. Com isso, é notável a influência dos parâmetros de síntese, as características dos pós e da sinterização para obtenção de compósitos ME livres de chumbo.

Para isso, as táticas dos estudos recentes englobam novos métodos de síntese e obtenção de compósitos magnetoelétricos, como é o caso das sínteses

one-pot [9–12, 39]. Os benefícios da síntese *one-pot* foram observados por Liu, S., *et al* [39], na síntese pelo método sol-gel, para a obtenção do compósito particulado livre de chumbo ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}20\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$)- $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com diferentes proporções de fase ferrita, onde conseguiram obter, a partir da sinterização convencional, uma microestrutura com elevada e homogênea distribuição das fases, com tamanhos médios de grão da ordem de $\sim 2,5 \mu\text{m}$, e coeficiente ME (α_{ME}^{33}) igual a 42 mV/cm.Oe, resultado excelente para compósitos ME livres de chumbo particulado.

Ren, S. Q., *et al* [8] também apontaram a otimização do coeficiente magnetoelétrico no sistema bifásico $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ devido à elevada dispersão e homogeneidade das fases promovida pela síntese *one-pot*, sendo notável, também, o elevado valor de resistividade alcançado na ordem de $\sim 10^{11} \Omega\cdot\text{cm}$, devido à diminuição do grau de percolação, exclusivamente.

Além disso, através do método Pechini, Fernandéz Perdomo, C. P. *et al* [9] também descreveram a síntese *one-pot* para a obtenção do compósito PMN-PT/ CoFe_2O_4 , que proporcionou elevada dispersão e homogeneidade das fases constituintes do compósito, sendo que a sinterização assistida por micro-ondas propiciou menor perda de PbO , devido ao tempo de patamar excessivamente inferior e tamanhos médios de grãos submicrométricos, alcançando coeficiente ME dinâmico máximo (α_{ME}^{33}) igual a 8,2 mV/cm.Oe, além de valores de resistividades da ordem de $10^8 \Omega\cdot\text{m}$.

No que tange ao processamento, a sinterização não convencional assistida por micro-ondas também tem sido explorada para obtenção de compósitos particulados livres de chumbo. Rani, R., *et al* [14] estudaram a sinterização assistida por micro-ondas para o compósito $0,90\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Zr}_{0,04}\text{Ti}_{0,96}\text{O}_3/0,10\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, sintetizado por reação em estado sólido e mistura dos óxidos, utilizando como parâmetros de sinterização a temperatura de 1350°C e 20 min de patamar, onde conseguiram obter densidade de 93%, tamanhos médios de grãos da ordem de $1,46 \mu\text{m}$ e α_{ME}^{33} dinâmico igual a 1,8 mV/cm.Oe.

Já Mane, S. M., *et al* [40] descreveram a obtenção do compósito $(x)\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-(}1\text{-}x\text{)[}0,5(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{TiO}_3\text{)-}0,5(\text{BaZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3\text{)]}$ usando como

parâmetros de sinterização a temperatura de 1200 °C com 20 min de patamar, onde foi possível obter uma microestrutura densa, com grãos da fase ferrita com tamanhos médios de ~450 nm e da fase ferroelétrica ~350 nm, alcançando um coeficiente ME dinâmico máximo de 21,6 mV/cm.Oe a 1kHz.

Neste cenário, constata-se que há uma grande demanda por estudos acerca da sinterização assistida por micro-ondas e por SPS de compósitos particulados livres de chumbo, ainda mais para o sistema de composição igual a $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, que tem sido pouco reportado na literatura quanto ao comportamento magnetoelétrico. Desse modo, verifica-se a relevância de estudos que contemplem a relação da microestrutura com as propriedades elétricas, magnéticas e magnetoelétricas decorrentes da influência da concentração de fase ferrita no compósito e, sobretudo, da influência gerada pelo método de sinterização aplicado.

2.2 Sinterização convencional via estado sólido: aspectos teóricos

Sinterização pode ser definida como um fenômeno complexo ativado termicamente em que diversos mecanismos de transferência de massa ocorrem simultaneamente, em escala atômica, e que promovem a consolidação da microestrutura do material cerâmico pela união de partículas, podendo, ou não, ser obtido um sólido policristalino denso [41, 42].

E, para um material cerâmico, a microestrutura é um dos fatores determinantes para as propriedades apresentadas, quer sejam elas físicas, mecânicas, elétricas ou magnéticas. Dessa forma, o domínio da evolução da formação da microestrutura final de um material está atrelado à otimização dos parâmetros de sinterização. Para isso, é de fundamental importância o entendimento dos mecanismos existentes no processo da sinterização [43, 44].

A força motriz macroscópica operante na sinterização é a diminuição da energia livre global do sistema, que é possibilitada por três forças motrizes locais: curvaturas das superfícies das partículas, aplicação externa de pressão e reações químicas [41]. De modo geral, para os pós cerâmicos, o excesso de energia do sistema está associado às superfícies das partículas, de forma que a redução da energia livre é conseguida através de mecanismos concorrentes de

transporte de massa que favorecem a densificação e outros que favorecem o coalescimento dos grãos [19, 20]. Os mecanismos de transporte de massa podem ser divididos em duas categorias: transporte de massa pela superfície e transporte volumétrico, como demonstrado na Figura 2.3.

Os mecanismos de transporte pela superfície são caracterizados pelo reposicionamento de massa na superfície do poro para diminuir o gradiente de curvatura, sendo responsáveis pelo crescimento da região de empescoçamento entre as partículas em contato, porém, sem que haja aproximação entre os centros dessas partículas [41, 42]. Assim, grãos menores e com menor raio de curvatura tendem a desaparecer em detrimento do crescimento dos grãos maiores, ou seja, propiciam o coalescimento [45].

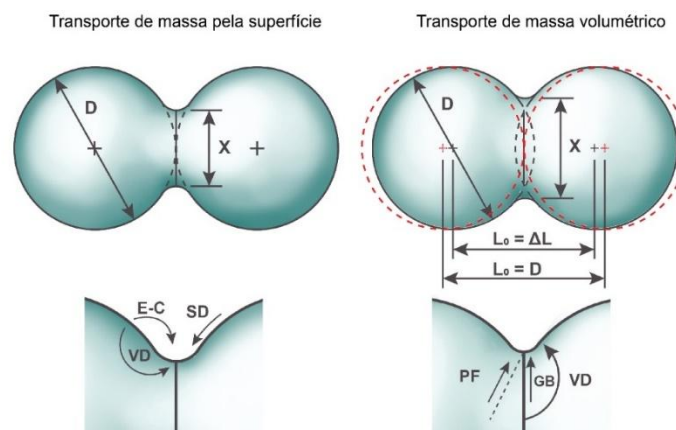


Figura 2.3 – O transporte de massa pela superfície engloba os mecanismos de evaporação-condensação (E-C), difusão superficial (SD), difusão volumétrica pela superfície de adesão (VD); já o transporte de massa volumétrico engloba os mecanismos de fluxo plástico (PF), difusão pelo contorno de grão (GB) e difusão volumétrica (VD). Fonte: Adaptado de [42].

Já os mecanismos de transporte volumétrico transferem massa do interior do grão para os poros, proporcionando crescimento da região do pescoço, retração pela aproximação dos centros das partículas em contato e, conseqüentemente, a densificação [41, 42].

Ao longo do século passado, diversas propostas de modelamento surgiram com intuito de analisar profundamente a teoria da sinterização,

prevendo, principalmente, descrições e modelos para descrever o caminho do desenvolvimento microestrutural e ter pleno entendimento de sua dependência com parâmetros controláveis do processo de sinterização [43, 44, 46, 47].

Isto posto, utilizando a abordagem de modelos analíticos para descrição da sinterização no estado sólido, pode-se descrevê-la como tendo três estágios: inicial, intermediário e final [41]. Cada estágio é tido como um intervalo de tempo ou de densidade nos quais a microestrutura é considerada suficientemente bem definida, assumindo condições idealizadas de geometria simples para aproximação das equações analíticas que descrevem a cinética de sinterização [41, 43, 47]. Na Figura 2.4 constam representações de modelos dos estágios da sinterização no estado sólido.

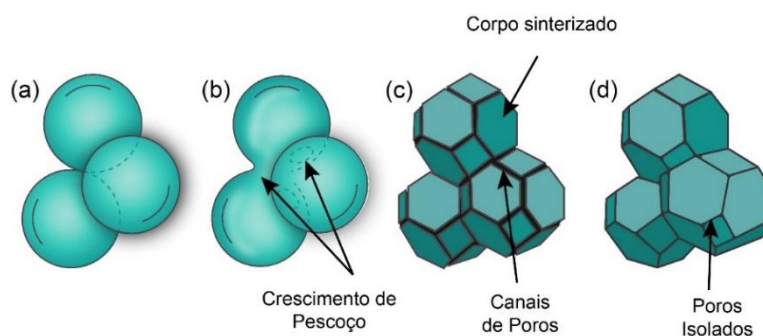


Figura 2.4 – (a) Estágio inicial – modelo de esferas com contato tangencial; (b) Próximo ao final do estágio – coalescimento evidenciando o crescimento das regiões de pescoço; (c) Estágio intermediário – grãos são idealizados no formato de um dodecaedro e seus contornos constituem canais de poros; (d) Estágio final – os poros são inclusões tetraédricas isoladas nos vértices em que quatro dodecaedros se encontram. Fonte: Adaptado de [45].

No processo de sinterização de um compactado de partículas consideradas idealmente esféricas, os pontos de contatos entre elas são as regiões onde são formadas as ligações, os pescoços e os contornos de grãos. Então, o estágio inicial é caracterizado pelo crescimento rápido e independente dos pescoços devido aos mecanismos de transporte de massa, diminuindo grandemente as diferenças de curvaturas das partículas e dando início a densificação, porém sem haver retração macroscópica e a densidade relativa

pode atingir valores de aproximadamente 65% da densidade teórica (Figura 2.2 (a) e (b)) [41, 42, 45].

O estágio intermediário é estabelecido pelo equilíbrio entre o arredondamento dos poros, evolução da densificação e crescimento dos grãos. Nesse estágio, os crescimentos dos pescoços interferem-se entre si de tal modo que os mecanismos de transporte de massa volumétrico passam a ter maior influência e a densificação é dominante. Os poros existentes ainda são encontrados como uma fase contínua ao longo da estrutura do corpo, podendo ser idealizada como canais ao redor dos grãos, que passam a ser tratados como dodecaedros e não mais esferas, como demonstrado na Figura 2.2 (c).

À medida em que os poros diminuem sua seção transversal, tornam-se mais instáveis e separam-se, fazendo com que sejam gerados poros isolados na estrutura do corpo, dando início ao estágio final da sinterização. Durante o estágio intermediário, a densidade relativa pode chegar a até 90% da densidade teórica, além de ser, notavelmente, o maior período da sinterização [41, 45].

Em virtude dos gradientes de curvatura e a energia interfacial sólido/gás terem sido drasticamente reduzidos, o estágio final é caracterizado por ser mais lento do que ambos os estágios anteriores. Esse estágio é marcado pelo decréscimo na taxa de densificação, e a coalescência dos grãos da microestrutura ganha evidência. O crescimento dos grãos é dependente da mobilidade dos contornos de grão, que por sua vez está relacionada à mobilidade dos poros associados aos contornos.

Apesar de haver diminuição na quantidade de poros, nessa etapa há uma tendência para que aumentem em tamanho. Quando existem poros grandes na microestrutura formada, estes tendem a ficar isolados internamente dentro dos grãos, uma vez que possuem mobilidade muito inferior à do contorno de grão, fazendo com que se desprendam. Quanto mais poros se desprendem, maior mobilidade é promovida aos contornos, fazendo com que se tenha maior e mais rápido crescimento de grão. Por outro lado, quando os poros encontram-se fixados nos contornos, tem-se um retardo no crescimento de grão. Nessa etapa, a densidade relativa do corpo cerâmico é superior a 90% da densidade teórica [41, 42].

Para o estudo da cinética de sinterização, com o foco na obtenção de parâmetros termodinâmicos como energia de ativação e determinação do tipo de mecanismo de difusão, os modelos analíticos não isotérmicos (taxa de aquecimento constante) têm sido muito explorados, sendo importante ressaltar, principalmente, os modelos descritos por Young-Cutler, Woolfrey-Bannister [48], Wang-Raj [49]. Além destes, podemos citar o método de curva mestre de sinterização ("*master sintering curve*"), em que a energia de ativação aparente para a sinterização pode ser calculada considerando que os mecanismos de difusão podem ocorrer ao mesmo tempo durante o processo, e não de modo isolado em cada estágio da sinterização [50].

Considerando a breve exposição do fenômeno de sinterização realizado até aqui, é facilmente constatado que o processo envolve diversos parâmetros que impactam no desenvolvimento da microestrutura, tais quais: temperatura, taxa de aquecimento, tempo de patamar, atmosfera, tamanho de partícula inicial, distribuição de tamanho de partículas, densidade a verde do corpo compactado, presença de impurezas, entre outros [42, 45].

Ao se tratar da sinterização convencional, as fontes de energia utilizadas são, geralmente, resistivas, tendo por característica o aquecimento inicial das superfícies do material, que é realizado pela transferência de calor por convecção e irradiação sendo, posteriormente, transferido da superfície até o interior do corpo cerâmico através de condução térmica. Desse modo, cria-se um gradiente de temperaturas, em que a superfície possui temperatura superior ao interior, sendo necessário dispendir certo período para que ocorra o equilíbrio térmico [21, 51].

Além disso, por esse processo, geralmente, utilizam-se taxas de aquecimento baixas, como 5 °C/min e 10 °C/min, devido a características do equipamento e do tipo de aquecimento, sendo necessários longos tempos de patamar para que se atinjam resultados satisfatórios de densificação. Isso ocasiona em crescimento de tamanho de grãos e, também, elevado gasto energético [21, 51, 52].

Portanto, nesse contexto, os processos de sinterização não convencionais que utilizam taxas de aquecimento elevadas, tais quais

sinterização assistida por micro-ondas e *Spark plasma Sintering* (SPS), proporcionam alternativas interessantes para obtenção de microestruturas mais densas, com tamanhos de grão mais refinados, utilizando menores temperatura e tempo de processo, através de elevadas taxas de aquecimento, o que gera menor gasto de energia [21, 42, 44, 51].

2.3 Sinterizações não convencionais

2.3.1 Sinterização Assistida por Micro-ondas

A versatilidade e o grande potencial de uso da radiação de micro-ondas têm sido propagados, e os estudos nessa área desempenham importante papel de contribuição científica [29, 30]. É possível exemplificar isso com a utilização de micro-ondas para diversos temas de projetos que envolvem novas rotas de processamento, assim como descrito por Li, N., Link, G., Jelonnek, J. [55] na impressão 3D assistida por micro-ondas de compósitos de fibras de carbono (CCFRP), ou mesmo a utilização de aquecimento por micro-ondas em equipamentos industriais para despolimerização do tereftalato de polietileno (PET), como descrito por Ramopoulos, V. *et al* [56].

Ao longo dos anos, o aquecimento por micro-ondas também tem sido extensivamente empregado no desenvolvimento de novos materiais e no aprimoramento de metodologias de síntese de pós cerâmicos. Alguns exemplos são: as sínteses hidrotermal assistida por micro-ondas de nanopartículas de ferrita de cobalto (CFO) [57], sol-hidrotermal assistido por micro-ondas para obtenção de nanopartículas de titanato de bário [58], nas etapas de evaporação do solvente e formação da resina precursora da síntese Pechini de nanopartículas de titanato-zirconato de bário ($\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3$ - BZT) [13] e, também, na calcinação utilizando aquecimento por micro-ondas para obtenção de pós de BZT nanométrico [59].

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas cuja faixa de frequências vai de 0,3 a 300 GHz, correspondendo a comprimentos de onda entre 1 m e 1 mm. Geralmente, as frequências que são empregadas para o processamento de materiais são 915 MHz [60], 2,45 GHz [37, 38] e 30 GHz [63], sendo que a frequência de 2,45 GHz é a mais extensivamente empregada [64].

O aquecimento por micro-ondas está relacionado com a conversão da energia da radiação eletromagnética em energia térmica, sendo a energia transferida diretamente ao material através das interações de moléculas, átomos e íons com o campo eletromagnético. O efeito que a radiação eletromagnética produz em um material é determinado, principalmente, pelas propriedades dielétricas, como a permissividade elétrica e magnéticas, como a permeabilidade magnética, que o referido material apresenta [65, 66].

Desse modo, a componente do campo elétrico da radiação eletromagnética pode interagir com os materiais mediante os processos de polarização e de condução. Em materiais dielétricos, como as cerâmicas, os mecanismos de polarização são eletrônica, iônica e dipolar (orientacional), sendo dependentes da frequência do campo elétrico aplicado [67, 68]. Para a faixa de frequência da radiação de micro-ondas, a polarização de dipolos é o mecanismo mais relevante para absorção de energia [61, 68, 69].

O processo de polarização envolve a rotação de dipolos gerados pelo deslocamento de curto alcance das cargas, enquanto o processo de condução abrange o transporte de cargas a longo alcance na rede cristalina [68]. Ou seja, a interação das micro-ondas promove movimentos translacionais de cargas livres e *bond charges*, tais quais íons e elétrons, e movimentos rotacionais de dipolos [54, 61]. Tanto os processos de polarização quanto os de condução ocasionam perdas dielétricas em determinadas faixas de frequência, como demonstrado no esquema da Figura 2.5.

Quando o campo elétrico alternado ou oscilante da radiação de micro-ondas interage com o material dielétrico, há um intervalo de tempo até que seja promovida a polarização, sendo designado como tempo de relaxação. Dessa forma, existe uma defasagem, de certo ângulo δ , na corrente induzida no material. Essa diferença de fase causa perda de corrente e, conseqüentemente, dissipação de energia no material, na forma de calor [62]. Ainda, também pode-se utilizar o parâmetro tangente de perda dielétrica ($\tan \delta = \epsilon''_{eff} / \epsilon'$), ou fator de dissipação, para indicar a energia dissipada proveniente do tempo exigido para ocorrer a polarização no material [21, 51, 54, 68]. Em outras palavras, podemos

dizer que a tangente de perda descreve a capacidade de conversão da energia de micro-ondas em calor.

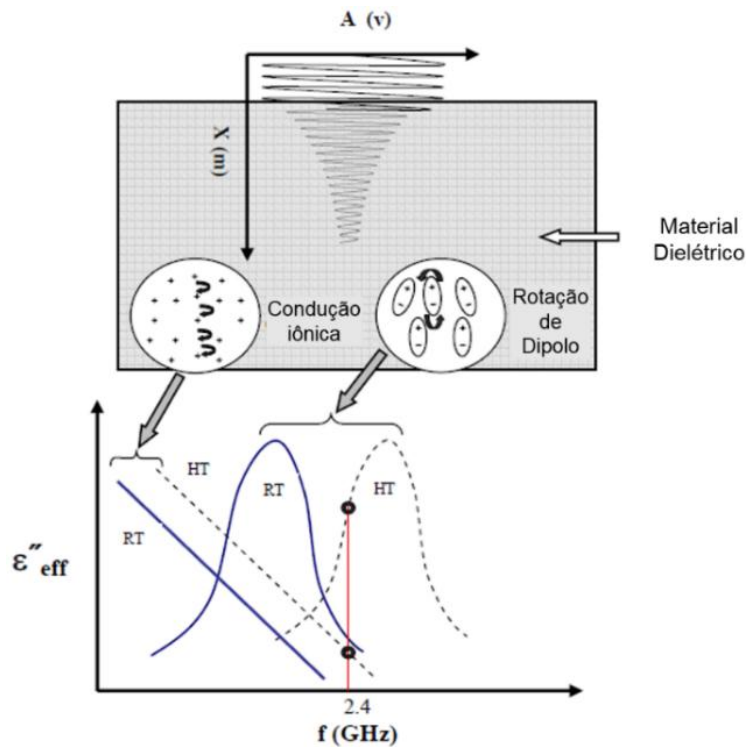


Figura 2.5 – Perdas dielétricas efetivas (ϵ''_{eff}) em função da frequência, f (GHz). RT = Temperatura ambiente; HT = Altas temperaturas; X (m) = Distância de penetração da radiação no material; A (v) = Amplitude da componente do campo elétrico da radiação eletromagnética. Fonte: Adaptado de [68].

Assim, tem-se que a capacidade de um material dielétrico em aquecer está relacionada com a capacidade dos dipolos em se orientar pela interação com o campo elétrico da radiação eletromagnética, fazendo com que a energia eletromagnética seja convertida em energia térmica. A potência por unidade de volume transmitida para o material pode ser descrita pela Equação 1. Esse parâmetro é definido, então, como a absorção volumétrica da energia de micro-ondas, sendo considerado que o campo eletromagnético está uniformemente distribuído dentro do material [40, 45]. Dessa forma, é comum dizer que, com o aquecimento por micro-ondas, o calor é gerado de forma volumétrica no interior do material, possibilitando alcançar aquecimento mais rápido e uniforme quando

comparados com os provenientes do aquecimento convencional, que é dependente dos mecanismos de transferência de calor: condução, convecção e radiação [54, 65].

$$P = \frac{1}{2}(\omega\epsilon''E^2 + \omega\mu''H^2) \quad (1)$$

Onde: E^2 e H^2 são o campo elétrico e o campo magnético induzidos no material, respectivamente.

Geralmente, para materiais dielétricos, é dito que a interação com o campo magnético da radiação de micro-ondas é muito inferior à interação com o campo elétrico, e muitos pesquisadores, então, suprimem da fórmula (Eq. 1) essa contribuição [51]. Todavia, é verificado que os materiais magnéticos sinterizados com aquecimento por micro-ondas são afetados pela interação tanto com o campo elétrico quanto com o campo magnético das micro-ondas. Sendo que esse interage de forma mais proeminente nos spins dos elétrons, nas paredes e orientações dos domínios magnéticos, havendo mecanismos de perdas magnéticas [70], como verificado por Perdomo, C. P. F., *et al* [71] na sinterização assistida por micro-ondas de CoFe_2O_4 (CFO). Estes efeitos podem ser designados como os efeitos não térmicos da radiação eletromagnética de micro-ondas no processo de sinterização.

A energia absorvida do campo eletromagnético pelo material também é quantificada através do parâmetro de profundidade de penetração (D). Conforme as micro-ondas penetram no material e se propagam, a componente do campo elétrico é atenuada, como descrito pela Equação 2 e esquematizado na Figura 2.5 acima.

$$D = \frac{c}{\omega} \sqrt{\frac{2}{\epsilon_r'(\sqrt{1+\tan^2 \delta}-1)}} \quad (2)$$

Onde: c é a velocidade da luz e ϵ_r' é a permissividade relativa do material [38], [45].

Outro parâmetro que influencia significativamente o processamento de materiais por micro-ondas é o coeficiente de reflexão, que mede a fração de energia eletromagnética refletida pela superfície do material a partir da incidência da radiação [62, 70]. Esse parâmetro é dado pela Equação 3:

$$R = \frac{1 - \sqrt{2\varepsilon_r'(1 + \sqrt{1 + \tan^2 \delta}) + \varepsilon_r' \sqrt{1 + \tan^2 \delta}}}{1 + \sqrt{2\varepsilon_r'(1 + \sqrt{1 + \tan^2 \delta}) + \varepsilon_r' \sqrt{1 + \tan^2 \delta}}} \quad (3)$$

Baseando-se nas equações apresentadas, os materiais podem ser classificados conforme interagem com as micro-ondas. Assim, materiais que possuem altos fatores de perda dielétrica e apresentam baixa permissividade dielétrica, bem como elevada condutividade, fazem com que a profundidade de penetração seja muito pequena e são considerados refletores ou opacos, como exemplo os metais [64].

Já o baixo fator de perda dielétrica resulta em pouca energia absorvida pelo material e uma profundidade de penetração muito grande, sendo considerado transparente às micro-ondas, como exemplo a alumina. Enquanto isso, os materiais considerados absorvedores são aqueles que apresentam fatores de perda dielétrica intermediários, ou seja, a energia da radiação de micro-ondas é convertida de maneira mais eficaz, como o carvão de silício [43], [45].

Além do que foi exposto até agora, é importante salientar que a habilidade do material em absorver a energia da radiação eletromagnética altera-se ao longo do processamento. Isso pode ser exemplificado pelo abrupto aumento das perdas dielétricas, ε_{eff}'' , e, conseqüentemente, da potência de absorção da energia e da taxa de aquecimento do material com o aumento da temperatura [68].

O aumento abrupto nos valores de perdas dielétricas está associado à maior facilidade de rotação dos dipolos no material, de tal modo que a frequência do movimento se aproxime da frequência do campo incidente. Isso ocorre em uma temperatura crítica (T_c), geralmente correspondente a 0,4-0,5 da temperatura de fusão. Além disso, nessa faixa de temperaturas, as ligações entre os íons começam a ser rompidas e elétrons podem ser excitados para a banda de condução, aumentando a condutividade e, conseqüentemente, as perdas dielétricas e o fator de dissipação do material [64, 68].

Todavia, em temperatura ambiente, muitas cerâmicas apresentam baixa potência de absorção da radiação de micro-ondas, quando utilizada a frequência habitual de 2,45 GHz ou menores. Então, como a condutividade elétrica e os

fatores de perda dielétrica tendem a aumentar com o aumento da temperatura, uma alternativa é a realização de um pré-aquecimento, até T_c , dos corpos cerâmicos utilizando outras fontes de calor em combinação com a radiação de micro-ondas. A partir disso, o método de sinterização com aquecimento híbrido foi desenvolvido [68, 72].

Normalmente, para o aquecimento híbrido, utiliza-se um material susceptor externo, o qual possui altas perdas dielétricas. A radiação de micro-ondas interage com o susceptor, de forma que este é aquecido rapidamente, mesmo em frequência e temperaturas baixas, e transfere calor por mecanismos de transferência de calor, como indução e convecção, para o corpo cerâmico a ser sinterizado até que seja atingida a temperatura crítica e que este passe a absorver a energia das micro-ondas e converta-a em calor [51, 64].

A utilização dos susceptores para o aquecimento híbrido propicia uniformidade térmica na peça cerâmica a ser sinterizada, diminuindo a ocorrência do fenômeno de “*thermal runaway*”, que é designado como o aumento exponencial de temperatura que pode provocar superaquecimento, formação de “*hot spots*”, fusão, tensões e trincas no material [62]. Recentemente, Akinwekomi, A. D., *et al* [73] realizaram o modelamento por elementos finitos da sinterização com aquecimento híbrido assistido por micro-ondas, e reportaram que a espessura do material susceptor tem grande influência para a sinterização, bem como papel fundamental para homogeneização da temperatura na peça sinterizada.

A sinterização rápida híbrida com micro-ondas tem sido uma das alternativas empregadas para a obtenção de materiais cerâmicos densos com tamanhos médios de grãos inferiores aos obtidos por aquecimento convencional [9]. Isso porque a taxa de densificação durante a sinterização é aumentada em detrimento da taxa de crescimento de grãos das etapas finais da densificação. O fato de dispendir menos tempo em temperaturas mais baixas reduz a extensão da etapa de coalescimento sem promover significativa diminuição das curvaturas das partículas, fazendo com que a força motriz para a etapa de densificação seja suficientemente maior para que se obtenha peças mais densas e com crescimento de grão suprimido [62].

No que tange à cinética de sinterização, variados trabalhos têm reportado que o aquecimento por micro-ondas promove um aumento nos mecanismos de difusão. Zhu, J, *et al* [74] verificaram que esse aumento ocorre principalmente no estágio intermediário da sinterização de ferritas Ni-Cu-Zn. Além disso, calcularam a energia de ativação para sinterização pelos modelos de taxa de aquecimento constante e, também, curva mestre de sinterização, constatando um decréscimo de 100-150 kJ/mol na energia para sinterização assistida por micro-ondas comparando-se com o processo convencional.

Para a nano-hematita, o estudo da cinética de densificação reportado por Togashi, M. M. *et al* demonstrou que o aquecimento assistido por micro-ondas necessita de 10% a menos de energia para o início da sinterização comparado com o aquecimento convencional, e apresentou redução de 56% na energia para a densificação no estágio intermediário. Além disso, o aquecimento por micro-ondas promoveu uma microestrutura com menores tamanhos médios de grãos e distribuição mais estreita, quando comparado com o aquecimento convencional [75].

Zuo, F., *et al* [76] também constataram, a partir de estudo da cinética de densificação, que o aquecimento por micro-ondas promove maior densificação no estágio intermediário de sinterização da α -alumina. Nesse estudo, indicam que os efeitos não-térmicos da radiação eletromagnética de micro-ondas influenciam significativamente na densificação, bem como promovem aumento da difusão nos contornos de grãos assumindo que o campo eletromagnético age similarmente a uma pressão aplicada.

Essa teoria vai de encontro com o apresentado por Badev, A., *et al* [77] na sinterização de ZnO com aquecimento por micro-ondas em uma cavidade monomodal, em que maior densidade foi alcançada quando a sinterização ocorreu na condição de máximo do campo magnético e supressão do campo elétrico da radiação eletromagnética.

Ainda acerca dos efeitos não-térmicos decorrentes da sinterização assistida por micro-ondas, Rybakov, K. I., *et al* [66] realizaram grande contribuição propondo o modelo ponderomotivo, que relata a influência das micro-ondas sobre a formação da microestrutura do material sinterizado através

da evolução da geometria dos poros ao longo dos estágios da sinterização [65, 66].

Nesse contexto, ainda há muito campo para discussão acerca das características apresentadas por materiais sinterizados pelo método não convencional assistido por micro-ondas, tanto no que diz respeito à evolução da microestrutura, quanto da influência sobre as propriedades finais alcançadas, o que torna interessante a utilização desse método de processamento para obtenção de materiais compósitos particulados ferroelétricos, magnéticos e, também, magnetoelétricos livres de chumbo.

2.3.2 Sinterização por *Spark Plasma* (*Spark Plasma Sintering*)

O método não convencional de sinterização por *Spark Plasma* (*Spark Plasma Sintering* – SPS) é reconhecido por proporcionar sinterização de pós cerâmicos, metálicos ou compósitos, com elevadas taxas de aquecimento, bem como temperaturas de forno inferiores para a sinterização, quando comparada com a sinterização convencional, e tempos de patamar de apenas alguns minutos. Além disso, também possui as vantagens de propiciar elevados valores de densificação e evitar o crescimento de grãos da microestrutura [78, 79].

A sinterização por SPS pode ser classificada como um método de sinterização assistido por campo elétrico, sendo que o aquecimento é gerado através da aplicação de uma corrente elétrica pulsada DC. Simultaneamente, o material a ser sinterizado é submetido à aplicação de pressão uniaxial em uma câmara com vácuo ou atmosfera inerte [15]. Portanto, a utilização conjunta de pressão externa e aquecimento assistido por campo elétrico proporcionam a consolidação do material com a possibilidade de obter corpos densos e com a microestrutura retida em escala nanométrica [79].

Diferentemente da sinterização convencional, onde a densificação ocorre a partir de mecanismos de cinética lenta, como difusão por volume e contornos de grão, na técnica SPS a densificação acontece, principalmente, devido aos mecanismos de difusão mais rápidos, como evaporação-condensação e difusão pela superfície, que foram apresentados na Figura 2.3, ou até mesmo processos de deformação plástica, por exemplo [15]. Devido a

isso, a sinterização por SPS possibilita altas taxas de aquecimento e, conseqüentemente, a obtenção de corpos mais densos em temperaturas inferiores comparadas com a sinterização convencional via estado sólido até mesmo para a consolidação de materiais que são difíceis de sinterizar, como carbetos, nitretos e outras cerâmicas e ligas refratárias.

Apesar do aumento substancial de pesquisas, nos últimos 20 anos, que utilizam a técnica SPS, pode-se dizer que ainda não há tanta clareza acerca de quais mecanismos são responsáveis pelo aquecimento. Os mecanismos frequentemente discutidos são: efeito *Joule*, formação de plasma ou descargas elétricas, fenômeno de eletromigração [15, 79, 80], além de outros efeitos físicos causados em decorrência da aplicação do campo elétrico como: elastoplasticidade, forças ponderomotivas, efeito “*pinch*”, efeito Peltier [80].

O aquecimento gerado pelo efeito *Joule* pode ser explicado como aquele decorrente da passagem da corrente elétrica, sendo que o calor é gerado devido às perdas resistivas do material, nos contatos inter-partículas [15]. Ou seja, a passagem de corrente elétrica gera um aumento da vibração dos átomos do material condutivo, promovendo a conversão da energia da vibração em calor e, conseqüentemente, em aumento de temperatura.

Na técnica SPS, esse efeito também gera o aquecimento do molde em que o material a ser sinterizado está localizado, uma vez que os moldes, geralmente, são feitos de grafite, por ter alta condutividade- elétrica e térmica, além de resistência mecânica adequada à aplicação de pressão. Na sinterização de pós cerâmicos por SPS, muitos autores defendem a ideia de que o aquecimento por efeito *Joule* acontece somente no molde de grafite, que transfere calor para os pós cerâmicos pelos mesmos princípios da sinterização convencional: condução, indução e radiação [15, 53].

De modo distinto ao da sinterização por micro-ondas, em que os mecanismos que geram aquecimento não são provenientes de contato com nenhum tipo de peça do forno, na sinterização por *spark plasma*, o molde tem papel fundamental, uma vez que proporciona a compactação e conformação, bem como a corrente elétrica passa por ele fazendo com que ele aqueça e transfira calor para o material a ser sinterizado.

Já a formação de plasma ou descargas elétricas foi primeiramente proposta por Tokita, M. [81], que apontou que, sob condições adequadas de aplicação dos pulsos de corrente DC, descargas elétricas poderiam ser formadas através dos espaçamentos entre as partículas dos pós, sendo um material condutivo, proporcionando um estado de alta temperatura localizado. Devido a isso, pode haver fusão e evaporação nas superfícies das partículas, o que proporciona a formação de pescoços nessas regiões de contato, acelerando o processo de densificação na sinterização no estágio inicial [15, 78, 81], como esquematizado na Figura 2.6.

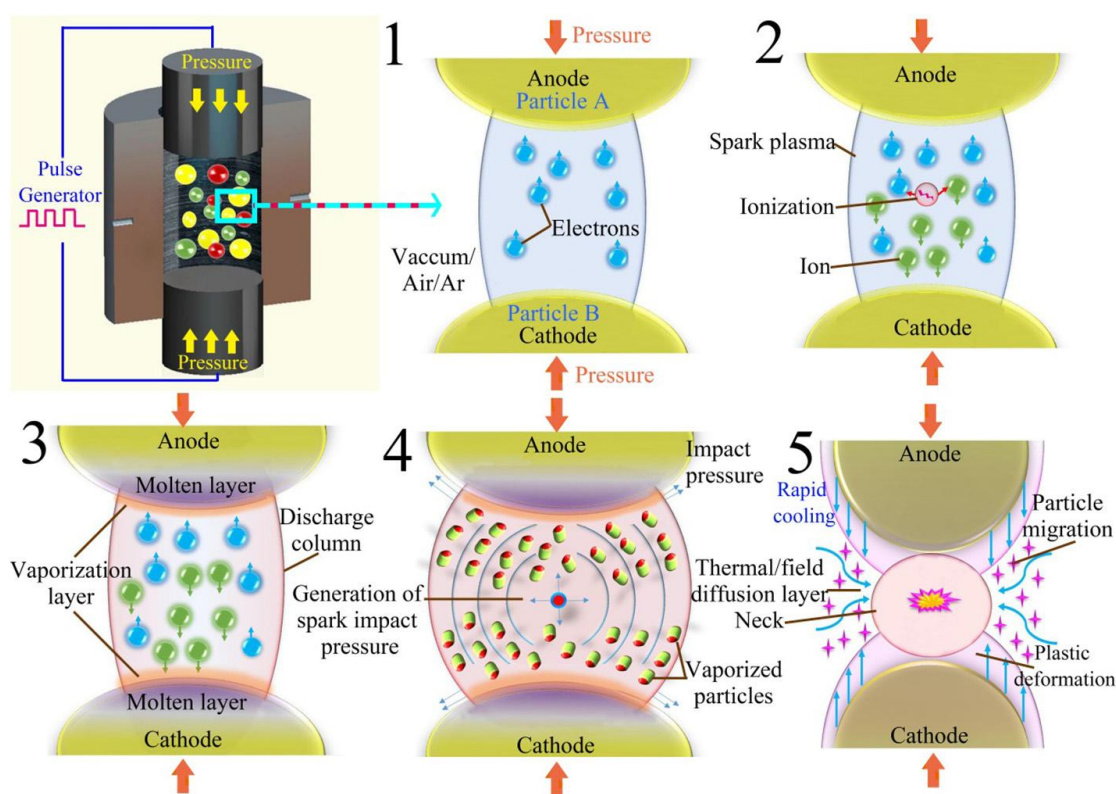


Figura 2.6 – Mecanismos de formação de plasma e descargas elétricas na sinterização por SPS, descrito por Tokita, M., e formação de empescoçamento entre partículas no estágio inicial da sinterização por SPS. Fonte: [15].

Esse mecanismo de aquecimento através da formação de plasma, implica na eliminação de gases e impurezas que ficam adsorvidas nas superfícies das partículas dos pós cerâmicos, beneficiando a formação dos pescoços entre partículas. Além disso, autores como Tokita, M. [81] e Zhang, Z.

H. *et al.* [82] e Hu, Z. Y. [15], que defendem a existência de formação de plasma conforme os mecanismos da Figura 2.6, alegam que esse é um dos fatores que torna a técnica SPS mais vantajosa, além de diferenciá-la das técnicas de sinterização *hot-pressing*, uma vez que seriam esses mecanismos de aquecimento que provocam uma elevada taxa de mobilidade de íons, formação de defeitos pontuais, principalmente para nanopartículas, onde há um acúmulo de cargas superficiais com a aplicação da corrente elétrica.

Além disso, para materiais isolantes, vale ressaltar que, com aumento da temperatura há diminuição da resistividade e, assim, maior capacidade de condução para sinterização. Portanto, esses fatores são associados à elevada taxa de aquecimento e de densificação, influência importante relacionada à aplicação da corrente elétrica na sinterização.

Entretanto, autores como Guillon, O., *et al.* [83], Tamburini, U. A. [80] e Munir, Z. A., Ohyanagi, M. [79] alegam que a formação de plasma é controversa e não comprovada, não sendo possível que este mecanismo ocorra em materiais dielétricos e isolantes, como as cerâmicas, além da tensão/voltagem utilizada na técnica SPS não ser suficientemente elevada para garantir a formação de arcos de plasma [80]. Porém, parecem concordar com a teoria de que a aplicação do campo elétrico na sinterização proporciona elevada taxa de mobilidade de íons, polarização, e formação de defeitos pontuais, o que gera um aumento nos mecanismos de densificação [80].

Assim, para esses autores, a influência da corrente elétrica pulsada de alta intensidade exerce papel significativo na sinterização de apenas alguns casos de materiais condutores ou sólidos iônicos, enquanto para outros tipos de materiais, os mecanismos de aquecimento e cinética de sinterização por SPS são similares aos do aquecimento convencional realizado nas técnicas *hot-pressing*, devido a aplicação de pressão e aquecimento por condução, pelo contato com o molde de grafite no caso da técnica SPS [54, 58].

Outro aspecto fundamental e que traz influências significativas na formação da microestrutura na sinterização por SPS é a aplicação externa de pressão uniaxial. Com a utilização da pressão, há um melhor empacotamento das partículas no molde, fazendo com que o processo de eliminação dos poros

durante o aquecimento seja otimizado, aumentando o grau de densificação final da peça. Soma-se a isso a vantagem de que os aglomerados existentes nos pós podem ser destruídos, sendo importante, principalmente, quando se trata da sinterização de pós nanoparticulados [15, 78]. Fora isso, também pode ser citada como uma excelente vantagem para a sinterização de materiais compósitos, uma vez que a aplicação de pressão evita o surgimento de micro trincas e porosidade na interface das fases constituintes do compósito mesmo quando possuem diferentes coeficientes de expansão térmica [15].

Há, também, como consequência da aplicação de pressão, uma aproximação maior das partículas e com isso, a temperatura de sinterização pode ser reduzida. A pressão proporciona um aumento nos mecanismos densificantes como a deformação plástica e a mobilidade de contornos de grão. Entretanto, no caso de utilização de altas temperaturas, a aplicação da pressão pode favorecer o crescimento de grão, mesmo pela técnica de SPS, uma vez que a temperatura mais elevada fornece energia suficiente para ativação de mecanismos de difusão pela superfície das partículas [78, 84].

Em vista do exposto, verifica-se que mesmo com o aumento crescente da utilização da técnica de SPS, há demanda por maior entendimento dos mecanismos presentes na sinterização, principalmente relacionados à aplicação do campo elétrico, e que influenciam a formação da microestrutura dos materiais. Além disso, para o estudo de compósitos bifásicos livres de chumbo, a sinterização por SPS tem sido bastante utilizada para produzir uma microestrutura retida em escala nanométrica.

Acevedo, U. *et al* [85] utilizaram a sinterização por SPS para obtenção do compósito $0,50\text{BaTiO}_3/0,50\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nanoestruturado, com tamanho médio de grão da ordem de 100 nm, cuja temperatura de sinterização foi de apenas 500 °C e 5 min de patamar sob pressão de 100 MPa, alcançando 80% da densidade teórica.

Enquanto Ghosh, D. *et al* [86], compararam a sinterização convencional com a SPS e conseguiram obter compósitos $0,80\text{BaTiO}_3/0,20\text{CoFe}_2\text{O}_4$ com densidades relativas ~95%, com a principal vantagem apresentada pela técnica SPS a de evitar formação de novas fases devido a difusão nas interfaces das

fases constituintes do compósito, além de reduzirem a temperatura de sinterização de 1150 °C para 860 °C, e redução do tempo de patamar de 120 min para 5 min, usando taxa de aquecimento de 100 °C/min e aplicação de pressão de 60 MPa.

A sinterização SPS também foi explorada para a obtenção da fase ferroelétrica isolada, $\text{BaZr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80}\text{O}_3$, permitindo redução de crescimento de grão e maior homogeneidade na microestrutura, o que foi atrelado a otimização de propriedades dielétricas [33].

Com esse cenário, a utilização da técnica de SPS para a sinterização de compósitos livres de chumbo tem se apresentado bastante vantajosa na formação de microestruturas com grãos refinados e corpos cerâmicos densos, sendo interessante a sua utilização para avaliar de maneira inédita a sinterização dos pós nanoparticulados do sistema bifásico $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ obtido pelo método Pechini *one-pot* assistido por micro-ondas e verificar as influências sobre as propriedades.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese *one-pot* pelo método Pechini assistido por micro-ondas

Os pós nanoparticulados do compósito livre de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $0,00 \leq x \leq 1,00$, foram sintetizados a partir da síntese *one-pot* pelo método Pechini com aquecimento assistido por micro-ondas nas etapas de evaporação de solvente e formação da resina polimérica precursora. A metodologia aplicada foi intensivamente estudada durante o meu mestrado e está detalhada nas referências [12] e [13].

De forma breve, a síntese *one-pot* pelo método Pechini assistido por micro-ondas pode ser esquematizada através do fluxograma da Figura 3.1 e representada pela Figura 3.2.

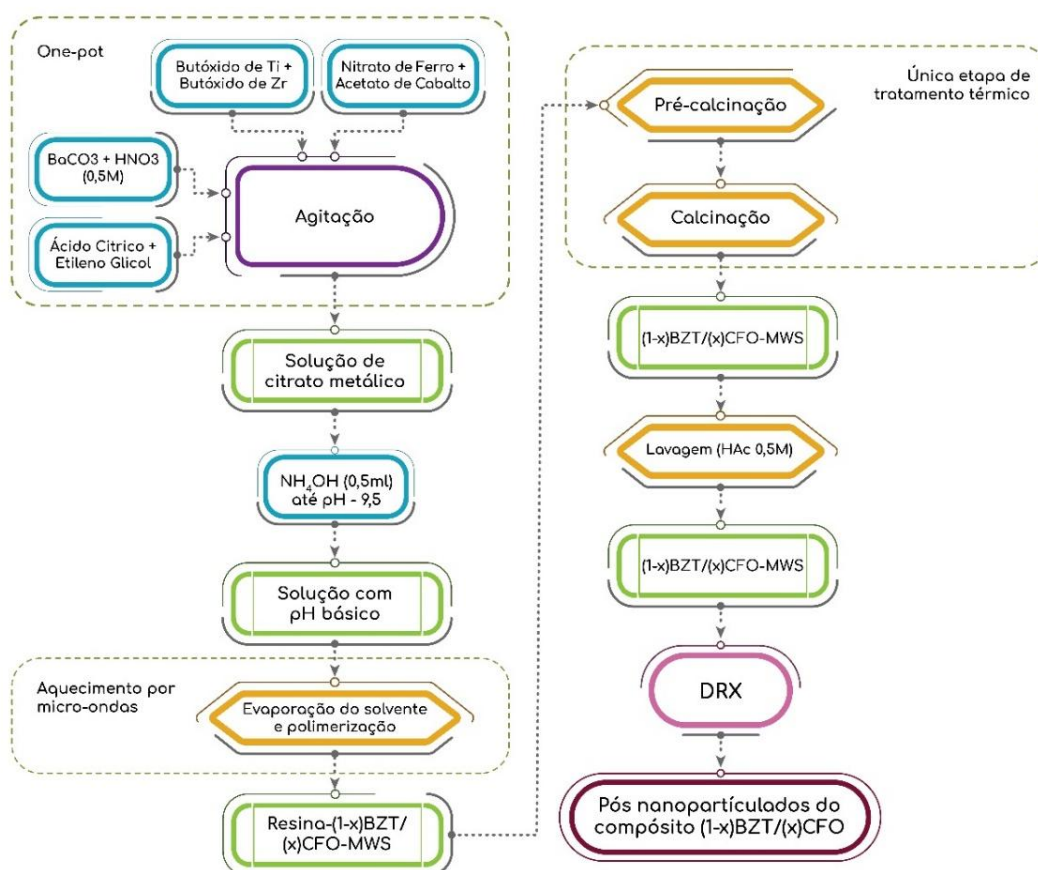


Figura 3.1 – Fluxograma representativo da síntese *one-pot* pelo método Pechini assistido por micro-ondas. Fonte: Adaptado de [12]



Figura 3.2 – Representação da síntese *one-pot* pelo método Pechini assistido por micro-ondas dos nanopós do compósito bifásico $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,00 \leq x \leq 1,00$). Fonte: Adaptado de [12], [13].

O método de síntese Pechini foi escolhido devido às suas vantagens em produzir pós com elevada pureza, controle de estequiometria e de tamanho de partículas. Os procedimentos de síntese pelo método Pechini e síntese *one-pot* têm sido estudados pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Desenvolvimento e Processamento de Materiais por Micro-ondas (LaDProMM/UFSCar), sob coordenação da Profa. Dra. Ruth H. G. A. Kiminami, para síntese de compósitos magnetoelétricos tanto com presença quanto livres de chumbo, como pode ser verificado nas referências [11, 21, 43, 87].

Com intuito de verificação da reprodutibilidade e pureza dos lotes de pós obtidos, uma amostra de cada composição foi analisada pela técnica de difração de raios X. Os difratogramas foram obtidos no equipamento Difrátômetro Bruker D8 Advance ECO, potência 1,0 kW (40kV x 25 mA), do Laboratório de Caracterização Estrutural LCE – DEMa/UFSCar. As condições de análise utilizadas foram: fonte de radiação Cu K α = 1,54051 Å, 2 θ variando de 20 a 80° e passo de 0,10°/s, com utilização de filtro de níquel.

3.2 Dilatometria

Preliminarmente à etapa de sinterização, foi realizada a análise de retração linear em função da temperatura para os sistemas nanoparticulados de composição $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ $x = 0,00; 0,20; 0,50$ e $1,00$, baseando-se nas curvas de dilatometria com aquecimento convencional (dilatômetro horizontal da marca NETZSCH DILATOMETER 402 C, do

LaDProMM/UFSCar). As curvas de dilatométrica convencional foram obtidas, em triplicata, com três taxas de aquecimento distintas: 5, 7, 10 °C/min, com intuito de realizar cálculos quanto à cinética de sinterização dos compósitos bifásicos. A temperatura final foi de 1250 °C para as fases BZT, 50BZT/50CFO e 80BZT/20CFO e 1200 °C para CFO. O tempo de patamar foi de 30 min para todos os materiais de estudo.

Além disso, para os sistemas de composição $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ $x = 0,20$ e $0,50$, também foi realizada a análise utilizando a dilatométrica assistida por micro-ondas, no equipamento da marca *Linseis platinum series* L75HX1000/1600, acoplado a um forno de micro-ondas, *Linn* MKH-4.8, com cavidade multimodal e frequência de 2.45 GHz, localizado no LaDProMM (DEMa/UFSCar), cuja montagem do equipamento está descrita em [43]. Os parâmetros utilizados para o ciclo térmico foram os seguintes: taxa de aquecimento igual a 5 °C/min, temperatura 1200 °C e patamar de 1 minuto.

Os pós foram conformados em barras de dimensões 10,0 x 3,0 x 2 mm por prensagem uniaxial, em prensa hidráulica do LaDProMM (DEMa/UFSCar), com carga aplicada de 1 t. Não foram utilizados aditivos de processamento para conformação.

3.3 Prensagem dos pós dos compósitos livres de chumbo

Os nanopós do compósito $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $0,10 \leq x \leq 0,50$, foram conformados em pastilhas de formatos cilíndricos, com 5 mm de diâmetro, por prensagem uniaxial para posterior sinterização pelos métodos convencional e assistido por micro-ondas. Foi utilizada carga de 1 tonelada em prensa hidráulica do LaDProMM (DEMa/UFSCar). Posteriormente, os corpos cerâmicos foram prensados isostaticamente a frio, com pressão de 200 MPa, para diminuir os gradientes de densidade e de tensão nos corpos cerâmicos provenientes da prensagem uniaxial.

3.4 Sinterização dos compósitos particulados livres de chumbo

3.4.1 Sinterização convencional

A sinterização convencional ocorreu em forno *Lindberg/Blue M*, do LaDProMM (DEMa/UFSCar), em atmosfera de ar utilizando um cadinho de alumina para contenção dos corpos de prova conformados. Foram utilizados como parâmetros de estudo para otimização da densificação: a temperatura, o tempo/patamar de sinterização. A Tabela 3.1 mostra os parâmetros de sinterização utilizados.

Tabela 3.1 – Parâmetros de sinterização convencional utilizados.

Composição	Taxa de aquecimento	Temperatura (° C)	Patamar
50BZT/50CFO; 80BZT/20CFO	5 °C/min	1100	2h; 4h; 6h
		1150	
		1200	
		1250	
60BZT/40CFO; 70BZT/30CFO; 90BZT/10CFO	5 °C/min	1100	4h; 6h
		1150	
		1200	
		1250	

3.4.2 Sinterização não convencional assistida por micro-ondas

As sinterizações assistidas por micro-ondas foram realizadas em forno micro-ondas *Cober Electronics* modelo MS6K, com frequência de operação 2,45 GHz e potência máxima de 1,8 kW, localizado no LaDProMM (DEMa/UFSCar).

Neste equipamento, o aquecimento ocorre de modo híbrido, com a utilização de um material suscepter que possui excelente absorção às micro-ondas, garantindo uniformidade de aquecimento das peças com redução de gradientes térmicos e possibilitando taxas de aquecimento rápidas, chegando até 150 °C/min. O material suscepter utilizado foi desenvolvido pelo grupo de pesquisa do LaDProMM (DEMa/UFSCar).

Foram estudados os seguintes parâmetros de sinterização: temperatura (1100, 1150, 1200 e 1250 °C), patamar de sinterização (10, 15 e 20 min) e taxa de aquecimento (70, 100 e 150 °C/min).

3.4.3 Sinterização não convencional por SPS

A sinterização não convencional utilizando o método *Spark Plasma Sintering* (SPS) foi realizada no equipamento *Sinter* modelo SPS-1020 (*Spark Plasma Sintering System* da SPS SYNTEX INC. Ltd.), localizado no laboratório do Grupo de Materiais Ferroicos (GMF) do Departamento de Física da UFSCar, sob supervisão do Prof. Dr. José A. Eiras, sendo que, a operação do equipamento foi realizada pela técnica Laís Nogueira.

Para a sinterização por SPS, os pós dos compósitos livres de chumbo, bem como suas fases isoladas, foram colocados diretamente em molde de grafite, cujo diâmetro é de 10 mm, com um filme de carbono servindo de lubrificante e contendor nas paredes do molde, além de ser facilitador do contato elétrico. Inicialmente, foi realizado vácuo na câmara do equipamento e gerada atmosfera de gás argônio. Os parâmetros estudados para sinterização foram: temperatura (1000, 1050 °C), tempo de patamar de 5 e 7 min, taxa de aquecimento de 100 e 150 °C/min, pressão aplicada no molde de grafite (25 a 50MPa e 50 MPa).

Devido à existência de resíduos de grafite nas superfícies das pastilhas sinterizadas, foi necessária etapa para lixamento para sua remoção. Além disso, é sabido que as técnicas de sinterização assistidas por campo elétrico favorecem a formação de vacâncias de oxigênio na estrutura dos materiais. Assim, com intuito de promover oxidação e garantir integridade estequiométrica dos materiais bifásicos de estudo, foram realizadas etapas de tratamento térmico para oxidação das pastilhas sinterizadas, em forno tipo mufla a 850 °C (EDG 3000) por 24h.

3.4 Caracterização das pastilhas sinterizadas

3.4.1 Densidade aparente

Todas as pastilhas sinterizadas foram caracterizadas fisicamente quanto à densidade pelo princípio da imersão, seguindo a norma ASTM C373:18. Inicialmente, as pastilhas foram imersas em água destilada, cuja densidade à temperatura ambiente é conhecida ($\rho_{\text{água}}$) e foi realizada a fervura por 5h, seguida por imersão e descanso por 24h. Após esse período, foram medidas, em uma balança de precisão, as massas: úmida (m_u), imersa (m_i) e seca (m_s). E, então, a densidade aparente (D_a – em g/cm³) foi calculada através da equação 4:

$$D_a = \frac{m_s}{m_u - m_i} \times \rho_{\text{água}} \quad (4)$$

Para o cálculo da densidade relativa (D_R) foi utilizada a equação 5, cuja densidade teórica ($D_{\text{teórica}}$) foi calculada através dos dados obtidos pelos difratogramas dos pós, seguindo a Lei de *Bragg* para determinação dos parâmetros de rede e volume da célula unitária.

$$D_R = \frac{D_a}{D_{\text{teórica}}} \times 100\% \quad (5)$$

O cálculo dos erros associados às densidades relativas para cada composição analisada foi realizado baseando-se no conceito estatístico de desvio padrão.

3.4.2 Caracterização estrutural

Para análise estrutural, com foco em verificar a manutenção das estruturas cristalinas, perovskita (BZT) e espinélio (CFO), bem como calcular e avaliar suas informações de simetria e de célula unitária, como grupo espacial, parâmetros de rede e volume, foi utilizada a técnica de difração de raios X para obtenção dos difratogramas para todas as amostras sinterizadas.

As pastilhas dos compósitos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $0,00 < x < 1,00$, foram lixadas para remoção de defeitos pontuais presentes nas superfícies das mesmas.

O equipamento utilizado foi o Difratorômetro Bruker AXS do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE – DEMa/UFSCar). As condições de análise para todas as amostras foram: fonte de radiação $\text{Cu K}\alpha = 1,54051 \text{ \AA}$, 2θ variando de 20 a 80° e passo de $0,20^\circ/\text{s}$, aquisição por 30 minutos, com utilização de filtro de níquel.

3.4.3 Caracterização microestrutural

Com a finalidade de analisar a microestrutura dos compósitos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ em função das proporções das fases constituintes e do método de sinterização, foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV – equipamentos *Phillips XL-30 FEG*, *FEI Magellan 400 L*, *TESCAN Mira*, todos do LCE (DEMa/UFSCar)), com obtenção de imagens por detectores de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE).

Foram realizadas análises da microestrutura das pastilhas polidas e fraturadas, permitindo verificar existência e morfologia de poros; análise de tamanhos médios de grãos e a influência direta associada às composições dos sistemas bifásicos e dos métodos de sinterização; verificar a integridade e distribuição das fases constituintes dos compósitos, analisando, principalmente, as interfaces dos grãos de fases distintas. Para análise microestrutural, também foram realizados mapeamentos de composição pela técnica de caracterização EDS (detectores da marca *Bruker*), técnica acessória e acoplada ao MEV (equipamentos *Phillips XL-30 FEG* e *TESCAN Mira*).

3.5 Caracterização das propriedades

3.5.1 Espectroscopia de impedância

A preparação das amostras para sua caracterização a partir da técnica de caracterização espectroscopia de impedância ocorreu, inicialmente, ajustando os valores de espessura e aplicação de eletrodos. Todas as amostras

foram lixadas e polidas até espessura de, aproximadamente, 0,30 mm a 0,60 mm de tal modo que apresentassem superfícies paralelas. Então, foi realizada a deposição de eletrodos de prata, onde as superfícies das amostras foram recobertas com tinta prata e submetidas a tratamento térmico em mufla (EDG300) a 590 °C, com taxa de aquecimento igual a 2 °C/min e 5 minutos de patamar.

Para determinação das partes real e imaginária da permissividade elétrica dos compósitos bifásicos livres de chumbo em função da frequência, foi utilizado analisador de impedâncias modelo *Agilent* 4294A para medir os valores de condutância e susceptância, considerando a formação de um circuito equivalente com um capacitor de placas paralelas em condição de espessura da amostra muito menor que seu diâmetro. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente em analisador de impedâncias, com intervalo de frequências de 1 kHz a 5 MHz.

Na sequência, com intuito de verificar o comportamento da permissividade real e imaginária em função da temperatura (-250 °C a 200 °C) e frequência (1 kHz a 5 MHz), foram realizadas as medidas de espectroscopia de impedância com os acessórios forno do tipo mufla e criostato acoplados ao sistema de medida supracitado. Estas caracterizações foram realizadas no Laboratório do GMF (Departamento de Física/UFSCar).

3.5.2 Histerese Ferroelétrica

A avaliação da polarização elétrica das amostras mediante aplicação externa de campo elétrico, foi realizada utilizando circuito do tipo *Sawyer-Tower*. O sistema consiste em um circuito elétrico de dois ramos, sendo um capacitivo e o outro resistivo, associados em paralelo. No ramo capacitivo, um capacitor comercial (C), cujo valor da capacitância é conhecido, está ligado em série à amostra (Ca), que é considerada como um capacitor de valor desconhecido. Já o ramo resistivo é formado por duas resistências comerciais (R e r) de valores conhecidos. Desse modo, a polarização elétrica pode ser calculada ao se medir a tensão no capacitor comercial. A Figura 3.3 representa o circuito do tipo *Sawyer-Tower* descrito.

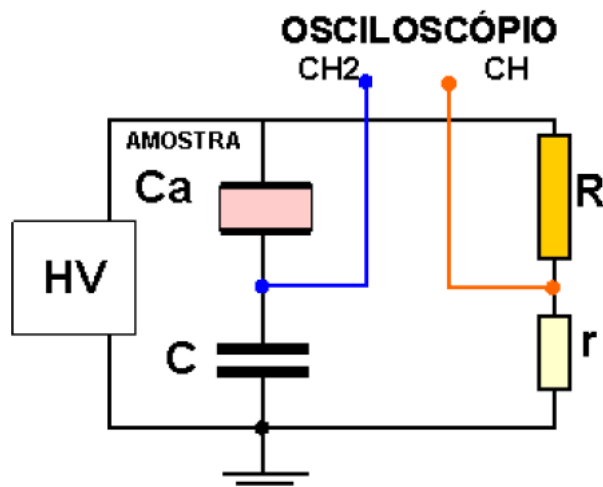


Figura 3.3 – Representação do circuito do tipo *Sawyer-Tower* utilizado para obtenção das curvas de polarização em função de campo elétrico. Fonte: [88]

Para a realização das medidas foi utilizado um gerador de funções *Agilent 33220A*, uma fonte amplificadora *Trek 615-10* e um osciloscópio *Keysight DSOX1202G*. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente, variando o valor do campo elétrico aplicado e a frequência. As medidas foram realizadas em equipamento do Laboratório do Laboratório do GMF (Departamento de Física/UFSCar).

3.5.3 Histerese Magnética

A fim de analisar a influência da concentração de fase ferrita dos compósitos livres de chumbo e, também, a influência das diferentes microestruturas obtidas pelos diferentes métodos de sinterização utilizados nesta tese (convencional, micro-ondas e *Spark Plasma Sintering*) sobre as propriedades magnéticas dos materiais, foi realizada a análise do comportamento magnético dos compósitos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$, $0,10 \leq x \leq 1,00$, a partir de curvas de magnetização em função de campo magnético externo aplicado ($M \times H$).

As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, utilizando magnetômetro VSM (*Vibrant Sample Magnetometer*), variando o campo

magnético até 10 kOe. O equipamento foi disponibilizado em colaboração com o Grupo de Supercondutividade e Magnetismo, GSM, do Departamento de Física/UFSCar, coordenado pelo Prof. Dr. Adílson J. A. de Oliveira e a obtenção das medidas foi realizada pelo pesquisador Ronei Cardoso de Oliveira.

3.5.4 Coeficiente de Acoplamento Magnetoelétrico Linear

A análise dos compósitos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $0,10 \leq x \leq 0,50$ frente à existência de comportamento magnetoelétrico foi realizada a partir da determinação do coeficiente linear do acoplamento magnetoelétrico, à temperatura ambiente, em função de campo magnético.

Inicialmente, as amostras foram polarizadas eletricamente à temperatura ambiente, utilizando uma fonte de alta tensão. Devido às diferentes proporções de fase ferrita presente nos compósitos de estudo, cada amostra foi polarizada com intensidades de campo elétrico diferentes. A determinação da intensidade adequada de campo elétrico aplicada em cada amostra de estudo, foi baseada nas curvas de polarização em função do campo elétrico, técnica descrita anteriormente neste capítulo de tese, de modo tal que não ocorresse quebra dielétrica.

Assim, as intensidades de campo elétrico aplicadas variaram entre 30 kV/cm e 70 kV/cm, sendo que, para as amostras contendo maior proporção de fase ferrita, como 50BZT/50CFO, foram utilizadas intensidades de campo elétrico inferiores quando comparado com os compósitos com menor proporção de fase ferrita, tais quais 70BZT/30CFO, 80BZT/20CFO, 90BZT/10CFO. Para todas as amostras o tempo de polarização foi igual a 30 minutos.

Para a análise do coeficiente de acoplamento magnetoelétrico pelo método dinâmico, partiu-se do princípio de que a aplicação de um campo magnético externo induz a polarização elétrica em materiais magnetoelétricos. Assim, com as amostras em formato de capacitor de placas paralelas, haverá uma diferença de potencial que pode ser medida utilizando um amplificador *Lock In*. O campo magnético aplicado nas amostras é representado pela somatória de um campo magnético AC de baixa amplitude e um campo magnético DC de alta

amplitude. Desta forma, o coeficiente de acoplamento magnetoelétrico (α_{33}) pode ser definido conforme a equação 5, em que δV_{ME} é a variação da tensão induzida na amostra, t é sua espessura e o campo magnético aplicado é representado por δH_{AC} .

$$\alpha_{33} = \frac{\delta V_{ME}}{(t\delta H_{AC})} \quad (5)$$

O aparato experimental utilizado para realizar as medidas é composto por um par de bobinas de *Helmholtz*, para gerar o campo magnético AC, em conjunto com um gerador de funções marca *Agilent* (modelo 33220A), e um multímetro HP (modelo 34401A). Já para gerar o campo magnético DC é utilizado um eletroímã, da marca *Lakeshore* (modelo 665), variando entre 08 kOe e -08 kOe, usando 1 kHz de frequência. Para a medida da voltagem induzida, foi utilizado um amplificador *Lock in* da marca *Stanford Research Systems* (modelo SR-530). O esquema representativo do equipamento presente no Laboratório do GMF (Departamento de Física/UFSCar) pode ser visto na Figura 3.4.

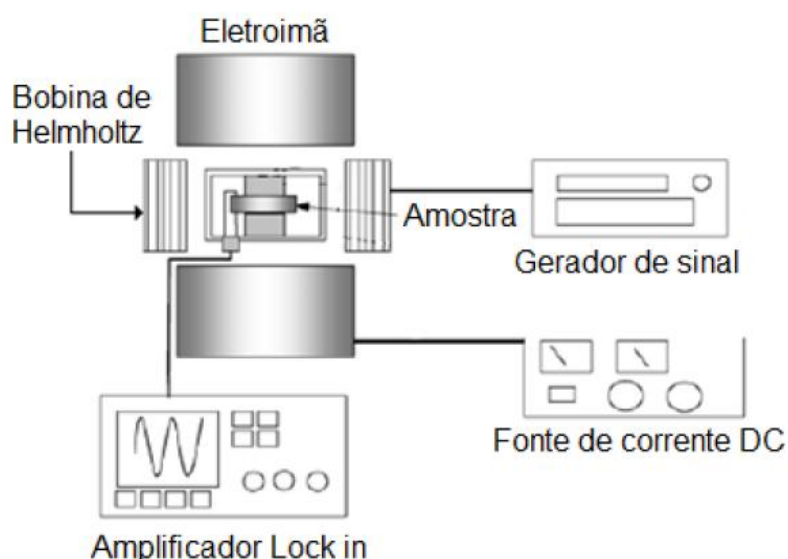


Figura 3.4 – Representação do equipamento utilizado para analisar o coeficiente de acoplamento magnetoelétrico dos compósitos bifásicos livres de chumbo. Fonte: [88]

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese *one-pot* pelo método Pechini assistido por micro-ondas

Os pós dos nanocompósitos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) que foram utilizados para as sinterizações desta tese foram obtidos pelo método Pechini *one-pot* com aquecimento assistido por micro-ondas nas etapas de evaporação de solvente e formação da resina polimérica precursora.

A síntese pelo método Pechini *one-pot* possibilitou a obtenção do compósito nanoparticulado bifásico livre de chumbo com uma única etapa de tratamento térmico responsável pela cristalização de ambas as fases do sistema bifásico. Além disso, a utilização do aquecimento por micro-ondas para evaporação do solvente e formação da resina precursora, proporcionou uma drástica redução do tempo dessas etapas, chegando até 57% do tempo.

Ainda, a cristalização das fases CFO e BZT ocorreram em temperaturas iguais a 400 °C e 600 °C, respectivamente, constatada através de análise térmica (TG/ATD) e evolução de cristalização em função da temperatura por difratogramas de raios X e padrão de difração de elétrons, que estão minuciosamente detalhadas na referência [12].

A Tabela 4.1 apresenta as quantidades de pó, em massa, dos nanocompósitos bifásicos livres de chumbo que foram sintetizados para cada composição para utilização ao longo de todo o projeto de doutorado.

Tabela 4.1 – Quantidades de pós sintetizados pelo método Pechini *one-pot* assistido por micro-ondas dos sistemas bifásicos livres de chumbo para execução do projeto de tese.

Composição $((1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4)$	Massa (g)
BZT ($x = 0,00$)	25,00
CFO ($x = 1,00$)	25,00
90BZT/10CFO ($x = 0,10$)	15,00
80BZT/20CFO ($x = 0,20$)	25,00
70BZT/30CFO ($x = 0,30$)	15,00
60BZT/40CFO ($x = 0,40$)	15,00
50BZT/50CFO ($x = 0,50$)	25,00

Com intuito de verificar a reprodutibilidade e pureza dos lotes de pós sintetizados, uma amostra de cada composição foi analisada pela técnica de difração de raios X, cujos difratogramas estão apresentados na Figura 4.1.

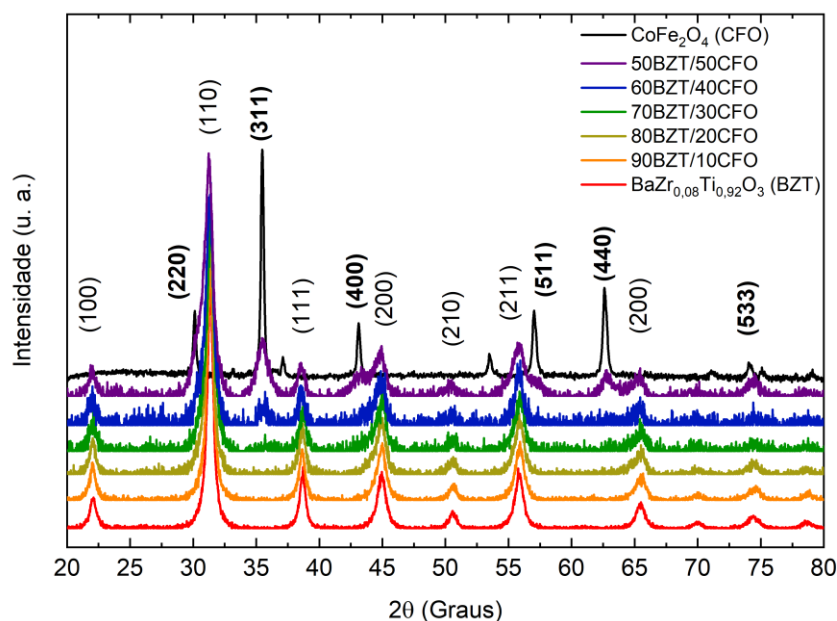


Figura 4.1 – Difratogramas obtidos para verificação da formação das fases constituintes dos nanocompósitos bifásicos livres de chumbo.

Através dos difratogramas, é possível constatar que para todas as composições do sistema bifásico em estudo há os picos característicos da estrutura cristalina perovskita (BZT), enquanto os picos que caracterizam a estrutura espinélio (CFO) passam a não serem visualizados nas composições 80BZT/20CFO e 90BZT/10CFO.

Isso pode estar relacionado ao fato da concentração de ferrita de cobalto ser reduzida, sendo que a baixa concentração pode ser insuficiente para gerar picos de difração distintos no difratograma. Além disso, soma-se o fato de que o fator de estrutura relacionado à fase espinélio é consideravelmente diferente do fator de estrutura relacionado à fase perovskita, tornando o principal pico de difração, referente ao plano cristalográfico (311), menos intenso [89]. Outro ponto que deve ser adicionado à análise é o tamanho das partículas dos pós, uma vez que a presença de nanopartículas implica em um tamanho reduzido de

cristalitos, promovendo o alargamento dos picos de difração devido ao alargamento instrumental e à tensão interna, o que pode proporcionar que os picos de difração da fase CFO tornem-se muito largos e indistinguíveis.

Todavia, como constatado em trabalho anterior [12], através da obtenção de padrão de difração de elétrons, imagens por microscopia de transmissão HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) e usando detector HAADF (*High Angle Annular Dark Field*) e espectro de EDS (espectroscopia de raios X por dispersão de energia), foi possível determinar que há formação completa da fase CFO para os nanopós do sistema bifásico mesmo com a não ocorrência do aparecimento dos picos nos difratogramas de raios X, dando indícios que as alegações supracitadas referentes à difração de raios X sejam válidas para os pós nanoparticulados dos compósitos 80BZT/20CFO e 90BZT/10CFO.

Além disso, é importante destacar que os difratogramas da Figura 4.1 não apresentam picos relacionados a fases espúrias, como BaCO_3 , cuja formação é recorrente em sistemas baseados em titanato de bário, como o BZT. É desejado que não haja formação de carbonato de bário (BaCO_3) para que não ocorra desempenho ineficaz das propriedades do material após sinterização, como diminuição da densidade relativa e aumento da porosidade, não homogeneidade microestrutural, influência sobre a permissividade, diminuição de capacidade de polarização da fase ferroelétrica BZT e ineficiência da transferência de tensão mecânica entre a fase ferrimagnética CFO para a fase BZT, resultando em deterioração do comportamento magnetoelétrico extrínseco [90–93].

Utilizando os difratogramas da Figura 4.1 também foi possível calcular a densidade teórica de cada composição dos nanopós. Como os materiais de estudo desta tese são compósitos bifásicos, para o cálculo da densidade teórica foi considerada a regra das misturas para sistemas compósitos e a densidade de cada composição foi calculada utilizando os parâmetros de rede obtidos a partir da Lei de Bragg e está apresentada na Tabela 4.2.

Os valores de densidade teórica apresentados, foram posteriormente utilizados para calcular a densidade relativa dos compósitos após etapa de

sinterização, tanto convencional (CS) quanto assistida por micro-ondas (MWS) e *Spark plasma Sintering* (SPS).

Tabela 4.2 – Densidade teórica calculada a partir da Lei de Bragg utilizando os difratogramas de raios X de cada nanopó sintetizado pelo método Pechini *one-pot* assistido por micro-ondas.

Composição (1-x)BaZr_{0,08}Ti_{0,92}O₃/(x)CoFe₂O₄, 0,0 ≤ x ≤ 1,0	Densidade teórica (g/cm³)
BZT	5,978
90BZT/10CFO	5,941
80BZT/20CFO	5,877
70BZT/30CFO	5,813
60BZT/40CFO	5,749
50BZT/50CFO	5,655
CFO	5,391

Dessa forma, foi possível inferir que o protocolo de síntese adotado para obtenção dos nanopós do sistema bifásico livre de chumbo (1-x)BaZr_{0,08}Ti_{0,92}O₃/(x)CoFe₂O₄ (0,0 ≤ x ≤ 1,0), a serem sinterizados pelos diferentes métodos não convencionais, foi satisfatoriamente reproduzido, conforme metodologia empregada na referência [12] para síntese *one-pot* pelo método Pechini assistido por micro-ondas, uma vez que não proporcionou nenhuma formação de fases indesejáveis e promoveu elevada cristalinidade para a fase BZT em todas as composições.

4.2 Dilatometrias e Cinética de sinterização dos compósitos bifásicos livres de chumbo

4.2.1 Análise das curvas de dilatometria

Anteriormente à sinterização, foram obtidas as curvas de retração linear em função da temperatura, pelas técnicas de dilatometria convencional e dilatometria assistida por micro-ondas para os compósitos. O objetivo desta caracterização foi a otimização dos parâmetros de sinterização, bem como a visualização do comportamento da retração linear dos compósitos em função do

tipo de aquecimento utilizado, convencional e assistido por micro-ondas, para fins comparativos.

As Figuras 4.2 e 4.3 apresentam as curvas de retração linear em função da temperatura obtidas pelas dilatometrias convencional e assistida por micro-ondas, respectivamente. A partir da dilatometria convencional, foram analisados os comportamentos das curvas dos compósitos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $x = 0,00; 0,20; 0,50$ e $1,00$, enquanto a partir da dilatometria assistida por micro-ondas foram analisados os compósitos bifásicos $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $x = 0,20$ e $0,50$. Estas composições foram escolhidas para permitir a avaliação da sinterização dos compósitos com alta proporção de CFO e, também, baixa proporção de CFO, tornando possível verificar a influência de ferrita na sinterização, mesmo sem fazer a análise para todas as concentrações estudadas nesta tese.

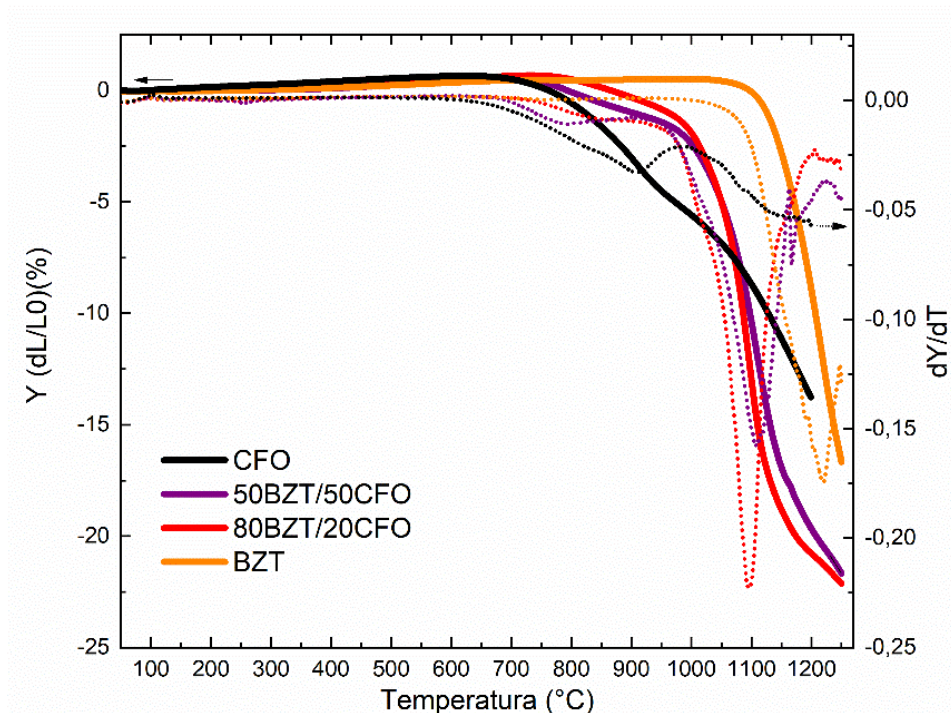


Figura 4.2 – Curvas de retração linear (Y) e taxa de retração linear (dY/dT) em função da temperatura obtidas pela dilatometria convencional. A taxa de aquecimento utilizada foi igual a 5 °C/min, temperatura máxima igual a 1200 °C para CFO e 1250 °C para BZT e compósitos $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$, $x = 0,20$ e $0,50$, e 30 minutos de patamar.

Para ambos os tipos de aquecimento e, também, para todas as composições analisadas, foi verificado que não há expansão das amostras, o que indica que a retração linear ocorreu de modo homogêneo sem que houvesse decomposição térmica com liberação de voláteis ao longo do ciclo térmico. Além disso, também não ocorreu retração abrupta das amostras ao longo do aquecimento, indicando que não houve formação de fase líquida ou outro tipo de mudança de fase.

Para as curvas de dilatométrica convencional, é possível observar que a amostra CFO possui temperatura de início de retração inferior à da amostra BZT. Conforme há o acréscimo da proporção de fase CFO no sistema composto bifásico, a temperatura de início de retração diminui. Ou seja, a influência da concentração de fase ferrita na sinterização do composto bifásico livre de chumbo BZT/CFO repercute em diminuição da temperatura de início da retração e, por consequência, da sinterização.

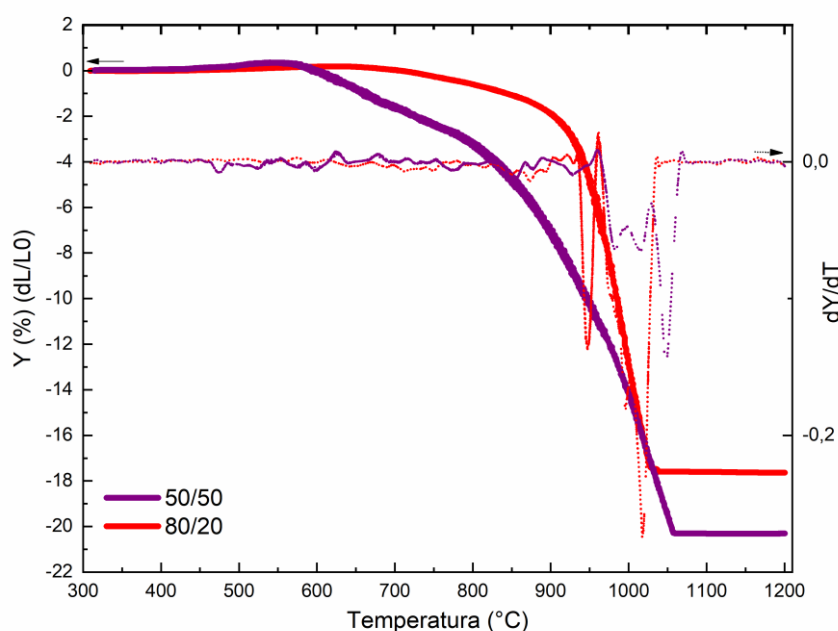


Figura 4.3 – Curvas de retração linear (Y) e taxa de retração linear (dY/dT) em função da temperatura obtidas pela dilatométrica assistida por micro-ondas. A taxa de aquecimento utilizada foi igual a 5 °C/min, temperatura máxima igual a 1200 °C e patamar igual a 1 minuto.

O mesmo acontece nas curvas de dilatometria assistida por micro-ondas, onde a temperatura de início de retração é menor para a composição 50BZT/50CFO em comparação com a composição 80BZT/20CFO. Além disso, é importante frisar que o aquecimento assistido por micro-ondas reduziu significativamente a temperatura de início de retração, em mais de 120 °C, para ambas as composições, como pode ser visualizado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Parâmetros obtidos por análise das curvas de dilatometrias (Dil.) convencional (CS) e assistida por micro-ondas (MWS) dos compósitos bifásicos livres de chumbo.

Dil.	Composição	T (°C) de início da retração	T (°C) de máxima taxa de retração	Retração em taxa máxima (%)	Retração total (%)
CS	CFO	740	910	4,0	14,0
	50BZT/50CFO	730	1110	11,0	22,0
	80BZT/20CFO	780	1100	13,0	22,0
	BZT	1100	1220	12,0	16,5
MWS	50BZT/50CFO	605	1040	18,0	20,0
	80BZT/20CFO	640	1015	16,0	18,0

Assim, podemos inferir que a redução da temperatura inicial de retração em relação à concentração de CFO nos compósitos bifásicos resulta não apenas da menor temperatura de densificação da ferrita, mas também do aumento das perdas magnéticas e dielétricas do compósito, o que intensifica a interação com o campo eletromagnético das micro-ondas e incrementa a dissipação de energia das micro-ondas [43].

Para realizar esta mesma análise para a sinterização não convencional SPS, foram utilizadas as curvas de monitoramento relacionadas à retração linear em função da temperatura obtidas durante o processo de sinterização, sendo possível realizar a análise para todas as composições do sistema bifásico $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,0 \leq x \leq 0,50$). Neste caso, as medidas de retração linear em função da temperatura iniciam em 600 °C, devido às limitações técnicas de medição da temperatura com o pirômetro acoplado ao SPS. Enquanto para a fase CFO pura, a sinterização foi realizada utilizando

termopar, sendo possível medir as temperaturas a partir de 25 °C. O termopar não pôde ser utilizado durante as sinterizações dos compósitos, devido a sua temperatura máxima de utilização ser 950 °C.

A Figura 4.4 apresenta as curvas de retração linear e taxa de retração em função da temperatura para todos os materiais de estudo desta tese obtidos por SPS, sendo que os principais dados associados às curvas estão contidos na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Parâmetros obtidos por análise das curvas de dilatométrica relacionados à sinterização dos compósitos bifásicos livres de chumbo.

Composição	Compactação inicial (mm)	T (°C) de início da retração	T (°C) de máxima taxa de retração	Retração em taxa máxima (mm)	Retração total (mm)
CFO	4,1	460	705	2,7	5,1
50BZT/50CFO	3,4	703	780	1,0	3,4
60BZT/40CFO	3,3	710	795	1,3	3,5
70BZT/30CFO	3,4	725	811	1,1	3,7
80BZT/20CFO	3,4	790	866	1,3	3,6
90BZT/10CFO	3,4	765	875	2,1	4,1
BZT	2,5	931	1025	2,4	3,1

Como explanado na seção anterior (vide seção 3.4.3), para a sinterização por SPS, os pós dos materiais são colocados diretamente no molde de grafite, sem haver qualquer tipo de conformação anterior. Após realização de vácuo na câmara do equipamento onde o molde está disposto, então, é realizada a programação do ciclo térmico e, também, a programação da pressão exercida ao longo do processo de sinterização. Para a sinterização dos compósitos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,0 \leq x \leq 1,00$) foi estipulado, com base em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa GMF [78], a aplicação de 50 MPa de pressão à temperatura ambiente para todas as composições analisadas.

Desse modo, a compactação dos pós à temperatura ambiente pode ser visualizada como a retração inicial nas curvas de retração linear em função da temperatura da Figura 4.4. Esta retração variou entre de 2,5 a 4 mm, como consta na Tabela 4.4, sendo perceptível que não houve mudança de

comportamento da prensagem em função da concentração de fase CFO nos compósitos bifásicos. Isso é um indício do controle da granulometria e tamanho médio de partículas dos pós nanométricos com as distintas composições, e satisfatório empacotamento das partículas para resultar em contato elétrico das mesmas durante o aquecimento por pulsos de corrente elétrica, característicos da sinterização por SPS.

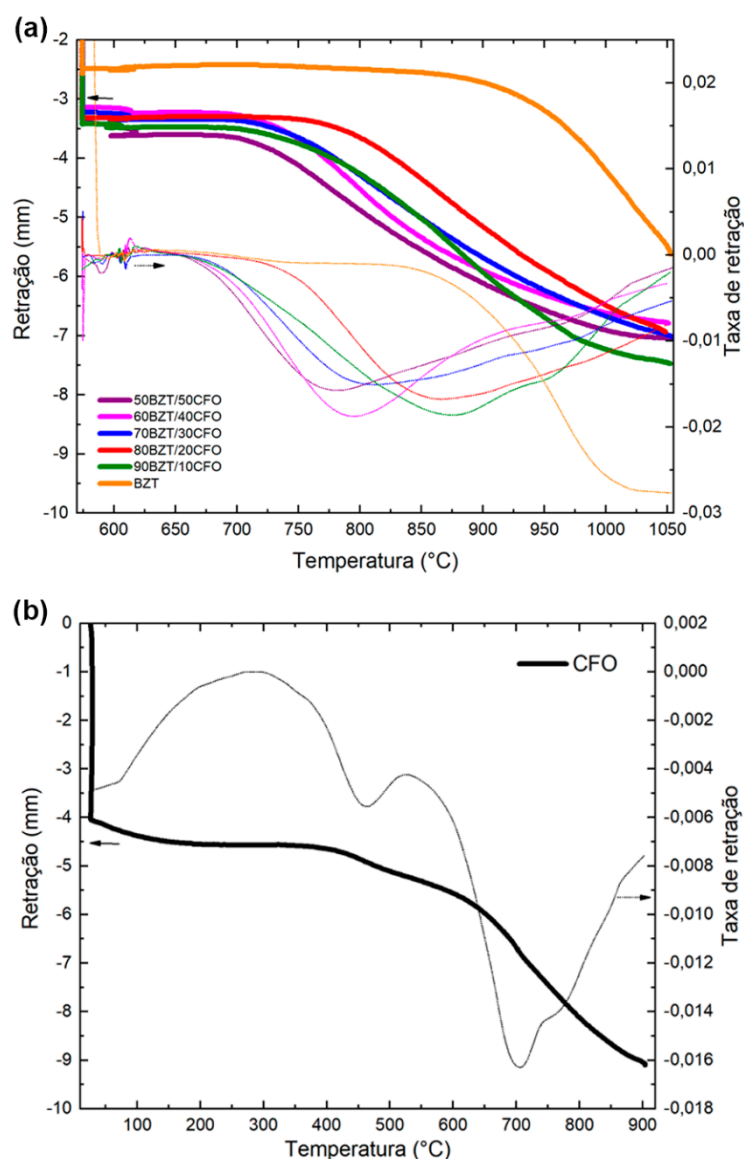


Figura 4.4 – Curvas de retração linear (Y) e taxa de retração linear (dY/dT) em função da temperatura obtidas durante a sinterização por SPS. A taxa de aquecimento utilizada foi igual a 100 °C/min e pressão uniaxial aplicada de 50 MPa.

Da mesma forma que nas dilatométricas convencional e assistida por micro-ondas, a influência da concentração de CFO na temperatura de início de retração é claramente observável. Apenas 10% de CFO no compósito bifásico resulta em uma redução superior a 150 °C na temperatura de início de retração, quando comparada à sinterização do compósito 90BZT/10CFO e o sistema BZT puro. A mesma tendência é verificada para a temperatura de máxima taxa de retração, em que, para os compósitos com maior concentração de ferrita, a máxima taxa de retração ocorre em temperaturas inferiores durante o processo de sinterização por SPS.

A fim de comparar os três métodos de aquecimento, as temperaturas de início de retração e de taxa máxima de retração estão apresentadas na Figura 4.5. As retas que ligam os pontos discretos têm o intuito de servir de guia para os olhos ao comparar os valores que indicam as temperaturas de início de retração e de taxa máxima de retração para os compósitos bifásicos livres de chumbo, sendo desconsiderados os pontos discretos pertinentes às fases isoladas.

É constatado que o aquecimento assistido por micro-ondas proporcionou a menor temperatura de início de retração para os compósitos bifásicos estudados. Possivelmente, isso está atrelado ao fato já citado anteriormente de que a presença da ferrita, que é um material com maior fator de perdas dielétricas que o titanato zirconato de bário, promove maior interação com as micro-ondas, resultando em redução da temperatura de início de retração e, também, a ocorrência de fenômenos não térmicos associados à radiação eletromagnética que podem estar intensificando a ocorrência de mecanismos de transporte de massa em temperaturas inferiores.

Para o compósito 50BZT/50CFO, a diferença na temperatura de início de retração chega a ~100 °C quando comparada à dilatométrica assistida por micro-ondas com a sinterização por SPS e 125 °C quando comparada com a dilatométrica convencional. Já para o compósito 80BZT/20CFO, a diferença atinge 140 °C quando comparada com a dilatométrica convencional e 150 °C quando comparada com SPS. Enquanto as temperaturas de início de retração

para a dilatometria convencional e sinterização por SPS são, aproximadamente, as mesmas.

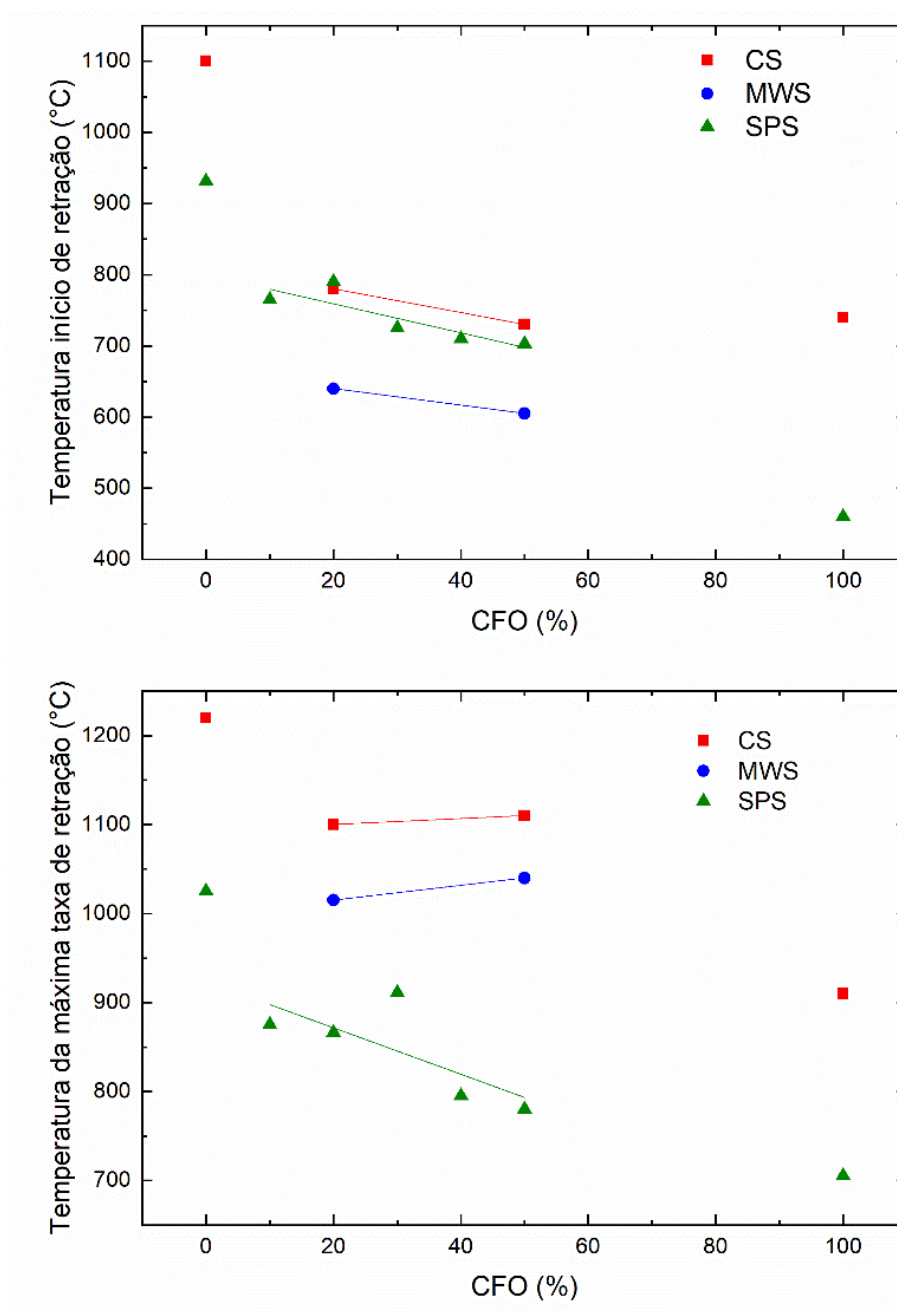


Figura 4.5 – Temperaturas de início de retração (gráfico superior) e de taxa máxima de retração (gráfico inferior) para as diferentes dilatometrias e tipos de aquecimento utilizados, sendo CS designação para Convencional, MWS para Micro-ondas e SPS para Spark Plasma.

Podemos dizer que não há indícios de que o aquecimento promovido por pulsos de corrente elétrica tenha contribuído com intensificação de mecanismos de transporte de massa densificantes em temperaturas mais baixas, quando comparado com o aquecimento convencional. Isso pode estar associado ao fato que, inicialmente, o molde de grafite usado na sinterização por SPS é aquecido devido ao efeito joule mais rápido do que a amostra, transferindo calor para a peça cerâmica através de mecanismos convencionais de transferência de calor, como condução e irradiação [79–81, 94]. O molde de grafite é aquecido mais rapidamente com os pulsos de corrente elétrica comparado com os materiais de estudo desta tese devido às diferentes propriedades elétricas que apresentam, uma vez que o grafite é um excelente condutor de eletricidade à temperatura ambiente, enquanto o BZT é um excelente dielétrico.

Por outro lado, quando comparamos a temperatura de máxima taxa de retração, a sinterização por SPS proporciona grande redução na temperatura. Isso se deve à aplicação da pressão concomitantemente ao aquecimento, auxiliando na densificação, e consequente retração, através do aumento dos mecanismos de transporte de massa volumétricos, como o proveniente do fluxo plástico.

Além disso, para este parâmetro, verifica-se a tendência de diminuição da temperatura em que ocorre a máxima taxa de retração conforme aumenta-se a concentração de ferrita no compósito bifásico. Possivelmente, isso ocorre para a sinterização por SPS porque com o aumento da temperatura promove-se o aumento da condutividade, principalmente para a fase CFO, pelo aumento da mobilidade de portadores de carga e ocorrência de vacâncias de oxigênio geradas pela atmosfera redutora utilizada na técnica SPS [15, 21].

Assim, observa-se uma notável redução de 330 °C na temperatura de taxa máxima de retração quando se compara as técnicas SPS e CS para o compósito 50BZT/50CFO, e uma redução de 260 °C quando comparada com a dilatometria assistida por micro-ondas para o mesmo sistema compósito. Já para o compósito 80BZT/20CFO, a diferença de temperatura atinge 225 °C ao comparar as técnicas SPS e CS, e comparando com a técnica MWS, cerca de 140 °C.

Dessa forma, fica evidente que o compósito com menor concentração de CFO apresenta menor influência da condutividade durante o processo de sinterização, isso porque o material BZT é reconhecidamente um excelente dielétrico, o que dificulta a mobilidade de portadores de carga durante a aplicação de pulsos de corrente DC.

Portanto, pela análise das curvas das dilatométricas apresentadas, é possível concluir que a concentração de CFO presente no compósito bifásico impacta diretamente nas temperaturas de início de retração, promovendo a diminuição da temperatura à medida em que se aumenta a quantidade de ferrita para todos os tipos de aquecimento utilizados: convencional, assistido por micro-ondas e por corrente pulsada (SPS).

Esta mesma tendência é constatada para a sinterização SPS, quando analisada a temperatura de máxima taxa de retração, provendo evidência quanto a contribuição condutiva da fase CFO na sinterização por esta técnica. Já para ambas as dilatométricas convencional e assistida por micro-ondas, a influência da concentração de CFO na temperatura de máxima taxa de retração não é significativa.

Quanto à influência do tipo de aquecimento usado nas dilatométricas, é constatado que o aquecimento assistido por micro-ondas promove significativa diminuição da temperatura de início de retração, possivelmente devido à interação com as micro-ondas que resulta em efeitos térmicos e não térmicos, enquanto a sinterização por SPS, reduz drasticamente a temperatura de máxima taxa de retração, devido às características do aquecimento resultante da corrente pulsada DC e, principalmente, pela aplicação de pressão durante o ciclo térmico.

4.2.2 Cinética de sinterização convencional

Com intuito de compreender melhor como ocorre o processo de sinterização nos compósitos bifásicos e determinar os mecanismos predominantes de transporte de massa na densificação durante o estágio inicial de sinterização, foram utilizados os modelos cinéticos não isotérmicos com taxa de aquecimento constante propostos por Woolfrey e Bannister [48], e, também

aqueles descritos por Dorn [95] e Johnson [50], para calcular os parâmetros termodinâmicos relacionados à cinética de sinterização [43, 47, 75, 96–98].

Para a análise da cinética de sinterização dos compósitos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,2; 0,5; 1,0$), foram obtidas as curvas de dilatometria convencional, disponibilizadas na Figura 4.6. Foram utilizadas três taxas de aquecimento distintas (5, 7 e 10 °C/min) com temperatura final igual a 1250 °C ($x = 0,0; 0,2; 0,5$) e 1200 °C ($x = 1,0$), e patamar de 30 minutos.

Com o objetivo de se garantir a reprodutibilidade dos ciclos térmicos e confiabilidade nos cálculos realizados a partir da análise pela técnica de dilatometria, todas as curvas foram obtidas em triplicata, sendo que as curvas de retração linear em função da temperatura estão disponibilizadas na seção Apêndice A 1. Dessa forma, foi possível realizar a determinação dos estágios de sinterização, bem como a determinação de parâmetros cinéticos como a energia de ativação para o estágio inicial de sinterização dos compósitos bifásicos livres de chumbo.

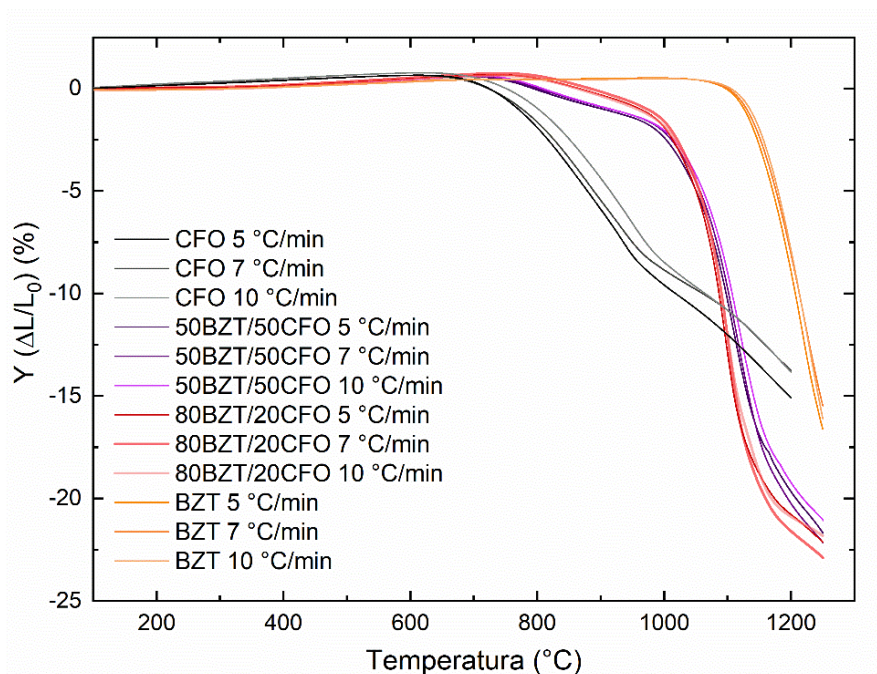


Figura 4.6 – Curvas de dilatometria convencional obtidas em diferentes taxas de aquecimento para os compósitos bifásicos $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,2; 0,5; 1,0$).

Com base na Figura 4.6, é possível observar que a variação na taxa de aquecimento não alterou o comportamento das curvas de retração linear em função da temperatura para nenhuma das composições estudadas. As principais informações acerca das curvas de retração linear em função da temperatura estão dispostas na Tabela 4.5.

É possível inferir que há a tendência de pequeno aumento nas temperaturas de início de retração e de máxima taxa de retração para todas as amostras conforme aumento da taxa de aquecimento. Em relação a retração total apresentada pelas amostras, é constatado que não há significativa alteração em seus valores em função do incremento da taxa de aquecimento.

Tabela 4.5 – Parâmetros obtidos a partir da dilatométrica convencional com diferentes taxas de aquecimento para $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,2; 0,5; 1,0$).

Composição	β (°C/min)	T (°C) início retração	T (°C) máxima taxa retração	Retração taxa máxima (%)	Retração total (%)	D _{a verde} (%)	D _{relativa} (%)
BZT	5	1100	1220	12,0	16,5	45 ± 0,4	86 ± 0,9
	7	1110	1230	11,0	15,5	47 ± 1,0	86 ± 0,3
	10	1115	1230	11,5	16,0	45 ± 0,2	86 ± 0,9
80BZT/20CFO	5	780	1100	13,0	22,0	50 ± 0,7	95 ± 1,0
	7	790	1100	12,5	22,0	50 ± 0,2	95 ± 0,3
	10	795	1100	12,5	22,0	49 ± 0,4	95 ± 0,6
50BZT/50CFO	5	730	1110	11,0	22,0	51 ± 0,7	93 ± 0,9
	7	730	1150	12,0	21,5	49 ± 0,2	93 ± 2,5
	10	745	1120	12,0	21,0	48 ± 0,6	95 ± 0,5
CFO	5	740	910	4,0	14,0	53 ± 0,5	96 ± 0,7
	7	720	950	6,5	14,5	52 ± 0,7	95 ± 0,6
	10	715	960	6,0	14,0	53 ± 0,4	95 ± 0,8

Após a análise das curvas obtidas por dilatométrica, assim como proposto por Woolfrey e Bannister [48], foram construídos os gráficos $T^2(dY/dt)$ em função da retração linear ($Y = \Delta L/L_0$) para as diferentes composições estudadas, com intuito de determinar a faixa de temperaturas relacionada ao estágio inicial de sinterização e, em seguida, realizar o cálculo da energia de ativação para densificação no estágio inicial e o mecanismo de transporte de massa predominante, conforme a Equação 6:

$$T^2 dY/dt = \left[\beta Q / (n + 1)R \right] (\Delta L / L_0) \quad (6)$$

Onde T é a temperatura em K, dY/dt é a taxa de retração linear em função do tempo, $\Delta L / L_0$ representa a retração linear da amostra em porcentagem, β é a taxa de aquecimento constante utilizada, Q é a energia de ativação para sinterização no estágio inicial, R é a constante universal dos gases, e n representa o mecanismo dominante de sinterização, que pode assumir valores iguais a 0, 1 ou 2. Quando $n = 0$, significa que o mecanismo predominante de transporte de massa é por fluxo viscoso. Já quando $n = 1$, indica a predominância de mecanismos de difusão por volume e, por fim, quando $n = 2$, os mecanismos de difusão por contorno de grão são dominantes.

Portanto, utilizando este modelo, assume-se que somente um mecanismo de difusão é predominante no estágio inicial de sinterização. Além disso, vale ressaltar que para a utilização do modelo proposto por Woolfrey e Bannister, deve-se considerar que não há crescimento de grão ocorrendo significativamente no estágio inicial da sinterização [48, 98–100].

Assim, o gráfico $T^2(dY/dt)$ em função da retração linear fornece uma curva representativa dos estágios de sinterização, onde o estágio inicial é caracterizado pela região linear, onde é possível traçar uma reta, para todas as taxas de aquecimento utilizadas, cujo coeficiente angular é igual ao valor de $Q / (n + 1)R$. Neste ponto, utilizamos o modelo descrito por Dorn para calcular o valor de Q e, então, utilizar a Equação 6 para determinar o valor de n.

Para utilização da Equação 7, que caracteriza o modelo de Dorn, é necessário ter os valores das temperaturas inicial e final do estágio inicial de sinterização bem definidos, assim como os valores associados às retrações instantâneas nestas temperaturas.

$$Q \approx \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln \left(\frac{Y_1/T_1}{Y_2/T_2} \right) \quad (7)$$

A Figura 4.7 apresenta o gráfico $T^2(dY/dt)$ em função de Y , cujo intervalo do valor de retração é referente ao estágio inicial de sinterização. As curvas de $T^2(dY/dt)$ em função de Y completas para todo o intervalo de retração linear apresentada pelas amostras em diferentes taxas de aquecimento podem ser verificadas integralmente na seção Apêndice A 1.

Além disso, para auxiliar na determinação da retração linear e temperaturas associadas ao estágio inicial de sinterização, também foi utilizado o modelo de Johnson, através da construção de curvas de $\ln(T dY/dt)$ versus retração linear (Y), que podem ser observadas na Figura 4.8 para os quatro materiais de estudo, onde está indicada a faixa de retração linear correspondente ao estágio inicial de sinterização. As curvas de cada material construídas separadamente podem ser verificadas integralmente na seção Apêndice A 1.

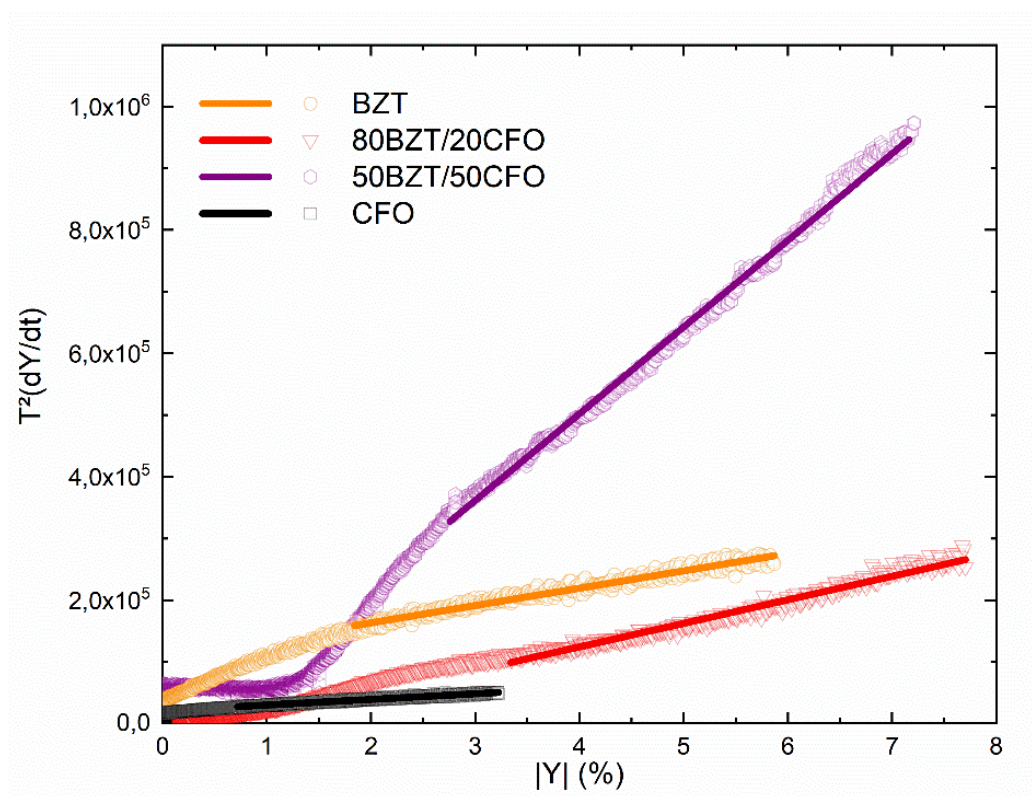


Figura 4.7 – Gráficos do modelo de Woolfrey e Bannister para os compósitos bifásicos $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,2; 0,5; 1,0$), utilizando taxa de aquecimento constante igual a $5\text{ }^\circ\text{C/min}$. As retas traçadas nos gráficos indicam a faixa de retração linear associada ao estágio inicial de sinterização.

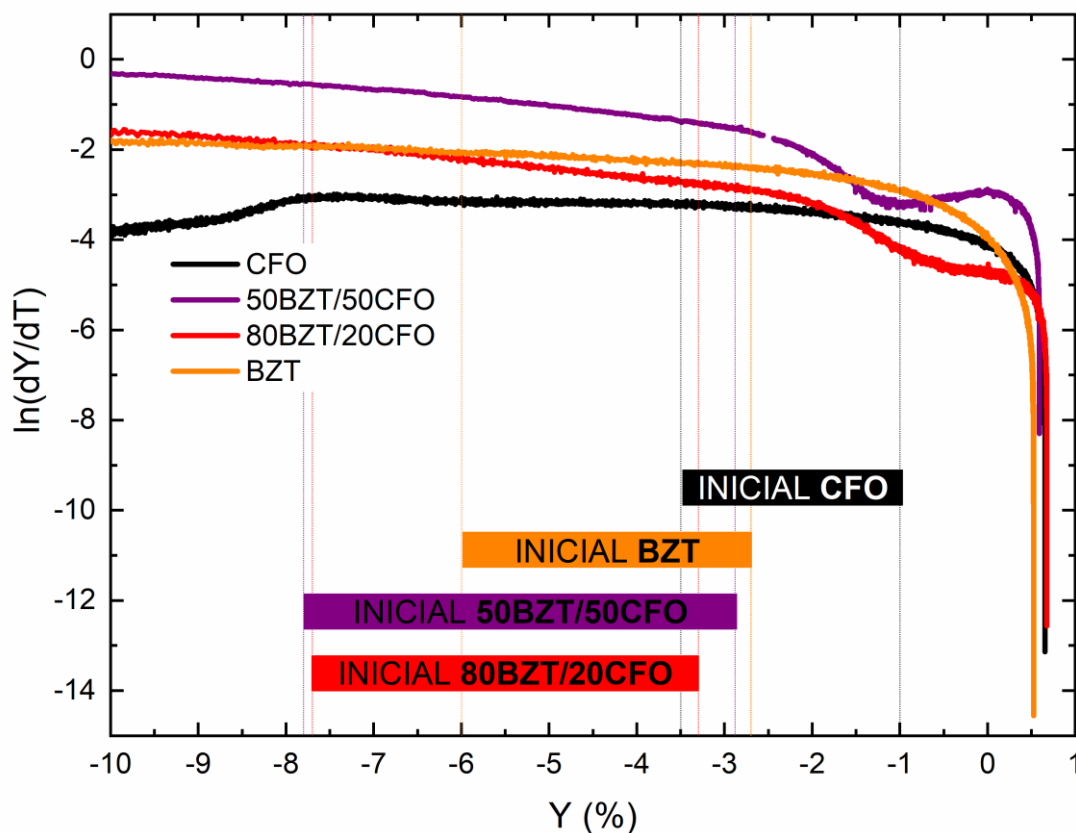


Figura 4.8 – Gráficos derivados do modelo de Johnson para auxílio na determinação do estágio inicial.

Então, a partir da análise destes gráficos, foi possível determinar a faixa de retração linear associada a cada estágio da sinterização, bem como as faixas de temperaturas em que ocorrem. Essas informações podem ser visualizadas na Tabela 4.6.

Assim, conseguimos definir que, quanto maior a proporção de BZT, maiores as temperaturas de início de sinterização, como discutido na seção anterior. Na Figura 4.8, pode ser visto que o estágio pré-inicial, caracterizado pelo rearranjo das partículas, ocorre em faixas de retração linear da ordem de até 1% para CFO, 2,8% para BZT, 2,9% para 50BZT/50CFO e 3,3% para 80BZT/20CFO. Já o estágio inicial de sinterização, que é caracterizado pela formação de pescoços mecanicamente estáveis entre partículas, se estende de 1 a 3,5% para CFO, 2,8 a 6,0% para BZT, 2,9 a 7,8 para 50BZT/50CFO e 3,3 a 7,6% para 80BZT/20CFO.

Dessa forma, com estes resultados, foi possível determinar o valor da energia de ativação para a sinterização (Q) e o mecanismo de densificação determinante no estágio inicial (n), que estão dispostos na Tabela 4.7.

Tabela 4.6 – Temperaturas relacionadas a cada estágio da sinterização dos materiais $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,2; 0,5; 1,0$) a diferentes taxas de aquecimento (β).

Composição	β (°C/min)	Estágio Pré-Inicial (°C)	Estágio Inicial (°C)	Estágio Intermediário (°C)	Estágio Final (°C)
BZT	5	Até 1153	1153-1184	1184-1250	Não consta
	7	Até 1159	1159-1185	1185-1250	Não consta
	10	Até 1151	1151-1180	1180-1250	Não consta
80BZT/20CFO	5	Até 1025	1025-1073	1073-1182	1182
	7	Até 1039	1039-1079	1079-1183	1183
	10	Até 1039	1039-1080	1080-1182	1182
50BZT/20CFO	5	Até 1008	1008-1073	1073-1185	1185
	7	Até 1012	1012-1084	1084-1190	1190
	10	Até 1029	1029-1092	1092-1197	1197
CFO	5	Até 807	807-880	880-1137	1137
	7	Até 790	790-860	860-1169	1169
	10	Até 808	808-891	891-1152	1152

Tabela 4.7 – Energias de ativação (Q – kJ/mol) e mecanismo de sinterização predominante no estágio inicial para $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,2; 0,5; 1,0$) a diferentes taxas de aquecimento (β).

β (°C/min)	BZT		80BZT/20CFO		50BZT/50CFO		CFO	
	Q (kJ/mol)	n	Q (kJ/mol)	n	Q (kJ/mol)	n	Q (kJ/mol)	n
5	403,4 ± 17,0	0,83	257,3 ± 3,0	-0,33	207,8 ± 8,0	-0,17	130,5 ± 5,4	1,16
7	438,1 ± 13,0	0,83	267,0 ± 6,4	-0,31	207,0 ± 4,8	-0,17	168,3 ± 13,5	1,05
10	498,0 ± 5,3	0,80	266,0 ± 7,3	-0,33	213 ± 0,2	-0,21	153,1 ± 12,5	0,93

Analisando os dados da Tabela 4.7, é possível destacar que há uma tendência de aumento do valor da energia de ativação de densificação no estágio inicial de sinterização conforme a taxa de aquecimento aumenta. Este resultado é similar ao reportado por Cerón, D. (2015) [43] ao estudar a cinética de sinterização de compósitos bifásicos $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, utilizando tanto a dilatométrica convencional quanto a dilatométrica assistida por micro-ondas, em

que também encontrou um aumento da energia de ativação no estágio inicial de sinterização conforme aumento da taxa de aquecimento, com diferença mais acentuada para o compósito com maior porcentagem de BaTiO_3 .

Entretanto, este efeito é diferente do apresentado por Togashi, M. *et al* (2020) no estudo da cinética de sinterização de pós nanométricos de hematita utilizando dilatometria convencional e assistida por micro-ondas com diferentes frequências, onde a tendência é inversa, em que a energia de ativação é diminuída conforme a taxa de aquecimento aumenta [75].

Já em relação à influência da concentração de CFO, é notável a diferença nos valores de energia de ativação entre as fases BZT e CFO, onde esta última apresenta valores de energia de ativação da ordem de 300% inferiores comparados aos apresentados pela fase BZT. Neste caso, também fica nítida a diminuição dos valores de energia de ativação nos compósitos bifásicos. Assim, o compósito 80BZT/20CFO apresenta maior energia de ativação quando comparado com o compósito 50BZT/50CFO.

Os valores elevados de energia de ativação para sinterização da fase BZT estão de acordo com a literatura, como apresentado por Dash, M. *et al* (2007) [101], cuja energia de ativação no estágio inicial para sinterização de $\text{BaTi}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_3$ calculada foi igual a 550 kJ/mol. Os resultados de Dash, M. *et al* (2007) apontam que a maior concentração de Zr^{4+} na solução sólida BaTiO_3 - BaZrO_3 promove um acréscimo na energia de ativação no estágio inicial de sinterização, fato que é corroborado a partir da comparação de seus resultados com a energia de ativação calculada neste trabalho para a solução sólida com menor concentração de Zr^{4+} , $\text{BaTi}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{O}_3$, que está na faixa de 403-498 kJ/mol.

Já a fase CFO apresenta menores energias de ativação para densificação no estágio inicial de sinterização, na faixa de 131-169 kJ/mol, valor intermediário ao apresentado por nanopós de hematita (Fe_3O_4) que estão na faixa de 81-89 kJ/mol [75], e nanopós de ferrita de Ni-Zn que estão na faixa de 215-243 kJ/mol [102]. É possível que seja decorrente de certa diferença na mobilidade dos íons Co^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} na rede cristalina espinélio, sendo, provavelmente, facilitada a mobilidade de íons de ferro e mais dificultosa a

mobilidade de íons Ni e Zn, enquanto a mobilidade do cobalto seria intermediária, nesta comparação.

Além disso, verifica-se que os valores de n para as fases puras, BZT e CFO, são próximos de 1, indicando que o mecanismo de densificação predominante no estágio inicial de sinterização é o de transporte de massa através da estrutura cristalina do grão (difusão por volume). Todavia, quando analisamos os valores apresentados para os compósitos bifásicos, encontramos valores negativos, de forma que não atende aos parâmetros propostos por Woolfrey e Bannister. Resultados similares também foram apresentados por Togashi, M. *et al* (2017), para sinterização de nanopós de TiO_2 , Fe_3O_4 e ZnO [103].

Assim, é possível justificar que o valor de n sugere a ocorrência de rearranjo das partículas nanométricas, mesmo que o esperado seja a difusão por contornos de grãos ou mesmo a difusão volumétrica pela rede cristalina do grão, como visualizado para as fases isoladas. Geralmente, neste estágio da sinterização, a maior parte do rearranjo estrutural já está concluída, de modo a possibilitar a diminuição das forças capilares, aumento do diâmetro dos pescoços interpartículas e, conseqüentemente, formação de empescoamento mecanicamente mais estável.

Porém, com a coexistência de nanopartículas de fases diferentes, com energias de ativação para sinterização significativamente distintas, é possível que pescoços não estáveis tenham sido formados, de modo que podem ser rompidos, promovendo a concorrência de mecanismos de rearranjo estrutural das partículas com outros mecanismos difusionais [98] que não foram possíveis de serem determinados pelos métodos analíticos não isotérmicos empregados para estudar a cinética de sinterização no estágio inicial para os compósitos bifásicos.

Portanto, foi possível determinar, de maneira inédita para o sistema compósito bifásico $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,20$ e $0,50$) sintetizado pelo método Pechini *one-pot* assistido por micro-ondas, os valores de energia de ativação para densificação no estágio inicial de sinterização e, também,

compreender os mecanismos de difusão que atuam predominantemente neste estágio.

4.3 Estudo da densificação dos compósitos bifásicos livres de chumbo

Um dos requisitos determinantes para otimização de propriedades dos compósitos magnetoelétricos particulados, como elevada resistividade elétrica, baixas perdas dielétricas, elevada capacidade de polarização sem ocorrência de quebra dielétrica, e acoplamento mecânico entre as fases constituintes, é a otimização da densidade dos corpos cerâmicos [104, 105]. Para se obter materiais cerâmicos com densidades relativas mais próximo possível de 100%, é de suma importância ter controle sobre toda a etapa de processamento dos pós nanométricos do compósito bifásico.

Todavia, assim como aponta Galizia, P. *et al* (2019), muitos trabalhos científicos publicados na área de obtenção de compósitos magnetoelétricos particulados bifásicos costumam descrever seus materiais como “altamente densos”, porém, sem necessariamente apresentarem os valores e estudos sobre as densidades relativas dos mesmos [105], o que pode levar a uma má interpretação de resultados relacionados às propriedades dielétricas, elétricas e acoplamento magnetoelétrico, ou mesmo falta de reprodutibilidade na obtenção dos corpos cerâmicos e baixa resistência mecânica para manuseio do material.

Assim, tomando por base as curvas de dilatométrica, foram realizados testes de sinterização convencional (CS) dos compósitos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,10 \leq x \leq 0,50$) em função da temperatura, variando de 1100 °C a 1250 °C, com o intuito de obter corpos cerâmicos densos. Para tal, foi fixada a taxa de aquecimento em 5 °C/min. Também foi variado o tempo de patamar, 2h, 4h e 6h. Para todas as amostras, foram calculadas as densidades relativas, conforme as Equações 4 e 5, descritas na seção materiais e métodos.

As Figuras 4.9 e 4.10 mostram as densidades relativas em função da temperatura e do tempo, respectivamente, para a sinterização CS dos compósitos bifásicos livres de chumbo. É verificado que a presença de ferrita, em apenas 10%, beneficia a densificação do compósito bifásico, corroborando

com os dados de dilatometria e os valores de densidade dispostos na Tabela 4.5, da seção anterior, em que a fase pura de BZT apresentou densidade na ordem de ~86% da densidade teórica, enquanto o compósito 90BZT/10CFO (90/10 – coloração verde no gráfico) atinge alta densificação em cerca de 95% a 1150 °C. Ainda, 20% de CFO no compósito proporciona uma excelente densidade igual a 99%. Já com maiores concentrações de CFO, 30, 40 e 50%, verifica-se uma redução da densidade relativa das amostras sinterizadas.

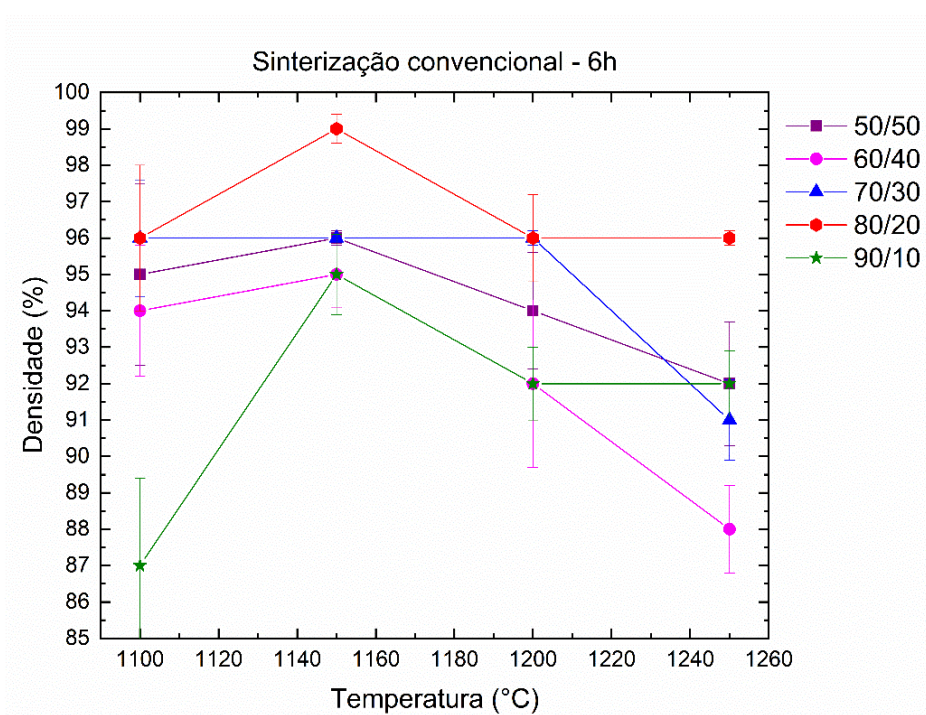


Figura 4.9 – Densidades relativas em função da temperatura de sinterização dos compósitos bifásicos $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$ ($0,10 \leq x \leq 0,50$), sinterizados pelo método convencional (CS).

Para todos os sistemas bifásicos, verificou-se que a sinterização na temperatura de 1150 °C proporciona a maior densidade relativa para os compósitos $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$. Comparando com outros compósitos particulados baseados em BaTiO_3 , essa temperatura de sinterização é consideravelmente inferior. Jarupoom, P. *et al* (2018) relata a sinterização convencional do compósito $(1-x)\text{BaZr}_{0,07}\text{Ti}_{0,93}\text{O}_3/(x)\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10; 0,20$) utilizando temperatura igual a 1450 °C, com densidades relativas na faixa de 93-

98%, em que a composição que apresenta a maior densificação é a 80BZT/20LSM [106]. Resultados que corroboram com o alcançado nesta tese, em que, com apenas 1150 °C e o acréscimo até 20% de fase ferromagnética no compósito bifásico, promovem aumento de densidade relativa ligeiramente superiores aos reportados por Jarupoom, P. *et al* (2018) para os compósitos 90BZT/10CFO e 80BZT/20CFO.

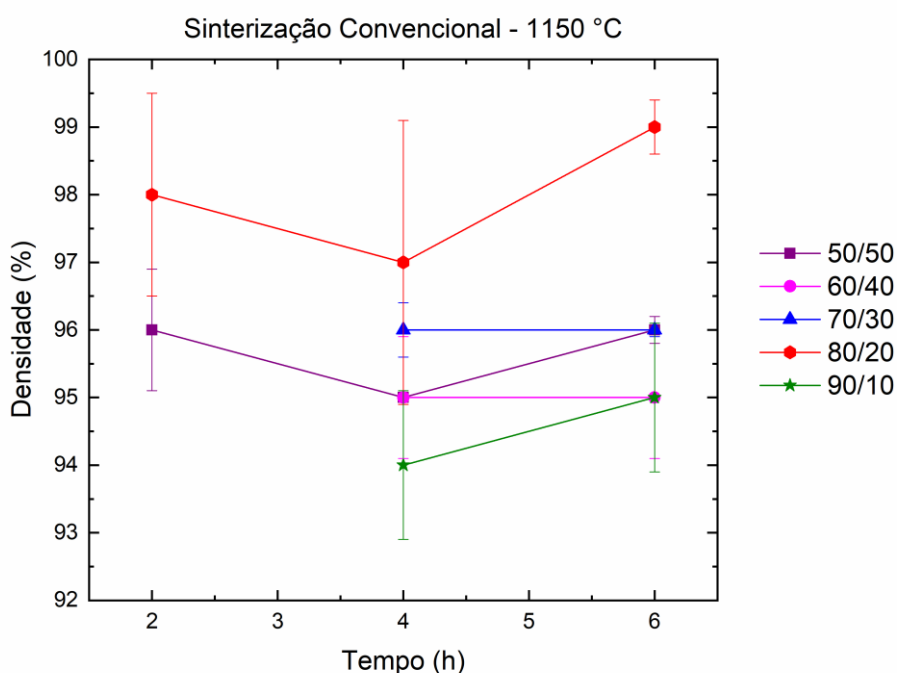


Figura 4.10 – Densidades relativas em função do tempo de patamar de sinterização. Foi utilizada taxa de aquecimento de 5 °C/min e temperatura de sinterização convencional de 1150 °C.

Considerando o parâmetro tempo de patamar, foi constatado que as sinterizações com 6h de patamar proporcionaram corpos cerâmicos mais densos e com menor variação de densidade relativa entre as amostras sinterizadas em triplicata. Vale ressaltar que os valores das densidades relativas dos compósitos bifásicos livres de chumbo desta tese, sinterizados convencionalmente a 1150 °C por 6h, são todos acima de 94%, valores bastante elevados quando comparados com alguns trabalhos da literatura que também estudaram a sinterização de compósitos particulados baseados em sistemas de titanato de

bário, $(1-x)\text{BaTiO}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, como exemplo, o reportado por Walther, T. *et al* (2016) cujo compósito deste sistema sinterizado em forno convencional com atmosfera redutora promoveu densificação de apenas 80 a 90% [107]. Outro exemplo é reportado por Praveen, J. *et al* (2016) em que o compósito bifásico particulado $[(1-x)(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3]/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) foi sinterizado a 1300 °C e atingiu máxima densificação abaixo de 90% da densidade teórica [108].

Passando para a análise da densificação dos compósitos sinterizados pela técnica não-convencional assistida por micro-ondas (MWS), foram realizados os primeiros testes de sinterização utilizando a taxa de aquecimento de 100 °C/min e patamar de 10 minutos, em diferentes temperaturas. As curvas de densidade relativa em função da temperatura dos compósitos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$ ($0,10 \leq x \leq 0,50$) referentes à sinterização não convencional assistida por micro-ondas (MWS) podem ser visualizadas na Figura 4.11.

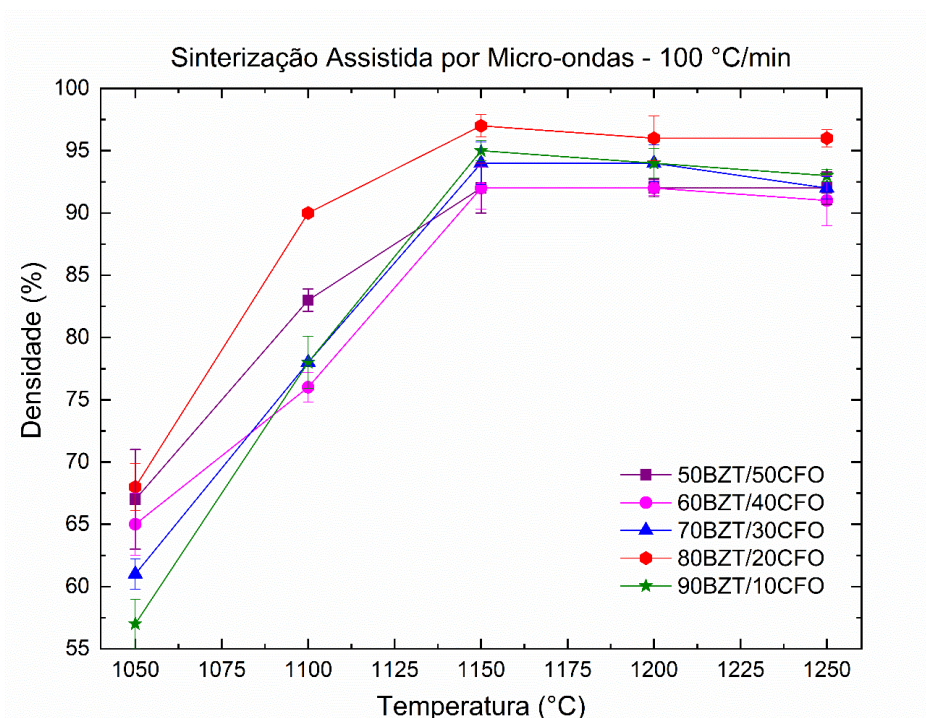


Figura 4.11 – Densidade relativa em função da temperatura dos compósitos bifásicos $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$ ($0,10 \leq x \leq 0,50$), sinterizados pelo método não convencional assistido por micro-ondas (MWS).

Além disso, para verificar a influência do tempo de patamar, também foram utilizados os tempos 15 e 20 minutos, com taxa de aquecimento de 100 °C/min em 1150 °C. A Figura 4.12 mostra a densidade das amostras sinterizadas nestas condições descritas.

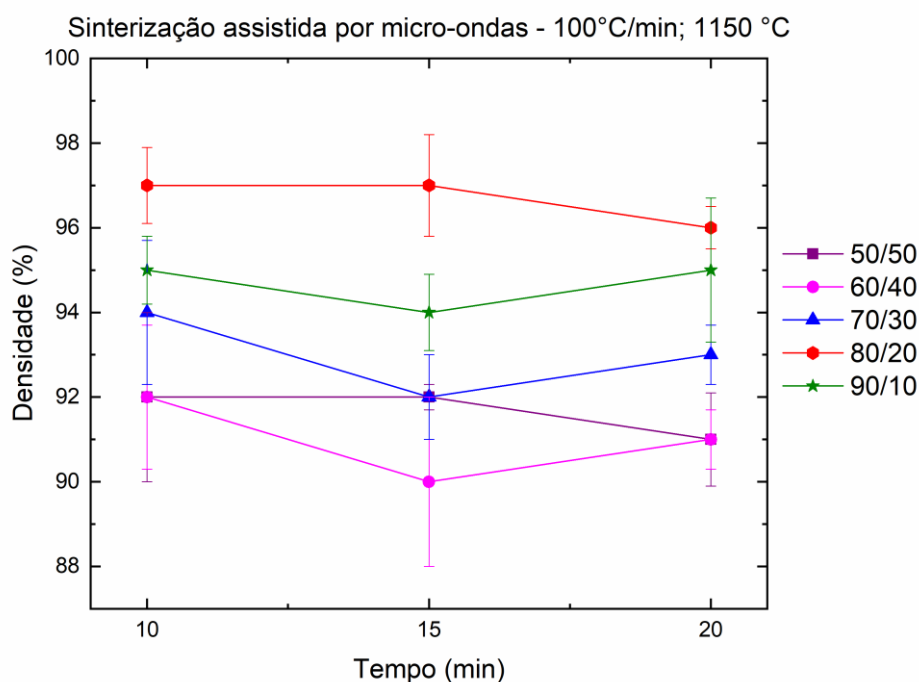


Figura 4.12 – Densidades relativas dos compostos bifásicos $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$ ($0,10 \leq x \leq 0,50$) após sinterização assistida por micro-ondas.

É possível constatar que a temperatura de sinterização de 1150 °C também proporcionou a maior densificação para todos os compostos do sistema de estudo. Assim como na sinterização convencional, a composição que alcançou maior densidade foi 80BZT/20CFO. Também se verifica uma pequena queda no valor da densidade relativa com o aumento da temperatura, o que pode estar associado à eliminação de Co^{2+} em temperaturas mais elevadas.

Além disso, é constatado que, considerando os erros relacionados às sinterizações em triplicata, não houve substancial diferença nos valores das densidades relativas conforme acréscimo no tempo de patamar.

E, mais uma vez, conforme há aumento da concentração de ferrita no sistema compósito, há queda nos valores das densidades, como pode ser comparado na Figura 4.12. Muito embora a influência da fase CFO na densificação seja visível na sinterização convencional, aqui, com a sinterização assistida por micro-ondas, conseguimos analisar esta tendência mais facilmente. A incorporação de 10% de CFO eleva a densidade aparente do compósito acima de 94% da densidade teórica em todos os ciclos térmicos utilizados, tanto na sinterização CS, como MWS. Com 20% de CFO, consegue-se elevar ainda mais a densidade relativa do compósito, quando atinge o máximo de densidade comparativamente às outras composições.

Devido a interação da fase ferromagnética, CFO, com a radiação micro-ondas, era esperado que o aumento da concentração desta fase proporcionasse maiores densidades para os compósitos, como ocorreu no trabalho reportado por Mane, S. M. *et al* (2020) sobre a sinterização assistida por micro-ondas do compósito bifásico livre de chumbo $(1-x)[0,15(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{TiO}_3)-0,85(\text{BaZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3)]/(x)\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$, em que a concentração de 40% de CNFO atingiu o máximo de densidade igual a 94,5%, enquanto a concentração 20% densidade relativa igual a 91,6% [109]. Esse resultado pode estar relacionado com a utilização de taxas de aquecimento substancialmente mais baixas, iguais a 40 °C/min.

Entretanto, como visualizado a partir das Figuras 4.11 e 4.12, a sinterização assistida por micro-ondas do compósito $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$ apresentada nessa tese evidencia uma tendência inversa, a qual também foi reportada por Perdomo, C. P. F. *et al* (2019) na sinterização assistida por micro-ondas do compósito bifásico à base de chumbo PMN-PT/CFO [9]. Supõe-se que, por conta da excelente interação entre a fase CFO e as micro-ondas, e a concomitante utilização de elevadas taxas de aquecimento iguais a 100 °C/min, as partículas e grãos de CFO em quantidades acima de 20%, atuam como “*hot spots*” no material, ou regiões com maior concentração de calor, promovendo distribuição de calor menos eficiente para a sinterização da fase BZT, enquanto intensifica os mecanismos de coalescimento de grãos de CFO. Abaixo de 20%,

as partículas e grãos de CFO encontram-se mais dispersas na matriz de BZT, minimizando esse efeito.

Mesmo assim, com a existência desta interação complexa entre as fases constituintes do compósito bifásico e as micro-ondas, foram alcançadas densidades relativas excepcionais, na faixa de 92 a 97%, com parâmetros de sinterização drasticamente mais rápidos comparativamente à sinterização convencional. Todo o processo de sinterização assistida por micro-ondas a 100 °C/min, que diz respeito ao aquecimento e isoterma na temperatura de sinterização, não excedeu 35 minutos para todas as temperaturas e tempos de patamar avaliados, enquanto a sinterização convencional utilizada tem duração de aproximadamente 10h (considerando apenas aquecimento e patamar nas condições estudadas). Essa redução drástica de energia e tempo de procedimento, promoveu elevada densificação, com valores equiparáveis aos obtidos pelo processo vagaroso relacionado ao aquecimento convencional.

Dando sequência ao estudo da densificação pela sinterização assistida por micro-ondas, também foram realizadas as sinterizações com diferentes taxas de aquecimento, 70 °C/min e 150 °C/min, com temperatura igual a 1150 °C e 10 minutos de patamar, em que as densidades alcançadas estão dispostas na Figura 4.13.

Foi possível constatar que, até mesmo utilizando a taxa rápida de aquecimento de 150 °C/min e patamar de 10 minutos, foi alcançada elevada densificação dos compósitos, o que indica reduções elevadas de tempo de sinterização e gasto energético quando comparado com a sinterização convencional, além de se esperar a obtenção de microestrutura sem crescimento exagerado de grãos. Entretanto, vale ressaltar que para o compósito 70BZT/30CFO não foi alcançada alta densificação utilizando as taxas de aquecimento 150 °C/min e 70 °C/min, podendo ser sugerido a mudança de estrutura cristalina da fase BZT para simetria hexagonal e/ou delaminação da pastilha.

Com exceção do compósito 70BZT/30CFO, que estranhamente não apresentou densificação significativa comparada às outras composições, mesmo que a densidade a verde para todas as amostras tenha estado dentro da faixa

de 48-51%, todas as composições apresentaram valores de densidades relativas muito próximos, independente da taxa de aquecimento utilizada, considerando o desvio padrão associado às medidas em triplicata.

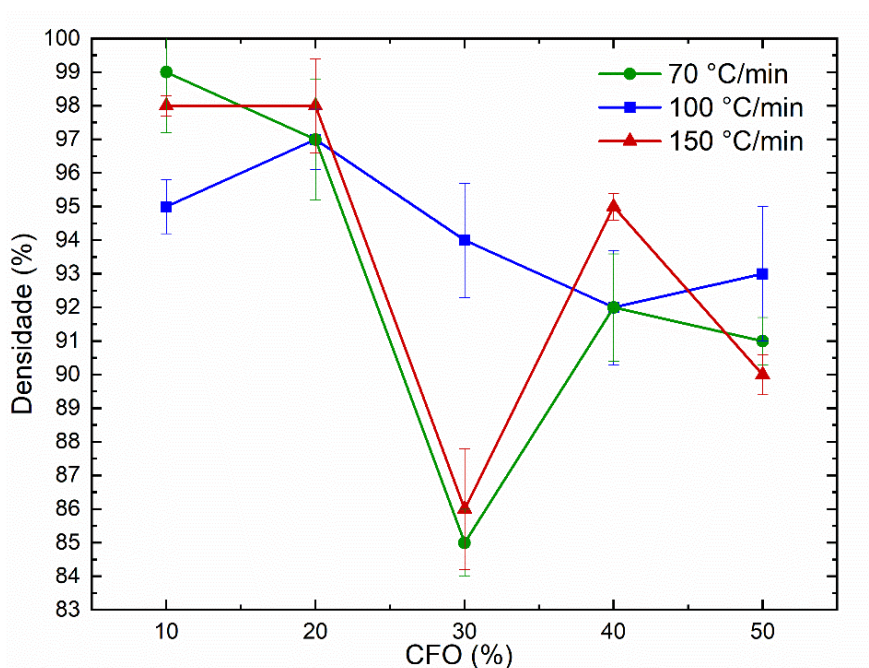


Figura 4.13 – Densidades relativas dos compósitos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,10 \leq x \leq 0,50$) sinterizados em forno micro-ondas usando taxas de aquecimento de 70 °C/min, 100 °C/min e 150 °C/min, temperatura de sinterização igual a 1150 °C e 10 minutos de patamar.

Já o estudo de sinterização por *spark plasma* (SPS) foi iniciado, utilizando o equipamento *Sinter* modelo SPS-1020 (*Spark Plasma Sintering System* da SPS SYNTEX INC. Ltd). A utilização desse método de sinterização é de grande importância para a avaliação da obtenção de nanoestruturas de compósitos magnetoelétricos livres de chumbo.

Para a sinterização dos sistemas bifásicos, $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) obtidos pelo método Pechini *one-pot* assistido por micro-ondas, foram estudados os seguintes parâmetros de sinterização: temperaturas de sinterização iguais a 1000° e 1050 °C, para os compósitos e 900 °C para a fase ferrita isolada; taxa de aquecimento igual a 100 °C/min; tempo de patamar iguais a 5 e 7 min; diferença na aplicação da

pressão, sendo inicialmente usado o processo de incremento de pressão após a amostra atingir a temperatura de início de retração, sendo a pressão inicial de 25 MPa, mantida até temperatura de 700 °C, relativa ao início da retração e sinterização dos compósitos, posteriormente com aumento gradativo até 50 MPa ao atingir a temperatura de sinterização, e também realizada a sinterização com aplicação a frio de pressão igual a 50 MPa, sendo mantida durante todo o processo de aquecimento e patamar.

O aumento da pressão a frio, ou seja, antes de iniciar o aquecimento da amostra na sinterização, foi escolhido para estudo com o intuito de diminuir o espaçamento interpartícula e aumentar os pontos de contato das nanopartículas nos estágios iniciais da sinterização, bem como promover maior fluxo plástico, que é reconhecidamente um dos mecanismos densificantes presentes na sinterização por *Spark plasma*.

A Tabela 4.8 mostra as condições estudadas na sinterização não convencional utilizando SPS e as respectivas densidades relativas alcançadas para todos os compósitos e, também, as fases isoladas BZT e CFO.

Tabela 4.8 – Condições de sinterização utilizando SPS, evidenciando, em negrito, os maiores valores de densidades relativas alcançadas para cada composição.

Material	Temperatura (°C)	Taxa aquecimento (°C/min)	Pressão (MPa)	Tempo (min)	Densidade (%)
50/50	1000	100	25	5	90
			25-50		93
	1050				50
			7		
				150	87
					88
60/40	1050	100	50	5	94
70/30	1050	100	50	5	97
80/20	1000	100	25-50	5	98
	1050		50		98
				7	97
90/10	1050	100	50	5	96
				7	96
BZT	1050	100	50	5	94
CFO	900	100	50	5	93

Todas as curvas de retração e temperatura em função do tempo durante a sinterização por SPS dos compósitos foram plotadas e podem ser visualizadas na seção Apêndice A 2. Na Figura 4.14 é demonstrada a influência da concentração de ferrita na densificação dos compósitos pelo método SPS.

É notável que a sinterização por *spark plasma* (SPS) proporcionou a obtenção de corpos cerâmicos densos, mesmo com a temperatura de sinterização do forno sendo 100 °C mais baixa do que as utilizadas nas sinterizações convencional e assistida por micro-ondas, além de tempo de patamar reduzido, de apenas 5 e 7 minutos.

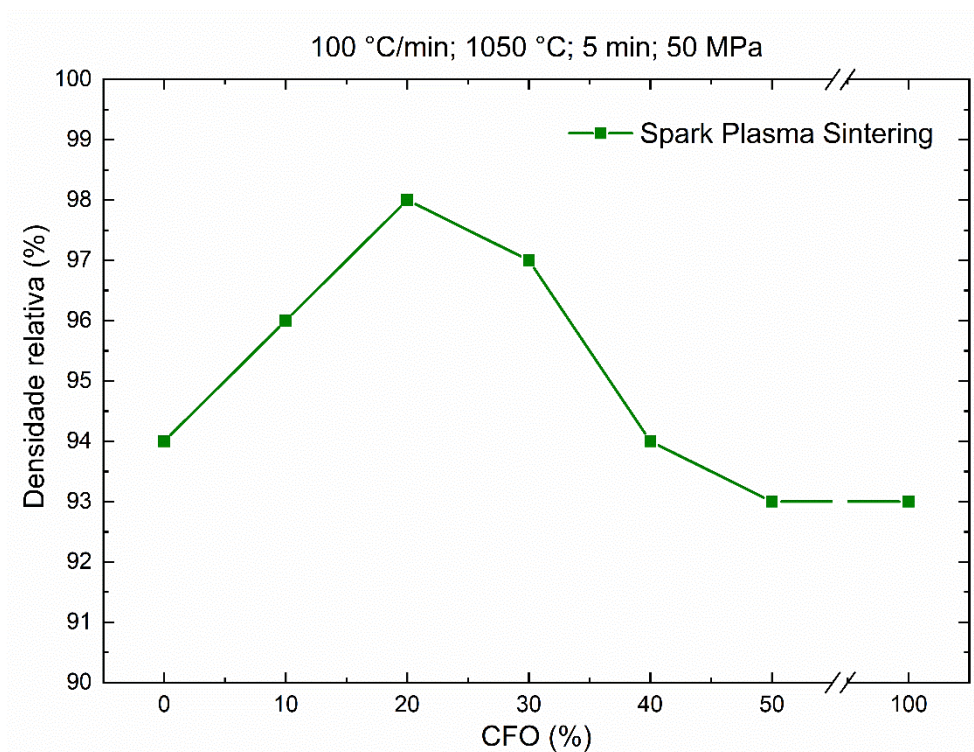


Figura 4.14 – Densidade relativa em função da concentração de ferrita nos compósitos $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$), sinterizados por SPS.

Além disso, quando foi utilizada a taxa de aquecimento mais alta, como 150 °C/min, não foi possível alcançar densificação elevada suficiente como a alcançada com o processo utilizando 100 °C/min, mesmo com acréscimo do tempo de patamar de 5 para 7 minutos. Assim, verifica-se que a taxa de

aquecimento para a sinterização por SPS é determinante para se alcançar elevada densificação, com menor influência do tempo de patamar.

Em relação a influência da concentração de CFO na densificação dos compósitos bifásicos livres de chumbo, o mesmo comportamento evidenciado para as sinterizações convencional e assistida por micro-ondas foi constatado, em que a composição com 20% de CFO apresentou a maior densificação, igual a 98% da densidade teórica, enquanto concentrações com 40 e 50% de CFO apresentaram densidades iguais a 94 e 93%, respectivamente.

Esse mesmo comportamento também foi observado em trabalhos reportados na literatura com utilização de *Spark Plasma Sintering* para obtenção de compósitos bifásicos, como o descrito por Ghosh, D. *et al* (2012), em que a sinterização de $80\text{BaTiO}_3/20\text{CoFe}_2\text{O}_4$ proporcionou 96% de densidade relativa, enquanto a sinterização de BaTiO_3 atingiu 94% da densidade teórica, com parâmetros de sinterização iguais a 50 °C/min, 900 °C, 5 minutos e 60 MPa [86]. Comparativamente, aqui neste trabalho, apesar de se utilizar taxas de aquecimento mais rápidas, foi alcançada densidade superior, igual a 98% para a composição 80BZT/20CFO, indicando um resultado excepcional referente ao processamento dos compósitos bifásicos livres de chumbo baseados em titanato de bário.

Também pode ser citado o trabalho descrito por Liu, Y. *et al* (2017) para a sinterização por SPS do compósito bifásico $(1-x)\text{BaTiO}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,20 \leq x \leq 0,60$), com densidades relativas que variaram entre 98,8% a 92,9%, conforme acréscimo de CFO, com parâmetros de sinterização idênticos aos utilizados nesta tese, e que proporcionaram elevados coeficientes de acoplamento magnetoelétrico, da ordem de 180 mV/cmOe [110].

A Figura 4.15 apresenta de maneira fácil para comparação os principais resultados relacionados à densificação dos compósitos livres de chumbo do sistema $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$, em relação aos diferentes métodos de sinterização e à influência da concentração de fase CFO. Assim, verifica-se que foram alcançadas densidades relativas com valores excepcionais mesmo com os métodos de sinterização rápida.

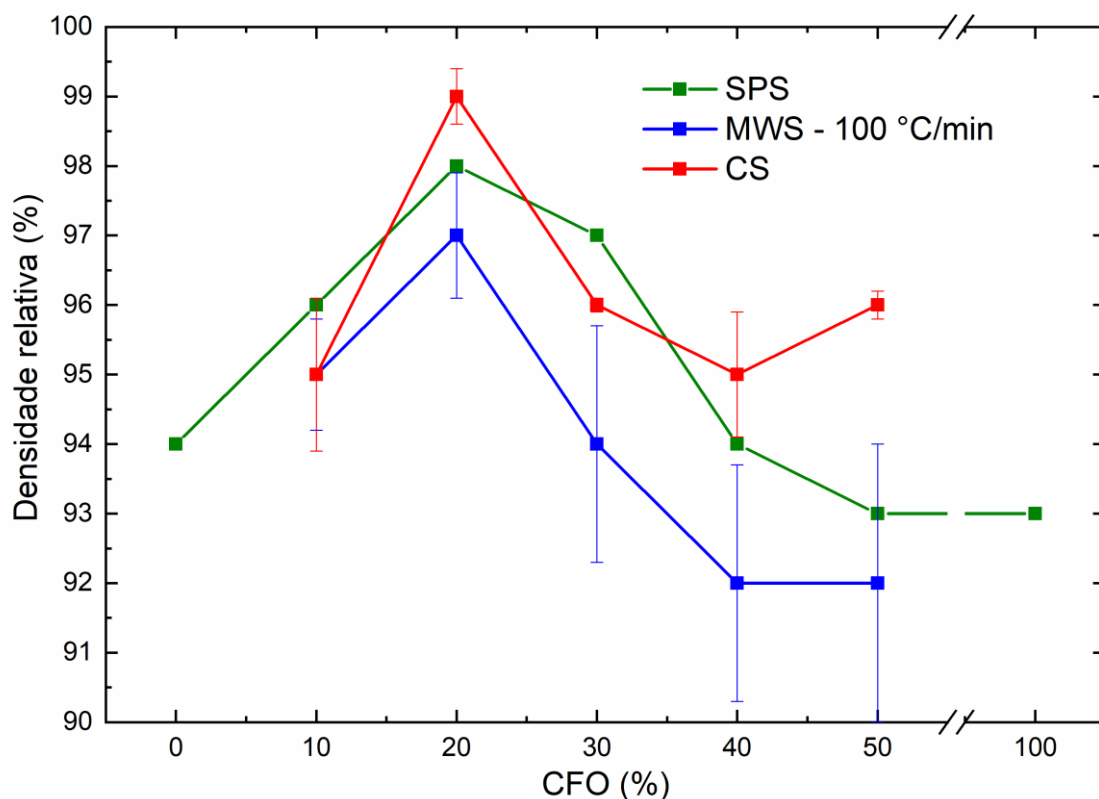


Figura 4.15 – Densidade relativa dos compósitos bifásicos livres de chumbo em função da concentração de fase CFO e método de sinterização: Convencional (CS), assistida por micro-ondas (MWS) e *Spark Plasma Sintering* (SPS).

A sinterização convencional, por utilizar taxas de aquecimento baixas, como 5 °C/min, percorre lentamente os três estágios de sinterização e, por possuir um longo tempo de patamar, propicia a ocorrência de mecanismos de transporte de massa densificantes, gerando corpos cerâmicos bastante densos, mas também promove o crescimento dos grãos, que pelo objetivo deste trabalho, pode ser reconhecido como uma desvantagem associada ao tipo de aquecimento.

Enquanto isso, a sinterização rápida assistida por micro-ondas, a partir da absorção de energia da radiação eletromagnética por parte do material a ser sinterizado, promove rápidas taxas de aquecimento, tais quais 70, 100 e 150 °C/min, e resultam na obtenção de corpos cerâmicos com densidades elevadas, mesmo com ciclos térmicos não excedendo 40 minutos. Vale

mencionar o fato de que a utilização de taxas rápidas e curtos patamares restringem mecanismos de difusão que resultam em crescimento de grãos.

Já a utilização de pressão durante a sinterização concomitantemente ao aquecimento realizado por pulsos de corrente elétrica (SPS), promove redução de espaçamento interpartícula mesmo a temperaturas mais baixas, o que auxilia na densificação até mesmo das composições com maior proporção de fase BZT (material dielétrico).

Portanto, com a utilização de três métodos de sinterização distintos, convencional (CS), assistida por micro-ondas (MWS) e por *Spark plasma Sintering* (SPS), foi possível obter compósitos bifásicos do sistema $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,00 \leq x \leq 1,00$) com elevado grau de densificação. Apesar de existirem alguns trabalhos na literatura que estudam a sinterização de sistemas compósitos bifásicos livres de chumbo baseados em titanato de bário e ferrita de cobalto por rotas não convencionais, como sinterização assistida por micro-ondas e *Spark plasma Sintering*, a utilização dessas três técnicas em um único trabalho para estudo comparativo é inédito. Ainda mais ao se considerar a sinterização de nanopós sintetizados pelo método Pechini *one-pot* assistido por micro-ondas, método pelo qual ambas as fases constituintes do compósito foram cristalizadas em uma única etapa de síntese.

4.4 Análise estrutural e morfológica dos compósitos bifásicos livres de chumbo

A seção subsequente destina-se a examinar criticamente os resultados relacionados à integridade estrutural e morfológica dos compósitos bifásicos livres de chumbo do sistema $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,00 \leq x \leq 1,00$), considerando a influência da concentração de ferrita presente no compósito bifásico e, principalmente, as implicações da utilização de três métodos de sinterização distintos na consolidação dos compósitos cerâmicos, com foco nos seguintes objetivos: manutenção da integridade química das fases BZT e CFO, a ser alcançada pela possível prevenção de interdifusão e manutenção da estequiometria; integridade estrutural relacionada às estruturas cristalinas perovskita e espinélio; inibição de percolação da fase CFO; e retenção do

tamanho médio de grãos de ambas fases constituintes do compósito particulado sinterizado pelos métodos convencional e não convencionais, assistido por micro-ondas e *Spark Plasma Sintering*.

Considerando a análise estrutural, foram obtidos difratogramas de raios X (DRX) das amostras que apresentaram maior densidade aparente de cada sistema dos compósitos magnetoelétricos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,10 \leq x \leq 0,50$), obtidos através dos três métodos de sinterização estudados nesta pesquisa. Para a sinterização convencional, foram selecionados os compósitos bifásicos cujos parâmetros de sinterização foram: taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, temperatura de $1150\text{ }^\circ\text{C}$ e patamar de 6h; e seus difratogramas estão apresentados na Figura 4.16.

Já para a sinterização assistida por micro-ondas, os compósitos bifásicos livres de chumbo analisados por DRX foram aqueles sinterizados utilizando os parâmetros: $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $1150\text{ }^\circ\text{C}$ e 10 min de patamar, sendo que seus difratogramas estão presentes na Figura 4.17. E para os compósitos sinterizados por SPS, foram analisados aqueles cujos parâmetros de sinterização foram: $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $1050\text{ }^\circ\text{C}$, 5min e 50 MPa acrescido de tratamento térmico para reoxidação em $850\text{ }^\circ\text{C}$ por 24h; os difratogramas de raios X referentes a estas amostras estão presentes na Figura 4.18.

Através da análise dos difratogramas, verifica-se que os principais picos da fase BZT estão presentes em todos os compósitos estudados, inclusive ao se considerar os diferentes métodos de sinterização, sendo possível inferir que foi mantida a estrutura cristalina formada durante a síntese dos pós dos compósitos.

A fase BZT, como explanado anteriormente, possui estrutura cristalina do tipo perovskita. A ficha cristalográfica associada à solução sólida de composição $\text{BaZr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$ (JCPDS 36-19) descreve a simetria como cúbica e grupo espacial Pm-3m (nº 221), que é decorrente da porcentagem de Zr^{4+} presente, já que o sistema BaZrO_3 (JCPDS 06-0399) tem simetria cúbica (grupo espacial Pm-3m (nº 221)), o que proporciona distorção na rede cristalina do sistema cristalino associado ao BaTiO_3 (BTO), que, geralmente, à temperatura ambiente, apresenta estrutura cristalina do sistema tetragonal (JCPDS 05-0626;

grupo espacial $P4mm$ ($n^\circ 99$)), tornando a simetria de longo alcance da solução sólida cúbica.

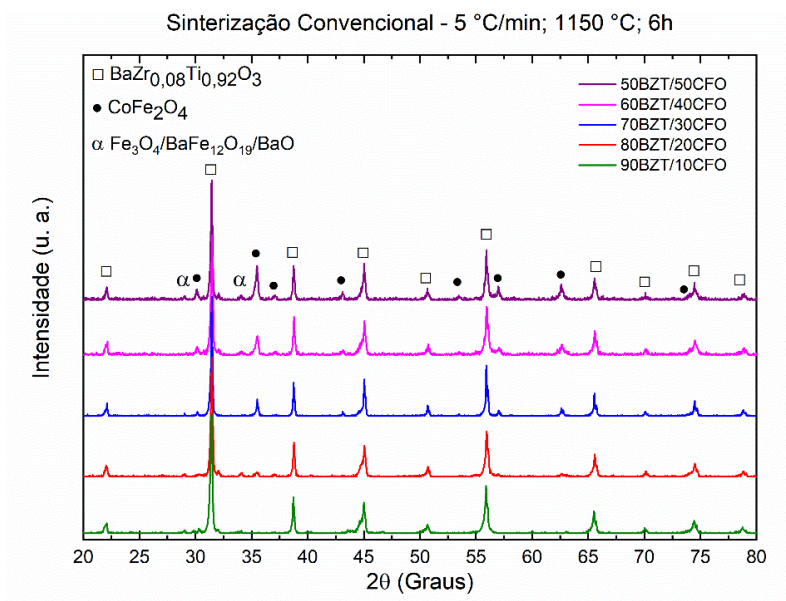


Figura 4.16 – Difrátogramas dos compósitos particulados magnetoelétricos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,10 \leq x \leq 0,50$) sinterizados em forno convencional.

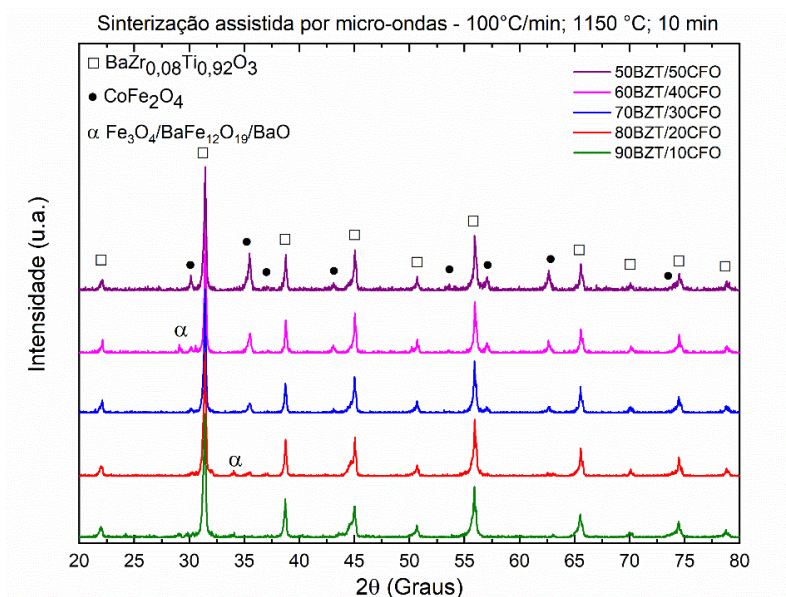


Figura 4.17 – Difrátogramas dos compósitos particulados magnetoelétricos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,10 \leq x \leq 0,50$) sinterizados em forno assistido por micro-ondas.

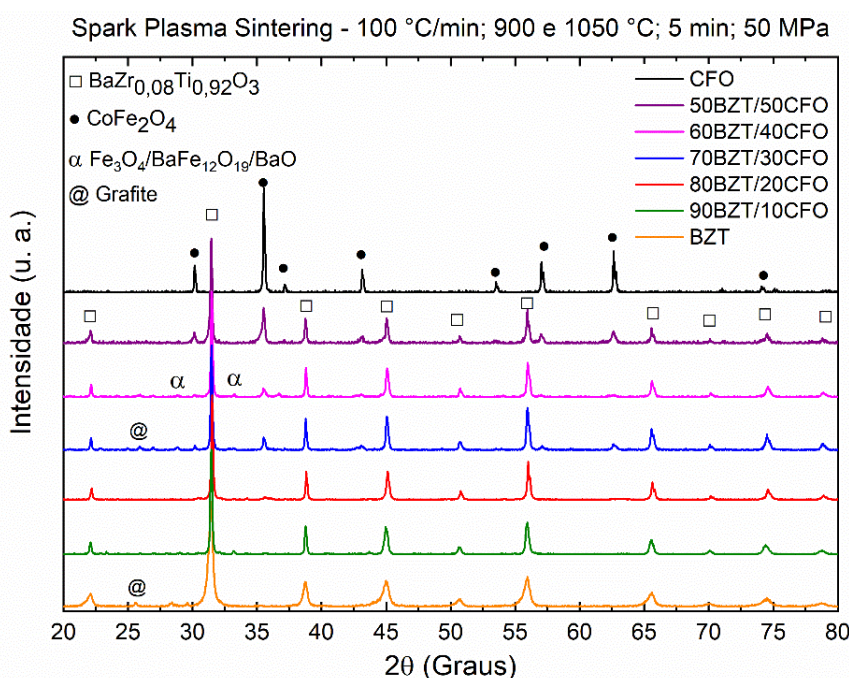


Figura 4.18 – Difratomogramas dos compósitos particulados magnetoelétricos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) sinterizados por SPS.

Todavia, uma análise mais detalhada nas Figuras, em $2\theta = 45^\circ$, indica um grande alargamento do pico de difração, podendo ser sugerido a ocorrência do *splitting* (também chamado de desdobramento) do pico relacionado às reflexões dos planos (002) e (200), característicos do sistema tetragonal do BaTiO₃. Também é possível pontuar que esse *splitting* fica mais evidente para os sistemas compósitos com maior concentração de fase BZT e para as amostras sinterizadas pelos métodos convencional e assistido por micro-ondas. Isto, provavelmente, é devido ao maior tamanho médio de grão proporcionado por esses métodos de sinterização em comparação com o método SPS, aspecto em consonância com a literatura [21, 111] e hipótese estabelecida para esta pesquisa de tese.

Os picos de difração de estruturas nanométricas são mais alargados do que aqueles referentes às microestruturas, assim, o desdobramento do pico em 45° não é tão evidente para os compósitos bifásicos sinterizados por SPS, muito embora o maior nível de alargamento possa ser considerado um indício do

desdobramento, principalmente associado à deconvolução destes picos e ajuste de *fitting* utilizando o *software Origin*.

Dessa forma, a interpretação proposta para estes resultados é baseada na caracterização da estrutura cristalina da fase $\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3$ (BZT) como tetragonal e coexistência de simetria pseudo-cúbica. Para tal análise, foram calculados os parâmetros de rede da fase BZT, a partir das informações dos difratogramas, bem como volume da célula unitária e tamanho de cristalito, utilizando as equações matemáticas que descrevem a Lei de *Bragg* e equação de *Scherrer*, e essas informações estão apresentadas na Tabela 4.9. Para determinação, com maior acurácia, da posição dos picos relacionados às reflexões dos planos (002) e (200), foi realizada a deconvolução dos picos em $\sim 45^\circ$ e ajuste de *fitting* com utilização do *software Origin*, para utilização nos cálculos dos parâmetros de rede c_{BZT} .

Tabela 4.9 – Parâmetros de rede (a , c), relação de tetragonalidade (c/a), volume (V) da célula unitária (calculados a partir da lei de *Bragg*) e tamanho de cristalito (D – calculado a partir da equação de *Scherrer*). Informações da estrutura cristalina referente à fase $\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3$ dos compósitos bifásicos livres de chumbo.

Método de Sinterização	Compósito	a_{BZT} (Å)	c_{BZT} (Å)	$(c/a)_{\text{BZT}}$	V_{BZT} (Å ³)	$D_{\text{Scherrer(BZT)}}$ (nm)
CS	50BZT/50CFO	4,0214	4,0355	1,0035	65,2609	42,5861
	60BZT/40CFO	4,0182	4,0431	1,0062	65,2800	37,3396
	70BZT/30CFO	4,0199	4,0421	1,0055	65,3193	16,4362
	80BZT/20CFO	4,0199	4,0411	1,0053	65,3018	36,8155
	90BZT/10CFO	4,0250	4,0490	1,0060	65,5966	33,2739
MWS	50BZT/50CFO	4,0206	4,0496	1,0072	65,4638	32,7019
	60BZT/40CFO	4,0184	4,0403	1,0054	65,2397	39,6761
	70BZT/30CFO	4,0224	4,0447	1,0055	65,4437	34,5260
	80BZT/20CFO	4,0237	4,0498	1,0065	65,5680	42,8346
	90BZT/10CFO	4,0267	4,0511	1,0061	65,6850	28,2834
SPS	50BZT/50CFO	4,0183	4,0453	1,0067	65,3186	42,8161
	60BZT/40CFO	4,0134	4,0488	1,0088	65,2450	52,5981
	70BZT/30CFO	4,0155	4,0215	1,0015	64,8423	50,5149
	80BZT/20CFO	4,0100	4,0158	1,0014	64,5743	46,9612
	90BZT/10CFO	4,0179	4,0292	1,0028	65,0469	28,2834
	BZT	4,0222	4,0496	1,0068	65,5153	19,2187

Verifica-se pouca variação dos valores dos parâmetros de rede ao se comparar os compósitos com mesma proporção de fase CFO sinterizados pelos

três diferentes métodos. Utilizando como parâmetro básico de comparação os dados presentes nas fichas cristalográficas dos materiais $\text{BaZr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$ (JCPDS 36-19) e BaTiO_3 tetragonal (JCPDS 05-0626), é possível inferir que os valores do parâmetro de rede a_{BZT} (Å) dos compósitos bifásicos deste trabalho são intermediários aos de ambas as referências.

O sistema cúbico apresentado pelo material $\text{BaZr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$ possui parâmetro de rede $a = 4,052$ Å, enquanto o BaTiO_3 tetragonal apresenta parâmetros de rede $a = 3,994$ Å e $c = 4,038$ Å. O valor superior calculado de a para a fase BZT em comparação ao apresentado na ficha cristalográfica do BTO tetragonal pode ser explicado devido à presença dos cátions Zr^{4+} na solução sólida, bem como ao aumento da distorção (*microstrain*) da rede da estrutura cristalina, que também é afetada pela presença da fase CFO distribuída ao longo da matriz de BZT [112] e, também, pela formação de vacâncias de oxigênio, que promovem aumento do valor do parâmetro de rede [113].

Este argumento é corroborado ao analisar conjuntamente os valores do parâmetro de tetragonalidade (c/a), onde mesmo havendo menor concentração de fase BZT, são alcançados elevados valores para este parâmetro. Quando se diminui a porcentagem de CFO presente no compósito bifásico, a tetragonalidade apresentada pela fase BZT é influenciada em maior grau pela contribuição dos cátions Zr^{4+} , ou seja, pela característica intrínseca a esta fase.

Além disso, também é possível ser observado que os valores de volume da célula unitária são bastante similares para todos os compósitos, independentemente do tipo de sinterização utilizado. Geralmente, em estudos sobre compósitos, os dados calculados de volume da célula unitária da fase ferroelétrica podem fornecer indícios da ocorrência de dopagem ou inclusão e/ou substituição de cátions decorrentes da interdifusão das fases constituintes do compósito, por exemplo, a inclusão de cátions Fe^{3+} , Fe^{2+} ou Co^{2+} na estrutura cristalina no BZT.

Todavia, ao se considerar as fases BZT e CFO, analisadas neste trabalho, não é considerada conclusiva esta possível interdifusão a partir do simples cálculo do volume da célula unitária através de difratogramas de rotina, uma vez que a obtenção de difratogramas com grande alargamento dos picos

relacionados às reflexões dos planos cristalográficos dificulta, ou mesmo inviabiliza, a determinação precisa das distorções e deslocamento da posição, em graus, dos picos que podem caracterizar a incorporação dos cátions da fase CFO na estrutura perovskita da fase BZT.

Para realização de tais cálculos com maior precisão, em algum momento posterior, sugere-se a execução da análise por DRX utilizando longo tempo de exposição e com passo da ordem de $0,01^\circ$ para maior definição e resolução entre os picos característicos de ambas as fases dos compósitos bifásicos. Outro tipo de análise por DRX que poderia ser utilizada para o mesmo propósito seria realizada utilizando a radiação síncrotron em diferentes faixas de energia dos raios X, uma vez que não está limitada a energia da fonte de Cu-K α característicos de difratômetros convencionais/de rotina.

Outras técnicas de caracterização que também poderiam ser utilizadas posteriormente, seriam aquelas acessórias à microscopia eletrônica, como EBSD, ASTAR e padrões de difração de elétrons obtidos na análise por microscopia eletrônica de transmissão. Vale ressaltar que, neste trabalho, não foi possível realizar estas técnicas adicionais por inviabilidade de tempo e, no caso da análise utilizando luz síncrotron, por demandar cronograma extra em relação ao projeto, o que não era, no momento de execução desta tese, o objetivo principal.

Agora, analisando os difratogramas das Figuras 4.16-18, com foco na análise das reflexões referentes aos planos cristalográficos da fase CFO (JCPDS 22-1086; simetria cúbica; grupo espacial Fd-3m (no. 227)), é perceptível que todos os compósitos bifásicos apresentam os picos referentes a esta fase, em que a principal reflexão relacionada ao plano (311) ocorre em $2\theta = 35^\circ$, com exceção dos compósitos 90BZT/10CFO-CS e 90BZT/10CFO-MWS, que não apresentam nenhum pico nesta condição, e, para o compósito 90BZT/10CFO-SPS, a intensidade do pico é muito baixa. Como esperado, conforme diminui-se a concentração de fase CFO presente no compósito bifásico, menos intensos são os picos relacionados a esta fase.

Além dos picos referentes às fases BZT e CFO, também são constatados picos sobressalentes nas posições $2\theta = 29,04^\circ$ e $34,06^\circ$, que

indicam a possível ocorrência de alguma das fases indesejadas: $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , BaO , ou ainda $\text{Ba}(\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ [107, 114]. A presença de traços destas fases indesejáveis ocorre mais intensamente para os compósitos sinterizados em forno convencional (CS – composições 50BZT/50CFO, 60BZT/40CFO, 80BZT/20CFO e 90BZT/10CFO). Para os compósitos sinterizados por MWS, estes picos são visualizados apenas nas composições 80BZT/20CFO e 90BZT/10CFO. Já para os compósitos sinterizados por SPS, há presença das reflexões relacionadas às fases espúrias nas composições 60BZT/40CFO e 70BZT/30CFO com menor intensidade comparativamente à sinterização convencional e, também, estão presentes nos difratogramas das composições 80BZT/20CFO e 90BZT/10CFO.

Algumas hipóteses levantadas para explicação desse resultado são: (i) a ocorrência de alguma dessas possíveis fases espúrias está atrelada a perda de estequiometria da fase CoFe_2O_4 , principalmente pela volatilização de íons de cobalto, propiciando a decomposição do material e formação de hematita e/ou hexaferrita de bário; (ii) a formação de vacâncias de oxigênio na estrutura da fase BZT pode induzir a reação de interdifusão com íons Co e Fe, promovendo formação de $\text{Ba}(\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$, explicando a ocorrência de maiores níveis de formação de fases espúrias para os compósitos com maior concentração de fase BZT (80BZT/20CFO e 90BZT/10CFO); (iii) o prolongado tempo associado a sinterização convencional, tanto pela sua taxa de aquecimento baixa quanto pelo longo período de patamar, promove, em maior proporção, interdifusão e, por isso, os compósitos sinterizados por esse método possuem picos mais intensos de fase espúria; (iv) os compósitos sinterizados por SPS também apresentam picos de fases espúrias mesmo para proporções de CFO superiores a 20%, possivelmente devido a característica intrínseca a esta técnica relacionada a geração de vacâncias de oxigênio, porém devido ao curto tempo do ciclo térmico da sinterização, os picos das reflexões de fases espúrias possuem intensidades muito inferiores aos apresentados pelos compósitos consolidados pela sinterização convencional.

Desse modo, a existência de traços destas fases espúrias, constatadas nos difratogramas, mesmo em pequenas proporções para aqueles sinterizados

por SPS, possuem grande probabilidade de ter sido intensificada durante tratamento térmico (TT) realizado em mufla com aquecimento convencional, ainda mais pelo extenso tempo de patamar, igual a 24h. Para confirmar esta hipótese, os difratogramas obtidos antes e após o tratamento térmico (TT) de reoxidação dos compósitos 50BZT/50CFO-SPS e 80BZT/20CFO-SPS estão disponibilizados na Figura 4.19.

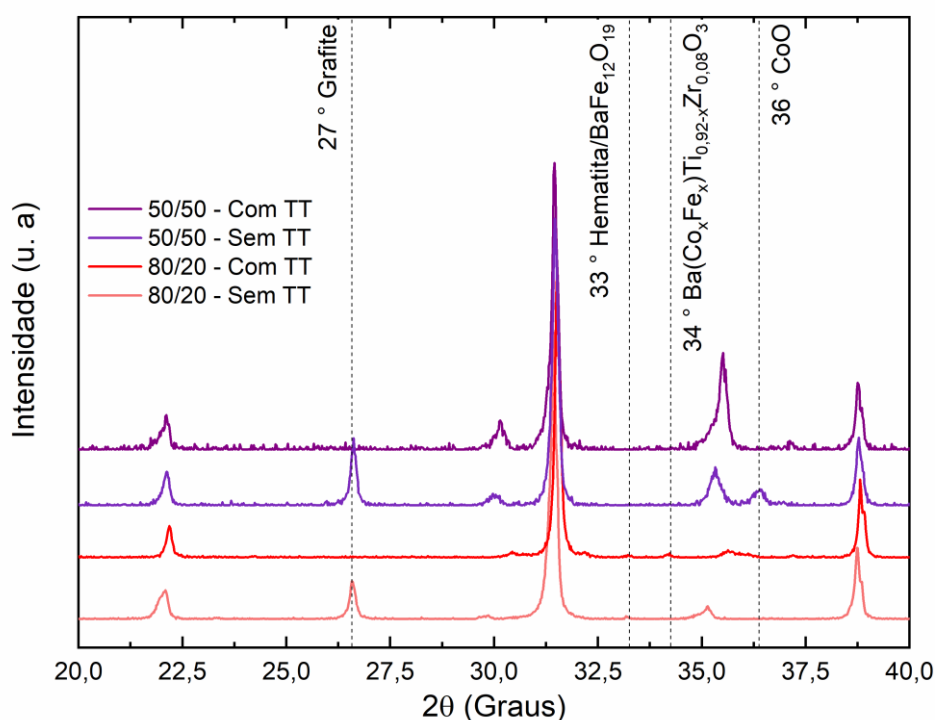


Figura 4.19 – Difratogramas dos compósitos 50BZT/50CFO-SPS e 80BZT/20CFO-SPS antes e após tratamento térmico (TT) de reoxidação.

É verificado que ambos os compósitos 50BZT/50CFO e 80BZT/20CFO-SPS, antes da realização do tratamento térmico de reoxidação, apresentaram um pico relativo à reflexão de grafite, em 27 °, em que resquícios de grafite podem ter difundido através da superfície da pastilha sinterizada. Isto possivelmente ocorreu porque a espessura das pastilhas sinterizadas por SPS é bastante pequena, aproximadamente 2 mm. Assim, mesmo tendo sido feita a remoção por desbaste com lixa em todas as amostras, pode não ter sido suficiente para retirar todos os resquícios de grafite oriundos da etapa de sinterização por SPS. Este argumento é corroborado com o fato de que não são

visualizados tais picos nos difratogramas dos pós dos nanocompósitos e, tampouco, nos compósitos bifásicos sinterizados pelos métodos convencional e assistido por micro-ondas.

Ainda, o compósito 50BZT/50CFO-SPS não apresentou reflexões com picos em 33° ou 34° , o que possivelmente indica a não formação de reações entre as fases BZT e CFO, tanto antes do tratamento térmico (TT) quanto após o tratamento térmico em mufla de aquecimento convencional. Porém, há um pico em 36° que pode indicar a formação de CoO, presente apenas no difratograma relacionado a este compósito antes do TT.

Quanto ao compósito 80BZT/20CFO-SPS, há substancial diferença entre os difratogramas antes e após TT, sendo que antes de ocorrer o tratamento térmico, não existem picos além daqueles relacionados às reflexões das fases BZT, CFO e grafite residual; porém, após o tratamento térmico, são observados picos de baixa intensidade em 33° e 34° , além de uma diminuição do pico em 35° . Portanto, corroborando com o exposto por Walther T. *et al* (2016), de fato, podemos sugerir que a sinterização por *spark plasma* pode inibir a formação de fases espúrias decorrentes da reação entre as fases constituintes do compósito bifásico BZT/CFO, porém o tratamento térmico de longa duração utilizado com aquecimento convencional pode promover esta reação e interdifusão, levando à formação de fases indesejadas no compósito bifásico, mesmo que a temperatura utilizada tenha sido cerca de 200°C abaixo da temperatura de sinterização [107].

Dessa forma, para trabalhos futuros, podem ser considerados alguns fatores, como estudo da temperatura de tratamento térmico com garantia de inibição de reações entre as fases do compósito; utilização de outras fontes que não a convencional para realização de tratamento térmico, como aquecimento assistido por micro-ondas; ou mesmo, realização de tratamento térmico em atmosfera controlada com ar sintético e baixas temperaturas.

Por fim, para finalização da análise dos difratogramas são apresentados os dados calculados referentes às informações cristalográficas da fase CFO, como parâmetro de rede, volume da célula unitária e tamanho de cristalito, na Tabela 4.10. Segundo a ficha cristalográfica do material CoFe_2O_4 (JCPDS 22-

1086), seu parâmetro de rede é igual a 8,3919 Å, bastante próximo aos valores calculados e apresentados na Tabela 4.10.

Consequentemente, os valores de volume da célula unitária calculados também se encontram muito próximos ao do referencial teórico. Inclusive, ao se comparar os valores dos parâmetros cristalográficos obtidos por DRX com os estudos reportados na literatura, estão em perfeita concordância [112, 114–119]. Pode-se dizer, também, que não é observada uma tendência de variação do tamanho de cristalito das fases BZT e CFO conforme aumenta-se a proporção de fase CFO ou dependência com o tipo de sinterização utilizada.

Tabela 4.10 – Parâmetro de rede (a), volume (V) da célula unitária (calculados a partir da lei de *Bragg*) e tamanho de cristalito (D – calculado a partir da equação de *Scherrer*). Informações da estrutura cristalina referente à fase CoFe_2O_4 dos compósitos bifásicos livres de chumbo.

Método de Sinterização	Compósito	a_{CFO} (Å)	V_{CFO} (Å ³)	$D_{\text{Scherrer(CFO)}}$ (nm)
CS	50BZT/50CFO	8,3896	590,54	30,60
	60BZT/40CFO	8,3847	589,46	30,26
	70BZT/30CFO	8,3850	589,54	44,54
	80BZT/20CFO	8,3895	590,49	41,78
	90BZT/10CFO	X	X	X
MWS	50BZT/50CFO	8,3872	590,00	24,31
	60BZT/40CFO	8,3830	589,11	25,57
	70BZT/30CFO	8,3840	589,32	28,38
	80BZT/20CFO	8,4168	594,82	15,01
	90BZT/10CFO	X	X	X
SPS	50BZT/50CFO	8,3802	588,51	31,08
	60BZT/40CFO	8,3702	586,42	33,68
	70BZT/30CFO	8,3680	585,94	38,98
	80BZT/20CFO	8,3411	580,33	30,57
	90BZT/10CFO	X	X	X
	CFO	8,3694	586,26	51,41

Somada à análise estrutural dos compósitos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,10 \leq x \leq 0,50$) sinterizados pelos três diferentes métodos de sinterização, também foram realizadas as análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com imagens geradas através do detector de elétrons retroespalhados (BSE – *backscattered electrons*) e, também, sistema de EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) acoplado ao microscópio.

As imagens foram obtidas com detector BSE uma vez que promovem contraste a partir do número atômico, assim, as regiões mais claras das imagens indicam grãos da fase $\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3$, enquanto os grãos mais escuros indicam grãos da fase CoFe_2O_4 , e, a partir desta técnica de caracterização espera-se, também, confirmar a existência das fases espúrias pela observação de grãos com diferentes contrastes de cinza e, através do mapeamento elementar por EDS. Além disso, é claro, a obtenção das micrografias também foi realizada com o objetivo de verificar as diferenças microestruturais proporcionadas pelos métodos de sinterização convencional, assistido por micro-ondas e *Spark Plasma Sintering*, bem como para análise da influência da concentração de fase CFO nos compósitos.

As Figuras 4.20-22, indicam, respectivamente, os compósitos bifásicos sinterizados pelos métodos convencional, assistido por micro-ondas e por SPS. Os índices (a) e (b) fazem referência aos compósitos 50BZT/50CFO; (c) e (d) aos compósitos 60BZT/40CFO; (e) e (f) aos compósitos 70BZT/30CFO; (g) e (h) aos compósitos 80BZT/20CFO; (i) e (j) aos compósitos 90BZT/10CFO.

Em relação aos valores de tamanho médio de grãos, estes foram calculados utilizando o *software Image J* a partir das imagens de MEV-BSE das amostras fraturadas e polidas, com montagem dos histogramas de tamanhos médios de grãos a partir do *software OriginPro 2018*, com *fitting* usando a função *LogNormal*. Estes histogramas podem ser visualizados em detalhes na seção Apêndice A 3.

Inicialmente, é possível verificar elevada dispersão dos grãos de ferrita ao longo da matriz de BZT para todos os compósitos bifásicos. Além disso, para os compósitos sinterizados convencionalmente, observa-se que, com maiores proporções de fase CFO, há presença de grãos de tamanhos variados, ou seja, há formação de microestrutura com tamanhos médios de grãos não homogêneos para a fase CFO. Conforme diminui-se a concentração de fase ferrita, há maior homogeneidade de tamanho médio de grãos de CFO distribuídos ao longo da matriz de BZT.

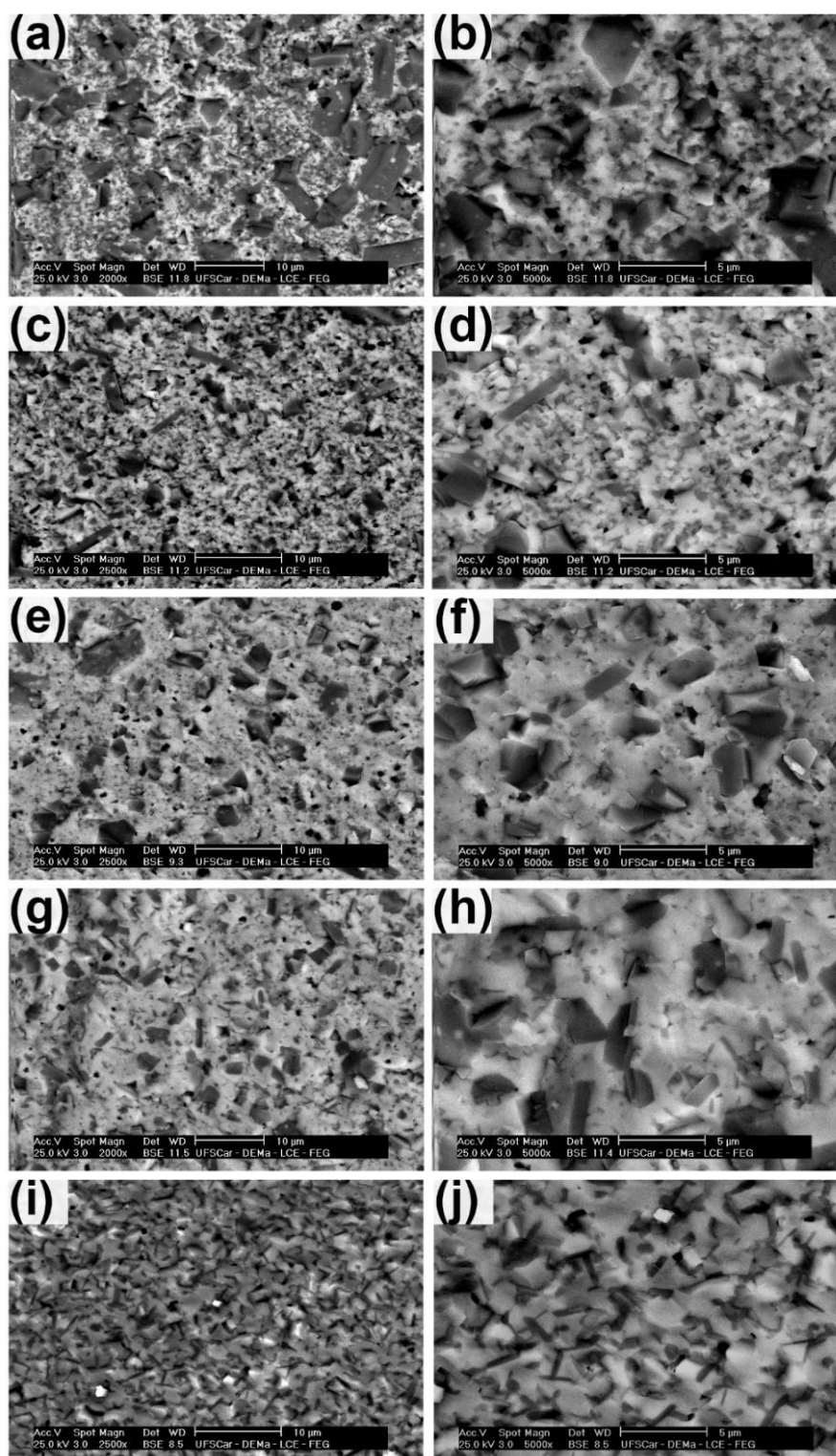


Figura 4.20 – Micrografias da fratura dos compósitos bifásicos livres de chumbo sinterizados convencionalmente. A ordem disposta indica: 50BZT/50CFO (a, b), 60BZT/40CFO (c, d), 70BZT/30CFO (e, f), 80BZT/20CFO (g, h), 90BZT/10CFO (i, j).

Já ao considerar os compósitos sinterizados pelo método assistido por micro-ondas, uma significativa mudança na microestrutura é visualizada, tanto no que diz respeito ao tamanho médio de grão de ambas as fases constituintes dos compósitos quanto da distribuição e dispersão da fase CFO na matriz de BZT.

Os grãos de ferrita aparentemente possuem tamanhos mais regulares e homogêneos, ou seja, há uma distribuição mais estreita de valores de tamanhos médios de grãos de CFO comparado aos compósitos sinterizados convencionalmente. Este fato, como esperado, está associado às características da sinterização rápida assistida por micro-ondas, onde a utilização de altas taxas de aquecimento e curtos tempos de patamar promovem a retenção de crescimento de grãos.

Além disso, diferentemente dos compósitos sinterizados pelo método convencional, onde a fratura para todos os compósitos pode ser caracterizada como uma fratura transgranular, característica de materiais cerâmicos densos, a análise das micrografias dos compósitos 50BZT/50CFO-MWS e 60BZT/40CFO-MWS mostram a presença de fratura intergranular, ou seja, que ocorre através dos contornos de grãos. Este resultado é corroborado pela análise anteriormente realizada com relação às densidades relativas, em que estes dois compósitos atingiram menores níveis de densificação comparados com as outras composições e sinterizações CS e SPS.

Outro fator muito importante a ser analisado através das micrografias está relacionado com o grau de percolação da fase CFO. Verifica-se que, tanto para a sinterização convencional quanto para a sinterização assistida por micro-ondas, os compósitos com maior proporção de ferrita (40 e 50%) apresentam maiores níveis de percolação, porém a partir da incorporação de 30% de CFO, a dispersão desta fase na matriz de BZT torna-se mais eficiente e a homogeneidade da dispersão é otimizada.

Já para os compósitos bifásicos sinterizados por SPS, constata-se que a aplicação de pressão concomitantemente às elevadas taxas de aquecimento e curtos patamares de sinterização proporcionaram ainda menor crescimento de grão para as fases constituintes do compósito. Além disso, também pode ser

verificado um alto nível de dispersão da fase CFO, reduzindo o grau de percolação encontrado comparativamente à sinterização CS e MWS.

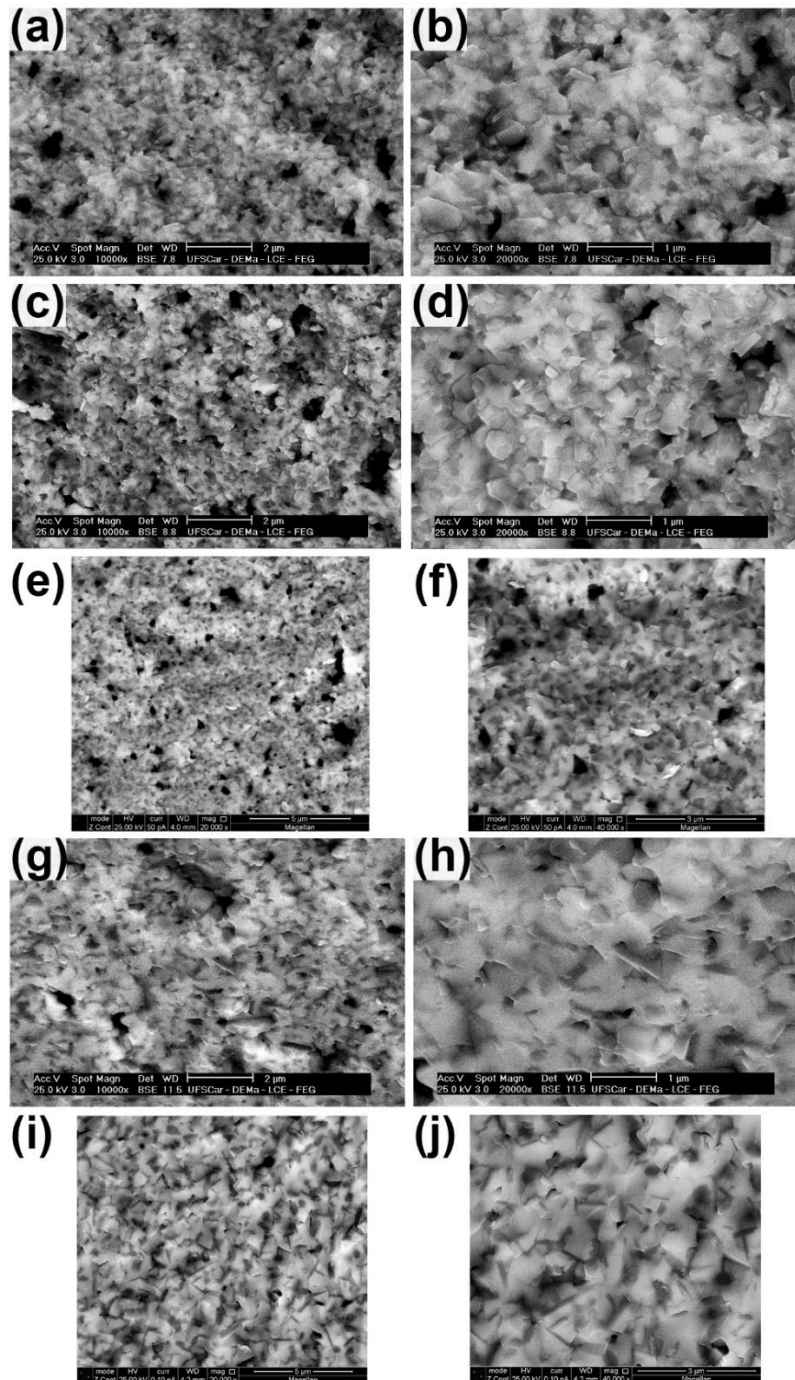


Figura 4.21 – Micrografias da fratura dos compósitos bifásicos livres de chumbo sinterizados por micro-ondas. A ordem disposta indica: 50BZT/50CFO (a, b), 60BZT/40CFO (c, d), 70BZT/30CFO (e, f), 80BZT/20CFO (g, h), 90BZT/10CFO (i, j).

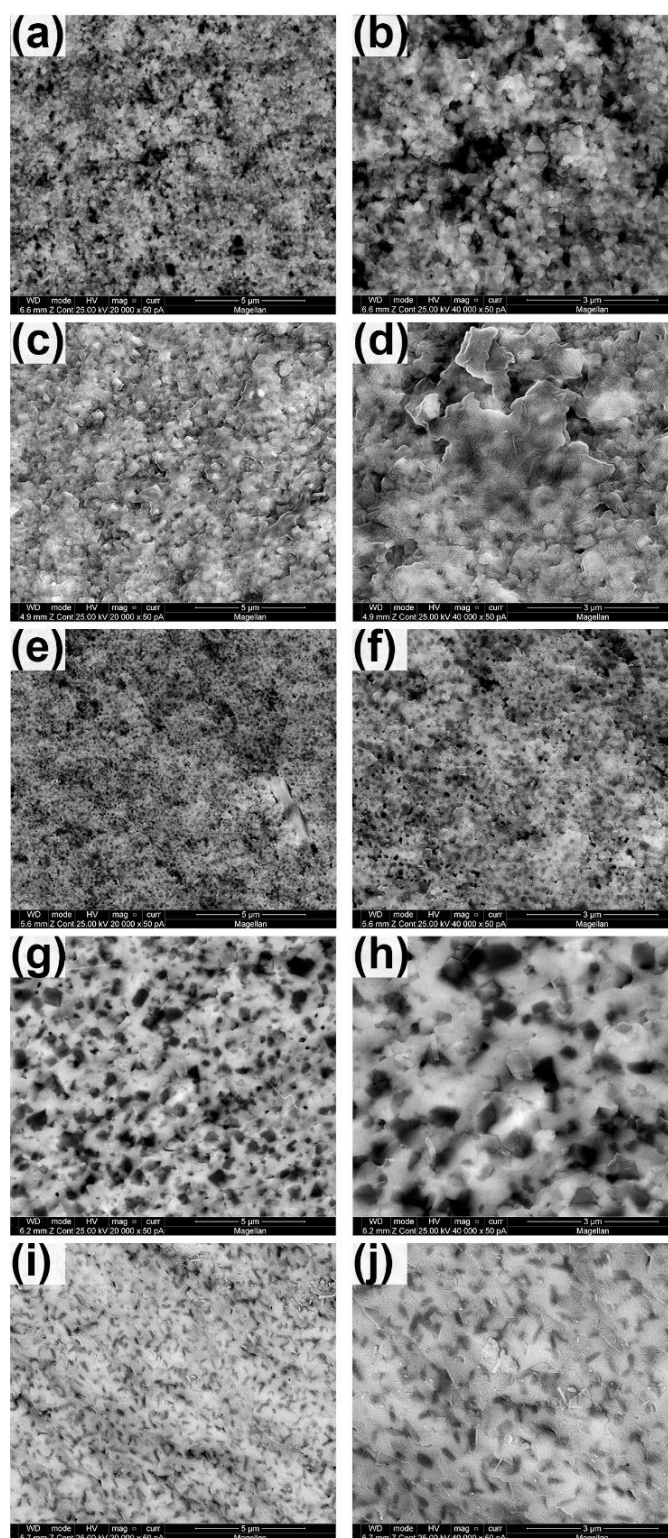


Figura 4.22 – Micrografias da fratura dos compósitos bifásicos livres de chumbo sinterizados por SPS. A ordem disposta indica: 50BZT/50CFO (a, b), 60BZT/40CFO (c, d), 70BZT/30CFO (e, f), 80BZT/20CFO (g, h), 90BZT/10CFO (i, j).

As Figuras 4.23 e 4.24 mostram, respectivamente, os valores de tamanho médio de grãos CFO e BZT, conforme varia-se a concentração do compósito para os três tipos de sinterização utilizados neste trabalho.

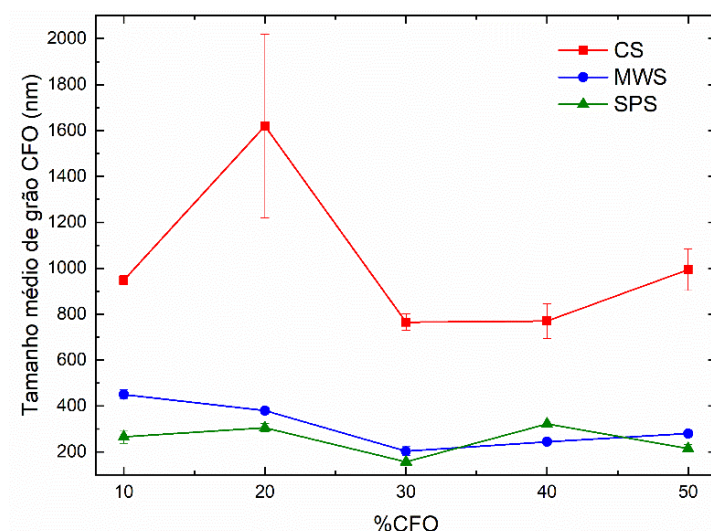


Figura 4.23 – Valores de tamanho médio de grão da fase CFO nos compósitos bifásicos em função da concentração de CFO e do tipo de sinterização utilizada.

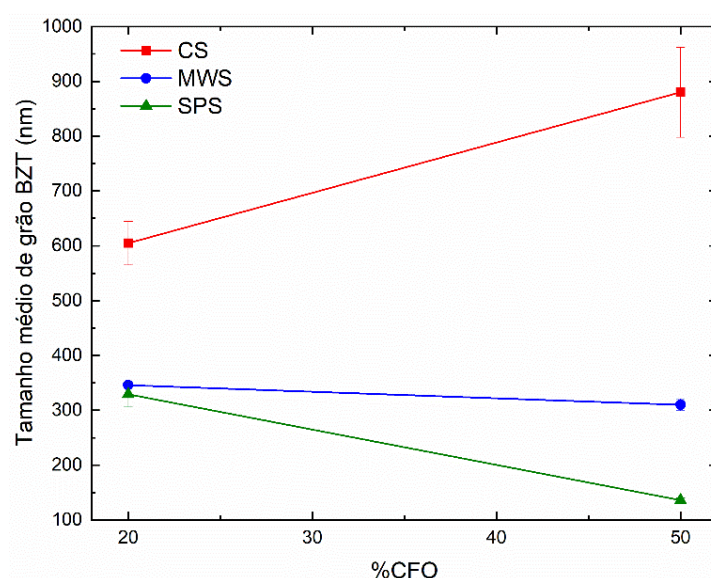


Figura 4.24 – Valores de tamanho médio de grão da fase BZT nos compósitos bifásicos em função da concentração de CFO e do tipo de sinterização utilizada.

Como esperado, a sinterização convencional proporciona compósitos bifásicos com maiores tamanhos médios de grão, independentemente da

concentração de CFO presente. Muito embora haja crescimento de grão, mesmo usando a sinterização convencional, foi possível obter compósitos bifásicos livres de chumbo com grãos de fase ferroelétrica e fase ferrita inferiores a 1 μm . Com exceção do compósito 80BZT/20CFO-CS, cujo tamanho médio de grão de CFO foi de aproximadamente 1,6 μm .

Este fato indica que a utilização dos nanopós sintetizados pelo método *one-pot* Pechini assistido por micro-ondas resulta na obtenção de compósitos bifásicos com conectividade 3-0 com potencial para retenção de nanoestruturas mesmo com a utilização de aquecimento convencional durante a sinterização. Uma vantagem associada à interpretação deste resultado seria a redução de tempo e número de etapas adicionais de processamento, como moagem e mistura dos pós das fases constituintes, que são comumente realizadas no processo anterior à sinterização de compósitos magnetoelétricos.

Enquanto isso, as sinterizações não convencionais, assistida por micro-ondas e *Spark Plasma Sintering*, permitiram a inibição de crescimento dos grãos tanto da fase BZT quanto da fase CFO. No caso da sinterização assistida por micro-ondas, o tamanho médio de grão de CFO não excedeu 450 nm e para a fase BZT, não excedeu 350 nm. Já para a sinterização por SPS, o tamanho médio de grão de CFO ficou abaixo de 322 nm e para a fase BZT ficou abaixo de 330 nm. Perdomo, C. P. F. (2015) sugere que o crescimento de grão da fase CFO seja limitado pelos grãos de fase ferroelétrica presentes nos compósitos, já que, a fase CFO tem maior tangente de perdas e interação com a radiação eletromagnética das micro-ondas e, também, maior condutividade e aquecimento com a aplicação da corrente elétrica, o que, teoricamente, acarretaria maior crescimento de grão da fase CFO [21].

Uma constatação interessante é que para o compósito 50BZT/50CFO foi possível obter variados tamanhos médios de grãos da fase BZT: ~900 nm para sinterização convencional; ~300 nm para sinterização assistida por micro-ondas e ~100 nm para sinterização por SPS. Esta característica é muito relevante em ser estudada principalmente em relação à influência das microestruturas alcançadas sobre as propriedades físicas que estes compósitos apresentam.

Este é um resultado muito satisfatório ao se considerar compósitos magnetoelétricos particulados livres de chumbo com elevado grau de densificação, elevada dispersão da fase magnética e retenção de tamanho de grão, ainda mais pela escassez de resultados referentes à utilização destes métodos de sinterização não convencionais, principalmente quando estudados concomitantemente.

As fases isoladas BZT e CFO também foram sinterizadas pelo método SPS, como descrito anteriormente, e as Figuras 4.25 e 4.26 mostram, respectivamente, suas micrografias obtidas em MEV com detector de elétrons secundários (SE). Para as fases isoladas, as imagens foram obtidas em modo SE para indicar de maneira mais eficiente a topografia e morfologia dos grãos, uma vez que não há necessidade de verificar contraste por número atômico, como para os compósitos bifásicos.

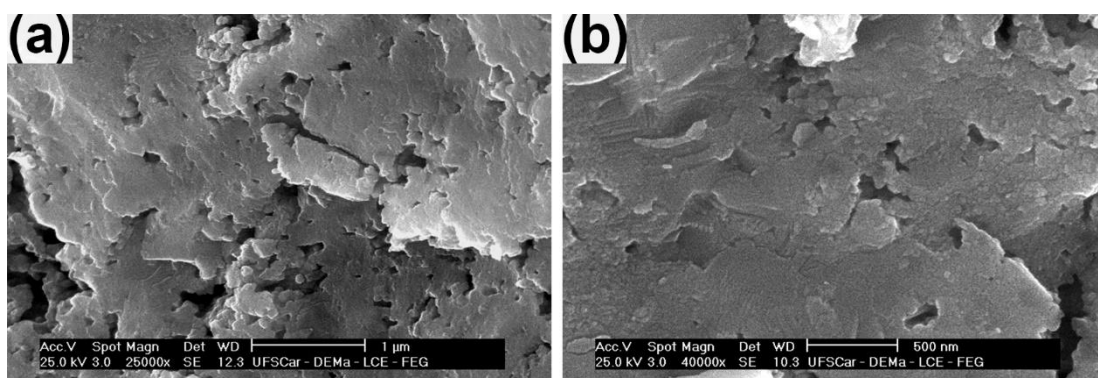


Figura 4.25 – Micrografias da fratura do material BZT sinterizado por SPS. Em (a) a micrografia foi obtida com aumento de 25000x, enquanto em (b) 40000x. Imagens obtidas com detector de elétrons secundários (SE).

Para o material BZT, é verificado que há certo nível de porosidade presente, porém, a fratura apresentada possui regiões com fratura transgranular, e ao mesmo tempo, regiões com fratura intergranular. Além disso, a observação de grãos nanométricos, com tamanho médio de grão de aproximadamente 170 nm, associado a densificação acima de 94%, como visto na seção anterior, está intimamente relacionado com as características do método de sinterização por SPS, uma vez que a aplicação de pressão concomitante ao rápido ciclo

térmico, podem ser apontados como responsáveis tanto pela inibição de elevado crescimento de grão, quanto pela obtenção de corpos cerâmicos densos deste material dielétrico, o que não pôde ser alcançado com as sinterizações convencional e assistida por micro-ondas durante este trabalho. Tendência similar foi observada para a sinterização do material CFO, em que a característica da fratura é intergranular e tamanho médio de grão de aproximadamente 190 nm.

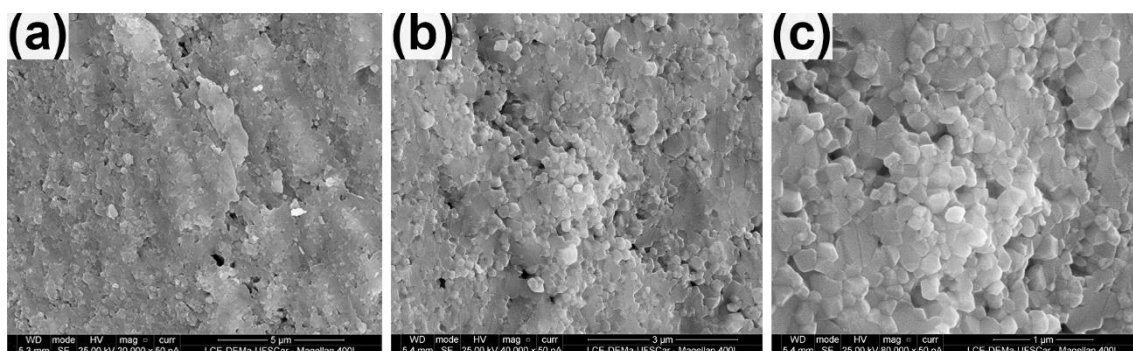


Figura 4.26 – Micrografias da fratura do material CFO sinterizado por SPS. Em (a) a micrografia foi obtida com aumento de 20000x, enquanto em (b) 40000x e, em (c) 80000x. Imagens obtidas com detector de elétrons secundários (SE).

Após análise das micrografias obtidas com detector BSE dos compósitos bifásicos, não foi possível notar diferenças significativas nos contrastes de escalas de cinza que fossem seguramente condizentes com alguma fase espúria, como Fe_2O_3 , $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ou $\text{Ba}(\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$. Dessa forma, também foi realizado o mapeamento elementar, através da técnica de caracterização EDS, dos compósitos 50BZT/50CFO e 80BZT/20CFO sinterizados pelos três diferentes métodos, para complementar a análise da integridade química e estrutural.

A Figura 4.27 mostra o mapeamento de EDS do compósito 50BZT/50CFO-CS após polimento da superfície. É possível conferir que as concentrações dos elementos bário (em vermelho), titânio (em azul) e zircônio (em verde) são coincidentes, enquanto ferro (em amarelo) e cobalto (em magenta) encontram-se em regiões de concentração correspondentes, apontando que não há significativa interdifusão entre os cátions constituintes de

ambas as fases do compósito. Além disso, também é constatado que há percolação da fase CFO, ou seja, há conexão entre os grãos da fase CFO. Esta característica é indesejada em compósitos magnetoelétricos, uma vez que a fase CFO possui caráter condutivo comparada com a fase BZT, e com aumento dos níveis de condução, as propriedades ferroelétricas e magnetoelétricas podem ser afetadas negativamente.

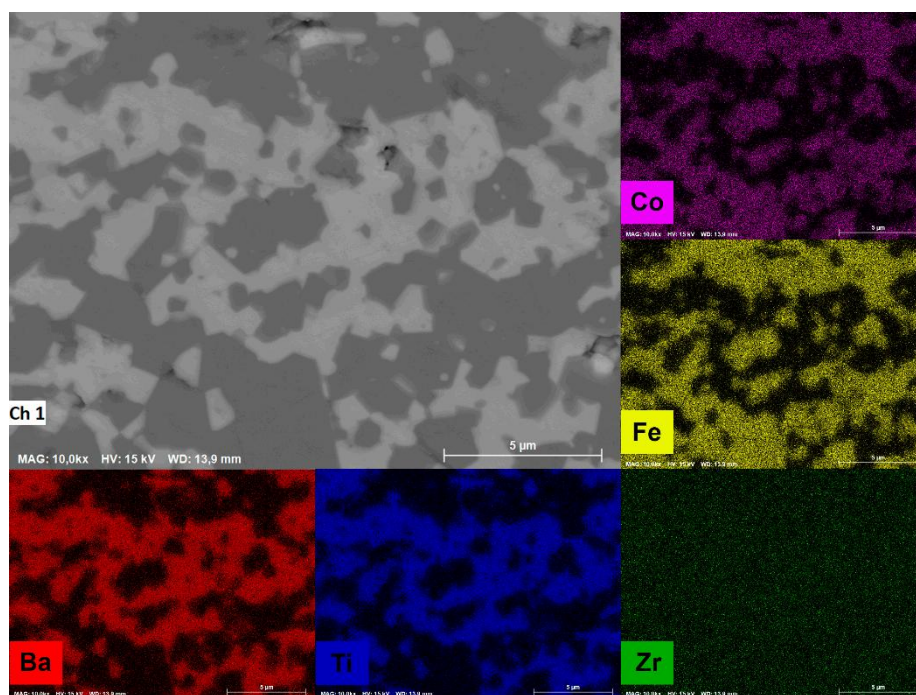


Figura 4.27 – Mapeamento elemental de EDS da amostra 50BZT/50CFO-CS.

Mais uma vez, pela análise realizada tanto com a imagem obtida em modo BSE, quanto pelas imagens que apontam as regiões de presença de cada elemento, não é observada a presença de fases espúrias, como aponta o difratograma da Figura 4.16. Por isso, relacionando os resultados do DRX e do MEV com EDS, sugere-se que a presença de traços da fase indesejada que aparece no difratograma não é significativa para a formação da microestrutura do compósito 50BZT/50CFO-CS.

Já a Figura 4.28 mostra a microestrutura do compósito 80BZT/20CFO sinterizado em forno convencional (CS) após fratura e polimento de sua superfície. Assim como esperado, observa-se que a diminuição da concentração de CFO no compósito não promove percolação, podendo afirmar que esse é um

efeito da concentração de ferrita no sistema bifásico $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,10 \leq x \leq 0,50$). Além disso, diferentemente do que foi apontado para o compósito 50BZT/50CFO-CS, na Figura 4.28 é possível visualizar alguns grãos com mesma escala de cinza na imagem BSE, porém com indicação de presença conjunta dos elementos Co, Fe, Ba, Ti e Zr, como o grão identificado com o número 1. Já o grão identificado com o número 2, através do mapeamento elementar, onde há maior intensidade de coloração referente aos elementos Fe e Co, infere-se que é, de fato, referente à fase CFO.

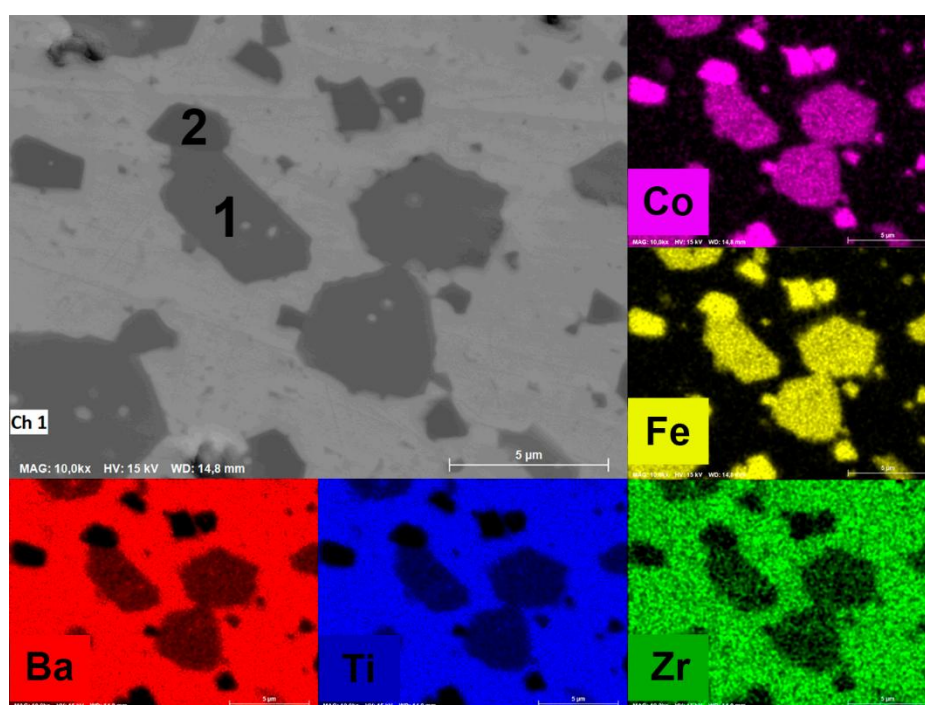


Figura 4.28 – Mapeamento elementar de EDS para a amostra 80BZT/20CFO-CS.

Com base neste resultado, somado ao difratograma do compósito 80BZT/20CFO-CS da Figura 4.16 e ao conhecimento teórico sobre a técnica de caracterização EDS, algumas hipóteses podem ser sugeridas: (i) os grãos similares ao identificado pelo número 1 são referentes a formação de solução sólida $\text{Ba}(\text{Co}_x\text{Ti}_y\text{Zr}_{(1-y)})\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$, sendo significativamente mais relevante para a composição 80BZT/20CFO comparativamente ao compósito 50BZT/50CFO devido a proporção de CFO, explicando a presença do pico de reflexão em $\sim 34^\circ$

no difratograma; (ii) os grãos similares ao demarcado com o número 1 podem apresentar espessura substancialmente inferior a 1 μm , que é estimado ser o tamanho da bolha de interação do feixe de elétrons com o material analisado por MEV-EDS, de modo que o sinal captado pelo detector de EDS seja, também, referente a grãos vizinhos (fase BZT), ou seja, o feixe de elétrons está excitando não somente os elétrons que se encontram neste grão, mas também aqueles que estão diretamente abaixo dele, havendo uma sobreposição de sinal referente a presença dos elementos.

Apesar de possível, a segunda hipótese não viabiliza a explicação acerca dos picos de reflexão de fases espúrias que aparecem nos difratogramas analisados anteriormente. Assim, neste caso, sugere-se que a primeira hipótese tenha maior relevância para explicar os dados obtidos até aqui. Vale ressaltar que para uma determinação mais precisa sobre a composição desta possível solução sólida seria exequível através da técnica de EDS, porém acoplada ao microscópio eletrônico de transmissão (MET), uma vez que para a análise do material por esta técnica deve-se realizar a preparação de amostras de tal modo em que a espessura do material seja da ordem de 200 nm, inibindo problemas associados à má interpretação de sinal.

As Figuras 4.29 e 4.30 apresentam os mapeamentos elementares das amostras 50BZT/50CFO-MWS e 80BZT/20CFO-MWS, respectivamente. Mesmo com tamanhos de grãos reduzidos em comparação aos compósitos obtidos por sinterização convencional, fica evidente a distribuição dos elementos em grãos correspondentes às fases BZT, para os elementos bário, titânio e zircônio, e CFO para os elementos ferro e cobalto.

Outra característica importante de ser ressaltada é que, mesmo havendo notável diferença de coloração, nas imagens, relacionadas ao sinal detectado de cada elemento, a distinção entre os grãos no mapeamento não é apresentada de modo tão evidente quanto para as amostras CS. Isso é devido ao tamanho médio de grão das amostras sinterizadas em forno micro-ondas ser inferior à 1 μm , que é, aproximadamente, o tamanho do volume de interação do feixe de elétrons com a amostra, fazendo com que haja menor resolução espacial da detecção do sinal elementar, como supracitado.

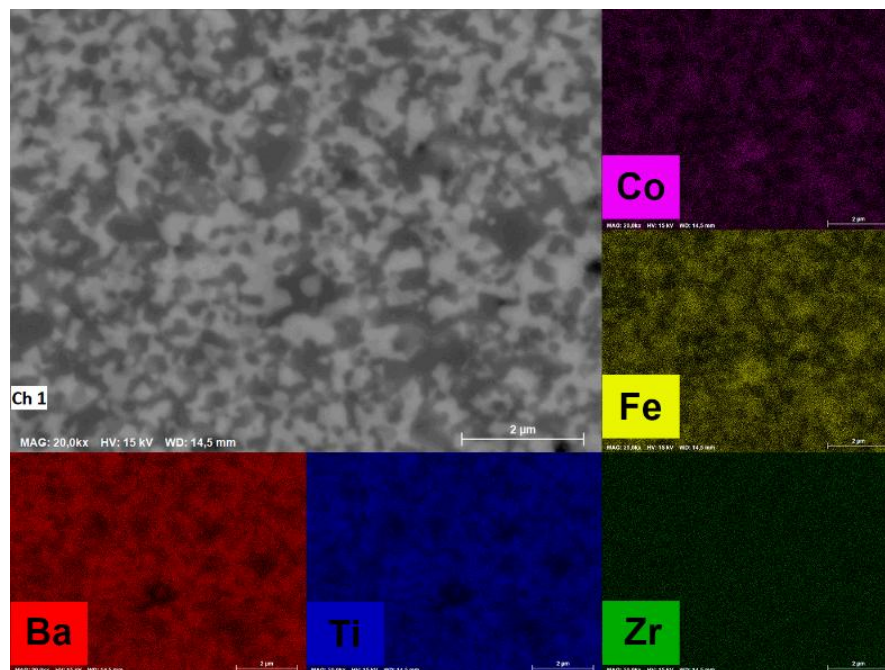


Figura 4.29 – Mapeamento elemental de EDS para a amostra 50BZT/50CFO-MWS.

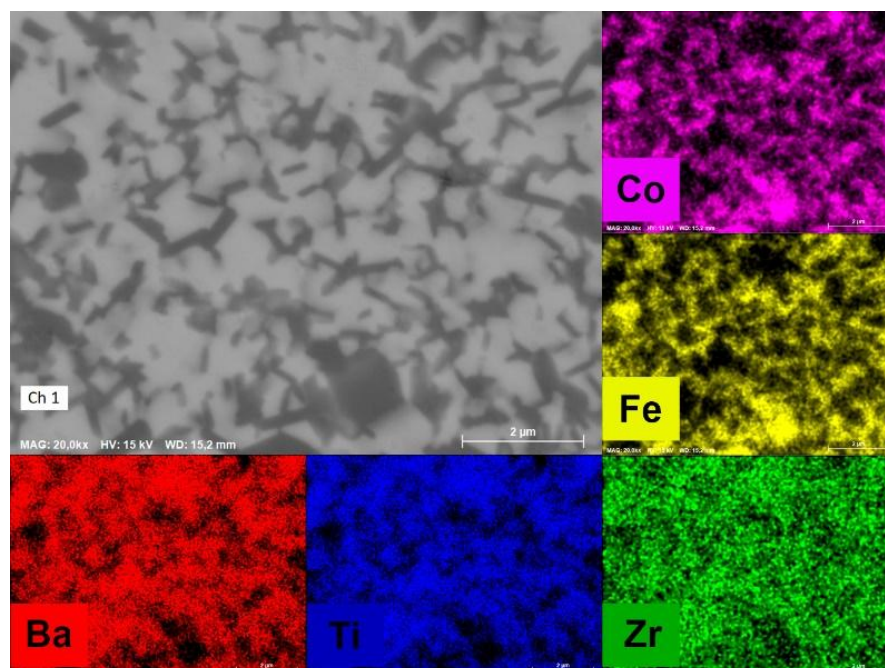


Figura 4.30 – Mapeamento elemental de EDS para a amostra 80BZT/20CFO-MWS.

O que pode ser sugerido a partir da análise dos mapeamentos elementares das amostras 50BZT/50CFO-MWS e 80BZT/20CFO-MWS é que não são evidentes grãos associados a fases espúrias. Para a amostra 50BZT/50CFO-MWS, se quer há quaisquer indícios de presença destas fases em seu difratograma da Figura 4.17, tampouco nas micrografias das Figuras 4.21 e 29.

Para a amostra 80BZT/20CFO-MWS, apesar de haver a presença de picos de fases espúrias no difratograma da Figura 4.17, não é possível identificar, a partir das micrografias das Figuras 4.21 e 4.30 morfologias diferentes e/ou contraste do mapeamento elementar que indique grãos referentes à fase indesejada. Já a Figura 4.31 mostra o mapeamento elementar de EDS para o compósito 50BZT/50CFO-SPS.

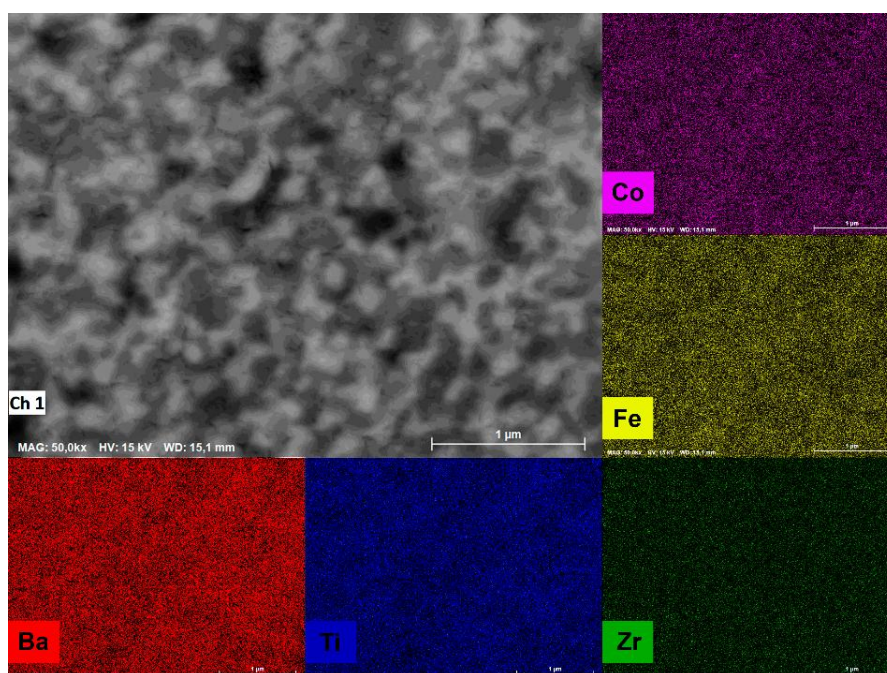


Figura 4.31 – Mapeamento elementar de EDS para a amostra 50BZT/50CFO-SPS.

Conforme dito anteriormente, a resolução espacial da detecção do mapeamento elementar para amostras com grãos de tamanhos muito inferiores a 1 µm não é substancialmente conclusiva a partir desta técnica. Todavia, é possível verificar diferenças de contraste na coloração da composição dos grãos,

onde vê-se que os grãos em escala de cinza mais escuro são condizentes com as regiões com maior presença dos elementos Co e Fe. Enquanto as regiões com grãos mais claros, são condizentes com a maior concentração dos elementos Ba, Ti e Zr.

Assim, para o compósito 50BZT/50CFO-SPS, além de não haver indícios de presença de fases como $\text{Ba}(\text{Co}_x\text{Ti}_y\text{Zr}_{(1-y)})\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ou $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ nos difratogramas de raios X, as micrografias das Figuras 4.22 e 4.31 também não evidenciam diferenças de morfologia e/ou contrastes tanto na imagem BSE, quanto no mapeamento elementar, mesmo com baixa resolução espacial atrelada à limitação do MEV-EDS. Somado a isso, de modo muito positivo, é verificado que há uma elevada homogeneidade nos tamanhos médios de grãos das fases constituintes do compósito, bem como grande dispersão da fase CFO, ainda mais ao comparar com os compósitos sinterizados pelo método convencional, porém com certo grau de percolação superior ao apresentado por seu análogo sinterizado por MWS.

Portanto, conclui-se, até o momento, que foi realizada com sucesso a obtenção de compósitos bifásicos livres de chumbo do sistema $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,1 \leq x \leq 0,5$) a partir dos nanopós sintetizados pelo método *one-pot* Pechini assistido por micro-ondas conjuntamente com as sinterizações convencional e não convencionais, assistida por micro-ondas e por *Spark plasma*. Apesar da constatação de traços de fases espúrias, espera-se que não afete integralmente as propriedades multiferroicas dos compósitos bifásicos livres de chumbo.

A utilização de altas taxas de aquecimento utilizadas tanto na sinterização assistida por micro-ondas quanto na sinterização por *Spark plasma* favoreceram a obtenção de corpos cerâmicos densos com retenção de crescimento de grão, comparativamente à sinterização convencional.

4.5 Propriedades dos compósitos bifásicos livres de chumbo com diferentes tamanhos médios de grão

Nesta seção serão apresentadas as análises das seguintes propriedades: dielétrica, quanto ao comportamento da permissividade elétrica

em função da frequência e da temperatura; ferroelétrica, a partir das curvas de histerese em diferentes frequências à temperatura ambiente; ferrimagnética através das curvas de histerese magnética à temperatura ambiente; e, também, o coeficiente de acoplamento magnetoelétrico para os compósitos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,00 \leq x \leq 1,00$) sinterizados pelos métodos convencional, assistido por micro-ondas e *Spark plasma Sintering*, que resultaram em compósitos com diferentes tamanhos médios de grãos, a depender do método de sinterização utilizado.

4.5.1 Permissividade elétrica

O estudo da permissividade elétrica de materiais cerâmicos é bastante relevante uma vez que através de sua análise é possível compreender a capacidade de polarização de materiais dielétricos quando submetidos a um campo elétrico. Neste contexto, também podemos dizer que a permissividade elétrica de materiais cerâmicos nos dá informações sobre a habilidade do material dielétrico armazenar energia elétrica com a aplicação de um campo elétrico externo, o que é substancialmente importante para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e outras aplicações tecnológicas [120].

Quando o foco é o estudo de materiais compósitos magnetoelétricos, as propriedades dielétricas não correspondem, necessariamente, à regra das misturas, assim como a densidade, por exemplo. Ou seja, a permissividade elétrica do material não será, necessariamente, a soma dos valores de permissividade das fases isoladas constituintes do compósito de acordo com sua proporção molar [121].

Assim, com o objetivo de verificar o comportamento de dispersão dielétrica apresentado pelos compósitos magnetoelétricos livres de chumbo com foco em avaliar a influência da concentração da fase CFO e, também, o efeito do tamanho de grão, foram obtidas as curvas de permissividade (real e imaginária) em função da frequência, que estão dispostas nas Figuras 4.32, 4.33 e 4.34, referentes às sinterizações CS, MWS e SPS, respectivamente. As Figuras 4.32-34 (a) apresentam o comportamento da parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'' - *inset*) da permissividade elétrica em função da frequência, enquanto em (b)

são apresentadas as curvas da tangente de perdas ($\tan \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$), à temperatura ambiente, para os compósitos bifásicos sinterizados convencionalmente, por micro-ondas e por *spark plasma sintering*, respectivamente.

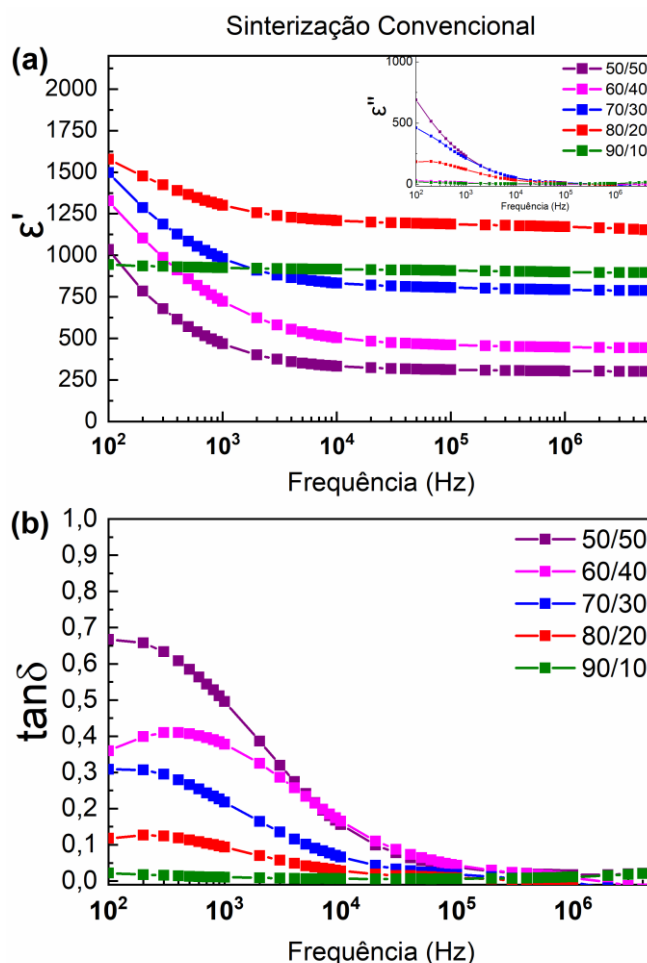


Figura 4.32 – Dispersão dielétrica à temperatura ambiente dos compósitos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,10 \leq x \leq 0,50$) sinterizados em forno convencional. (a) Variação da permissividade real e imaginária (*inset*) em função da frequência, em (b) fator de perdas (também chamado de tangente de perdas).

O comportamento da permissividade real em função da frequência para quase todos os compósitos magnetoelétricos, apresentados nas Figuras 4.32-34, é bastante semelhante, apesar de diferirem em valores absolutos. Verifica-

se que, para a maioria dos compósitos, com exceção da composição 90BZT/10CFO sinterizados convencionalmente e com aquecimento assistido por micro-ondas, a permissividade real decai substancialmente em baixas frequências até ~10kHz, a partir do momento que se torna aproximadamente linear e independente da frequência. Este comportamento caracterizado pela dispersão dielétrica a baixas frequências pode ser explicado pelo modelo postulado por Maxwell-Wagner, sobre polarização interfacial, com fundamentação na teoria fenomenológica de Koop [122].

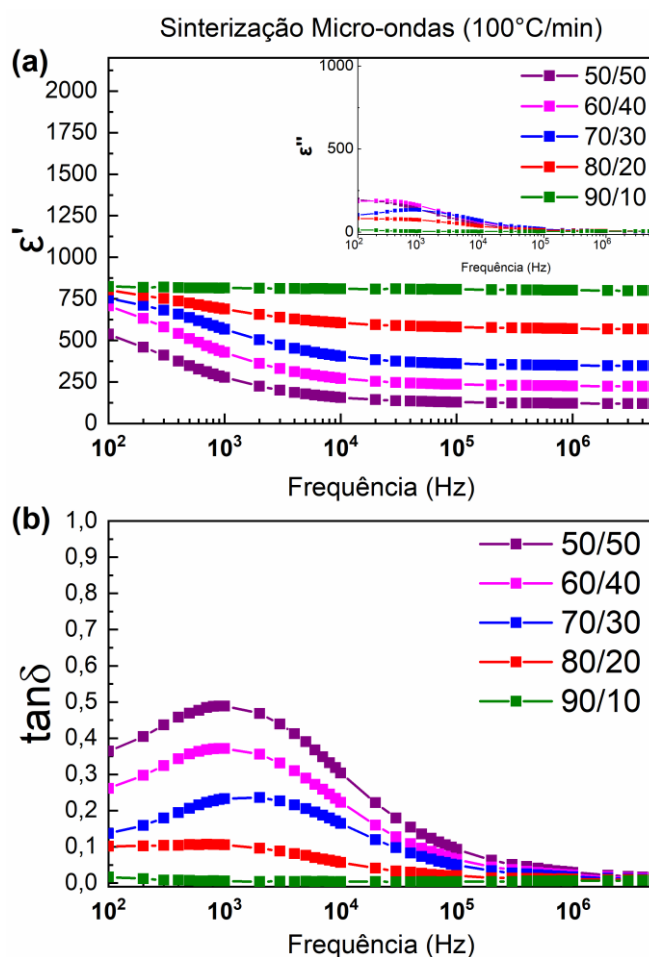


Figura 4.33 – Dispersão dielétrica à temperatura ambiente dos compósitos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,10 \leq x \leq 0,50$) sinterizados por micro-ondas. (a) Variação da permissividade real e imaginária (*inset*) em função da frequência, em (b) fator de perdas (também chamado de tangente de perdas).

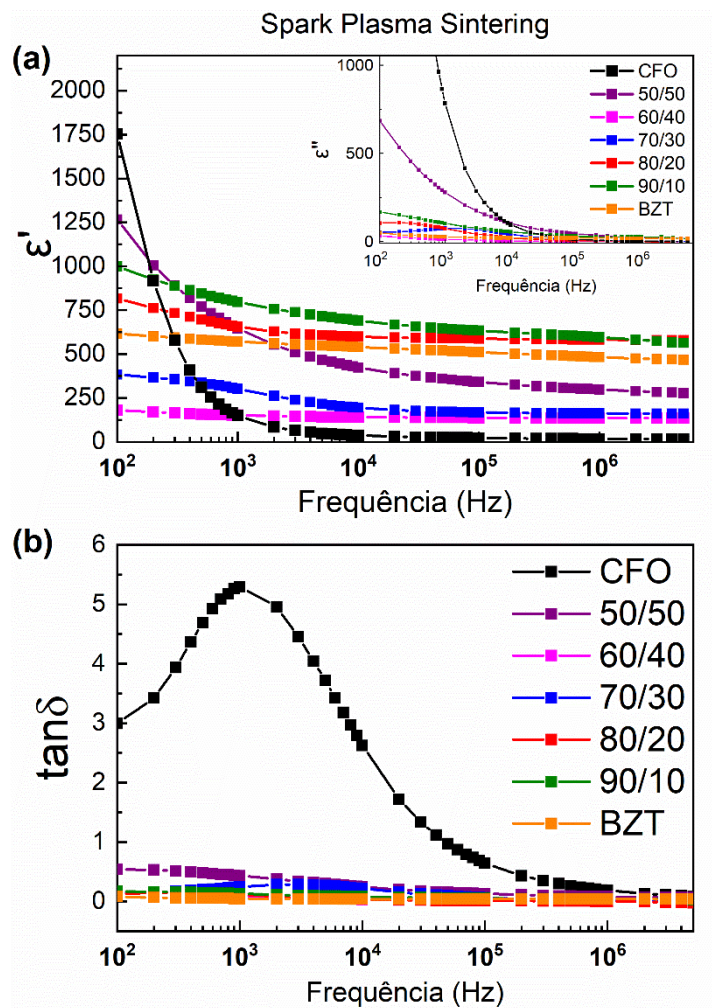


Figura 4.34 – Dispersão dielétrica à temperatura ambiente dos compósitos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) sinterizados por SPS. (a) Variação da permissividade real e imaginária (*inset*) em função da frequência, em (b) fator de perdas (também chamado de tangente de perdas).

A teoria fenomenológica de *Koop* é uma abordagem utilizada para explicar o comportamento dielétrico em materiais, principalmente em relação à dependência da constante dielétrica com a frequência. Essa teoria explica que a resposta dielétrica de um material é governada por diferentes mecanismos de polarização que ocorrem em diferentes faixas de frequência [120, 121, 123].

Neste mesmo contexto, em baixas frequências, um fenômeno que pode ocorrer em compósitos cerâmicos é a polarização interfacial de *Maxwell-Wagner*. Este é um fenômeno que ocorre, principalmente, em sistemas compostos por diferentes fases com condutividades elétricas/resistividades distintas. Quando essas fases são distribuídas de forma heterogênea, surgem interfaces, que resultam em polarização adicional quando submetidas a um campo elétrico externo. Além disso, também podem contribuir para esse tipo de dispersão a existência de porosidade, vacâncias de oxigênio, grande concentração de contornos de grãos e outros defeitos resultantes do processamento cerâmico [121, 124].

Assim, nos compósitos bifásicos, a condução de cargas é mais eficiente na fase CFO (menor constante dielétrica) do que na fase BZT (maior constante dielétrica), o que pode proporcionar acúmulo de cargas espaciais na interface entre as fases, causando a polarização interfacial. Essa polarização resulta em um aumento significativo na constante dielétrica em frequências mais baixas, pois soma-se aos mecanismos de polarização iônica.

Em outras palavras, podemos dizer que, em baixas frequências, as cargas espaciais acumuladas nas interfaces possuem tempo suficiente para percorrer distâncias maiores na amostra, resultando em maior valor de constante dielétrica, já que promove maior polarização eletrônica. Conforme aumenta-se a frequência, esses portadores de carga não conseguem acompanhar a frequência do campo elétrico externo aplicado e, portanto, há redução da constante dielétrica [124].

Como o material BZT possui maior constante dielétrica comparativamente às ferritas (CFO), verifica-se a tendência de diminuição dos valores de permissividade elétrica em função do aumento da concentração de CFO nos compósitos bifásicos magnetoelétricos, principalmente em frequências acima de 10 kHz. Esse efeito pode ser visualizado melhor na Figura 4.33 que mostra os compósitos magnetoelétricos particulados sinterizados por micro-ondas. Neste caso, a composição que apresenta maior constante dielétrica é 90BZT/10CFO-MWS, seguida por 80BZT/20CFO-MWS, 70BZT/30CFO-MWS,

60BZT/40CFO-MWS e a que apresenta menor valor de constante dielétrica é 50BZT/50CFO-MWS, mesmo na faixa de baixa frequência.

Já nos compósitos bifásicos sinterizados por SPS, as composições CFO-SPS e 50BZT/50CFO-SPS apresentaram elevados valores de permissividade elétrica em baixas frequências, superando as composições com maior concentração de fase ferroelétrica. Esse efeito, além da característica da dispersão do tipo interfacial (Maxwell-Wagner), também é explicado pelo aumento do mecanismo de condução do tipo *hopping* pela troca eletrônica entre $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+}$ e os contornos de grãos, que são considerados resistivos [123]. Assim, uma vez que a sinterização por SPS proporciona menores tamanhos médios de grãos e, por consequência, maior concentração de contornos de grãos, as amostras CFO-SPS e 50BZT/50CFO-SPS apresentaram elevados valores de permissividade elétrica em baixas frequências, com decaimento progressivo conforme se eleva a frequência do campo elétrico externo.

Além disso, pela análise das Figuras 4.32-34 também podemos verificar a influência da concentração de fase CFO nos valores de tangente de perdas dos compósitos bifásicos livres de chumbo, sendo que, quanto maior conteúdo de CFO, maior o valor da tangente de perdas dos compósitos, independentemente do tipo de sinterização utilizado.

Outra característica que pode ser observada em relação à tangente de perda dielétrica nas Figuras 4.32-34 é a formação de um pico em frequências até 10 kHz. Pal, M. *et al* (2022) e Slimani, Y. *et al* (2023), explicam que este é um comportamento derivado da ressonância dielétrica, que ocorre quando a frequência de troca eletrônica entre Fe^{2+} e Fe^{3+} coincide perfeitamente com a frequência do campo elétrico externo [124, 125]. Este fato pode ser reforçado já que este pico é observado mais intensamente na amostra CFO-SPS, e nas amostras com maior concentração de CFO, como 50BZT/50CFO-CS, 50BZT/50CFO-MWS, 50BZT/50CFO-SPS.

Na Figura 4.35, é possível comparar os valores de constante dielétrica e tangente de perdas em função da concentração de CFO e, também, do método

de sinterização utilizado (CS, MWS e SPS) em frequências iguais a 100 Hz (a) e 10 kHz (b).

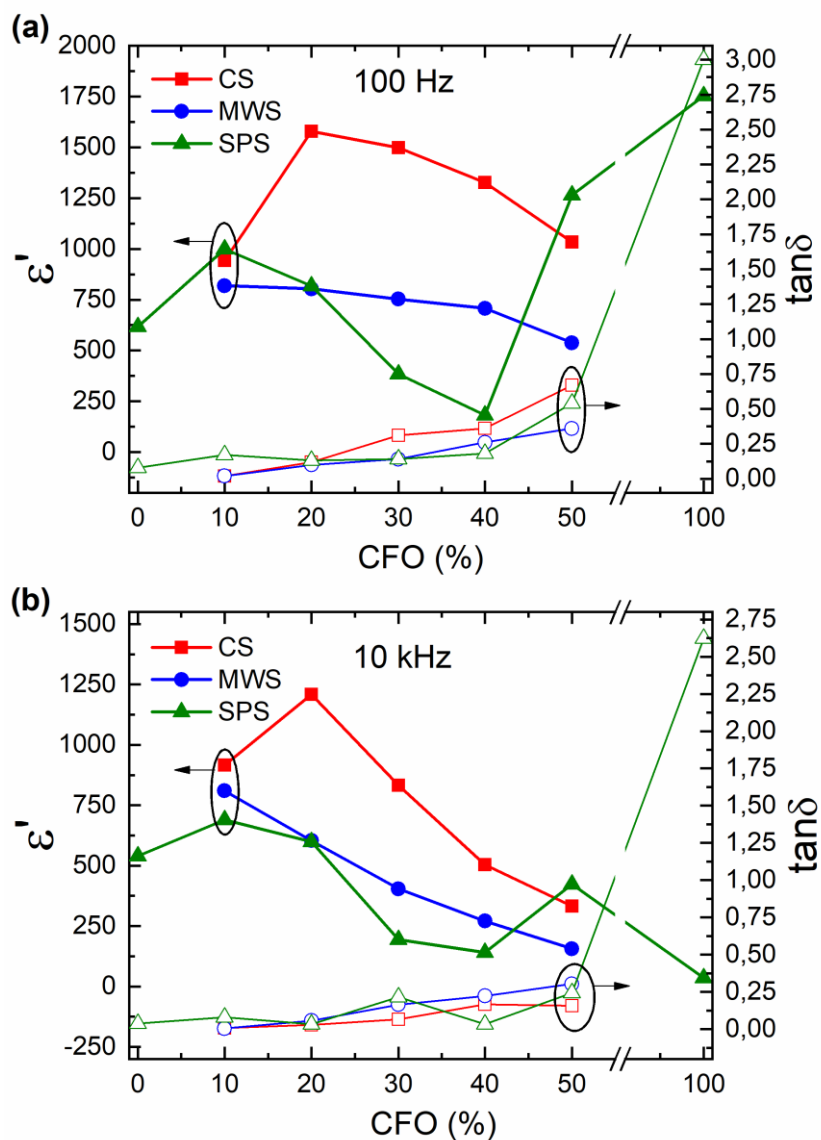


Figura 4.35 – Valores da Permissividade real e tangente de perdas nas frequências (a) 100 Hz e (b) 10 kHz.

Principalmente em frequências mais altas, a influência da concentração de CFO fica mais evidente (vide Figura 4.35 (b)), verifica-se a tendência de diminuição dos valores da permissividade elétrica com o aumento da porcentagem presente no composto bifásico, enquanto o valor da tangente de

perdas aumenta. O aumento no valor da tangente de perdas está associado ao atraso na polarização do material quando aplicado um campo elétrico alternado, sendo que, quanto maior o atraso na polarização, maior o valor da tangente de perdas.

Dessa forma, podemos dizer que a perda dielétrica representa a dissipação de energia no sistema dielétrico. Essa propriedade, tem correlação com o tipo de material em estudo e, também, pode variar com a existência de porosidade, condução por efeito *hopping* (em baixas frequências), presença de defeitos, como aumento na concentração de vacâncias de oxigênio [126, 127]. Em frequências mais altas, a polarizabilidade de cargas espaciais não contribui mais para a resposta dielétrica, deixando apenas as contribuições dipolares, iônicas e eletrônicas atuando [126].

Mesmo que a maior concentração de CFO nos compósitos provoque o aumento da tangente de perdas, é possível constatar que todos os compósitos bifásicos com $\%CFO \times \leq 0,50$, independentemente do tipo de sinterização utilizada, possuem baixos valores de tangente de perdas. Até mesmo em 100 Hz, os valores não ultrapassam $\tan\delta = 0,75$. Este resultado pode ser compreendido como consequência da obtenção de microestruturas homogêneas, elevado grau de densificação e integridade química e física das amostras sinterizadas por CS, MWS e SPS.

Liu, Y. *et al* (2017) reportaram comportamento da constante dielétrica bastante similar para os compósitos baseados em titanato de bário $(1-x)\text{BaTiO}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,2 \leq x \leq 0,6$) sinterizados por SPS [110]. Etier, M. *et al* (2015) descrevem a obtenção do compósito $0,50\text{BaTiO}_3/0,50\text{CoFe}_2\text{O}_4$ utilizando sinterização convencional e por SPS, onde apesar das amostras sinterizadas por SPS apresentarem maior valor de ϵ' comparativamente às sinterizadas em forno convencional, $\epsilon' = 208$ e 73 , respectivamente, também apresentam maior valor de $\tan\delta = 0,47$ e $0,003$, sendo este efeito justificado pela contribuição da condutividade da fase CFO e a diminuição dos tamanhos médios de grãos da fase BaTiO_3 [128].

Ainda analisando o comportamento da permissividade elétrica (real e imaginária), foram selecionados os compósitos $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$

com $x = 0,20$ e $0,50$, sinterizados pelos três métodos de sinterização CS, MWS e SPS, para realização da medida em função da temperatura e com diferentes frequências, cujas curvas podem ser visualizadas nas Figuras 4.36 e 37. Desse modo, foi possível verificar a influência da concentração de CFO nos compósitos, além dos métodos de sinterização.

As medidas foram realizadas considerando o aquecimento e resfriamento, utilizando taxa de $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, de modo que pudesse ser comprovada a reprodutibilidade do comportamento da permissividade real e imaginária em função da temperatura e frequência. Nas Figuras 4.36 e 37, estão apresentadas apenas as curvas referentes ao aquecimento, na faixa de temperaturas igual a $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Inicialmente, verifica-se que os valores de permissividade real (ϵ') e imaginária (ϵ'') decaem conforme aumenta-se a frequência (500 Hz a 5 MHz), sendo esse efeito mais significativo com o aumento da temperatura. Esta característica pode estar relacionada com a polarização interfacial presente em ambos os compósitos independentemente do tipo de sinterização utilizada [88], estando diretamente relacionada com dispersão devido a condutividade da fase CFO.

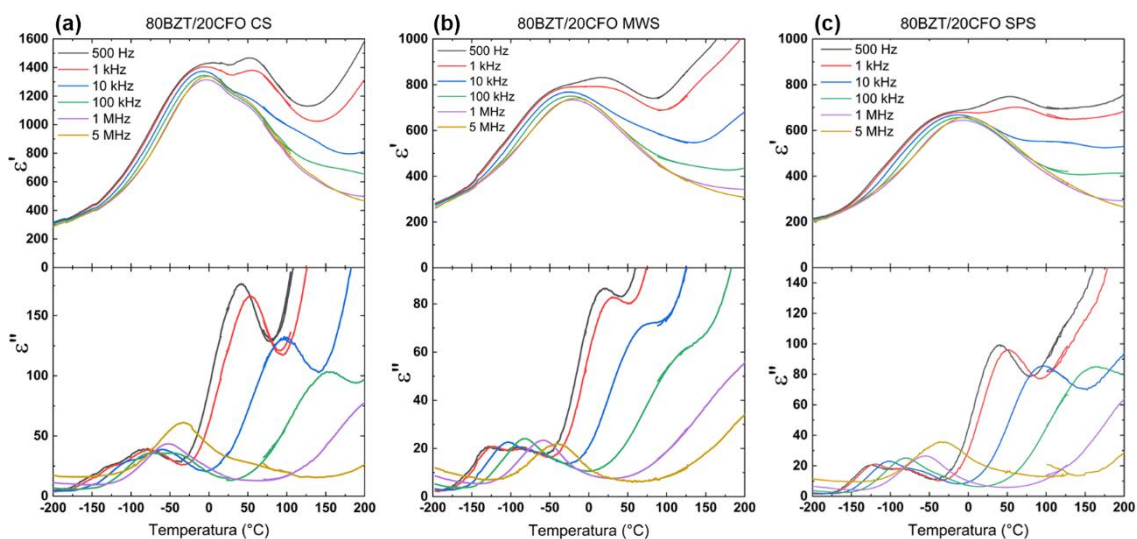


Figura 4.36 – Curvas de permissividade (real e imaginária) em função da temperatura e frequência referentes aos compósitos 80BZT/20FO sinterizados em (a) forno convencional, (b) micro-ondas e (c) *Spark Plasma Sintering*.

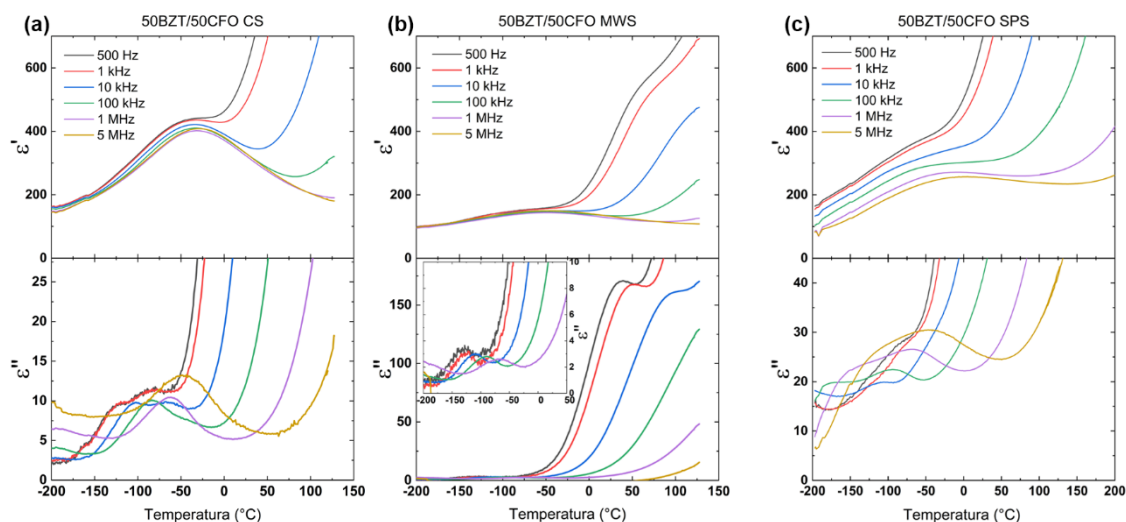


Figura 4.37 – Curvas de permissividade (real e imaginária) em função da temperatura e frequência referentes aos compósitos 50BZT/50FO sinterizados em (a) forno convencional, (b) micro-ondas e (c) *Spark Plasma Sintering*.

Também é possível observar duas pronunciadas anomalias na Figura 4.36, referente ao compósito 80BZT/20CFO. Essas anomalias podem ser consideradas picos extensivamente alargados, caracterizados por processos de relaxação difusa. As temperaturas das anomalias para os compósitos podem ser conferidas na Tabela 4.11, e suas existências também podem ser confirmadas pelo aparecimento de picos por volta dessas regiões nas curvas de ϵ'' .

Tabela 4.11 – Principais dados obtidos pelas curvas de permissividade real em função da temperatura nas frequências 1 kHz e 100 kHz.

Compósito		T_1 (1 kHz)	ϵ'_{1} (1 kHz)	T_1 (100 kHz)	ϵ'_{1} (100 kHz)	T_2 (1 kHz)	ϵ'_{2} (1 kHz)	T_2 (100 kHz)	ϵ'_{2} (100 kHz)
80BZT/ 20CFO	CS	-4 °C	1403	-4 °C	1340	57 °C	1380	55 °C	1130
	MWS	-29 °C	790	-24 °C	750	37 °C	780	X	X
	SPS	-20 °C	685	-11 °C	660	63 °C	700	170 °C	412
50BZT/ 50CFO	CS	-36 °C	440	-32 °C	413	X	X	X	X
	MWS	-57 °C	155	-50 °C	145	69 °C	512	X	X
	SPS	-35 °C	358	-17 °C	297	X	X	X	X

Vale ressaltar que para as amostras 50BZT/50CFO, não foi possível determinar os valores de T_2 (100 kHz) e ε'_2 (100 kHz) já que, possivelmente, este pico possui tendência de ser deslocado para maiores temperaturas e, para estas amostras, o equipamento utilizado para realizar as medidas dielétricas possuía a limitação de atingir a máxima temperatura igual 400 K.

Além disso, verifica-se que o valor da permissividade elétrica nessas regiões, para a composição 80BZT/20CFO, está diretamente atrelado ao tamanho médio de grão dos compósitos, onde as amostras sinterizadas em forno convencional apresentam maiores valores de $\varepsilon' \sim 1400$, já as amostras sinterizadas pelo método assistido por micro-ondas, possui valor cerca de 40% inferior comparado com CS, $\varepsilon' \sim 800$. A sinterização que propicia menor tamanho médio de grão, SPS, também proporciona amostras com menores valores de $\varepsilon' \sim 700$.

Tal efeito também foi constatado por Viana, D. S. F. (2016) em compósitos a base de chumbo com diferentes tamanhos médios de grãos [111]. Todavia, a amostra 80BZT/20CFO-SPS também apresenta elevada perda dielétrica comparativamente à amostra 80BZT/20CFO-MWS, podendo associar esse fato à maior concentração de contornos de grão e, também, vacâncias de oxigênio devido à técnica de sinterização por SPS.

Quando analisamos os compósitos 50BZT/50CFO (Figura 4.37), observamos uma grande redução nos valores de ε' . A anomalia com centro em $\sim 69^\circ\text{C}$ é apenas observada na curva referente ao compósito 50BZT/50CFO-MWS em baixas frequências, enquanto para 50BZT/50CFO-CS e SPS, a influência da condutividade passa a ser mais pronunciada, mascarando possíveis indícios relacionados à polarização nestes compósitos. Assim, por esta técnica de caracterização, também é constatado que a maior quantidade de concentração de CFO no compósito bifásico propicia maior condutividade e, com o aumento da temperatura, a observação de picos relacionados às anomalias dielétricas é inviabilizada.

As temperaturas de transformação de fase do material BaTiO_3 são extensivamente estudadas há décadas. Uma das principais razões para o interesse científico deste material é, justamente, o comportamento ferroelétrico

apresentado à temperatura ambiente. Esta importante propriedade está diretamente relacionada com a estrutura cristalina perovskita com simetria tetragonal. Todavia, acima de 130 °C (temperatura de Curie), o material apresenta transformação de fase, de tetragonal para cúbica, tornando-se paraelétrico. Outras temperaturas relacionadas ao polimorfismo do material são: 0 °C onde há transição de tetragonal para ortorrômbica, e -90 °C com transição para simetria romboédrica [129].

A adição de Zr^{4+} , formando a solução sólida $BaZr_yTi_{1-y}O_3$, proporciona a redução da temperatura de transição da fase ferroelétrica-paraelétrica. Moura, F. *et al* (2008), ao estudarem a sinterização convencional desta solução sólida, mostraram que a adição de 5% de Zr^{4+} promoveu a diminuição da temperatura de transição para 109 °C, 10% para 93 °C e 15% para 77 °C [130]. Efeito semelhante foi relatado por Sun, Z. *et al* (2014) para o sistema $BaZr_yTi_{1-y}O_3$ sinterizado pelo método não convencional assistido por micro-ondas, onde 5% de adição de Zr^{4+} reduziu a temperatura de Curie para 120 °C, 10% para 99 °C e acima de 25%, não há indícios de transição de fase acima da temperatura ambiente [31].

Além disso, outra característica constatada com a adição de Zr^{4+} acima de 20% é a mudança de comportamento ferroelétrico normal para relaxor, onde a transição de fase do material passa a ser difusa [112, 131]. Uma das justificativas para esta característica é que a presença do Zr^{4+} propicia regiões de desordem estrutural e química aleatoriamente espalhadas pela estrutura cristalina do $BaTiO_3$, reduzindo o ordenamento ferroelétrico de longo alcance [131, 132]. Demais fatores que são associados ao aumento da difusividade da transição de fase de materiais baseados em $BaTiO_3$ são relacionados a diminuição do tamanho médio de grão, principalmente abaixo de 1 μm [31, 133, 134].

Outro importante estudo sobre o comportamento dielétrico do $BaZr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$ (BZT) foi reportado por Ciomaga, C. *et al* (2011). Foi constatado que o BZT sinterizado convencionalmente a 1400 °C por 2h, com tamanho médio de grão $\sim 1\mu m$, apresentou uma enorme dispersão com a frequência, com deslocamento da temperatura de máxima permissividade para valores mais altos

à medida que a frequência aumenta ($T_m = 90\text{ °C}$ a 50 Hz, $\sim 136\text{ °C}$ a 1 kHz e $\sim 170\text{ °C}$ para maiores frequências), cuja causa foi relacionada à relaxação dielétrica induzida por defeitos por vacâncias de oxigênio. Os autores ainda afirmam que o resfriamento após sinterização do material propicia uma reoxidação não homogênea nos grãos, o que causa diferentes concentrações de vacâncias de oxigênio entre os grãos e os contornos de grãos do BZT policristalino [135].

Na literatura, são encontrados comportamentos distintos da permissividade em função da temperatura e frequência para compósitos bifásicos particulados. Ghosh, D. *et al* (2012) reportaram a sinterização do compósito $0,80\text{BaTiO}_3/0,20\text{CoFe}_2\text{O}_4$ por *Spark Plasma Sintering* (utilizando os parâmetros 100 °C/min , 850 °C , 5 min, 60 MPa), onde as curvas de permissividade em função da temperatura e frequência não apresentaram quaisquer tipos de anomalias associadas a transição de fase, sendo justificado pela incorporação de íons Fe^{3+} e Co^{2+} na estrutura perovskita, bem como formação de fases secundárias como $\text{BaTiFe}_2\text{O}_6$, $\text{BaFe}_4\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40-x}$ [86].

Já Singh, A. *et al* (2018), ao reportarem a sinterização pela técnica MARH (aquecimento radiante assistido por micro-ondas) do compósito bifásico $0,90\text{BaZr}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_3/0,10\text{NiFe}_2\text{O}_4$, não identificaram a presença de fases secundárias, porém a permissividade elétrica real aumentou significativamente em temperaturas acima de 200 °C até atingir um pico em, aproximadamente, 350 °C , tendo sido considerado como a temperatura de transição de fase associada a um aumento da deformação da rede cristalina do material [136].

Em contrapartida, Gupta, A. e Chatterjee, R. (2013) relataram a sinterização convencional dos compósitos bifásicos livres de chumbo $(x)\text{BaTiO}_3/(1-x)\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{1,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_4$ ($x = 0,50; 0,60; 0,70$) que apresentaram duas anomalias na curva de permissividade em função da temperatura e frequência. A primeira anomalia foi identificada entre 120 e 150 °C , como um pico alargado e com baixo valor de permissividade elétrica, foi relacionada a transição de fase, e sua presença foi mais notável em altas frequências e com maior concentração de fase ferroelétrica (70/30). Já a segunda anomalia,

identificada entre 400 e 450 °C, foi considerada referente à condução via *hopping* associada à ferrita [137].

Considerando compósitos bifásicos constituídos por $\text{BaZr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ e diferentes proporções de fase ferrimagnética, Jarupoom, P. *et al* (2018) relataram a sinterização convencional e propriedades dielétricas apresentadas pelo sistema $(1-x)\text{BaZr}_{0,07}\text{Ti}_{0,93}\text{O}_3/(x)\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (BZT/LSM) ($x = 0; 0,05; 0,10; 0,20$). Neste estudo, as temperaturas de transição de fase do material são afetadas significativamente com o acréscimo da fase magnética, sendo que para a fase isolada $\text{BaZr}_{0,07}\text{Ti}_{0,93}\text{O}_3$, são observadas duas anomalias na curva de permissividade real em função da temperatura: a 61 °C, considerada a transformação de fase ortorrômbica-tetragonal e em 95 °C a transformação de fase tetragonal-cúbica, enquanto a adição de apenas 5% de LSM, reduziu a temperatura de máxima permissividade para -21 °C. Os compósitos com 10% e 20% de LSM não apresentaram nenhuma anomalia em suas curvas. Este comportamento foi justificado pela não formação da fase LSM, sendo sugerido a formação de uma solução sólida entre as duas fases [106].

Dessa forma, a partir da análise das Figuras 4.36 e 4.37, e da investigação de resultados na literatura, pode-se dizer que os materiais de estudo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ com $x = 0,20$ e $0,50$ (CS, MWS e SPS) não apresentaram picos bem definidos relacionados à transição de fase ferroelétrica-paraelétrica assim como um material ferroelétrico normal. Assim, a presença de picos alargados abaixo da temperatura ambiente e por volta de 60°C presentes nas amostras apresentadas possivelmente está relacionada à coexistência das simetrias cúbica e tetragonal da estrutura perovskita da fase BZT, como constatado nas análises de difração de raios X descritas anteriormente.

Somam-se a esses fatores outras características das amostras que inviabilizam a determinação precisa das temperaturas de transição de fase ferroelétrica por esta técnica de caracterização, como tamanho médio de grão abaixo de 1 μm , sendo responsável pela diminuição da intensidade e alargamento dos picos da permissividade real; existência de vacâncias de oxigênio na estrutura perovskita promovidos durante resfriamento após

sinterização, promovendo mudança no estado de oxidação dos íons $\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{3+}$ e, conseqüentemente, certo nível de condutividade nos grãos de BZT assim como aumento da temperatura dos picos de transição de fase com influência da frequência; além disso, maior grau de vacâncias de oxigênio pode ser promovido pela sinterização não convencional por SPS, onde o posterior tratamento térmico realizado para proporcionar reoxidação nas amostras, pode não ter sido suficiente para reparar este defeito; por fim, e intimamente relacionado a classe de compósitos bifásicos, a maior concentração de fase CFO diminui a intensidade dos picos referentes à transição de fase ferroelétrica apresentados pelos compósitos BZT/CFO, bem como a maior condutividade apresentada por este material pode mascarar a identificação de anomalias dielétricas, assim como a temperatura de transição de fase, ainda mais com o aumento do grau de percolação da fase CFO.

Considerando todas as variáveis supracitadas, para estudos posteriores, sugere-se a obtenção das curvas do módulo dielétrico complexo que podem auxiliar na determinação dos tipos de relaxação dielétrica que ocorrem nos compósitos bifásicos magnetoelétricos com tamanhos médios de grãos reduzidos. Também podem ser exploradas outras técnicas de caracterização, como a obtenção dos padrões de difração de elétrons em diferentes temperaturas (microscopia eletrônica de transmissão com aparato experimental com aquecimento *in situ*) para identificar a coexistência dos diferentes tipos de simetria da estrutura perovskita que promovem o comportamento ferroelétrico abaixo da temperatura de Curie e, juntamente, a realização da análise térmica por DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) para auxiliar a determinação das temperaturas de mudança da estrutura cristalina.

4.5.2 Histerese ferroelétrica

No contexto da crescente demanda por materiais ferroelétricos ecologicamente corretos, a investigação das propriedades ferroelétricas de compósitos magnetoelétricos livres de chumbo com diferentes microestruturas é de suma relevância. Esta seção apresenta a investigação sobre a obtenção e análise de curvas de histerese ferroelétrica dos compósitos particulados (1-

x)BaZr_{0,08}Ti_{0,92}O₃/(x)CoFe₂O₄ ($0,00 \leq x \leq 0,50$), com ênfases na influência da concentração de fase ferrimagnética CFO e no impacto dos diferentes tamanhos de grãos obtidos pelas técnicas de sinterização convencional, assistida por micro-ondas e *Spark Plasma Sintering*.

Na Figura 4.38 estão apresentadas as curvas de polarização elétrica em função do campo elétrico aplicado igual a 30 kV/cm, à temperatura ambiente e frequência de 10 Hz. Este valor de campo elétrico foi escolhido para analisar a influência da concentração de CFO dos compósitos quanto ao comportamento ferroelétrico devido ao caráter condutivo apresentado pelas composições 50BZT/50CFO e 60BZT/40CFO.

Para todas as composições estudadas, foi possível realizar a caracterização sem ocorrência de quebra dielétrica, o que indica a alta densificação e níveis de condutividade que não causam danos às amostras. Os principais dados relacionados à polarização máxima alcançada, remanente e campo coercivo, quando aplicado campo elétrico igual a 30 kV/cm, estão dispostos na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Valores referentes à polarização máxima alcançada ($P_{MÁX}$ – $\mu\text{C}/\text{cm}^2$), polarização remanente (P_r – $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) e campo coercivo (E_c – kV/cm) com aplicação de campo elétrico igual a 30 kV/cm e frequência de 10 Hz.

Compósito	Convencional			Micro-ondas			<i>Spark Plasma Sintering</i>		
	$P_{MÁX}$	P_r	E_c	$P_{MÁX}$	P_r	E_c	$P_{MÁX}$	P_r	E_c
50BZT/50CFO	5,25	7,01	20,14	2,12	1,71	16,87	4,94	5,68	19,42
60BZT/40CFO	4,81	4,10	16,65	2,41	1,47	14,10	3,52	1,58	11,11
70BZT/30CFO	5,17	1,87	8,97	2,41	0,81	8,99	1,29	0,45	9,18
80BZT/20CFO	4,64	0,76	4,03	2,44	0,45	5,22	2,50	0,25	3,07
90BZT/10CFO	2,86	0,11	1,23	1,96	0,07	1,03	2,79	0,42	4,08
BZT	-	-	-	-	-	-	2,02	0,25	3,44

A influência da concentração de fase ferrita é perceptível de modo mais evidente ao analisar os valores de polarização remanente (P_r) e campo coercivo (E_c), onde com o aumento da porcentagem de CFO presente no compósito bifásico, maiores são os valores de P_r e E_c . Isso ocorre porque os grãos da fase ferrimagnética distribuídos pela estrutura do compósito contribuem para a

resistência à inversão da polarização do material como um todo, resultando em aumento dos valores de E_C .

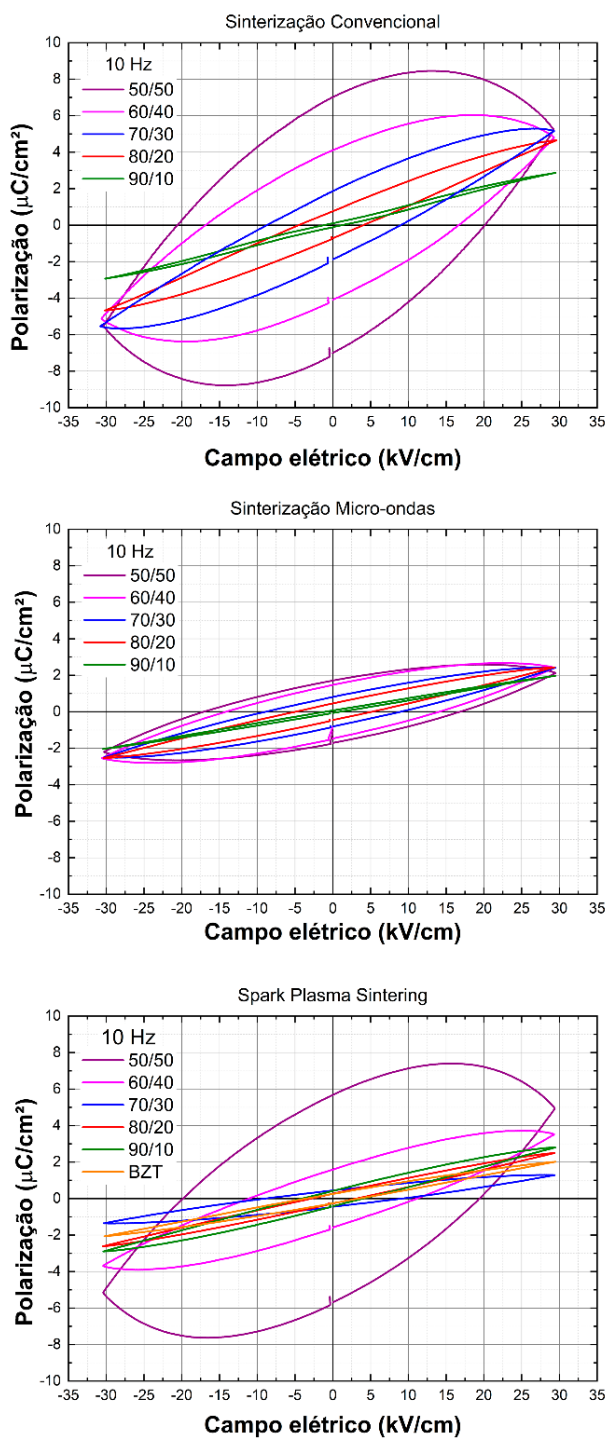


Figura 4.38 – Curvas de polarização elétrica em função do campo elétrico, à temperatura ambiente e frequência igual a 10 Hz, para os compósitos bifásicos $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$ sinterizados em forno convencional, assistido por micro-ondas e *spark plasma sintering*.

Ainda, não é possível constatar, para nenhuma das composições, a saturação na curva de histerese ferroelétrica. Verifica-se muito nitidamente que conforme há acréscimo na porcentagem de fase CFO, principalmente para as composições 50BZT/50CFO e 60BZT/40CFO, há significativo aumento da contribuição de condutividade para os três tipos de sinterização estudados, em especial para a sinterização convencional e por SPS. Isso pode estar diretamente relacionado à níveis indesejados de percolação da fase ferrimagnética. Apesar de indesejável, este comportamento relacionado à condução em compósitos magnetoelétricos com elevada concentração de fase ferrimagnética é bastante comum e reportado para diversas composições.

Jarupoom, P. *et al* (2018) observaram histereses com alto comportamento condutivo ao estudarem o sistema bifásico livre de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,07}\text{Ti}_{0,93}\text{O}_3/(x)\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ com porcentagens de fase ferrimagnética superiores à 10% [106]. Reddy, M. V. *et al* (2016) também visualizaram o alargamento da curva de histerese de compósitos baseados em titanato de bário, $(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4/(1-x)[(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3]$, conforme acréscimo na porcentagem de CFO, que variou de 30 a 50%, apontando como causa deste comportamento o aumento da corrente de fuga no material devido aos grãos de ferrita em maior quantidade na estrutura do compósito [138].

Outra característica importante que diferencia as amostras obtidas pelos diferentes métodos de sinterização está associada aos tamanhos médios de grão. À medida que há decréscimo do tamanho médio de grão, há também diminuição dos valores de polarização elétrica. E, também, ressalta-se que, para a amostra 50BZT/50CFO-SPS, há um elevado comportamento condutivo, que pode estar associado ao maior nível de vacâncias de oxigênio promovidos pelo método de sinterização. Este comportamento não é tão pronunciado para as amostras sinterizadas por micro-ondas, onde pode-se determinar, pela análise das imagens obtidas em MEV, que há maior distribuição dos grãos de ferrita, menor nível de percolação e tamanhos médios de grãos com valores intermediários aos das amostras sinterizadas em forno convencional e SPS.

Além disso, também foram obtidas as curvas de polarização em função do campo elétrico aplicado com diferentes frequências, onde são destacadas

neste texto as composições 50BZT/50CFO e 80BZT/20CFO nas Figuras 4.39 e 40, respectivamente, e os gráficos para as demais composições podem ser visualizados na seção Apêndice A 4.

É verificado que conforme aumenta-se a frequência do campo elétrico aplicado nas amostras, os valores de polarização máxima, polarização remanente e campo coercivo diminuem. Para os compósitos 50BZT/50CFO-CS, -MWS e -SPS, cujas curvas de polarização estão disponíveis na Figura 4.39, verifica-se que a maior diferença está entre a frequência mais baixa utilizada (10 Hz) e a frequência intermediária (50 Hz), já que os valores de polarização remanente e campo elétrico coercivo obtidos quando utilizadas frequências 50 e 100 Hz são bastante similares.

Uma possível explicação para este comportamento é que quando a frequência aumenta, o tempo disponível para a reorientação dos domínios é reduzido. Isso significa que os domínios ferroelétricos possuem menos tempo para superar as barreiras energéticas e mudar de orientação. Como resultado, os valores de campo coercivo e polarização remanente podem parecer mais baixos, pois os domínios não têm tempo suficiente para completa reorganização.

Comportamento semelhante também é visualizado para os compósitos 80BZT/20CFO, evidenciados na Figura 4.40. Com o aumento da frequência, há diminuição dos valores de $P_{m\acute{a}x}$, P_r e E_c nas curvas de histerese $P \times E$. Para estes compósitos, foi possível obter curvas de histerese com frequências de campo elétrico tão elevadas quanto 300 Hz, que proporcionaram um estreitamento significativo da histerese. Este comportamento também foi verificado para o material CaTiO_3 por Tong, B. Y. *et al* (2018), que justificam que em frequências mais baixas, tal qual 1 Hz, a influência da corrente de fuga se torna mais significativa comparativamente à 100 Hz, fazendo com que a curva de histerese tenha formato mais alargado, com maiores valores de P_r e E_c devido à condutividade [139].

Para comparação entre os métodos de sinterização, também foram obtidas as curvas de polarização em função do campo elétrico aplicado com frequência igual a 50 Hz após ciclo de envelhecimento por 10 minutos, que estão disponíveis na Figura 4.41.

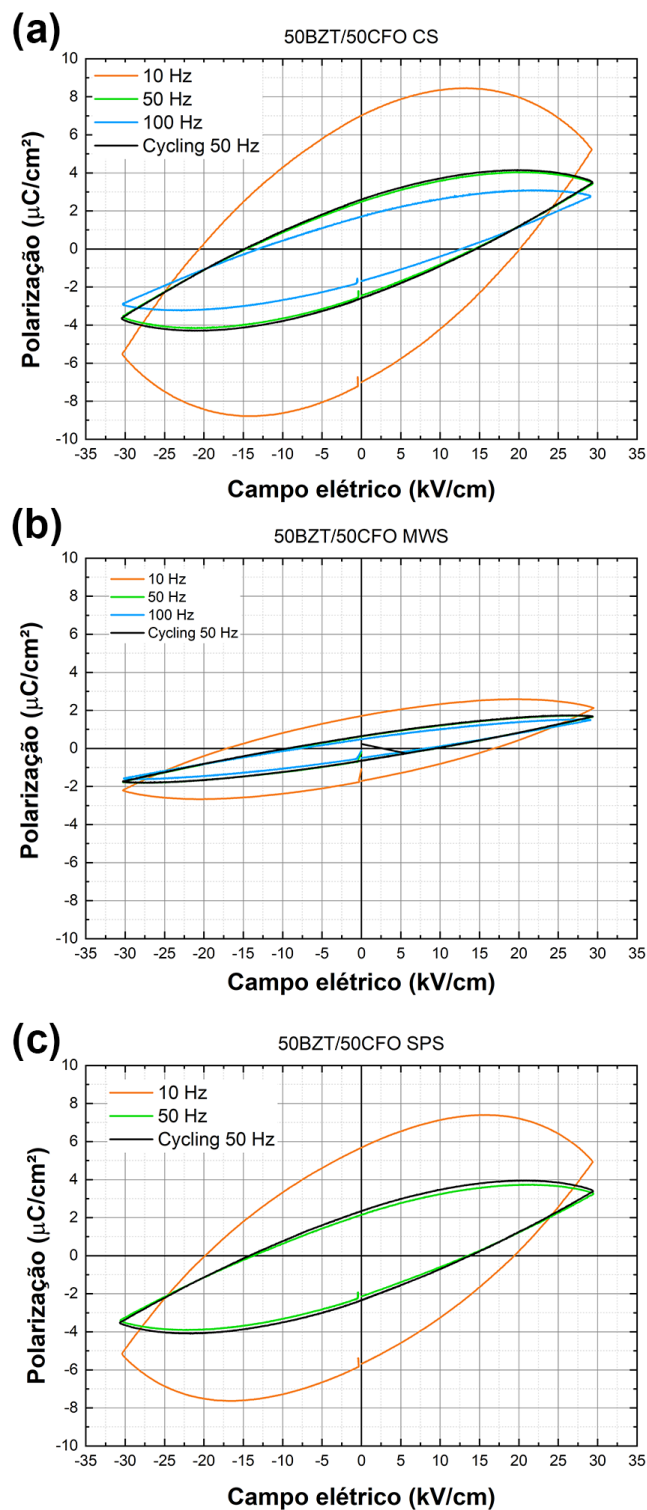


Figura 4.39 – Curvas de polarização em função do campo elétrico (curvas P x E), em diferentes frequências, para os compósitos 50BZT/50CFO sinterizados pelos três métodos (a) CS, (b) MWS e (c) SPS.

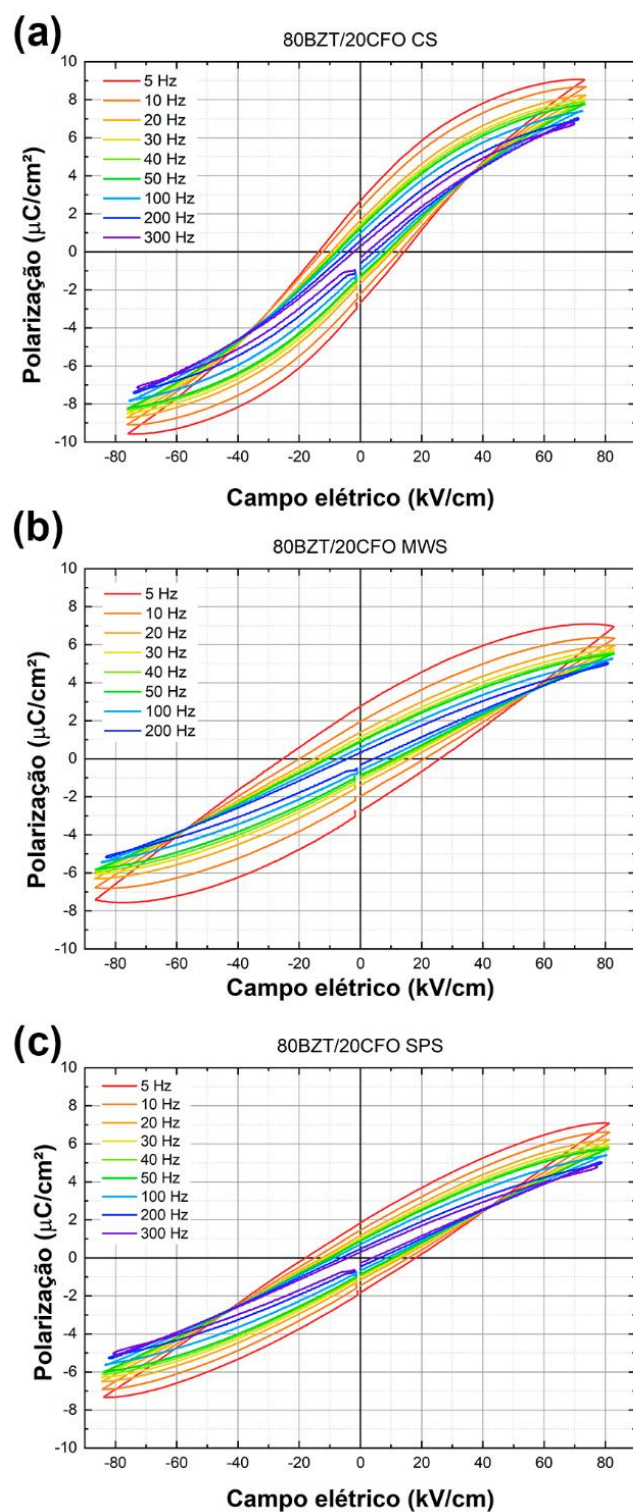


Figura 4.40 – Curvas de polarização em função do campo elétrico (curvas P x E), em diferentes frequências, para os compósitos 80BZT/20CFO sinterizados pelos três métodos (a) CS, (b) MWS e (c) SPS.

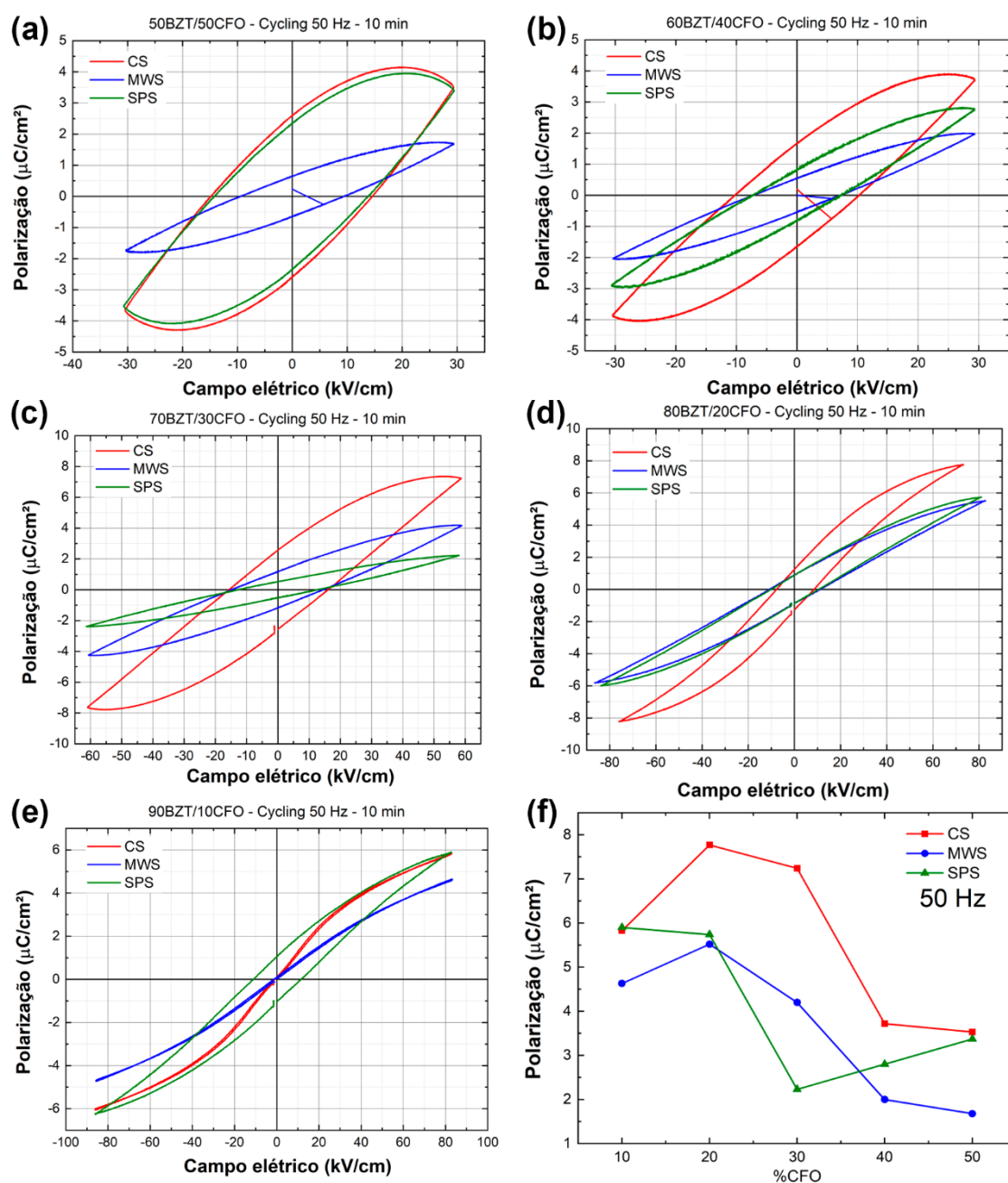


Figura 4.41 – Histereses ferroelétricas obtidas após ciclo de 10 minutos e frequência igual a 50 Hz para os compósitos $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$ ($0,10 \leq x \leq 0,90$) sinterizados convencionalmente (CS), assistido por micro-ondas (MWS) e por *Spark Plasma Sintering* (SPS).

O primeiro ponto a ser destacado é que para todos os compósitos, independentemente da sinterização utilizada, a curva de histerese se manteve idêntica a 50 Hz e, nesta mesma frequência, após 10 minutos de aplicação de

campo elétrico externo. Já em consideração ao tipo de sinterização utilizada, verifica-se que todos os compósitos sinterizados convencionalmente apresentaram maiores valores de polarização máxima, sendo justificado pelo maior tamanho médio de grão da fase BZT proporcionado pelo aquecimento convencional, como visto anteriormente pelas micrografias, comparado aos compósitos obtidos pelas sinterizações não convencionais MWS e SPS.

Além disso, também é observada a tendência de obtenção de menores valores de polarização máxima alcançados pelos compósitos $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$ ($0,10 \leq x \leq 0,90$) obtidos através da sinterização assistida por micro-ondas, como comparado através da Figura 4.41 (f). Possivelmente, isto ocorre devido à união de alguns fatores listados a seguir: tamanhos médios de grãos da fase BZT inferiores a 500 nm; ainda, comparativamente aos compósitos obtidos por sinterização convencional e SPS, as densidades relativas apresentadas pelos compósitos sinterizados com aquecimento por micro-ondas foram ligeiramente inferiores; e, também, menor grau de corrente de fuga devido à maior dispersão da fase CFO na matriz ferroelétrica de BZT.

Outra característica muito interessante observada diz respeito ao comportamento da histerese ferroelétrica dos compósitos 90BZT/10CFO-CS e 90BZT/10CFO-MWS. Com uma histerese de formato fino, estreito e alongado, mostram uma tendência de constrição da curva em $E = 0$ kV/cm, fazendo com que as histereses apresentadas por esses compósitos se assemelhem às dos materiais ferroelétricos relaxores [140]. A histerese com formato “*slim*” é decorrente da menor dissipação de energia durante o processo de orientação dos domínios ferroelétricos, característica extremamente importante para o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia [140, 141].

Como descrito por Veerapandiyan, V. *et al* (2020), alguns dos fatores que contribuem para um estreitamento da curva de histerese de materiais ferroelétricos podem ser: diminuição de tamanho de grão promovendo estabilização das paredes de domínios ferroelétricos nos contornos de grãos; presença de fases secundárias; substituição química de elementos proporcionando a interrupção do ordenamento ferroelétrico de longo alcance;

geração de defeitos, tais quais vacâncias de oxigênio, que podem restringir o movimento de paredes de domínios ferroelétricos (“efeito *pinning*”) [140].

Deste modo, pode-se inferir que para os compósitos bifásicos livres de chumbo 90BZT/10CFO-CS e 90BZT/10CFO-MWS esse efeito possivelmente é decorrente do tamanho de grão reduzido relacionado à fase BZT, além da concentração de ferrita, como visto a partir das micrografias de MEV encontram-se dispersas nos contornos de grãos nanométricos, servindo como barreiras adicionais ao movimento de paredes de domínio ferroelétrico. E, também, não podemos deixar de citar que para esta composição, possivelmente houve decomposição da fase CFO, havendo apenas picos relacionados à hematita nos difratogramas; assim, ainda é possível que possa ter ocorrido certo nível de dopagem da fase BZT por íons Co^{2+} e Fe^{3+} , que, mesmo em porcentagens menores do que 1%, pode propiciar o comportamento ferroelétrico relaxor como já identificado por outros autores [142–144].

De maneira resumida, pode-se dizer que todos os compósitos particulados bifásicos $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,10 \leq x \leq 0,50$) sinterizados pelos métodos convencional, assistido por micro-ondas e *Spark Plasma Sintering*, apresentaram comportamento ferroelétrico. A presença da fase CFO impacta diretamente no comportamento da polarização do material, sendo que, conforme aumenta-se a concentração de CFO, consequentemente aumenta-se a corrente de fuga (ou condutividade) dos compósitos, promovendo um alargamento da curva de histerese. O tamanho médio de grão da fase BZT também impacta diretamente nos valores de polarização máxima alcançada pelos compósitos bifásicos livres de chumbo, sendo que tamanhos médios de grão com aproximadamente $1,0 \mu\text{m}$, proporcionaram maiores valores de $P_{\text{máx}}$.

O compósito de proporções entre as fases constituintes igual a 80BZT/20CFO, independentemente do método de sinterização utilizada, foi aquele que apresentou maiores valores de polarização máxima alcançada. Isto pode estar atrelado tanto ao fato de que esses compósitos foram os que alcançaram maior densificação quanto ao fato da elevada distribuição e dispersão da fase CFO na matriz ferroelétrica alcançada pelos três métodos de sinterização, inibindo percolação e mudança da conectividade 0-3, bem como

diminuindo a existência de corrente de fuga conforme se aplica um campo elétrico externo às amostras.

Com o propósito de finalizar esta seção com uma comparação prática e visual entre os valores de polarização máxima/saturação ($P_{\text{máx}}$), polarização remanente (P_r), campo coercivo (E_c), frequência da medida (f) e tamanho médio de grão da fase ferroelétrica (Grão_{Ferroel}), as Tabelas 4.13-15 apresentam os dados obtidos neste trabalho de doutorado e, também, de alguns trabalhos relevantes da literatura relacionados a compósitos bifásicos baseados em titanato de bário (BTO).

Tabela 4.13 – Comparação entre os valores de $P_{\text{máx}}$, P_r , E_c , f , Grão_{Ferroel} obtidos nesta tese para os compósitos $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,10 \leq x \leq 0,50$) e trabalhos encontrados na literatura sinterizados convencionalmente.

Composição	$P_{\text{máx/S}}$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	f (Hz)	Grão _{Ferroel}	Ref.
50BZT/50CFO	5,25	7,01	20,14	10	880 nm	Este trabalho
60BZT/40CFO	5,12	4,10	16,65	10	NC	
70BZT/30CFO	10,08	5,08	23,10	10	NC	
80BZT/20CFO	8,68	2,25	12,62	10	605 nm	
90BZT/10CFO	5,93	0,31	3,16	10	NC	
$\text{BaZr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$	12,0	5,05	2,20	NC	63,73 μm	[115]
$\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$	6,5	3,3	2,1	1	6,6 μm	[145, 146]
$97\text{Ba}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{TiO}_3/03(\text{CoYb}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4)$	3,29	1,52	13,25	NC	1,33 μm	[147]
$92(\text{BaZr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3)/08(\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3)$	1,5	0,06	0,71	NC	620 nm	[115]
$90(\text{BaZr}_{0,07}\text{Ti}_{0,93}\text{O}_3)/10(\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3)$	5	12,7	16,4	1	5 μm	[106]
85BCZT/15CFO ¹	2,75	0,9	5,0	100	NC	[148]
80BTO/20($\text{Mg}_{0,48}\text{Cu}_{0,12}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$)	2,2	0,75	0,89	NC	156 nm	[149]
80BTO/20CFO	4,0*	1,0*	7,0*	250	70-100 nm	[150]
$75(\text{BaZr}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_3)/25\text{CFO}$	0,32	0,15	6,0	NC	NC	[112]
$70(\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3)/30\text{CFO}$	5,69	4,72	24,16	20	334 nm	[151]
$60[(\text{BaZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{TiO}_3)]/40\text{CFO}$	3,5*	0,50*	5,0*	NC	340 nm	[127]
$60[(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3)]/40\text{CFO}$	0,025	0,01	12,0	1	NC (micro)	[138]
55BTO/45CFO	0,9	0,65	10,05	NC	1,1 μm	[152]
55BTO/45(NiFe_2O_4)	0,74	0,66	10,12	NC	530 nm	[153]
$50[(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3)]/50\text{CFO}$	0,020	0,017	17,0	1	NC (micro)	[138]

¹ $0,85[0,5\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3 - 0,5(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{TiO}_3)]/0,15(\text{CoFe}_2\text{O}_4)$

* Aproximação

Tabela 4.14 – Comparação entre os valores de $P_{\text{máx}}$, P_r , E_c , f , $\text{Grão}_{\text{Ferroel}}$ obtidos nesta tese para os compósitos $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,10 \leq x \leq 0,50$) e trabalhos encontrados na literatura sinterizados por micro-ondas.

Composição	$P_{\text{máx}}/S$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	f (Hz)	$\text{Grão}_{\text{Ferroel}}$	Ref.
50BZT/50CFO	2,12	1,71	16,87	10	310 nm	Este trabalho
60BZT/40CFO	4,06	3,5	29,22	10	NC	
70BZT/30CFO	4,99	2,75	26,4	10	NC	
80BZT/20CFO	6,78	1,96	21,05	10	346 nm	
90BZT/10CFO	4,63	0,23	2,95	10	NC	
$\text{BaZr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$	18	11,84	6	NC	6 μm	[31]
$\text{BaZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$	4,0	1,11	2,8	500	15 μm	[32]
$90(\text{BaZr}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_3)/10(\text{NiFe}_2\text{O}_4)$	3,8	0,4	1,5	10	NC (micro)	[136]
$90(\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Zr}_{0,04}\text{Ti}_{0,96}\text{O}_3)/10(\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4)$	17	7	6	NC	1,46 μm	[14]
$90[(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3]/10(\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4)$	6,67	1,29	6,24	NC	300 nm	[40]
$80(\text{BaTiO}_3)/20(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19})$	4,2*	0,3*	0,5*	20	NC	[154]
$80(\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3)/20(\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4)$	3,17	2,25*	12,5*	NC	1,97 μm	[155]
$50(\text{BaTiO}_3)/50(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})$	3,9*	4,3*	12,5*	NC	400-600 nm	[156]

* Aproximação

Tabela 4.15 – Comparação entre os valores de $P_{\text{máx}}$, P_r , E_c , f , $\text{Grão}_{\text{Ferroel}}$ obtidos nesta tese para os compósitos $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,00 \leq x \leq 0,50$) e trabalhos relevantes encontrados na literatura sinterizados por *Spark Plasma Sintering*.

Composição	$P_{\text{máx}}/S$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	f (Hz)	$\text{Grão}_{\text{Ferroel}}$	Ref.
50BZT/50CFO	4,94	5,68	19,42	10	136 nm	Este trabalho
60BZT/40CFO	3,52	1,58	11,1	10	270 nm	
70BZT/30CFO	2,71	1,36	24,86	10	195 nm	
80BZT/20CFO	6,61	1,45	15,77	10	329 nm	
90BZT/10CFO	6,90	1,49	12,8	10	380 nm	
BZT	4,43	0,57	7,3	10	170 nm	[157]
$\text{BaZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$	6*	2,3*	4*	0,1	520 nm	
$\text{BaZr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_3$	8,5	1,1*	12*	NC	1,5 μm	
50BTO/50CFO	5*	6,5*	10*	100	650 nm	

* Aproximação

Portanto, é possível notar que há grande interesse científico e acadêmico em relação ao desenvolvimento de compósitos bifásicos magnetoelétricos livres de chumbo baseados em titanato de bário com conectividade 0-3, ou também denominado como compósito particulado. Contudo, ainda são escassos os resultados, na literatura, que apresentam o

comportamento ferroelétrico destes materiais através de suas histereses ferroelétricas, ainda mais ao se considerar a composição exata utilizada nesta tese, $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,00 \leq x \leq 0,50$), somada à característica alcançada neste trabalho referente à retenção do tamanho médio de grão da fase BZT, mesmo quando utilizada a sinterização convencional.

Também é demonstrado, com clareza pelas Tabelas 4.13-15, que ao se considerar a consolidação destes compósitos por métodos de sinterização não convencionais, tais informações são escassas ou mesmo inexistentes, o que evidencia o caráter inédito desta tese, bem como pode-se extrapolar para a potencialidade das sinterizações não convencionais, assistida por micro-ondas e SPS, para obtenção de compósitos magnetoelétricos livres de chumbo nanoparticulados com propriedades ferroelétricas que podem ser equiparadas com aqueles de tamanho médio de grão micrométricos, já com certa consolidação teórica na literatura.

4.5.4 Histerese magnética

Nesta seção, será abordada uma propriedade fundamental no contexto das propriedades apresentadas por materiais compósitos magnetoelétricos, que está intrinsecamente ligada ao ordenamento ferroico relacionado ao magnetismo. O estudo da histerese magnética apresentada por compósitos magnetoelétricos é de extrema importância, uma vez que está intimamente relacionada com a concentração de ferrita constituinte do compósito e, sobretudo, é desejado avaliar a influência das diferenças de nano e microestrutura obtidas pelos três diferentes métodos de sinterização usados nesta tese.

As curvas de histerese dos compósitos bifásicos estão apresentadas nas Figuras 4.42-44, referentes às sinterizações convencional, assistida por micro-ondas e *Spark Plasma Sintering*, respectivamente, e a Figura 4.45 é referente à curva de magnetização da fase isolada CFO sinterizada por SPS. O *inset*, presente em cada gráfico, é a representação aumentada da sua região de baixo campo magnético aplicado, para melhor visualização dos valores de campo coercivo característico de cada compósito. Os valores de magnetização máxima

(de saturação - M_s), magnetização remanente (M_r) e campo magnético coercivo (H_c) para cada compósito e fase isolada CFO estão dispostos na Tabela 4.16.

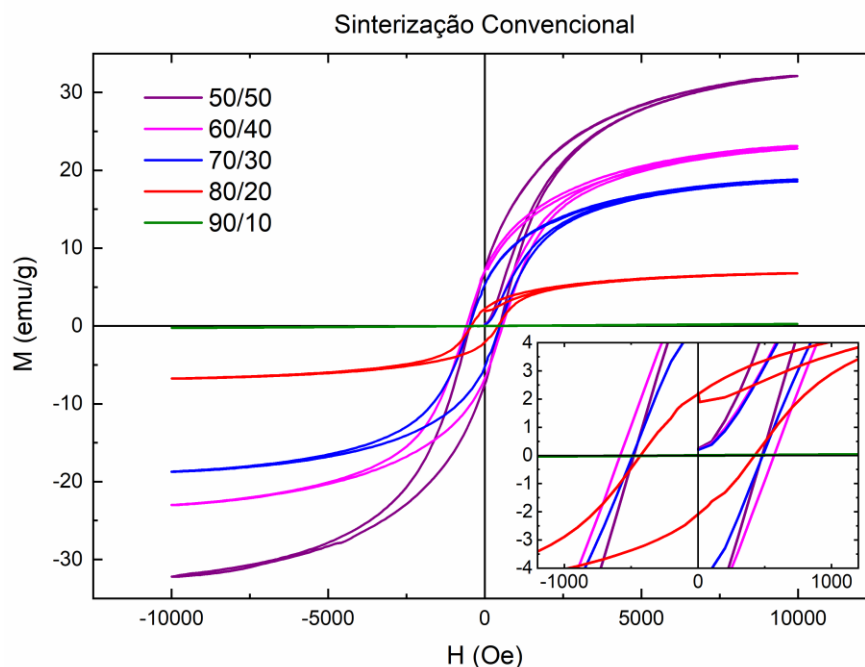


Figura 4.42 – Curvas de histerese, obtidas à temperatura ambiente, dos compósitos multiferroicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $(0,10 \leq x \leq 0,50)$, sinterizados convencionalmente.

Como esperado, é nítida a variação de comportamento das curvas de magnetização conforme diminui-se a concentração de ferrita constituinte do compósito, independentemente do método de sinterização usado. Uma vez que o material $\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3$ é um diamagnético, o comportamento associado à magnetização nos compósitos bifásicos magnetoeletrônicos é, predominantemente, decorrente da resposta da fase ferrimagnética que constitui o sistema bifásico, que no caso deste trabalho, é a ferrita de cobalto (CFO).

Verifica-se que os compósitos $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $(0,20 \leq x \leq 0,50)$ apresentaram curvas de histerese conforme campo magnético externo de até 10 kOe foi aplicado. Isto indica que estes compósitos bifásicos livres de chumbo sinterizados pelos métodos convencional, assistido por micro-ondas e por *Spark plasma Sintering*, apresentam ordenamento ferroico magnético além do ordenamento ferroico elétrico, que foi apresentado na seção anterior.

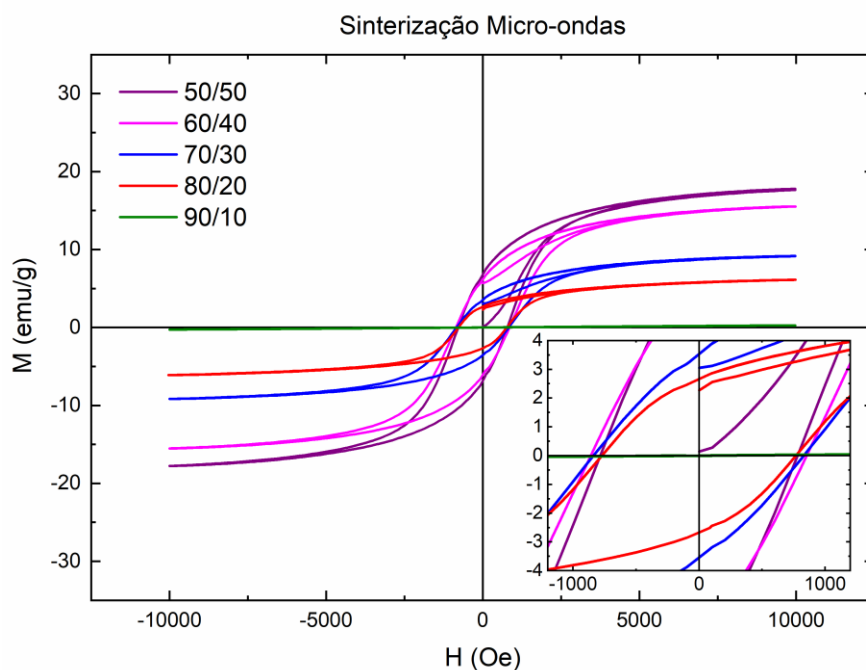


Figura 4.43 – Curvas de histerese, obtidas à temperatura ambiente, dos compósitos multiferroicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $(0,10 \leq x \leq 0,50)$, sinterizados em forno micro-ondas.

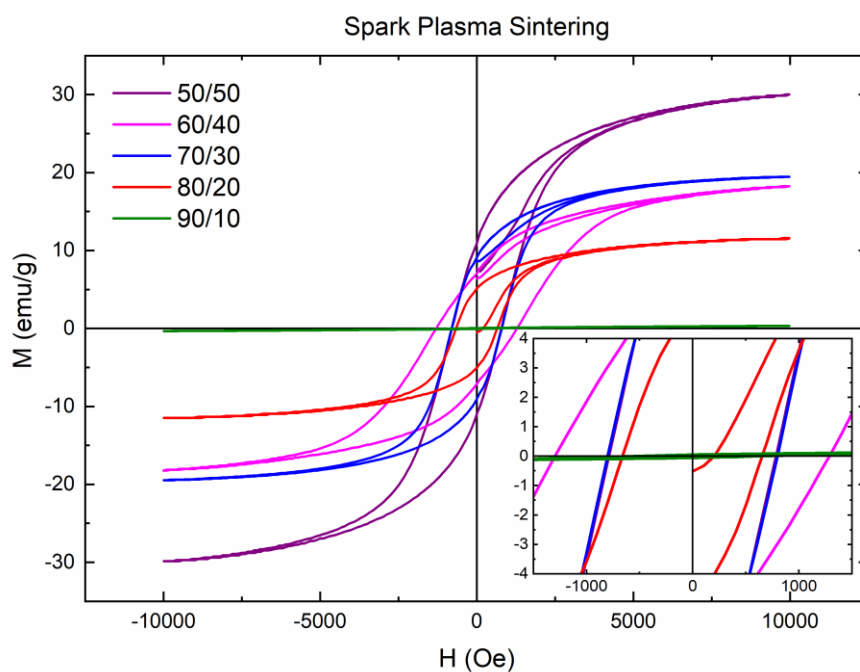


Figura 4.44 – Curvas de histerese, obtidas à temperatura ambiente, dos compósitos multiferroicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $(0,10 \leq x \leq 0,50)$, sinterizados por SPS.

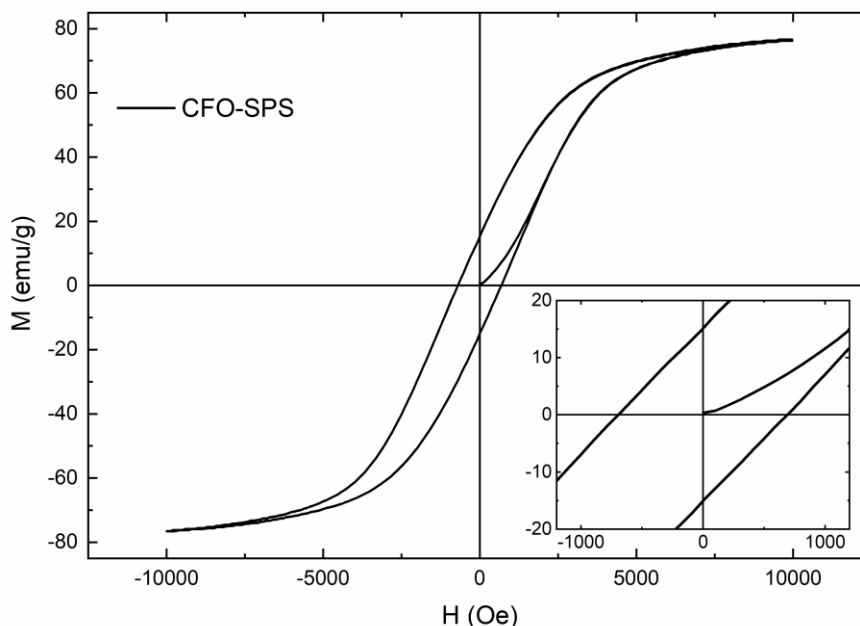


Figura 4.45 – Curva de magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H) para a fase isolada CFO sinterizada por *Spark Plasma Sintering* (SPS).

Ainda, verifica-se que em cada tipo de sinterização utilizada, todos os compósitos $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $(0,20 \leq x \leq 0,50)$, apresentam curvas de histerese com formatos muito similares e com valores de campo coercivo bastante próximos. A variação que ocorre de modo significativo é relacionada às magnetizações de saturação e remanente, que são dependentes da concentração de CFO presente em cada compósito.

Tabela 4.16 – Valores referentes à magnetização de saturação (M_s – emu/g), magnetização remanente (M_r – emu/g) e campo coercivo (H_c – Oe) com aplicação de campo magnético igual a 10 000 Oe.

Compósito	Convencional			Micro-ondas			<i>Spark Plasma Sintering</i>		
	M_s	M_r	H_c	M_s	M_r	H_c	M_s	M_r	H_c
50BZT/50CFO	32,1	7,0	478	17,8	6,8	778	30,0	11,2	787
60BZT/40CFO	22,8	7,0	579	15,5	6,1	857	18,2	7,2	1288
70BZT/30CFO	18,8	5,3	487	9,2	3,6	835	19,5	9,2	798
80BZT/20CFO	6,8	2,2	429	6,1	2,7	769	11,6	5,1	656
90BZT/10CFO	-	-	-	-	-	-	0,34	0,05	581
CFO	-	-	-	-	-	-	76,3	15,3	698

Entretanto, há uma diferença substancial ao compararmos as propriedades apresentadas em decorrência de cada tipo de sinterização. Em suma, os compósitos sinterizados pelo método assistido por micro-ondas apresentaram os menores valores de magnetização máxima, comportamento muito similar às curvas de histerese ferroelétrica discutidas anteriormente. Comparativamente aos compósitos sinterizados convencionalmente, é constatado que a magnetização máxima (M_s) do compósito 50BZT/50CFO-MWS é cerca de 45% inferior ao análogo sinterizado convencionalmente; já o compósito 60BZT/40CFO-MWS cerca de 32%; para o compósito 70BZT/30CFO-MWS há a maior diferença que atinge 51%; e, para o compósito 80BZT/10CFO-MWS tem-se a menor diferença, com apenas 10%.

Ao comparar, também, os valores de magnetização remanente (M_r), observa-se valores inferiores que variam de 3%, 13% e 32%, respectivamente aos compósitos 50BZT/50CFO-MWS, 60BZT/40CFO-MWS e 70BZT/30CFO-MWS. Já para o compósito 80BZT/20CFO-MWS, vê-se um aumento em 23% no valor de M_r comparativamente ao seu análogo sinterizado convencionalmente. E quanto ao campo coercivo (H_c), os compósitos sinterizados por micro-ondas apresentam valores superiores aos seus semelhantes sinterizados convencionalmente.

Uma hipótese que pode ser levantada para explicar essa diminuição dos valores de magnetização para os compósitos sinterizados em forno micro-ondas é relacionada a geração de *microstrain* nos grãos de ferrita devido à diminuição do tamanho médio de grão em conjunto com a dispersão dos grãos de ferrita na matriz de BZT, onde a maior concentração de contornos de grão e o maior contato entre grãos de BZT e CFO, podem estar alterando o comportamento de magnetização desses materiais [158], já que não foram identificados picos de fases espúrias nos difratogramas para os compósitos 50BZT/50CFO-MWS, 60BZT/40CFO-MWS e 70BZT/30CFO-MWS, além de que, pela análise realizada por micrografias de MEV, nota-se maior dispersão da fase CFO para compósitos sinterizados por micro-ondas e, também, estes compósitos apresentaram

menores valores de densidades comparados com as técnicas de sinterização CS e SPS.

Como escrito por Viana, D. S. F. (2016), os valores de magnetização remanente e campo coercivo apresentado por materiais ferrimagnéticos são totalmente dependentes de fatores como tamanho médio de grão e sua morfologia, estado de oxidação dos cátions ferro e cobalto, presença de impurezas e de fases não magnéticas [111, 156], como BZT.

Portanto, explica-se que os valores de campo coercivo são menores para os compósitos sinterizados em forno convencional devido ao tamanho médio de grão da fase CFO ser substancialmente maior para tais compósitos. Isso implica em mais domínios magnéticos em grãos grandes, o que possibilita menor gasto energético para orientação das paredes de domínios, de modo que o campo magnético aplicado necessário para inverter a magnetização é menor [156]. É por isso, também, que os valores de H_c para os compósitos MWS e SPS são próximos, já que os tamanhos médios de grãos de fase CFO apresentados pelos compósitos sinterizados por esses métodos não convencionais são relativamente mais próximos em relação aos compósitos sinterizados em forno convencional.

Já a partir da análise da Figura 4.45, verifica-se que o comportamento magnético da fase CFO pura sinterizada por SPS, no que diz respeito à magnetização de saturação ($M_s = 76,3$ emu/g), remanente ($M_r = 15,3$ emu/g) e campo coercivo ($H_c = 698$ Oe), é perfeitamente condizente com os resultados reportados na literatura, principalmente ao se considerar tamanhos médios de grãos abaixo de 200 nm, como os apresentados nesta tese.

Bharadwaj, S. *et al* (2020) reporta que a magnetização de saturação de CoFe_2O_4 sintetizado por sol-gel e sinterizado em forno convencional, com tamanho médio de grão próximo de ~ 280 nm, foi igual a 77,35 emu/g e campo coercivo igual a 1417,13 Oe [159]. Enquanto isso, Fernández, C. P. *et al* (2014) compara a sinterização convencional e assistida por micro-ondas, sendo obtidos tamanhos médios de grãos da ordem de 2,6 μm e 498 nm, respectivamente, com magnetização de saturação igual a 82,3 e 80,6 emu/g [160].

Já Cernea, M. *et al* (2016), relata a síntese por sol-gel e sinterização por SPS de CoFe_2O_4 com tamanho médio de grão $\sim 1 \mu\text{m}$, com magnetização de saturação igual a 83 emu/g e campo coercivo igual a 17,7 Oe [161]. Ainda sobre a sinterização por SPS de CFO, Imine, S. *et al* (2011) relata a magnetização de saturação igual a 70 emu/g e campo coercivo igual a 660 Oe, para tamanhos de partículas da ordem de 40-50 nm [162].

Comparando os valores de magnetização de saturação alcançados pelos compósitos multiferroicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $(0,10 \leq x \leq 0,50)$, sinterizados por SPS, também é observada a diminuição de seus valores em relação ao material CFO puro. A justificativa para tal resultado, assim como já exposto anteriormente, ocorre devido à presença da fase BZT, que não apresenta ordenamento ferroico magnético [88, 158, 159].

Desse modo, pode-se afirmar que a utilização de nanopós dos compósitos bifásicos sintetizados pelo método *one-pot* Pechini assistido por micro-ondas, em conjunto com os métodos de sinterização convencional, assistido por micro-ondas e *Spark Plasma Sintering*, possibilitaram a obtenção de compósitos bifásicos nanoestruturados e com propriedades multiferroicas.

A exceção que se aplica a esta afirmação ocorre apenas para os compósitos 90BZT/10CFO, em que, devido a decomposição da fase CFO pela liberação de íons de cobalto e ferro, como explanado na seção de análise estrutural, o comportamento ferrimagnético demonstra ter sido comprometido, de modo que as suas curvas de magnetização em função de campo magnético externo (Figura 4.46) são equivalentes às apresentadas por materiais ferrimagnéticos fracos e/ou paramagnéticos [163].

Esse resultado corrobora com a análise de DRX, em que os picos de reflexão da fase CFO não são evidentes, estando presente apenas no difratograma do compósito 90BZT/20CFO-SPS, porém em intensidade muito baixa, o que já seria um indício da deterioração do comportamento magnético desejado, baseado no material CoFe_2O_4 .

Por fim, a Figura 4.47 foi construída para comparação facilitada entre os valores de magnetização máxima alcançada para os compósitos multiferroicos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $(0,10 \leq x \leq 0,50)$

com diferentes tamanhos médios de grãos, consolidados pelos três métodos de sinterização CS, MWS e SPS.

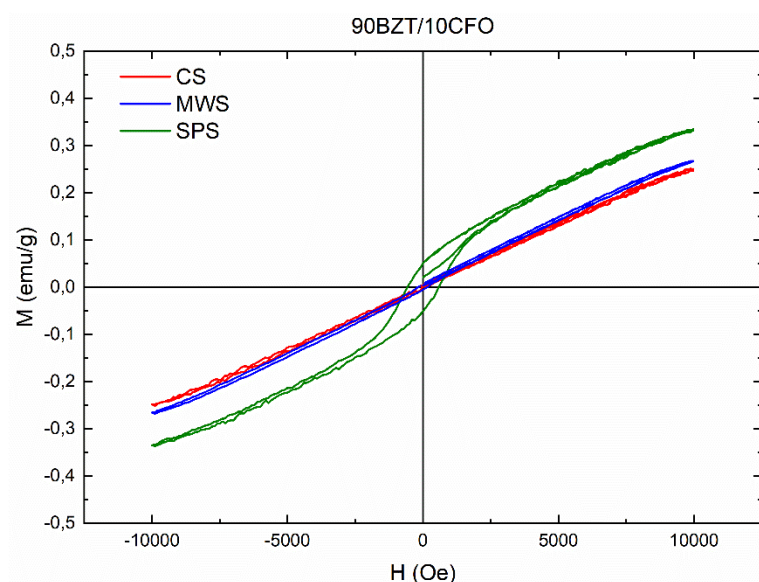


Figura 4.46 – Curva de magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H) para os compósitos 90BZT/10CFO sinterizados convencionalmente (CS), em forno micro-ondas (MWS) e por *Spark Plasma Sintering* (SPS).

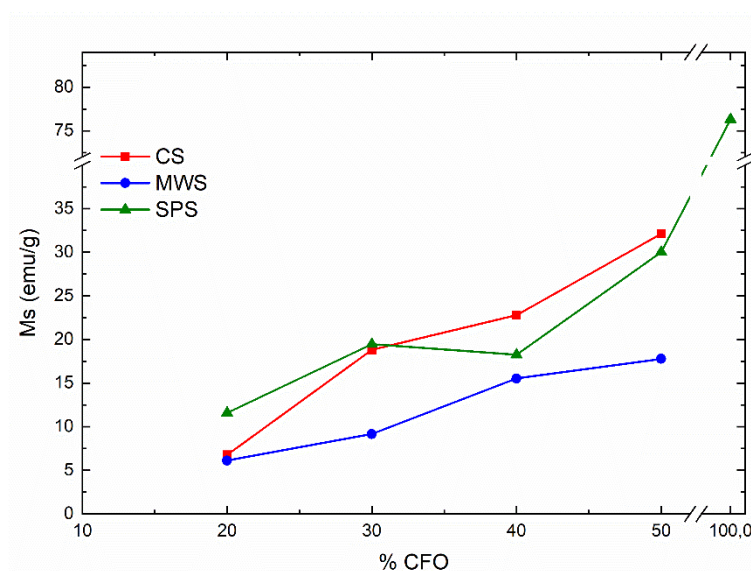


Figura 4.47 – Valores de magnetização máxima alcançada pelos compósitos bifásicos multiferroicos em função da concentração de ferrita (CFO) e do tipo de sinterização utilizada.

4.5.5 Coeficiente de acoplamento magnetoelétrico linear

Nesta seção da tese será abordada a análise das curvas do coeficiente de acoplamento magnetoelétrico linear (α_{ME}^{33}) em função da aplicação de campo magnético externo. Uma vez que os compósitos com diferentes tamanhos médios de grãos livres de chumbo sinterizados pelos métodos CS, MWS e SPS, $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, ($0,20 \leq x \leq 0,50$) demonstraram possuir propriedades multiferroicas, como comprovado pela obtenção das curvas de histerese ferroelétrica e ferrimagnética, torna-se essencial, então, investigar o esperado acoplamento entre esses ordenamentos ferroicos.

As Figuras 4.48-50 mostram as curvas relacionadas ao coeficiente de acoplamento magnetoelétrico em função do campo magnético, à temperatura ambiente, para os compósitos bifásicos livres de chumbo sinterizados, respectivamente, pelos métodos convencional (CS), assistido por micro-ondas (MWS) e por *Spark Plasma Sintering* (SPS). Na seção Apêndice A 5 são encontradas as curvas de α_{ME}^{33} versus H para os compósitos 50BZT/50CFO e 80BZT/20CFO de modo detalhado.

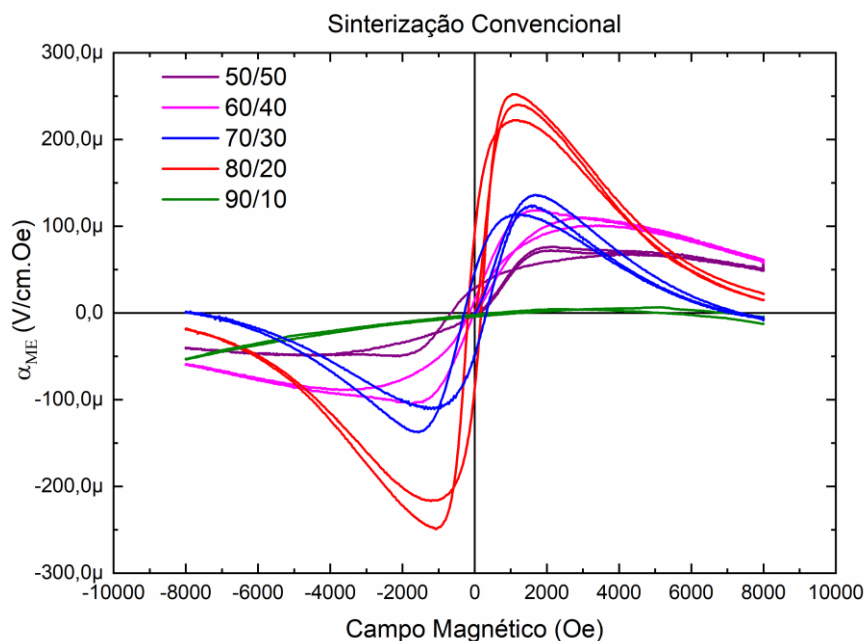


Figura 4.48 – Coeficiente de acoplamento magnetoelétrico em função do campo magnético para os compósitos magnetoelétricos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, ($0,10 \leq x \leq 0,50$), sinterizados por CS.

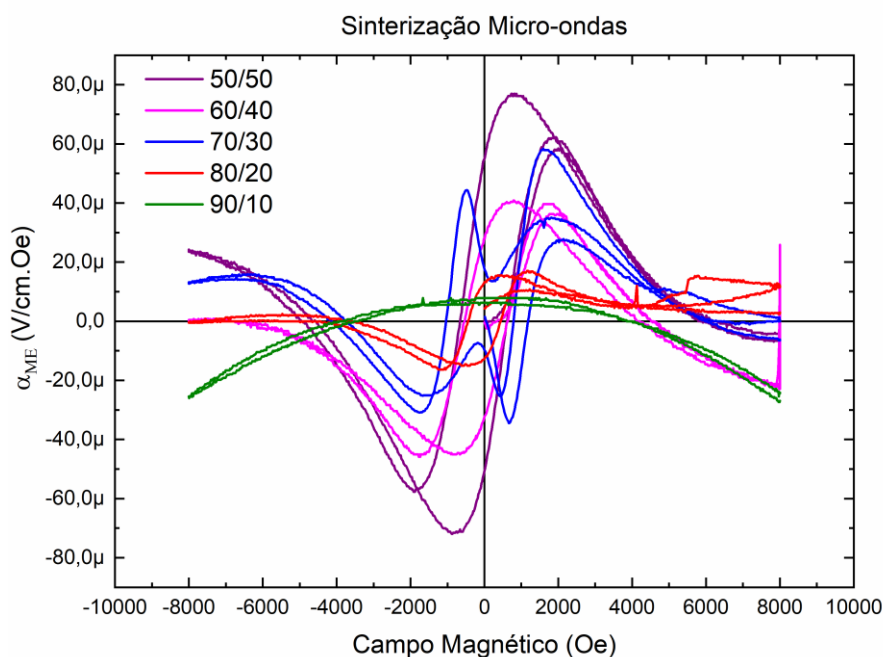


Figura 4.49 – Coeficiente de acoplamento magnetoelétrico em função do campo magnético para os compósitos magnetoelétricos livres de chumbo $(1-x)BaZr_{0,08}Ti_{0,92}O_3/(x)CoFe_2O_4$, $(0,10 \leq x \leq 0,50)$, sinterizados por MWS.

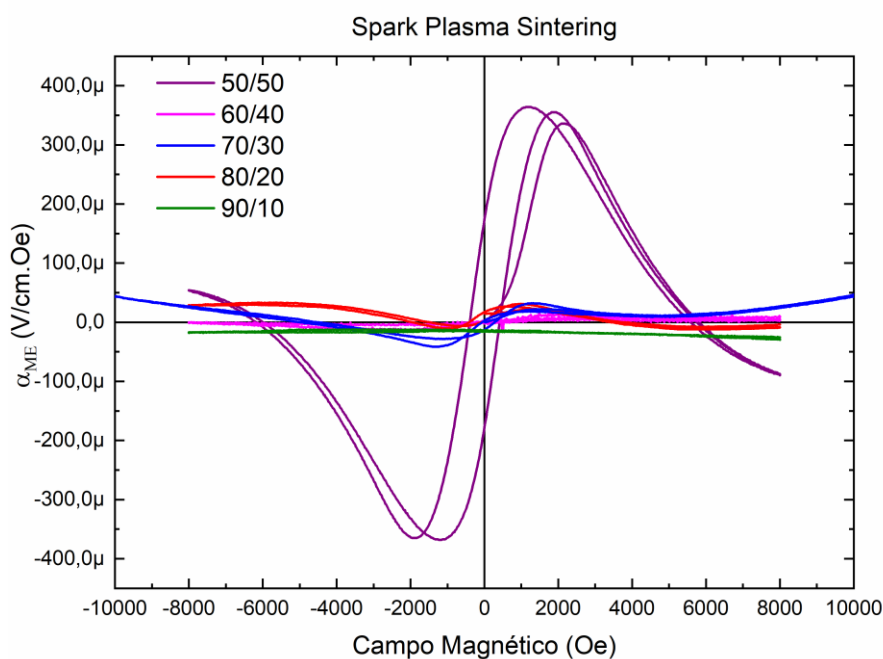


Figura 4.50 – Coeficiente de acoplamento magnetoelétrico em função do campo magnético para os compósitos magnetoelétricos livres de chumbo $(1-x)BaZr_{0,08}Ti_{0,92}O_3/(x)CoFe_2O_4$, $(0,10 \leq x \leq 0,50)$, sinterizados por SPS.

Inicialmente, como esperado, é constatado que o compósito 90BZT/10CFO não apresentou acoplamento das propriedades piezoelétricas e magnetostrictivas, independentemente do tipo de sinterização utilizada para sua consolidação. Esse fato está atrelado à não obtenção de propriedades ferrimagnéticas para esta composição, como verificado na seção anterior (Figuras 4.42, 43, 44 e 46).

Já os compósitos $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $(0,20 \leq x \leq 0,50)$ sinterizados pelos três métodos (CS, MWS e SPS) apresentam variação de coeficiente de voltagem magnetoelétrico conforme aplicação de campo magnético externo, assim como o comportamento de compósitos magnetoelétricos discutidos na literatura. Zabotto, F. L. (2010) descreve a curva de α_{ME}^{33} versus Campo Magnético como uma curva onde o coeficiente magnetoelétrico apresenta um valor máximo (α_{ME}^{MAX}) que ocorre em um campo magnético específico ($H_{am\acute{a}x}$), cujos valores são dependentes da concentração das fases constituintes e suas características microestruturais [88].

Já Perdomo, C. P. F. (2015) complementa que o comportamento das curvas de coeficiente de acoplamento magnetoelétrico passam por um máximo com aplicação de baixo campo magnético em decorrência do movimento das paredes de domínios e alinhamento dos domínios ferrimagnéticos, e, após a saturação da magnetização da fase CFO, há diminuição dos valores do coeficiente de acoplamento magnetoelétrico [21]. Assim, os valores referentes a α_{ME}^{MAX} e $H_{am\acute{a}x}$ para os compósitos magnetoelétricos nanoestruturados sinterizados pelos métodos CS, MWS e SPS podem ser conferidos na Tabela 4.17.

Tabela 4.17 Coeficiente de acoplamento magnetoelétrico máximo alcançado (α_{ME}^{MAX}) e respectivo campo magnético aplicado ($H_{am\acute{a}x}$) para os compósitos bifásicos nanoestruturados $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $(0,20 \leq x \leq 0,50)$ sinterizados pelos métodos CS, MWS e SPS.

Compósito	CS		MWS		SPS	
	α_{ME}^{MAX} ($\mu\text{V}/\text{cmOe}$)	$H_{am\acute{a}x}$ (Oe)	α_{ME}^{MAX} ($\mu\text{V}/\text{cmOe}$)	$H_{am\acute{a}x}$ (Oe)	α_{ME}^{MAX} ($\mu\text{V}/\text{cmOe}$)	$H_{am\acute{a}x}$ (Oe)
50BZT/50CFO	76,1	2121	71,9	883	364,0	1207
60BZT/40CFO	118,0	1661	40,8	789	12,6	2020
70BZT/30CFO	138,0	1555	58,4	1596	41,5	1370
80BZT/20CFO	252,0	1175	16,0	1132	31,2	993

Para o conjunto de compósitos sinterizados pelo método convencional (CS), é verificado que há uma diminuição dos valores de α_{ME}^{MAX} conforme aumenta-se a quantidade de fase ferrita presente no compósito. Assim, a composição que apresentou maior valor de α_{ME}^{MAX} foi 80BZT/20CFO-CS, enquanto a composição 50BZT/50CFO-CS apresentou menor valor de α_{ME}^{MAX} , neste conjunto.

Uma hipótese para explicar estes resultados é a soma de propriedades e características como: maior densidade aparente, maiores valores de tamanho médio de grão da fase CFO com grãos da fase BZT bem distribuídos ao redor, e, principalmente, menor grau de percolação apresentado pelo compósito 80BZT/20CFO-CS em comparação com a composição 50BZT/50CFO-CS. A composição com maior concentração de CFO, como visto pela análise das micrografias de MEV, acaba apresentando percolação dos grãos de ferrita e isto proporciona corrente de fuga no material, o que dificulta tanto a polarização elétrica do compósito, como induz a perda de polarização da fase ferroelétrica.

Outra tendência observada para este conjunto de compósitos sinterizados convencionalmente é que os valores de $H_{am\acute{a}x}$ aumentam conforme aumenta-se a concentração de fase CFO, tendência inversa aos valores de α_{ME}^{MAX} . Ou seja, conforme há maior aumento da fase CFO, há necessidade de aplicação de maior campo magnético externo para gerar a saturação da fase CFO e alcançar maior valor de coeficiente de acoplamento magnetoelétrico, fato que também pode ser decorrente do maior grau de percolação para as amostras com maior porcentagem de ferrita.

Agora, analisando o conjunto de compósitos sinterizados em forno micro-ondas, visualiza-se a tendência inversa. Ou seja, o maior valor de α_{ME}^{MAX} foi alcançado pelo compósito 50BZT/50CFO-MWS que, ao mesmo tempo, apresentou menor valor de $H_{am\acute{a}x}$. Assim, é necessário menor campo magnético externo para atingir a saturação da fase CFO. E, como para estes compósitos há dispersão e distribuição mais homogênea da fase CFO, comparativamente à sinterização CS, há menor efeito decorrente da geração de corrente de fuga nos compósitos com alto teor de fase CFO, proporcionando a tendência esperada de

maior valor de α_{ME}^{MAX} para o compósito de proporções iguais entre as fases ferroelétrica e ferromagnética.

Outro aspecto interessante observado é que o conjunto de compósitos MWS, comparativamente aos seus análogos sinterizados por CS e SPS, apresentaram os menores valores de α_{ME}^{MAX} . Este fato resulta tanto dos menores valores associados à polarização máxima alcançada ($P_{m\acute{a}x}$) quanto aos valores de magnetização máxima ($M_{m\acute{a}x}$), discutidos nas seções anteriores, que estão atrelados às características: grãos nanoestruturados com maior densidade de contornos de grão; dispersão da fase CFO na matriz BZT induzindo *microstrain* (ou tensões de interface) que acarretam menores valores de $P_{m\acute{a}x}$, $M_{m\acute{a}x}$ e α_{ME}^{MAX} ; menores valores de densidade relativa comparativamente aos análogos CS e SPS, em que existência de poros propicia deterioração da transferência de tensão mecânica relacionada às fases magnetoestrictiva e piezoelétrica [21, 88, 111, 158, 164].

Além disso, na Figura 4.49, para sinterização MWS, um comportamento de abertura da histerese é observado. Tal efeito também foi verificado por Viana, D. S. F. (2016) no estudo de compósitos 80PMN-PT/20CFO com tamanhos médios de grãos nanométricos sinterizados por SPS. Uma justificativa apresentada foi a possível presença de maior densidade de cargas espaciais presentes em grãos nanométricos em relação a grãos micrométricos. Como possível resolução deste comportamento, o autor sugere a realização de protocolo de curto circuitar as amostras para evitar o efeito significativo das cargas espaciais em compósitos bifásicos magnetoelétricos nanoestruturados [111].

Enquanto isso, para o conjunto de compósitos sinterizados por SPS, é identificada tendência similar à dos compósitos sinterizados por MWS, em que a maior concentração de fase CFO (50BZT/50CFO-SPS) provocou o maior valor de coeficiente de acoplamento magnetoelétrico. Todavia, há uma diminuição bastante acentuada do valor de α_{ME}^{MAX} para o compósito 60BZT/40CFO-SPS, comportamento não esperado, de modo que pode ser levantada a hipótese de ter ocorrido a quebra dielétrica do material durante etapa de polarização anterior

à medida do coeficiente de acoplamento magnetoelétrico, o que promoveu deterioração de suas propriedades ME.

Já ao se considerar os valores absolutos de α_{ME}^{MAX} apresentados pelos compósitos bifásicos livres de chumbo citados acima, o que pode ser constatado é que não são elevados o suficiente para aplicações práticas em dispositivos eletrônicos já desenvolvidos até o momento.

Algumas hipóteses podem ser elencadas para justificar esse resultado: (i) existência de fases espúrias presentes, principalmente, nos contornos de grãos entre as fases BZT e CFO, implicando em menor transferência de tensão entre estas fases, que seria o mecanismo responsável pela polarização (efeito magnetoelétrico); (ii) baixa magnitude do campo magnético AC utilizado para modular a voltagem induzida, principalmente por estarmos analisando compósitos bifásicos nanoestruturados; (iii) existência de acúmulo de cargas espaciais nos contornos de grão que implicam em diminuição da transferência de tensão entre as fases BZT e CFO; (iv) transferência de tensão da fase CFO para BZT menos eficiente devido à coexistência das estruturas cristalinas de simetria cúbica e tetragonal na fase BZT (perovskita).

Entretanto, vale a pena ressaltar as contribuições científicas desta tese atreladas às propriedades magnetoelétricas a partir da análise das curvas de coeficiente de acoplamento magnetoelétrico linear: o interesse científico em torno do desenvolvimento de materiais magnetoelétricos livres de chumbo é muito relevante e, apesar de haver a publicação de variados trabalhos anualmente na literatura sobre este tema, muitos deles apresentam apenas a correlação de propriedades multiferroicas através da obtenção das histereses ferroelétrica e magnética, sem necessariamente apresentar a existência do acoplamento entre os dois ordenamentos ferroicos; todos os compósitos bifásicos livres de chumbo do sistema $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $(0,20 \leq x \leq 0,50)$, apresentaram nanoestruturas e comportamento histerético da curva $\alpha_{ME}^{MAX} \times H_{DC}$ para os três métodos de sinterização utilizados e analisados.

Dessa forma, com intuito de realizar uma comparação prática entre os valores de coeficiente de acoplamento magnetoelétrico (α_{ME}^{MAX}) obtidos nesta tese com trabalhos reportados na literatura, referentes a compósitos bifásicos

baseados em titanato de bário (BTO), são apresentadas as Tabelas 4.18-20, em que se referem aos diferentes tipos de sinterização (CS, MWS e SPS, respectivamente). Junto aos valores de α_{ME}^{MAX} também são apresentados os tipos de síntese empregados para obtenção dos pós para formação dos compósitos bifásicos, os tamanhos médios de grãos das fases ferroelétrica (Grão_{Ferroel}) e ferrimagnética (Grão_{Ferrimag}), após as respectivas sinterizações.

Tabela 4.18 – Comparação entre os valores de α_{ME}^{MAX} e tamanhos médios de grãos de compósitos sinterizados convencionalmente.

Composição	Síntese	Grão _{Ferroel}	Grão _{Ferrimag}	α_{ME}^{MAX} ($\mu\text{V}/\text{cmOe}$)	Ref.
50BZT/50CFO	One-pot Pechini MWS ⁽¹⁾	880 nm	994 nm	76,1	Este trabalho
60BZT/40CFO		NC	770 nm	118,0	
70BZT/30CFO		NC	765 nm	138,0	
80BZT/20CFO		605 nm	1,6 μm	252,0	
80(BaZr _{0,07} Ti _{0,93} O ₃)/20(La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃)	RES	7,61 μm ⁽²⁾	7,61 μm ⁽²⁾	880,0	[106]
90(Ba _{0,9} Sr _{0,1} Zr _{0,04} Ti _{0,96} O ₃)/10(Ni _{0,8} Zn _{0,2} Fe ₂ O ₄)	RES	1,5 μm ⁽²⁾	1,5 μm ⁽²⁾	1600,0 (10Oe H _{AC})	[14]
50[(Ba _{0,85} Ca _{0,15})(Zr _{0,1} Ti _{0,9})O ₃]/50CFO	Sol-gel e Autocombustão	>2 μm ⁽²⁾	>2 μm ⁽²⁾	6850,0 (3Oe H _{AC})	[108]
60BTO/40CFO	Poliol <i>in situ</i>	1-5 μm ⁽²⁾	1-5 μm ⁽²⁾	420,0 (10Oe H _{AC})	[107]
50BTO/50(Co _{0,6} Zn _{0,4} Fe _{1,7} Mn _{0,3} O ₄)	RES	200-500 nm ⁽²⁾	200-500 nm ⁽²⁾	73000,0	[137]
55BTO/45CFO	RES	310 nm	1,1 μm	16963,0 (10Oe H _{AC})	[152]
70BTO/30BiY ₂ Fe ₅ O ₁₂	RES	200-300 nm	1-2 μm	210,0	[165]
80BTO/20CFO	Comercial	1 μm ⁽²⁾	1 μm ⁽²⁾	1290,0	[166]
50(Ba _{0,85} Ca _{0,15} Ti _{0,90} Zr _{0,10} O ₃)/50CFO	Sol-gel	NC (nano) ⁽³⁾	NC (nano) ⁽³⁾	636,0	[167]
60BTO/40(NiFe _{1,8} O ₄)	RES e comercial	150 nm	200 nm	25000,0	[168]
55BTO-45NFO	RES	530 nm ⁽²⁾	530 nm ⁽²⁾	17600,0 (10 Oe H _{AC})	[153]

⁽¹⁾ Síntese *one-pot* pelo método Pechini assistido por micro-ondas [12]; ⁽²⁾ Sem distinção entre as fases constituintes; ⁽³⁾ Não consta; RES = Reação em estado sólido.

Tabela 4.19 – Comparação entre os valores de α_{ME}^{MAX} e tamanhos médios de grãos de compósitos sinterizados pelo método assistido por micro-ondas.

Composição	Síntese	Grão Ferroel	Grão Ferrimag	α_{ME}^{MAX} ($\mu V/cmOe$)	Ref.
50BZT/50CFO	One-pot Pechini MWS ⁽¹⁾	310 nm	280 nm	71,9	Este trabalho
60BZT/40CFO		NC	244 nm	40,8	
70BZT/30CFO		NC	203 nm	58,4	
80BZT/20CFO		346 nm	380 nm	16,0	
90(Ba _{0,9} Sr _{0,1} Zr _{0,04} Ti _{0,9} O ₃)/10(Ni _{0,8} Zn _{0,2} Fe ₂ O ₄)	Reação em estado sólido	1,46 μm ⁽²⁾	1,46 μm ⁽²⁾	1800,0 (10 Oe H _{AC})	[14]
60(Ba _{0,7} Ca _{0,3} Ti _{0,8} Zr _{0,2} O ₃)/40(Co _{0,9} Ni _{0,1} Fe ₂ O ₄)	Coprecipitação	300 nm	450 nm	21600,0	[40]

⁽¹⁾ Síntese *one-pot* pelo método Pechini assistido por micro-ondas [12]; ⁽²⁾ Sem distinção entre as fases constituintes

Tabela 4.20 – Comparação entre os valores de α_{ME}^{MAX} e tamanhos médios de grãos de compósitos sinterizados por SPS.

Composição	Síntese	Grão Ferroel	Grão Ferrimag	α_{ME}^{MAX} ($\mu V/cmOe$)	Ref.
50BZT/50CFO	One-pot Pechini MWS ⁽¹⁾	136 nm	215 nm	364,0	Este trabalho
60BZT/40CFO		NC	322 nm	12,6	
70BZT/30CFO		NC	156 nm	41,5	
80BZT/20CFO		329 nm	305 nm	31,2	
50BTO/50CFO	Comercial e Autocombustão	1,01 μm	132 nm	180000,0	[110]

⁽¹⁾ Síntese *one-pot* pelo método Pechini assistido por micro-ondas [12]

O primeiro ponto a ser ressaltado é que a maioria dos trabalhos da literatura utilizam o método de reação em estado sólido (RES) para obtenção dos pós de partida para formação dos compósitos bifásicos, sendo menos exploradas as sínteses químicas, como coprecipitação e sol-gel. Quanto a análise do coeficiente de acoplamento magnetoelétrico para compósitos baseados em titanato de bário (BTO) cujos pós foram sintetizados *in situ* e/ou por método *one-pot*, os estudos reportados na literatura são extremamente escassos e, nisto, também, os dados apresentados nesta tese demonstram ter relevante contribuição científica.

Além disso, também é notável a diferença entre o número de trabalhos que reportam a utilização de métodos de sinterização não convencional, assistido por micro-ondas e por *Spark Plasma Sintering*, em relação à sinterização convencional. Soma-se a isso, a característica alcançada neste trabalho referente à retenção do tamanho médio de grão das fases BZT e CFO, mesmo quando utilizada a sinterização convencional. Portanto, de forma até mesmo redundante, é possível confirmar o caráter inédito deste estudo a partir da comparação dos três métodos de sinterização de compósitos bifásicos magnetoelétricos livres de chumbo com conectividade 0-3 e análise de suas propriedades multiferroicas.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho de doutorado foi proposto estudar três métodos distintos de sinterização do compósito bifásico livre de chumbo $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$ ($0,0 < x < 1,0$), sendo eles: sinterização convencional, sinterização assistida por micro-ondas e *Spark Plasma Sintering*. Para este estudo, foram utilizados como pós de partida, os pós dos nanocompósitos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) obtidos pelo método Pechini *one-pot* assistido por micro-ondas nas etapas de evaporação de solvente e formação da resina polimérica precursora.

Para iniciar o estudo da sinterização, foi realizada a análise da cinética de sinterização a partir das curvas de dilatométrica convencional com o cálculo da energia de ativação para o estágio inicial de sinterização, bem como a definição do mecanismo de transporte de massa dominante neste estágio. Como resultado, foi possível definir que a maior presença de fase BZT promove o acréscimo do valor da energia de ativação do estágio inicial de sinterização; em contrapartida, tanto para a fase CFO isolada quanto para o compósito com maior proporção de CFO, os valores de energia de ativação são mais baixos.

O mecanismo de transporte de massa preponderante para as fases isoladas BZT e CFO é o transporte de massa volumétrico, indicando que este transporte ocorre principalmente ao longo do volume interno do grão para sua superfície. Já para os compósitos bifásicos, 50BZT/50CFO e 80BZT/20CFO, há uma tendência de promoção de rearranjo de partículas durante o estágio inicial, decorrente da característica das fases constituintes dos compósitos possuírem energias de ativação muito distintas. Até o momento de execução desta tese não foram encontrados dados da cinética de sinterização destes compósitos bifásicos livres de chumbo reportados na literatura.

A utilização dos métodos de sinterização convencional e não convencionais (assistido por micro-ondas e *Spark Plasma Sintering*) proporcionaram, com sucesso, a consolidação dos nanopós dos compósitos bifásicos $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) e foi possível obter corpos cerâmicos com elevada densidade relativa para todas as composições em estudo, pelos três métodos de sinterização (CS, MWS e SPS). Além disso,

foi possível constatar que o aumento da concentração de fase ferrita proporciona decréscimo no valor da densidade relativa, sendo que, para todos os métodos de sinterização, a composição que apresentou maior densidade foi 80BZT/20CFO.

É possível inferir que os três métodos de sinterização estudados proporcionam a obtenção de compósitos particulados bifásicos com boa integridade estrutural e química, apesar de haver traços de fases espúrias. Para a composição 90BZT/10CFO, verificou-se que houve a decomposição da fase CFO, sendo corroborada esta afirmação a partir da investigação das propriedades magnéticas.

Os compósitos bifásicos sinterizados pelo método convencional foram aqueles que apresentaram maior formação de fases espúrias. Já para os compósitos bifásicos sinterizados pelo método assistido por micro-ondas, o aparecimento de traços de fases espúrias foi constatado apenas para as composições 80BZT/20CFO e 90BZT/10CFO, sendo possível verificar que a formação destas fases indesejadas é influenciada também pela porcentagem de fase CFO, em que menores quantidades de fase CFO favorecem a formação de fases espúrias.

Para os compósitos sinterizados por SPS, também constataram-se traços de fases indesejadas para concentrações de CFO menores que 40%, todavia em quantidade inferior à sinterização convencional. Apesar da existência de traços de fases espúrias, pode-se afirmar que para todos os compósitos $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,20 \leq x \leq 0,50$), independentemente do tipo de sinterização utilizada, isto não influenciou significativamente a análise das propriedades multiferroicas.

Ainda, é necessário destacar que as análises quanto à interdifusão entre os elementos constituintes (Ba, Ti, Zr, Fe, Co) não são conclusivas a partir de todas as técnicas de caracterização utilizadas, ainda mais se for levado em consideração a ocorrência de dopagem em concentração inferior a 1% de íons de ferro e cobalto na estrutura da fase perovskita.

A partir das análises microestruturais, foi possível concluir que os métodos de sinterização não convencionais, assistido por micro-ondas e *Spark*

plasma Sintering, proporcionaram a retenção do crescimento de tamanhos médios de grãos, atingindo tamanhos inferiores à 450 nm. Para as amostras obtidas pela sinterização assistida por micro-ondas, os tamanhos médios de grãos foram da ordem de 200 nm a 450 nm, enquanto para as amostras obtidas por SPS, os tamanhos de grãos foram da ordem de 180 a 350 nm. Dessa forma, foi possível obter compósitos bifásicos livres de chumbo com diferentes tamanhos médios de grãos, desde grãos nanoparticulados à grãos submicrométricos, já convencionalmente estudados.

A maior concentração de fase CFO provoca o aumento do grau de percolação desta fase, o que acarreta, também, em maiores valores de condutividade e dificuldade de polarização da fase BZT. Entretanto, a junção da utilização de pós de partida sintetizados pelo método *one-pot* assistido por micro-ondas e a utilização dos métodos de sinterização CS, MWS e SPS proporcionaram a obtenção de compósitos bifásicos com excelente distribuição e dispersão da fase CFO, com grãos nanoestruturados e homogeneamente distribuídos, principalmente para os compósitos com concentração de fase CFO $\leq 30\%$.

A determinação das temperaturas de transição de fase a partir da análise da permissividade elétrica em função da variação de temperatura não foi conclusiva devido ao grande alargamento dos picos e ao comportamento condutivo atrelado à fase CFO. É possível elencar alguns fatores que contribuíram para isto: (i) coexistência das simetrias cristalinas cúbica e tetragonal da fase BZT; (ii) tamanhos médios de grãos nanométricos; (iii) existência de vacâncias de oxigênio que promovem condução via efeito *hopping*; (iv) percolação da fase CFO para o compósito 50BZT/50CFO.

Quanto às propriedades ferroelétricas, foi possível constatar que todos os compósitos particulados $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,0 \leq x \leq 0,50$), sinterizados pelos métodos CS, MWS e SPS apresentaram curvas de histerese ferroelétrica, indicando a presença do ordenamento ferroico ferroelétrico. Independentemente do tipo de sinterização utilizada, o compósito 80BZT/20CFO foi aquele que apresentou maiores valores de polarização elétrica. Também foi constatado que os valores de polarização elétrica para todos os compósitos

nanoestruturados obtidos nesta tese são comparáveis aos valores da literatura para compósitos baseados em BTO, até mesmo para aqueles com tamanhos médios de grãos micrométricos.

Com a análise das curvas de histerese magnética, foi possível determinar que além do ordenamento ferroico ferroelétrico, os compósitos nanoestruturados livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0,20 \leq x \leq 0,50$) sinterizados por CS, MWS e SPS, apresentam ordenamento ferroico magnético. Como esperado, a influência da concentração de fase ferrita é nítida nas curvas de magnetização, em que os compósitos 50BZT/50CFO apresentaram os maiores valores de magnetização de saturação. A sinterização convencional proporcionou compósitos com menores valores de campo magnético coercivo em comparação com as sinterizações MWS e SPS, sendo justificado pelo tamanho médio de grão da fase CFO para a sinterização CS ser substancialmente maior. Os valores de magnetização de saturação apresentados nesta tese são condizentes com os valores da literatura para compósitos bifásicos com tamanhos médios de grãos micrométricos, indicando que foram alcançadas excelentes propriedades magnéticas.

Desse modo, pode-se afirmar que a utilização de nanopós dos compósitos bifásicos sintetizados pelo método *one-pot* Pechini assistido por micro-ondas, em conjunto com os métodos de sinterização convencional, assistido por micro-ondas e *Spark Plasma Sintering*, possibilitaram a obtenção de compósitos bifásicos nanoestruturados e com propriedades multiferroicas.

Por fim, também foi constatada a existência do acoplamento dos ordenamentos ferroicos ferroelétrico e ferrimagnético a partir das curvas de coeficiente de acoplamento magnetoelétrico linear, indicando o sucesso da obtenção de compósitos nanoestruturados livres de chumbo com propriedades magnetoelétricas.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- (i) Estudo da cinética de sinterização de compósitos bifásicos livres de chumbo utilizando a abordagem de curva mestre de sinterização (*master sintering curve* – MSC);
- (ii) Estudo da síntese pelo método *one-pot* Pechini assistido por micro-ondas para compósitos livres de chumbo baseados em KNN (niobato de sódio e potássio) e outros ferroelétricos;
- (iii) Estudo da cinética de formação de compósitos bifásicos sintetizados pelo método *one-pot* Pechini assistido por micro-ondas, de modo a analisar o melhor modelo que descreva os eventos termodinâmicos existentes na síntese;
- (iv) Estudo da sinterização em duas etapas (*two step sintering*) para obtenção de materiais piezoelétricos e compósitos bifásicos magnetoelétricos com retenção de tamanho médio de grão;
- (v) Estudo da otimização de tratamento térmico posterior à sinterização por SPS, de materiais baseados em BZT, por aquecimentos não convencionais e/ou diferentes atmosferas;
- (vi) Caracterização magnetodielétrica de compósitos livres de chumbo nanoestruturados obtidos por métodos de sinterização não convencionais para avaliação da influência da microestrutura sobre tais propriedades.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FIEBIG, M., LOTTERMOSER, T., MEIER, D., TRASSIN, M. The evolution of multiferroics. *Nature Reviews Materials*, v. 1, n. 8, p. 1–14, 2016.
- [2] SPALDIN, N. A., RAMESH, R. Advances in magnetoelectric multiferroics. *Nature Materials*, v. 18, n. 3, p. 203–212, 2019.
- [3] LEUNG, C. M., LI, J., VIEHLAND, D., ZHUANG, X. A review on applications of magnetoelectric composites: From heterostructural uncooled magnetic sensors, energy harvesters to highly efficient power converters. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 51, n. 26, 2018.
- [4] TAKENAKA, T. Lead-Free Piezoelectric Ceramics. Em *Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties*. 2 ed., Elsevier Inc., 2013, p. 429–446.
- [5] PALNEEDI, H., ANNAPUREDDY, V., PRIYA, S., RYU, J. Status and Perspectives of Multiferroic Magnetoelectric Composite Materials and Applications. *Actuators*, v. 5, n.1, 2016
- [6] BICHURIN, M., PETROV, V., ZAKHAROV, A., KOVALENKO, D., YANG, S. C., MAURYA, D., PRIYA, S. Magnetoelectric interactions in lead-based and lead-free composites. *Materials*, v. 4, n. 4, p. 651–702, 2010.
- [7] ZHENG, T., WU, J., XIAO, D., ZHU, J. Recent development in lead-free perovskite piezoelectric bulk materials. *Progress in Materials Science*, 98, 552–624, 2018.
- [8] REN, S. Q., WENG, L. Q., SONG, S.-H., LI, F., WAN, J. G., ZENG, M. BaTiO₃/CoFe₂O₄ particulate composites with large high frequency magnetoelectric response. *Journal of Materials Science*, 40, 4375–4378, 2005.
- [9] FERNANDEZ PERDOMO, C. P., A KIMINAMI, R. H. G., GARCIA, D. Microwave assisted sintering of nanocrystalline PMN-PT/CoFe₂O₄ prepared by rapid one pot pechini synthesis: Dielectric and magnetoelectric characteristics. *Ceramics International*, 45(6), 7906–7915, 2019.
- [10] FERNÁNDEZ, C. P., ZABOTTO, F. L., GARCIA, D., KIMINAMI, R. H. G. A. In situ sol-gel co-synthesis at as low hydrolysis rate and microwave

- sintering of PZT/Fe₂CoO₄ magnetoelectric composite ceramics. *Ceramics International*, 43(8), 5925–5933, 2017.
- [11] JOSÉ, J. R., BOTERO, E. R., GARCIA, D., KIMINAMI, R. H. G. A. Simultaneous two-phase formation model in synthesized SBN/NFO using the in-situ modified Pechini method. *Ceramics International*, 45(7), 8593, 2019.
- [12] CAMINATA, L. P. *Síntese in situ pelo método Pechini assistido por micro-ondas dos compósitos livres de chumbo (1-x)BaZr_{0,08}Ti_{0,92}O₃/(x)CoFe₂O₄*. (2019). Mestrado. Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, 2019.
- [13] CAMINATA, L. P., PERDOMO, C. P. F., KIMINAMI, R. H. G. A. Effect of microwave heating during evaporation solvent and polymeric precursor formation in synthesis of BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O₃ nanopowders. *Journal of Solid State Chemistry*, 291, 121586, 2020.
- [14] RANI, R., KUMAR, P., SINGH, S., JUNEJA, J. K., PRAKASH, C. Improvement in magnetoelectric and other physical properties of BSZT-NZF composites by microwave sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 690, 716–719, 2017.
- [15] HU, Z. Y., ZHANG, Z. H., CHENG, X. W., WANG, F. C., ZHANG, Y. F., LI, S. L. A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: Fundamentals and applications. *Materials and Design*, 191, 2020.
- [16] FUENTES-COBAS, L. E., MATUTES-AQUINO, J. A., & FUENTES-MONTERO, M. E. Magnetoelectricity. Em K. H. J. Buschow (Org.), *Handbook of magnetic materials* (1^o ed, Vol. 19, p. 129–229). North Holland, 2011.
- [17] ACHARY, S. N., JAYAKUMAR, O. D., TYAGI, A. K. *Multiferroic materials. Functional Materials*. Elsevier Inc, 2012.
- [18] CHOUGULE, B. K., BEGUM, S. Magnetoelectric Composites. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 12–14, 2016.
- [19] ZHOU, Z., SUN, N. X. Multiferroic nanostructures. *Composite Magnetoelectrics*, 1, 71–86, 2015.

- [20] BUURMA, A. J. C., BLAKE, G. R., PALSTRA, T. T. M., ADEM, U. Multiferroic Materials: Physics and Properties. Em *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* (p. 1–17), 2016.
- [21] PERDOMO, C. P. F. *Síntese in situ pelo método Pechini e sinterização por métodos não convencionais de compósitos magnetoelétricos particulados*. (2015). Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.
- [22] 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*, 103(3), 2008.
- [23] BICHURIN, M., PETROV, V., PRIYA, S., BHALLA, A. Multiferroic magnetoelectric composites and their applications. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2012, 3, 2012.
- [24] SRINIVASAN, G., PRIYA, S., SUN, N. X., SRINIVASAN, G. *Composite Magnetoelectrics. Composite Magnetoelectrics*, 2015.
- [25] WANG, Y., LI, J., VIEHLAND, D. Magnetoelectrics for magnetic sensor applications: status , challenges and perspectives. *Biochemical Pharmacology*, 17(6), 269–275, 2104.
- [26] ANDREW, J. S., STARR, J. D., BUDI, M. A. K. Prospects for nanostructured multiferroic composite materials. *Scripta Materialia*, 74, 38–43, 2014.
- [27] HU, J. M., DUAN, C. G., NAN, C. W., CHEN, L. Q. Understanding and designing magnetoelectric heterostructures guided by computation: Progresses, remaining questions, and perspectives. *npj Computational Materials*, 3(1), 1–20, 2017.
- [28] BITLA, Y., CHU, Y.H. Development of magnetoelectric nanocomposite for soft technology. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(23), 234006, 2018.
- [29] PEREIRA, N., LIMA, A. C., LANCEROS-MENDEZ, S., MARTINS, P. Magnetoelectrics: Three Centuries of Research Heading Towards the 4.0 Industrial Revolution. *Materials*, 13(18), 4033, 2020.
- [30] SEEHARAJ, P., CHAROONSUK, T., VITTAYAKORN, N. Dielectric properties of nanocrystalline barium zirconate titanate synthesized by

- glycine-nitrate autocombustion. *Integrated Ferroelectrics*, 195(1), 58–69, 2019.
- [31] SUN, Z., PU, Y., DONG, Z., HU, Y., LIU, X., WANG, P. Effect of Zr^{4+} content on the T_C range and dielectric and ferroelectric properties of $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ ceramics prepared by microwave sintering. *Ceramics International*, 40(2), 3589–3594, 2014.
- [32] CAI, W., FU, C., CHEN, G., DENG, X., LIU, K., GAO, R. Microstructure, dielectric and ferroelectric properties of barium zirconate titanate ceramics prepared by microwave sintering. *J Mater Sci: Mater Electron*, 25(11), 4841–4850, 2014.
- [33] LIU, B., WU, Y., HUANG, Y. H., SONG, K. X., WU, Y. J. Enhanced dielectric strength and energy storage density in $BaTi_{0.7}Zr_{0.3}O_3$ ceramics via spark plasma sintering. *Journal of Materials Science*, 54(6), 4511–4517, 2019.
- [34] PRIYA, S., ISLAM, R., DONG, S., VIEHLAND, D. Recent advancements in magnetoelectric particulate and laminate composites. *Journal of Electroceramics*, 19(1), 147–164, 2007.
- [35] SAHOO, M. P. K., YAJUN, Z., WANG, J., CHOUDHARY, R. N. P. Composition control of magnetoelectric relaxor behavior in multiferroic $BaZr_{0.4}Ti_{0.6}O_3/CoFe_2O_4$ composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 657, 12–20, 2016.
- [36] KAMBALE, R. C., SHAIKH, P. A., BHOSALE, C. H., RAJPURE, K. Y., KOLEKAR, Y. D. Studies on magnetic, dielectric and magnetoelectric behavior of $(x)NiFe_{1.9}Mn_{0.1}O_4$ and $(1-x) BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O_3$ magnetoelectric composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 489(1), 310–315, 2010.
- [37] KAMBALE, R. C., SHAIKH, P. A., KOLEKAR, Y. D., BHOSALE, C. H., RAJPURE, K. Y. Studies on dielectric and magnetoelectric behavior of 25% CMFO ferrite and 75% BZT ferroelectric multiferroic magnetoelectric composites. *Materials Letters*, 64(4), 520–523, 2010.
- [38] CHAVAN, P., NAIK, L. R., KOTNALA, R. K. Study of electric, magnetic properties and improvements in ME effects of NMFO + BZT particulate

- composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 433, 24–28, 2017.
- [39] LIU, S., DENG, L., YAN, S., LUO, H., YAO, L., HE, L., HUANG, S. Magnetoelectric properties of lead-free $(80\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}20\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3)\text{-Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ particulate composites prepared by in situ sol-gel. *Journal of Applied Physics*, 122(3), 034103, 2017.
- [40] MANE, S. M., PAWAR, S. A., PATIL, D. S., KULKARNI, S. B., TAYADE, N. T., SHIN, J. C. Magnetoelectric, magnetodielectric effect and dielectric, magnetic properties of microwave-sintered lead-free $x(\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4)\text{-(1-x)}[0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3)\text{-}0.5(\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3)]$ particulate multiferroic composite. *Ceramics International*, 46(3), 3311–3323, 2020.
- [41] RAHAMAN, M. N. *Sintering of Ceramics*. *Sintering of Ceramics* (1 ed.). CRC Press, 2007.
- [42] GERMAN, R. *Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles*. *Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles* (1^o ed). Elsevier Inc, 2014.
- [43] CERON, D. M. S. *Desenvolvimento de um dilatômetro por micro-ondas e estudo da cinética de sinterização por método não isotérmico de materiais multiferroicos*. (2015). Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.
- [44] BORDIA, R. K., KANG, S. J. L., & OLEVSKY, E. A. Current understanding and future research directions at the onset of the next century of sintering science and technology. *Journal of the American Ceramic Society*, 100(6), 2314–2352, 2017.
- [45] BARSOUM, M. W. *Fundamentals of ceramics* (1 ed.). London: Institute of Physics Publishing, 2003.
- [46] MENDES, P. G. *Estudo da cinética de sinterização em sistemas nanoparticulados de SnO_2* . (2009). Mestrado. Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Gossa, 2009.
- [47] KUPCHAK, L. *Estudo da cinética de sinterização do sistema $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$* . (2007). Dissertação. Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2007.

- [48] WOOLFREY, J. L., & BANNISTER, M. J. Nonisothermal Techniques for Studying Initial-Stage Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 55(8), 390–394, 1972.
- [49] WANG, J., & RAJ, R. Estimate of the Activation Energies for Boundary Diffusion from Rate-Controlled Sintering of Pure Alumina, and Alumina Doped with Zirconia or Titania. *Journal of American Ceramic Society*, 73 (5), 1172-1175, 1990.
- [50] SU, H., JOHNSON, D. L. Master sintering curve - A practical approach to sintering. *Journal of American Ceramic Society*, 79(12), 3211–17, 1996.
- [51] GUNNEWIEK, R. F. K. *Sinterização por micro-ondas em uma e em duas etapas de varistores à base de ZnO*. (2013). Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.
- [52] SOUTO, P. M. *Efeito de aditivos na densificação e na microestrutura da mulita sinterizada convencionalmente com alta taxa de aquecimento e por micro-ondas*. (2009). Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- [53] SUTTON, W. H. Microwave processing of ceramics: an overview. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 269, 3–20, 1992.
- [54] MENEZES, R. R., SOUTO, P. M., KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais (Microwave sintering of ceramics. Part I: Fundamental aspects). *Cerâmica*, 53, 1–10, 2007.
- [55] LI, N., LINK, G., JELONNEK, J. 3D microwave printing temperature control of continuous carbon fiber reinforced composites. *Composites Science and Technology*, 187(1), 107939, 2020.
- [56] RAMOPOULOS, V., LINK, G., SOLDATOV, S., JELONNEK, J. Industrial scale microwave applicator for high temperature alkaline hydrolysis of PET. *Proceedings of the International Astronomical Union*, 10(5–6), 709–716, 2018.
- [57] FARIÑAS, J. C., MORENO, R., PÉREZ, A., GARCÍA, M. A., GARCÍA-HERNÁNDEZ, M., SALVADOR, M. D., BORRELL, A. Microwave-assisted

- solution synthesis, microwave sintering and magnetic properties of cobalt ferrite. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(5), 2360–2368, 2015.
- [58] XU, L., ZHU, K., WANG, J., GU, Q., CAO, Y., ZHENG, H., QIU, J. Microwave-assisted sol–hydrothermal synthesis of tetragonal barium titanate nanoparticles with hollow morphologies. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(3), 1597–1601, 2015.
- [59] VINOTHINI, V., VAIDHYANATHAN, B., BINNER, J. Microwave assisted synthesis of barium zirconium titanate nanopowders. *Journal of Materials Science*, 46(7), 2155–2161, 2011.
- [60] MARINEL, S., MANIÈRE, C., BILOT, A., BILOT, C., HARNOIS, C., RIQUET, G., BARTHÉLEMY, F. Microwave sintering of alumina at 915 MHz: Modeling, process control, and microstructure distribution. *Materials*, 12(16), 2544, 2019.
- [61] THOSTENSON, E. T., CHOU, T. W. Microwave processing: fundamentals and applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 30(9), 1055–1071, 1999.
- [62] MENEZES, R. R., SOUTO, P. M., KIMINAMI, R. H. G. A. Microwave fast sintering of ceramic materials. *Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques* (p. 3–26). InTech, 2012.
- [63] PAUL, F., MENESKLOU, W., LINK, G., ZHOU, X., HAUBEIT, J., BINDER, J. R. Impact of microwave sintering on dielectric properties of screen printed $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thick films. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(3), 687–694, 2014.
- [64] BORRELL, A., SALVADOR, M. D. Advanced Ceramic Materials Sintered by Microwave Technology. Em *Sintering Technology - Method and Application* (Vol. 32, p. 137–144). InTechOpen, 2018.
- [65] RYBAKOV, K. I., OLEVSKY, E. A., KRIKUN, E. V. Microwave sintering: Fundamentals and modeling. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(4), 1003–1020, 2013.
- [66] RYBAKOV, K. I., OLEVSKY, E. A., SEMENOV, V. E. The microwave ponderomotive effect on ceramic sintering. *Scripta Materialia*, 66(12), 1049–1052, 2012.

- [67] SCHICK, D. *Processing of Polymer-Metal Composites with Microwaves*. Universidade de Rostock, 2009.
- [68] CLARK, D. E., & FOLZ, D. C. What is Microwave Processing? Em *Microwave Solutions for Ceramic Engineers* (p. 1–32), 2005.
- [69] SUN, J., WANG, W., & YUE, Q. Review on microwave-matter interaction fundamentals and efficient microwave-associated heating strategies. *Materials*, 9(4), 2016.
- [70] MISHRA, R. R., & SHARMA, A. K. Microwave-material interaction phenomena: Heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 81, 78–97, 2016.
- [71] FERNÁNDEZ PERDOMO, C. P., ZABOTTO, F. L., GARCIA, D., KIMINAMI, R. H. G. A. Effect of the CoFe_2O_4 initial particle size when sintered by microwave on the microstructural, dielectric, and magnetic properties. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 16(5), 2073–2084, 2019.
- [72] MENEZES, R. R., SOUTO, P. M., KIMINAMI, R. H. G. A. Microwave fast sintering of submicrometer alumina. *Materials Research*, 13(3), 345–350, 2010.
- [73] AKINWEKOMI, A. D., YEUNG, K. W., TANG, C. Y., LAW, W. C., TSUI, G. C. P. Finite element simulation of hybrid microwave sintering based on power approach. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 110(9–10), 2503–2515, 2020.
- [74] ZHU, J., OUYANG, C., XIAO, S., & GAO, Y. Microwave sintering versus conventional sintering of NiCuZn ferrites. Part I: Densification evolution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 407, 308–313, 2016.
- [75] TOGASHI, M. M., PERDOMO, C. P. F., KIMINAMI, R. H. G. A. Densification kinetics of nano-hematite using microwave assisted dilatometry. *Ceramics International*, v. 46, n. 18, p. 28546–28560, 2020.
- [76] ZUO, F., SAUNIER, S., MEUNIER, C., GOEURLOT, D. Non-thermal effect on densification kinetics during microwave sintering of α -alumina. *Scripta Materialia*, 69(4), 331–333, 2013.

- [77] BADEV, A., HEUGUET, R., MARINEL, S. Induced electromagnetic pressure during microwave sintering of ZnO in magnetic field. *Journal of the European Ceramic Society*, 33(6), 1185–1194, 2013.
- [78] NASCIMENTO, W. J. do. *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”*. (2013). Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.
- [79] MUNIR, Z. A., & OHYANAGI, M. Perspectives on the spark plasma sintering process. *Journal of Materials Science*, 56(1), 1–15, 2021.
- [80] ANSELMITAMBURINI, U. Spark Plasma Sintering. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, d, 1–17, 2019.
- [81] TOKITA, M. Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications. Em *Handbook of Advanced Ceramics* (p. 1149–1177). Elsevier, 2013.
- [82] ZHANG, Z. H., LIU, Z. F., LU, J. F., SHEN, X. B., WANG, F. C., WANG, Y. D. The sintering mechanism in spark plasma sintering - Proof of the occurrence of spark discharge. *Scripta Materialia*, 81, 56–59, 2014.
- [83] GUILLON, O., GONZALEZ-JULIAN, J., DARGATZ, B., KESSEL, T., SCHIERNING, G., RÄTHEL, J., HERRMANN, M. Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments. *Advanced Engineering Materials*, 16(7), 830–849, 2014.
- [84] CAVALIERE, P. *Spark Plasma Sintering of Materials*. Cham: Springer International Publishing, 2019.
- [85] ACEVEDO, U., GAUDISSON, T., ORTEGA-ZEMPOALTECA, R., NOWAK, S., AMMAR, S., VALENZUELA, R. (2013). Magnetic properties of ferrite-titanate nanostructured composites synthesized by the polyol method and consolidated by spark plasma sintering. *Journal of Applied Physics*, 113(17), 1–4, 2013.
- [86] GHOSH, D., HAN, H., NINO, J. C., SUBHASH, G., JONES, J. L. Synthesis of $BaTiO_3$ -20wt% $CoFe_2O_4$ nanocomposites via spark plasma sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(8), 2504–2509, 2012.

- [87] PERDOMO, C. P. F. *Síntese, sinterização e caracterização de nanocompósitos magnetoelétricos particulados de PZT/Fe-Co*. (2011). Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- [88] ZABOTTO, F. L. *Síntese e caracterização de compósitos magnetoelétricos particulados de ferritas de Co e Ni e ferroelétricos no CFM*. (2010). Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- [89] CULLITY, B. D., STOCK, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction: Pearson New International Edition* (3rd Edition.). Pearson, 2013.
- [90] OMRAN, Z. A., MOUSA, M. A., FATTAH, A. A. A., DIEFALLAH, E. H. M. Kinetic analysis of thermal decomposition reactions. Part IV: Kinetics of formation of barium titanate in crystalline mixtures of barium carbonate and titanium dioxide. *Thermochimica Acta*, 145(C), 271–279, 1989.
- [91] BLANCO LÓPEZ, M. C., RAND, B., RILEY, F. L. Identification of barium carbonate in barium titanate powders. *Key Engineering Materials*, 132–136, 252–255, 1997.
- [92] ASHIRI, R., MOGHTADA, A., SHAHROUZIANFAR, A., AJAMI, R. Low temperature synthesis of carbonate-free barium titanate nanoscale crystals: Toward a generalized strategy of titanate-based perovskite nanocrystals synthesis. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(7), 2027–2031, 2014.
- [93] GERAMILLA, M., BALAKRISHNAN, R., NATARAJAN, S. T., RAO, M. S. R. Nanoscale studies of magnetoelectric coupling in multiferroic BTO–CFO composite. *Applied Physics A*, v. 125, n. 1, p. 39, 2019.
- [94] YAMANOGLU, R. Pressureless Spark Plasma Sintering: A Perspective from Conventional Sintering to Accelerated Sintering Without Pressure. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, v. 57, n. 9–10, p. 513–525, 2019.
- [95] BACMANN, J. J., & CIZERON, G. Dorn Method in the Study of Initial Phase of Uranium Dioxide Sintering. *Journal of The American Ceramic Society*, 51(4), 209–212, 1968.
- [96] KOSANOVIĆ, D., LABUS, N. J., ŽIVOJINOVIĆ, J., TADIĆ, A. P., BLAGOJEVIĆ, V. A., PAVLOVIĆ, V. B. Effects of mechanical activation on

- the formation and sintering kinetics of barium strontium titanate ceramics. *Science of Sintering*, v. 52, n. 4, p. 371–385, 2020.
- [97] BANG, S. H., NDAYISHIMIYE, A., RANDALL, C. A. Anisothermal densification kinetics of the cold sintering process below 150 °C. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 8, n. 17, p. 5668–5672, 2020.
- [98] TEBCHERAN, S. M., VARELA, J. A., BRANKOVIC, Z., BRANKOVIC, G., SPAGNOL, P. D., CILENSE, M., PERAZOLLI, L., LONGO, E. Cinética de sinterização para sistemas à base de SnO₂ por taxa de aquecimento constante. *Cerâmica*, v. 49, p. 99-109, 2003.
- [99] TOGASHI, M. M. *Efeito do tamanho e distribuição de tamanho inicial das partículas da hematita, na cinética de sinterização assistida por micro-ondas*. (2021). Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021.
- [100] KUPCHAK, L., ANTUNES, S. R. M., PARIZOTTO, M. V., TEBCHERANI, S. M., SETTI, D., PIANARO, A., ANTUNES, A. C. Investigação da cinética de sinterização para o estágio inicial do sistema SnO₂:ZnO. *Cerâmica*, v. 51, p.308-312, 2005.
- [101] DASH, M. S., BERA, J., GHOSH, S. Study on phase formation and sintering kinetics of BaTi_{0.6}Zr_{0.4}O₃ powder synthesized through modified chemical route. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 430, n. 1–2, p. 212–216, 2007.
- [102] COSTA, A. C. F. M., MORELLI, M. R., KIMINAMI, R. H. G. A. Ferritas Ni-Zn: síntese por reação de combustão e sinterização. *Cerâmica*, v. 49, n. 311, p. 133–140, 2003.
- [103] TOGASHI, M. M. *Estudo da cinética de sinterização assistida por micro-ondas de pós cerâmicos nano e submicrométricos, com diferentes propriedades dielétricas*. (2017). (Dissertação). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017.
- [104] GALIZIA, P., BALDISSERRI, C., MERCADELLI, E., CAPIANI, C., GALASSI, C., ALGUERÓ, M. A glance at processing-microstructure-property relationships for magnetoelectric particulate PZT-CFO composites. *Materials*, v. 13, n. 11, 2020.

- [105] GALIZIA, P., ALGUERÓ, M., BERNIER, N., GAMBACORTI, N., AZA, E., LAPPAS, A., GALASSI, C. Magnetolectric dual-particulate composites with wasp-waisted magnetic response for broadband energy harvesting. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 783, p. 237–245, 2019.
- [106] JARUPOOM, P., JAITA, P., SANJOM, R., RANDORN, C., RUJIANAGUL, G. High magnetic and ferroelectric properties of BZT-LSM multiferroic composites at room temperature. *Ceramics International*, v. 44, n. 8, p. 8768–8776, 2018.
- [107] WALTHER, T., STRAUBE, U., KÖFERSTEIN, R., & EBBINGHAUS, S. G. Hysteretic magnetolectric behavior of CoFe_2O_4 - BaTiO_3 composites prepared by reductive sintering and reoxidation. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 4, n. 21, p. 4792–4799, 2016.
- [108] PAUL PRAVEEN, J., REDDY, M. V., KOLTE, J., DINESH KUMAR, S., SUBRAMANIAN, V., DAS, D. Synthesis, characterization, and magneto-electric properties of $(1-x)\text{BCZT}-x\text{CFO}$ ceramic particulate composites. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 14, n. 2, p. 200–210, 2017.
- [109] MANE, S. M., NIMBALKAR, A. R., KIM, H., KULKARNI, S. B., TAYADE, N. T., THOMBARE, J. V., SHIN, J. C. Magnetolectric and magnetodielectric coupling in partially Ni-doped CoFe_2O_4 and $0.15(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3)-0.85(\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3)$ composites prepared via clean microwave sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 849, 2020.
- [110] LIU, Y., XU, G., LV, H., HUANG, C., CHEN, Y., BIE, Y., XIONG, R. Magnetolectric ceramic composites prepared by spark plasma sintering with notably enhanced magnetolectric effect. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 28, n. 4, p. 3746–3751, 2017.
- [111] VIANA, D. S. F. *Influência do tamanho médio de grão nas propriedades ferroicas de compósitos magnetoelétricos particulados*. (2016). Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.
- [112] SAHOO, M. P. K., YAJUN, Z., WANG, J., CHOUDHARY, R. N. P. Composition control of magnetolectric relaxor behavior in multiferroic

- BaZr_{0.4}Ti_{0.6}O₃/CoFe₂O₄ composites. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 657, p. 12–20, 2016.
- [113] WANG, X., ZHANG, G., SUN, Q., FEI, Z., WANG, Y. New insight into effects of oxygen vacancies on crystal structure and electrical properties of barium titanate dielectric ceramic. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 320, 2023.
- [114] LEONEL, L. V. *Síntese e caracterização de compósitos titanato de bário-ferrita de cobalto preparados a partir de método sol-gel*. (2010). Tese. Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, 2010.
- [115] AMU-DARKO, J. N. O., ZHANG, C., HUSSAIN, S., OTOO, S. L., AGYEMANG, M. F. Relaxor ferroelectric and dielectric properties of (1–x)Ba(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃–xBa(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, v. 32, n. 4, p. 1242–1252, 2022.
- [116] JESUS MERCY, S., MURALI, N., RAMAKRISHNA, A., RAMAKRISHNA, Y., VEERAAIAH, V., SAMATHA, K. Microstructural, thermal, electrical and magnetic analysis of Mg²⁺ substituted Cobalt ferrite. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, v. 126, n. 11, 2020.
- [117] ATIF, M., NADEEM, M., KHALID, W., ALI, Z. Structural, magnetic and impedance spectroscopy analysis of (0.7)CoFe₂O₄+(0.3)BaTiO₃ magnetoelectric composite. *Materials Research Bulletin*, v. 107, p. 171–179, 2018.
- [118] CORRAL-FLORES, V., BUENO-BAQUÉS, D., ZIOLO, R. F. Synthesis and characterization of novel CoFe₂O₄-BaTiO₃ multiferroic core-shell-type nanostructures. *Acta Materialia*, v. 58, n. 3, p. 764–769, 2010.
- [119] AMARANTE, M. DOS S., DA SILVA, S. M., MACHADO, J. P. B., LENTE, M. H., DA SILVA, A. M., DE BRITO, V. L. O. Sintering of ferrite-BaTiO₃ bulk particulate composites. *Ceramics International*, v. 47, n. 9, p. 12600–12612, 2021.
- [120] GUERRA, J. DE LOS S. *Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos*. (2004). Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

- [121] PATANKAR, K. K., JOSHI, S. S., & CHOUGULE, B. K. Dielectric behaviour in magnetoelectric composites. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, v. 346, n. 5–6, p. 337–341, 2005.
- [122] BOCHENEK, D., CHROBAK, A., DERCZ, G. Influence of the Sintering Method on the Properties of a Multiferroic Ceramic Composite Based on PZT-Type Ferroelectric Material and Ni-Zn Ferrite. *Materials*, v. 15, n. 23, 2022.
- [123] JABEZ, S., MAHALAKSHMI, S., NITHIYANANTHAM, S. Frequency and temperature effects on dielectric properties of cobalt ferrite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 28, n. 7, p. 5504–5511, 2017.
- [124] PAL, M., SRINIVAS, A., ASTHANA, S. Enhanced magneto-electric properties and magnetodielectric effect in lead-free $(1-x)0.94\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3-x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ particulate composites. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 900, 2022.
- [125] SLIMANI, Y., ALMESSIERE, M. A., SHIRSATH, S. E., HANNACHI, E., BAYKAL, A., ALWADAI, N., ERCAN, I. Impact of $\text{CoFe}_{1.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_4$ phase on the structural, morphological, and dielectric properties of barium titanate material. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 153, 2023.
- [126] 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 of the American Ceramic Society*, v. 94, n. 6, p. 1695–1697, 2011.
- [127] RANI, J., YADAV, K. L., PRAKASH, S. Dielectric and magnetic properties of $x\text{CoFe}_2\text{O}_4-(1-x)[0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3]$ composites. *Materials Research Bulletin*, 60, 367–375, 2014.
- [128] ETIER, M., SCHMITZ-ANTONIAK, C., SALAMON, S., TRIVEDI, H., GAO, Y., NAZRABI, A., 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.
- [129] CALLISTER, W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução* (5ª.). Rio de Janeiro: LTC, 2008.

- [130] MOURA, F., SIMÕES, A. Z., STOJANOVIC, B. D., ZAGHETE, M. A., LONGO, E., VARELA, J. A. (2008). Dielectric and ferroelectric characteristics of barium zirconate titanate ceramics prepared from mixed oxide method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 462, p.129–134, 2008.
- [131] TANG, X. G., CHEW, K. H., & CHAN, H. L. W. Diffuse phase transition and dielectric tunability of $\text{Ba}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ relaxor ferroelectric ceramics. *Acta Materialia*, v. 52, n. 17, p. 5177–5183, 2004.
- [132] ELBASSET, A., ABDI, F., LAMCHARFI, T., SAYOURI, S., ABARKAN, M., ECHATOUI, N. S., AILLERIE, M. Influence of Zr on Structure and Dielectric Behavior of BaTiO_3 Ceramics. *Indian Journal of Science and Technology*, v. 8, n. 13, 2015.
- [133] XU, Y., ZHANG, K., FU, L., TONG, T., CAO, L., ZHANG, Q., CHEN, L. Effect of MgO addition on sintering temperature, crystal structure, dielectric and ferroelectric properties of lead-free BZT ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019.
- [134] DI LORETO, A., FRATTINI, A., MACHADO, R., STACHIOTTI, M. G. Influence of A-site magnesium doping on structural and electrical properties of $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 29, n. 23, p. 19783–19790, 2018.
- [135] CIOMAGA, C. E., BUSCAGLIA, M. T., BUSCAGLIA, V., MITOSERIU, L. Oxygen deficiency and grain boundary-related giant relaxation in $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ceramics. *Journal of Applied Physics*, v. 110, n. 11, 2011.
- [136] SINGH, A., SHAMIM, K., SHARMA, S., RAI, R., KUMARI, P. Enhanced electrical and magnetic properties in BZT/NFO multiferroic composites derived by MARH. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 29, n. 21, p. 18221–18230, 2018.
- [137] GUPTA, A., CHATTERJEE, R. Dielectric and magnetoelectric properties of $\text{BaTiO}_3\text{--Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_4$ composite. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 33, n. 5, p. 1017–1022, 2013.
- [138] REDDY, M. V., PAUL, J. P., SOWMYA, N. S., SRINIVAS, A., DAS, D. Magneto-electric properties of in-situ prepared $(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--}(1-x)\text{BaTiO}_3$ composites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 29, n. 21, p. 18231–18240, 2018.

- x)(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ particulate composites. *Ceramics International*, v. 42, n. 15, p. 17827–17833, 2016.
- [139] TONG, B. Y., WANG, S. Y., WONG-NG, W., ZHANG, X., HUANG, C., ZHAO, H., LIU, W. Polarization switching dynamics and switchable diode effect in hybrid improper ferroelectric Ca₃Ti₂O₇ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 102, n. 4, p. 1875–1883, 2019.
- [140] VEERAPANDIYAN, V., BENES, F., GINDEL, T., DELUCA, M. Strategies to improve the energy storage properties of perovskite lead-free relaxor ferroelectrics: A review. *Materials*. MDPI AG, 2020.
- [141] LIU, G., ZHANG, S., JIANG, W., CAO, W. Losses in ferroelectric materials. *Materials Science and Engineering R: Reports*. 2015.
- [142] YAN, S., ZHENG, Z., LI, Y., DUN, W., WANG, Y. Effect of internal stresses on temperature-dependent dielectric properties of Fe-doped BZT ceramics. *Ceramics International*, v. 43, n. 15, p. 12605–12608, 2017.
- [143] DANG, N. V., DUNG, N. T., PHONG, P. T., LEE, I. J. Effect of Fe³⁺ substitution on structural, optical and magnetic properties of barium titanate ceramics. *Physica B: Condensed Matter*, v. 457, p. 103–107, 2015.
- [144] HUMBURG, H. I., ACOSTA, M., JO, W., WEBBER, K. G., RÖDEL, J. Stress-dependent electromechanical properties of doped (Ba_{1-x}Ca_x)(Zr_yTi_{1-y})O₃. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 35, n. 4, p. 1209–1217, 2015.
- [145] HANANI, Z., MEZZANE, D., AMJOURD, M., FOURCADE, S., RAZUMNAYA, A. G., LUK'YANCHUK, I. A., GOUNÉ, M. Enhancement of dielectric properties of lead-free BCZT ferroelectric ceramics by grain size engineering. *Superlattices and Microstructures*, v. 127, p. 109–117, 2019.
- [146] HANANI, Z., MEZZANE, D., AMJOURD, M., RAZUMNAYA, A. G., FOURCADE, S., GAGOU, Y., GOUNÉ, M. Phase transitions, energy storage performances and electrocaloric effect of the lead-free Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.10}Ti_{0.90}O₃ ceramic relaxor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 30, n. 7, p. 6430–6438, 2019.

- [147] RATHER, M. UD D., SAMAD, R., WANT, B. Improved magnetoelectric effect in ytterbium doped $\text{BaTiO}_3\text{--CoFe}_2\text{O}_4$ particulate multiferroic composites. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 755, p. 89–99, 2018.
- [148] NAVEED-UL-HAQ, M., SHVARTSMAN, V. V., SALAMON, S., WENDE, H., TRIVEDI, H., MUMTAZ, A., LUPASCU, D. C. A new $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ based multiferroic composite with large magnetoelectric effect. *Scientific Reports*, v. 6, 2016.
- [149] KANAKADURGA, M., RAJU, P., MURTHY, S. R. Preparation and characterization of $\text{BaTiO}_3\text{+MgCuZnFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 341, p. 112–117, 2013.
- [150] ETIER, M., SHVARTSMAN, V. V., GAO, Y., LANDERS, J., WENDE, H., LUPASCU, D. C. Magnetoelectric effect in (0-3) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--BaTiO}_3$ (20/80) composite ceramics prepared by the organosol route. *Ferroelectrics*, v. 448, n. 1, p. 77–85, 2013.
- [151] JAIN, A., PANWAR, A. K., JHA, A. K. Significant enhancement in structural, dielectric, piezoelectric and ferromagnetic properties of $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3\text{--CoFe}_2\text{O}_4$ multiferroic composites. *Materials Research Bulletin*, v. 100, p. 367–376, 2018.
- [152] PADMAPRIYA, D., DHAYANITHI, D., RASHID, A., RAHUL, M. T., KALARIKKAL, N., MUNEESSWARAN, M., GIRIDHARAN, N. V. Composition-dependent structural, electrical, magnetic and magnetoelectric properties of $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{--}x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ particulate composites. *Bulletin of Materials Science*, v. 43, n. 1, p. 276, 2020.
- [153] PADMAPRIYA, D., DHAYANITHI, D., RAHUL, M. T., KALARIKKAL, N., & GIRIDHARAN, N. V. Study of room-temperature magnetoelectric coupling in $(1-x)\text{BaTiO}_3$ and $(x)\text{NiFe}_2\text{O}_4$ multiferroic composites. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, v. 127, n. 4, 2021.
- [154] GAO, Z. Y., PU, Y. P., WEI, J., DONG, Z. J., CUI, Y. F. Enhanced resistivity impact on the magnetoelectric properties of diphasic multiferroic $\text{BaTiO}_3\text{--BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ composite ceramics. *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*, 2017.

- [155] CHAVAN, S. G., CHAVAN, S. D., MANE, S. S., KULKARNI, S. B., SALUNKHE, D. J. Investigations on magnetodielectric and magnetoelectric properties of CNFO-BST composite. *Materials Chemistry and Physics*, n. 208, p. 163–168, 2018.
- [156] KATLAKUNTA, S., RAJU, P., MEENA, S. S., SRINATH, S., SANDHYA, R., KURUVA, P., MURTHY, S. R. Multiferroic properties of microwave sintered BaTiO₃-SrFe₁₂O₁₉ composites. *Physica B: Condensed Matter*, v. 448, p. 323–326, 2014.
- [157] MAIWA, H. Structure and properties of Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ ceramics prepared by spark plasma sintering. *Journal of Materials Science*, v. 43, n. 19, p. 6385–6390, 2008.
- [158] GUALDI, A. J. *Modelos dinâmicos de magnetização aplicados em compósitos magnetoelétricos* (2014). Tese. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.
- [159] BHARADWAJ, S., TIRUPATHI, A., PAVAN KUMAR, N., POLA, S., KALYANA LAKSHMI, Y. Study of magnetic and magnetoresistance behaviour of La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃-CoFe₂O₄ composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 513, 2020.
- [160] FERNANDEZ, C. P., ZABOTTO, F. L., GARCIA, D., KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização ultra-rápida de pós submicrométricos de CoFe₂O₄ por micro-ondas. *Cerâmica*, v. 60, n. 353, p. 57–62, 2014.
- [161] CERNEA, M., GALIZIA, P., CIUCHI, I., ALDICA, G., MIHALACHE, V., DIAMANDESCU, L., GALASSI, C. CoFe₂O₄ magnetic ceramic derived from gel and densified by spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 656, p. 854–862, 2016.
- [162] IMINE, S., SCHOENSTEIN, F., MERCONE, S., ZAGHRIQUI, M., BETTAHAR, N., JOUINI, N. (2011). Bottom-up and new compaction processes: A way to tunable properties of nanostructured cobalt ferrite ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 31, n. 15, p. 2943–2955, 2011.
- [163] HUANG, L. Z., HASHIM, M., ISMAIL, I., KANAGESAN, S., EZZAD SHAFIE, M. S., IDRIS, F. M., IBRAHIM, I. R. Development of Magnetic B-

- H Hysteresis Loops Through Stages of Microstructure Evolution of Bulk $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, v. 28, n. 10, p. 3075–3086, 2015.
- [164] GUALDI, A. J. *Caracterização magnética do compósito multiferróico $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{-}x\text{PbTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$* . (2010). Dissertação. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- [165] YANG, H., ZHANG, G., LIN, Y., YE, T., KANG, P. Electrical, magnetic and magnetoelectric properties of $\text{BaTiO}_3/\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ particulate composites. *Ceramics International*, v. 41, n. 5, p. 7227–7232, 2015.
- [166] MANJEERA, A., VITTAL, M., REDDY, V. R., PRASAD, G., KUMAR, G. S. Synthesis and characterization of $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ composites. *Ferroelectrics*, v. 519, n. 1, p. 15–22, 2017.
- [167] NEGI, N. S., KUMAR, R., SHARMA, H., SHAH, J., KOTNALA, R. K. Structural, multiferroic, dielectric and magnetoelectric properties of $(1-x)\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3\text{-(}x\text{)CoFe}_2\text{O}_4$ lead-free composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 456, p. 292–299, 2018.
- [168] SREENIVASULU, G., BABU, V. H., MARKANDEYULU, G., MURTY, B. S. Magnetoelectric effect of $(100-x)\text{BaTiO}_3\text{ - (}x\text{)NiFe}_{1.98}\text{O}_4$ ($x=20\text{-}80$ wt%) particulate nanocomposites. *Applied Physics Letters*, v. 94, n. 11, 2009.

APÊNDICE A

1 Cinética de Sinterização

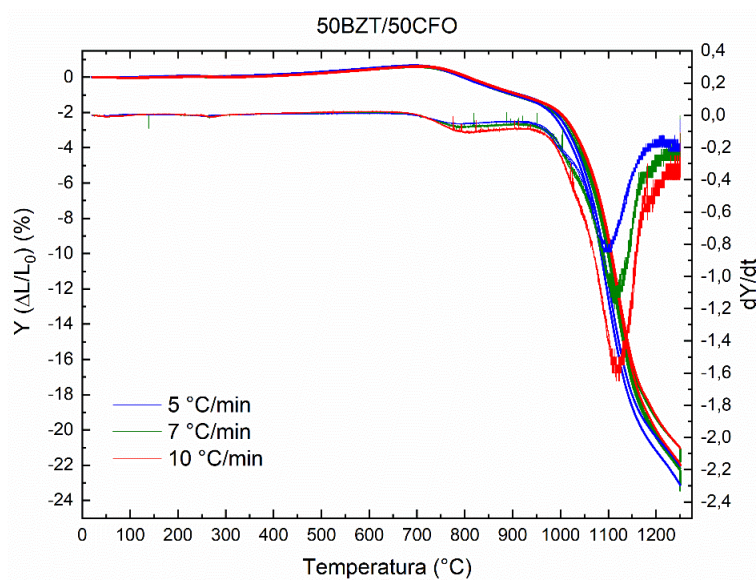


Figura Apêndice.1 – Curvas de retração linear em função da temperatura, usando diferentes taxas de aquecimento, e suas respectivas curvas de derivada, para o composto 50BZT/50CFO.

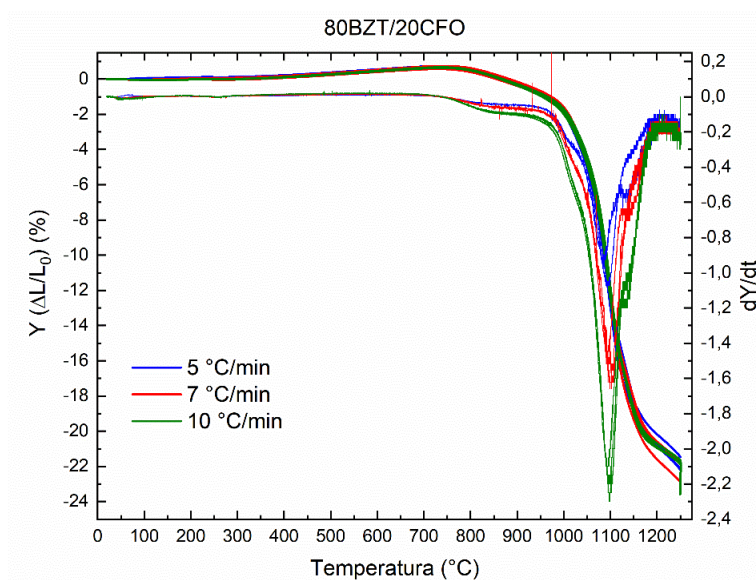


Figura Apêndice.2 – Curvas de retração linear em função da temperatura, usando diferentes taxas de aquecimento, e suas respectivas curvas de derivada, para o composto 80BZT/20CFO.

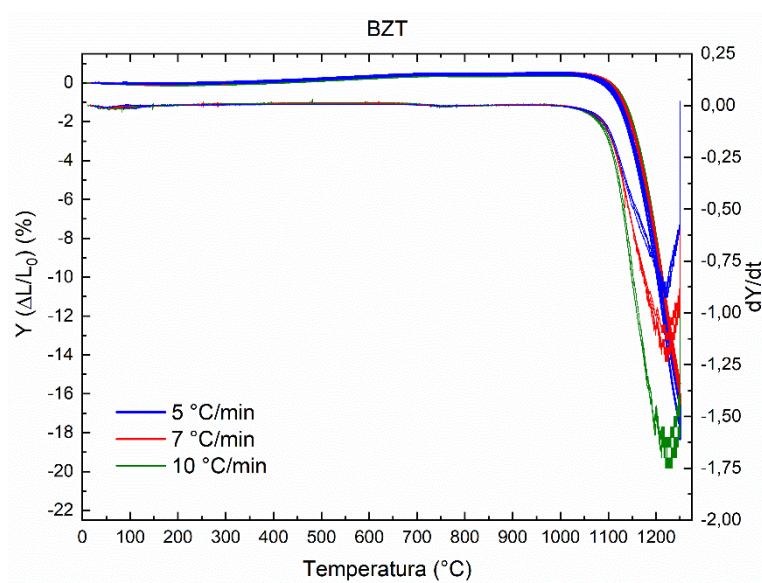


Figura Apêndice.3 – Curvas de retração linear em função da temperatura, usando diferentes taxas de aquecimento, e suas respectivas curvas de derivada, para fase BZT.

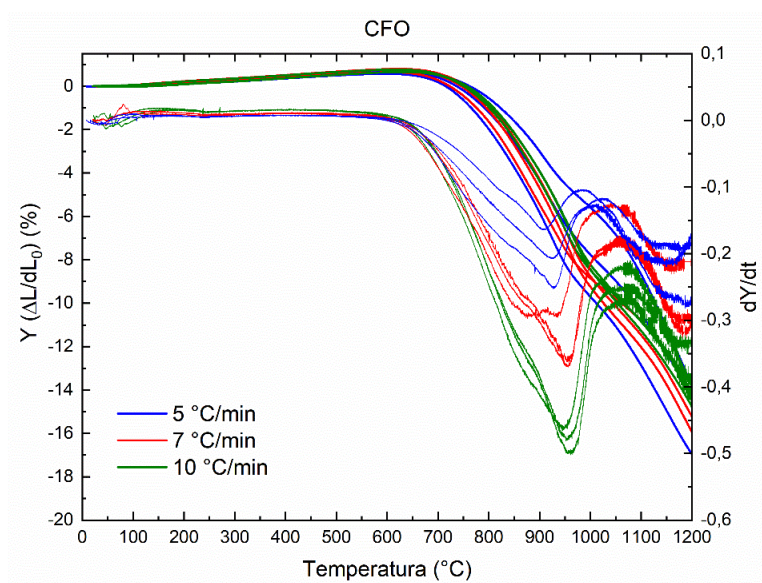


Figura Apêndice.4 – Curvas de retração linear em função da temperatura, usando diferentes taxas de aquecimento, e suas respectivas curvas de derivada, para a fase CFO.

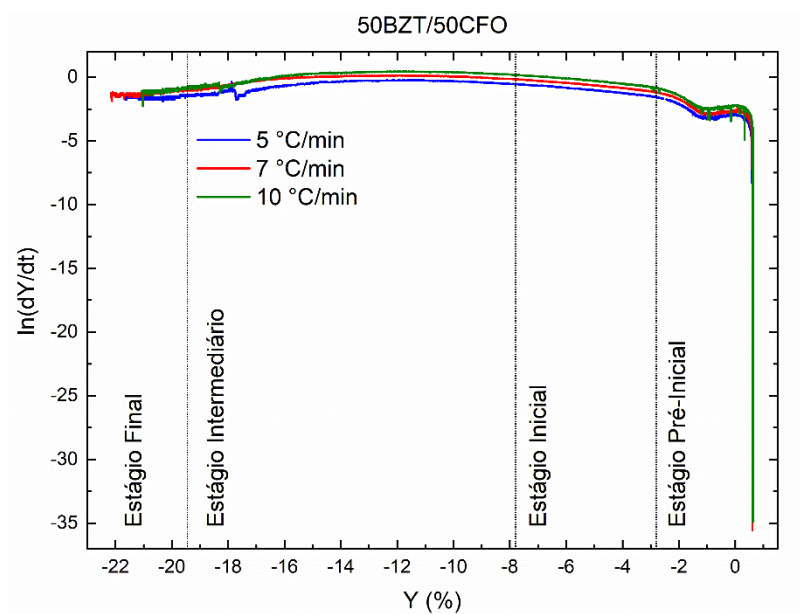


Figura Apêndice.5 - Curva de $\ln(dY/dt)$ em função da retração linear para o compósito 50BZT/50CFO.

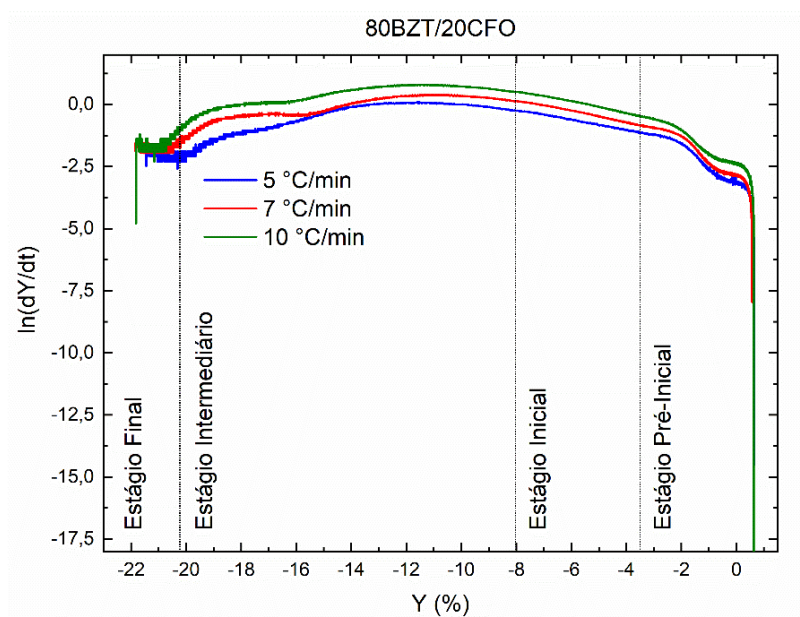


Figura Apêndice.6 - Curva de $\ln(dY/dt)$ em função da retração linear para o compósito 80BZT/20CFO.

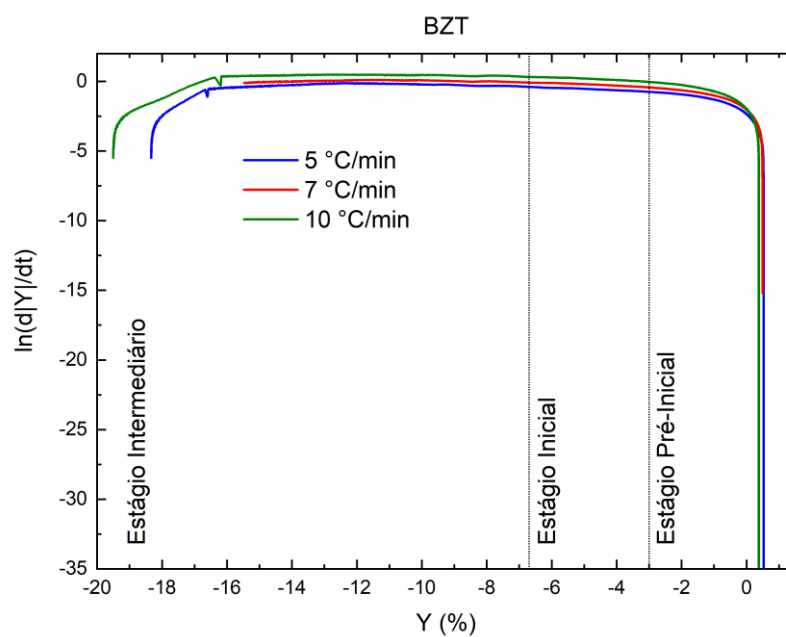


Figura Apêndice.7 - Curva de $\ln(dY/dT)$ em função da retração linear para a fase BZT.

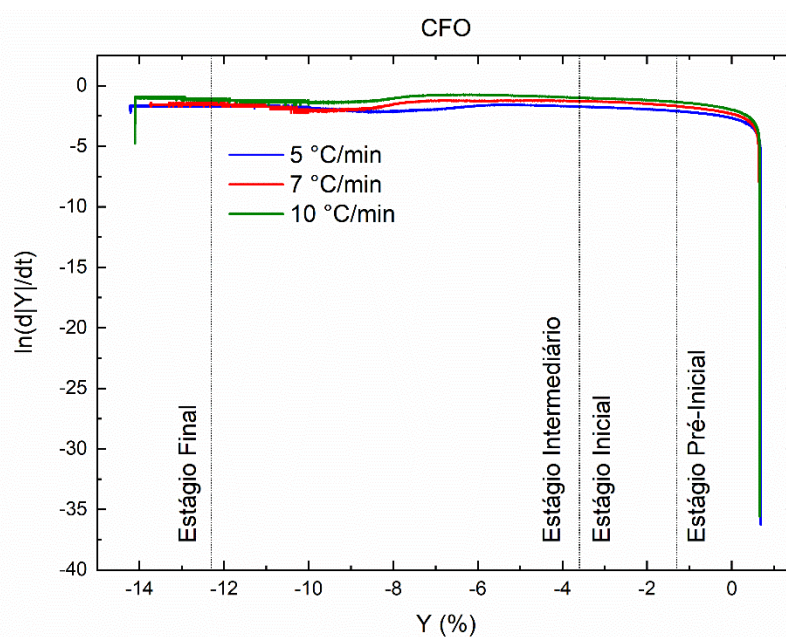


Figura Apêndice.8 - Curva de $\ln(dY/dT)$ em função da retração linear para a fase CFO.

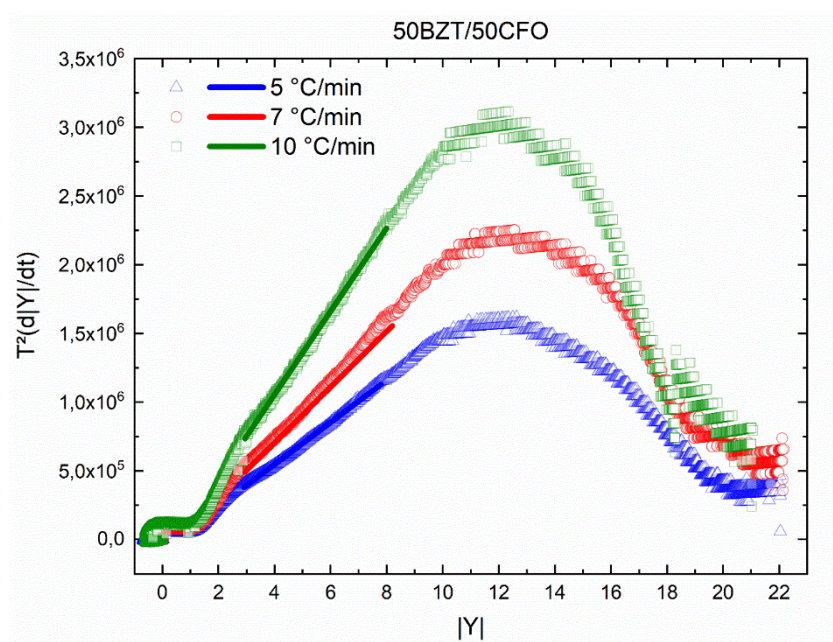


Figura Apêndice.9 - Curva de $T^2(d|Y|/dT)$ em função do módulo da retração linear para o compósito 50BZT/50CFO.

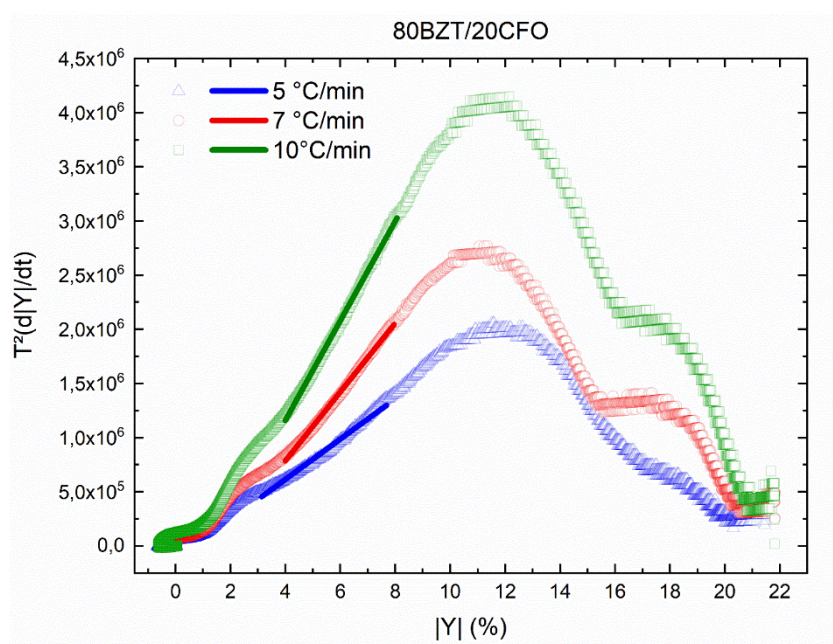


Figura Apêndice.10 - Curva de $T^2(d|Y|/dT)$ em função do módulo da retração linear para o compósito 80BZT/20CFO.

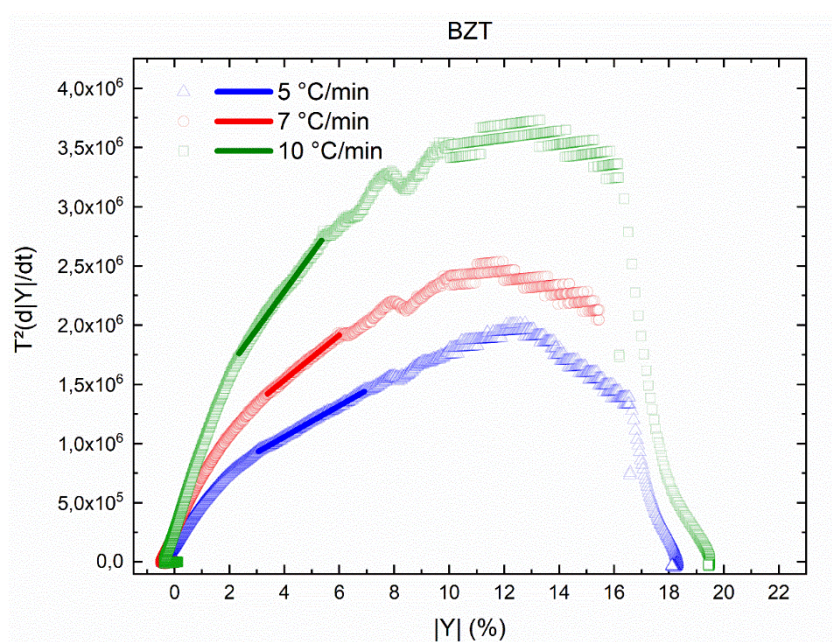


Figura Apêndice.11 - Curva de $T^2(d|Y|/dT)$ em função do módulo da retração linear para a fase BZT.

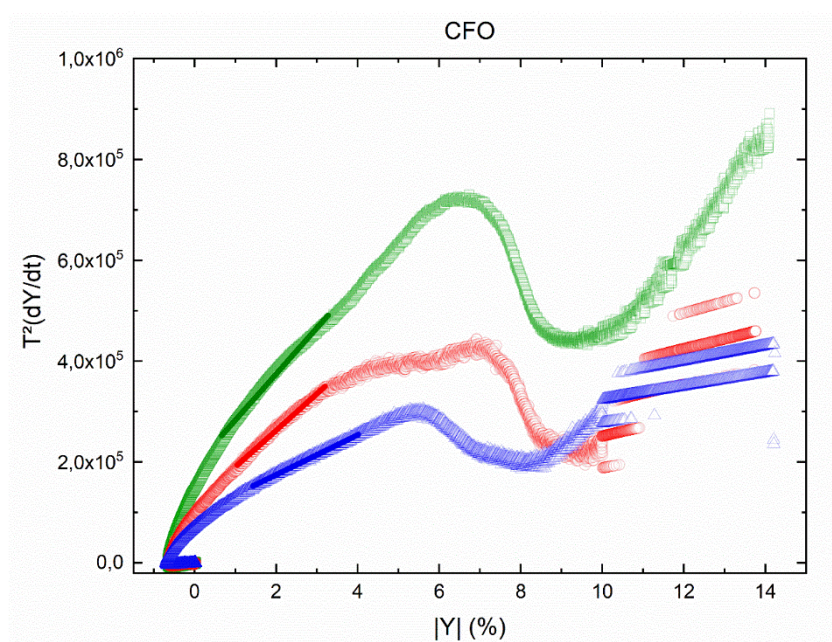


Figura Apêndice.12 - Curva de $T^2(d|Y|/dT)$ em função do módulo da retração linear para a fase CFO.

2 Sinterização por SPS

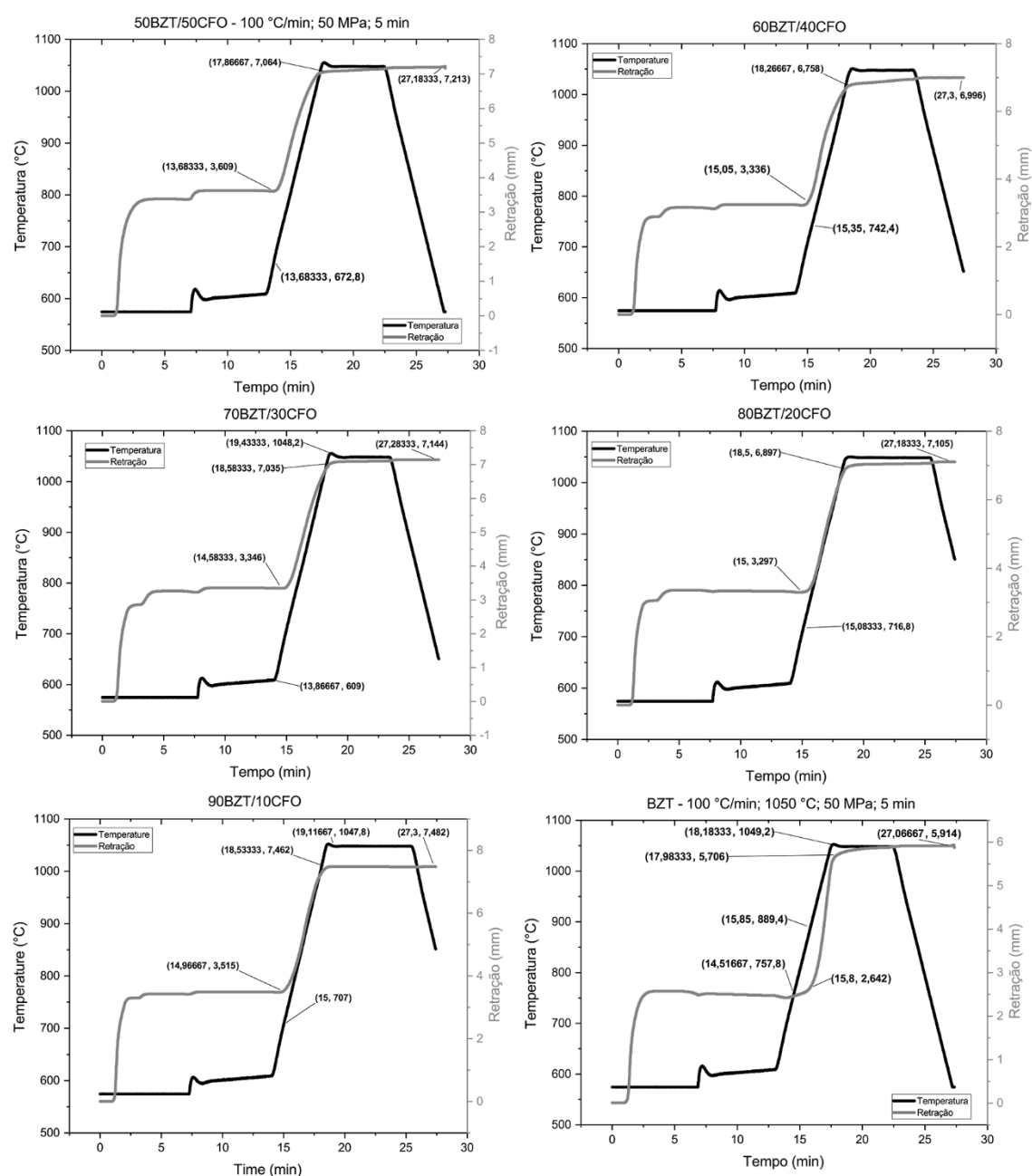


Figura Apêndice.13 - Curvas de acompanhamento de sinterização por SPS indicando a evolução da temperatura com o tempo e a retração da amostra, para todos os compósitos $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$, $(0,0 \leq x \leq 0,50)$.

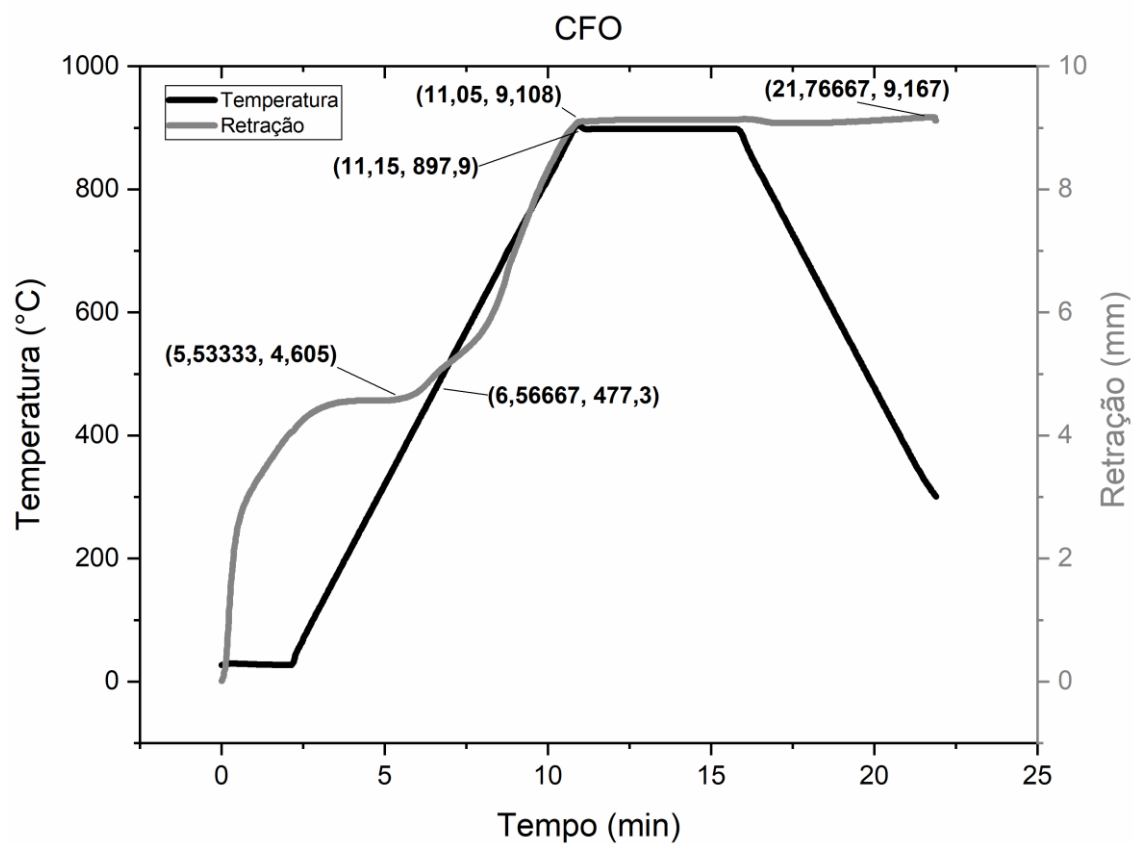


Figura Apêndice.14 - Curvas de acompanhamento de sinterização por SPS indicando a evolução da temperatura com o tempo e a retração da fase CFO.

3 Análise microestrutural

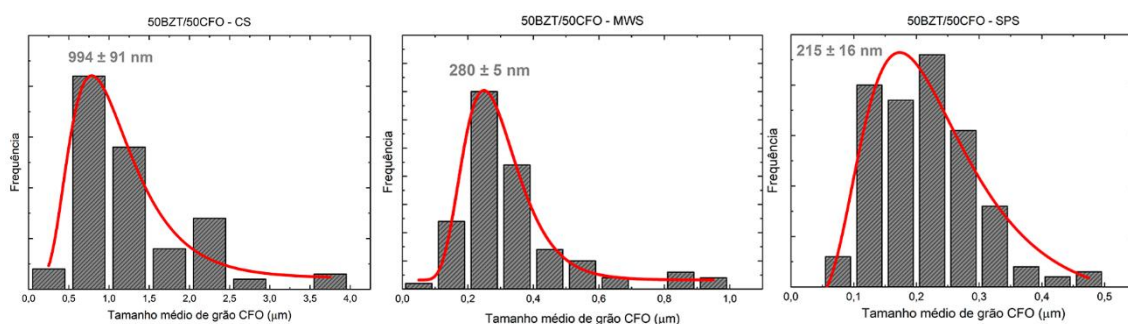


Figura Apêndice.15 - Histogramas relacionados ao tamanho médio de grão da fase CFO para os compósitos bifásicos 50BZT/50CFO sinterizados por CS, MWS e SPS.

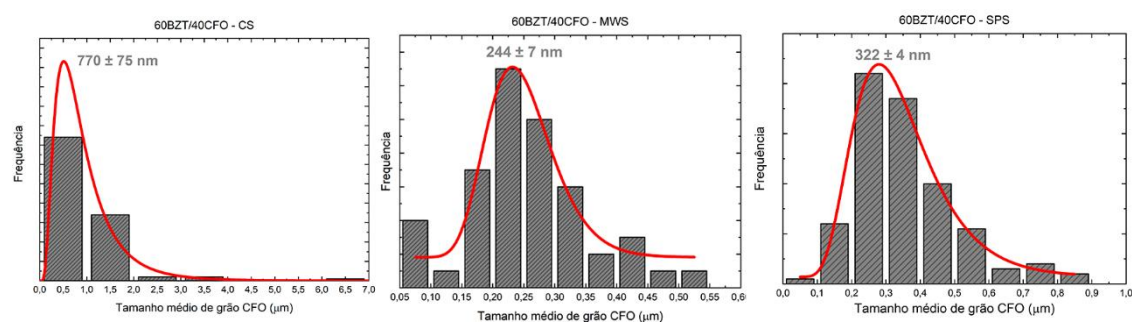


Figura Apêndice.16 - Histogramas relacionados ao tamanho médio de grão da fase CFO para os compósitos bifásicos 60BZT/40CFO sinterizados por CS, MWS e SPS.

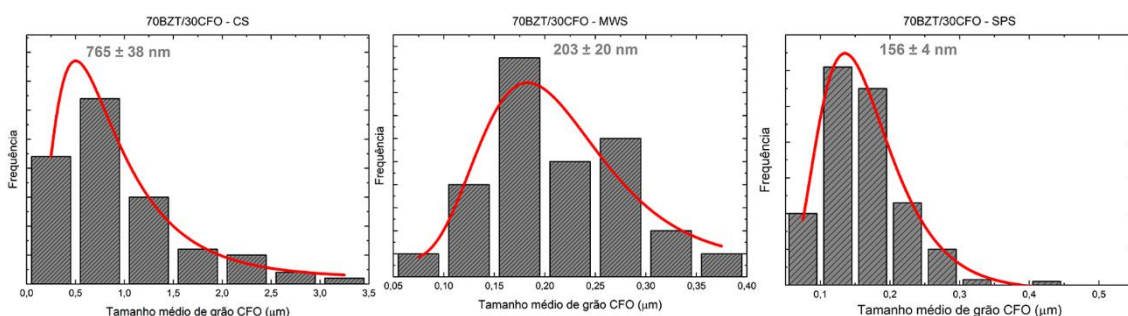


Figura Apêndice.17 - Histogramas relacionados ao tamanho médio de grão da fase CFO para os compósitos bifásicos 70BZT/30CFO sinterizados por CS, MWS e SPS.

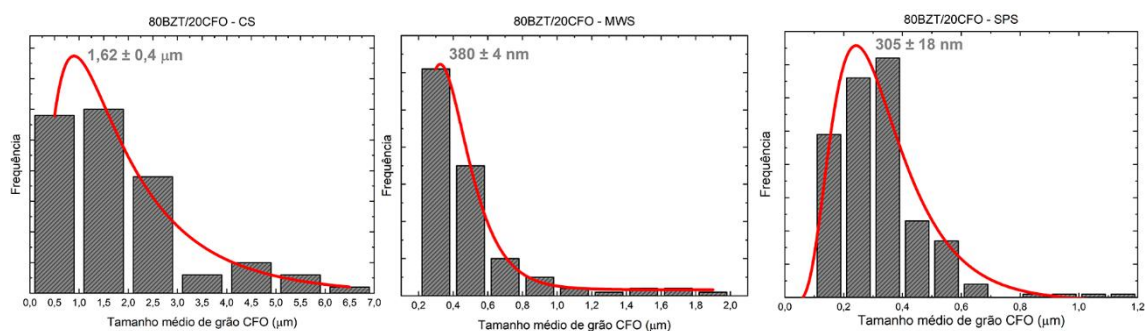


Figura Apêndice.18 - Histogramas relacionados ao tamanho médio de grão da fase CFO para os compósitos bifásicos 80BZT/20CFO sinterizados por CS, MWS e SPS.

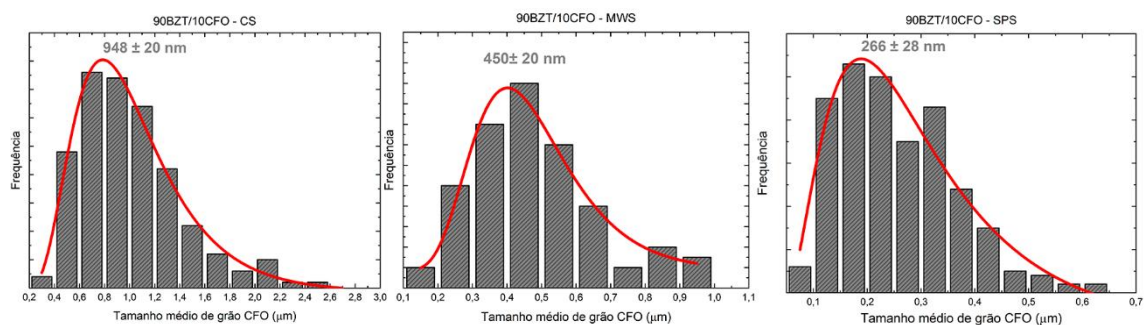


Figura Apêndice.19 - Histogramas relacionados ao tamanho médio de grão da fase CFO nos compósitos bifásicos 90BZT/10CFO sinterizados por CS, MWS e SPS.

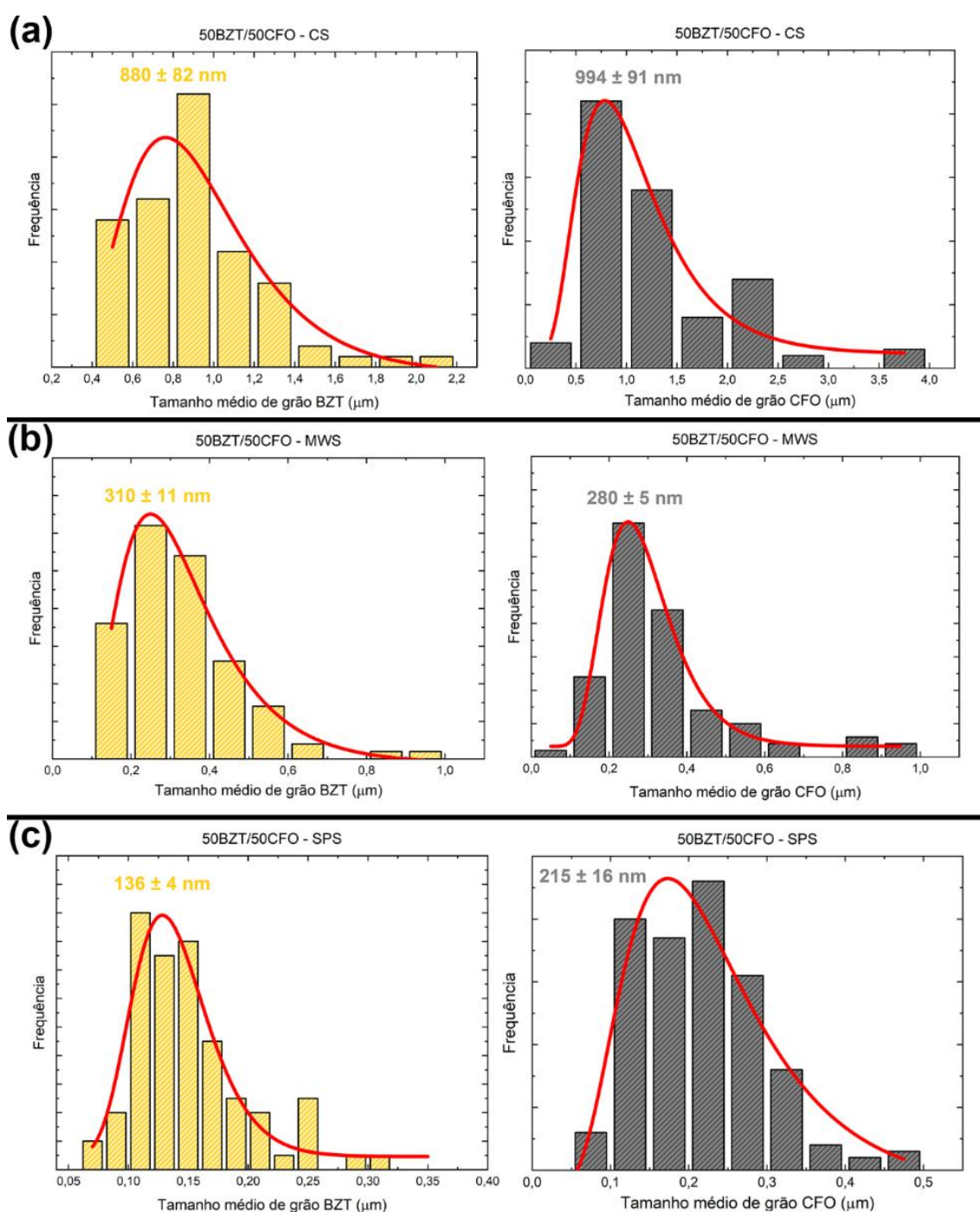


Figura Apêndice.20 - Histogramas relacionados ao tamanho médio de grão das fases BZT (em amarelo) e CFO (em cinza) para os compósitos bifásicos 50BZT/50CFO sinterizados por CS, MWS e SPS.

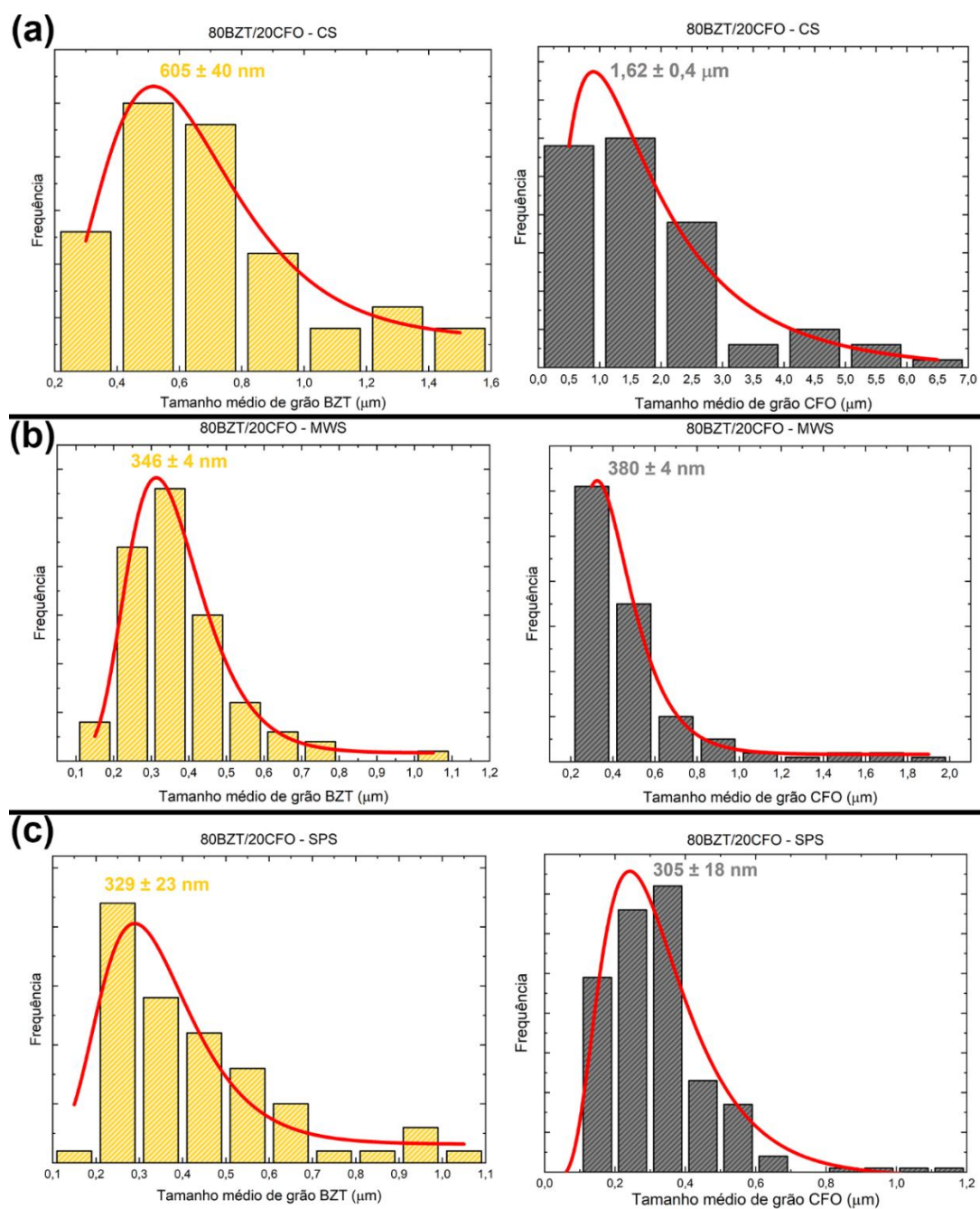


Figura Apêndice.21 - Histogramas relacionados ao tamanho médio de grão das fases BZT (em amarelo) e CFO (em cinza) para os compósitos bifásicos 80BZT/20CFO sinterizados por CS, MWS e SPS.

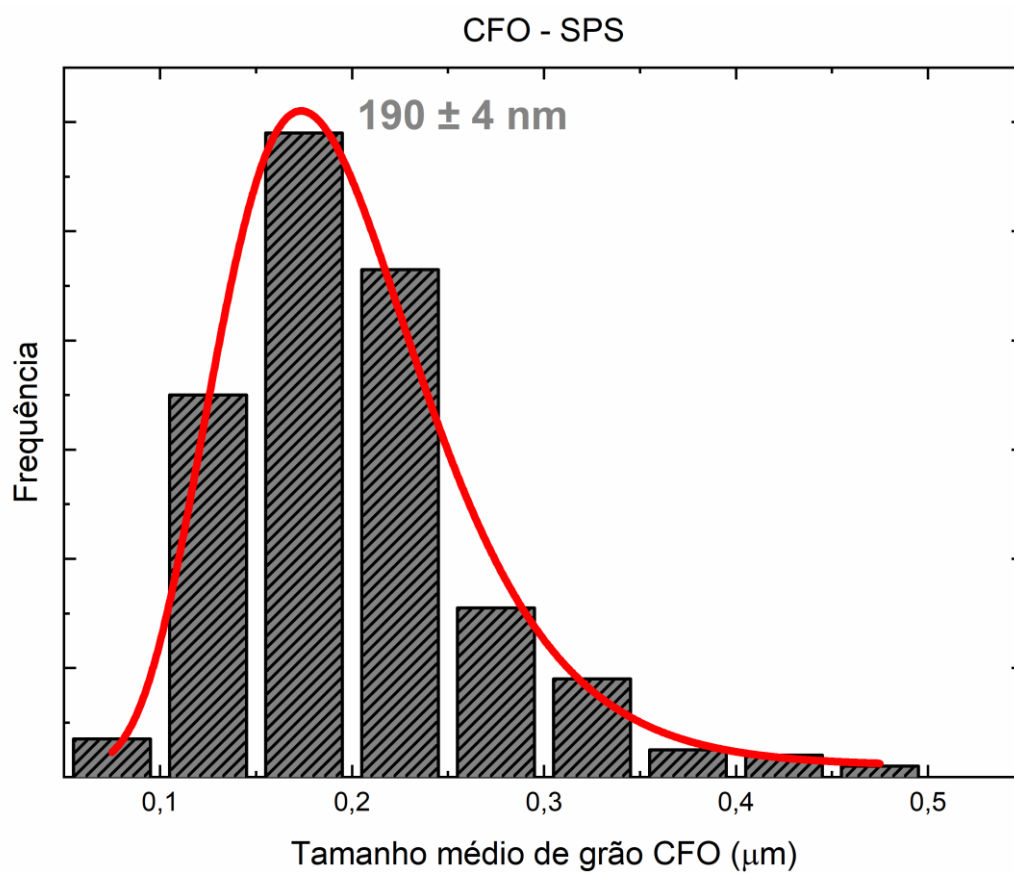


Figura Apêndice.22 - Histograma relacionado ao tamanho médio de grão da fase CFO sinterizado por SPS.

4 Histereses ferroelétricas

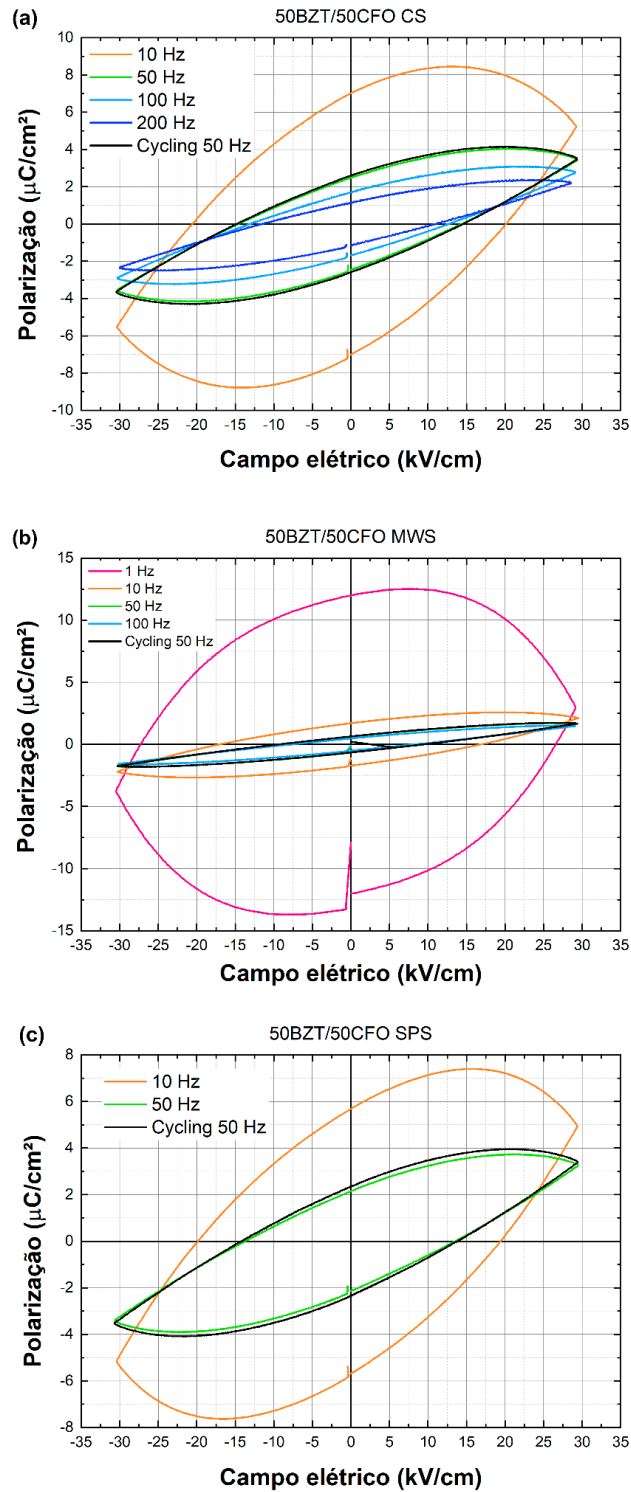


Figura Apêndice.23 - Curvas de polarização em função do campo elétrico aplicado, em diferentes frequências, e temperatura ambiente, para os compósitos 50BZT/50CFO sinterizados por CS, MWS e SPS.

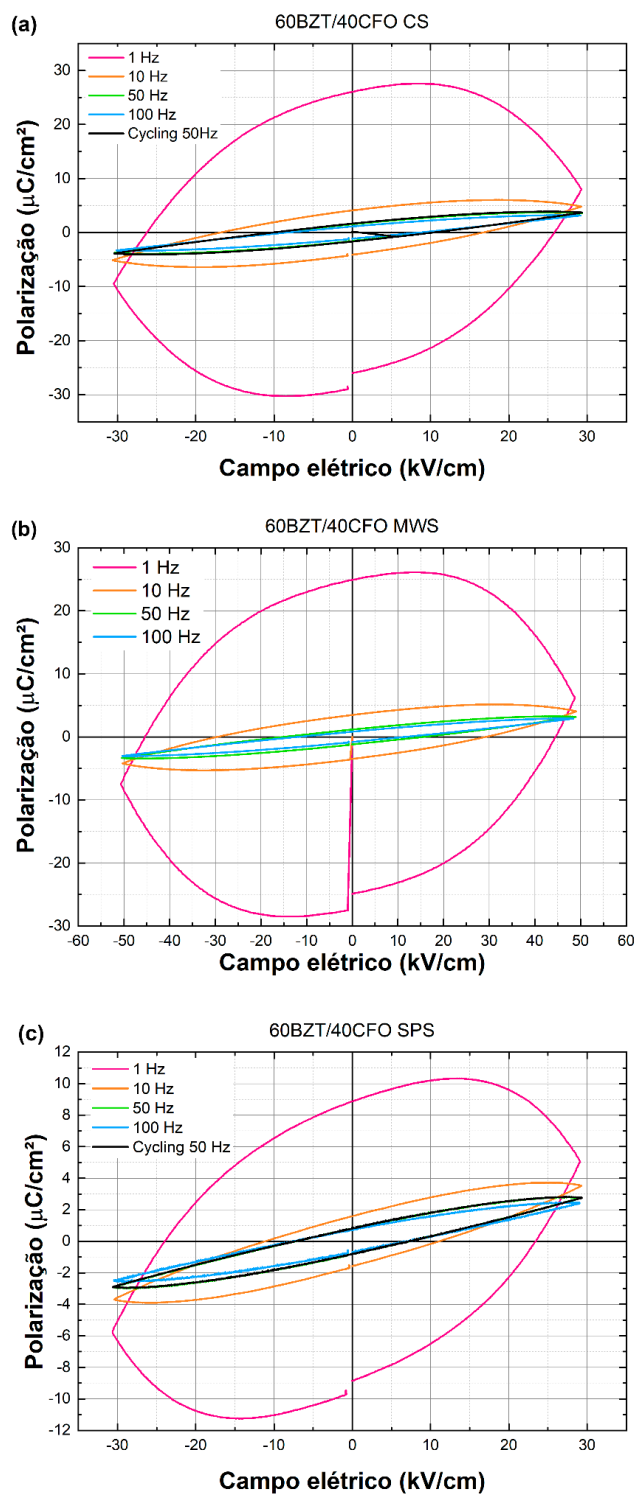


Figura Apêndice.24 - Curvas de polarização em função do campo elétrico aplicado, em diferentes frequências, e temperatura ambiente, para os compósitos 60BZT/40CFO sinterizados por CS, MWS e SPS.

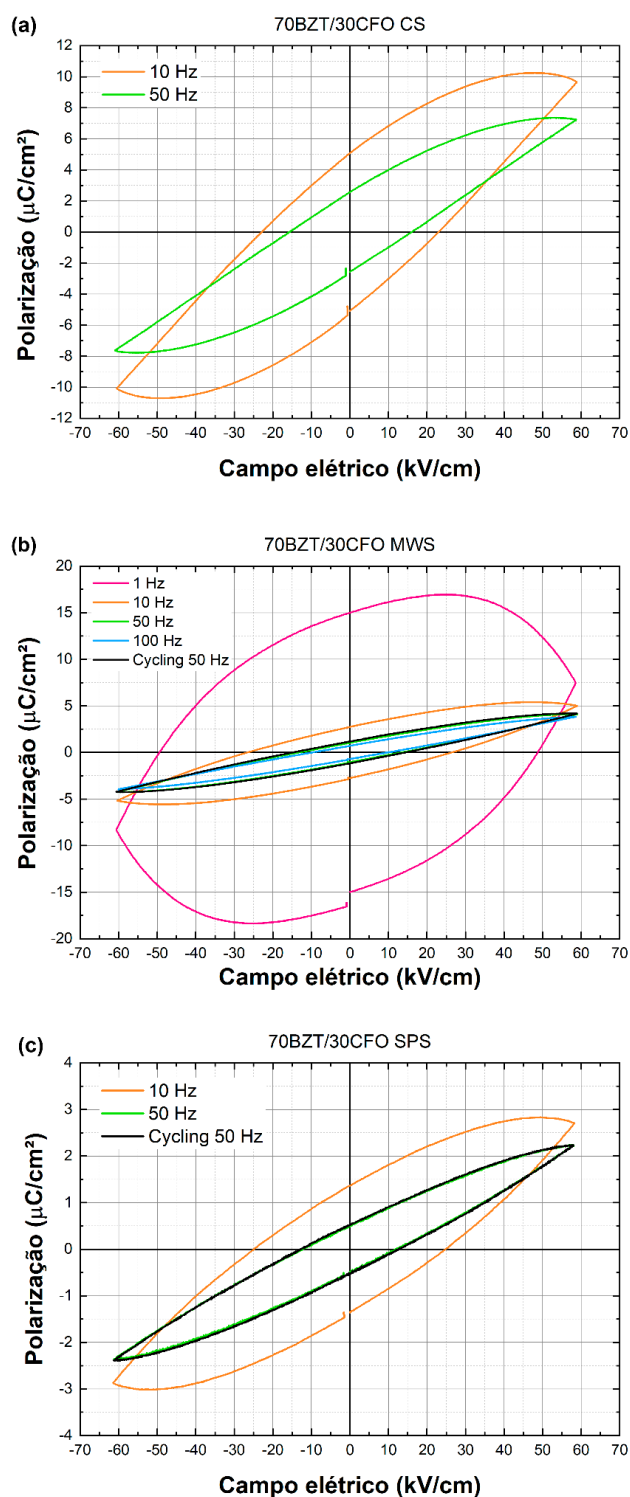


Figura Apêndice.25 - Curvas de polarização em função do campo elétrico aplicado, em diferentes frequências, e temperatura ambiente, para os compósitos 70BZT/30CFO sinterizados por CS, MWS e SPS.

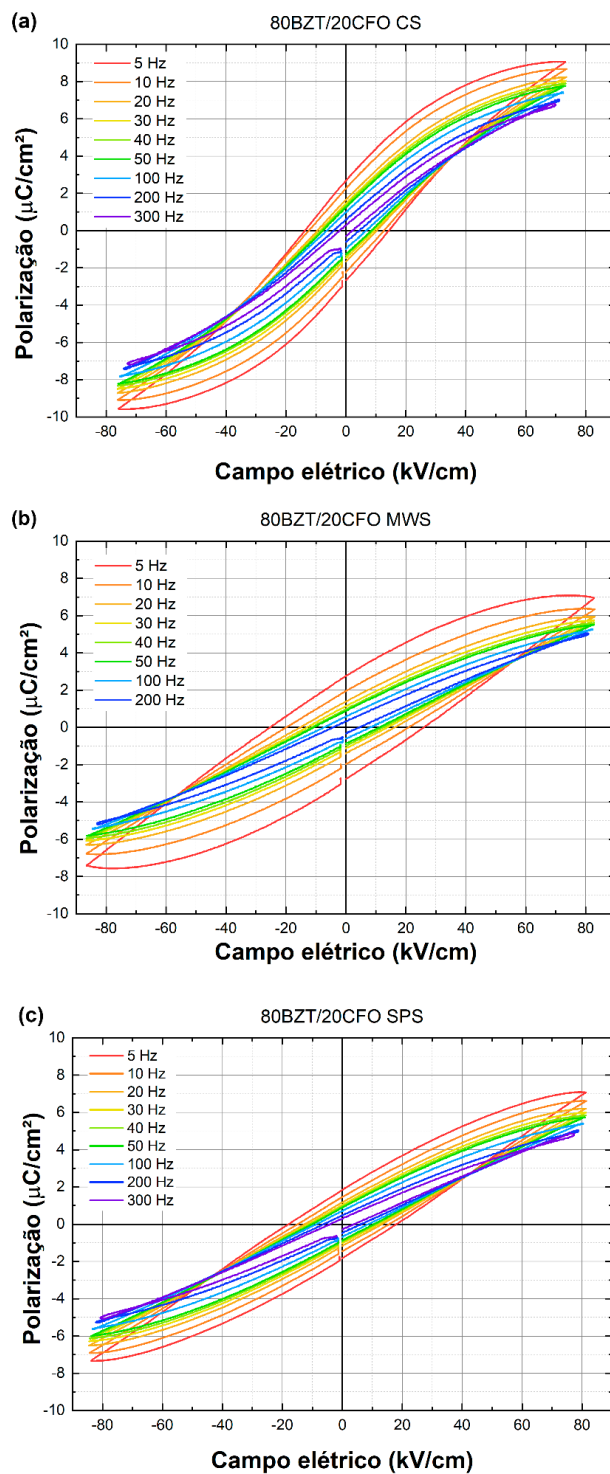


Figura Apêndice.26 - Curvas de polarização em função do campo elétrico aplicado, em diferentes frequências, e temperatura ambiente, para os compósitos 80BZT/20CFO sinterizados por CS, MWS e SPS.

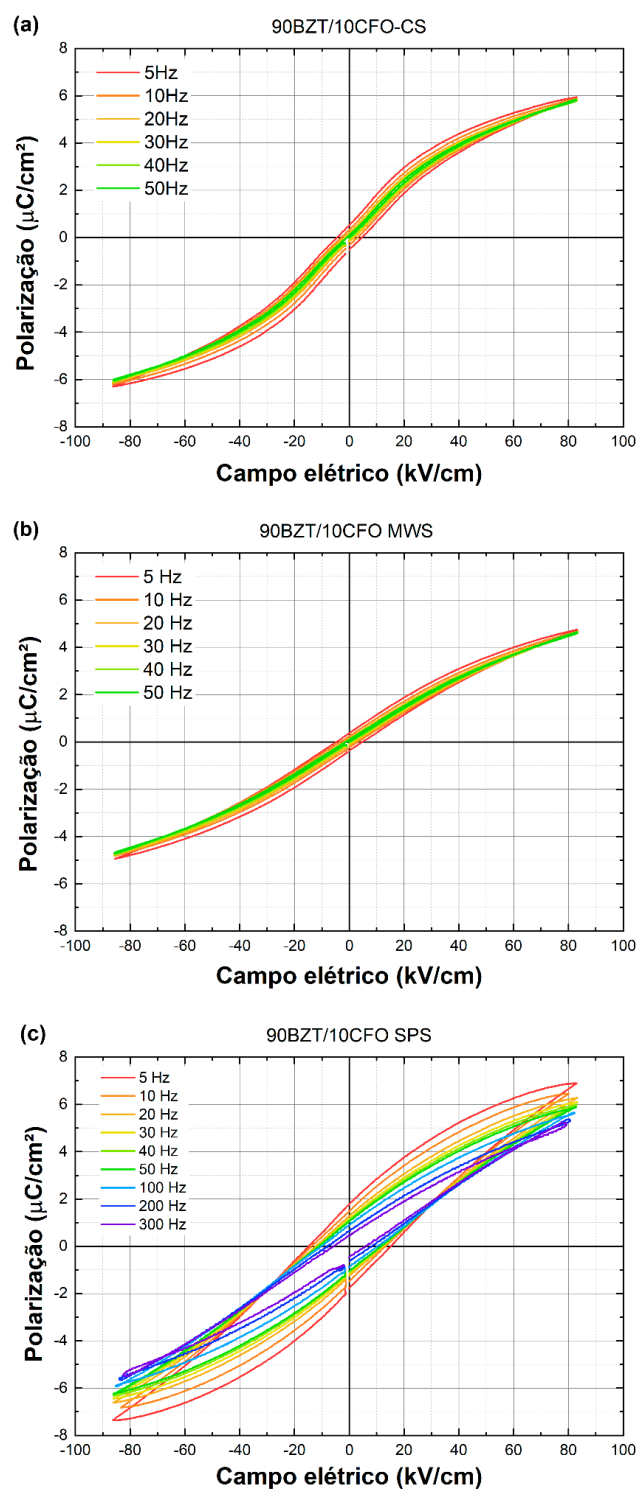


Figura Apêndice.27 - Curvas de polarização em função do campo elétrico aplicado, em diferentes frequências, e temperatura ambiente, para os compósitos 90BZT/10CFO sinterizados por CS, MWS e SPS.

5 Coeficiente de acoplamento magnetoelétrico

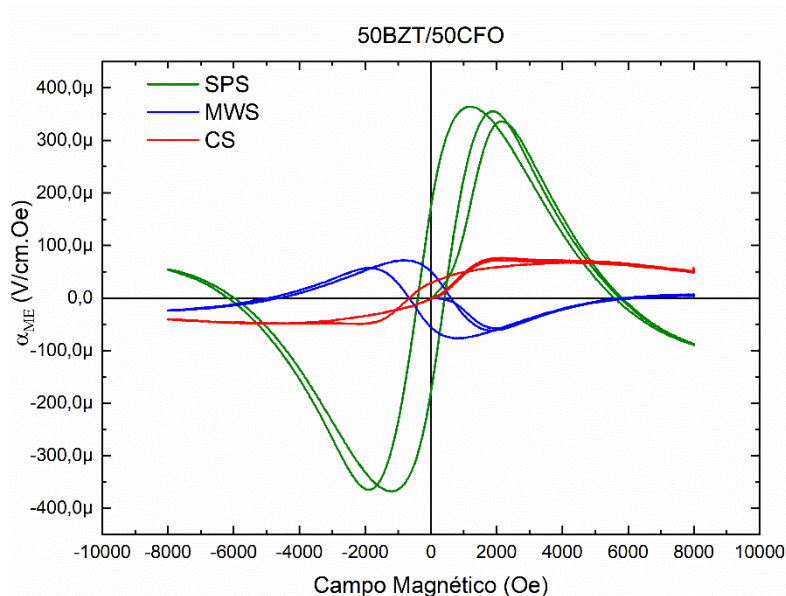


Figura Apêndice.28 – Coeficiente de acoplamento magnetoelétrico em função do campo magnético para $(0,50)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(0,50)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, sinterizados pelos três métodos de sinterização: convencional (CS), assistido por micro-ondas (MWS) e Spark Plasma Sintering (SPS).

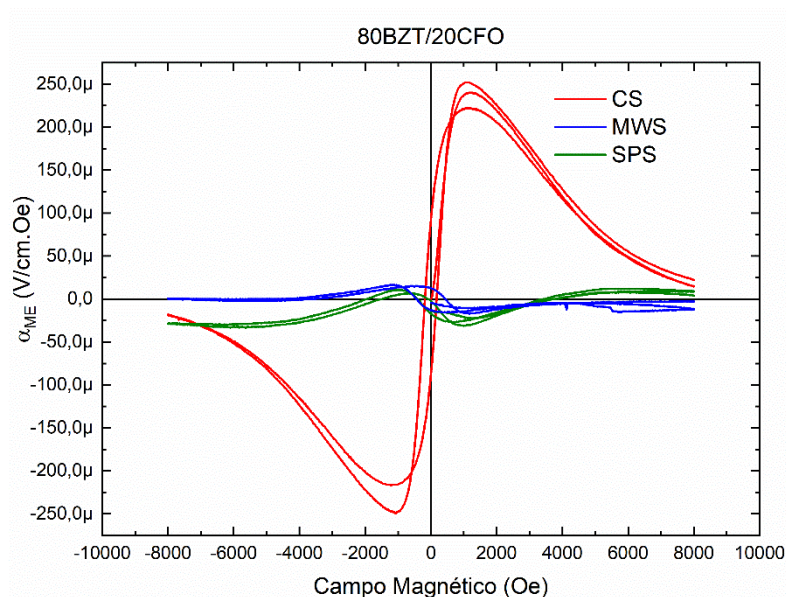


Figura Apêndice.29 – Coeficiente de acoplamento magnetoelétrico em função do campo magnético para $(0,80)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(0,20)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, sinterizados pelos três métodos de sinterização: convencional (CS), assistido por micro-ondas (MWS) e Spark Plasma Sintering (SPS).