

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Angélica María Mazuera Zapata

Processamento convencional e assistido por campo elétrico
(*Flash Sintering*) de cerâmicas livres de chumbo baseadas em
 $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$: Propriedades físicas finais

São Carlos - SP
Junho 2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Angélica María Mazuera Zapata

**Processamento convencional e assistido por campo elétrico
(*Flash Sintering*) de cerâmicas livres de chumbo baseadas em
 $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$: Propriedades físicas finais**

Tese submetida ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Michel Venet Zambrano

Coorientador: Prof. Dr. Jean Claude M'Peko

São Carlos - SP
Junho 2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

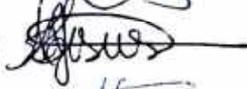
Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Angelica Maria Mazuera Zapata, realizada em 07/08/2020.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Michel Venet Zambrano (UFSCar) 

Prof. Dr. Ariano de Giovanni Rodrigues (UFSCar) 

Prof. Dr. Lilian Menezes de Jesus (UFSCar) 

Prof. Dr. Yonny Romaguera Barcelay (UFAM) 

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro (IFSC/USP) 

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

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

A Deus por permiti-lo, a minha mãe por acreditar, a meu esposo por ajuda-lo a construir e aos meus filhos Juan Antonio e Sarahí por adoçar minha pesquisa.

Agradecimentos

Agradeço principalmente a Deus pela vida, pela fortaleza e os conhecimentos recebidos para concluir esta meta, pela oportunidade de viajar ao Brasil para fazer meus estudos. Por ter colocado no meu caminho a cada uma das pessoas, que contribuíram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho.

A minha família em Colômbia, minha mãe Elizabeth, que com seus sábios conselhos e amor sempre tinha a palavra correta no momento certo, meu irmão David e minha avó Ana Lucia por seu apoio incondicional. Ao Eduardo Ossa sempre expectante e amoroso nos meus cuidados. A minha família que vai comigo à procura dos sonhos, a meu esposo, colega e amigo David Barbosa por acreditar em mim, pelo apoio incondicional e por cada dia vivido nesta conquista que mudou nossas vidas, obrigada por tudo! E também a meus filhos Juanito e Sarahí, que com sua inocência adoçaram cada momento difícil e fizeram que tudo momento fosse um bom momento.

Ao Prof. Dr. Jean Claude M'Peko, por receber-me no grupo de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NaCA) da IFSC, como sua aluna e aprendiz, por cada momento compartilhado que tornou-se um ensino diário, tanto na vida como no aspecto científico. Pela ajuda na hora das medidas e interpretação dos resultados, pela correção deste trabalho, paciência, dedicação, orientação e confiança ainda sem me conhecer.

Ao Prof. Dr. Michel Venet pela correção deste trabalho e ao Prof. Dr. Paulo Sérgio Da Silva pelos equipamentos e medidas feitas no presente trabalho nas dependências do laboratório de Materiais Funcionais Avançados (MaFA) da UFSCar-DF.

Ao Grupo de Materiais Funcionais Avançados MAFA, o meu esposo e Dr. David Antonio Barbosa e aos Dr. Julio Cesar Camilo, Dr. Ricky Burgos e o doutorando Jhonathan, pela ajuda oferecida, conversas, correções, momentos de descontração e discussões dos resultados. Ao grupo NaCA do IFSC na USP, pela aceitação e discussões com professores, alunos e técnicos que nutrirem este trabalho e a experiência vivida nas suas dependências.

Ao Departamento de Física o DF-UFSCar, pelo uso de equipamentos multiusuários e da sua infraestrutura para a realização deste trabalho de doutorado. Aos técnicos Natália, Roberto, Marcos e Luis, pelo apoio nas caracterizações de DRX e MEV e com a manutenção dos equipamentos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de doutorado. À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro a esta pesquisa por meio dos Auxílios Regulares, processos No. 2012/08457-7 e No. 2013/00134-7.

*“Não vos amoldeis às estruturas deste mundo,
mas transformai-vos pela renovação da mente,
a fim de distinguir qual é a vontade de Deus:
o que é bom, o que Lhe é agradável, o que é perfeito.
(Bíblia Sagrada, Romanos 12, 2)*

Resumo

As cerâmicas baseadas em $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) são consideradas candidatas promissoras para substituir cerâmicas piezoelétricas baseadas em chumbo, como o $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$, que são amplamente utilizadas em aparelhos eletroeletrônicos. Porém, a obtenção de cerâmicas baseadas em KNN sem presença de fase secundária, crescimento anormal de grãos ou problemas de volatilização parcial dos elementos alcalinos representa um grande desafio. Em vista disso, neste trabalho foi proposta a otimização das condições de processamento das cerâmicas baseadas em KNN com composição $Li_{0,04}(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,96}Nb_{0,8}Ta_{0,2}O_3$ (LKNNT), tanto pelo método de sinterização convencional como pelo método de sinterização assistida por campo elétrico *flash sintering* nos modos AC e DC. Na síntese do LKNNT foi identificada a fase secundária com composição $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ (KLN), que favorece a formação de uma microestrutura porosa e baixa densificação (90,8%). No entanto, alternativas como: a adição de 2% em peso de Li em excesso, incrementar tempos de mistura e moagem (24 h) ou usar o reagente de Nb_2O_5 com fase ortorrômbica permitiram a eliminação da fase secundária com aumento na densificação (97,5%). Mediante medidas por luz síncrotron no LNLS em função da temperatura foi identificado um contorno de fase morfotrópico entre as fases ortorrômbica e tetragonal na temperatura ambiente, com proporção de 19% e 81% respectivamente. Nas medidas de permissividade dielétrica foi observada uma anomalia atípica em 450 °C, associada à microestrutura do tipo *core-shell* de KNN, produzida como consequência dos processos de volatilização parcial dos elementos alcalinos e inhomogeneidade composicional nas cerâmicas com fase secundária. Por outro lado, a partir das caracterizações dielétricas e mecânicas foram identificadas as transições de fase ortorrômbica para tetragonal (T_{O-T}) em torno de 100 °C e a transição de fase tetragonal para cúbica (T_{T-C}) ao redor de 325 °C para o LKNNT. A sinterização no convencional por *flash sintering* foi realizada em amostras com formato cilíndrico, submetidas a campos entre 250 e 512 V/cm com densidade de corrente máxima entre 3 e 20 mA/mm². O evento *flash* foi observado em torno de 870 °C para o KNN e o LKNNT. No modo DC foram observados processos de volatilização parcial dos elementos alcalinos, seguido pela formação de fases secundárias de $K_6Nb_{10,88}O_{30}$ e KLN. Esta formação foi consequência da redução e volatilização do Na durante o processo de sinterização, causando uma baixa densificação no material. Desse modo, o uso de um campo elétrico DC facilitou a formação da fase secundária no eletrodo positivo (ânodo), e uma redução eletroquímica do Na no eletrodo negativo (cátodo). No entanto, o uso de um campo AC permitiu a sinterização do KNN a 870 °C durante 90 s, sem presença de fase secundária com alta densificação (94,5%). No caso do LKNNT, uma forte reação eletroquímica entre o material e os eletrodos de platina levou à perda de condutividade elétrica do sistema e baixa densificação. Deste modo, foram sugeridos processos eletroquímicos que favorecem a produção do Na_2Pt e

Li₂Pt em torno de 900 °C. Esta reação leva à formação de uma região isolante na interface amostra-eletrodo, interrompendo o processo de sinterização.

Palavras-chave: KNN, LKNNT, CFM, sinterização em estado sólido, flash sintering, DRX, LNLS, permissividade dielétrica, medidas mecânicas.

Abstract

$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN)-based ceramics are considered promising candidates to replace lead-based piezoelectric ceramics, such as $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$, which are widely used in electro-electronic devices. However, obtaining KNN-based ceramics without secondary phases, abnormal grain growth, or problems with partial volatilization of alkali elements represents the main challenge. Therefore, in this work, a study was proposed to optimize the processing conditions of KNN-based ceramics with composition $Li_{0,04}(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,96}Nb_{0,8}Ta_{0,2}O_3$ (LKNNT), both by the conventional sintering as well as by flash sintering method (AC and DC modes). Into synthesis of LKNNT was identified the $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ composition (KLN) as a secondary phase, which causes porosity and low densification (90,8%). However, alternatives as to the addition of 2 wt% excess Li, increasing of the mixing and milling times (24 h), and the use of starting orthorhombic phase Nb_2O_5 , allowed to obtain ceramics without secondary phase, and high densification (97,5%). The synchrotron light measurements in LNLS as a function of temperature showed a morphotropic phase boundary between the orthorhombic and tetragonal phases at room temperature, with a proportion of 19% and 81%, respectively. An anomaly observed at 450 °C in the dielectric permittivity measurements was related to the KNN core-shell microstructures, produced by partial volatilization processes of the alkali elements, compositional inhomogeneity, and the presence of secondary phases. On the other hand, the mechanical and dielectric measurements showed the orthorhombic to tetragonal (T_{O-T}) and the tetragonal to cubic (T_{T-C}) phase transition temperatures around 100 °C and 325 °C for LKNNT, respectively. Flash sintering experiments were performed with the pellet-shaped specimens at 250 - 512 V/cm of electric field and maximum current density of 3 - 20 mA/mm². The flash event for both KNN and LKNNT was attained around 870 °C. The Partial volatilization processes of alkali elements were observed in the DC mode, followed by the formation of $K_6Nb_{10,88}O_{30}$ and KLN secondary phases. The secondary phases were produced mainly during the sintering process by the reduction and volatilization of Na, causing low densification in the material. Hence, the use of an DC electric field facilitates the formation of the secondary phase in the positive electrode (anode), and a sodium electrochemical reduction in the negative electrode (cathode). However, the use of an AC electric field allowed to obtain KNN at 870 °C for 90 s, without the presence of any secondary phase and with high relative density (94,5%). In the case of LKNNT, a hard electrochemical reaction between the sample and the platinum electrodes led to the breaking of electrical conductivity and low densification. Therefore, were suggested electrochemical processes between the sample and the platinum electrodes during the sintering process to explain the growth of Na_2Pt and Li_2Pt layers at 900 °C. This reaction causes the formation of an isolated region into the sample-electrode interface, breaking of the electrical conductivity.

Keywords: KNN, LKNNT, MPB, conventional sintering, flash sintering, XRD, LNLS, dielectric permittivity, mechanical measurements.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Diagrama de fases do sistema $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$. A letra F significa ferroelétrico, P paraelétrico e A antiferroelétrico. A letra O refere-se à fase com simetria ortorrômbica, a M monoclínica, a T tetragonal, e a C cúbica. As letras L e S em referência aos estados líquido e sólido, respectivamente.	29
Figura 2 – Estrutura do tipo perovskita com diferentes simetrias a) cúbica paraelétrica (C), b) tetragonal (T) e c) ortorrômbica (O) ferroelétricas. A seta vermelha indica a direção de polarização para cada simetria, e as esferas azuis representam os cátions nos sítios A, as cinzas aqueles nos sítios B e as vermelhas são os oxigênios.	30
Figura 3 – Micrografias de MEV de cerâmicas de KNN, a) com excesso de 2 % mol de elementos alcalinos, b) estequiométrico e c) com excesso de 2 % mol de Nb. Todas as cerâmicas foram sinterizadas a 1105 °C por 2 horas.	32
Figura 4 – Esquema da formação em sequência da microestrutura <i>core-shell</i> . a) Distribuição de grãos aleatória, b) formação de <i>clusters</i> , aglomerados de grãos mais finos e c) típica aparência da microestrutura <i>core-shell</i> em um grão grande.	33
Figura 5 – Micrografias de MEV de cerâmicas de KNN dopada com Li e Ta da microestrutura do tipo <i>core-shell</i> , ambas processadas por reação em estado sólido. a) Cerâmica sinterizada na temperatura de 1145 °C e em b) cerâmica sinterizada na temperatura de 1120 °C	34
Figura 6 – Esquema do diagrama de fases do $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ com destaque na composição 50 % mol: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$. As regiões destacadas com letras são: sólido S , líquido L e sólido-líquido S+L . A linha que une os pontos <i>a</i> , <i>b</i> e <i>c</i> assinala as possíveis mudanças na composição inicial do material por causa de efeitos de volatilização.	35
Figura 7 – Caracterizações estruturais e microestruturais da cerâmica com composição $\text{Li}_{0,058}(\text{Na}_{0,52}\text{K}_{0,48})_{0,942}\text{NbO}_3$ em função da distância lixada desde a superfície da amostra (ΔY). a) Microscopia eletrônica de varredura da amostra sinterizada, em destaque é observada a superfície sem tratamento. b) Proporção dos elementos alcalinos em função de ΔY . c) Perfis de DRX em função de ΔY	37
Figura 8 – Esquema de diferentes forças motrizes de sinterização.	39
Figura 9 – Esquema de diferentes mecanismos de sinterização.	40

Figura 10 – Algumas técnicas que usam campo elétrico. a) Imagem relacionada à patente do Dr. Nernst do sistema para produção de luminescência em óxidos. O material colocado em I era aquecido por uma flama produzida em 1, enquanto um campo elétrico era aplicado entre $S+$ e $S-$. No b) é apresentado uma figura de mérito para comparar o <i>flash sintering</i> com outras técnicas de sinterização assistida por campo elétrico já existentes, como o <i>Spark Plasma Sintering (SPS)</i> e <i>ultrafast ECAS</i> . A comparação é baseada nos valores de potência volumétrica máxima dissipada e o tempo de desenvolvimento do processo.	42
Figura 11 – Diagrama ilustrativo de diferentes técnicas de sinterização (nos tempos típicos) como: prensagem a quente ou <i>Hot Pressing (HP)</i> , <i>Spark Plasma Sintering (SPS)</i> , <i>Flash Sintering (FS)</i> e sinterização convencional, indicando o tempo e a temperatura do forno no processamento. Em destaque é apresentada uma seta cinza que ilustra a economia energética no processo.	43
Figura 12 – Montagem experimental usada na técnica de <i>flash sintering</i> . a) Montagem para amostras com formato do tipo osso, com câmera CCD usada para monitorar a contração da amostra no processo e b) montagem para amostras com formato cilíndrico, com um sensor de deslocamento lineal (LVDT) colocado para monitorar a contração da amostra.	44
Figura 13 – Formatos geométricos comumente usados na sinterização de materiais por <i>flash sintering</i> : a) tipo osso de cachorro, b) cilindro e c) barra. Também são apresentados para cada caso a posição dos eletrodos utilizados no processo.	44
Figura 14 – Curvas típicas durante o <i>flash sintering</i> do campo elétrico aplicado E , a densidade de corrente J , a contração linear do material e a temperatura do forno T_f . a) comportamento do E e J indicando o início do evento <i>flash</i> . b) Estágios do <i>flash sintering</i> dinâmico. c) <i>flash sintering</i> cinético e d) Contração linear da amostra em dependência da T_f para diferentes campos aplicados.	45
Figura 15 – Representação esquemática da redução eletroquímica e propagação do escurecimento observado na amostra com composição 8YSZ sinterizada por <i>flash sintering</i>	48
Figura 16 – Gráfico ilustrativo da montagem experimental usada para a sinterização assistida por campo elétrico, ou método de <i>flash sintering</i> no modo DC nas amostras em estudo.	53
Figura 17 – Gráfico ilustrativo de uma voltagem AC de onda quadrada, durante um período T , usada para a sinterização de amostras no modo AC do <i>flash sintering</i>	54

Figura 18 – Representação esquemática: a) cela utilizada na medição de impedância e b) circuito equivalente modelado para o processo de medição.	56
Figura 19 – À esquerda, uma representação esquemática da configuração de flexão de três pontos utilizada nas medidas mecânicas. À direita, foto da amostra no porta-amostra do DMA-8000 nesta configuração.	59
Figura 20 – Perfis de DRX dos pós calcinados sintetizados a partir da Rota 1 (a) e Rota 2 (b) para tempos de mistura de 12 h e 24 h. Em ambas as figuras foi adicionado o perfil da fase secundária $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ da ficha da ICSD N° 23694.	61
Figura 21 – Micrografias obtidas por MEV do pó calcinado sintetizado pela mistura dos óxidos por 12 h para a Rota 1 (a e b) e Rota 2 (c e d). Nos <i>insets</i> são apresentadas as distribuições do tamanho de partícula para cada rota.	62
Figura 22 – Micrografias obtidas por MEV do pó calcinado sintetizado pela mistura dos óxidos por 24 h para a Rota 1 (a e b) e Rota 2 (c e d). Nos <i>insets</i> são apresentadas as distribuições do tamanho de partícula para cada rota.	63
Figura 23 – Perfis de DRX dos pós calcinados de LKNNT processados pela Rota 1 (misturados por 12 h) submetidos a diferentes tempos de moagem. Adicionalmente foi apresentado o perfil da Rota 1-24h (pós misturados e moídos por 24 h) e a ficha cristalográfica da ICSD N° 23694 da fase secundária de $K_3Li_2Nb_5O_{15}$	64
Figura 24 – Perfis de DRX dos pós calcinados de LKNNT processados pela Rota 2 (misturados por 12 h) submetidos a diferentes tempos de moagem. Adicionalmente, foi apresentado o perfil da Rota 2-24h (pós misturados e moídos por 24 h) e a ficha cristalográfica da ICSD N° 23694 da fase secundária de $K_3Li_2Nb_5O_{15}$	65
Figura 25 – Perfis de DRX dos pós calcinados de: a) LKNNT-Li Rota 1-2h e b) KNN Rota 1-24h. Em ambas as figuras foram adicionados os perfis das fichas das fases secundárias reportadas para cada material.	67
Figura 26 – Micrografias obtidas por MEV para os pós calcinados de LKNNT-Li e KNN, no modo SEI e BEI. No <i>inset</i> são apresentadas as distribuições do tamanho de partícula para cada pó.	68
Figura 27 – Perfis de DRX na temperatura ambiente dos pós calcinados: a) KNN e b) destaque da região para ângulos 2θ entre 21° e 34° . As fichas de $NaNbO_3$ da ICSD N° 97669, $KNbO_3$ da ICSD N° 14363 e do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ com simetria Bmm2 ICSD N° 186332 foram adicionadas.	70
Figura 28 – Micrografias obtidas por MEV dos pós calcinados de KNN-O processados pela Rota 1 e 2. No <i>inset</i> é mostrada a distribuição do tamanho de partícula para cada rota.	71

Figura 29 – Perfis de DRX na temperatura ambiente dos pós calcinados de LKNNT-O e LKNNT processados pela Rota 1-24h. No gráfico são indexados os perfis de NaNbO_3 (N° 97669), KNbO_3 (N° 14363) e $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (N° 23694) da ICSD.	72
Figura 30 – Micrografias obtidas por MEV dos pós calcinados de LKNNT-O processados pela Rota 1-24h e Rota 2-24h. No <i>inset</i> é apresentada a distribuição do tamanho de partículas para cada pó.	73
Figura 31 – Perfis de DRX das cerâmicas de KNN e KNN-O obtidas pela Rota 1-24h. Os picos foram indexados com a ficha cristalográfica de KNN da ICSD N° 186332 com simetria ortorrômbica (Bmm2).	75
Figura 32 – Micrografias obtidas por MEV da cerâmica de KNN sinterizada a 1100 °C por 2 h sendo, a) modo SEI e b) modo BEI. No <i>inset</i> é apresentada a distribuição do tamanho de grão.	76
Figura 33 – Caracterizações dielétrica e mecânica em função da temperatura para diferentes frequências da cerâmica de KNN.	77
Figura 34 – Perfis de DRX das cerâmicas produzidas a partir dos pós calcinados de LKNNT Rota 1-2h, LKNNT Rota 2-2h e LKNNT-Li Rota 1-2h (2% em excesso em peso de Li). Foi adicionada a ficha cristalográfica da ICSD N° 23694 da fase secundária de $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	79
Figura 35 – Micrografias obtidas por MEV de cerâmicas de LKNNT sinterizadas a 1110 °C por 2 h. Os itens a) c) e d) foram realizadas no modo SEI e os itens b), d) e e) no modo BEI. Nos <i>insets</i> são apresentadas as distribuições de tamanho de grão para cada cerâmica.	80
Figura 36 – Medidas de permissividade dielétrica em função da temperatura para diferentes frequências das cerâmicas de $\text{Li}_{0,04}(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,96}\text{Nb}_{0,8}\text{Ta}_{0,2}\text{O}_3$ (LKNNT): a) LKNNT Rota 1-2h, b) LKNNT Rota 2-2h e c) LKNNT-Li Rota 1-2h.	82
Figura 37 – Módulo elástico e atrito interno em função da temperatura para diferentes frequências das cerâmicas de $\text{Li}_{0,04}(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,96}\text{Nb}_{0,8}\text{Ta}_{0,2}\text{O}_3$ sendo a) LKNNT Rota 1-2h e b) LKNNT-Li Rota 1-2h. As medidas dielétricas foram adicionadas nesta figura para fins de comparação. . .	84
Figura 38 – Perfis de DRX das cerâmicas de LKNNT Rota 1-24h e LKNNT Rota 2-24h. A ficha cristalográfica da ICSD N° 23694 da fase secundária de $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ também é apresentada.	86
Figura 39 – Micrografias obtidas por MEV das cerâmicas LKNNT Rota 1-24h e LKNNT Rota 2-24h. Nos <i>insets</i> é apresentada a distribuição de tamanhos de grão para cada cerâmica.	87

Figura 40 – Perfis de difração de raios X obtidos mediante luz síncrotron da cerâmica LKNNT Rota 1-24h. As medidas foram realizadas entre 25 °C e 425 °C. O feixe de energia utilizado foi de 8 keV e o comprimento de onda de 1,5498 Å.	88
Figura 41 – Perfis de difração de raios X obtidos mediante luz síncrotron da cerâmica LKNNT Rota 1-24h nas temperaturas entre 25 °C e 425 °C. O asterisco indica a existência de um pico anômalo que acompanha os planos entre 100 °C até 375 °C.	89
Figura 42 – Medidas de permissividade dielétrica em função da temperatura para diferentes frequências das cerâmicas de a)LKNNT Rota 1-24 e b) LKNNT Rota 2-24h.	90
Figura 43 – Perfis de DRX das cerâmicas de LKNNT processadas com óxido de nióbio ortorrômbico. A ficha cristalográfica da ICSD N° 23694 da fase secundária de $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ também é apresentada.	92
Figura 44 – Micrografias obtidas por MEV das cerâmicas de LKNNT-O Rota 1-24h e LKNNT-O Rota 2-24h. Nos <i>insets</i> , é apresentada a distribuição de tamanho de grãos para cada uma das cerâmicas.	93
Figura 45 – Curvas de permissividade dielétrica em função da temperatura para diferentes frequências das cerâmicas de: a) LKNNT-O Rota 1-24h e b) LKNNT-O Rota 2-24h.	94
Figura 46 – Módulo elástico e atrito interno em função da temperatura para diferentes frequências da cerâmica de LKNNT-O Rota 2-24h (aquecimento).	95
Figura 47 – Grandezas monitoradas durante o processamento do KNN por <i>flash sintering</i> . a) Campo elétrico aplicado (E) e densidade de corrente (J) em função da temperatura. b) Dependência com o tempo de E, J e da densidade de potência (W). c) Dependência do Ln W com o inverso da temperatura 1000/T.	99
Figura 48 – Grandezas monitoradas durante o evento <i>flash</i> para o KNN. a) Campo elétrico aplicado (E), densidade de corrente (J) em função da temperatura. b) Dependência do Ln W com o inverso da temperatura 1000/T para diferentes testes.	102
Figura 49 – Imagem da amostra de KNN processada por <i>flash sintering</i> DC com $E=512$ V/cm e $J_{max}=5$ mA/mm ² para um tempo $t_{flash}=40$ s utilizando placas de aço com platina depositada. No item a) placa e face da amostra em contato com o eletrodo positivo (ânodo) e b) placa e face da amostra em contato com o eletrodo negativo (cátodo).	103

Figura 50 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de KNN processada por <i>flash sintering</i> usando os parâmetros de $E= 512 \text{ V/cm}$, $J_{max}= 5 \text{ mA/mm}^2$ e $t_{flash}= 40 \text{ s}$. Face da amostra do eletrodo negativo sendo, a) e b) parte central da amostra, c) e d) mancha escurecida observada próxima à borda. O quadrado em c) indica o zoom apresentado em d).	104
Figura 51 – Perfis de DRX de cada uma das fases da amostra de KNN processadas por <i>flash sintering</i> DC com $E=512 \text{ V/cm}$, $J_{max}= 5 \text{ mA/mm}^2$ e $t_{flash}= 40 \text{ s}$. Foi adicionado também os perfis da cerâmica de KNN e da ficha cristalográfica ICSD N° 83600 da fase secundária $\text{K}_6\text{Nb}_{10,88}\text{O}_{30}$	105
Figura 52 – Imagem ilustrativa dos possíveis processos que ocorrem nas amostras de KNN sinterizadas por <i>flash sintering</i> DC, sendo em a) o comportamento das grandezas de campo elétrico (E), densidade de corrente (J) e temperatura do forno (T_f) em função do tempo, e especificação de cada estágio durante o <i>flash</i> . b) diagrama do sistema amostra-eletrodos para cada estágio.	106
Figura 53 – Densidade relativa das cerâmicas de KNN por sinterização <i>flash</i> no modo AC em função de densidade de corrente (J) utilizada, e frequência do campo elétrico alternado mantendo um tempo de exposição ao evento <i>flash</i> (t_{flash}) de 60 s.	108
Figura 54 – Imagens das faces das amostras de KNN processadas por <i>flash sintering</i> AC para uma frequência de 0,033 Hz, usando placas de platina no a)-b) e usando placas de aço revestidas com platina depositada no c)-d). Para cada caso é observado a placa e a face da amostra que correspondem a o eletrodo superior e o inferior.	109
Figura 55 – Comportamento do campo elétrico (E) e da densidade de corrente (J) em função da temperatura para uma amostra de KNN sinterizada por <i>flash</i> AC a 0,033 Hz e 512 V/cm. a) $J_{max}= 5 \text{ mA/mm}^2$ e b) $J_{max}= 8 \text{ mA/mm}^2$	110
Figura 56 – Densidade relativa em função do tempo de exposição (t_{flash}) de cerâmicas de KNN sinterizadas por <i>flash sintering</i> , usando um campo elétrico de 512 V/cm, densidade de corrente de 8 mA/mm ² e com frequência de 0,033 Hz.	111
Figura 57 – Amostra de KNN processada por <i>Flash sintering</i> AC com parâmetros iniciais de 512 V/cm, 8 mA/mm ² , frequência de 0,033 Hz e tempo de exposição $t_{flash} = 60 \text{ s}$. a) Imagens obtidas por MEV no modo SEI e BEI. b) Perfis de DRX de KNN sinterizado convencionalmente e por <i>flash</i> AC junto com os perfis da ficha ICSD 83600 do $\text{K}_6\text{Nb}_{10,88}\text{O}_{30}$ (P4/mbm) adicionados para fins de comparação.	112

Figura 58 – Amostra de KNN processada por <i>Flash sintering</i> AC com parâmetros iniciais de 512 V/cm, 8 mA/mm ² , frequência de 0,033 Hz e tempo de exposição $t_{flash} = 90$ s. a) Imagens obtidas por MEV no modo SEI e BEI. b) Perfis de DRX de KNN sinterizado convencionalmente e por <i>flash AC</i> junto com os perfis da ficha ICSD N° 83600 do K ₆ Nb _{10,88} O ₃₀ (P4/mbm) adicionados para fins de comparação.	113
Figura 59 – Mapeamento da densidade de corrente (J) e o campo elétrico (E) com t_{flash} de 40 s, para o processo de <i>flash sintering</i> do LKNNT Rota 1-2h indicando as condições onde o evento <i>flash</i> aconteceu de forma descontrolada (FAIL) e onde ocorre de forma adequada (SAFE). A temperatura do evento <i>flash</i> (T_{flash}) foi adicionada.	115
Figura 60 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de LKNNT Rota1-2h processada por <i>flash sintering</i> usando E= 512 V/cm, $J_{max} = 20$ mA/mm ² e $t_{flash} = 40$ s. Face do eletrodo positivo sendo, a) e b) dentro do buraco na parte superior da amostra, c) e d) fora do buraco.	116
Figura 61 – Densidade relativa de amostras de LKNNT Rota 1-2h processadas por <i>flash sintering</i> DC para um campo de 512 V/cm com densidades de corrente máxima: a) 3 mA/mm ² e b) 5 mA/mm ² , e diferentes tempos de exposição do evento flash (t_{flash}).	117
Figura 62 – Densidade de corrente e campo elétrico em função da temperatura do forno durante o processo de sinterização por <i>flash sintering</i> DC das amostras de LKNNT Rota 1-2h processadas com E= 512 V/cm: a) $J_{max} = 3$ mA/mm ² com $t_{flash} = 30$ s e b) $J_{max} = 5$ mA/mm ² com $t_{flash} = 60$ s.	118
Figura 63 – Perfis de DRX de amostras de LKNNT Rota 1-2 h processadas por <i>flash sintering</i> DC com: E= 512 V/cm e $J_{max} = 5$ mA/mm ² para diferentes tempos. a) Face da amostra em contato com o eletrodo positivo (ânodo) e b) face da amostra em contato com o eletrodo negativo (cátodo). Foi adicionado para comparação os perfis de DRX da amostra sinterizada convencionalmente e da ficha da ICSD N° 23694 da fase secundária K ₃ Li ₂ Nb ₅ O ₁₅	119
Figura 64 – <i>Flash sintering</i> DC de amostras de LKNNT Rota1-2h a) grandezas estudadas durante o evento <i>flash</i> com condições E= 512 V/cm e $J_{max} = 8$ mA/mm ² . b) Densidade relativa das amostras de LKNNT processadas nestas condições para diferentes tempos (t_{flash}).	120

Figura 65 – Perfis de DRX de amostras de LKNNT Rota 1-2h processadas por <i>flash sintering</i> DC com condições $E= 512 \text{ V/cm}$ e $J= 8 \text{ mA/mm}^2$ para diferentes tempos. a) Face da amostra em contato com o eletrodo positivo (ânodo) e b) face da amostra em contato com o eletrodo negativo (cátodo). O perfil pertencente à cerâmica sinterizada convencionalmente e a ficha da ICSD 23694 da fase secundária $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ também são apresentados.	121
Figura 66 – Imagem das faces das amostras de: a) LKNNT com eletrodos de aço revestido com platina, b) LKNNT com eletrodos de platina e c) BaTiO_3 com eletrodos de aço revestidos após o processo de sinterização por <i>flash sintering</i> DC.	123
Figura 67 – Diagrama de fase Lítio-Platina feito a partir de análises térmico.	124
Figura 68 – Imagem ilustrativa dos possíveis processos que acontecem entre a amostra de LKNNT e os eletrodos quando sinterizadas por <i>flash sintering</i> DC.	125
Figura 69 – Imagem ilustrativa de um esquema da posição dos eletrodos alternativos de TiO_2 na interface entre a amostra de LKNNT e eletrodos de platina (Pt) na cela usada no processo de sinterização <i>flash</i>	126
Figura 70 – Perfis de DRX para o óxido de nióbio comercial usado no processamento das amostras baseadas em KNN, junto com os perfis das fichas cristalográficas da ICSD N° 1840 do $\text{Nb}_{16,8}\text{O}_{42}$ do tipo T com simetria ortorrômbica, e ICSD N° 29 do Nb_2O_5 do tipo H com simetria monoclinica.	133
Figura 71 – Perfis de DRX para o pó amorfo de Nb_2O_5 calcinado a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2h e a ficha cristalográfica da ICSD N°1840 do $\text{Nb}_{16,8}\text{O}_{42}$ tipo T com simetria ortorrômbica <i>Pbam</i>	134
Figura 72 – Refinamento pelo método de Rietveld das medidas de DRX do KNN em temperatura ambiente, usando a fase ortorrômbica Bmm2 (ICSD 186332): a) $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ e b) $\text{K}_{0,49}\text{Na}_{0,51}\text{NbO}_3$. Nos gráficos da direita são apresentados os planos característicos da fase Bmm2 entre $39,5^\circ$ até 47°	136
Figura 73 – Refinamento pelo método de Rietveld das medidas de DRX por síncrotron do LKNNT em 25°C . a) Fase tetragonal (P4mm) e b) fase tetragonal (P4mm) e ortorrômbica (Bmm2). Os perfis foram indexados em relação à fase maioritária P4mm	139
Figura 74 – Refinamento pelo método de Rietveld das medidas de DRX por síncrotron do LKNNT em $100 \text{ }^\circ\text{C}$, fase tetragonal (P4mm). Os perfis foram indexados em relação à fase majoritária P4mm	140

Figura 75 – Refinamento pelo método de Rietveld das medidas de DRX por síncrotron do LKNNT: *a*) Fase tetragonal (P4mm) em 300°C e *b*) Fase pseudocubica (P4mm) em 325°C. O perfil foi indexado em relação à fase tetragonal P4mm 141

Lista de tabelas

Tabela 1 – Temperatura de fusão $T_{fusão}$ dos precursores utilizados na obtenção do KNN.	31
Tabela 2 – Condições para os processos de mistura dos precursores e moagem do pó calcinado. Em cada rota usada é especificado o diâmetro das peças de zircônia (YTZ da Tosoh) usadas.	51
Tabela 3 – Frequências estudadas para os experimentos de <i>flash sintering</i> com campo alternado (AC) realizados em cerâmicas de KNN para um tempo $t_{flash} = 60s$. São indicados o número de ciclos (n) e o período (T) para cada frequência.	108
Tabela 4 – Parâmetros obtidos do refinamento pelo método de Rietveld dos perfis de difração de raios X do KNN, apresentando a variação dos íons de K^+ e Na^+	135
Tabela 5 – Resultados obtidos pelo método de Rietveld das posições atômicas (X, Y, Z), parâmetros térmicos (Uiso) e as ocupações dos íons na cela unitária (Occ) para a composição KNN em temperatura ambiente, usando a fase ortorrômbica Bmm2 (ICSD 186332).	135
Tabela 6 – Parâmetros obtidos do refinamento pelo método de Rietveld dos perfis de difração de raios X do LKNNT medidos por síncrotron em diferentes temperaturas.	137
Tabela 7 – Resultados obtidos pelo método de Rietveld das posições atômicas (X, Y, Z), parâmetros térmicos (Uiso) e as ocupações dos íons na cela unitária (Occ) para a composição LKNNT em 25°C, usando as fases ortorrômbica Bmm2 (ICSD 186332) e tetragonal P4mm (ISCD 247636).	138
Tabela 8 – Resultados obtidos pelo método de Rietveld das posições atômicas (X, Y, Z), parâmetros térmicos (Uiso) e as ocupações dos íons na cela unitária (Occ) para a composição LKNNT em 100 °C, 300 °C e 325°C, usando as fase tetragonal P4mm (ISCD 247636).	142

Lista de abreviaturas e siglas

BEI	Interação de elétrons retro-espalhados.
CFM	Contorno de fase morfotrópico.
DMA	Analisador dinâmico mecânico (<i>Dynamic Mechanical Analyzer</i>).
DRX	Difração de raios X.
FS	Flash Sintering.
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database.
KNN	$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$.
LKNNT	$Li_{0,04}(K_{0,5}, Na_{0,5})_{0,96}Nb_{0,8}Ta_{0,2}O_3$.
LKNNT-Li	$Li_{0,04}(K_{0,5}, Na_{0,5})_{0,96}Nb_{0,8}Ta_{0,2}O_3$ com 2% P em excesso de Li.
LKNNT-O	$Li_{0,04}(K_{0,5}, Na_{0,5})_{0,96}Nb_{0,8}Ta_{0,2}O_3$ sintetizado com Nb_2O_5 -T.
MPB	Morphotropic phase boundary.
MPP	Método dos precursores poliméricos.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
Nb_2O_5 -T	Óxido de nióbio estabilizado na fase ortorrômbica.
PZT	$Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$, titanato zirconato de chumbo.
SEI	Interação de elétrons secundários.
YSZ	Zircônia estabilizada com Ytria.

Lista de símbolos

E	Campo elétrico aplicado.
E_a	Energia de ativação em eV.
f	Frequência em Hz.
J	Densidade de corrente em mA mm ⁻² .
J_{max}	Densidade de corrente máxima.
P	Potência elétrica dissipada no sistema após aplicação de um campo E .
T_c	Temperatura de Curie.
T_{flash}	Temperatura do evento flash.
t_{flash}	Tempo no estágio III após o evento flash.
T_{O-T}	Temperatura de transição de fase ortorrômbica para tetragonal.
T_{T-C}	Temperatura de transição de fase tetragonal para cúbica.
%P	porcentagem em excesso do Li.
W	Densidade de potência em mW mm ⁻³ .

Sumário

1	INTRODUÇÃO: OBJETIVOS PRINCIPAL E ESPECÍFICOS	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1	Sistema $K_xNa_{1-x}NbO_3$ (KNN): Características estruturais e micro- estruturais	29
2.1.1	Crescimento anormal de grãos e inhomogeneidade composicional no KNN	32
2.2	Sistemas baseados em KNN : Dopagem com Li e Ta	35
2.3	Sinterização e densificação de materiais	37
2.3.1	Sinterização convencional: força motriz, mecanismos e etapas	38
2.3.2	Sinterização assistida por campo elétrico (<i>flash Sintering</i>): uma alternativa	41
2.3.2.1	<i>Flash Sintering</i> : desenvolvimento, estágios e regimes	43
2.3.2.2	Algumas observações sobre possíveis mecanismos	47
3	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	50
3.1	Preparação das amostras	50
3.1.1	Sinterização convencional	52
3.1.2	Sinterização assistida por campo elétrico (<i>Flash Sintering</i> no modo DC e AC)	52
3.2	Técnicas de caracterização	55
3.2.1	Difração de raios X (DRX)	55
3.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	55
3.2.3	Caracterização dielétrica por espectroscopia de impedância elétrica	56
3.2.4	Caracterização por espectroscopia mecânica	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1	Processamento e obtenção dos pós calcinados	60
4.1.1	Otimização do tempo de moagem após o processo de calcinação	64
4.1.2	Influência da adição de Lítio e das fases dos óxidos constituintes	66
4.2	Sinterização convencional	74
4.2.1	Cerâmicas de KNN e KNN-O	74
4.2.2	Cerâmicas de LKNNT Rotas 1-2h e 2-2h	78
4.2.3	Cerâmicas de LKNNT Rotas 1-24h e 2-24h	85
4.2.4	Cerâmicas de LKNNT-O	91
4.3	Sinterização <i>Flash</i> sob campo elétrico DC versus AC	97
4.3.1	Cerâmicas de KNN sinterizadas pela técnica de <i>Flash Sintering</i>	98
4.3.2	Cerâmicas de LKNNT sinterizadas pela técnica de <i>Flash Sintering</i> : Algumas observações e perspectivas	114

5	CONCLUSÕES	127
5.1	Propostas para trabalhos futuros	129
6	EVENTOS E ARTIGOS PUBLICADOS	130
	APÊNDICES	132
	APÊNDICE A – MÉTODO DE OBTENÇÃO DO CITRATO DE NIÓBIO	133
	APÊNDICE B – RESULTADOS DOS REFINAMENTOS PELO MÉ- TODO DE RIETVELD	135
	REFERÊNCIAS	143

1 Introdução: Objetivos principal e específicos

O $K_{1-x}Na_xNbO_3$ (niobato de sódio e potássio, abreviado KNN) é um dos sistemas mais promissores para a produção de cerâmicas piezoelétricas livres de chumbo [1–3]. O interesse nesse sistema incrementou-se depois da entrada em vigor de diversas diretivas que estabelecem normas de cuidado ao meio ambiente e restrições para substâncias perigosas como o chumbo, tais como a WEEE [4], ELV [5] e a RoHS [6]. O $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (titanato zirconato de chumbo ou PZT) é o sistema mais empregado na produção de cerâmicas piezoelétricas para equipamentos eletroeletrônicos. Portanto, essas diretivas estimularam o aumento de pesquisas que visam a procura de novos materiais piezoelétricos livres de chumbo, e com propriedades adequadas para substituir o PZT nas diversas aplicações, como, por exemplo, aqueles sistemas baseados em KNN [7].

O niobato de sódio e potássio resulta da solução sólida entre o $KNbO_3$ ferroelétrico com o $NaNbO_3$ antiferroelétrico, os quais cristalizam numa estrutura ABO_3 do tipo perovskita [1]. A composição mais usada é a que apresenta a proporção K/Na de 50/50, pela coexistência entre duas fases ortorrômbicas [8] que formam um contorno de fase morfotrópico (CFM), onde as propriedades do KNN são maximizadas [1, 2, 9]. Porém, o principal problema das cerâmicas de KNN está relacionado com a dificuldade de densificação, devido principalmente à presença de elementos alcalinos que volatilizam em temperaturas próximas às requeridas para uma ótima densificação desses materiais [1, 10, 11].

O método comumente utilizado na síntese de KNN é o de estado sólido: mistura dos óxidos precursores seguido de tratamento térmico para a reação dos mesmos. Recentemente, foi constatado que o polimorfismo existente no óxido de nióbio influencia fortemente o caminho da reação em estado sólido do KNN [12]. Foi reportado que o Nb_2O_5 com simetria monoclinica favorece a formação de uma mistura não homogênea na solução sólida, observando-se uma diferença significativa na razão molar do K/Na, o que leva a uma densificação baixa do material [13]. Por outro lado, usar um óxido de nióbio ortorrômbico como reagente de partida mantém a proporção molar nominal no processo. É oportuno assinalar que a forma polimórfica final, monoclinica ou ortorrômbica, do Nb_2O_5 como matéria prima depende da rota de produção utilizada e de possíveis contaminações nesse processo [14]. É comum que a composição de pós comerciais de Nb_2O_5 usado em pesquisas não seja especificada nos trabalhos reportados na literatura, o que limita algumas possíveis comparações. Há de se reconhecer, porém, que existem algumas pesquisas sobre a influência do polimorfo do Nb_2O_5 na obtenção do KNN [9, 12, 13, 15], assunto que deve também ser

estendido ao estudo do sistema KNN dopado, com atenção nas propriedades físicas finais de interesse tecnológico.

Com o intuito de melhorar as propriedades piezoelétricas do KNN, que são afetadas diretamente pela qualidade das cerâmicas produzidas (incluindo grau de densificação), o efeito da dopagem deste sistema tem sido explorado com bons resultados, abrindo uma alternativa interessante de materiais piezocerâmicos livres de chumbo (*lead-free piezoceramics*) [1, 2, 9]. Assim por exemplo, pesquisas sobre KNN dopado focadas na formação de novos contornos de fase morfotrópicos (CFM) vêm aumentando. Recentemente, Zhao e colaboradores [16] observaram que o aumento das possíveis orientações do vetor de polarização, advindo da coexistência de diferentes fases ferroelétricas perto de uma região da transição de fase polimórfica (TFP), levou a uma melhora significativa das propriedades piezoelétricas do material. Para melhor entender esta observação, pode-se tomar como referência o KNbO_3 que cristaliza em três fases ferroelétricas diferentes dependendo da temperatura: romboédrica em baixas temperaturas (T menor que 0°C), ortorrômbica em temperaturas intermediárias ($0 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 220$) e tetragonal em altas temperaturas ($220 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 410$). A dopagem do KNN com Li, Ag, Zr, Hf, Sr, Sb e/ou Ta apresentou um CFM entre as fases ferroelétricas ortorrômbica e tetragonal, com a transição de fase entre estas (T_{O-T}) ocorrendo perto da temperatura ambiente [1, 9]. Para estas dopagens, o coeficiente d_{33} encontrado mostrou valores entre 200 e 416 pC/N, ou seja, maiores do que o valor observado para o KNN sem dopagem, em que $d_{33} = 80$ pC/N.

No caso em que a dopagem deslocou a transição de fase romboédrica-ortorrômbica (T_{R-O}) para temperatura ambiente, o coeficiente piezoelétrico d_{33} diminuiu para valores ≤ 250 pC/N. Assim, outra possível alternativa seria evitar a transição de fase para ortorrômbica, e obter diretamente uma coexistência entre as fases romboédrica e tetragonal (CFM R-T). Para o sistema $0,96(\text{K}_{0,48}\text{Na}_{0,52})(\text{Nb}_{0,95-x}\text{Ta}_{0,05}\text{Sb}_x)\text{O}_3-0,04\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,82}\text{K}_{0,18})_{0,5}\text{ZrO}_3$, este CFM foi obtido com um aumento do d_{33} a valores entre 490 e 570 pC/N [17]. Porém, para estas cerâmicas produzidas no CFM R-T, a baixa temperatura de Curie, em torno de $T_c = 150^\circ\text{C}$, levou a uma diminuição da região de estabilidade térmica desejável para as aplicações planejadas. Portanto, cerâmicas com CFM entre as fases ortorrômbica e tetragonal ainda são mais vantajosas ao possuir uma maior T_c .

Entre os destaques mais importantes em cerâmicas baseadas em KNN obtidas por um método não convencional, está o conhecido trabalho de 2004 de Saito *et al.* [18] onde, aplicando o método de crescimento de grão com direção cristalográfica preferencial (*Template Grain Growth, pelas siglas no inglês*), foi possível obter um policristal de KNN de boa qualidade quando dopado com Li, Ta e Sb na composição $(\text{K}_{0,44}\text{Na}_{0,52}\text{Li}_{0,04})(\text{Nb}_{0,86}\text{Ta}_{0,1}\text{Sb}_{0,04})\text{O}_3$. O sucesso deste trabalho se refere ao fato de ter atingido um coeficiente piezoelétrico $d_{33} = 416$ pC/N, que é maior que o valor de 410 pC/N observado no PZT4 comercial, deixando o KNN como um candidato promissor na

substituição do PZT.

Diferentes métodos têm sido usados para melhorar a densificação de cerâmicas baseadas em KNN como, por exemplo, a sinterização por Spark Plasma (SPS) e por prensagem a quente (HP) [2]. Essas técnicas não convencionais de processamento permitem uma sinterização rápida em temperaturas relativamente baixas, entorno de 900 °C, o que evita ou diminui a volatilização dos elementos alcalinos. Porém, estas técnicas envolvem altos custos de processamento, especialmente para a produção de corpos cerâmicos em escala industrial. Portanto, a peça chave é procurar métodos alternativos de obtenção que permitam temperaturas de sinterização relativamente baixas, de forma a controlar os problemas de volatilização e melhorar a densificação destes materiais.

Outra técnica que vem-se mostrando atrativa para a densificação bem sucedida de materiais cerâmicos, incluindo aqueles baseados em KNN, é a sinterização ultrarrápida assistida por campo elétrico (*flash sintering*), que foi introduzida na literatura em 2010 por Cologna e colaboradores [19]. Nesta técnica, uma cerâmica a “verde” é aquecida em um forno convencional, ao mesmo tempo que é submetida à ação de um campo elétrico, o resultado sendo a observação de um aumento quase instantâneo da corrente e da densificação do material a uma determinada temperatura T_f , significativamente abaixo daquela temperatura requerida na sinterização convencional. Apesar de alguns modelos propostos [20,21], resumidos em duas hipóteses fundamentais, a saber, o efeito da temperatura (potência dissipada) e/ou defeitos promovidos pelo campo elétrico, a fenomenologia por trás da sinterização *flash* está ainda em um estado incipiente, e mais trabalhos são necessários para se avançar nesta temática.

Nos últimos anos, esta técnica tem sido aplicada de forma muito bem sucedida em diversos materiais como: zircônia dopada com ítria [19], alumina dopada com Mg [22], CeO_2 [23], $SrTiO_3$ [24,25], TiO_2 [26], $BaTiO_3$ [27], $CaCu_3Ti_4O_{12}$ [28], $KNbO_3$ [29], $NaNbO_3$ [30], $\beta Ca_3(PO_4)_6$ [31], dentre outros. Gulcan e colaboradores [32] usaram este procedimento de *flash sintering* para também obter cerâmicas de KNN. Porém, estes autores observaram uma distribuição não homogênea entre os íons de K e Na na matriz, com grãos exibindo inomogeneidade composicional, materializada na forma de uma microestrutura do tipo núcleo-casca (*core-shell*), sendo núcleos ricos em Na e cascas ricas em K. Esse desequilíbrio composicional foi resolvido com um tratamento térmico *a posteriori* (sem campo) a 1000 °C por 4 h, permitindo assim a obtenção de um material KNN cerâmico finalmente (mais) homogêneo e denso (aproximadamente 94% da densidade teórica esperada).

Contudo, enquanto que a discussão sobre a fenomenologia por trás do evento *flash sintering* é ainda objeto de controvérsia, como assinalado acima, os mecanismos físicos em se tratando do evento *flash sintering* observado no KNN nem se quer têm sido explorados. O conhecimento desses mecanismos é, logicamente, de extrema importância para o controle do processamento cerâmico e, conseqüentemente, para a otimização das propriedades finais

do material produzido [33]. Em geral, são varios os fatores que podem contribuir ou afetar a dinâmica do fenômeno *flash*, incluindo a condutividade elétrica e os mecanismos de polarização como tem sido observado em diferentes materiais [22–24, 34–38].

Considerando o exposto anteriormente, o objetivo principal deste trabalho é:

- Estudar e otimizar as condições de processamento de cerâmicas de KNN dopado com Li e Ta capazes de produzir materiais com as propriedades físicas ideais para suas aplicações.

Para atingir esse objetivo fundamental, foram considerados os seguintes objetivos específicos:

- Processar materiais cerâmicos de KNN dopado com Li e Ta via método convencional *versus* procedimento assistido por campo elétrico (*flash sintering*) e estudar a dinâmica e os mecanismos físicos envolvidos, assim como sua influência nas características estruturais e microestruturais finais;
- Estudar a influência do método e parâmetros de processamento, assim como das fases iniciais dos óxidos constituintes, nas propriedades dielétricas e mecânicas destes materiais.

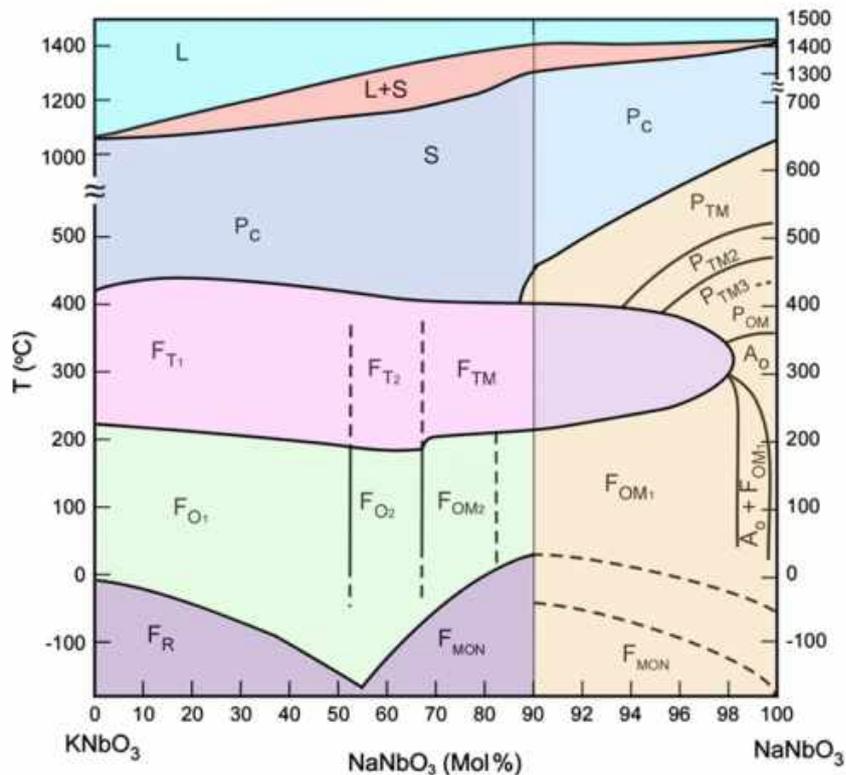
Assim resumindo, esta tese traz um estudo detalhado sobre a otimização das condições de processamento de cerâmicas de KNN dopado com Li e Ta, seguido de uma análise das propriedades estruturais, microestruturais, dielétricas e mecânicas. Para tal, tanto o método cerâmico convencional quanto o procedimento assistido por campo elétrico foram explorados, com o intuito de estabelecer as possíveis correlações entre as características (micro)estruturais e propriedades físicas nestes materiais após a sinterização. Particularmente, os resultados obtidos permitem também discutir alguns aspectos relevantes sobre os mecanismos físicos e fenomenologia envolvidos na sinterização *flash* de materiais a base de KNN, quando comparado com o método convencional.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Sistema $K_xNa_{1-x}NbO_3$ (KNN): Características estruturais e microestruturais

O sistema niobato de sódio e potássio é formado a partir da solução sólida de niobato de sódio ($NaNbO_3$), antiferroelétrico com simetria ortorrômbica de grupo espacial $Pbma$, e o niobato de potássio ($KNbO_3$), ferroelétrico com simetria ortorrômbica de grupo espacial $Amm2$; ambas em temperatura ambiente [1, 13]. O polimorfismo existente com a variação da temperatura destes compostos pode ser observado no diagrama de fases da figura 1. Assim por exemplo, a composição $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ apresenta uma coexistência entre duas fases ortorrômbicas ferroelétricas que formam o que é conhecido como contorno de fase morfotrópico (CFM) [1], onde as propriedades ferro e piezoelétricas do material

Figura 1 – Diagrama de fases do sistema $KNbO_3$ - $NaNbO_3$. A letra F significa ferroelétrico, P paraelétrico e A antiferroelétrico. A letra O refere-se à fase com simetria ortorrômbica, a M monoclínica, a T tetragonal, e a C cúbico. As letras L e S em referência aos estados líquido e sólido, respectivamente.

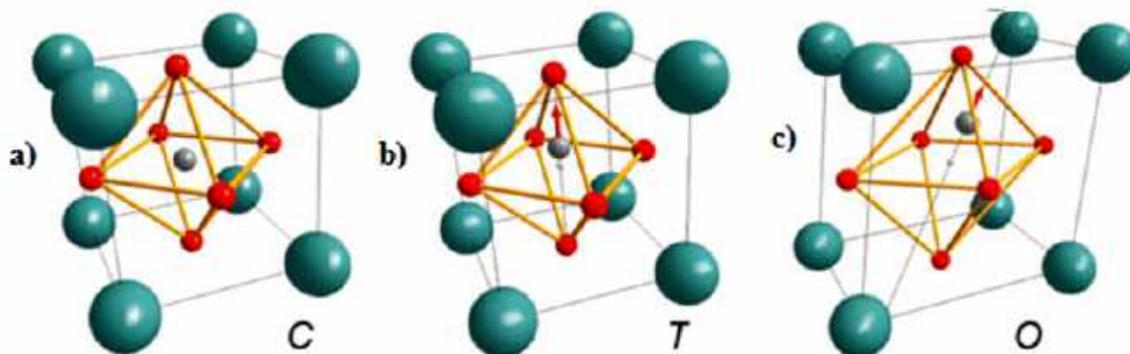


Fonte: Adaptado de [13].

são maximizadas [18]. Este CFM é um tanto controverso pelo fato de que alguns autores reportam a coexistência entre uma fase ortorrômica e uma fase monoclínica [1, 13, 39].

O KNN cristaliza em uma estrutura perovskita do tipo ABO_3 . Idealmente, esta estrutura possui uma cela unitária cúbica como a apresentada na figura 2 a). Nos vértices do cubo encontram-se os sítios A, ocupados pelos íons com maior raio iônico, $\Gamma_A > 0,9 \text{ \AA}$, que são cátions mono, di ou trivalentes. No centro do octaedro formado pelos oxigênios da estrutura Perovskita, estão os sítios B que são ocupados por íons com raio relativamente menor, $\Gamma_B < 0,51 \text{ \AA}$, sendo os cátions com maior carga elétrica (valência 3, 4, 5 ou 6). No sistema KNN, os sítios A são ocupados pelos elementos alcalinos (K^+ , Na^+) e os sítios B pelo íon Nb^{5+} [40, 41].

Figura 2 – Estrutura do tipo perovskita com diferentes simetrias a) cúbica paraelétrica (C), b) tetragonal (T) e c) ortorrômica (O) ferroelétricas. A seta vermelha indica a direção de polarização para cada simetria, e as esferas azuis representam os cátions nos sítios A, as cinzas aqueles nos sítios B e as vermelhas são os oxigênios.

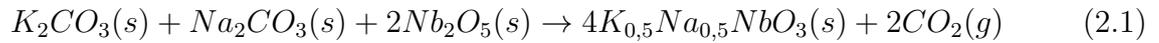


Fonte: Adaptado de [40].

O KNN com composição $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$, que será referência neste trabalho, apresenta varias transições de fase com o aumento da temperatura, como pode ser observado na figura 1 [1]. Em temperaturas menores que $-160 \text{ }^\circ\text{C}$, esse composto apresenta simetria romboédrica ferroelétrica, que se transforma em ortorrômica ferroelétrica em $-160 \text{ }^\circ\text{C}$, passando a tetragonal ferroelétrica em $210 \text{ }^\circ\text{C}$, para finalmente se converter em cúbica paraelétrica em $410 \text{ }^\circ\text{C}$. As estruturas do tipo perovskita não centro-simétricas, como as representadas na figura 2 b): tetragonal ou 2 c): ortorrômica, apresentam um momento dipolar que resulta do deslocamento do cátion localizado no sítio B. Este comportamento dipolar desaparece acima de uma certa temperatura, chamada de temperatura de Curie (T_c), acima da qual a estrutura torna-se centro-simétrica com polarização espontânea nula (figura 2a)), marcando aquela passagem do material para o estado paraelétrico.

A síntese por reação de estado sólido é o procedimento mais comumente empregado

na obtenção do KNN por meio da reação, por exemplo, entre os carbonatos alcalinos e o óxido de nióbio, como resumido a seguir:



Conforme a literatura, a reação ocorre pela difusão dos óxidos alcalinos (K_2CO_3 e Na_2CO_3) em direção do óxido de nióbio (Nb_2O_5), formando uma fase intermediária reportada como $(K,Na)_2Nb_4O_{11}$ na temperatura de 600 °C, antes da síntese do composto final [12,13]. Para este sistema ternário, a taxa de difusão do potássio é uma ordem de magnitude menor, quando comparada com a do sódio (10^{-12} m²/s em 600 °C) [42]. Esta lenta difusão do potássio deve ser a causadora do crescimento anormal de grão observado nestes materiais a base de KNN, resultando em inomogeneidade composicional materializada na forma de microestrutura do tipo *core-shell* [11, 13, 42–44]. A tabela 1 mostra a temperatura de fusão dos precursores utilizados na síntese do KNN. As condições da calcinação deste material influenciam muito a qualidade do pó final, sendo que uma alta temperatura de calcinação, superior às temperaturas da tabela 1, levaria a uma volatilização parcial dos óxidos constituintes, implicando inomogeneidade na estequiometria do composto final [45]. Este problema continua ainda no processo de obtenção de cerâmicas de KNN, isto é, quando a temperatura de sinterização fica muito próxima à temperatura onde o material apresenta fase líquida (em torno de 1200 °C, vide figura 1), afetando diretamente a densidade da cerâmica devido a efeitos de volatilização [11, 13]. Todo este cenário faz com que os materiais baseados em KNN sejam muito sensíveis à escolha dos reagentes de partida e às modificações feitas na rota de obtenção que podem melhorar ou degradar a qualidade da cerâmica.

Tabela 1 – Temperatura de fusão $T_{fusão}$ dos precursores utilizados na obtenção do KNN.

Precursor	$T_{fusão}$ (°C)
Na_2CO_3	854
K_2CO_3	901
Nb_2O_5	1465
$KNbO_3$	1039
$NaNbO_3$	1412
Sistema $K_2O-Nb_2O_5$	794 (limite solidus)
Sistema $Na_2O-Nb_2O_5$	830 (limite solidus)
Sistema $K_2CO_3-Na_2CO_3$	710 (limite solidus)

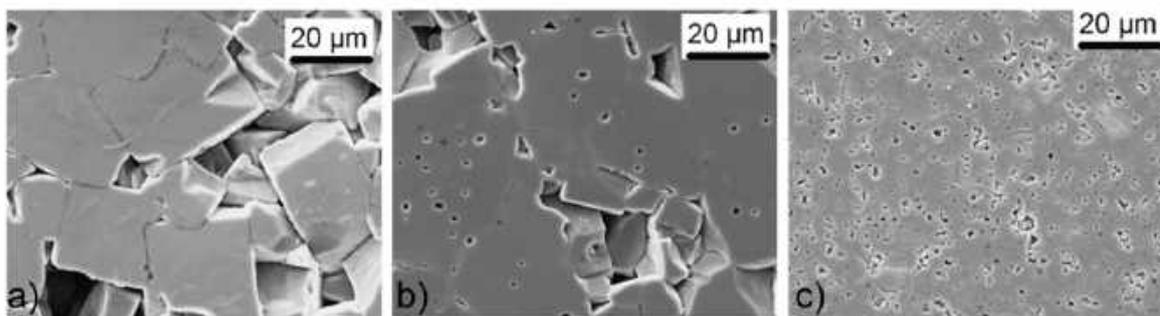
Fonte: Adaptado de [43].

2.1.1 Crescimento anormal de grãos e inhomogeneidade composicional no KNN

O crescimento anormal de grão e a inhomogeneidade composicional que leva ao desenvolvimento de uma microestrutura do tipo *core-shell* são problemas comuns na obtenção de materiais baseados em KNN. Tais problemas estão relacionados a uma volatilização parcial mais ou menos importante dos óxidos alcalinos usados dependendo da qualidade dos precursores empregados, do pó calcinado e da temperatura final de sinterização [43, 45].

Jérôme Acker *et al.* [42] reportaram que um excesso de elementos alcalinos na estrutura do KNN promove o crescimento anormal dos grãos causado pela formação de fase líquida intergranular como observado na figura 3 a), o que resulta em um material com baixa densidade (86,5% da densidade teórica). Mesmo no caso de um composto estequiométrico, no entanto, resultados têm também indicado a presença de fase líquida e consequentemente crescimento anormal de grãos como observado na figura 3 b), que favoreceu a densificação do material, deixando este em 95,3% da densidade teórica do material. Contrariamente a essa tendência, quando um excesso de Nb é adicionado não ocorre tal crescimento anormal como pode ser observado na figura 3 c), mas o material ainda apresentou alta porosidade; a densidade desta cerâmica foi reportada como 90,9%.

Figura 3 – Micrografias de MEV de cerâmicas de KNN, a) com excesso de 2 % mol de elementos alcalinos, b) estequiométrico e c) com excesso de 2 % mol de Nb. Todas as cerâmicas foram sinterizadas a 1105 °C por 2 horas.

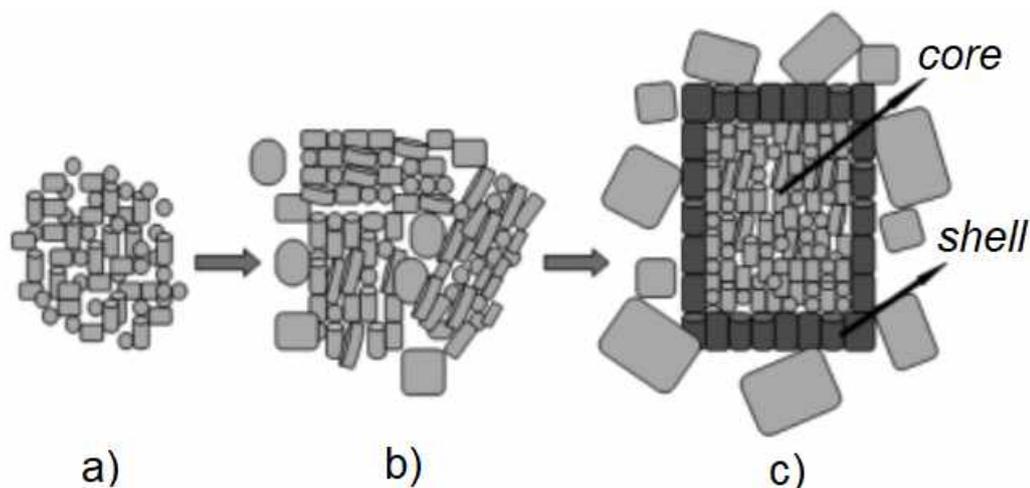


Fonte: Adaptado de [42].

Assim, o KNN é um material muito sensível a mudanças estequiométricas que são refletidas no tamanho de grão e na densidade. Hao-Cheng *et al.* [43] notaram que o problema de falta de homogeneidade no sistema ternário tem sua origem desde a calcinação do KNN a partir dos óxidos precursores, persistindo ainda após a calcinação, o que acaba gerando um crescimento anormal de grão em determinadas regiões da matriz durante a sinterização.

Outro problema observado no processamento de KNN é a formação da microestrutura do tipo *core-shell*, a que foi reportada pela primeira vez por Yuhua Zhen *et al.* em 2007 [44]. Os autores concluíram sobre a existência de uma temperatura crítica de 1100 °C, em que tal microestrutura é favorecida no KNN com composição $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$. Para temperaturas inferiores a esta, entre 10 a 20 °C abaixo, a morfologia do material é similar àquela apresentada na figura 4 a). Porém, ao incrementar a temperatura, um aglomerado de grãos finos começa a se formar como mostrado na figura 4 b), finalizando em uma microestrutura do tipo *core-shell* como ilustrado na figura 4 c). Essa microestrutura consiste em um *core* ou núcleo de aglomerados de grãos finos, ricos em Na, que ficam contornados por uma *shell* ou uma envolvente de grãos alargados, ricos em K.

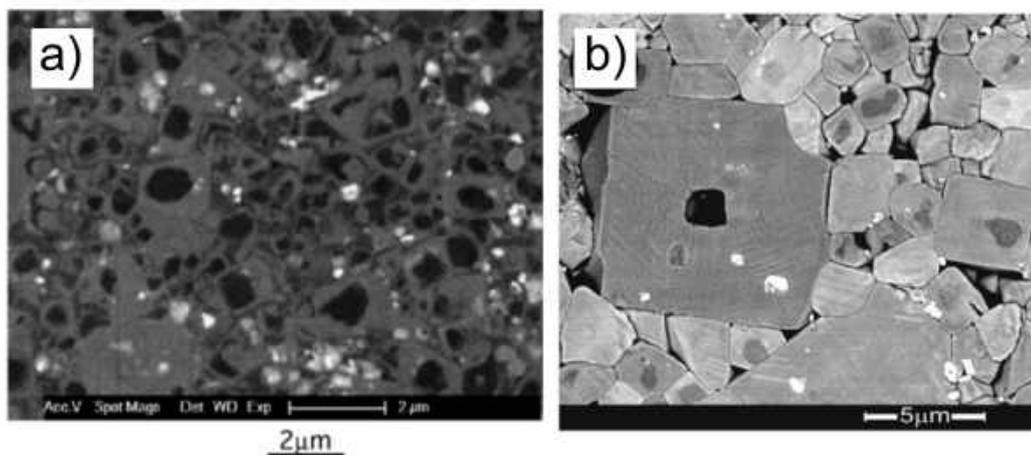
Figura 4 – Esquema da formação em seqüência da microestrutura *core-shell*. a) Distribuição de grãos aleatória, b) formação de *clusters*, aglomerados de grãos mais finos e c) típica aparência da microestrutura *core-shell* em um grão grande.



Fonte: Adaptado de [44].

Na figura 5 são apresentadas duas micrografias feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), no modo BEI (elétrons retro-espalhados), de cerâmicas de KNN dopadas com Li e Ta processadas convencionalmente, onde é possível observar outra forma em que a microestrutura do tipo *core-shell* se manifesta. A primeira (figura 5 a)) é uma cerâmica com a mesma composição $Li_{0,04}(K_{0,48}Na_{0,48})Nb_{0,8}Ta_{0,2}O_3$ que será objeto de estudo no presente trabalho, após sinterização na temperatura de 1145 °C por 1 h, e a segunda (figura 5 b)) é de uma cerâmica com composição $Li_{0,035}(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,965}Nb_{0,8}Ta_{0,2}O_3$ que foi sinterizada numa temperatura de 1120 °C. Em ambas as micrografias é possível observar uma característica que é a formação de grãos com núcleos escuros e uma envolvente de uma cor cinza mais clara. Essa característica foi associada a uma inhomogeneidade na concentração dos cations nos sítios A e B da estrutura perovskita do material [46].

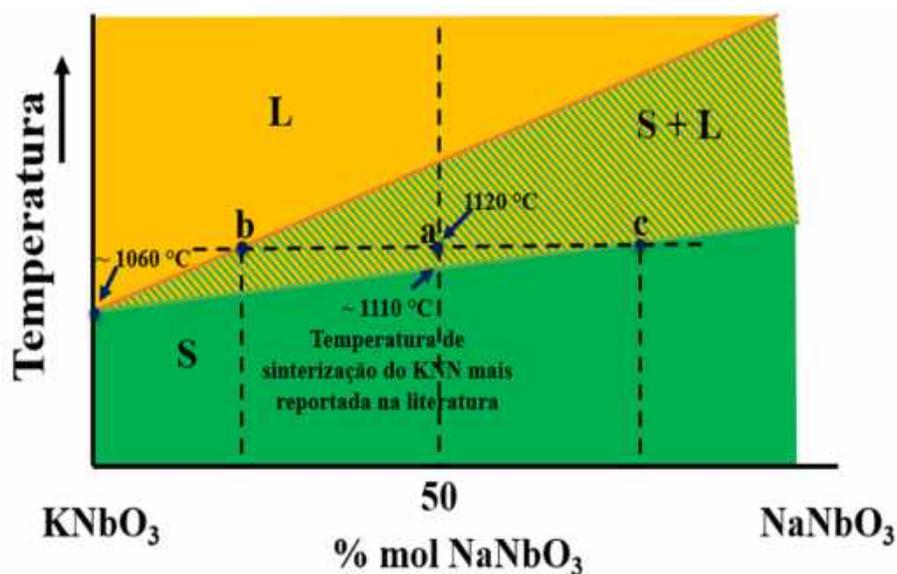
Figura 5 – Micrografias de MEV de cerâmicas de KNN dopada com Li e Ta da microestrutura do tipo *core-shell*, ambas processadas por reação em estado sólido. a) Cerâmica sinterizada na temperatura de 1145 °C e em b) cerâmica sinterizada na temperatura de 1120 °C .



Fonte: Adaptado de [46,47].

Certamente que a formação desta microestrutura é consequência da dinâmica de difusão dos cátions no material durante o tratamento térmico. Na síntese do KNN, a difusão do NaNbO_3 é máxima para uma temperatura de calcinação de 900 °C, enquanto que para o KNbO_3 se precisa 50 °C a mais para atingir sua máxima difusão [45]. Este problema poderia aparentemente ser resolvido com um simples aumento da temperatura de processamento; porém, é oportuno lembrar que o uso de altas temperaturas favorece a volatilização parcial dos elementos alcalinos como foi discutido acima. A figura 6 mostra o diagrama de fases do KNbO_3 - NaNbO_3 com destaque na composição $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$. Materiais de KNN com essa composição são comumente sinterizados perto de 1110 °C, ponto assinalado pela seta azul na linha *sólidus*. No entanto, o alto tempo de exposição do material nesta temperatura faz com que ocorra a volatilização parcial dos elementos alcalinos e, conseqüentemente, uma variação da composição estequiométrica, passando o sistema do ponto "a" ao ponto "b" localizado agora sobre a linha *liquidus* (figura 6). A consequência final é, em outras palavras, um aumento da fase líquida que irá favorecer o crescimento anormal de grão, enquanto que o processo de volatilização é também responsável pela inhomogeneidade composicional que leva à formação da microestrutura do tipo *core-shell* [10, 11, 42, 43].

Figura 6 – Esquema do diagrama de fases do KNbO_3 - NaNbO_3 com destaque na composição 50 % mol: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$. As regiões destacadas com letras são: sólido **S**, líquido **L** e sólido-líquido **S+L**. A linha que une os pontos *a*, *b* e *c* assinala as possíveis mudanças na composição inicial do material por causa de efeitos de volatilização.



Fonte: Adaptado de [10].

Em geral, são muitos os fatores no processamento de materiais cerâmicos de KNN que influenciam a qualidade do produto final. Isso justifica a procura por métodos alternativos de obtenção para conseguir uma melhor homogeneidade composicional nestes materiais, podendo-se citar: (i) dopagem com elementos que possam diminuir a temperatura de sinterização ou, então, (ii) métodos não convencionais.

2.2 Sistemas baseados em KNN : Dopagem com Li e Ta

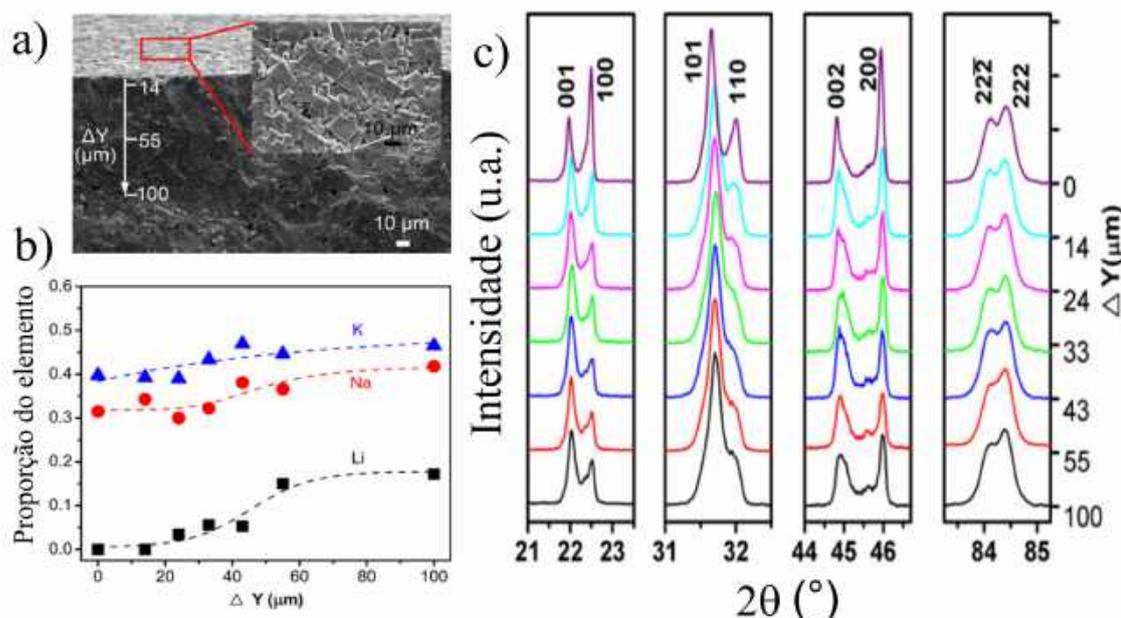
A dopagem do KNN tem apresentado bons resultados na melhora da densificação e das propriedades dielétricas do material. A incorporação de dopantes na estrutura do composto obedece tendências de acordo à tolerância ditada pelo raio iônico e a valência segundo o sítio cristalográfico disponível. Assim por exemplo, na estrutura perovskita do tipo ABO_3 , nos sítios A podem ser introduzidos cátions (de menor valência) como: Li^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} e Ag^+ , enquanto que nos sítios B podem ser incorporados cátions (de maior valência) como: Ta^{5+} , Zr^{4+} , Sb^{5+} dentre outros [1, 2].

Quando o KNN é dopado com Li, é provocada uma distorção na estrutura cristalina deste por causa da variação no raio iônico, cujo valor para o Li^+ é de 0,68 Å, ou seja, menor daquele correspondente aos elementos originalmente encontrados no sítio A da estrutura perovskita: 0,97 e 1,33 Å para os cátions de Na^+ e K^+ , respectivamente [48]. Essa

distorção se traduz em uma mudança de simetria na cela unitária, indo de ortorrômbica para tetragonal em temperatura ambiente, além de deslocar a temperatura T_c para valores mais elevados [18, 49]. Por outro lado, quando o KNN é dopado com Ta^{5+} , a substituição acontece na posição do Nb^{5+} , ou seja, no sítio B da estrutura perovskita. Esta substituição não implica mudanças significativas em termos de distorção da cela unitária, considerando que os valores de raio iônico envolvidos são similares: 0,69 Å para o Nb^{5+} e 0,68 Å para o Ta^{5+} [48]. Mesmo assim, a adição de Ta^{5+} tem como tendência diminuir as temperaturas de transição de fase (ortorrômbica-tetragonal e tetragonal-cúbica), como reportado por Matsubara *et al.* [50, 51].

A adição dos cátions de Li^+ e Ta^{5+} na estrutura do KNN promove a estabilidade da fase tetragonal em temperatura ambiente, e deixa o material com um *CFM* entre a fase ortorrômbica e a fase tetragonal [1, 2]. O KNN dopado com Li e Ta também apresenta aqueles problemas de volatilização dos elementos alcalinos. A figura 7 mostra diferentes caracterizações estruturais e microestruturais realizadas em cerâmicas de KNN dopadas com Li. Após a sinterização, a superfície do material foi submetida a caracterizações MEV e DRX. Em seguida, estas caracterizações foram repetidas após polimento da superfície, camada a camada, com o objetivo de obter informações (micro)estruturais sobre o perfil ao se adentrar (uma distância chamada de ΔY , até aproximadamente 100 μm) no volume do material. Li-Quiang *et al.* [52] realizaram estas caracterizações para analisar a proporção da volatilização de cada elemento alcalino para uma cerâmica com composição $Li_{0,058}(Na_{0,52}K_{0,48})_{0,942}NbO_3$. Para cada camada, foi realizada uma análise de XPS para determinar a proporção dos elementos alcalinos presentes, notando-se que o equilíbrio composicional foi atingido só após 60 μm de polimento ou desgaste (figura 7 b)). Este mesmo resultado é observado nos padrões de DRX da figura 7 c), onde entre 55 e 100 μm os perfis não apresentam mais mudanças nos seus picos de difração, indicando a estabilização da fase final. Desta forma, é possível concluir que a volatilização principalmente de Li afeta diretamente a simetria da estrutura do tipo perovskita no KNN dopado.

Figura 7 – Caracterizações estruturais e microestruturais da cerâmica com composição $Li_{0,058}(Na_{0,52}K_{0,48})_{0,942}NbO_3$ em função da distância lixada desde a superfície da amostra (ΔY). a) Microscopia eletrônica de varredura da amostra sinterizada, em destaque é observada a superfície sem tratamento. b) Proporção dos elementos alcalinos em função de ΔY . c) Perfis de DRX em função de ΔY .



Fonte: Adaptado de [52].

Por outro lado, o Nb e o Ta não apresentam problemas de volatilização, e sua proporção é mantida quase constante durante o processo de sinterização [52]. Porém, alguns trabalhos reportados na literatura [46, 53] expõem um problema de difusão do Ta no KNN. É o caso do estudo realizado por Santa Rosa e colaboradores onde cerâmicas de KNN dopadas com Li e Ta apresentaram crescimento de grãos com microestrutura do tipo *core-shell*, além de Ta não incorporado no sistema (segregação nos contornos de grão), mesmo após sinterização convencional a 1120 °C [47].

Como comentado anteriormente, métodos alternativos de sinterização são necessários para melhorar a qualidade de cerâmicas de KNN. Exemplos são: a prensagem a quente, *spark-plasma* e *Template Grain Growth* dentre outros [1, 2, 9, 18], os quais têm sido estudados e usados na obtenção deste material com bons resultados na diminuição ou eliminação desses problemas de volatilização.

2.3 Sinterização e densificação de materiais

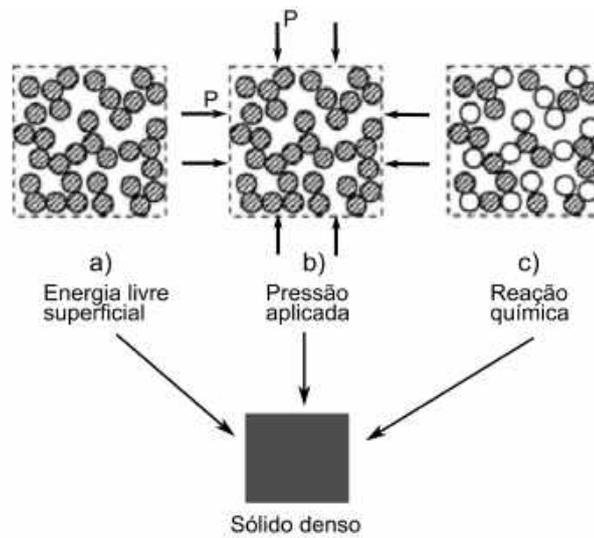
A sinterização é um processo termicamente assistido no qual um pó ou um material poroso, com uma forma definida, é aquecido e convertido em um sólido rígido. Para

isso acontecer, o material compactado, chamado de corpo em “verde”, é submetido a tratamento térmico em temperaturas de 50 a 80 % do ponto de fusão do material [54]. Na sinterização, as partículas do pó se unem para reduzir a porosidade do corpo por difusão atômica em estado sólido, promovendo assim a densificação do material: fala-se então de sinterização do estado sólido [54]. A difusão em estado sólido pode acontecer obedecendo diferentes mecanismos como será visto na próxima seção. Por outro lado, a taxa de densificação depende do tipo de defeitos e concentração destes no material, assim como da temperatura e atmosfera durante o processo; os defeitos mencionados podem ser naturais ou advindos de impurezas ou possíveis dopantes usados no intento de controlar a microestrutura (densificação e/ou tamanho final de grãos). Para muitos materiais, de fato, é difícil atingir uma densificação total, e é preciso usar dopantes que formam uma pequena quantidade de fase líquida entre as partículas na temperatura de sinterização: fala-se então de sinterização assistida por fase líquida (também chamada às vezes de sinterização reativa). Esta condição permite caminhos de maior difusão para o transporte de massa, o que ajuda a densificar o material.

2.3.1 Sinterização convencional: força motriz, mecanismos e etapas

O processo de sinterização envolve uma diminuição da energia livre do sistema durante o tratamento térmico do corpo em verde, e para isso acontecer são diversas as forças motrizes (*driving force*) que podem atuar [54] como exemplificado na figura 8. Isto é, a redução na energia livre do sistema pode acontecer produto: (i) da diminuição da área superficial das partículas (curvatura), via crescimento de partículas ou grãos, ou pela substituição de interface sólido-gás por interface sólido-sólido no caso do processo de densificação; (ii) do uso de uma pressão externamente aplicada ao sistema e/ou (iii) mediante uma reação química no material.

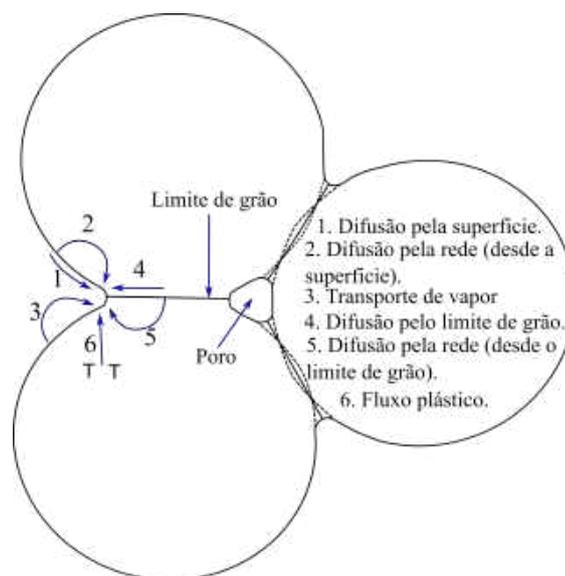
Figura 8 – Esquema de diferentes forças motrizes de sinterização.



Fonte: Adaptado de [54].

O transporte de massa na sinterização em estado sólido pode acontecer, principalmente, por seis diferentes mecanismos (caminhos de difusão atômica) como ilustrado na figura 9 [54]. A massa é transportada de regiões com potencial químico maior, chamados de fontes (ou origem), para regiões de baixo potencial, chamados de sumidouros (ou destino). Porém, dependendo do caminho (ou mecanismo) para o transporte de massa, o compacto (cerâmica em verde) pode densificar ou não. Nessa figura 9 reconhece-se que os mecanismos 4 (de difusão ao longo do limite de grão para o poro) e 5 (de difusão pelo volume desde o limite de grão para o poro) levam à densificação do material, acompanhada de um engrossamento do pescoço de sinterização. Contrariamente, os mecanismos 1 (difusão pela superfície), 2 (difusão pelo volume desde a superfície das partículas) e 3 (transporte via vapor) deixam o pescoço mais grosso, porém não leva à densificação do material; esses mecanismos levam, isso sim, ao crescimento (*coarsening*) dos grãos. Por outro lado, o mecanismo 6 (de transporte via fluxo plástico) leva tanto ao crescimento do pescoço quanto à densificação do material, porém este mecanismo é mais comum na sinterização de metais [54].

Figura 9 – Esquema de diferentes mecanismos de sinterização.



Fonte: Adaptado de [54].

No processo de sinterização, mais de um desses mecanismos podem acontecer, e o pó compactado passa por mudanças em termos microestruturais que não podem ser explicadas por um único modelo geométrico [54]. Independentemente disso, o processo de sinterização como um todo pode ser dividido em três etapas sequenciais. Na etapa inicial, acontece a formação de pescoços entre as partículas, acompanhada de uma pequena contração do material entre 3 e 5%. Isto é, para um pó compactado com densidade relativa inicial de 60%, por exemplo, esta aumenta para 65%. Na etapa intermediária, os poros atingem sua forma de equilíbrio tal que uma matriz de porosidade semelhante a canais de poros ao longo das bordas dos grãos é formada (porosidade interconectada). Depois, os poros encolhem-se para reduzir sua seção transversal, aumentando a densificação do material e promovendo um certo crescimento de grão. No final desta etapa, os poros instáveis ficam de forma isolada. Esta etapa intermediária representa normalmente a maior parte do processo de sinterização, terminando quando o material atinge uma densidade relativa de aproximadamente 90%. Na etapa final, os poros contraem-se continuamente para a eliminação da porosidade residual, podendo ainda ficar poros nos contornos de grão. Acontece que nesta etapa ocorre também um crescimento acentuado dos grãos, o que compete diretamente com o próprio processo de densificação, isto é, sabe-se que, nessa etapa, a razão ou taxa de densificação é inversamente proporcional ao tamanho de grão [55].

Em geral, são muitos os parâmetros que influenciam o processo de sinterização, tais como o tamanho de partícula e, portanto, reatividade do pó de partida, a temperatura e tempo de sinterização, assim como qualquer atmosfera e pressão aplicadas durante o processo.

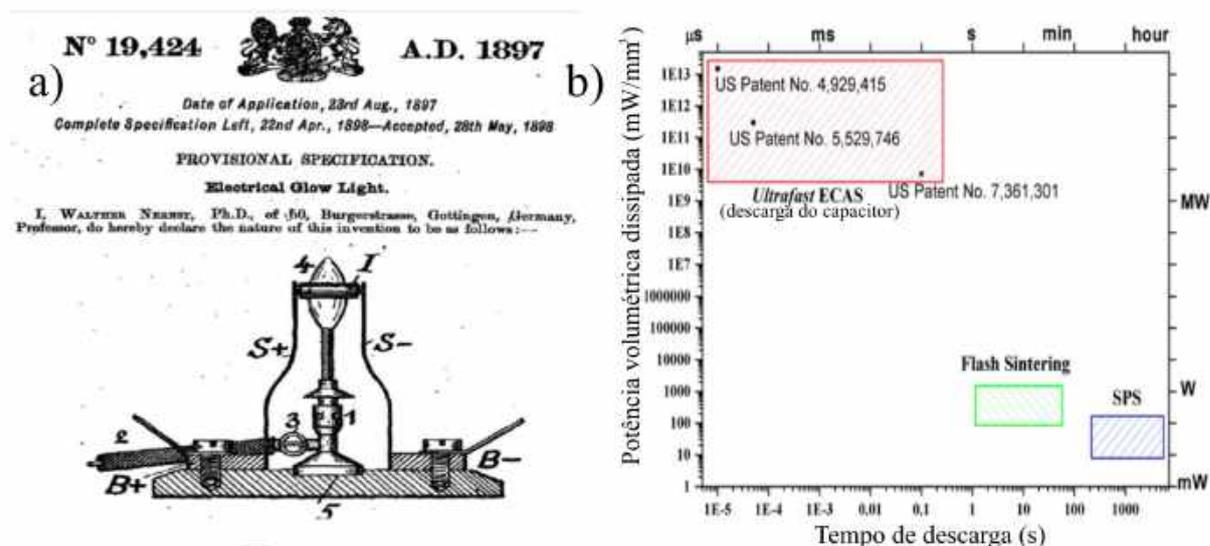
2.3.2 Sinterização assistida por campo elétrico (*flash Sintering*): uma alternativa

A técnica de sinterização assistida por campo elétrico (*Flash sintering*) foi desenvolvida em 2010 na Universidade de Colorado nos Estados Unidos pelo grupo de pesquisa do professor Rishi Raj [20]. Esta técnica consiste em aplicar um campo elétrico durante o tratamento térmico do material, podendo densificá-lo em poucos segundos em temperaturas inferiores à temperatura requerida na sinterização convencional. O *flash sintering* apareceu como uma alternativa para materiais que sinterizam em temperaturas muito altas, como a zircônia por exemplo [19], tendo sido estendido na sinterização de muitos outros materiais [20, 23, 25, 28, 56].

Como será visto na próxima seção, a sinterização *flash* vai acompanhada de (i) um aumento brusco da corrente elétrica e, portanto, da temperatura do material, tudo isso acontecendo numa temperatura do forno determinada pelo campo elétrico aplicado, e (ii) luminescência no estágio final do processo. Esta última característica lembra de alguma forma a pesquisa de Walther Nernst sobre lâmpadas incandescentes realizada em 1897 no Göttingen, Alemanha [20]. Na figura 10 a) é apresentada uma imagem da patente da lâmpada incandescente de Nernst. Estas lâmpadas utilizavam óxidos como a magnésia ou a zircônia, os quais eram aquecidos enquanto um campo elétrico era aplicado no material até serem “convertidos” em óxidos brilhantes. O procedimento é similar ao realizado no *flash sintering*, porém as pesquisas de Nernst estavam focadas apenas na observação da luminescência destes óxidos [20].

Outra técnica de sinterização, também assistida por campo elétrico e que merece menção, é a Sinterização por Corrente Elétrica Ativada, chamada de *ECAS* pela sigla no inglês, que usa uma descarga elétrica de um capacitor sob o material, o qual sinteriza em poucos segundos [20]. Dependendo da duração desta descarga, esta técnica pode-se dividir em *ECAS* (para tempos maiores que 0,1 s) ou em *Ultrafast ECAS* (tempos menores que 0,1 s). Na figura 10 b) é realizada uma comparação entre o valor máximo da potência dissipada e o tempo de descarga registrado para diferentes técnicas. No caso do *Flash Sintering*, o valor máximo da potência dissipada é estimado entre 100 e 3000 mW/mm^3 , enquanto que para a *ultrafast ECAS* é de $10^9 mW/mm^3$, apresentando assim maior consumo de energia pela amostra [20, 25, 57]. Por outro lado, a natureza dos materiais processados por cada técnica é diferente. A *ultrafast ECAS* é mais indicada para materiais condutivos (condutividade entre $10^5 - 10^9 Scm^{-1}$), sendo esse o caso de metais e *cermets* (compósitos metais-cerâmicos). Por outra parte, o *flash sintering* tem-se mostrado efetivo no processamento de materiais com menor condutividade, como semicondutores ou condutores iônicos (entre $10^{-6} - 10^3 Scm^{-1}$) [58–60].

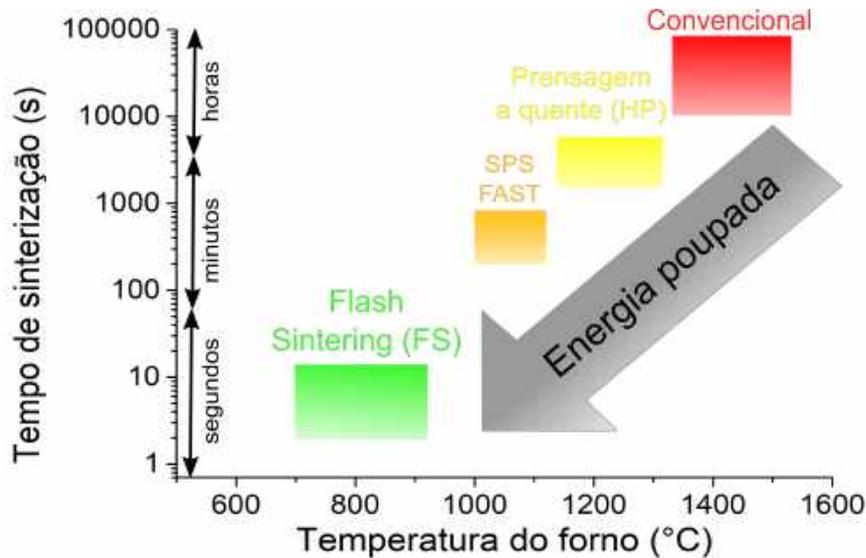
Figura 10 – Algumas técnicas que usam campo elétrico. a) Imagem relacionada à patente do Dr. Nernst do sistema para produção de luminescência em óxidos. O material colocado em I era aquecido por uma flama produzida em 1, enquanto um campo elétrico era aplicado entre $S+$ e $S-$. No b) é apresentada uma figura de mérito para comparar o *flash sintering* com outras técnicas de sinterização assistida por campo elétrico já existentes, como o *Spark Plasma Sintering (SPS)* e *ultrafast ECAS*. A comparação é baseada nos valores de potência volumétrica máxima dissipada e o tempo de desenvolvimento do processo.



Fonte: Adaptado de [20].

Na figura 11 é ilustrada a diferença em termos de consumo energético do processamento entre distintas técnicas de sinterização comparando o tempo e a temperatura envolvidos no processo. A economia energética atingida no *flash sintering* é maior que em outras técnicas de sinterização como o *Spark plasma* ou a prensagem à quente, e bem maior comparada com a sinterização convencional, que precisa comumente de maiores tempos e temperaturas de processamento. Em outras palavras, a técnica de *flash sintering* aparece como mais vantajosa pela redução do consumo energético durante o processo, podendo assim diminuir os custos de produção de diferentes materiais cerâmicos com aplicações eletroeletrônicas [58, 61].

Figura 11 – Diagrama ilustrativo de diferentes técnicas de sinterização (nos tempos típicos) como: prensagem a quente ou *Hot Pressing (HP)*, *Spark Plasma Sintering (SPS)*, *Flash Sintering (FS)* e sinterização convencional, indicando o tempo e a temperatura do forno no processamento. Em destaque é apresentada uma seta cinza que ilustra a economia energética no processo.

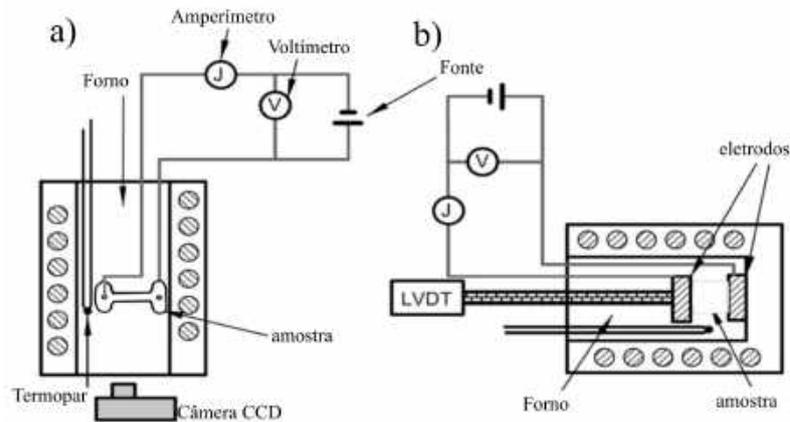


Fonte: Adaptado de [61].

2.3.2.1 *Flash Sintering*: desenvolvimento, estágios e regimes

Após o primeiro trabalho de *flash sintering* reportado por Cologna *et al* em 2010 [19], onde a zircônia dopada com 3% mol de ítria (3YSZ) foi sinterizada a 850 °C em menos de 5 s, tem surgido um interesse crescente pela aplicação dessa técnica a diferentes óxidos, assim como no estudo de diferentes montagens experimentais e formatos das amostras. A figura 12 ilustra duas montagens experimentais usadas comumente na técnica de *flash sintering*. De forma geral, a montagem compreende um forno para o aquecimento da amostra, uma fonte de voltagem, eletrodos ligando a fonte com a amostra, um termopar para medir a temperatura do forno onde está sendo processado o material, um voltímetro e amperímetro para monitorar a voltagem aplicada e a corrente através do material, respetivamente. Adicionalmente, pode ser colocada uma câmera CCD (figura 12 a)) ou um sensor de deslocamento lineal ou LVDT (figura 12 b)) para monitorar a contração da amostra durante o processo de sinterização [62, 63].

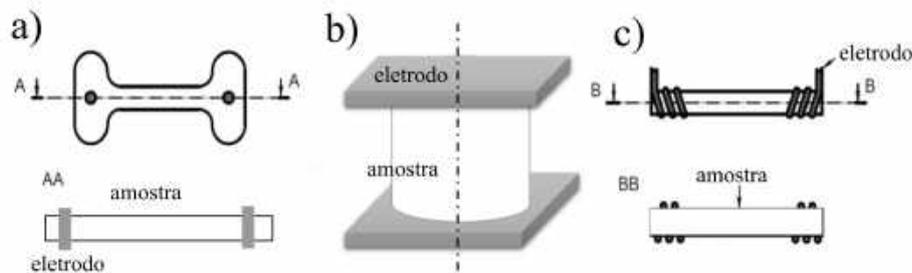
Figura 12 – Montagem experimental usada na técnica de *flash sintering*. a) Montagem para amostras com formato do tipo osso, com câmera CCD usada para monitorar a contração da amostra no processo e b) montagem para amostras com formato cilíndrico, com um sensor de deslocamento lineal (LVDT) colocado para monitorar a contração da amostra.



Fonte: Adaptado de [63].

A figura 13 refere-se a alguns formatos geométricos de amostras usadas na sinterização assistida por campo elétrico. Um dos formatos mais explorados na literatura é o de osso de cachorro ou "*dog bone*" (figura 13 a)), porém outros formatos também são usados como o de cilindro ou "*pellet*" (figura 13 b)) e o de formato de barra, o mais simples, na figura 13 c). Em todos os casos, os extremos das amostras são escolhidos como a posição onde os eletrodos são colocados.

Figura 13 – Formatos geométricos comumente usados na sinterização de materiais por *flash sintering*: a) tipo osso de cachorro, b) cilindro e c) barra. Também são apresentados para cada caso a posição dos eletrodos utilizados no processo.



Fonte: Adaptado de [63].

Durante o processo de sinterização são monitoradas diferentes grandezas como o campo elétrico aplicado E , a densidade de corrente J , e a temperatura do forno T_f . Na

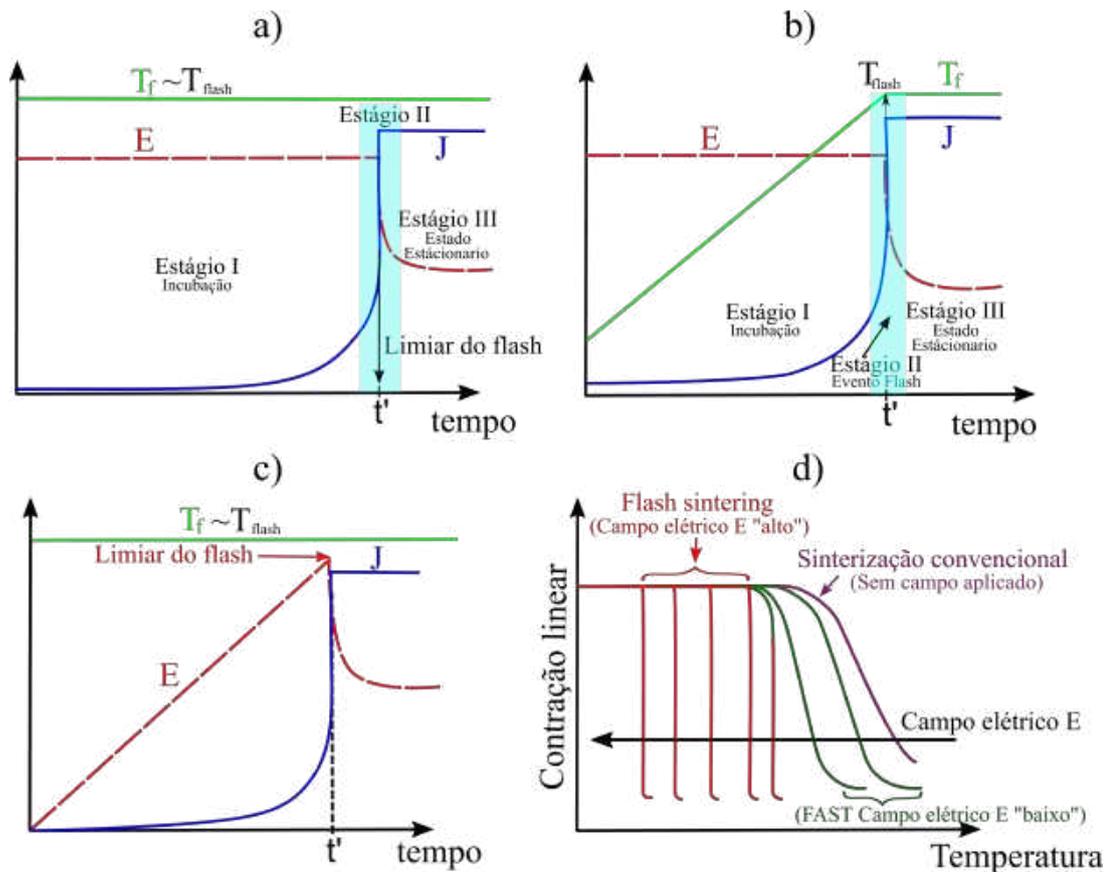
figura 14 são mostradas as diferentes curvas típicas das grandezas monitoradas durante a sinterização por *flash sintering*. As magnitudes E e J são definidas como:

$$E = \frac{V}{d} \tag{2.2}$$

$$J = \frac{I}{A} \tag{2.3}$$

onde V é a voltagem aplicada na amostra, d e A são fatores geométricos relativos à espessura e a área da seção transversal da amostra, respetivamente; e I é a corrente elétrica através da amostra.

Figura 14 – Curvas típicas durante o *flash sintering* do campo elétrico aplicado E, a densidade de corrente J, a contração linear do material e a temperatura do forno T_f . a) comportamento do E e J indicando o início do evento *flash*. b) Estágios do *flash sintering* dinâmico. c) *flash sintering* cinético e d) Contração linear da amostra em dependência da T_f para diferentes campos aplicados.



Fonte: Adaptado de [63].

As figuras 14 a) e b) referem-se a duas abordagens clássicas em experimentos de *flash sintering*: (i) o método isotérmico ou cinético em que a evolução do processo de sinterização é monitorada no tempo (figura 14 a)) e (ii) o método dinâmico em que a

evolução do processo é monitorada em função da temperatura do forno T_f (figura 14 b)). Em ambos os casos, um campo elétrico é aplicado e, com o tempo, atinge-se o limiar do *flash* (em t' na figura 14 a) e T_{flash} na figura 14 b)) quando a corrente aumenta abruptamente. A densidade de corrente máxima através da amostra J_{max} é um parâmetro a ser definido no início do experimento, de maneira a evitar o aquecimento excessivo do material por efeito Joule, o que leva ou pode levar a falhas mecânicas no material sendo processado.

Classicamente, sabe-se que a corrente elétrica cumpre uma relação do tipo Arrhenius com a temperatura onde $J \propto \exp(-Ea/kT)$ [64]. Esta informação é importante para um bom entendimento da evolução do processo de sinterização sob campo elétrico aplicado que pode ser dividida em três estágios [19,62,65], como indicado na figura 14 a). Para uma temperatura de forno constante T_f , um comportamento clássico é inicialmente observado para a densidade de corrente J que se mantém basicamente constante no tempo. Esse comportamento clássico costuma também ser chamado de linear, pois sabe-se que, nessa região inicial, J mudaria linearmente com a temperatura se visualizada em um gráfico do tipo Arrhenius: $\ln J$ vs $1/T$. Após um determinado tempo, começa a região conhecida como estágio I ou estágio de incubação (do evento *flash*) [63]. Nessa região, a tensão aplicada e , portanto, o campo elétrico permanece constante (fonte em modo de controlador de tensão), enquanto a corrente aumenta mesmo mantendo constante a temperatura do forno [60]. Em seguida, vem aquela região identificada como estágio II onde ocorre o evento flash (faixa de cor azul) caracterizado por um incremento súbito da densidade de corrente a partir de certo tempo t' . Nesse estágio, a densidade de corrente atinge o valor máximo predefinido no início do experimento (J_{max}), e o campo elétrico E diminui atingindo um novo valor. Neste ponto, a fonte muda de modo controlador de tensão para o modo controlador de corrente, de forma a manter agora J_{max} constante. Isto dá origem ao estado estacionário chamado de estágio III, onde E e J são constantes. È oportuno assinalar que o evento *flash* envolve um aumento não-linear da condutividade elétrica do material (σ), lembrando que $J = \sigma E$ [64].

Em termos de aspecto da curva de corrente e estágios, todo o descrito até aqui para o caso cinético (figura 14 a)) se aplica também ao caso dinâmico (figura 14 b)) onde a temperatura do forno T_f é incrementada a uma determinada taxa, enquanto o campo elétrico é aplicado sobre o material. Neste caso, o evento *flash* acontece a temperatura $T_f(t') \equiv T_{flash}$, atingindo-se bruscamente a densidade de corrente máxima. Em ambas as abordagens cinética e dinâmica, o material sujeito a sinterização sob campo elétrico alcança uma temperatura final acima da temperatura do forno nos estágios II e III. Isso se deve à potência dissipada W no material (lembrando que $W = JE$) por efeito Joule, atingindo um pico no estágio II, onde $W_{max} = J_{max}E$.

A figura 14 c) mostra um método menos comum de realizar o experimento de

flash sintering. Neste caso, o processo de sinterização ocorre a uma temperatura de forno constante, enquanto o campo elétrico é progressivamente aumentado (similar ao realizado na aquisição de dados de *I versus V* e de ruptura dielétrica)[63]. Neste cenário, o campo do limiar do *flash* (em t') é então determinado pela temperatura do forno.

Por último, durante o processo de sinterização, a contração linear do material pode apresentar dois comportamentos diferentes dependendo da magnitude do campo elétrico aplicado [25, 28, 66, 67]. Para campos elétricos altos é apresentado o regime FLASH como ilustrado nas curvas vermelhas da figura 14 d). Neste caso, a contração do material acontece de forma instantânea em baixas temperaturas respeito à temperatura de sinterização convencional. De forma contrária, um outro regime pode acontecer se o campo elétrico é baixo, conhecido como regime FAST (curvas verdes) onde o material apresenta uma contração linear similar à observada na sinterização convencional (curva roxa) em altas temperaturas [25, 28, 67].

2.3.2.2 Algumas observações sobre possíveis mecanismos

No processo de sinterização convencional em estado sólido, a cinética do transporte de massa, a força motriz e o crescimento de grão podem mudar a cada instante na sinterização de um material. No entanto, quando um campo elétrico é aplicado durante o processo de sinterização esses aspectos podem sofrer ainda mais mudanças.

Por exemplo, no processo de sinterização assistida por campo elétrico geralmente a cerâmica apresenta um o crescimento de grão menor que pela sinterização convencional, o que certamente poderia ser causado pelo efeito do campo na força motriz ou na cinética de difusão do material [66, 68, 69]. Não obstante, ainda não está estabelecido completamente o efeito direto do campo elétrico nos mecanismos de sinterização, sendo propostos na literatura alguns mecanismos para explicar os diferentes fenômenos que acontecem no decorrer da sinterização assistida por campo elétrico [25, 70–72].

Um dos principais mecanismos propostos advém da dissipação de calor produzida pelo efeito Joule como uma consequência da passagem da corrente elétrica através da amostra [37, 57, 73]. Alguns autores argumentam que esta dissipação de calor induz um aumento local da temperatura no material, a qual diminui a energia interfacial nos contornos de grão favorecendo a difusão pelos limites dos grãos, e consequentemente a taxa de densificação [70, 71, 74]. Porém, outros reportes na literatura têm evidenciado que a existência de uma fase líquida nos contornos de grão também permite melhorar a condutividade elétrica e incrementar a taxa de densificação [63, 69, 75, 76].

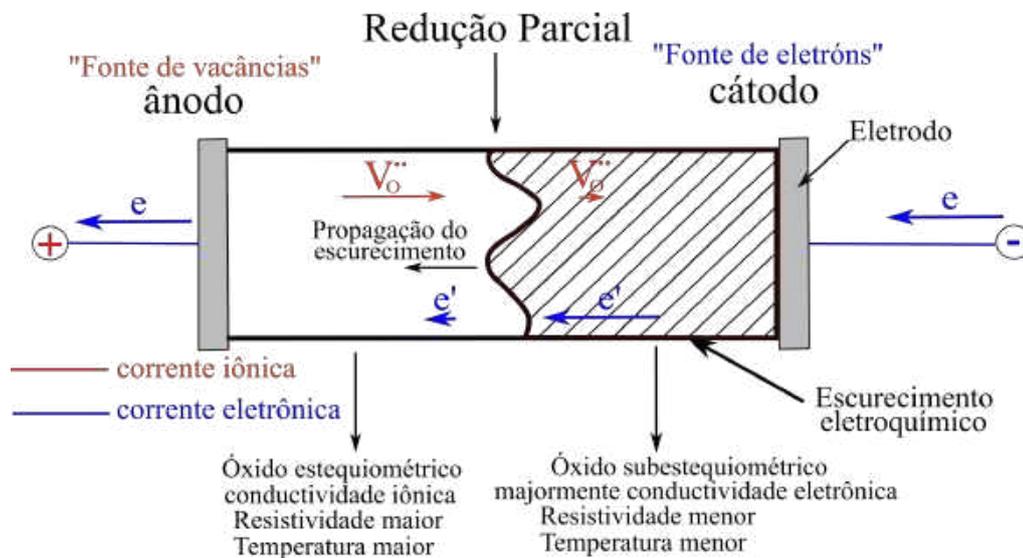
Outro mecanismo proposto para explicar o aumento na taxa de densificação é a formação e mobilidade de defeitos intrínsecos (principalmente Frenkel e Schottky) que favorecem o processo de difusão no material [62, 66, 77]. A concentração destes defeitos

podem ajudar a aumentar a condutividade elétrica em altas temperaturas na presença de um campo elétrico, que se reflete no incremento não linear observado na densidade de corrente antes de ocorrer o evento *flash* (vide figura 14 b))[71]. Deste modo, foi sugerido na literatura a existência de uma avalanche de defeitos durante o evento *flash*, que facilita a mobilidade de massa e carga no material melhorando a taxa de densificação [25, 62, 67, 78]. No entanto, é preciso limitar o fluxo da densidade de corrente máxima que passa através da amostra (parâmetro inicial de J_{max}) de maneira a evitar o aquecimento excessivo do material por efeito Joule e a fusão ou incremento da volatilização entre os eletrodos [71].

Cabe destacar que a ativação de um dos possíveis mecanismos propostos para o *flash sintering* não descarta a ocorrência dos outros; em outras palavras, mais de um mecanismo pode ser simultaneamente ativado, como a formação de processos eletroquímicos durante o processo de sinterização do material.

Um exemplo dos possíveis processos eletroquímicos que podem acontecer em um material quando processado por *flash sintering* é o reportado por Grasso e colaboradores [36] no processamento da zircônia dopada com 8% mol de ítria (8YSZ). Este material apresentou durante o estágio de incubação do evento *flash* (estágio I) um escurecimento na região que está em contato com o eletrodo negativo, o que foi associado a um efeito de redução eletroquímica no cátodo provocado pelo campo aplicado. O esquema deste processo é ilustrado na figura 15.

Figura 15 – Representação esquemática da redução eletroquímica e propagação do escurecimento observado na amostra com composição 8YSZ sinterizada por *flash sintering*.



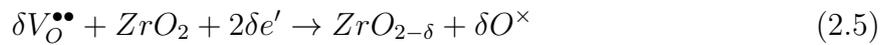
Fonte: Adaptado de [36, 79].

O fenômeno observado por Grasso e colaboradores foi considerado como o resultado de uma combinação entre uma reação de volatilização e redução no ânodo, expressada

mediante a equação 2.4, e uma reação de redução no cátodo produzida pelo fluxo de elétrons injetados pelo eletrodo. Deste modo, o ânodo (+) atua como uma fonte de vacâncias de oxigênio ($V_O^{\bullet\bullet}$) que migram em direção ao cátodo (-) pela ação do campo elétrico (seta vermelha na figura 15).



No entanto, se a redução no cátodo não é o suficientemente rápida para transformar as vacâncias de oxigênio em oxigênio estequiométrico, a seguinte reação eletroquímica poderá acontecer



sendo δ o número de sítios das vacâncias de oxigênio produzidos pela redução parcial do óxido. Deste modo, o material na região do cátodo entra em um regímen de redução eletrolítica que causa um “escurecimento eletroquímico” no material, o qual pode ser revertido ao final do processo por uma re-oxidação numa atmosfera oxidante ou mediante o uso de um campo elétrico alternado (*flash sintering* modo AC)[36].

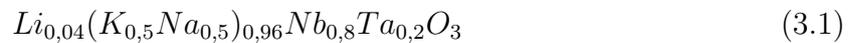
Em suma, são diversos os fenômenos observados em cada novo material processado por *flash sintering*, que aportam informação valiosa para compreender melhor os possíveis mecanismos envolvidos no processo de sinterização [23, 24, 66, 72, 80].

3 Métodos Experimentais

3.1 Preparação das amostras

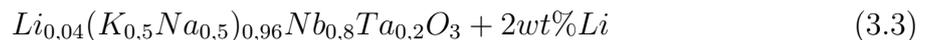
Neste capítulo são apresentados os diferentes métodos de processamento utilizados na obtenção das cerâmicas baseadas em KNN. Para todas as composições estudadas, a calcinação foi realizada via reação em estado sólido nas devidas proporções estequiométricas.

O material alvo desta pesquisa é a cerâmica de KNN dopado com Li e Ta, denominada de LKNNT cuja composição:



é reportada na literatura como um material promissor para aplicações tecnológicas [18, 81].

Por outro lado, com o intuito de investigar os possíveis efeitos da volatilização parcial dos elementos alcalinos no LKNNT foram produzidas cerâmicas de KNN (50/50) e de LKNNT com 2 % em peso de Li em excesso (LKNNT-Li), as quais possuem as seguintes fórmulas estequiométricas:



sendo que, para ambas as composições o processamento foi realizado nas mesmas condições que o material alvo LKNNT. Adicionalmente, foi avaliado o efeito da variação dos materiais de partida nas propriedades estruturais, elétricas e mecânicas das cerâmicas de KNN e LKNNT, mediante o uso de dois tipos de óxido de nióbio, um comercial e outro tratado.

O processo de obtenção dos pós calcinados das diferentes composições em estudo, e sua respectiva conformação obedeceram as seguintes etapas [82]:

- **Preparação dos reagentes:** Os precursores usados para a conformação das amostras foram o Na_2CO_3 (99,8%), o K_2CO_3 (99+%), e o Ta_2O_5 (99,99%) da *Across Organics*, o Li_2CO_3 (99,999%) e o Nb_2O_5 (99,9%) da *Alfa Aesar*. No caso do reagente de Nb_2O_5 foram usados dois tipos de pó diferentes: um comercial da *Alfa Aesar* e outro obtido por sínteses química de um citrato de nióbio tratado termicamente, o qual foi elaborado a partir do oxalato de nióbio da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Os detalhes da sínteses deste óxido de nióbio podem ser encontrados no Apêndice A.

Para eliminar qualquer possível umidade, cada precursor usado para a obtenção da solução sólida foi seco durante 24 horas numa estufa de secagem a 120 °C. Por outro lado, devido ao fato que o K_2CO_3 , em particular, é altamente higroscópico na temperatura ambiente, este material foi pesado quente para evitar a absorção de água.

Na sequência, os precursores foram pesados em uma balança analítica Shimadzu AUW220D com precisão de 0,01 mg pertencente ao laboratório de materiais funcionais avançados (MAFA) da UFSCar.

- **Mistura dos precursores:** Depois da pesagem dos materiais de partida, os pós foram misturados durante 12 e 24 h em um moinho de bolas com potes de polipropileno e peças de zircônia reforçada com Ítria (*YTZ grinding media*), para o qual foi usado álcool isopropílico como meio líquido e inerte. Por outro lado, com a finalidade de estudar a influência do tamanho de partícula no pó calcinado nas propriedades mecânicas e elétricas das cerâmicas finais, a mistura dos pós precursores foram realizadas seguindo duas diferentes rotas apresentadas na tabela 2.

Tabela 2 – Condições para os processos de mistura dos precursores e moagem do pó calcinado. Em cada rota usada é especificado o diâmetro das peças de zircônia (YTZ da Tosoh) usadas.

Processo	Rota 1	Rota 2
Mistura dos precursores	9 mm	3 mm
Moagem do pó calcinado	9 mm	3 mm

Fonte: Autoria própria.

O nome da rota foi estabelecido em relação ao diâmetro e a geometria das peças empregadas no processo de mistura e moagem. Na Rota 1, as peças de zircônia possuem formato cilíndrico com altura de 9,25 mm e diâmetro de 9 mm, e na Rota 2 as peças são esferas com diâmetro de 3 mm.

- **Calcinação:** Nesta etapa, os pós misturados e secos foram macerados em um almofariz de ágata por 20 min para homogeneizar o pó, seguido da calcinação em 800 °C das composições de LKNNT e LKNNT-Li, e em 850 °C no caso do KNN; para ambos os casos o tempo de calcinação foi de 5 h em um forno convencional pertencente ao grupo MAFA/UFSCar [10, 43, 82]. Na sequência, os pós calcinados foram moídos (vide tabela 2) a fim de reduzir o tamanho de partícula e aumentar sua reatividade [82].
- **Prensagem:** Para evitar possíveis defeitos de micro-cisalhamento durante esta etapa, é adicionado aos pós calcinados 3% em peso do polímero aglutinante Polivinil Butiral (PVB) diluído em acetona [55, 82], logo estes pós são compactados em moldes de aço

e prensados uniaxialmente á frio com uma pressão de 150 MPa. Após essa etapa, os compactos foram submetidos à prensagem isostática de 250 MPa, para corrigir possíveis gradientes criados pelas paredes dos moldes durante a prensagem uniaxial [55]. O processo de compactação foi realizado tanto no grupo MAFA da UFSCar como no grupo de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NaCA) do IFSC-USP.

Ao finalizar as etapas anteriormente descritas são obtidos os “corpos verdes” para cada composição proposta, os quais foram sinterizados de forma convencional e por sinterização assistida por campo elétrico, comumente conhecida como *Flash Sintering* (tanto no modo DC como AC), sendo estes dois métodos descritos a seguir.

3.1.1 Sinterização convencional

As amostras sinterizadas de forma convencional foram processadas em um forno tipo mufla em cadinhos de alumina fechados por uma tampa, sendo colocado no interior do cadinho uma camada do pó calcinado da mesma composição, a qual é usada para gerar uma atmosfera dos mesmos componentes, e assim compensar as possíveis perdas por volatilização parcial dos elementos alcalinos do material [82, 83]. A sinterização para as composições de LKNNT e o LKNNT-Li foi realizada na temperatura de 1110 °C por 2 h [47, 81], enquanto que, para o KNN foi na temperatura de 1100 °C por 2 h [10, 11]. O processo de sinterização pelo método convencional foi realizado no grupo MAFA da UFSCar.

Após a obtenção das amostras sinterizadas em diferentes formatos com relação as caracterizações a serem realizadas, as cerâmicas foram cortadas em uma cortadeira de precisão (Pace Technologies PICO155) com um disco adiamantado. Posteriormente, para evitar problemas de não homogeneidade na superfície das amostras e eliminar as tensões internas produzidas durante o corte, as amostras foram lixadas e polidas de forma mecânica em aproximadamente 100 μm [52], seguido de um tratamento térmico de 650 °C por 2 h, em uma taxa de 1 °C/min no aquecimento e resfriamento. Finalmente, nas cerâmicas processadas foram realizadas medidas de densidade tanto pelo método de Arquimedes como pelo método geométrico (determinada diretamente a partir da massa e das dimensões da amostra).

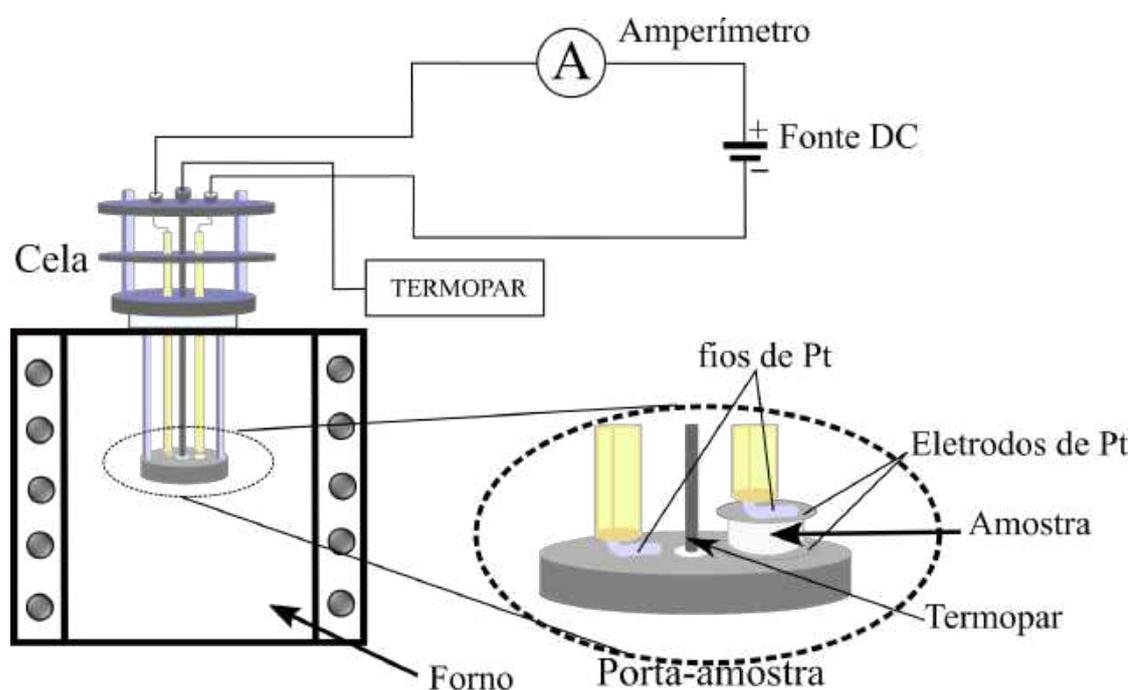
3.1.2 Sinterização assistida por campo elétrico (*Flash Sintering* no modo DC e AC)

Os “corpos verdes” usados para a sinterização assistida por campo elétrico foram compactados em moldes de aço com formato cilíndrico (*pellets*) e diâmetro de 4 mm,

usando os mesmos parâmetros da compactação do processo de sinterização convencional. Depois disso, nos compactos foi realizado um tratamento térmico para retirar o ligante (PVB), a 500 °C por 1 h em taxa de aquecimento de 5 °C/min. Posteriormente, as faces das amostras (bases do cilindro) foram pintadas com tinta de platina (Electro-Science-Laboratories Type 5542) para formar os eletrodos, as quais foram curadas a 750 °C por 30 minutos com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min. Ao finalizar este procedimento, cada uma das amostras em “verde” ficam prontas para o processo de sinterização assistida por campo elétrico.

Na figura 16 é ilustrada a montagem experimental utilizada para a sinterização por *flash sintering* das amostras em estudo. Nesta configuração foi usada uma cela formada por uma coluna com diferentes andares, na qual, na parte superior está o sistema de refrigeração e a conexão dos equipamentos por meio de terminais BNC e cabos coaxiais. A parte inferior da cela encontra-se localizada no centro de um forno adaptado tipo mufla, onde o material a ser sinterizado é colocado entre duas placas de platina (Pt) ou aço com platina depositada, como é apresentado em destaque na figura 16, que por sua vez estão acima de uma base do porta-amostra com recobrimento de platina. Este formato de sanduíche é realizado com o intuito de otimizar a condutividade elétrica do sistema. Os equipamentos utilizados para a leitura dos dados foram uma fonte de voltagem e corrente (*Keithley 228A voltage/current source*) e um amperímetro (*HP 3478A multimeter*).

Figura 16 – Gráfico ilustrativo da montagem experimental usada para a sinterização assistida por campo elétrico, ou método de *flash sintering* no modo DC nas amostras em estudo.



Fonte: Autoria própria.

Para a leitura da temperatura, durante o experimento foram usados dois termopares tipo K: um pertencente ao controlador do forno e outro configurado o mais próximo da amostra para monitorar a temperatura nas proximidades desta (ligado ao *Keithley 740 system scanning thermometer*) sem que possa produzir alguma interferência durante a aquisição de dados.

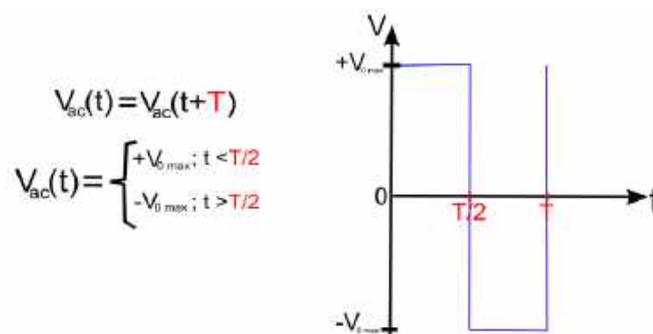
Com o intuito de otimizar o processo de sinterização foram realizados diferentes testes nas amostras em “verde” para determinar os parâmetros adequados de campo elétrico (E) e densidade de corrente máxima (J_{max}). Em cada um dos experimentos, a aquisição de dados foi registrada mediante um software em interface com os equipamentos, o que permitiu observar o comportamento da voltagem, corrente e temperatura no sistema durante a realização dos testes.

Para a montagem experimental no modo AC foi utilizada a mesma configuração que do modo DC da figura 16. No entanto, a fonte DC foi chaveada empregando uma onda quadrada com frequência modulável, a modo de obter uma fonte alternada AC como é ilustrado na figura 17. A fonte de tensão *Keithley 228A voltage/current source* usada durante os experimentos de *flash sintering* permitiu estudar diferentes campos e densidades de corrente dentro do limite de potência de 100 W, com frequências moduláveis entre 0,5 mHz até 25 Hz. Por outro lado, mediante a relação entre o período (T) e a frequência (f) foi possível estimar o número de ciclos (n) que acontecem para um tempo (t) durante o experimento, o qual pode ser calculado usando as seguintes equações:

$$T = \frac{1}{f} \quad (3.4)$$

$$n = \frac{t}{T} = tf \quad (3.5)$$

Figura 17 – Gráfico ilustrativo de uma voltagem AC de onda quadrada, durante um período T, usada para a sinterização de amostras no modo AC do *flash sintering*.



Fonte: Autoria própria.

sendo este parâmetro (n) fundamental na sinterização assistida por campo elétrico no modo AC. A importância de conhecer o número de ciclos durante o experimento será discutida e apresentada no capítulo de resultados.

O processo de sinterização assistido por campo elétrico tanto no modo DC como AC foi realizado no laboratório de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NaCA) do Instituto de Física (IFSC) no campus II da USP.

3.2 Técnicas de caracterização

3.2.1 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) foi usada para identificar a estrutura cristalina obtida tanto no pó calcinado como nas amostras processadas pelos dois métodos de sinterização descritos anteriormente. No caso das cerâmicas sinterizadas, estas foram submetidas a um processo de polimento mecânico, seguido de um tratamento térmico a 600 °C por 2 h, numa taxa lenta de aquecimento de 1 °C/min, para eliminar possíveis tensões que possam interferir com os resultados da caracterização. Estes perfis de DRX foram medidos tanto no departamento de Física da UFSCar como no laboratório NaCA da USP. Os equipamentos usados foram o difractômetro LabX XRD-6000 da Shimadzu (UFSCar) e o difractômetro Rigaku (ULTIMA 4) da USP, os quais apresentam uma radiação do CuK_α , $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$, e uma corrente de 30 mA a 40 kV. Com o intuito de realizar um estudo das diferentes transições de fase apresentadas com a variação da temperatura pela composição de $\text{Li}_{0,04}(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,96}\text{Nb}_{0,8}\text{Ta}_{0,2}\text{O}_3$ também foram realizadas medidas de DRX no síncrotron do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron) por transmissão usando um feixe luz com uma energia de 8 keV ($\lambda = 1,5498 \text{ \AA}$) variando a temperatura entre 25 °C e 425 °C.

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As caracterizações microestruturais, tanto dos pós calcinados quanto das amostras cerâmicas sinterizadas das composições em estudo, foram realizadas usando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no modo de elétrons secundários (*modo SEI, Secondary Electron Imaging*), para observar o aspecto da superfície das amostras e sua morfologia; e no modo de elétrons retroespalhados (*modo BEI, Backscattered Electron Imaging*), para obter informação da composição de forma qualitativa. As amostras sinterizadas foram polidas e submetidas a um tratamento térmico similar ao descrito anteriormente nas medidas de DRX. As micrografias foram tomadas na superfície da amostra sem recobrimentos prévios.

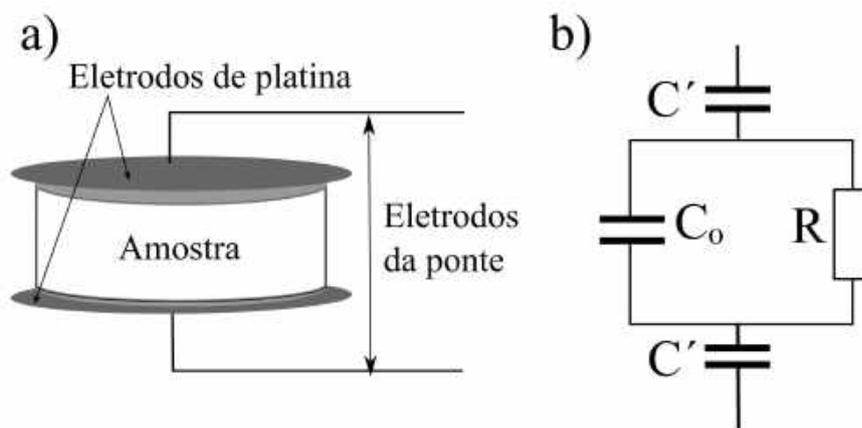
As micrografias obtidas por esta técnica foram usadas para o estudo da distribuição do tamanho das partículas e grãos mediante o método de intercepção lineal. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura modelo JSM-5800 LV da JEOL pertencente ao Departamento de Física da UFSCar.

3.2.3 Caracterização dielétrica por espectroscopia de impedância elétrica

Para a caracterização da permissividade dielétrica, tanto da parte real como imaginária, foi utilizada a técnica de espectroscopia de impedância elétrica entre 100 Hz e 1 MHz, desde a temperatura ambiente até 600 °C. Esta técnica foi utilizada por permitir a identificação das diferentes transições de fase e mecanismos de relaxação presentes no material [64, 82]. O equipamento usado foi uma ponte *LCR* de precisão da *IET Lab* modelo 7600 *Plus* pertencente ao laboratório de materiais funcionais avançados (MAFA) do departamento de física UFSCar.

A figura 18 ilustra uma representação esquemática da cela utilizada para as medidas de permissividade dielétrica e seu circuito equivalente básico. Para esta configuração, a amostra com formato de disco, e com eletrodos pintados nas suas faces, é colocada entre dois eletrodos de um material de alta condutividade para melhorar a condução elétrica na interface entre material-eletrodos. Deste modo, é aplicada uma tensão alternada na amostra e mede-se a resposta do material [82]. Por outro lado, esta montagem pode ser modelada, de forma básica, como um circuito *RC* em paralelo [84] como ilustrado na figura 18 b), no qual a amostra é representada por uma resistência interna R e uma capacitância geométrica C_0 , que conformam o circuito; as outras capacitâncias C' , correspondem às capacitâncias na interfase entre os eletrodos e a amostra.

Figura 18 – Representação esquemática: a) cela utilizada na medição de impedância e b) circuito equivalente modelado para o processo de medição.



Fonte: Adaptado de [82, 84].

Nesse sentido, mediante a medida de impedância \mathbf{Z} podem-se obter outras grandezas físicas como a admitância que é o inverso da impedância $\mathbf{Y} = \mathbf{Z}^{-1}$, que na sua vez, é a soma da condutância $G(\omega)$ (parte real) com a susceptância $B(\omega)$ (parte imaginária), sendo que estas últimas conseguem ser obtidas do equipamento e podem ser expressadas como:

$$G(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2} \quad (3.6)$$

$$B(\omega) = -\frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2} \quad (3.7)$$

onde Z' é a resistência do material, Z'' , neste caso, é a reactância capacitiva e ω é a frequência angular. A permissividade dielétrica complexa relativa pode ser determinada mediante a parte real ε'_r e a imaginária ε''_r , as quais também podem ser expressadas em função de $G(\omega)$ e $B(\omega)$, assim como, a perda dielétrica $tg\delta$ usando as seguintes expressões:

$$\varepsilon'_r(\omega) = \frac{B(\omega)}{\omega\varepsilon_0} \left(\frac{l}{A} \right) \quad (3.8)$$

$$\varepsilon''_r(\omega) = \frac{G(\omega)}{\omega\varepsilon_0} \left(\frac{l}{A} \right) \quad (3.9)$$

$$tg\delta = \frac{\varepsilon''_r(\omega)}{\varepsilon'_r(\omega)} = \frac{G(\omega)}{B(\omega)} \quad (3.10)$$

onde A e l são a área da seção transversal e a espessura da amostra, respectivamente e ε_0 é a permissividade dielétrica do vácuo. As medidas da parte real e imaginária da permissividade dielétrica foram realizadas em amostras com formato de disco com diâmetro aproximado de 6 mm e espessura de aproximadamente 1 mm. As faces da amostra foram pintadas com tinta prata e submetidas a um tratamento térmico a 590 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.

3.2.4 Caracterização por espectroscopia mecânica

As propriedades mecânicas de um material podem ser estudadas mediante a técnica de espectroscopia mecânica, na qual é utilizada uma tensão mecânica para analisar a deformação no material [85]. A deformação do material apresenta uma dependência temporal que é produzida pela dissipação da energia mecânica no interior do material por diversos processos, como estruturais e microestruturais, que produzem o comportamento anelástico no material [86]. Esta técnica é muito sensível e permite identificar, com precisão, transições de fase entre duas fases ferroelétricas diferentes, além de processos de relaxação mecânica que possam acontecer em temperaturas muito próximas a estas transições de

fase, o que não é possível de identificar mediante outras técnicas comumente usadas para o estudo de materiais [82, 87, 88].

A técnica funciona aplicando uma tensão oscilatória $T(\omega)$ na amostra, e medindo a resposta da deformação $S(\omega)$ do material. Nesta configuração as duas grandezas apresentam um defasagem (ϕ), que resulta da não instantaneidade da deformação. Deste modo, a tensão e a deformação podem ser representadas como:

$$T(\omega) = T_0 e^{i\omega t} \quad (3.11)$$

$$S(\omega) = S_0 e^{i(\omega t - \phi)} = (S_1 - iS_2) e^{i\omega t} \quad (3.12)$$

A equação 3.11 e 3.12 estão relacionadas mediante a lei de Hooke dependente do tempo no regime elástico do material [86] como:

$$T(\omega) = MS(\omega) \quad (3.13a)$$

$$S(\omega) = JT(\omega) \quad (3.13b)$$

$$M = \frac{1}{J} \quad (3.13c)$$

sendo M o módulo elástico de rigidez, ou "*stiffness*", e J é seu inverso, o módulo elástico de flexibilidade "*compliance*". No entanto estes módulos são complexos e dependem da frequência:

$$J(\omega) = \frac{S(\omega)}{T(\omega)} = \frac{(S_1 - iS_2)e^{i\omega t}}{T_0 e^{i\omega t}} = \frac{S_1}{T_0} - i \frac{S_2}{T_0} \quad (3.14)$$

$$J(\omega) = J_1(\omega) - iJ_2(\omega) \quad (3.15)$$

$$M(\omega) = M_1(\omega) + iM_2(\omega) \quad (3.16)$$

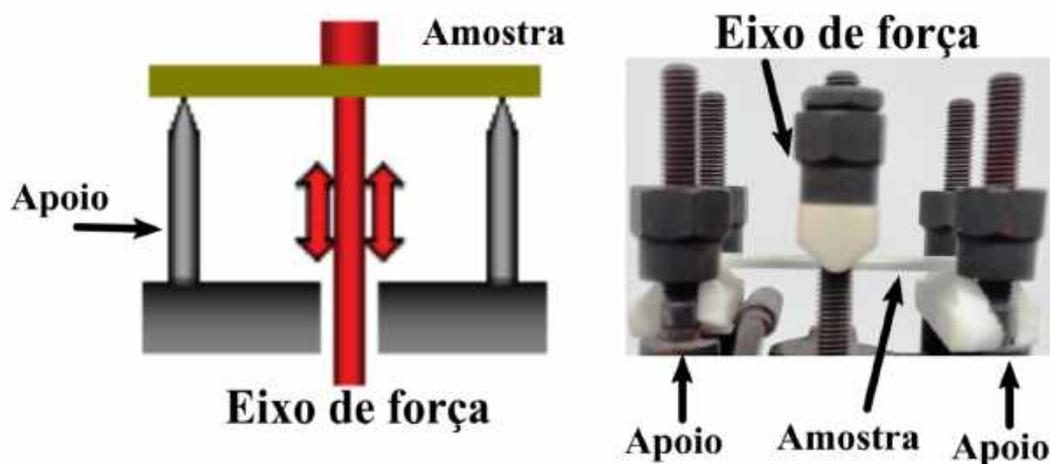
onde $M_1(\omega)$ é o módulo elástico de armazenamento, relacionado ao módulo de Young por um fator geométrico, e o $M_2(\omega)$ é o módulo elástico de perda. A razão entre estas duas componentes permite o cálculo do atrito interno Q^{-1} , o qual proporciona o valor da energia perdida pelo comportamento anelástico do material, como é apresentado na equação 3.17.

$$Q^{-1} = \frac{M_2(\omega)}{M_1(\omega)} = \frac{S_2}{S_1} = \frac{J_2}{J_1} \quad (3.17)$$

A caracterização por espectroscopia mecânica do material foi realizada mediante um equipamento *DMA* (*Dinamic Mechanical Analysis, modelo DMA-8000*) da empresa *PerkinElmer*, o qual pertence ao Laboratório de Materiais Funcionais Avançados MAFA do Departamento de Física da UFSCar. O DMA é um analisador dinâmico mecânico, que permite uma variação de temperatura entre -190 °C e 600 °C, além de uma variação da

frequência da tensão mecânica aplicada entre 1 mHz e 300 Hz. As medidas do atrito interno e o módulo elástico de armazenamento (considerado como módulo de elasticidade no texto) das cerâmicas estudadas foram feitas em uma faixa de temperatura entre a temperatura ambiente e 600 °C para diferentes frequências (0,3; 0,5 ;1 e 1,5 Hz). A figura 19 apresenta de forma ilustrativa a configuração utilizada para as medidas de espectroscopia mecânica. A caracterização mecânica foi realizada no modo de flexão de três pontos. Nesse modo foi utilizada uma tensão com amplitude em torno de 10 μm aplicada no meio da amostra (figura 19). As cerâmicas usadas para esta caracterização foram produzidas em formato de barra com 1 mm de espessura, 6 mm de largura e 25 mm de comprimento. Essas amostras, antes de serem medidas, foram submetidas ao mesmo tratamento térmico exposto na subseção 3.2.1 do DRX.

Figura 19 – À esquerda, uma representação esquemática da configuração de flexão de três pontos utilizada nas medidas mecânicas. À direita, foto da amostra no porta-amostra do DMA-8000 nesta configuração.



Fonte: Adaptado de [85].

4 Resultados e discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos no estudo da otimização das condições do processamento e a caracterização de cerâmicas baseadas em KNN. Cabe destacar, que foi utilizada a sinterização assistida por campo elétrico (conhecida como *flash sintering*), como um método alternativo de processamento, em paralelo à sinterização convencional. Deste modo, serão analisados e discutidos os diferentes fenômenos observados durante o processo da síntese e caracterização das propriedades (micro)estruturais, elétricas e mecânicas das cerâmicas em estudo. Portanto, este capítulo será dividido em três seções: 1. Processamento e obtenção dos pós calcinados, 2. Caracterizações das cerâmicas sinterizadas de forma convencional e 3. Sinterização *flash* sob campo elétrico DC *versus* AC.

Na primeira seção são apresentados os resultados das caracterizações estruturais (DRX) e microestruturais (MEV) obtidos no estudo das diferentes condições usadas durante o processamento dos pós calcinados, assim como a influência das fases iniciais dos óxidos constituintes.

Na segunda seção, são analisadas as propriedades finais (estruturais, elétricas e mecânicas) das cerâmicas processadas pelo método de *sinterização convencional*. Nesta etapa são apresentados os resultados obtidos pelas medidas de síncrotron no LNLS, para o estudo das transições de fase com a temperatura, junto com os resultados das caracterizações elétricas realizadas no LKNNT. Finalmente na terceira seção, são apresentados os resultados do estudo da dinâmica e dos mecanismos envolvidos no uso do método de sinterização por *flash sintering*, na síntese das cerâmicas de KNN e LKNNT, assim como as vantagens e desvantagens de usar um campo elétrico DC ou AC no processo de sinterização.

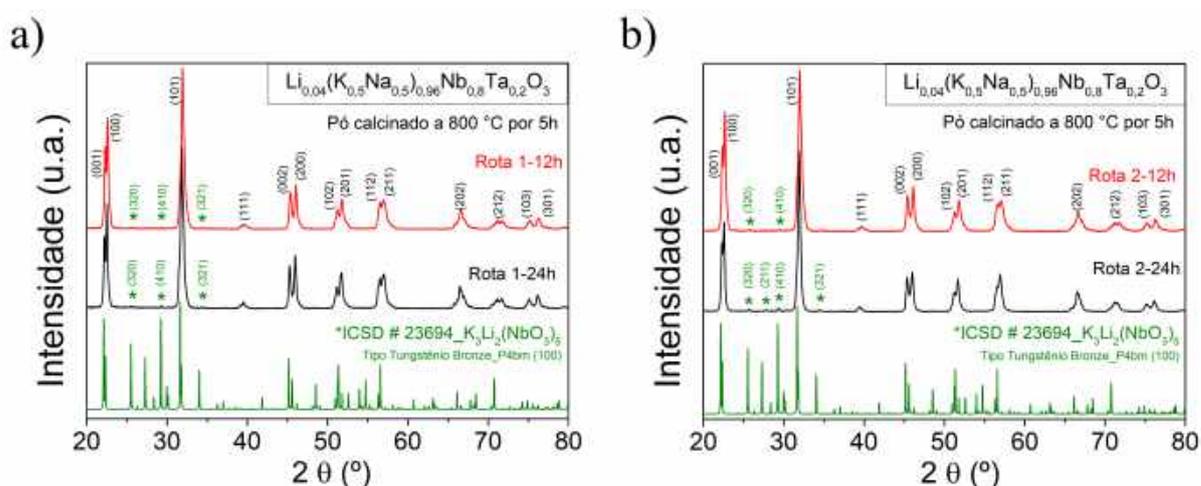
4.1 Processamento e obtenção dos pós calcinados

Como foi exposto na seção de Revisão bibliográfica, as cerâmicas baseadas em KNN apresentam volatilização parcial dos elementos alcalinos e conseqüentemente problemas de segregação. Em vista disso, na primeira etapa foi estudada a influência dos parâmetros de calcinação durante a síntese da cerâmica com composição $\text{Li}_{0,04}(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,96}\text{Nb}_{0,8}\text{Ta}_{0,2}\text{O}_3$, denominada como LKNNT. Entre os parâmetros que foram considerados estão o tempo de mistura e moagem, assim como a geometria das peças de zircônia utilizadas nesses processos. Tudo isso com o intuito de evitar tratamentos térmicos posteriores, como uma re-calcinação, que possam afetar as propriedades finais do material [12, 43, 47].

Na figura 20 são apresentados os perfis de difração de raios X (DRX) dos pós de LKNNT calcinados na temperatura de 800 °C por 5 h, obtidos a partir das Rotas 1 e 2

(vide tabela 2). Em todos os casos foi identificada a estrutura do tipo perovskita, junto com picos de baixa intensidade nos ângulos 2θ entre 25 e 35°, correspondentes a uma outra fase. Esses picos foram identificados como pertencendo a uma fase secundária com estrutura do tipo tungstênio-bronze (TTB) com composição $K_3Li_2Nb_5O_{15}$. A existência desta fase representa algum problema de segregação no pó, a qual provavelmente seja eliminada durante o processo de sinterização [53, 83]. Por outro lado, com o intuito de ter uma diminuição no tempo de obtenção dos pós calcinados foram escolhidos para um estudo de moagem os pós de LKNNT misturados por 12 h em ambas as rotas.

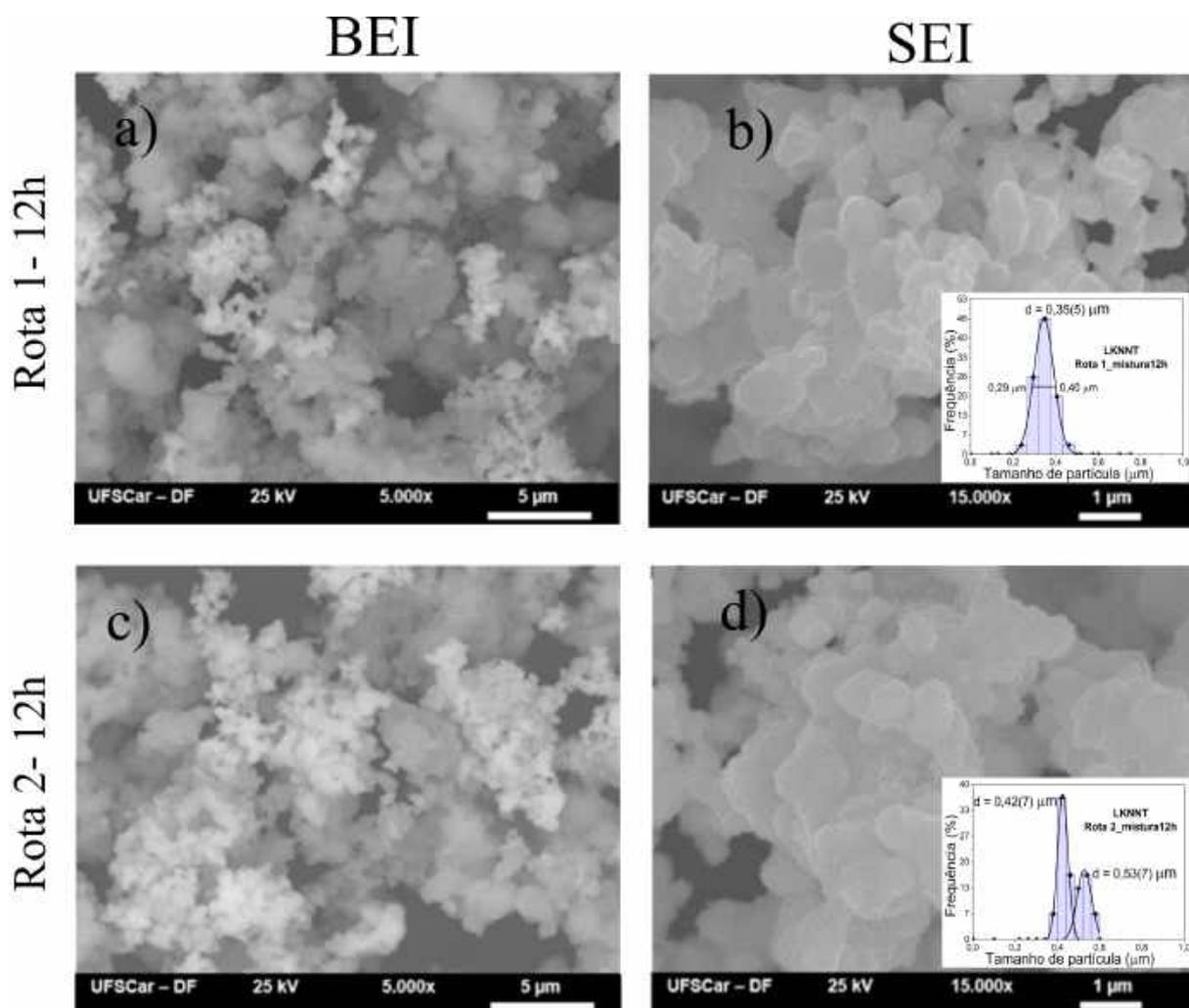
Figura 20 – Perfis de DRX dos pós calcinados sintetizados a partir da Rota 1 (a) e Rota 2 (b) para tempos de mistura de 12 h e 24 h. Em ambas as figuras foi adicionado o perfil da fase secundária $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ da ficha da ICSD N° 23694.



Fonte: Autoria própria.

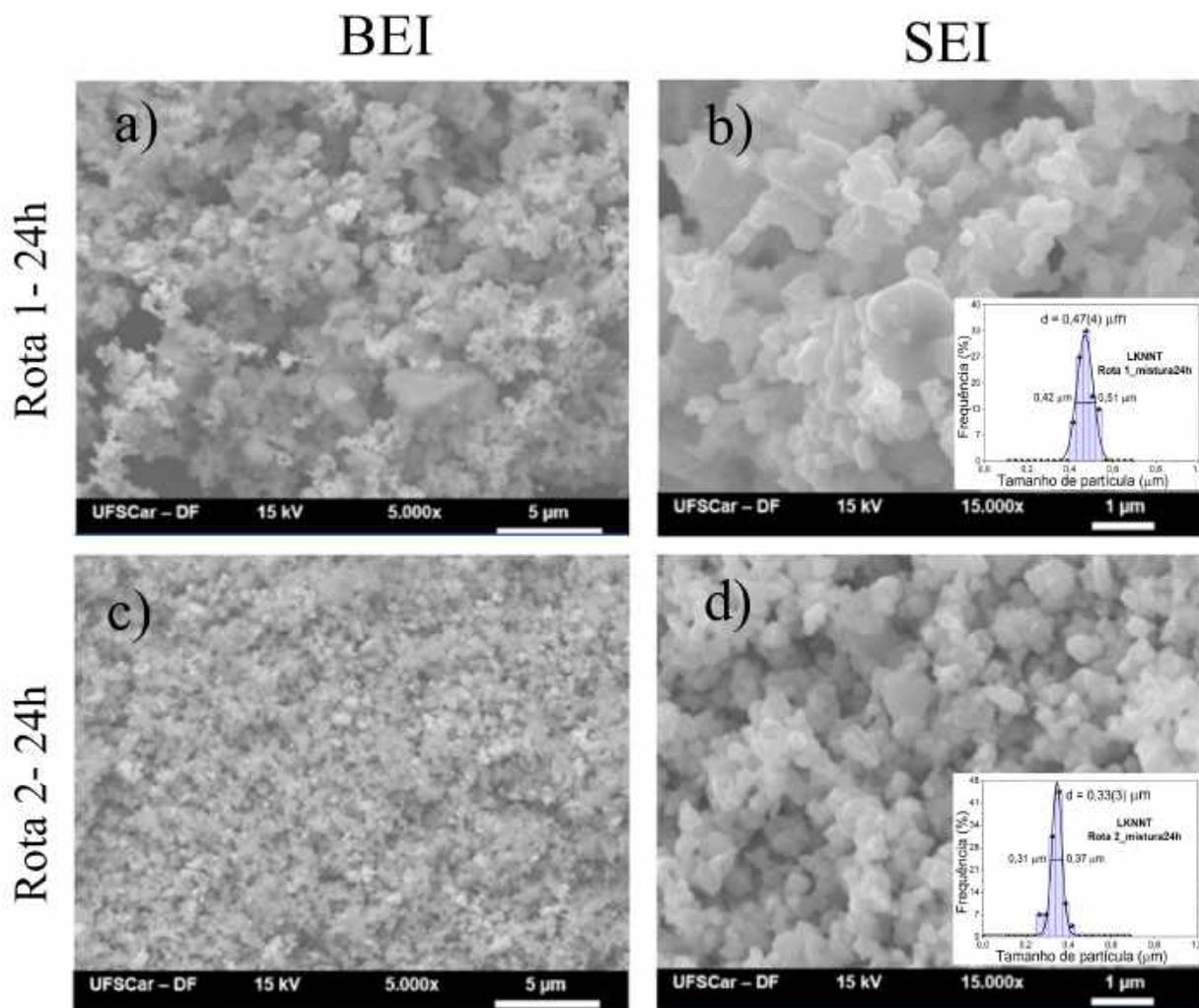
Nas figuras 21 e 22 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV, no modo BEI e SEI, para os pós calcinados (sem moagem) obtidos pela Rota 1 e 2 com diferentes tempos de mistura (12 e 24 h). Nessas micrografias pode ser observado que o tamanho e o formato das partículas apresentam uma forte dependência com o tempo de mistura em que foram processados os pós. Sendo que, para os pós da figura 21 a) e c) no modo BEI é observada uma maior segregação da fase secundária na Rota 2; o qual está em concordância com os resultados obtidos nos perfis de DRX da figura 20. No entanto, nas micrografias da figura 22 foi observado que o pó misturado por 24 h, aparentemente, apresentou menor proporção de fase secundária (para ambas as rotas) do que do pó misturado por 12 h. Este resultado indica, que o processo de mistura realizado com as peças de YZT cilíndricas ($\phi = 9$ mm) por 24 h é mais energético, favorecendo a difusão no material comparado com o observado nos resultados (micro)estruturais dos pós calcinados misturados com peças de YZT esférica ($\phi = 3$ mm) por 12 h.

Figura 21 – Micrografias obtidas por MEV do pó calcinado sintetizado pela mistura dos óxidos por 12 h para a Rota 1 (a e b) e Rota 2 (c e d). Nos *insets* são apresentadas as distribuições do tamanho de partícula para cada rota.



Fonte: Autoria própria.

Figura 22 – Micrografias obtidas por MEV do pó calcinado sintetizado pela mistura dos óxidos por 24 h para a Rota 1 (a e b) e Rota 2 (c e d). Nos *insets* são apresentadas as distribuições do tamanho de partícula para cada rota.



Fonte: Autoria própria.

No estudo do tamanho de partícula dos pós calcinados se fez necessário ampliar as escalas das micrografias, de 5000x (no modo BEI) para 15000x (no modo SEI), para obter uma melhor resolução dos contornos das partículas e diminuir a incerteza na medição. Os resultados desse estudo são apresentados nos *insets* das figuras 21 e 22.

Devido à grande quantidade de aglomerados observados nas micrografias dos pós calcinados, foram levadas em conta preferencialmente as partículas com um contorno mais definido. Deste modo, observou-se que para o tempo de mistura de 12 h, o pó obtido por ambas as rotas 1 e 2, apresentou uma distribuição mais alargada, o qual indica efetivamente uma grande variação no tamanho de partícula no material. Porém, para o pó calcinado que foi misturado por 24 h foram observadas distribuições estreitas, indicando um tamanho de

pó mais uniforme e uma diminuição do aglomerado.

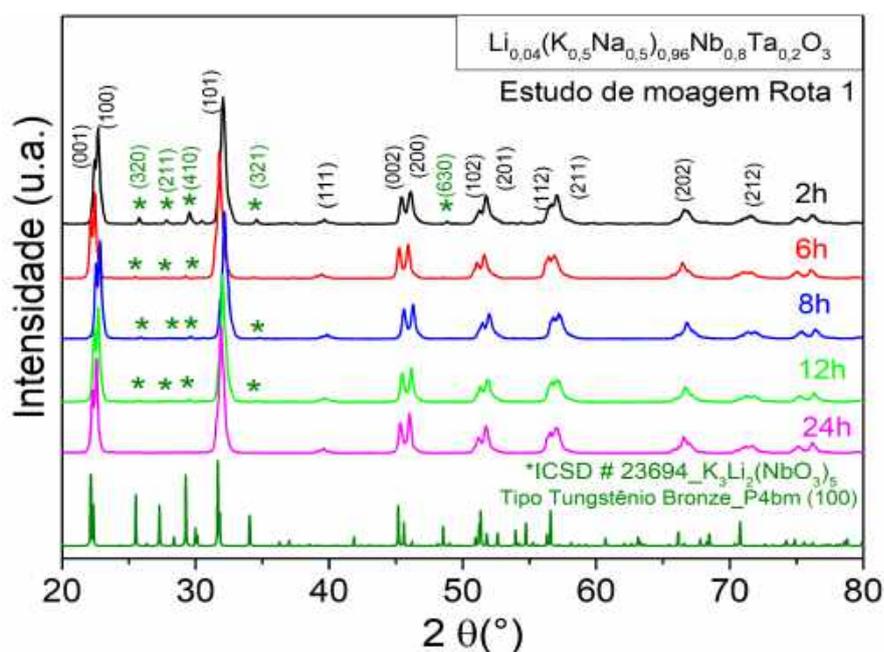
Destes resultados foi possível observar, que o uso de peças de zircônica grandes (cilindros de $YZT\phi = 9$ mm) na etapa de mistura ajuda a reduzir a proporção da fase secundária na sínteses do material e que o tempo de 24 h é o mais adequado para a obtenção do pó calcinado.

4.1.1 Otimização do tempo de moagem após o processo de calcinação

Com o intuito de observar a evolução da fase secundária foi realizado um estudo de moagem nos pós calcinados obtidos a partir da Rota 1 e 2 na mistura de 12 h. Esse estudo foi desenvolvido para escolher os melhores parâmetros de processamento das cerâmicas de LKNNT e explorar tempos menores na síntese.

O estudo de moagem foi realizado para tempos de 2 h, 6 h, 8 h e 12 h utilizando peças de zircônia durante o processo. De forma similar ao processo de mistura, foram denominadas as rotas em dependência do formato das peças de zircônia usadas, assim: Rota 1 (cilíndrico) e Rota 2 (esférico) para cada tempo proposto. Nas figuras 23 e 24 são apresentados os perfis de DRX do estudo de moagem dos pós calcinados de LKNNT.

Figura 23 – Perfis de DRX dos pós calcinados de LKNNT processados pela Rota 1 (misturados por 12 h) submetidos a diferentes tempos de moagem. Adicionalmente foi apresentado o perfil da Rota 1-24h (pós misturados e moídos por 24 h) e a ficha cristalográfica da ICSD N° 23694 da fase secundária de $K_3Li_2Nb_5O_{15}$.



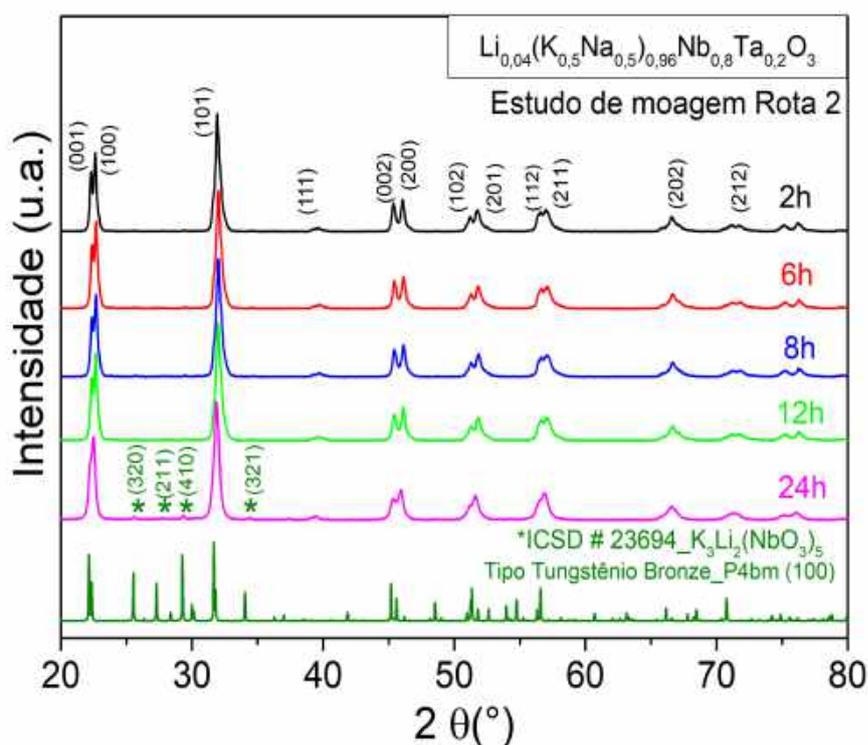
Fonte: Autoria própria.

Nos resultados apresentados na figura 23 pode-se observar uma diminuição gradual

dos picos pertencentes à fase secundária com o aumento do tempo de moagem dos pós calcinados. No entanto, nos perfis de DRX dos pós obtidos pela Rota 2 da figura 24 é observada uma maior diminuição da fase secundária, a qual torna-se praticamente imperceptível para o tempo de moagem de 12 h.

Estes resultados levaram a considerar também os pós calcinados de LKNNT misturados por 24 h das rotas 1 e 2, para observar o efeito de uma moagem prolongada no material. Deste modo, foram incluídos nas figuras 23 e 24 na cor rosa, os perfis de DRX destes pós misturados e moídos por 24 h.

Figura 24 – Perfis de DRX dos pós calcinados de LKNNT processados pela Rota 2 (misturados por 12 h) submetidos a diferentes tempos de moagem. Adicionalmente, foi apresentado o perfil da Rota 2-24h (pós misturados e moídos por 24 h) e a ficha cristalográfica da ICSD N° 23694 da fase secundária de $K_3Li_2Nb_5O_{15}$.



Fonte: Autoria própria.

Os resultados dessa moagem prolongada indicaram que a presença da fase secundária na Rota 1 foi eficazmente reduzida, devido à pouca, ou ausência da, intensidade dos picos presentes no perfis do DRX. No entanto, para a Rota 2, os resultados apresentaram um possível incremento ou permanência da fase secundária para 24h de moagem do material. Nesse sentido, o uso de peças de zircônia pequenas (esferas com $\phi = 3$ mm) para este processo mostrou-se mais eficiente na diminuição da fase secundária para tempos entre 2 h e 12 h.

A análise destes resultados indicou que a condição mais adequada para a produção

dos pós em menor tempo é a Rota 2 com 12 h de mistura e 2 h de moagem, enquanto que para tempos prolongados, a Rota 1 com 24 h de mistura e moagem se observa mais favorável, devido à pouca proporção da fase secundária obtida nos perfis de DRX. Estas condições serão denominadas ao longo do trabalho como Rota 2-2h e Rota1-24h, respectivamente. De forma oposta, a Rota 1-2h e Rota 2-24h apresentaram a maior proporção dessa fase.

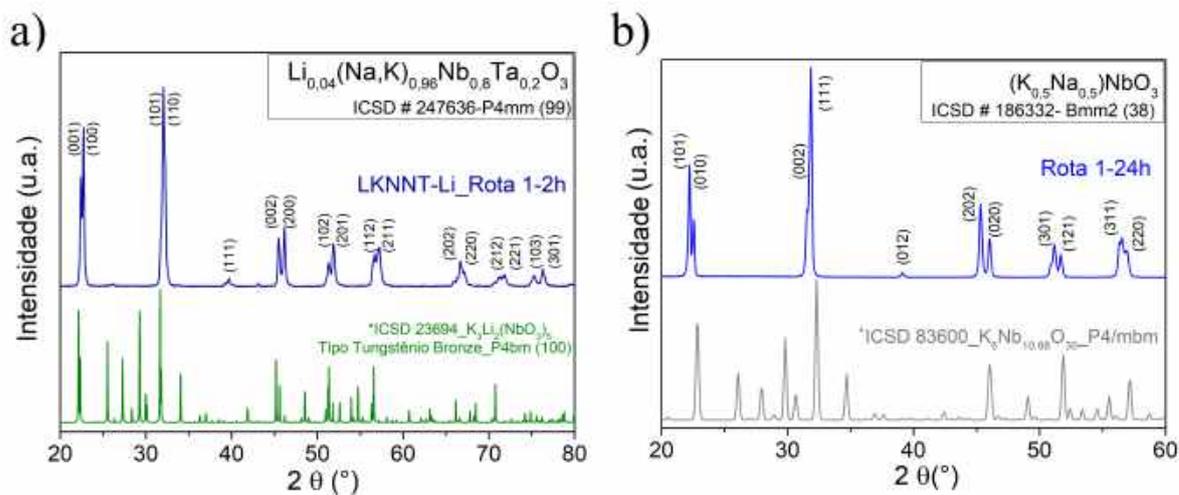
4.1.2 Influência da adição de Lítio e das fases dos óxidos constituintes

As quatro condições: Rota 1 e 2 com 24 h, e Rota 1 e 2 com 2 h foram escolhidas para sinterizar amostras pelo método convencional e para serem caracterizadas pelas diferentes técnicas propostas no presente trabalho. Cabe destacar, que os pós das rotas com maior proporção de fase secundária foram especialmente selecionados para observar a evolução dessa fase no processo de sinterização, além de analisar se o problema de segregação existente nesses pós, poderia ser resolvido durante o processamento final.

Certamente, a possibilidade de que a existência da fase secundária observada nos pós de LKNNT calcinados esteja ligada a processos de volatilização parcial dos elementos alcalinos, levou a estudar uma mudança na composição estequiométrica do material. Para isso foi processado outro pó de LKNNT com um excesso de 2 % em peso de Li, nas mesmas condições de tempo e temperatura que o pó de LKNNT Rota 1-2h, sendo denominado como LKNNT-Li.

De modo a complementar as análises no estudo da possível volatilização no LKNNT, também foi processado um pó de KNN com as condições de mistura e moagem de 24 h da Rota 1 (KNN Rota 1-24h), a qual é uma rota reportada na literatura para a síntese desta cerâmica [15,47]. Na figura 25 são apresentados os perfis de DRX dos pós calcinados de LKNNT-Li e KNN, junto com as possíveis fases secundárias reportadas para cada material.

Figura 25 – Perfis de DRX dos pós calcinados de: a) LKNNT-Li Rota 1-2h e b) KNN Rota 1-24h. Em ambas as figuras foram adicionados os perfis das fichas das fases secundárias reportadas para cada material.



Fonte: Autoria própria.

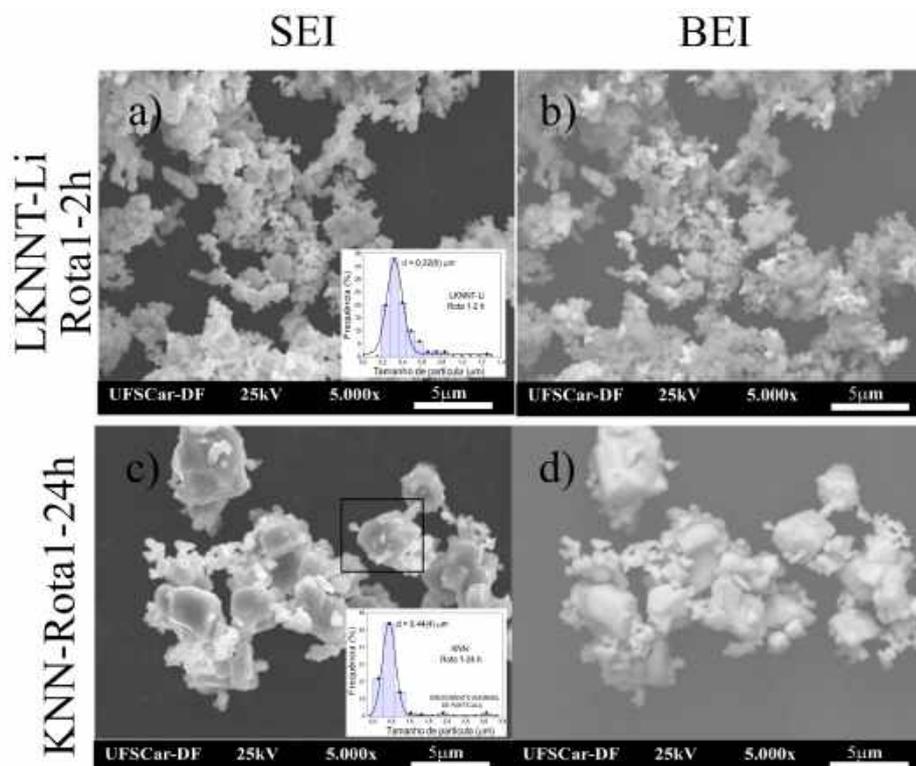
Segundo os resultados apresentados nos DRX, a adição de 2 % em excesso em peso de Li no LKNNT favoreceu a diminuição da fase secundária observada anteriormente no material puro (vide figura 23), o que possivelmente equilibrou a proporção de Li no material, a qual foi alterada por algum processo de volatilização parcial durante a calcinação.

Esta hipótese torna-se mais consistente com o resultado do perfil de DRX do pó de KNN da figura 25 b). Neste gráfico, é observado o perfil de uma estrutura do tipo perovskita com simetria Bmm2 (ICSD N°186332) sem a presença de fase secundária. Este resultado é muito relevante devido principalmente, que na sínteses do KNN é comumente observada a fase com composição $K_6Nb_{10,88}O_{30}$, quando são obtidos problemas de não homogeneidade estequiométrica durante o processamento [13]. Portanto, o principal responsável da existência da fase secundária nos pós de LKNNT, poderia estar associado diretamente com a proporção de Li no material após o processo de calcinação, e não pela não homogeneidade estequiométrica entre a proporção do K e o Na, ou por problemas sistemáticos na rota usada.

Na figura 26 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV dos pós calcinados de LKNNT-Li Rota 1-2h e KNN Rota 1-24h. Nas micrografias do modo BEI (figura 26 b)) é possível observar para o pó de LKNNT-Li uma pequena proporção de partículas com uma tonalidade mais clara, a qual indica que ainda existe uma pequena fração de fase secundária no material, provavelmente o $K_3Li_2Nb_5O_{15}$, que não foi observável nos perfis de DRX possivelmente pela limitação instrumental na medida. No entanto, para o KNN no modo BEI da figura 26 d), os pós calcinados não apresentaram nenhuma diferença de

contraste, o qual indica uma fase única no material em concordância com os resultados observados nas medidas de DRX.

Figura 26 – Micrografias obtidas por MEV para os pós calcinados de LKNNT-Li e KNN, no modo SEI e BEI. No *inset* são apresentadas as distribuições do tamanho de partícula para cada pó.



Fonte: Autoria própria.

Similarmente aos resultados obtidos nos pós de LKNNT e apresentados nas figuras 23 e 24, foi observada a presença de aglomerados correspondente a uma distribuição alargada do tamanho de partículas para o pó de LKNNT-Li. Por outro lado, para o KNN foi observada uma distribuição alargada com um crescimento anormal de partículas.

Este comportamento observado nos pós calcinados de KNN foi anteriormente reportado por Hao-Cheng e colaboradores [43]. Eles consideraram o crescimento anormal das partículas devido à variação dos teores de K e Na no material, o que promove o seu crescimento em temperaturas próximas de 1000 °C. Por outro lado, Barbara Malič e colaboradores [12] demonstraram que durante o processo de calcinação pode ser formada uma fase intermediária na temperatura de 600 °C, proposta como $(K,Na)_2Nb_4O_{11}$, produzida pela reação entre os carbonatos precursores e o óxido de nióbio, cuja velocidade de reação é dominada pela espécie menos reativa, neste caso os íons de K^+ , o que deixa problemas de segregação e provoca o crescimento exagerado de partículas. Porém, a ausência de uma fase secundária nos resultados de DRX e MEV observados nos pós calcinados de KNN, Rota1-24h, indicam que o crescimento de partículas pode ser uma consequência da fusão

de aglomerados (pre-sinterização) pela alta temperatura usada no processo de calcinação (850 °C), e não uma variação estequiométrica no material durante a síntese do pó.

Deste modo, os resultados obtidos nas medidas de DRX e MEV para o KNN e o LKNNT-Li indicam que a volatilização parcial do lítio no LKNNT é um precursor da fase secundária, facilitando processos de segregação e aglomerados no material.

Outro aspecto importante para estudar no processamento do LKNNT é o polimorfismo do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) [14], o qual é um reagente usado na sínteses deste material, e cujos efeitos foram estudados no KNN por Jitka Hreščak e colaboradores [15]. Eles reportaram que o KNN obtido com o óxido de nióbio de fase ortorrômbica apresenta maior homogeneidade composicional, que aquele processado a partir de um óxido de nióbio de fase monoclínica. Desta maneira, eles concluíram que a fase monoclínica favorece a formação de fases secundárias, geralmente niobatos de sódio e potássio, com os elementos que não foram incorporados no sistema durante a sínteses do material.

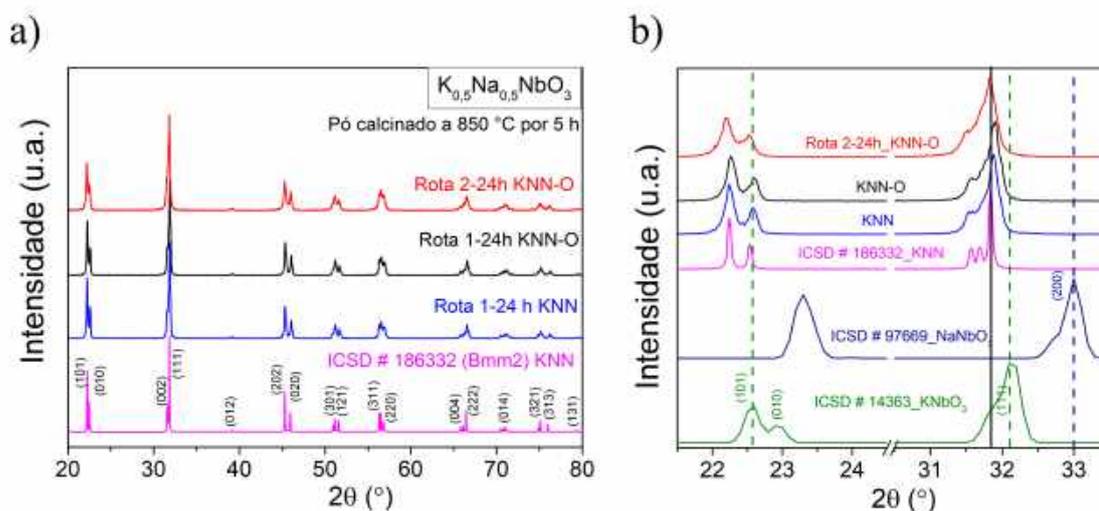
Na mesma linha, Hao-Cheng e colaboradores [45] observaram que o uso de óxido de nióbio, tanto com a fase monoclínica quanto sua mistura com a fase ortorrômbica, promove a formação de fase secundária, desvio estequiométrico e crescimento exagerado de partículas durante a etapa de calcinação do material.

As pesquisas anteriores indicam que a fase secundária, os desvios estequiométricos e o crescimento excessivo do particulado observado nos materiais baseados em KNN dependem fortemente da volatilização dos íons de potássio e sódio, assim como do tipo de fase que apresenta o Nb_2O_5 . Em vista disso, no presente trabalho foi estudado também a influência das fases iniciais do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) nas propriedades finais do KNN e do LKNNT. Para isso, os materiais processados a partir de pentóxido de nióbio ortorrômbico foram denominados ao longo do trabalho como KNN-O e LKNNT-O.

A dificuldade principal na produção do KNN-O foi relacionada à obtenção de um pentóxido de nióbio estabilizado na fase ortorrômbica, devido a fase mais estável ser a monoclínica chamada de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-H}$ [14,89]. Portanto, para poder obter o Nb_2O_5 estabilizado na fase ortorrômbica, foi necessário utilizar a sínteses química ou método dos precursores poliméricos [89,90] a partir do oxalato amoniacal de nióbio da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), como é descrito no Apêndice A.

Para fins comparativos, a sínteses de KNN-O foi realizada usando o mesmo tempo de mistura e moagem que do KNN apresentado anteriormente (24 h), assim como as mesmas condições de calcinação, isto é, temperatura de 850 °C por 5 h. Na figura 27 são apresentados os perfis de DRX dos pós de KNN-O junto com o KNN (24 h) que foi preparado com o pó de pentóxido de nióbio comercial.

Figura 27 – Perfis de DRX na temperatura ambiente dos pós calcinados: a) KNN e b) destaque da região para ângulos 2θ entre 21° e 34° . As fichas de NaNbO_3 da ICSD N° 97669, KNbO_3 da ICSD N° 14363 e do $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ com simetria Bmm2 ICSD N° 186332 foram adicionadas.



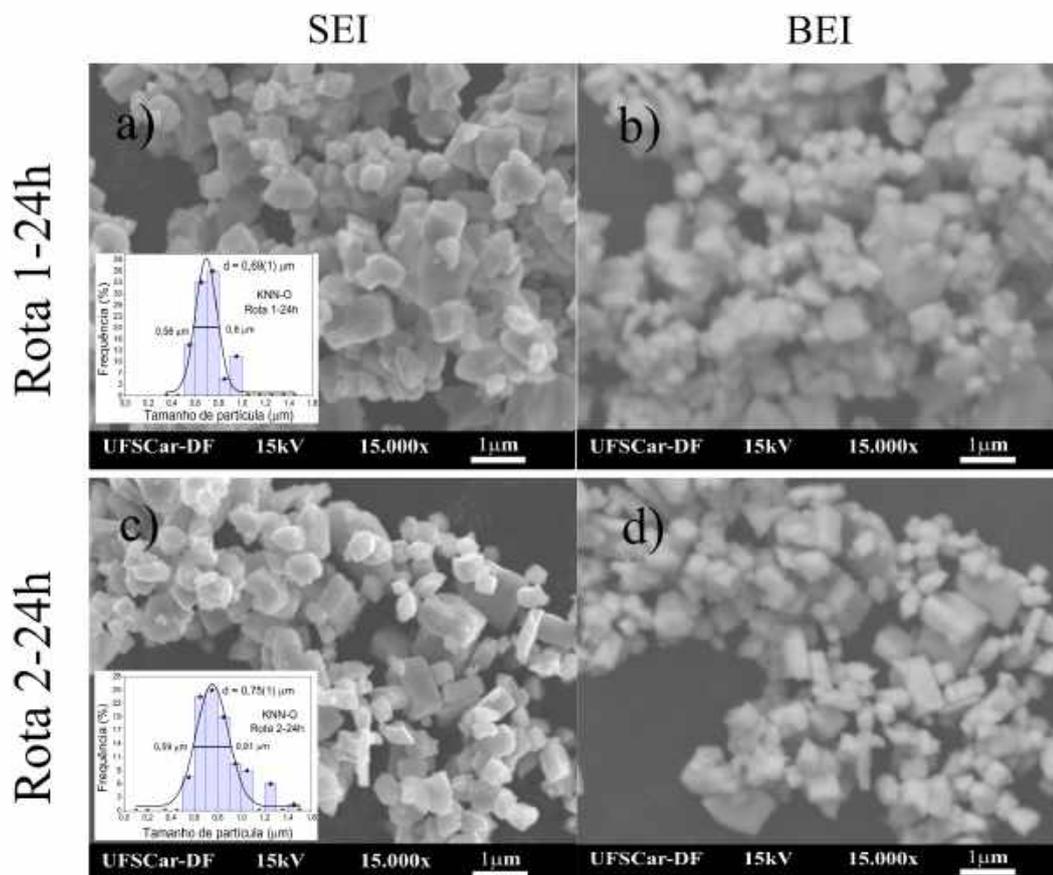
Fonte: Autoria própria.

Ao comparar os perfis de DRX dos pós de KNN e KNN-O apresentados na figura 27 a), foi observado uma grande similitude, sendo que para todos os casos foi identificada uma estrutura do tipo perovskita com simetria ortorrômbica Bmm2 (ICSD N°186332), sem a presença de fase secundária. Similar aos resultados reportados por Hao-Cheng e colaboradores [45] foi estudada também a possibilidade de niobatos não incorporados ao sistema (vide figura 27 b). No entanto, nenhum dos perfis desses pós indicaram esse problema, o que permite concluir que a rota de obtenção utilizada foi adequada.

Na figura 28 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV no modo SEI e BEI para os pós de KNN-O processados pela Rota 1 e 2. Essas micrografias mostraram um tamanho de partícula mais homogêneo que no caso do pó de KNN da Rota 1-24h (figura 26 c)). No entanto, também foram observados partículas facetadas (a modo de grãos) como consequência de uma alta temperatura de calcinação. Por outro lado, o modo BEI das micrografias não revelou nenhum contraste aparente que possa sugerir a presença de alguma fase secundária, o que está em concordância com os resultados observados nos perfis de DRX da figura 27.

Estes resultados permitem concluir que o uso de peças de zircônia com diferentes formatos durante o processamento do pó calcinado de KNN-O, não apresenta uma forte influencia na morfologia nem na estrutura do material, já que não foram observadas fases secundárias ou diferenças relevantes nas medidas de DRX ou nas micrografias obtidas por MEV.

Figura 28 – Micrografias obtidas por MEV dos pós calcinados de KNN-O processados pela Rota 1 e 2. No *inset* é mostrada a distribuição do tamanho de partícula para cada rota.



Fonte: Autoria própria.

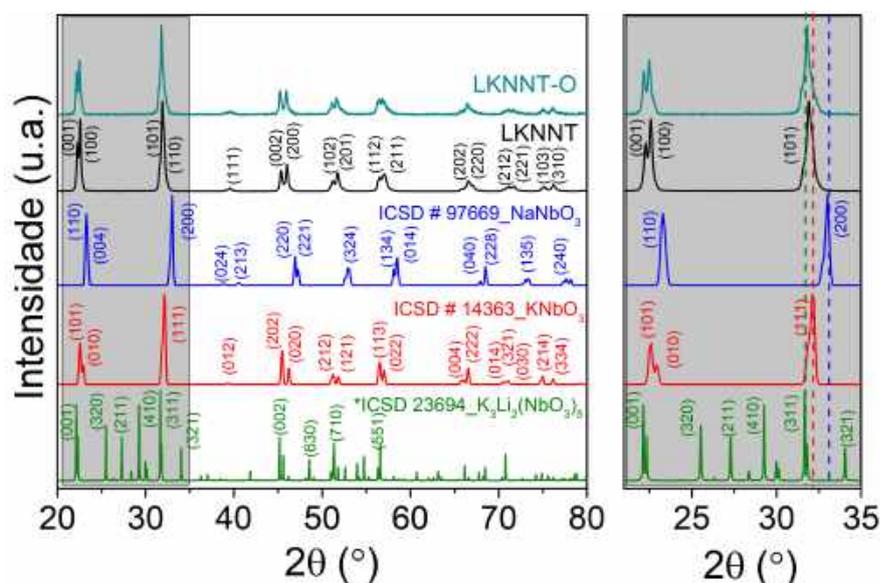
Com o objetivo de avaliar a influência das fases iniciais do pentóxido de nióbio nas propriedades finais dos materiais baseados em KNN, foram processados pós de LKNNT usando Nb_2O_5 com fase ortorrômbica, através da Rota 1-24h e Rota 2-24h. Estes materiais foram calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h, similar à rota utilizada na sínteses do LKNNT com o pó de Nb_2O_5 comercial.

Na figura 29 são apresentados os perfis de DRX dos pós de LKNNT-O e LKNNT para a Rota 1-24h na temperatura ambiente. Segundo esses resultados, o processamento destes materiais com os diferentes pós de pentóxido de nióbio não produzem variações significativas na estrutura do material calcinado. Sendo possível identificar a estrutura do tipo perovskita sem fase secundária em ambas rotas.

Na procura de uma possível presença de planos pertencentes a niobatos não incorporados no sistema, são apresentados na figura em destaque os principais planos dos perfis de DRX desta região de baixos ângulos. A ausência dos planos entre 25° e 30° da fase secundária de $K_3Li_2(NbO_3)_5$ e o deslocamento para ângulos menores dos planos

(101)/(110) no LKNNT-O e LKNNT indicam que o processamento utilizado permitiu que os íons de K, Na e Nb fossem totalmente incorporados à estrutura perovskita do material.

Figura 29 – Perfis de DRX na temperatura ambiente dos pós calcinados de LKNNT-O e LKNNT processados pela Rota 1-24h. No gráfico são indexados os perfis de NaNbO_3 (N° 97669), KNbO_3 (N° 14363) e $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (N° 23694) da ICSD.

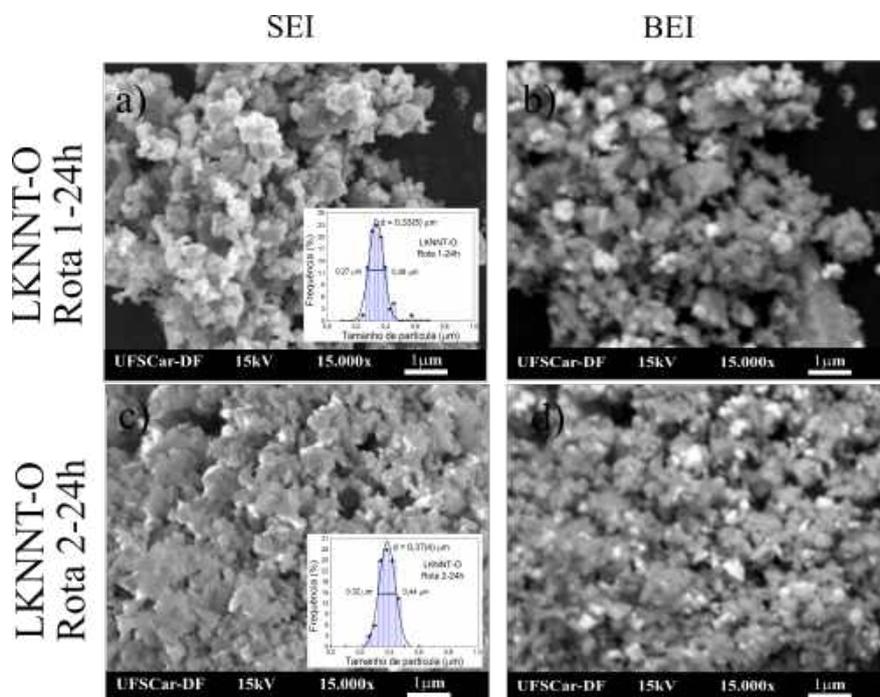


Fonte: Autoria própria.

Por outro lado, na figura 30 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV dos pós calcinados de LKNNT-O, processados pela Rota 1-24h e Rota 2-24h. Segundo o resultado observado nas micrografias no modo SEI, os pós apresentaram uma grande similaridade no comportamento da distribuição de partículas e na morfologia. No entanto, nas micrografias no modo BEI foi possível observar uma pequena fração de partículas com uma tonalidade mais clara, o qual indica a presença de uma fase secundária, mas em uma pequena proporção que não foi perceptível nos perfis de DRX.

Estes resultados mostram que os pós calcinados de KNN e LKNNT processados com óxido de nióbio ortorrômbico apresentam uma grande semelhança entre suas características (micro)estruturais, e sem a presença de fases secundárias independentemente da rota escolhida. No entanto, os pós processados com óxido de nióbio comercial apresentaram uma notável diferença entre as Rotas 1-24h e Rota 2-24h, onde esta última favorecia a presença de fase secundária no material. Deste modo, pode ser considerado que existe uma relação direta entre a presença da fase secundária no material e a fase do óxido de nióbio usado para a sua síntese.

Figura 30 – Micrografias obtidas por MEV dos pós calcinados de LKNNT-O processados pela Rota 1-24h e Rota 2-24h. No *inset* é apresentada a distribuição do tamanho de partículas para cada pó.



Fonte: Autoria própria.

Os resultados expostos até este momento, no estudo do processamento e otimização da sínteses dos pós calcinados baseados em KNN, permitiram avaliar diferentes rotas e condições que melhoraram a qualidade do pó. Nesse sentido, para a sínteses de LKNNT, usando um óxido de nióbio comercial, a Rota 1-24h foi a mais favorável pela diminuição da presença de fase secundária, enquanto que para tempos menores de processamento foi a Rota 2-2h. No entanto, a Rota 1-2h do LKNNT-Li (adição de 2 % em excesso de Li ao LKNNT) também apresentou um resultado similar.

Por outro lado, quando foi utilizado óxido de nióbio com fase ortorrômbica na sínteses de LKNNT, a Rota 1-24h e Rota 2-24h foram igualmente favoráveis na produção de um pó calcinado sem fase secundária. Enquanto que na síntese de KNN sem dopagem não foi observada a presença de fase secundária nos perfis de DRX.

Deste modo, os pós de LKNNT processados pelas rotas anteriormente descritas foram usados para a produção de cerâmicas multifuncionais sinterizadas pelo método convencional, e posteriormente caracterizadas e apresentados seus resultados na seguinte seção.

4.2 Sinterização convencional

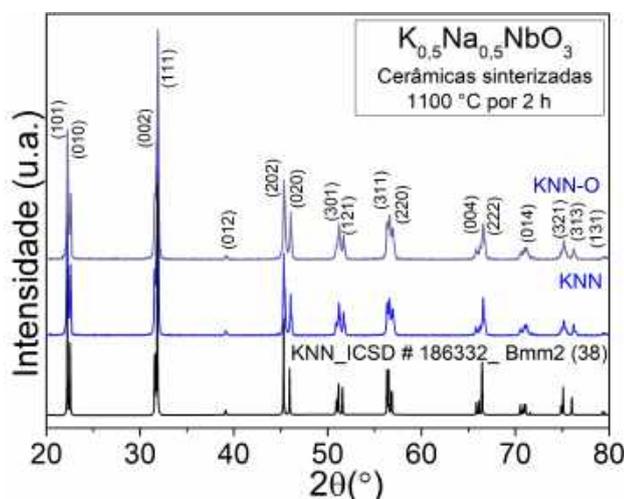
Devido a grande quantidade de rotas estudadas, com objetivo de otimizar a qualidade do pó calcinado e reduzir a fase secundária nas cerâmicas de LKNNT, as diversas composições obtidas foram separadas e analisadas em três grupos, assim: cerâmicas de KNN e KNN-O foram caracterizadas como referência do material sem dopagem; cerâmicas das rotas de 12 h de mistura e 2 h de moagem (LKNNT Rota 1-2h, Rota 2-2h e LKNNT-Li Rota 1-2h); cerâmicas das rotas de 24 h de mistura e moagem (LKNNT Rota 1-24h e Rota 2-24h) e finalmente, as cerâmicas das rotas que usaram o óxido de nióbio de fase ortorrômbica com 24 h de mistura e moagem (LKNNT-O Rota 1-24h e Rota 2-24h). Cabe destacar, que as composições com maior proporção de fase secundária, Rota 1-2h e a Rota 2-24h do LKNNT, foram incluídas com fins comparativos.

4.2.1 Cerâmicas de KNN e KNN-O

Inicialmente foram estudadas as cerâmicas processadas com pós calcinados de KNN Rota 1-24h e KNN-O Rota 1-24h. Estas amostras foram selecionadas e sinterizadas para ter uma composição, sem dopagem, que possa ser usada como uma base nas análises dos resultados do pó de KNN dopado com Li e Ta (LKNNT). A sinterização convencional destas cerâmicas foi realizada na temperatura de 1100 °C por 2 h.

Na figura 31 são apresentados os perfis de DRX das cerâmicas obtidas a partir de pós calcinados de KNN e KNN-O. Segundo esse resultado, pode ser identificada uma estrutura do tipo perovskita em todos os perfis apresentados para estas cerâmicas, indexada mediante a ficha cristalográfica da ICSD N° 186332 com simetria ortorrômbica, e grupo espacial Bmm2 [8]. Similarmente aos resultados obtidos para os pós calcinados, não foi observada a presença de nenhuma fase secundária nos perfis de DRX.

Figura 31 – Perfis de DRX das cerâmicas de KNN e KNN-O obtidas pela Rota 1-24h. Os picos foram indexados com a ficha cristalográfica de KNN da ICSD N° 186332 com simetria ortorrômbica (Bmm2).



Fonte: Autoria própria.

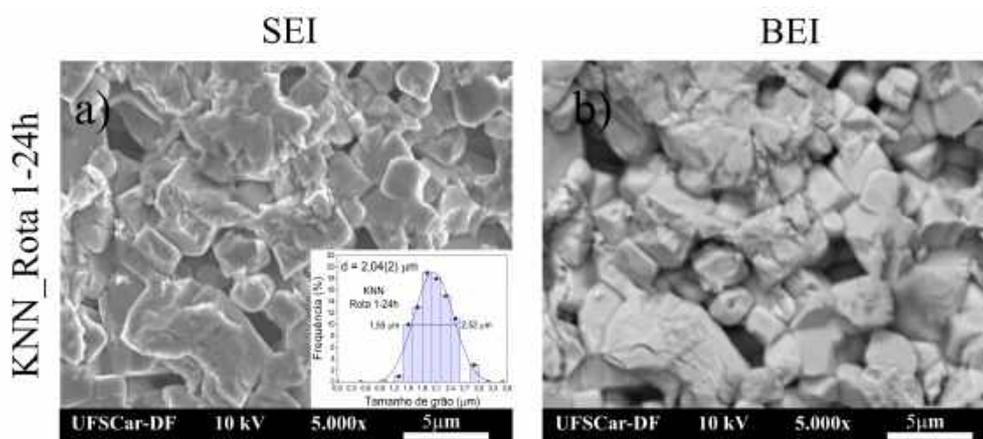
Apesar de não ter sido observada nenhuma diferença aparente nos perfis de DRX entre as cerâmicas de KNN sintetizadas a partir de Nb_2O_5 comercial e com o Nb_2O_5 preparado por síntese química, a densificação obtida para cada material foi diferente. Para o KNN a densidade relativa máxima foi de 91% ($4,13(4) \text{ gcm}^{-3}$), enquanto que no KNN-O foi de 89% ($4,04(3) \text{ gcm}^{-3}$).

Este resultado foi estreitamente relacionado com a temperatura de sinterização utilizada, devido que a densificação do KNN-O é atingida em altas temperaturas [15]. Estudos reportados na literatura indicaram que o uso de uma temperatura maior que $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ favorece a formação da fase líquida no material, propiciando o crescimento anormal dos grãos, assim como a volatilização parcial dos elementos alcalinos, o que facilita a inomogeneidade composicional, e conseqüentemente a formação de uma microestrutura do tipo *core-shell* [11, 15, 43]. Nesse sentido, não foi utilizada uma temperatura de sinterização maior para incrementar a densificação da cerâmica de KNN-O, portanto esta composição foi desconsiderada para as caracterizações propostas.

Por outro lado, a baixa densificação obtida nas amostras de KNN pode estar relacionada com o uso de um pó calcinado com uma ampla faixa de distribuição de tamanho de partículas, como foi discutido anteriormente nas análises microestruturais do pó calcinado de KNN. Essa condição não favorece a densificação durante o processo de sinterização, deixando uma microestrutura porosa como é observado nas imagens das micrografias realizadas por MEV na figura 32. Essa micrografia observada indica que o material não terminou o processo de sinterização de forma adequada, isto é, a observação de porosidade aberta e interligada, a qual é eliminada durante o ultimo estágio de sinterização

[55]. O tamanho de grãos médio foi estimado em $2,04 \mu\text{m}$. É importante destacar, que nas micrografias obtidas por MEV não foi identificada a formação de microestrutura do tipo *core-shell*, ou a presença de uma fase secundária no material (vide modo BEI). No entanto, foi considerada a possibilidade de uma mudança estequiométrica entre os elementos alcalinos presentes no KNN durante o processo de sinterização. Deste modo, foram realizados refinamentos dos perfis de DRX das cerâmicas de KNN pelo método Rietveld, usando o programa GSAS. Nestas análises foi variada a proporção entre os íons de K^+ e Na^+ de 0,5/0,5 para 0,49/0,51, como observado no Apêndice B na tabela 4. A comparação entre estes refinamentos mostraram muita similitude entre os perfis de DRX experimentais e os calculados, o qual indica que a proporção estequiométrica é mantida ou mudada muito pouco no material, o que não permite que seja observável nos refinamentos.

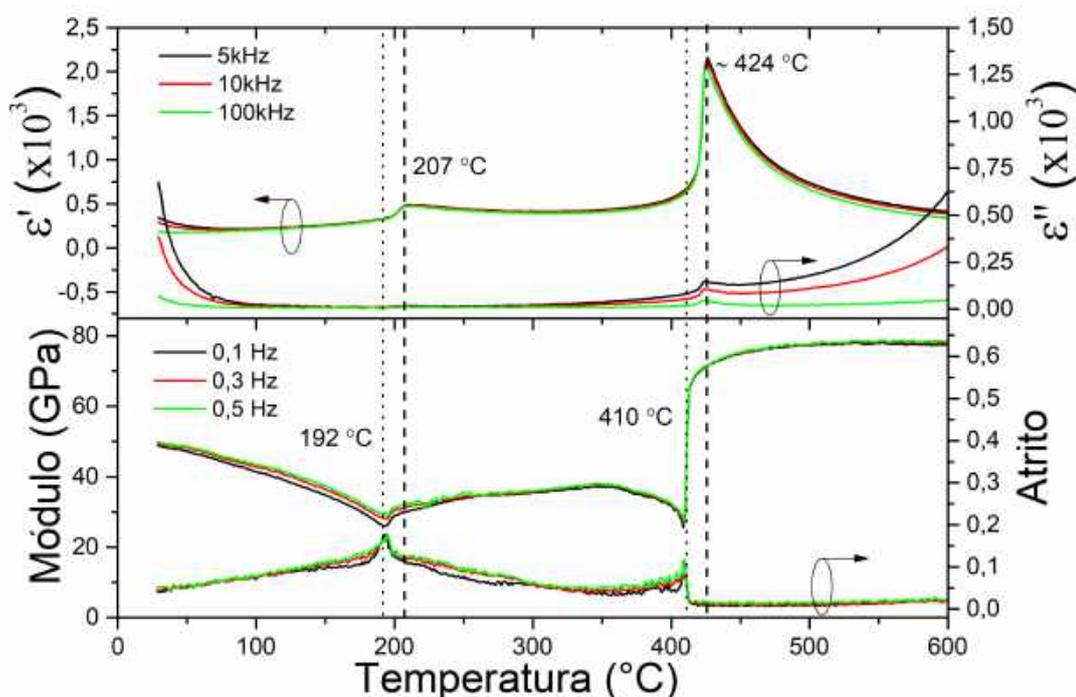
Figura 32 – Micrografias obtidas por MEV da cerâmica de KNN sinterizada a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h sendo, a) modo SEI e b) modo BEI. No *inset* é apresentada a distribuição do tamanho de grão.



Fonte: Autoria própria.

Na figura 33 são observadas as curvas de permissividade dielétrica e espectroscopia mecânica para cerâmicas de KNN Rota 1-24h, em função da temperatura para diferentes frequências. Na parte superior desta figura são apresentadas as curvas de permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') e na parte inferior pode ser observado o comportamento do módulo elasticidade e o atrito interno, que apresentou a amostra de KNN. Em ambas caracterizações são apresentadas as curvas realizadas durante o aquecimento.

Figura 33 – Caracterizações dielétrica e mecânica em função da temperatura para diferentes frequências da cerâmica de KNN.



Fonte: Autoria própria.

Cabe destacar que as medidas de espectroscopia mecânica do KNN não têm sido reportadas na literatura, e as análises em conjunto com as medidas de permissividade dielétrica fornecem uma informação mais completa sobre as transformações estruturais do material com a variação da temperatura.

Na parte superior da figura 33, na permissividade real são observadas duas anomalias: uma em baixas temperaturas, em torno de 207 °C, identificada como a temperatura de transição de fase ortorrômbica (O) para tetragonal (T), T_{O-T} , e uma segunda anomalia em altas temperaturas observada em torno de 424 °C, correspondente ao pico máximo de permissividade dielétrica que foi associado à transição de fase entre a fase tetragonal (T) e a cúbica (C), a qual é reportada como a temperatura de Curie do material T_c [1, 13]. No caso desta última anomalia, um pico de máxima permissividade imaginária também é observado, porém para a primeira anomalia em T_{O-T} , o pico é mais suave devido à transição de fase entre duas simetrias com energias livres próximas [1].

Por outro lado, ao observar o comportamento mecânico, no módulo de elasticidade são observados dois mínimos agudos acompanhados de dois máximos no atrito interno em temperaturas ligeiramente inferiores. A primeira anomalia mecânica é observada em 192 °C, a qual indicaria a temperatura de transição T_{O-T} . A segunda anomalia observada foi na temperatura de 410 °C, a qual corresponde à temperatura de transição de fase tetragonal para fase cúbica.

Esta discrepância observada entre as temperaturas de transição de fase, obtidas por cada técnica, foi justificada pelo fato de que as medidas mecânicas são altamente sensíveis a mudanças estruturais, mesmo entre fases ferroelétricas semelhantes, como no caso da primeira anomalia. Nesse sentido, as medidas mecânicas indicam o início da transição, e portanto, ficam numa temperatura inferior à observada nas medidas dielétricas, as quais “enxergam” a temperatura promédio em que o processo ocorre. Deste modo, mediante as medidas mecânicas pode-se observar que após 192 °C o material possui fase tetragonal, enquanto que em altas temperaturas após 410 °C, o material é completamente cúbico pelo fato do atrito interno ficar com um comportamento monotônico, característico de uma fase de mais alta simetria [82, 88].

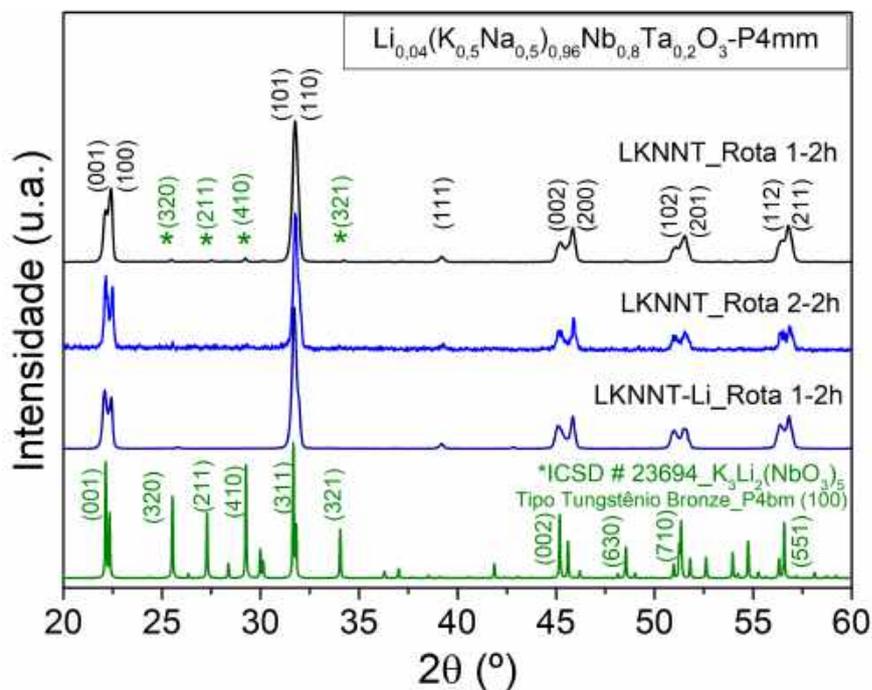
Por outro lado, a permissividade máxima atingida para o KNN, na parte superior da figura 33, apresentou um valor próximo de 2500, que é baixo quando comparado com os valores reportados na literatura [1], o que poderia ser uma consequência pela baixa densidade relativa obtida para esta cerâmica.

Todos estes resultados obtidos das caracterizações nas cerâmicas de KNN, mostram que a síntese deste material apresenta uma forte influência tanto das fases iniciais dos precursores usados para sua síntese, como nas temperaturas de calcinação e sinterização utilizadas. Sendo que, esta última condição foi a que gerou maior influência nas propriedades finais das cerâmicas. A alta temperatura de calcinação usada para os pós de KNN e KNN-O levou à formação de partículas facetadas, pre-sinterizadas, o que possivelmente diminuiu a reatividade do pó, e conseqüentemente deteriorou o processo de sinterização, produzindo cerâmicas de baixa densidade em ambos os casos.

4.2.2 Cerâmicas de LKNNT Rotas 1-2h e 2-2h

Nesta seção são apresentados os resultados das caracterizações realizadas em cerâmicas sinterizadas convencionalmente a partir de pós obtidos por diferentes rotas. Inicialmente são apresentados os resultados das cerâmicas processadas em tempos menores, as quais foram nomeadas na seção *Processamento e obtenção dos pós calcinados* como: LKNNT Rota 1-2h, LKNNT Rota 2-2h e LKNNT-Li Rota 1-2h. Cabe lembrar que estes pós foram misturados durante 12 h e moídos por 2 h após o processo de calcinação. A sinterização convencional foi realizada a 1110 °C durante 2 h. Na figura 34 são apresentados os perfis de DRX das cerâmicas de LKNNT para a Rota 1-2 h e Rota 2-2h, além do LKNNT-Li Rota 1-2h.

Figura 34 – Perfis de DRX das cerâmicas produzidas a partir dos pós calcinados de LKNNT Rota 1-2h, LKNNT Rota 2-2h e LKNNT-Li Rota 1-2h (2% em excesso em peso de Li). Foi adicionada a ficha cristalográfica da ICSD N° 23694 da fase secundária de $K_3Li_2Nb_5O_{15}$.



Fonte: Autoria própria.

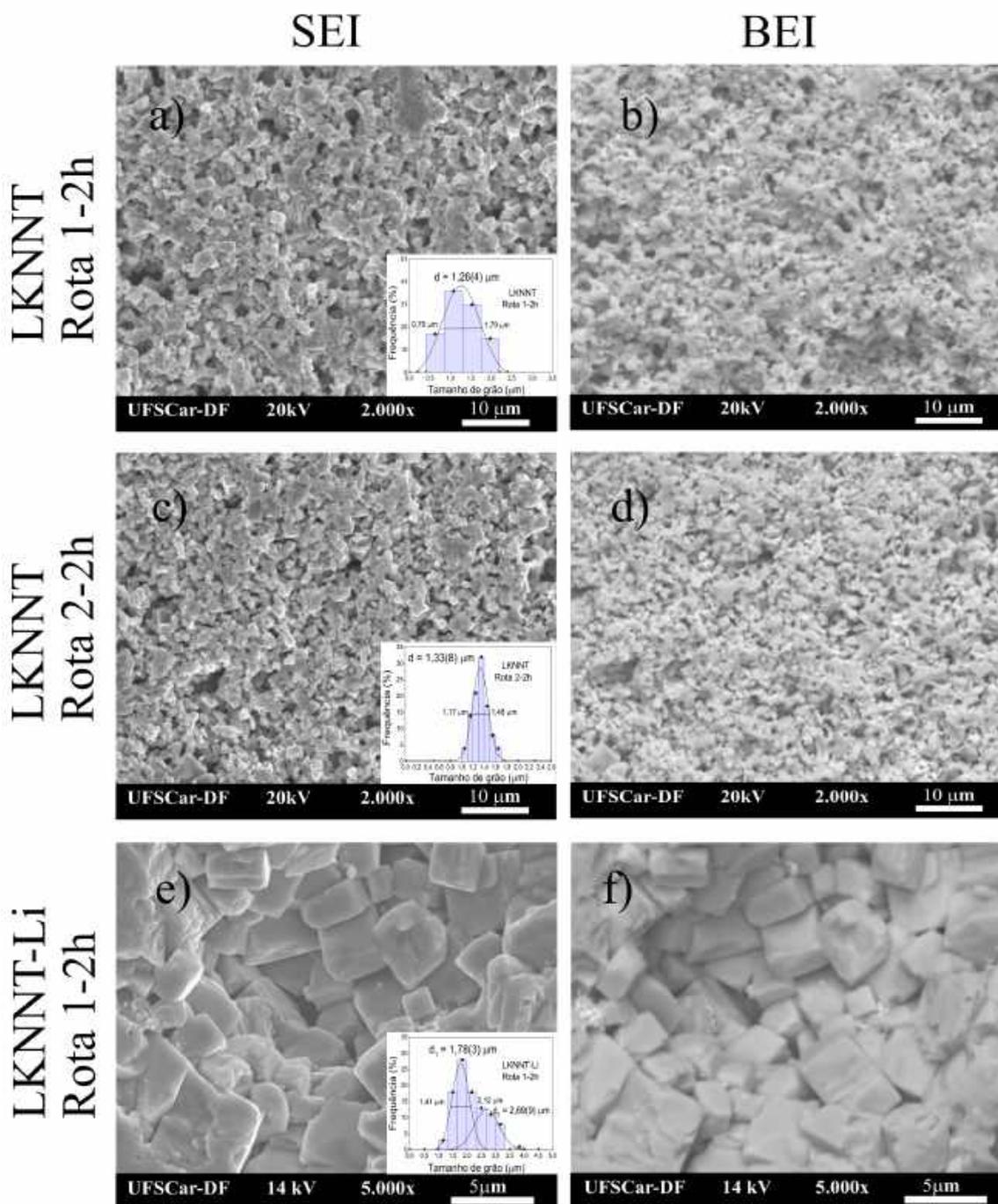
Nos perfis de DRX destas cerâmicas foi identificada a fase do tipo perovskita para todos os casos. Estes perfis foram indexados mediante a ficha cristalográfica da ICSD N° 247636 para uma simetria tetragonal P4mm, sendo considerada como a fase maioritária no material. A composição de LKNNT em estudo, foi sintetizada para estar em um CFM entre as fases ortorrômbica e tetragonal, em relação aos valores reportados na literatura [47].

No caso da cerâmica de LKNNT Rota 1-2h foi observada a presença da fase secundária de $K_3Li_2Nb_5O_{15}$, que já tinha sido identificada desde o processo de calcinação (ver figura 23), porém os picos identificados no perfil de DRX apresentam uma intensidade menor. Por outro lado, as cerâmicas de LKNNT Rota 2-2h e LKNNT-Li Rota 1-2h não apresentaram nenhuma fase secundária. Para esta última composição, na qual foi adicionado 2% em peso de Li, a fase secundária foi diminuída desde o processo de calcinação devido a esta adição.

A figura 35 mostra as micrografias obtidas por MEV das cerâmicas de LKNNT Rota 1-2h, LKNNT Rota 2-2h e LKNNT-Li Rota 1-2h, tanto no modo SEI como no BEI. As micrografias destas cerâmicas são diferenciadas pela alta porosidade apresentada. Este fato está em concordância com as densidades relativas estimadas para estas cerâmicas: LKNNT Rota 1-2h de $4,47(2) \text{ gcm}^{-3}$ (90,8%) e para a Rota 2-2h de $4,40(3) \text{ gcm}^{-3}$ (89,3%).

A baixa densidade apresentada por estas cerâmicas foi acompanhada de um tamanho de grão médio de 1,26 μm e 1,33 μm , respectivamente.

Figura 35 – Micrografias obtidas por MEV de cerâmicas de LKNNT sinterizadas a 1110 $^{\circ}\text{C}$ por 2 h. Os itens a) c) e d) foram realizadas no modo SEI e os itens b), d) e e) no modo BEI. Nos *insets* são apresentadas as distribuições de tamanho de grão para cada cerâmica.



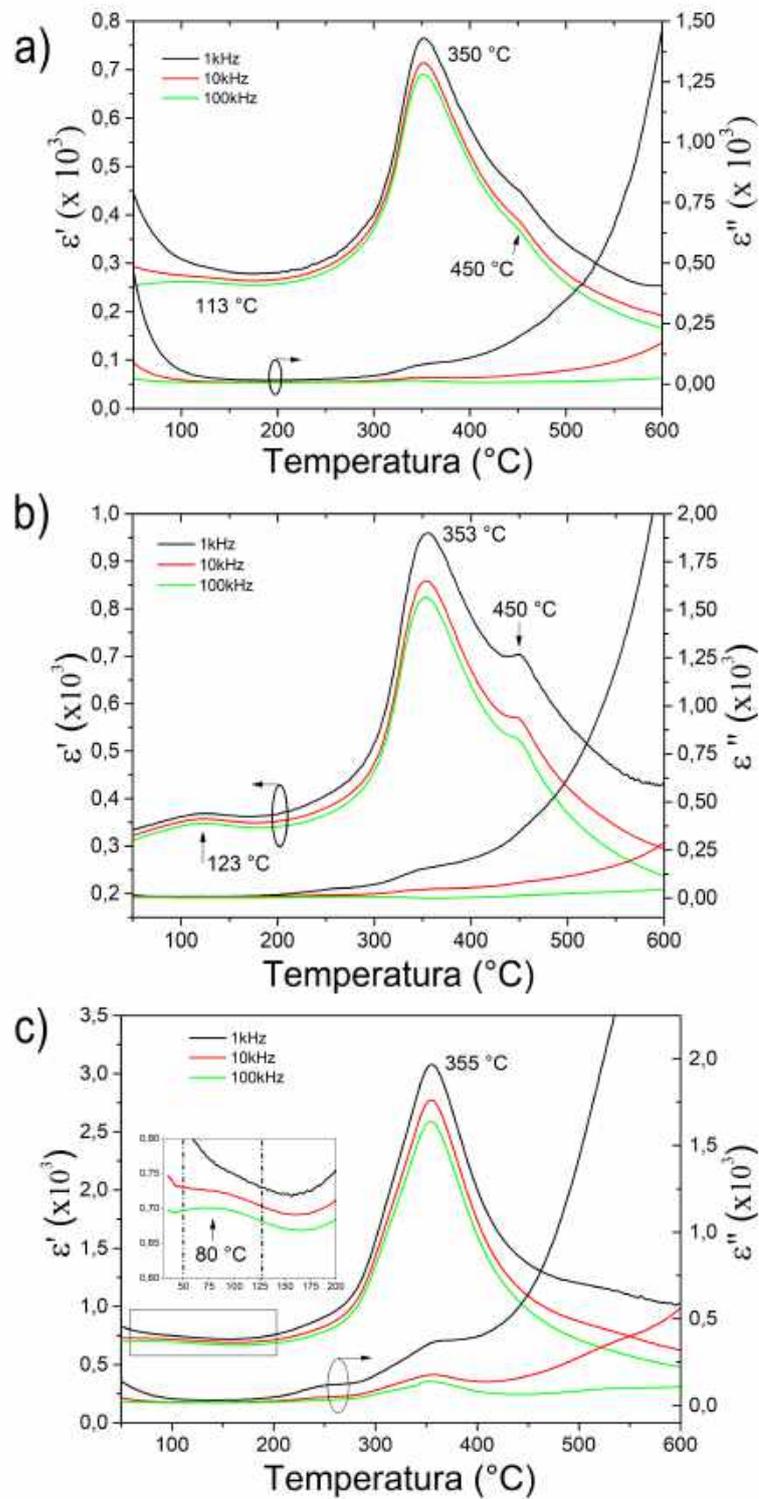
Fonte: Autoria própria.

Já no caso das micrografias da cerâmica de LKNNT-Li Rota 1-2h, a distribuição dos tamanhos de grão apresentou um comportamento bimodal com grãos entre $1,8 \mu\text{m}$ e $2,7 \mu\text{m}$, e uma densidade relativa de $4,72 \text{ gcm}^{-3}$ (95,9%). Evidentemente, a adição de 2% em peso em excesso de Li ao LKNNT favoreceu a densificação da cerâmica e aumentou o tamanho de grão. Este ótimo resultado obtido para essa cerâmica também poderia ser justificado pela ausência da fase secundária neste material, o qual baixou a densidade e incrementou a porosidade das outras cerâmicas [1, 91]. A fase secundária observada nas amostras de LKNNT possui uma estrutura do Tipo Tungstênio Bronze (TTB), e foi identificada como $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ com grupo espacial P4bm [92]. Este tipo de fase secundária (TTB) é comumente observada nas composições de KNN dopadas com Li e Ta [91, 93–96], formada como consequência da volatilização parcial dos elementos alcalinos no material. A composição $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ possui uma temperatura de fusão entorno de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e uma coloração amarelada característica [97].

Na figura 36 são apresentadas as medidas de permissividade dielétrica para as cerâmicas de LKNNT Rota 1-2h, LKNNT Rota 2-2h e LKNNT-Li Rota 1-2h em função da temperatura para diferentes frequências durante o aquecimento. Em todos os casos, as curvas de permissividade dielétrica real apresentaram uma anomalia entre 80 e $125 \text{ }^\circ\text{C}$, a qual foi relacionada com a transição de fase ortorrômbica para tetragonal. Como mencionado anteriormente, a composição de LKNNT em estudo está em um CFM entre as fases ortorrômbica e tetragonal. Deste modo, a fração da fase ortorrômbica transforma-se em tetragonal nesta faixa de temperatura. A cerâmica LKNNT-Li Rota 1-2h particularmente, apresentou uma diminuição dessa temperatura com respeito às outras duas cerâmicas analisadas, o que pode estar relacionado diretamente com a ausência de fase secundária, e consequentemente maior homogeneidade composicional no material.

A segunda anomalia observada entre 350 e $355 \text{ }^\circ\text{C}$, no pico de máxima permissividade dielétrica, foi associada com a transição da fase tetragonal para a cúbica (T_{T-C}) para todos os casos. Com o aumento da temperatura, as curvas de permissividade real das cerâmicas de LKNNT Rota 1-2h e LKNNT Rota2-2h, apresentaram uma terceira anomalia (ombro) na temperatura de $450 \text{ }^\circ\text{C}$ que não foi identificada na curva de LKNNT-Li Rota 1-2h. A temperatura dessa anomalia coincide perfeitamente com a T_c do KNN. De fato, tal anomalia tem sido associada na literatura com uma possível inomogeneidade composicional no material, que leva à formação de microestrutura do tipo *core-shell*, na qual os grãos apresentam núcleos (*core*) com composição muito próxima ao KNN e são recobertos por uma casca (*shell*) de LKNNT [47]. Este resultado é relevante, já que indica que a cerâmica LKNNT-Li Rota 1-2h não apresenta inomogeneidade composicional nem fases secundárias, com a rota escolhida para sínteses, sendo que é comumente reportado na literatura a existência de fases secundárias em materiais de KNN dopado com Li e Ta.

Figura 36 – Medidas de permissividade dielétrica em função da temperatura para diferentes frequências das cerâmicas de $\text{Li}_{0,04}(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,96}\text{Nb}_{0,8}\text{Ta}_{0,2}\text{O}_3$ (LKNNT): a) LKNNT Rota 1-2h, b) LKNNT Rota 2-2h e c) LKNNT-Li Rota 1-2h.



Fonte: Autoria própria.

Com o intuito de analisar a resposta mecânica que apresenta a amostra com fase

secundária em relação com uma sem fase secundária, foram realizadas caracterizações mecânicas para as composições de LKNNT Rota 1-2h e LKNNT-Li. A figura 37 ilustra as curvas do módulo elástico e atrito interno das cerâmicas de LKNNT Rota 1-2h e LKNNT-Li Rota 1-2h, em função da temperatura para diferentes frequências. Assim como foi observada uma grande diferença na microestrutura destas cerâmicas de LKNNT processadas pela Rota 1-2h, também foi observada uma grande diferença entre os resultados das medidas mecânicas. No caso da cerâmica LKNNT Rota 1-2h, não foi possível observar uma correspondência direta entre os resultados elétricos e mecânicos em baixas temperaturas. Este comportamento foi relacionado principalmente à baixa densidade obtida na amostra, o que diminuiu a resposta mecânica e levou a existência de uma grande diferença entre as temperaturas de transição observadas em cada caracterização. Este resultado é muito evidente para a transição observada nas medidas dielétricas ao redor de 113 °C, na qual as curvas mecânicas não apresentaram picos de transição, indicando que o material está com fase tetragonal desde a temperatura ambiente. Também é possível observar uma anomalia escalonada no módulo entre 322 e 353 °C acompanhada de um pico difuso na curva do atrito interno, determinando uma faixa de temperaturas onde acontece a transição de fase tetragonal para cúbica [82, 88, 98]. Note-se que a variação no módulo continua até 450 °C, a qual depois fica estável indicando o final da transição de fase. Cabe destacar que nesta última temperatura foi observada uma anomalia nas curvas de permissividade dielétrica, que está associada à presença da microestrutura do tipo *core-shell* no material. Por outro lado, como no atrito interno não foram observadas mudanças significativas após 353 °C, foi considerada esta temperatura como a T_{T-C} do material.

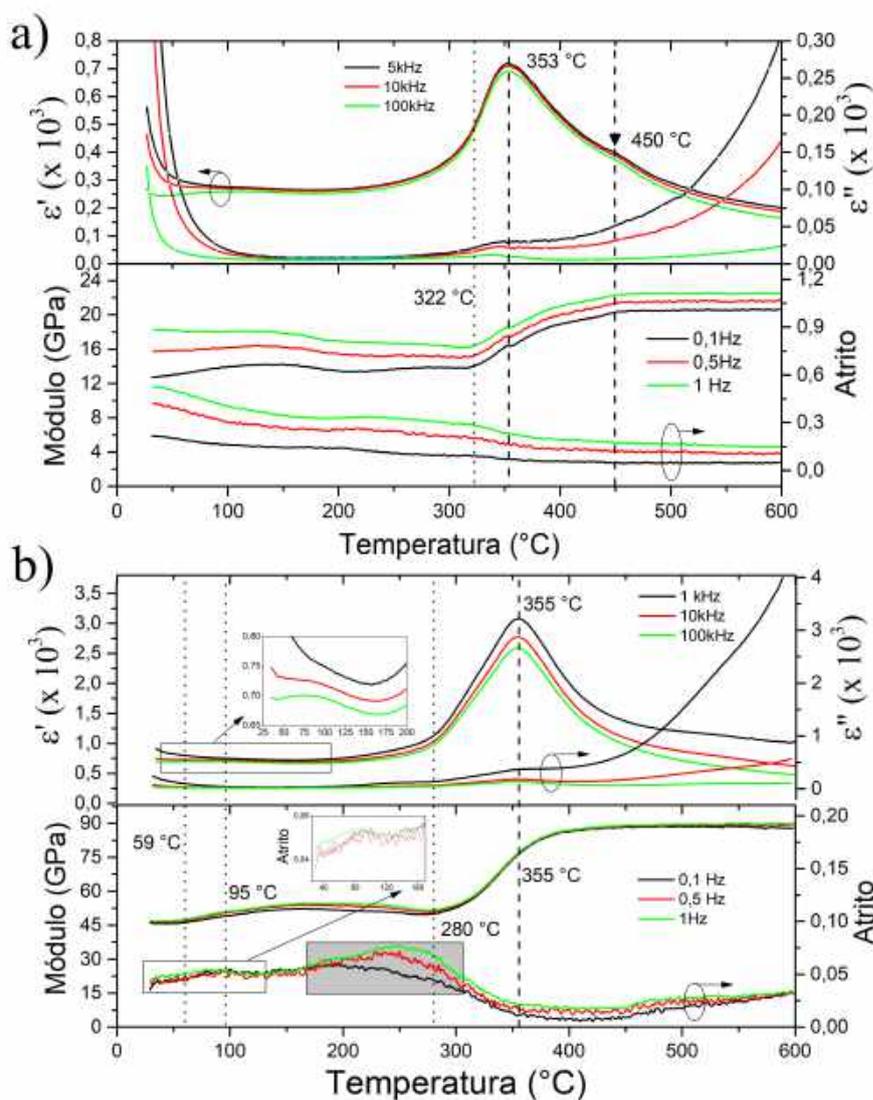
Por outro lado, a adição de Li no LKNNT incrementou a resposta mecânica do material, atingindo maiores valores do módulo de elasticidade e uma menor dispersão no atrito, como pode ser observado na figura 37 b). Nas curvas mecânicas foram identificadas de forma mais evidente três anomalias. A primeira é observada em baixas temperaturas entre 59 °C e 95 °C, onde acontece um aumento no módulo elástico acompanhado de um pico amplo no atrito. Esta faixa de temperaturas indica a transição progressiva da fase ortorrômbica para tetragonal, devido ao CFM existente para esta composição, perto da temperatura onde foi identificada esta transição nas curvas de permissividade dielétrica discutidas anteriormente.

A segunda anomalia pode ser observada entre 200 e 300 °C, onde um pico identificado no atrito interno apresenta uma dispersão com a frequência, o qual também é observável no módulo de forma sutil. Esta anomalia pode ser associada a um possível processo de relaxação que tem sido reportado na literatura como um processo de relaxação causado pela mobilidade das paredes de domínio ferroelétrico perto da temperatura de transição de fase T_{T-C} [88].

A terceira anomalia foi identificada por um mínimo no módulo elástico que indica

uma transição de fase estrutural entre a fase tetragonal para a fase cúbica na temperatura de 280 °C. O pico esperado no atrito interno para essa anomalia não é observado devido a que é oculto pelo processo de relaxação mecânica que ocorre perto da temperatura de transição. Por outro lado, o comportamento alargado desses processos indica uma ampla faixa de temperaturas onde a transição de fase ocorre, o qual inicia em uma temperatura próxima de 280 °C e finaliza entorno de 355 °C, onde o atrito fica estável e próximo de zero, que é característico da passagem a uma fase de alta simetria como a cúbica.

Figura 37 – Módulo elástico e atrito interno em função da temperatura para diferentes frequências das cerâmicas de $\text{Li}_{0,04}(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,96}\text{Nb}_{0,8}\text{Ta}_{0,2}\text{O}_3$ sendo a) LKNNT Rota 1-2h e b) LKNNT-Li Rota 1-2h. As medidas dielétricas foram adicionadas nesta figura para fins de comparação.



Fonte: Autoria própria.

Estes resultados obtidos permitem concluir, que as cerâmicas processadas pela Rota

1-2h e Rota 2-2h tiveram a suas propriedades degradadas pela presença de fase secundária desde o processo de calcinação. Isso foi refletido na baixa densificação (em torno de 89,3%) e na observação de processos associados à presença de microestrutura do tipo *core-shell* no material. Porém, a adição de 2% em peso em excesso de Li para o LKNNT processado pela Rota 1 (LKNNT-Li) permitiu a eliminação da fase secundária, um aumento na densificação (95,9%) do material e uma melhora nas propriedades, como um aumento perto de 70% da permissividade máxima, e melhora na resposta mecânica com observação de processos de relaxação mecânica. Deste modo, a adição de 2% de Li (excesso) permitiu melhorar a homogeneidade composicional do material mantendo tempos de mistura e moagem baixos (12 h e 2 h, respectivamente, para cada processo) sem comprometer a qualidade da cerâmica.

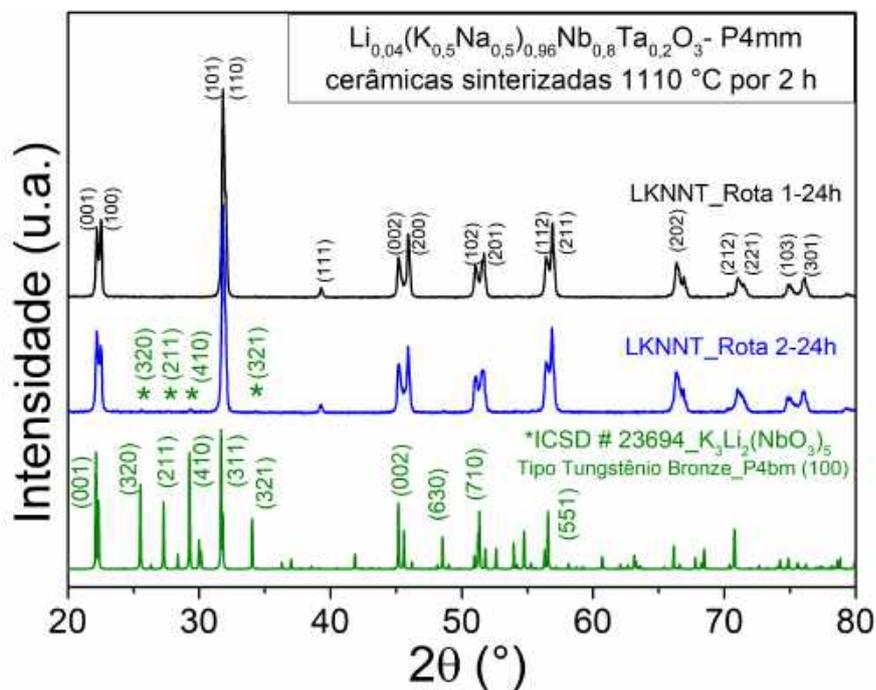
4.2.3 Cerâmicas de LKNNT Rotas 1-24h e 2-24h

As cerâmicas sintetizadas com pós processados por maior tempo, mistura e moagem de 24 h, também foram caracterizadas para analisar a influência do tempo maior no processamento. Estas cerâmicas foram nomeadas como LKNNT Rota 1-24h e LKNNT Rota 2-24h.

Na figura 38 podem ser observados os perfis de DRX para as cerâmicas de LKNNT obtidas a partir dos pós calcinados de Rota 1-24h e Rota 2-24h. Na caracterização estrutural destas amostras foi identificada para todos os perfis de DRX uma estrutura do tipo perovskita, a qual foi indexada com a ficha cristalográfica da ICSD N° 247636 com simetria tetragonal (P4mm). Porém, nos perfis da cerâmica de LKNNT Rota 2-24h foi observada a presença da fase secundária $K_3Li_2Nb_5O_{15}$, em uma proporção muito pequena, a qual foi identificada desde a calcinação do pó usado para processar esta cerâmica. similar aos resultados obtidos para as composições com rotas de 2 h de moagem, a fase secundária e o tempo de moagem afetaram diretamente a intensidade dos picos de baixos ângulos 2θ , como observado para os planos (001)/(100).

Por outro lado, a alta densidade apresentada para as cerâmicas de LKNNT Rota 1-24h e LKNNT Rota2-24h, $4,78(1) \text{ gcm}^{-3}$ (96,5%) e $4,70(1) \text{ gcm}^{-3}$ (95,5%) respectivamente, sugere que as rotas com tempo de moagem de 24 h são muito eficientes para a obtenção de cerâmicas mais densas.

Figura 38 – Perfis de DRX das cerâmicas de LKNNT Rota 1-24h e LKNNT Rota 2-24h. A ficha cristalográfica da ICSD N° 23694 da fase secundária de $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ também é apresentada.

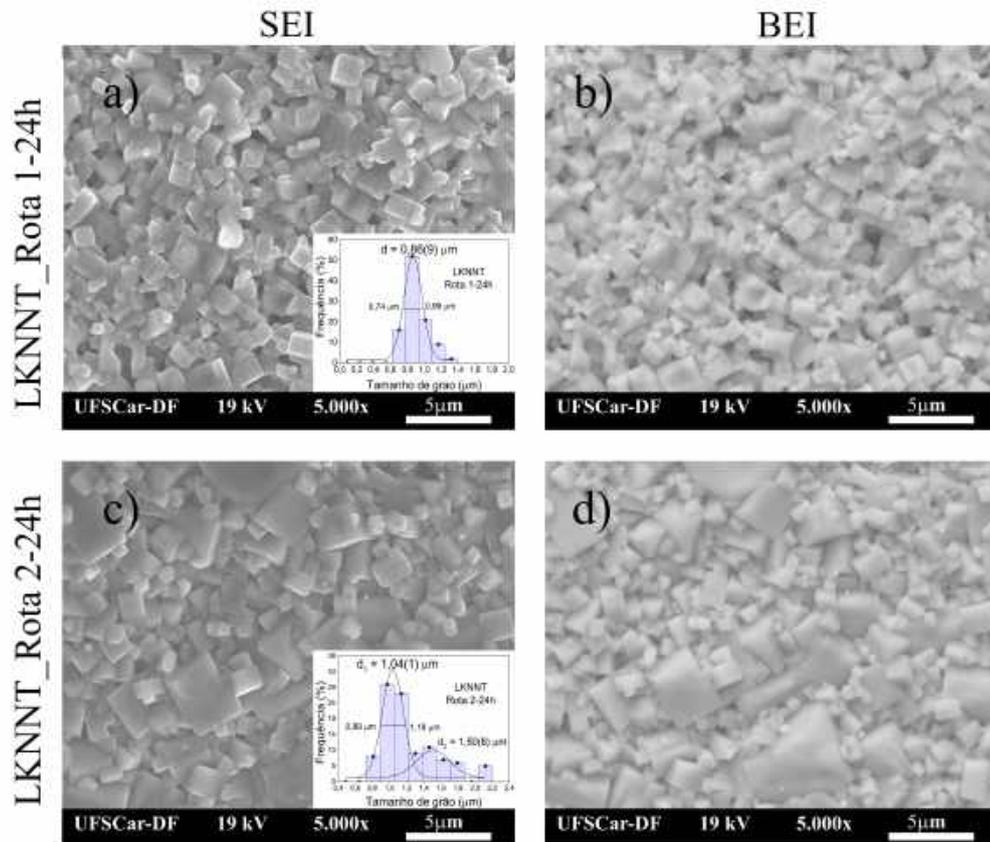


Fonte: Autoria própria.

Na figura 39 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV para as cerâmicas de LKNNT Rota 1-24h e Rota 2-24h. A alta densificação também foi observada nas micrografias destas cerâmicas, as quais mostraram baixa porosidade, favorecida pela homogeneidade do tamanho de partícula observada no pó calcinado. Para a cerâmica de LKNNT Rota 1-24h o tamanho de grão calculado foi de $0,86 \mu\text{m}$, enquanto que, para a cerâmica de LKNNT Rota 2-24h foi entre $1,04$ e $1,50 \mu\text{m}$ com distribuição de tamanhos de grão bimodal. Embora a micrografia da cerâmica de LKNNT Rota 2-24h não tenha apresentado contraste de cores significativo no modo BEI, este resultado pode estar relacionado com a presença da fase secundária na cerâmica observada nos perfis de DRX ou a existência de uma microestrutura do tipo *core-shell* no material.

Para a composição $Li_{0,04}(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,96}Nb_{0,8}Ta_{0,2}O_3$ (LKNNT) espera-se uma coexistência de fases (CFM) entre a fase ortorrômbica e a fase tetragonal à temperatura ambiente. De fato, as medidas dielétricas e mecânicas, mencionadas anteriormente, mostraram anomalias que podem ser relacionadas com a transição da fase ortorrômbica para tetragonal. Com o intuito de estimar a fração de cada uma dessas fases foi escolhida a cerâmica de LKNNT Rota 1-24 h, a qual apresentou uma alta densidade entre as amostras de LKNNT analisadas, para realizar medidas de DRX em uma das linhas de luz do anel síncrotron LCLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron).

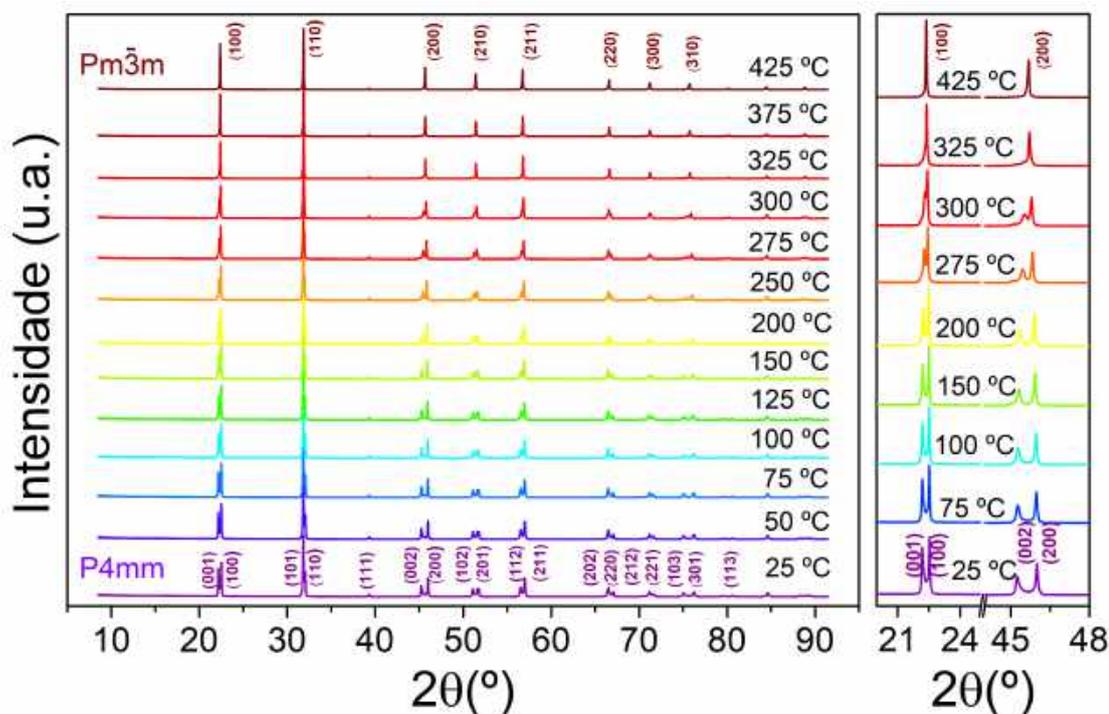
Figura 39 – Micrografias obtidas por MEV das cerâmicas LKNNT Rota 1-24h e LKNNT Rota 2-24h. Nos *insets* é apresentada a distribuição de tamanhos de grão para cada cerâmica.



Fonte: Autoria própria.

Estas medidas foram realizadas usando um feixe com uma energia de 8 keV, com um comprimento de onda de 1,5498 Å para diferentes temperaturas. A figura 40 apresenta os perfis de DRX da cerâmica de LKNNT Rota 1-24h obtidos no síncrotron desde temperatura ambiente até 425 °C. Os perfis de DRX obtidos para esta cerâmica foram refinados e analisados mediante o método Rietveld, usando o software GSAS para temperaturas próximas às de transição de fase. Todos os refinamentos são apresentados no Apêndice B.

Figura 40 – Perfis de difração de raios X obtidos mediante luz síncrotron da cerâmica LKNNT Rota 1-24h. As medidas foram realizadas entre 25 °C e 425 °C. O feixe de energia utilizado foi de 8 keV e o comprimento de onda de 1,5498 Å.



Fonte: Autoria própria.

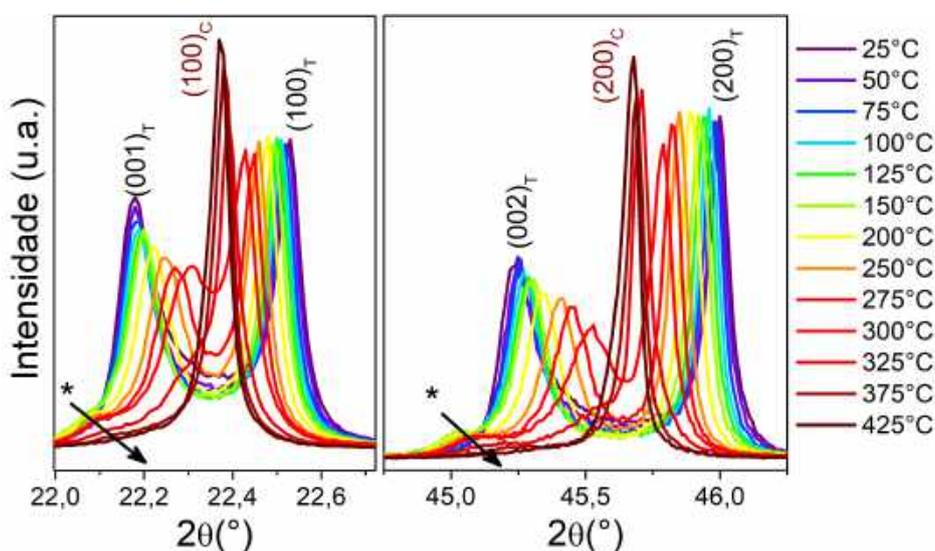
O refinamento inicial foi realizado na temperatura ambiente (vide Apêndice B, figura 73) onde a cerâmica de LKNNT Rota 1-24h apresentou uma estrutura do tipo perovskita com coexistência de fases, o qual está em total concordância com o esperado para esta composição. A coexistência foi identificada entre a fase ortorrômbica (Bmm2) e a fase tetragonal (P4mm). Os melhores resultados foram observados quando no refinamento foi considerada a coexistência de fases para uma fração de 81% da fase tetragonal e 19% da fase ortorrômbica (Vide Apêndice B). Para esta condição, a densidade teórica foi de $4,92 \text{ gcm}^{-3}$ (vide Apêndice B, tabela 7). Com o aumento da temperatura, a fração da fase ortorrômbica desaparece entre 75 °C e 100 °C, sendo que o material é completamente tetragonal em 100 °C (figura 74, Apêndice B).

Na figura 41 são apresentados os planos característicos utilizados na literatura para determinar a existência das simetrias P4mm e Bmm2 no LKNNT. Estes difratogramas foram obtidos por Luz síncrotron entre as temperaturas de 25 °C e 425 °C. Estes resultados permitiram observar de forma mais precisa as transições de fase presentes no material com o aumento da temperatura, mediante o deslocamento dos picos dos difratogramas. Por outro lado, uma análise qualitativa dos perfis de difração nas temperaturas entre 150 °C e 325 °C, permite observar um ombro indicado pelo asterisco que não pertence à estrutura perovskita. No entanto, este ombro desaparece a 325 °C. Cabe lembrar, que nessa mesma

faixa de temperatura, nas curvas mecânicas das cerâmicas de LKNNT processadas por 2 h (figura 37), o atrito interno mostrou uma anomalia que foi associada a uma relaxação mecânica originada pela mobilidade das paredes de domínios ferroelétricos. Deste modo, este ombro observado nos perfis de DRX poderia ser associado a uma possível distorção na rede cristalina do LKNNT produto da mobilidade desses domínios ou à presença de uma superestrutura no material durante esta faixa de temperatura.

Em altas temperaturas foi observada uma forte mudança nos picos entre 275 °C e 325 °C. Esta anomalia foi estudada mediante o refinamento dos perfis nas temperaturas de 300 °C e 325 °C, e foi identificada a transição da simetria tetragonal para uma pseudocúbica (Vide Apêndice B figura 75). No entanto, a partir de 425 °C se tem uma fase cúbica Pm-3m, similar ao observado nas fases reportadas para o KNN em altas temperaturas [8]. Esta última transição foi identificada pelo deslocamento observado nos planos (002) e (200), os quais formam um único pico em 45,67 ° na temperatura de 425 °C. Do mesmo modo como foi observado anteriormente nas medidas elétricas e mecânicas, as transições de fase estão presentes em uma faixa de temperatura e não em uma temperatura específica, o qual evidencia o comportamento difuso das transições de fase para este material [82, 88].

Figura 41 – Perfis de difração de raios X obtidos mediante luz síncrotron da cerâmica LKNNT Rota 1-24h nas temperaturas entre 25 °C e 425 °C. O asterisco indica a existência de um pico anômalo que acompanha os planos entre 100 °C até 375 °C.



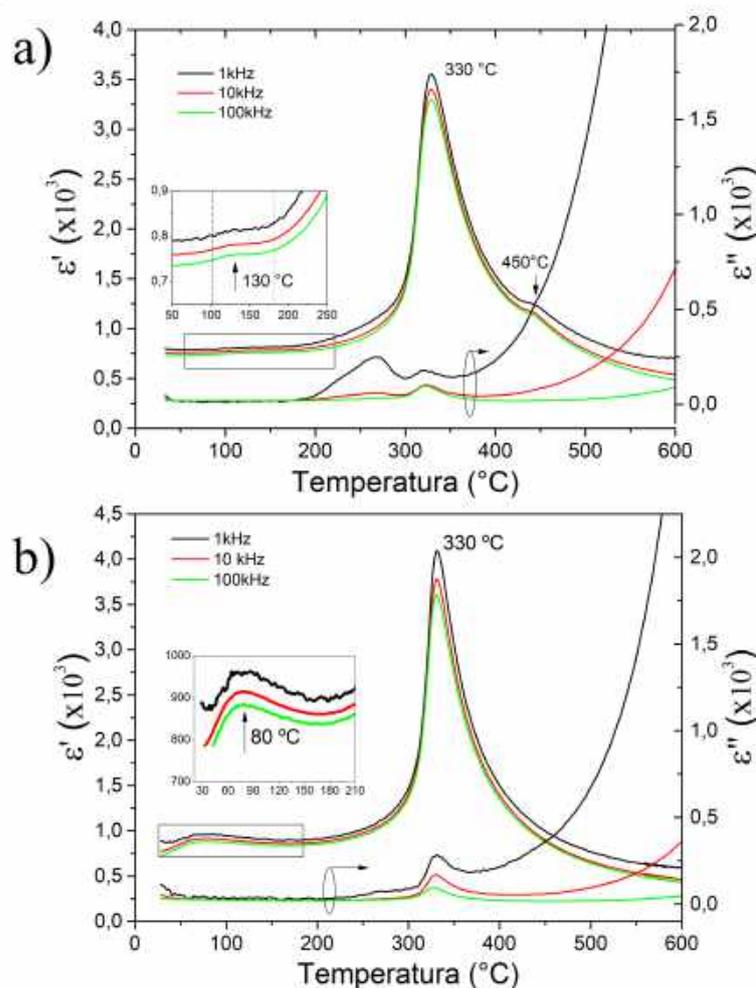
Fonte: Autoria própria.

Após as análises (micro)estruturais das cerâmicas de LKNNT Rota 1-24h foram realizadas as caracterizações dielétricas em função da temperatura. Na figura 42 são apresentadas as curvas de permissividade dielétrica real e imaginária para diferentes frequências em função da temperatura para as cerâmicas de LKNNT Rota 1-24h e LKNNT Rota

2-24h. As duas cerâmicas apresentaram as anomalias relacionadas com as transições de fase observadas anteriormente.

Para a cerâmica de LKNNT Rota 1-24h (figura 42 a)) foi observada a primeira transição de fase aproximadamente em 130 °C, na qual ocorre a transição da fração da fase ortorrômbica para tetragonal (T_{O-T}), e o início da anomalia observada nos perfis de difração por Luz Síncrotron. Por outro lado, o pico de permissividade real máxima foi estimado na temperatura de 330 °C onde acontece a transição de fase tetragonal para a cúbica (T_{T-C}). Estes resultados estão em concordância com as temperaturas de transição observadas nos perfis de DRX com temperatura do LNLS. As curvas de permissividade imaginária desta mesma cerâmica apresentaram uma dispersão com a frequência entre 200 e 300 °C, coincidindo com a mesma região onde foi observado o pico anômalo nos perfis de DRX com Luz síncrotron.

Figura 42 – Medidas de permissividade dielétrica em função da temperatura para diferentes frequências das cerâmicas de a) LKNNT Rota 1-24 e b) LKNNT Rota 2-24h.



Fonte: Autoria própria.

Estas duas anomalias também foram identificadas na caracterização dielétrica realizada na cerâmica de LKNNT Rota 2-24h apresentada na figura 42 b), indicando a T_{O-T} em 80 °C e a T_{T-C} em 330 °C. Porém, na curva de permissividade dielétrica real da cerâmica de LKNNT Rota 1-24h foi observada uma outra anomalia, um ombro na temperatura de 450 °C, a qual foi associada com uma possível formação de microestrutura do tipo *core-shell* no material.

Cabe ressaltar que, para todas as curvas de permissividade dielétrica onde foram observados os picos relacionados com a microestrutura do tipo *core-shell*, a temperatura da transição de fase T_{O-T} apresenta um incremento, devido possivelmente a uma pequena variação composicional que pode ser a causa da formação de *core shell* no material [47,83].

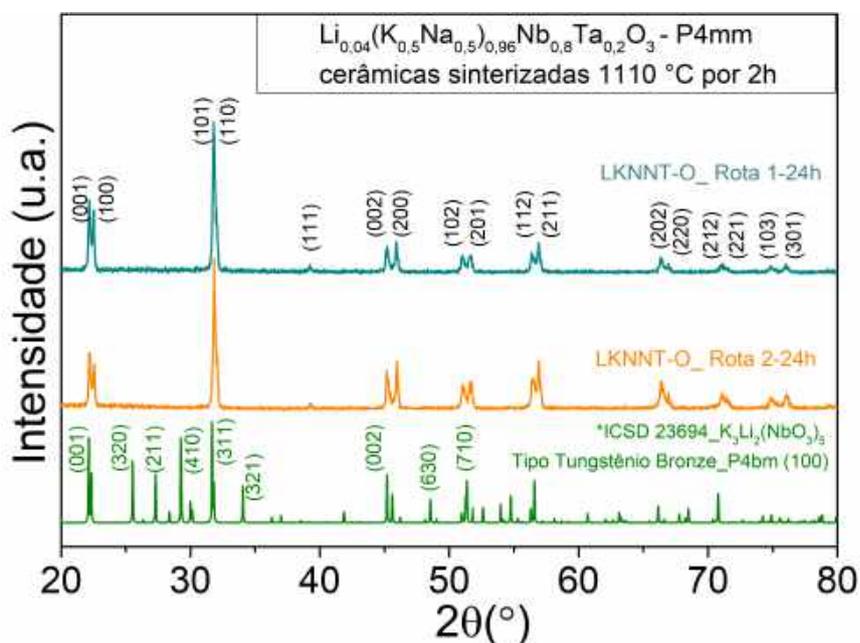
Finalmente, os resultados obtidos nas diversas caracterizações das cerâmicas de LKNNT Rota 2-24h indicaram que as propriedades elétricas não foram prejudicadas pela presença da fase secundária, o que permitiu concluir que a proporção desta fase é muito baixa no material. Deste modo, o processo mecânico na síntese do material que envolve tanto o tempo de moagem como o tipo de peças utilizadas, influenciam diretamente as propriedades finais da cerâmica podendo até evitar a formação de *core-shell* no material [83,99]. Estes resultados demonstraram que as cerâmicas de LKNNT sinterizadas com as rotas de longo tempo, com 24 h de mistura e moagem com peças pequenas, apresentaram melhores propriedades como maior densidade relativa e resposta dielétrica, quando comparadas com as cerâmicas sinterizadas a partir das rotas com 12 h de mistura e 2 h de moagem. Esta maior densificação foi refletida em transições de fase com menor dispersão (menos difusa) e maior permissividade dielétrica máxima.

4.2.4 Cerâmicas de LKNNT-O

Com o intuito de estudar a influência da fase inicial de Nb_2O_5 na formação de fases secundárias no LKNNT foram sintetizadas cerâmicas de LKNNT com o óxido de nióbio de fase ortorrômbica (Nb_2O_5-T) preparado mediante síntese química (vide Apêndice A). Este estudo foi realizado com as mesmas condições de calcinação (800 °C por 5 h) e sinterização (1110 °C por 2 h) que as cerâmicas apresentadas anteriormente, nomeadas como LKNNT-O Rota 1-24h e LKNNT-O Rota 2-24h.

Na figura 43 são apresentados os perfis de DRX das cerâmicas de LKNNT-O. Nos perfis destas duas cerâmicas foram identificados os picos pertencentes à estrutura do tipo perovskita com simetria tetragonal predominante, e não foram observadas reflexões que indiquem a presença de fase secundária em nenhum dos casos. De acordo com os resultados da literatura, a utilização de óxido de nióbio ortorrômbico melhorou a difusão no material, inibindo a formação de fases secundárias [43,45].

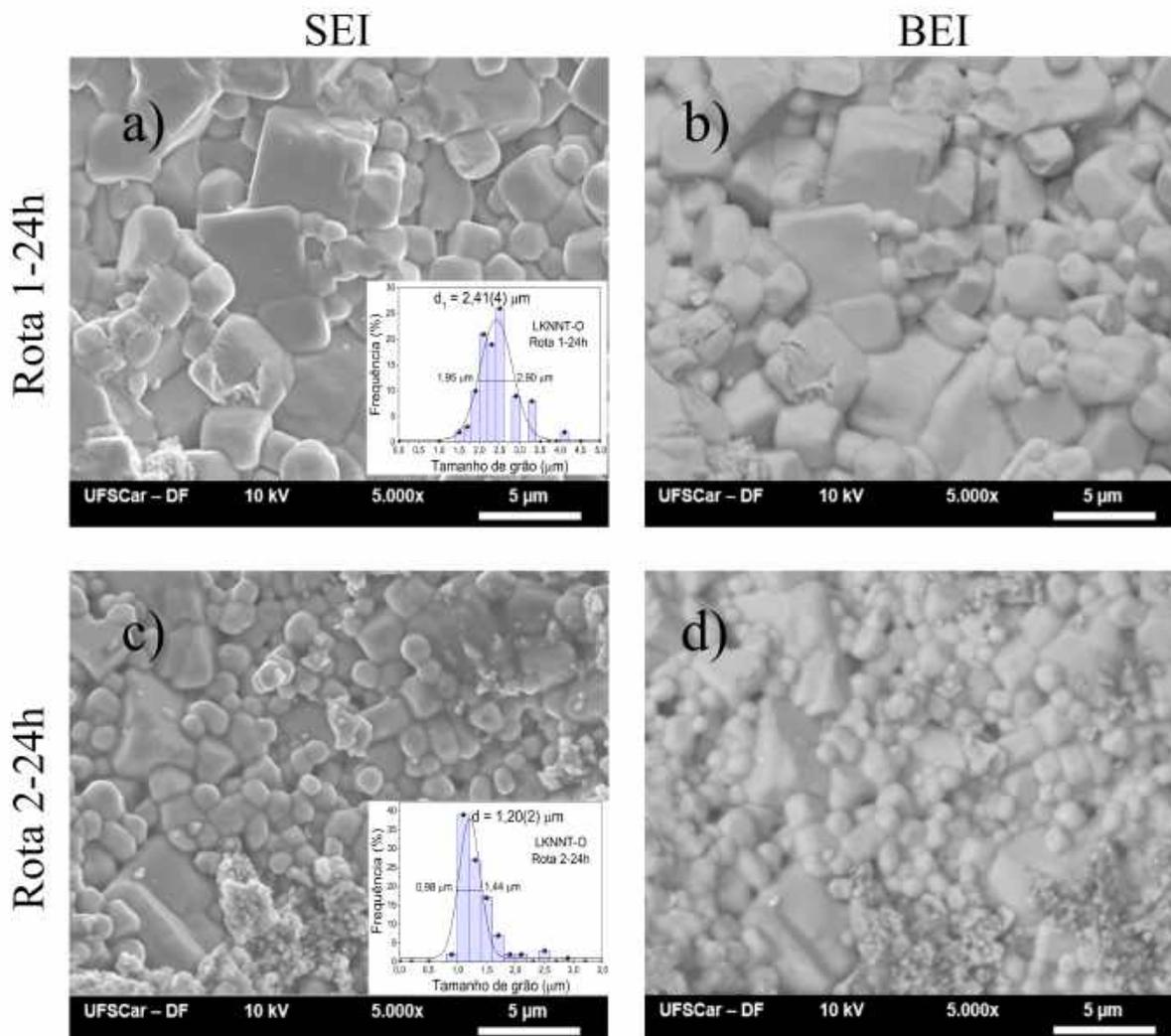
Figura 43 – Perfis de DRX das cerâmicas de LKNNT processadas com óxido de nióbio ortorrômbico. A ficha cristalográfica da ICSD N° 23694 da fase secundária de $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ também é apresentada.



Fonte: Autoria própria.

Na figura 44 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV das cerâmicas de LKNNT-O Rota 1-24h e LKNNT-O Rota 2-24h. Em ambas as micrografias observa-se uma microestrutura livre de poros, o que coincide com os resultados de densidade relativa de 97,5 % para ambas as cerâmicas. Por outro lado, a cerâmica de LKNNT-O Rota 2-24h apresentou um tamanho de grão médio de 1,20 μm , que é a metade do valor observado no caso da cerâmica de LKNNT-O Rota 1-24h, que em média foi de 2,40 μm . Contudo, ambas as cerâmicas apresentaram grãos maiores que os observados no caso das cerâmicas obtidas a partir dos pós processados com Nb_2O_5 comercial das rotas com síntese de 24 h, o qual foi em média de 1,00 μm . As micrografias obtidas nos modos BEI observados na figura 44 b) e d) não mostraram nenhum contraste de cores que indique a presença de fase secundária nas cerâmicas, o que está em concordância com os resultados observados na caracterização de DRX.

Figura 44 – Micrografias obtidas por MEV das cerâmicas de LKNNT-O Rota 1-24h e LKNNT-O Rota 2-24h. Nos *insets*, é apresentada a distribuição de tamanho de grãos para cada uma das cerâmicas.



Fonte: Autoria própria.

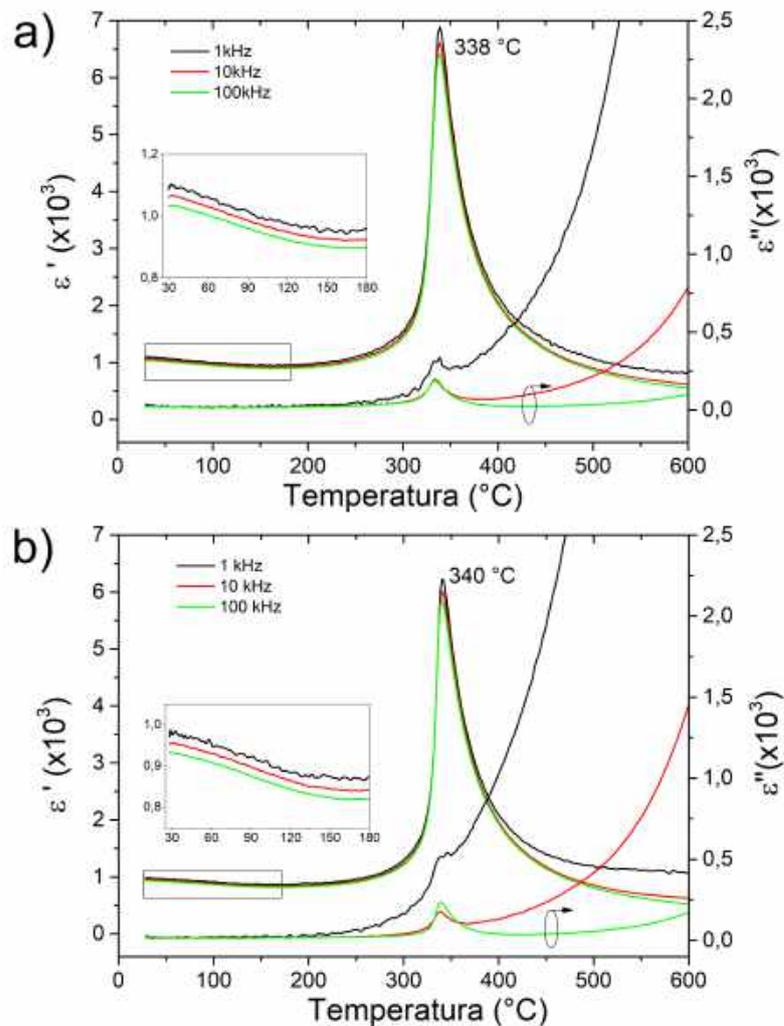
Nas amostras de LKNNT processadas com óxido de nióbio ortorrômbico também foram realizadas medidas dielétricas e mecânicas. A figura 45 apresenta as curvas de permissividade dielétrica em função da temperatura para diferentes frequências das cerâmicas de a) LKNNT-O Rota 1-24h e b) LKNNT-O Rota 2-24h. Nas medidas de permissividade real para ambas as cerâmicas pode ser observado um único pico de máxima permissividade entorno de 340 °C, o qual foi associado à transição de fase tetragonal para cúbica. No entanto, a anomalia associada com a transição de fase ortorrômbica para tetragonal, a qual foi observada em todas as caracterizações anteriores entre 80 °C e 130 °C, foi deslocada para baixas temperaturas, o que indicou uma influência direta na proporção entre as fases ortorrômbica e tetragonal do LKNNT, permitindo obter uma composição localizada no

CFM na temperatura ambiente.

Por outro lado, não foi observado em nenhuma das composições em estudo as anomalias em 450 °C na curva de permissividade elétrica e em 250 °C na permissividade imaginária, as quais foram observadas nas cerâmicas de LKNNT Rota 1-2h, Rota 2-2h e Rota 1-24h que apresentaram microestrutura do tipo *core-shell*.

Este resultado destaca a importância do uso do óxido de nióbio ortorrômbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-T}$) na obtenção de uma cerâmica de LKNNT com ótimas propriedades dielétricas, alta estabilidade térmica, sem problemas de perda dielétrica por dispersão com a frequência, densa e sem fase secundária.

Figura 45 – Curvas de permissividade dielétrica em função da temperatura para diferentes frequências das cerâmicas de: a) LKNNT-O Rota 1-24h e b) LKNNT-O Rota 2-24h.

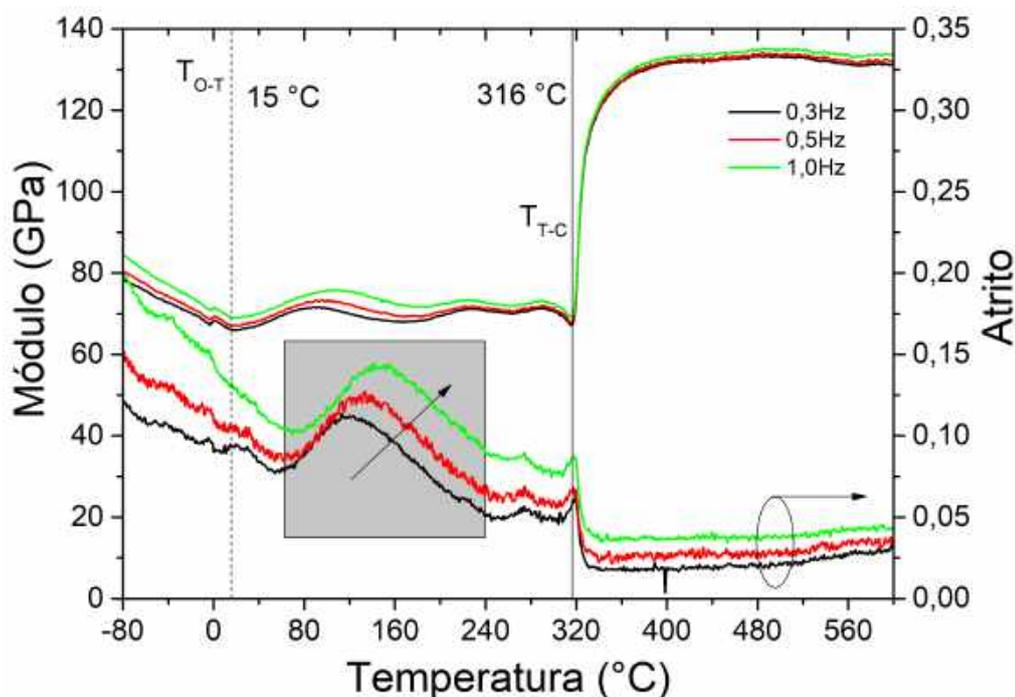


Fonte: Autoria própria.

Por outro lado, com o intuito de estudar a transição de fase T_{O-T} que não foi

observada nas medidas dielétricas, e observar a resposta mecânica das cerâmicas de LKNNT-O foram realizadas medidas mecânicas em temperaturas abaixo de 0 °C utilizando-se nitrogênio líquido. Na figura 46 são apresentadas as medidas do módulo elástico e atrito interno entre -80 °C e 600 °C para a cerâmica de LKNNT-O Rota 2-24h. Devido às semelhanças apresentadas nas caracterizações (micro)estruturais e dielétricas entre as cerâmicas de LKNNT-O Rota 1-24h e LKNNT-O Rota 2-24h foi escolhida esta última cerâmica para realizar as medidas mecânicas em baixas temperaturas.

Figura 46 – Módulo elástico e atrito interno em função da temperatura para diferentes frequências da cerâmica de LKNNT-O Rota 2-24h (aquecimento).



Fonte: Autoria própria.

Deste modo, nas medidas mecânicas para esta cerâmica, foram consideradas três principais anomalias. A primeira foi observada em baixas temperaturas onde o módulo apresentou um mínimo que não é claramente acompanhado por um pico no atrito interno, o qual é oculto devido possivelmente ao caráter disperso com a frequência em baixas temperaturas. Esta anomalia foi identificada como a transição de fase ortorrômbica para tetragonal na temperatura de 15 °C. Depois, com o aumento da temperatura, o módulo apresentou um incremento monótono, o qual continua até depois da temperatura ambiente, o que indica uma coexistência de fases na temperatura ambiente como observado nas medidas de DRX. Este comportamento do módulo muda depois de 80 °C onde apresenta uma dispersão com a frequência, a qual indica a segunda anomalia observada. Nesta temperatura, um aumento intenso do atrito também exibe uma dispersão maior, no entanto esta anomalia já tinha sido observada para as amostras de LKNNT-Li e foi

associada a uma relaxação mecânica que apresenta o material, que neste caso foi entre 80 °C e 240 °C, faixa indicada pelo quadro cinza na figura 46.

Embora esse fenômeno tenha sido relacionado com mobilidade de paredes de domínios ferroelétricos nas anteriores composições, a falta da anomalia nas medidas dielétricas da figura 45 indicam que o fenômeno é gerado principalmente por processos de relaxação anelásticos termicamente ativados no material como foi observado nas medidas mecânicas no BNT [100]. Finalmente, a última anomalia foi identificada por um mínimo acentuado no módulo elástico e um máximo agudo no atrito interno na temperatura de 316 °C, a qual foi associada a uma transição de fase estrutural entre as fases tetragonal e cúbica.

Cabe destacar que todas as cerâmicas obtidas por sinterização convencional neste trabalho, que não apresentaram inhomogeneidade composicional (*core-shell*), tiveram a temperatura de transição de fase ortorrômbica-tetragonal deslocada para baixas temperaturas, o que indica que essas composições efetivamente conseguiram ser sintetizadas para estar localizadas no CFM do LKNNT. De fato, a adição de Li e Ta no KNN tem o objetivo de estabilizar a fase tetragonal à temperatura ambiente e portanto, permitir a existência do CFM no LKNNT. No entanto, a presença de uma inhomogeneidade composicional, típicas nestes materiais, favorecem a coexistência das fases ortorrômbica e tetragonal até temperaturas próximas dos 100 °C [2, 43, 52, 83].

Resumindo os resultados observados nesta seção, das cerâmicas sinterizadas pelo método convencional, observou-se que para o KNN foram identificadas duas transições de fase, bem definidas, em 207 °C e 424 °C, as quais são relacionadas à transição da simetria ortorrômbica para tetragonal e da tetragonal para cúbica, respectivamente [1]. A temperatura dessas transições de fase é deslocada para baixas temperaturas pela adição de Li e Ta no KNN, o que induz a coexistência de fases entre a fase ortorrômbica e a tetragonal, formando um contorno de fase morfotrópico (CFM) à temperatura ambiente. Por outro lado, a qualidade e propriedades finais das cerâmicas são influenciadas diretamente pela rota e tempos utilizados para a obtenção dos pós calcinados.

A partir de estudos de moagem foi possível observar que quando usado como precursor o óxido de nióbio comercial, que apresenta uma mistura entre as fases ortorrômbica e monoclinica, os pós calcinados e processados para tempos de mistura de 12 h e moagem por 2 h têm-se obtido cerâmicas com baixa densidade, com problemas de segregação e volatilização parcial dos elementos alcalinos, o que foi associado à formação de fase secundária. Estas cerâmicas de LKNNT Rota 1-2h e Rota 2-2h também apresentaram como consequência da inhomogeneidade composicional, um aumento na porosidade, transição de fase difusa e baixa permissividade dielétrica. Todo esse cenário foi melhorado ao usar uma quantidade adicional de Li (2% em peso) durante o processo de mistura dos reagentes. Deste modo foi possível estabelecer uma relação entre a volatilização parcial

de Li e a degradação da qualidade da cerâmica. Por outro lado, estes mesmos problemas foram solucionados mediante o aumento no tempo de processamento do pó calcinado de LKNNT, para um tempo de mistura e moagem de 24 h em cada processo, sendo que foram obtidos os melhores resultados para a cerâmica de LKNNT Rota 2-24h proveniente de pós moídos com peças pequenas. Finalmente, as cerâmicas sinterizadas a partir dos pós processados usando o precursor de Nb_2O_5 com fase ortorrômbica mostraram-se de altíssima qualidade: não apresentando fase secundária, mostrando alta densidade e baixa ou nenhuma inomogeneidade composicional. Deste modo foi possível encontrar vários caminhos para otimizar a qualidade do pó, e portanto as propriedades finais da cerâmica.

Cabe ressaltar, que a anomalia presente em torno de 250 °C relacionada inicialmente com mobilidade de paredes de domínios ferroelétricos, precisa de mais estudos para relacionar de forma efetiva sua origem. Isto é devido à pouca ou nenhuma intensidade observada nas curvas dielétricas e a alta intensidade nas medidas mecânicas das composições de LKNNT-O, o qual indica que esse processo é principalmente gerado por uma relaxação mecânica termicamente ativada e não diretamente por processos de mobilidade de domínios ferroelétricos, como daria para concluir com os resultados das outras composições em estudo.

4.3 Sinterização *Flash* sob campo elétrico DC versus AC

Neste trabalho, além da sinterização convencional foi usada a sinterização assistida por campo elétrico (*Flash sintering*) na obtenção de cerâmicas baseadas em KNN. Estes experimentos foram realizados principalmente usando os pós calcinados que apresentaram maior problema de segregação e inomogeneidade composicional (LKNNT Rota 1-2h), para observar a evolução da fase secundária e sua possível eliminação durante o processo de sinterização, similar aos resultados reportados na literatura de processos de síntese assistidos por campo elétrico ou *flash synthesis* [59, 101, 102]. Tudo isso, em vista que esta técnica oferece a possibilidade de diminuir consideravelmente a temperatura e o tempo de sinterização do material. Por outro lado, cabe destacar que esta técnica não tem sido explorada para a sinterização de cerâmicas de LKNNT, o que torna este trabalho inédito no estudo dos fenômenos que ocorram durante a sinterização deste material.

Os experimentos foram realizados com pó calcinado compactado em formato de pastilha (*pellet*) com um diâmetro de 4,2(3) mm e espessura de 1,5(3) mm. Nesta seção, são discutidos os resultados do estudo da dinâmica de sinterização e dos possíveis mecanismos envolvidos no processamento destas cerâmicas, usando tanto um campo elétrico constante (DC) quanto um alternado (AC), para comparar os efeitos nas propriedades finais do material. Em todos os casos, o procedimento consistiu na variação da temperatura numa taxa constante de aquecimento de 7 °C/min, sem variação do campo elétrico aplicado

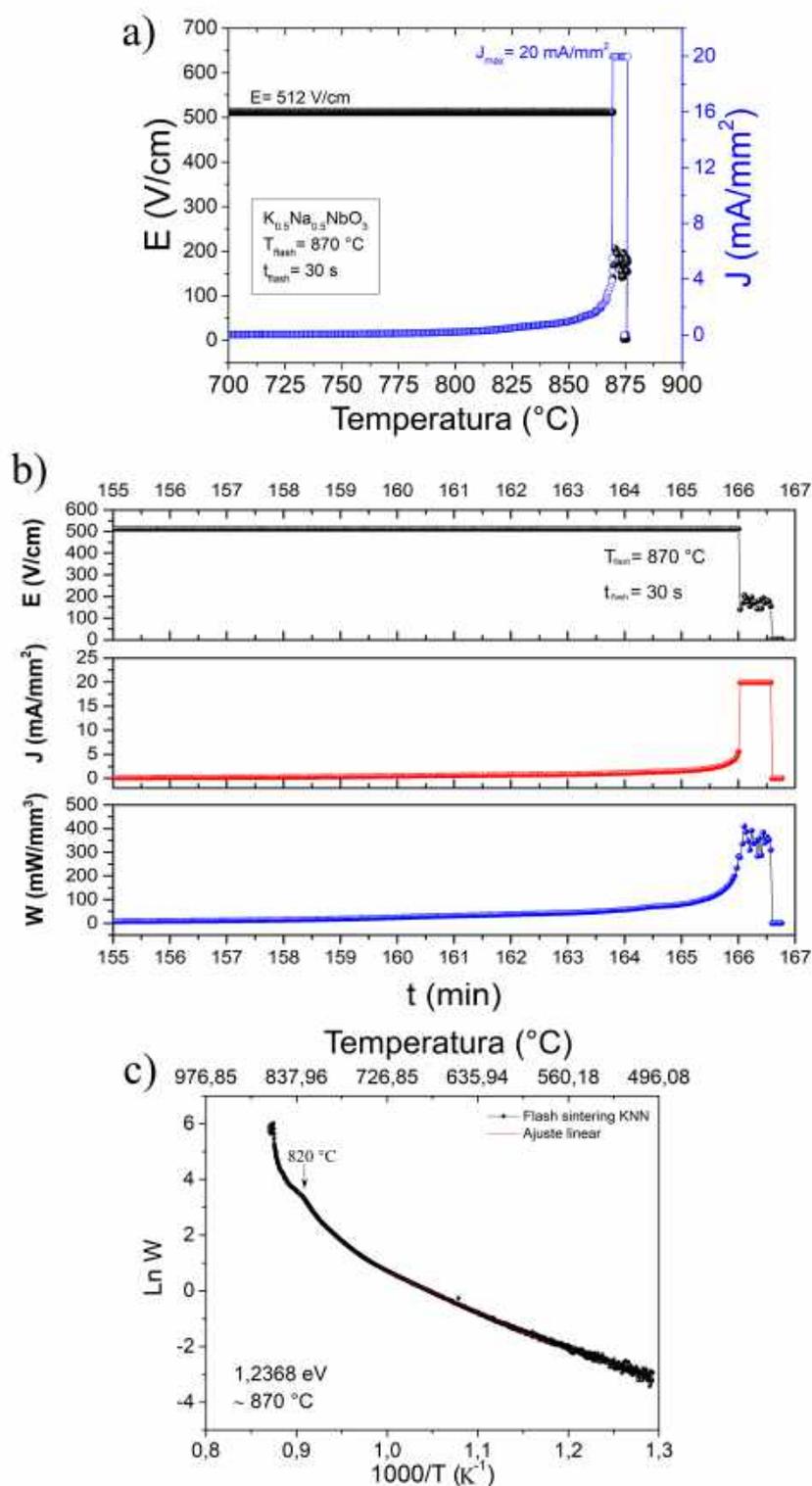
(método dinâmico).

4.3.1 Cerâmicas de KNN sinterizadas pela técnica de *Flash Sintering*

Para conseguir a sinterização por *flash sintering* se fez necessário estudar diferentes condições de campo elétrico aplicado (E) e de densidade de corrente máxima (J_{max}), que permitiram o evento *flash* acontecer de forma adequada. O primeiro material a ser sinterizado foi o pó calcinado com composição $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (abreviado como KNN), obtido pela Rota 1-24h. Para o processamento desse material foram usadas inicialmente as condições de campo elétrico de $E=512$ V/cm e a densidade de corrente máxima $J_{max}=20$ mA/mm² reportadas por Gulcan e colaboradores [32].

O processo começou com o aquecimento da amostra no forno a uma taxa constante de 7 °C/min, o campo elétrico foi aplicado a partir da temperatura de 500 °C. A figura 47 mostra o comportamento das grandezas monitoradas durante o processamento do KNN por *flash sintering*.

Figura 47 – Grandezas monitoradas durante o processamento do KNN por *flash sintering*. a) Campo elétrico aplicado (E) e densidade de corrente (J) em função da temperatura. b) Dependência com o tempo de E, J e da densidade de potência (W). c) Dependência do Ln W com o inverso da temperatura 1000/T.



Fonte: Autoria própria.

Na figura 47 a) observa-se que o processo é desenvolvido em um campo elétrico constante de 512 V/cm (fonte configurada no modo de controlador de tensão), enquanto o material é aquecido. Inicialmente, no estágio I ou de incubação, a densidade de corrente mostrou um comportamento clássico, ou seja, não muda significativamente com o aumento da temperatura. No entanto, acima de 800 °C começa a aumentar progressivamente saindo do regime clássico.

Na sequência, para temperaturas ao redor de 865 °C, ocorre um incremento súbito na densidade de corrente (a partir de um valor aproximado de 10% do limite J_{max}) como observado na figura 47 a), que demarca o início do evento *flash* (estágio II) onde o material apresenta um incremento não linear da sua condutividade elétrica σ [64]. Após este aumento, a fonte muda de modo controlador de tensão para o modo controlador de corrente, de forma a manter agora J_{max} constante. Nesse estágio, também é observada uma queda abrupta do E, passando de 512 V/cm para 200 V/cm, como pode ser observado na figura 47 b). Estas condições são mantidas durante um tempo de 30 s em temperatura constante, onde o material entra em um estado estacionário, terminando de densificar (estágio III). Após este tempo as grandezas são zeradas.

A temperatura do forno no evento *flash* (T_{flash}) onde é atingida a corrente máxima foi de 870 °C, a qual é 200 °C menor que a temperatura usada para o processo de sinterização convencional. Este resultado indica que efetivamente a sinterização assistida por campo elétrico permite obter uma grande redução de temperatura de sinterização do material, como inicialmente era esperado.

Por outro lado, como a densidade de potência dissipada é proporcional à densidade de corrente ($W \propto J$), foi observado na temperatura do evento *flash* um rápido crescimento em W relacionado a um incremento na condutividade da amostra no estágio II como observado na figura 47 b). Quando o limite da densidade de corrente é atingido (J_{max}), o pico de W apresenta uma queda causada pela diminuição na tensão aplicada no material. Este fenômeno é seguido por uma dispersão em W durante o estágio III, tornando-se com um comportamento quase-estático até finalizar o tempo de exposição (t_{flash}) de 30 s.

Devido a que W apresenta um comportamento tipo Arrhenius, pode ser explorado o $\ln W$ em função de $1000/T$ (vide figura 47 c)) antes do evento *flash* acontecer. Deste modo, mediante uma aproximação linear foi calculada uma energia de ativação (E_a) de 1,23 eV na região de baixas temperaturas, a qual é compatível com a energia de ativação de mobilidade de vacâncias de oxigênio no material (valor comumente atribuído à difusão de oxigênio de vacância em vacância em óxidos com estrutura perovskita, como o $BaTiO_3$) [77, 103], podendo ser este um dos possíveis fenômenos que incrementam a condutividade elétrica no estágio anterior ao evento *flash*. Posteriormente, a curva de $\ln W$ cresce de forma não linear, cujo incremento é interrompido em 820 °C por um ombro que desaparece progressivamente com o aumento súbito que demarca o evento *flash*.

Após o experimento de *flash sintering*, a amostra de KNN apresentou fusão nos eletrodos, evidenciando que a temperatura do forno e do porta-amostra são diferentes da temperatura que experimenta a amostra durante o evento *flash*. Raj e colaboradores [21] reportaram que a diferença entre a temperatura observada no termopar do forno e do pirômetro no material era quase o dobro [21]. Este fato apontou a que parte da comunidade científica associe o processo de sinterização por *flash sintering* principalmente ao efeito Joule. No entanto, pelo fato da amostra apresentar subitamente um aumento na condução elétrica sendo esta isolante, como no caso do KNN, faz pensar que não envolve somente o efeito Joule, mas também outros processos que favorecem a densificação do material [72].

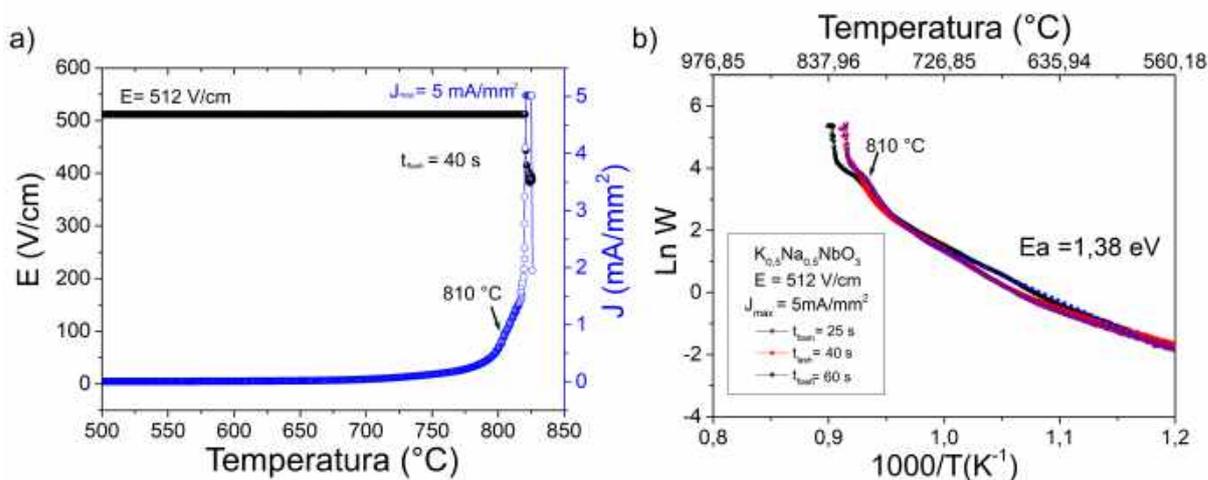
Deste modo, neste primeiro experimento, o parâmetro da densidade de corrente máxima de 20 mA/mm^2 não foi adequado para o processo de sinterização, levando a uma alta densidade de potência dissipada de 400 mW/mm^3 que resultou na fusão da amostra.

Por outro lado, a condição de campo elétrico foi propícia para o evento *flash* acontecer, usando uma amostra de KNN com formato de cilindro (*pellet*). Note-se que a temperatura onde acontece o evento *flash* de $870 \text{ }^\circ\text{C}$, onde o material começa a densificar, é muito menor, quase $200 \text{ }^\circ\text{C}$ a menos, que a temperatura de sinterização convencional do KNN, o que evidencia a eficiência desta técnica na redução da temperatura de sinterização deste material. No entanto para Gulcan e coautores [32], esta condição de J_{max} (20 mA/mm^2) foi adequada para a densificação do KNN, os quais usaram uma amostra com formato de osso de cachorro ou *dog-bone* no processamento.

Em vários casos reportados na literatura têm se encontrado que as condições experimentais utilizadas no processo de *flash sintering* para amostras com formato de osso de cachorro não são reprodutíveis para amostras com formato de cilindro ou *pellets*, sendo necessária a procura experimental de novas condições [35]. Este foi o caso do BaTiO_3 , 8YSZ e TiO_2 , os quais não densificaram quando compactados em formato de cilindro.

Com o objetivo de estimar uma zona segura, isto é, onde o material não sofresse danos físicos ou fusão pela corrente excessiva, foram realizados vários testes para um mesmo campo elétrico de 512 V/cm , procurando uma densidade de corrente adequada. Na figura 48 são apresentadas as grandezas físicas de E, J e W monitoradas durante o processo de sinterização do KNN para as condições de $E= 512 \text{ V/cm}$ e J_{max} de 5 mA/mm^2 . Nestas condições, o evento *flash* aconteceu em torno de $820 \text{ }^\circ\text{C}$, sem apresentar fusão no material. Comparando com o teste realizado com a densidade de corrente máxima de 20 mA/mm^2 , o comportamento de E e J durante o evento *flash* foi similar, porém a amostra não apresentou fusão no final do processo, e atingiu uma densidade relativa de 70,4%.

Figura 48 – Grandezas monitoradas durante o evento *flash* para o KNN. a) Campo elétrico aplicado (E), densidade de corrente (J) em função da temperatura. b) Dependência do $\ln W$ com o inverso da temperatura $1000/T$ para diferentes testes.

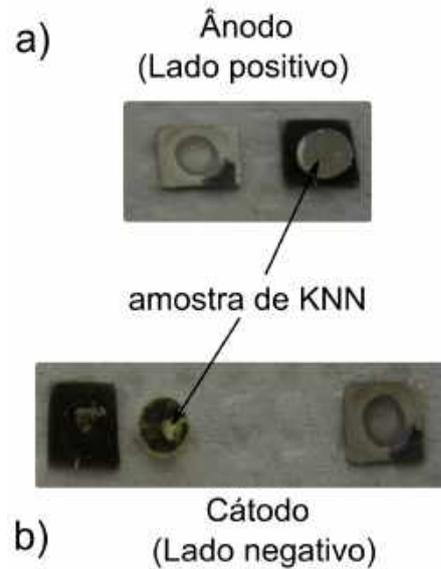


Fonte: Autoria própria.

Sob estas mesmas condições foram realizados outros testes variando o tempo t_{flash} , que é o tempo em que a corrente máxima é mantida constante no estágio III, entre os valores de 25 s, 40 s e 60 s. Na figura 48 b) pode ser observado o comportamento do $\ln W$ com a temperatura para esses tempos. A tendência observada na potência dissipada em todos os casos foi igual àquela descrita anteriormente para 20 mA/mm² com um valor próximo de 1,38 eV. Porém, não houve uma mudança significativa na densificação com a variação do tempo, a qual manteve-se entre 70 e 74 % para todas as amostras de KNN.

Em procura de melhorar a densificação nas amostras de KNN foi considerado aumentar o tempo de exposição, mantendo as condições de E e J_{max} . No entanto, a impossibilidade de aumentar este tempo (t_{flash}), após o evento *flash*, veio pelo fato do processo de sinterização ser interrompido subitamente após os 60 s por perda de contato elétrico. Uma imagem das faces da amostra e eletrodos usados durante o processo de sinterização é observada na figura 49. Ao caracterizar as amostras após os ensaios de *flash sintering*, foi observado que no lado em que estava a amostra em contato com o eletrodo negativo, esta apresentava um escurecimento acentuado, enquanto do outro lado ficava mais claro e intato o eletrodo de platina.

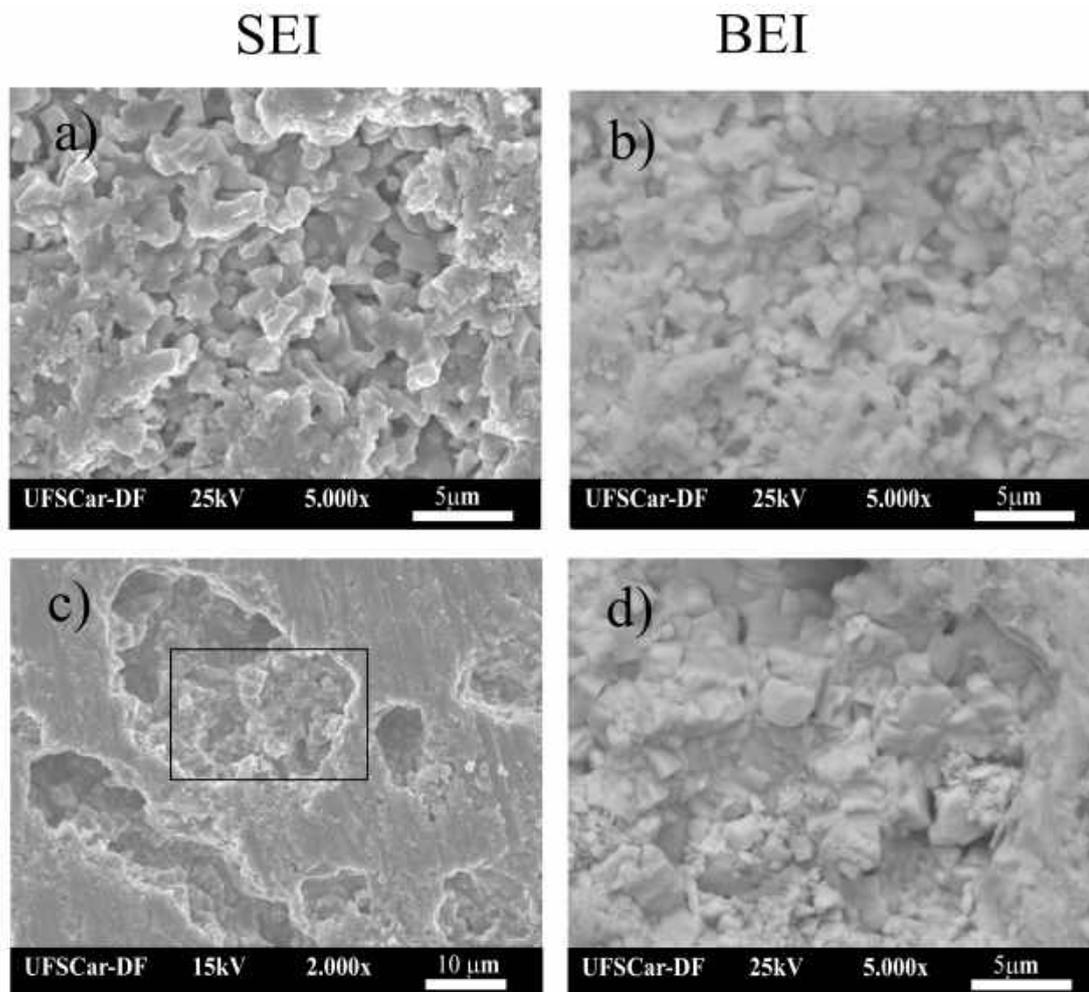
Figura 49 – Imagem da amostra de KNN processada por *flash sintering* DC com $E=512$ V/cm e $J_{max}=5$ mA/mm² para um tempo $t_{flash}=40$ s utilizando placas de aço com platina depositada. No item a) placa e face da amostra em contato com o eletrodo positivo (ânodo) e b) placa e face da amostra em contato com o eletrodo negativo (cátodo).



Fonte: Autoria própria.

Um estudo mais detalhado foi realizado mediante microscopia eletrônica de varredura (MEV) do lado da amostra em contacto com o eletrodo negativo da cela. Na figura 50 são observadas as micrografias realizadas por MEV de uma amostra de KNN sinterizada por *flash sintering* para um campo $E=512$ V/cm e $J_{max}=5$ mA/mm² com $t_{flash}=40$ s. Nas micrografias MEV desta amostra foi observado no seu centro uma aparência porosa e pouco densa, porém sem nenhuma fase secundária aparente nos grãos (figura 50 a). Nessa mesma face, uma outra região foi explorada correspondente a manchas na superfície, que ficaram ainda após o polimento da amostra, a qual é apresentada na micrografia do item c). Estas manchas foram identificadas como buracos na amostra que ao amplificar uma região no interior destas, indicado com o quadrado preto apresentado no item d), pode ser observada a presença de fase líquida, o que indica que a perda de contato elétrico nesta face da amostra foi causada pela fusão do material na placa de aço do eletrodo externo.

Figura 50 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de KNN processada por *flash sintering* usando os parâmetros de $E= 512 \text{ V/cm}$, $J_{max}= 5 \text{ mA/mm}^2$ e $t_{flash}= 40 \text{ s}$. Face da amostra do eletrodo negativo sendo, a) e b) parte central da amostra, c) e d) mancha escurecida observada próxima à borda. O quadrado em c) indica o zoom apresentado em d).

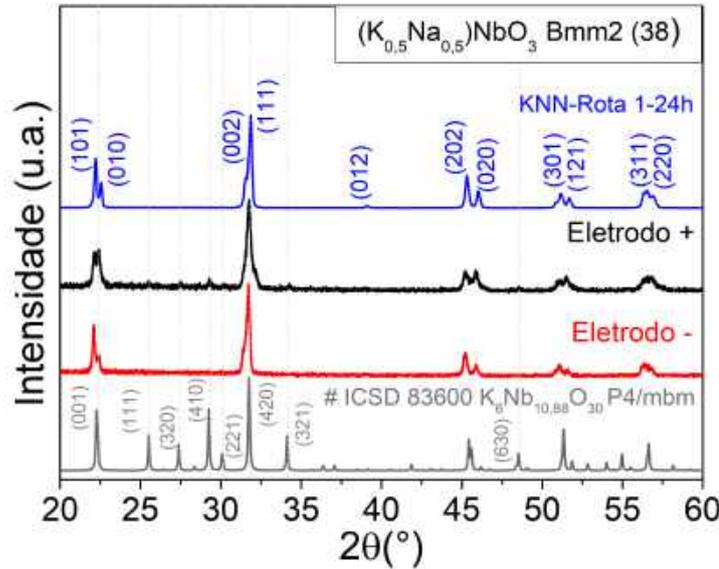


Fonte: Autoria própria.

Conseqüentemente, na procura de uma explicação a este fenômeno foram realizados análises de difração de raios X (DRX) em cada face da amostra, as quais foram diferenciadas como eletrodo positivo e negativo. Na figura 51 são apresentados os perfis de DRX para cada face da amostra de KNN processada por *flash sintering*. Estes perfis de DRX foram comparados com os de uma amostra de KNN sinterizada convencionalmente a $1110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h. Para a amostra processada por *flash sintering* foi identificada, em ambas as faces, a estrutura do tipo perovskita com simetria ortorrômbica, esperada para o KNN. No entanto, a face da amostra em contato com o eletrodo positivo apresentou uma fase secundária que não foi observada em nenhuma das amostras de KNN processadas por sinterização convencional. Esta fase secundária que foi identificada como $\text{K}_6\text{Nb}_{10,88}\text{O}_{30}$, e indexada com a ficha cristalográfica da ICSD N° 83600, tem sido observada em cerâmicas de KNN

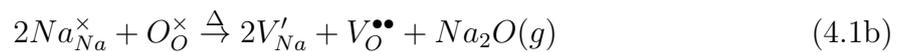
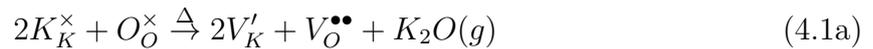
que apresentam volatilização parcial dos elementos alcalinos [11, 12]. Por outro lado, a face da amostra em contato com o eletrodo negativo não apresentou nenhum indício de fase secundária, como observado nas micrografias MEV no modo BEI.

Figura 51 – Perfis de DRX de cada uma das fases da amostra de KNN processadas por *flash sintering* DC com $E=512$ V/cm, $J_{max}=5$ mA/mm² e $t_{flash}=40$ s. Foi adicionado também os perfis da cerâmica de KNN e da ficha cristalográfica ICSD N° 83600 da fase secundária $K_6Nb_{10,88}O_{30}$.



Fonte: Autoria própria.

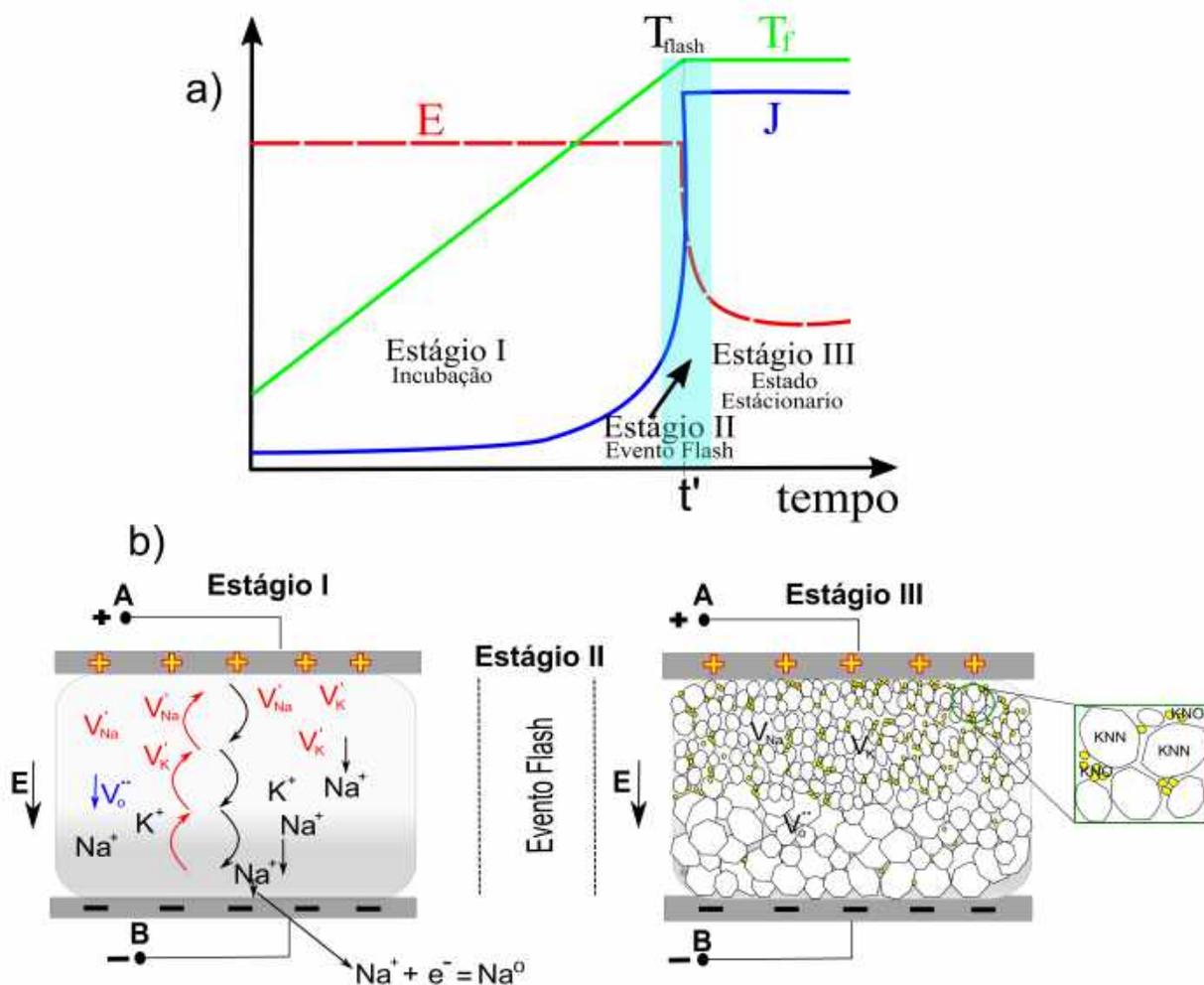
Deste modo, as caracterizações estruturais e microestruturais evidenciaram um outro processo acontecendo durante a sinterização de *flash sintering* nas amostras de KNN, que possivelmente está ligado com a não densificação destas amostras. A existência desta nova fase secundária, observada nos perfis de DRX, sugere um processo volatilização parcial durante a sinterização, cuja possível sequência pode ser representada mediante a notação de *Kröger-Vink*, nas equações 4.1a, 4.1b.



A volatilização de potássio e sódio em forma de óxidos é um processo que acontece antes do evento flash, levando em consideração que a temperatura de volatilização do K_2O é de 794 °C e do Na_2O de 830 °C [43]. Estas temperaturas ficam próximas ao pico observado nas curvas de densidade de corrente J em dependência com a temperatura (vide figura 48). Assim, a anomalia observada no pico em torno de 810 °C pode ser associada a um processo de formação da fase secundária a partir da volatilização parcial dos elemento alcalinos

do KNN [80, 102]. Todas estas observações permitiram propor uma possível sequência, que indica a impossibilidade da densificação das amostras. Na figura 52 é apresentado um esquema das possíveis etapas que acontecem em cada estágio da sinterização *flash* para uma amostra de KNN.

Figura 52 – Imagem ilustrativa dos possíveis processos que ocorrem nas amostras de KNN sinterizadas por *flash sintering* DC, sendo em a) o comportamento das grandezas de campo elétrico (E), densidade de corrente (J) e temperatura do forno (T_f) em função do tempo, e especificação de cada estágio durante o *flash*. b) diagrama do sistema amostra-eletrodos para cada estágio.



Fonte: Autoria própria.

Começando pelo possível processo de volatilização parcial acontecendo no estágio de incubação do material, as vacâncias de oxigênio geradas durante este processo (vide equações 4.1a e 4.1b) podem ser deslocadas pelo campo elétrico na direção do eletrodo negativo, enquanto que as vacâncias dos elementos alcalinos são deslocadas no sentido contrário, em direção ao eletrodo positivo como ilustrado na figura 52 b). Este mecanismo

foi sugerido nas análises do Ln W, nos quais foi possível estimar uma energia de ativação em média de 1,4 eV para o processo que antecede ao evento *flash* durante a sinterização, que foi identificado como movibilidade de vacâncias de oxigênio, as quais estariam envolvidas no processo de difusão no material durante o estágio I. O fato de ter uma sinterização assistida por campo elétrico faz com que a difusão das vacâncias e dos elementos, possivelmente volatilizados parcialmente na amostra, seja de forma direcionada favorecendo a formação da fase secundária no eletrodo positivo e uma reação de redução no eletrodo negativo. A fase secundária identificada de $K_6Nb_{10,88}O_{30}$ é uma fase que não tem Na, o que leva a pensar que a volatilização deste elemento alcalino é maior que a do K. Esta proposta estaria em consonância com o fato de que o Na^+ possui um raio iônico menor que do K^+ e uma taxa de difusão maior que a do potássio [42], como foi comentado na seção de Revisão bibliográfica, características que deixam o sódio com uma possível mobilidade maior na amostra que a do outro elemento alcalino. Assim, o Na^+ pode atingir mais rápido o eletrodo negativo reduzindo-se em sódio metálico (Na^0), o qual pode evaporar facilmente como Na_2O , enquanto o potássio fica no sistema para formar a fase secundária. Conseqüentemente, há uma mudança na microestrutura do material por causa da difusão direcionada, que favorece o crescimento de grão do lado do eletrodo negativo, deixando porosa a face em contato com o eletrodo positivo na amostra como ilustrado na figura 52 b) no esquema do estágio III.

O acúmulo de vacâncias dos elementos alcalinos e a formação da fase secundária no eletrodo positivo acontecem de forma simultânea com a redução do Na^+ , no eletrodo negativo onde o sódio que não é reduzido pode formar óxido facilmente. Este óxido pode crescer como uma camada entre a amostra e o eletrodo de platina, o qual isola o contato elétrico entre a amostra e o circuito, interrompendo assim a condução elétrica, e conseqüentemente suspendendo o processo de sinterização. Esses processos seriam os responsáveis pelo escurecimento tanto do eletrodo de platina, como da amostra no lado negativo observado na figura 49.

O processamento assistido por campo elétrico das amostras de KNN não foi bem sucedido pela forte reação eletroquímica do material no eletrodo negativo (cátodo), como consequência de utilizar um campo elétrico DC que dificulta a densificação do material. Deste modo, continuando com a pesquisa de um método alternativo de sinterização para a obtenção do KNN foi estudado também o *flash sintering* com campo elétrico alternado (AC), o qual ainda não foi reportado na literatura para esse material. A montagem experimental utilizada foi a mesma que para o modo DC, porém a fonte foi configurada para tensão alternada.

Com parâmetros iniciais dos experimentos com campo elétrico AC, foram usadas as condições utilizadas nos ensaios de *flash sintering DC* (512 V/cm e 5 mA/mm²) onde o material não apresentou fusão.

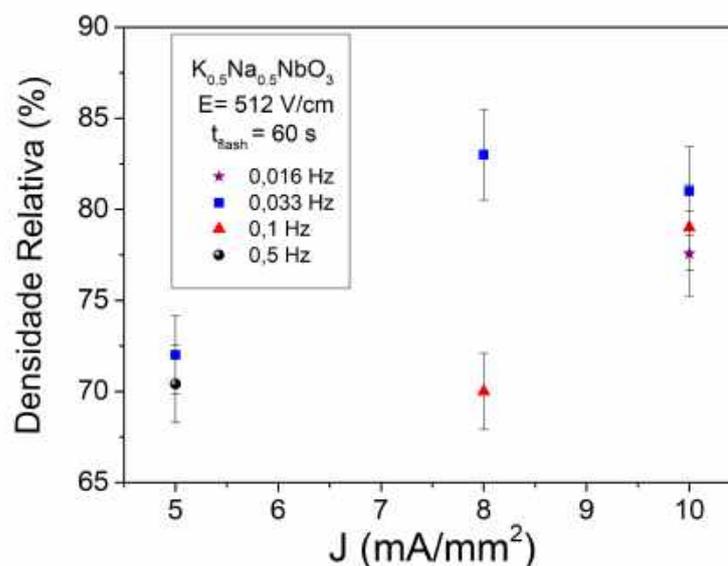
Na tabela 3 são apresentadas as frequências, o número de ciclos e período, que foram considerados como parâmetros fundamentais durante a realização dos experimentos de *flash sintering* no modo AC para as amostras de KNN.

Durante esses experimentos, também foram exploradas densidades de corrente maiores para observar o comportamento do material com o uso de um campo elétrico alternado. Na figura 53 são mostrados os valores de densidade relativa obtidos para diferentes testes de sinterização *flash* em função da densidade de corrente (J) e a frequência do campo AC, conforme explicado na tabela 3, mantendo o tempo t_{flash} constante em 60 s.

Tabela 3 – Frequências estudadas para os experimentos de *flash sintering* com campo alternado (AC) realizados em cerâmicas de KNN para um tempo $t_{flash} = 60$ s. São indicados o número de ciclos (n) e o período (T) para cada frequência.

Frequência (Hz)	n (ciclos)	T (s)
0,016	1	60
0,033	2	30
0,1	6	10
0,5	30	2

Figura 53 – Densidade relativa das cerâmicas de KNN por sinterização *flash* no modo AC em função de densidade de corrente (J) utilizada, e frequência do campo elétrico alternado mantendo um tempo de exposição ao evento *flash* (t_{flash}) de 60 s.



Fonte: Autoria própria.

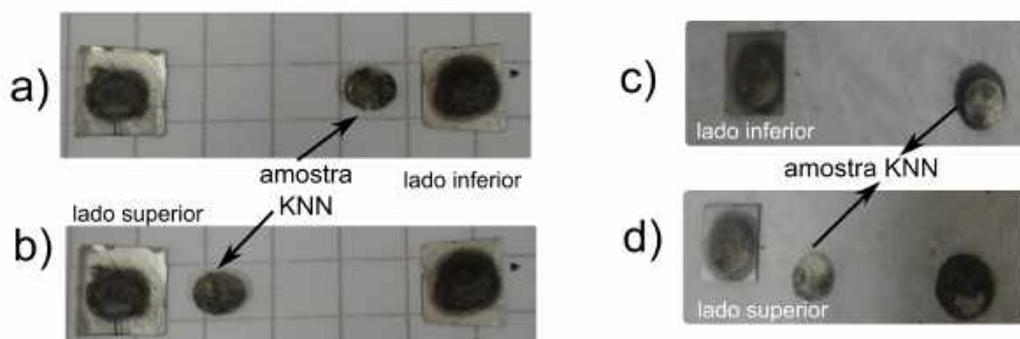
As cerâmicas sinterizadas utilizando-se a condição inicial de 512 V/cm e 5 mA/mm²

apresentaram valores pequenos de densidade relativa entre 70 e 75 % para as frequências estudadas, o que levou a considerar um aumento na densidade de corrente, mantendo o campo E constante. Este incremento foi bem sucedido quando usado o campo elétrico alternado no modo AC, onde para 8 mA/mm^2 a amostra não derreteu e aumentou a densificação para a frequência de 0,033 Hz. Porém, as amostras de KNN apresentaram fusão para correntes maiores em todas as frequências, indicando o limite de corrente máximo que pode suportar o material.

Este comportamento com a frequência pode estar ligado ao número de ciclos que a amostra experimenta em cada teste, pelo fato que o tempo de exposição pode influenciar a reação de alguma das faces das amostras em contato com os eletrodos, repetindo o cenário desfavorável que foi observado nos experimentos de *flash sintering* no modo DC, causando fusão e perda dos eletrodos, e interrompendo o processo de sinterização.

Na figura 54 são apresentadas imagens das faces e dos eletrodos das amostras de KNN após sinterização *flash* no modo AC. Como observado nos experimentos com KNN realizados no modo DC, as amostras sinterizadas por *flash sintering AC* também apresentaram escurecimento nas faces como consequência da reação do material com o eletrodo. Esse escurecimento foi observado tanto em placas de aço revestidas com platina como em placas de platina pura. No entanto, o escurecimento pode ser observado em ambas as faces em virtude do chaveamento do campo elétrico alternado (figura 54).

Figura 54 – Imagens das faces das amostras de KNN processadas por *flash sintering AC* para uma frequência de 0,033 Hz, usando placas de platina no a)-b) e usando placas de aço revestidas com platina depositada no c)-d). Para cada caso é observado a placa e a face da amostra que correspondem a o eletrodo superior e o inferior.



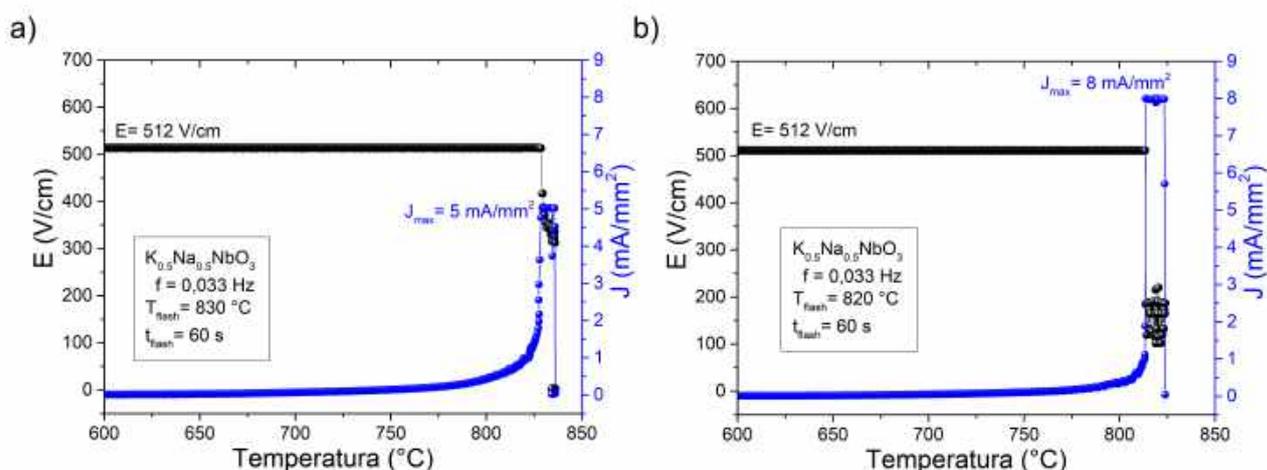
Fonte: Autoria própria.

Assim, as cerâmicas que experimentaram maior exposição nas condições do *flash AC* foram degradadas mais rapidamente por causa da reação com a platina em detrimento da sua densidade. Deste modo, para as frequências de 0,1 e 0,5 Hz as densidades ficaram baixas mesmo que a densidade de corrente tinha sido aumentada. Porém, a frequência

de 0,033 Hz parece equilibrar o tempo de exposição com o número de ciclos ao atingir uma maior densificação em todas as condições de densidade de corrente. No entanto, esta condição também favoreceu a diminuição da velocidade da reação eletroquímica que acontece no material, atingindo uma maior densidade durante o processo.

Na figura 55 são apresentados os resultados da medida do campo elétrico E e da densidade de corrente J em função da temperatura T , para amostras de KNN processadas por *flash sintering AC* a 0,033 Hz, com J_{max} de 5 e 8 mA/mm². Para ambos os resultados, foi observado um comportamento característico de um evento *flash* no campo E e na densidade de corrente J . Em altas temperaturas não foi observada a anomalia em 810 °C, identificada no modo DC (figura 55), para a qual foi adjudicada um possível processo de volatilização parcial no material, que conseqüentemente formava a fase secundária observada nos perfis de DRX. Este resultado indica que a dinâmica do processo de sinterização no modo AC inibe a possível volatilização dos elementos alcalinos no material de forma independente à densidade de corrente utilizada. Para ambas as curvas, a temperatura do evento *flash* foi entorno de 830 °C, a qual é similar à observada no modo DC.

Figura 55 – Comportamento do campo elétrico (E) e da densidade de corrente (J) em função da temperatura para uma amostra de KNN sinterizada por *flash AC* a 0,033 Hz e 512 V/cm. a) $J_{max} = 5$ mA/mm² e b) $J_{max} = 8$ mA/mm².



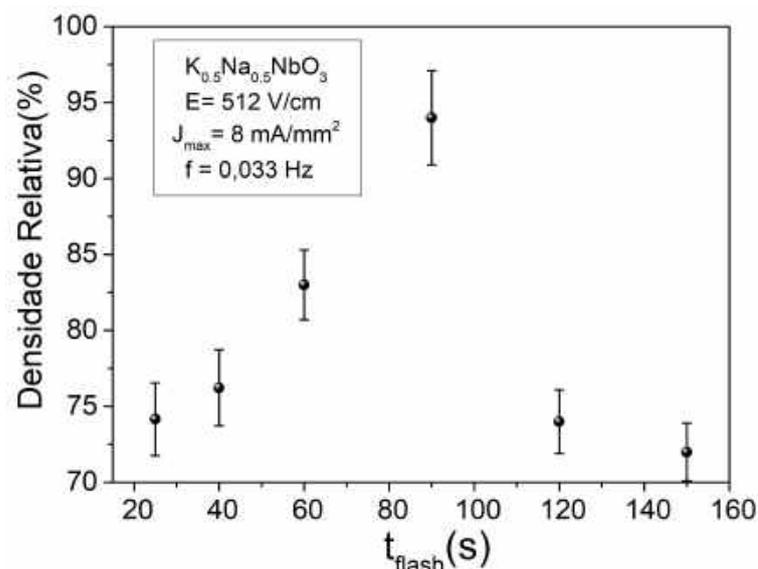
Fonte: Autoria própria.

O fato das amostras ainda apresentarem uma baixa densificação no modo AC, levou-nos a explorar diferentes tempos de exposição t_{flash} mantendo a densidade de corrente de 8 mA/mm², o campo $E = 512$ V/cm e a frequência de 0,033 Hz, os quais foram os parâmetros que apresentaram os melhores resultados no estudo com frequências (densidade relativa de 83%). A figura 56 ilustra a dependência da densidade relativa das amostras de KNN com o tempo de exposição *flash* (t_{flash}) processadas usando os parâmetros de 8 mA/mm², 512 V/cm e 0,033 Hz. Segundo os resultados, pode ser observado um rápido

incremento da densidade relativa com o aumento do tempo t_{flash} , até obter um máximo de 94% na amostra de KNN submetida a t_{flash} de 90 s. Para tempos de maiores é obtida uma rápida queda na densidade, o que pode ser causado pela fusão do material, devido ao maior tempo de exposição às altas temperaturas internas que apresenta durante o experimento.

Este resultado indica que para tempos entre 60 s e 90 s podem ser obtidos valores de densidades superiores às composições sinterizadas pelo método convencional (91%), com pouca ou nenhuma fase secundária durante a densificação do material. Deste modo foram escolhidas as amostras de KNN densificadas com os parâmetros de 60 s e 90 s, 512 V/cm e 0,033 Hz e 8 mA/mm², para serem estudadas pelo MEV e DRX na procura de observar o crescimento do tamanho de grão e se efetivamente não foram observada fases secundárias no material.

Figura 56 – Densidade relativa em função do tempo de exposição (t_{flash}) de cerâmicas de KNN sinterizadas por *flash sintering*, usando um campo elétrico de 512 V/cm, densidade de corrente de 8 mA/mm² e com frequência de 0,033 Hz.

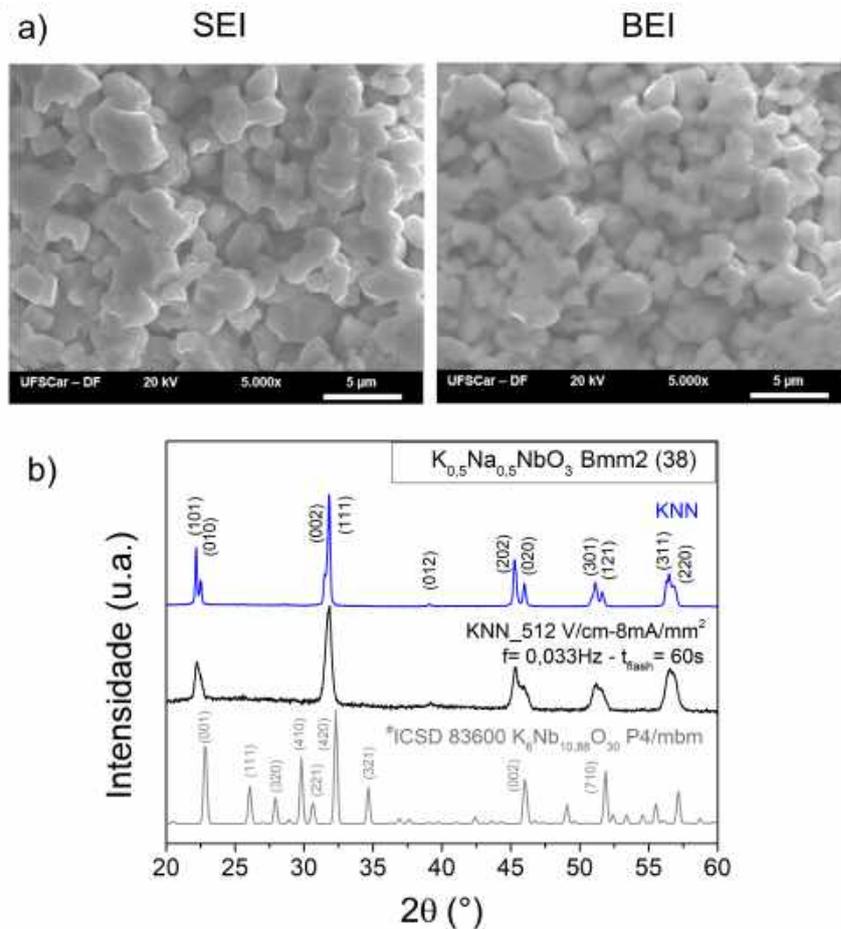


Fonte: Autoria própria.

Nas figuras 57 e 58 são apresentadas as imagens obtidas por MEV e os perfis de DRX das amostras de KNN para um t_{flash} de 60 e 90 s, respectivamente. Nas micrografias destas amostras foi observada uma aparência mais densa, em comparação aos resultados obtidos no modo DC, além que em nenhuma das imagens no modo BEI apresentaram alguma diferença de tonalidade que possa estar relacionada com a presença de fases secundárias. Esta observação está em total concordância com os perfis de DRX de ambas as amostras, que apresentam somente os picos pertencentes à estrutura do tipo perovskita do KNN. Por outro lado, na microestrutura mostrada na figura 57 a) para 60 s, o material apresenta grãos pouco definidos e maior porosidade, que refletem em uma densidade menor

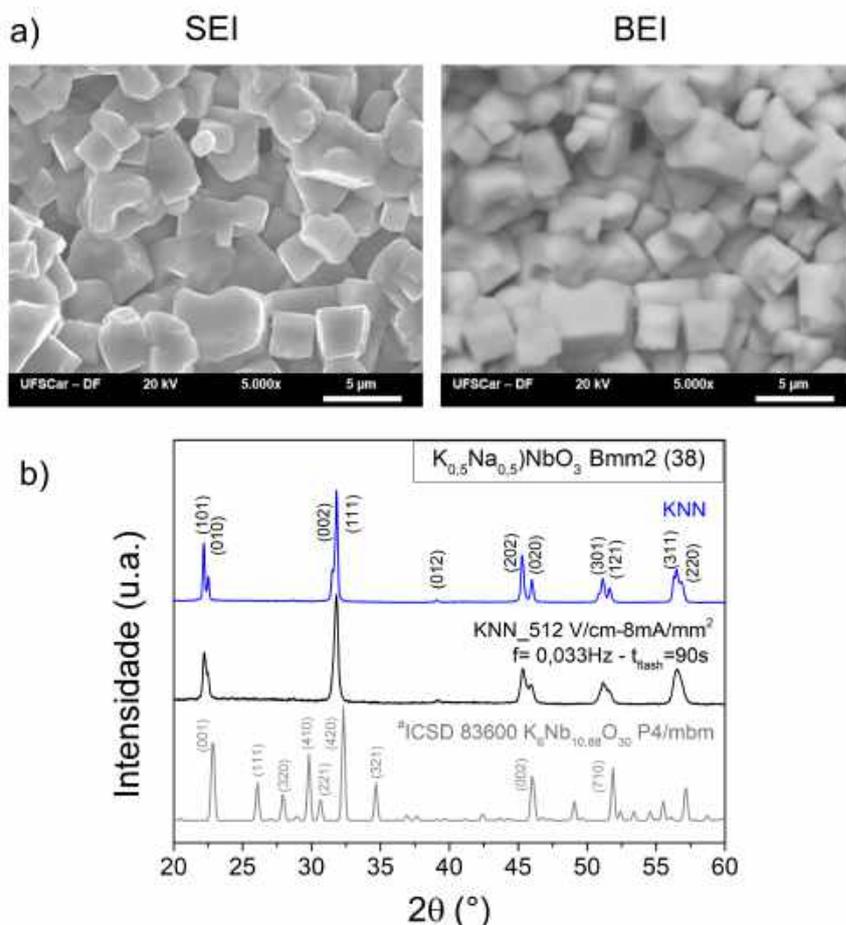
(83%) que da amostra submetida a 90 s no evento *flash* (94%). Para essa cerâmica, vide figura 58 a), foi observado uma microestrutura sem crescimento exagerado de grão, com grãos maiores e bem definidos, pouca porosidade e ausência de fase secundária.

Figura 57 – Amostra de KNN processada por *Flash sintering AC* com parâmetros iniciais de 512 V/cm, 8 mA/mm², frequência de 0,033 Hz e tempo de exposição $t_{flash} = 60$ s. a) Imagens obtidas por MEV no modo SEI e BEI. b) Perfis de DRX de KNN sinterizado convencionalmente e por *flash AC* junto com os perfis da ficha ICSD 83600 do K₆Nb_{10,88}O₃₀ (P4/mbm) adicionados para fins de comparação.



Fonte: Autoria própria.

Figura 58 – Amostra de KNN processada por *Flash sintering* AC com parâmetros iniciais de 512 V/cm, 8 mA/mm², frequência de 0,033 Hz e tempo de exposição $t_{flash} = 90$ s. a) Imagens obtidas por MEV no modo SEI e BEI. b) Perfis de DRX de KNN sinterizado convencionalmente e por *flash AC* junto com os perfis da ficha ICSD N° 83600 do K₆Nb_{10,88}O₃₀ (P4/mbm) adicionados para fins de comparação.



Fonte: Autoria própria.

Esses resultados indicaram que, os mecanismos envolvidos no processo de sinterização por *flash sintering* com campo elétrico alternado podem ser similares aos sugeridos anteriormente no modo DC. Porém, a inversão do campo durante o processo de sinterização, desde o estágio I, permite uma maior difusão dos íons dos elementos alcalinos em ambas as direções, o que evita uma difusão preferencial e o acúmulo das vacâncias destes elementos no eletrodo positivo. No entanto, os possíveis processos de volatilização parcial dos elementos alcalinos também podem acontecer neste modo, o que gera vacâncias de oxigênio e dos elementos alcalinos, que podem ser preenchidas com o aumento do tempo de exposição t_{flash} , evitando que fiquem acumuladas no material durante o processo de sinterização *flash AC* [36, 61].

Os resultados anteriores demonstraram que o processo de sinterização por *flash*

sintering usando um campo elétrico alternado foi mais efetivo na obtenção de cerâmicas de KNN, o qual permitiu uma melhor difusão no material, estabilidade no contato elétrico e densificação maior para uma temperatura 200 °C menor que a usada no método convencional.

4.3.2 Cerâmicas de LKNNT sinterizadas pela técnica de *Flash Sintering*: Algumas observações e perspectivas

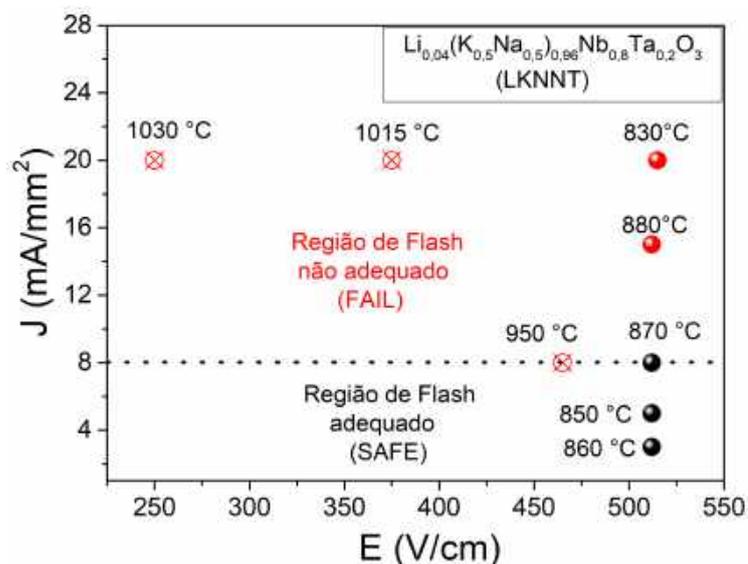
Após os experimentos de *flash sintering* com as cerâmicas de KNN foi realizado um estudo para o material com composição $\text{Li}_{0,04}(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,96}\text{Nb}_{0,8}\text{Ta}_{0,2}\text{O}_3$ (LKNNT). Cabe ressaltar que as pesquisas em sinterização *flash* para o KNN dopado com Li e Ta não têm sido reportadas na literatura, o que demonstra uma parte do carácter inédito deste trabalho.

Nesse sentido, foi realizado inicialmente um estudo completo no modo DC do *flash sintering*, incluindo um mapeamento com diferentes campos e densidades de corrente utilizados na sinterização do LKNNT, no entanto, os experimentos realizados para campos elétricos inferiores a 512 V/cm não apresentaram o evento *flash*. Estes experimentos foram realizados principalmente usando pós calcinados de LKNNT Rota 1-2h, em procura de resolver o problema de segregação e inhomogeneidade composicional, assim como estudar a evolução da fase secundária e sua possível eliminação durante o processo de sinterização. Finalmente, esta mesma composição também foi estudada no modo AC.

Na figura 59 são apresentados os diferentes testes realizados em amostras de LKNNT (Rota 1-2h) de *flash sintering* DC em função do campo elétrico e densidade de corrente. Neste mapeamento foram identificadas duas regiões em relação à ocorrência do evento *flash* de forma adequada durante o experimento [27, 104]. A primeira região, identificada pela cor vermelha chamada de *FAIL*, foi relacionada aos experimentos realizados com densidades de corrente maiores a 8 mA/mm² em 512 V/cm, onde as amostras de LKNNT apresentaram fusão. Nesta mesma região foi observada uma dependência inversa entre o campo elétrico aplicado e a temperatura de ocorrência do evento *flash*, como comumente observado na literatura [20, 63].

Estes resultados indicam, que o uso de campos elétricos menores no experimento aproximam a temperatura do forno, para o qual ocorre o evento *flash*, perto da temperatura de sinterização convencional do material, o qual não é o objetivo do uso desta técnica. Desta maneira, foram realizados os experimentos para densidades de corrente menores a 8 mA/mm² e campos elétricos de 512 V/cm (limite da fonte), onde não foi observada uma fusão da amostra. Estes experimentos formam a segunda região denominada de *SAFE*, onde o evento *flash* ocorre em torno de 850 °C, a qual é uma temperatura 250 °C menor que a observada pelo método convencional para este material.

Figura 59 – Mapeamento da densidade de corrente (J) e o campo elétrico (E) com t_{flash} de 40 s, para o processo de *flash sintering* do LKNNT Rota 1-2h indicando as condições onde o evento *flash* aconteceu de forma descontrolada (FAIL) e onde ocorre de forma adequada (SAFE). A temperatura do evento *flash* (T_{flash}) foi adicionada.

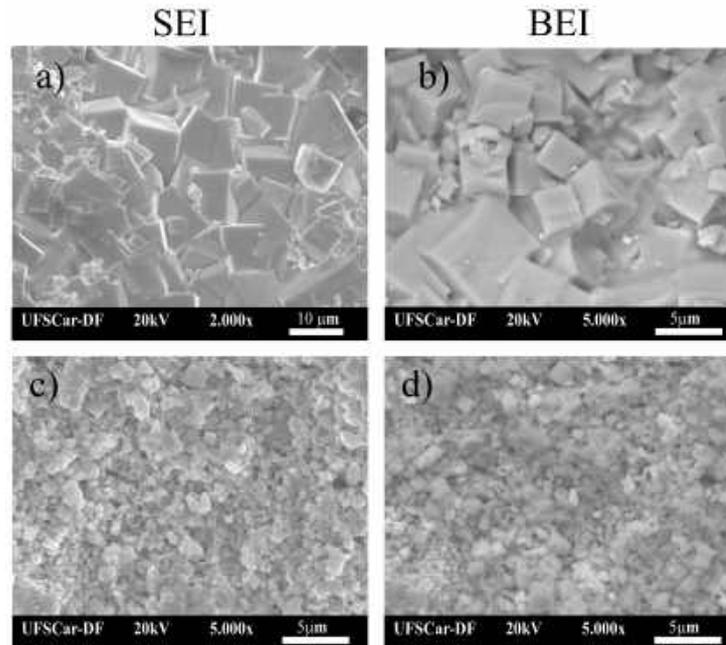


Fonte: Autoria própria.

O uso de uma densidade de corrente muito alta, como no caso de 20 mA/mm², deixou na amostra de LKNNT um buraco no eletrodo positivo similar a um túnel. Esse resultado pode ser observado nas micrografias obtidas por MEV apresentadas na figura 60 de uma amostra de LKNNT localizada na região *FAIL* para 20 mA/mm².

Estas condições de sinterização provocou um incremento exagerado no tamanho de grão em média de 7,5 μm (figura 60 a)) e a presença de partículas com outra tonalidade, no modo BEI, que podem pertencer a uma outra fase presente no material. Nas imagens realizadas fora do buraco (figura 60 c)) podem ser observados grãos com tamanho muito menor (0,6 μm) em comparação com os grãos no buraco, sem formatos definidos e regiões de fusão no material. Este fenômeno já foi observado por M'Peko e colaboradores [27] onde a corrente atravessa a amostra de forma localizada, ocorrendo uma quebra dielétrica não controlada que incrementou subitamente o tamanho de grão, deixando um túnel na amostra, em direção do campo elétrico.

Figura 60 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de LKNNT Rota1-2h processada por *flash sintering* usando $E= 512 \text{ V/cm}$, $J_{max}= 20 \text{ mA/mm}^2$ e $t_{flash}= 40 \text{ s}$. Face do eletrodo positivo sendo, a) e b) dentro do buraco na parte superior da amostra, c) e d) fora do buraco.

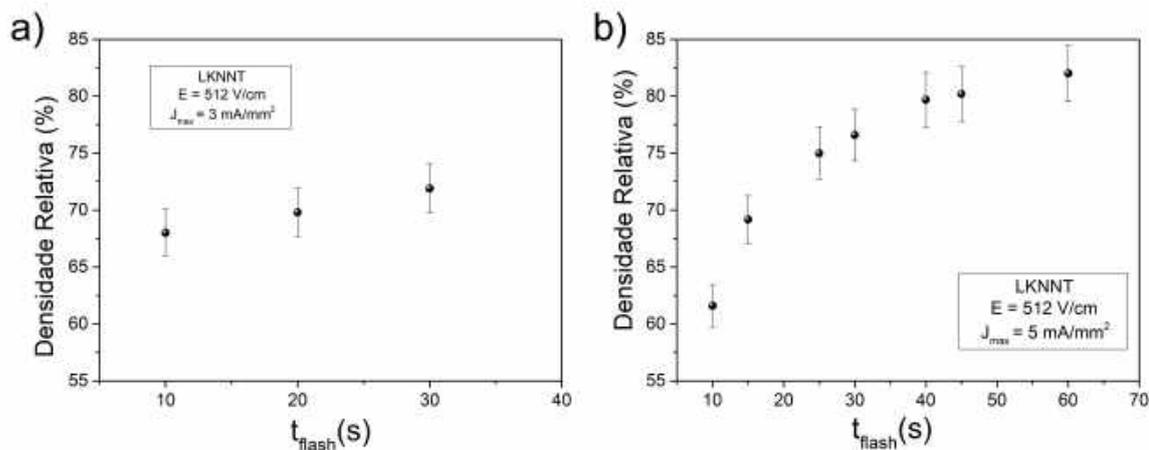


Fonte: Autoria própria.

Com base nos resultados encontrados no mapeamento mostrado na figura 59 foram realizados testes em função do tempo usando só as densidades de corrente máxima (J_{max}) de 3, 5 e 8 mA/mm^2 para um único campo elétrico de 512 V/cm (região SAFE). A figura 61 apresenta a densidade relativa de amostras sinterizadas usando diferentes tempos de exposição ao evento flash (t_{flash}), submetidas a densidades de corrente máxima de 3 e 5 mA/mm^2 . Para ambas as densidades de corrente observa-se um aumento na densidade relativa das amostras proporcional ao tempo de exposição ao evento *flash*. No caso da condição para 3 mA/mm^2 a densificação não ultrapassou os 70%, o que deixa estas amostras ainda na etapa inicial de sinterização.

O maior valor de densidade relativa obtido foi de 83% para a amostra sob as condições de 5 mA/mm^2 e com um t_{flash} de 60 s. Por outro lado, não foi possível aplicar tempos de exposição maiores aos observados na figura 61, em nenhum dos casos, devido à perda de condutividade elétrica entre a amostra e o sistema durante o experimento.

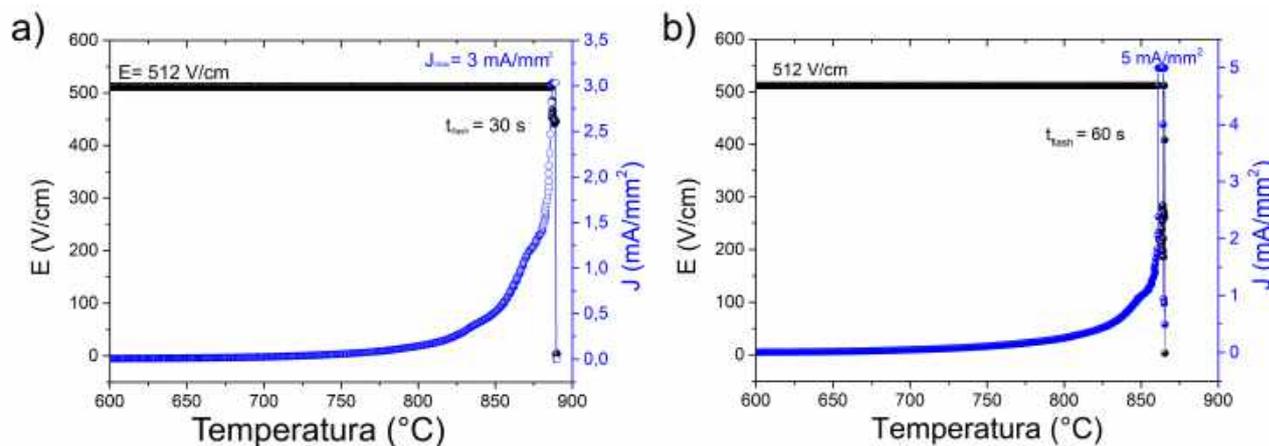
Figura 61 – Densidade relativa de amostras de LKNNT Rota 1-2h processadas por *flash sintering* DC para um campo de 512 V/cm com densidades de corrente máxima: a) 3 mA/mm² e b) 5 mA/mm², e diferentes tempos de exposição do evento flash (t_{flash}).



Fonte: Autoria própria.

O pouco crescimento observado na densidade relativa com o t_{flash} para os experimentos com densidades de corrente de 3 mA/mm² poderia ser uma consequência do comportamento da densidade de corrente com a temperatura do forno durante a sinterização. Na figura 62 é ilustrado o comportamento do campo elétrico E e da densidade de corrente J em função da temperatura do forno para as densidades de corrente de 3 mA/mm² durante 30 s e com 5 mA/mm² durante 60 s. Nas curvas características de E e J pode ser observado um ombro em torno de 850 °C similar ao observado nos testes DC com o KNN, o qual foi associado com o processo de volatilização parcial dos elementos alcalinos e possível formação de fase secundária no material, similar ao repostado na literatura no processo de síntese por *flash sintering* [102, 105, 106]. No entanto, também é identificado um comportamento atípico na curva da densidade de corrente no evento *flash* para o teste com $J_{max} = 3$ mA/mm², a qual não apresentou um aumento súbito com a temperatura. Devido a esse fato e à baixa densificação atingida de 70%, o valor de $J_{max} = 3$ mA/mm² foi considerado como uma densidade de corrente muito baixa para a realização do processo de sinterização.

Figura 62 – Densidade de corrente e campo elétrico em função da temperatura do forno durante o processo de sinterização por *flash sintering* DC das amostras de LKNNT Rota 1-2h processadas com $E = 512 \text{ V/cm}$: a) $J_{max} = 3 \text{ mA/mm}^2$ com $t_{flash} = 30 \text{ s}$ e b) $J_{max} = 5 \text{ mA/mm}^2$ com $t_{flash} = 60 \text{ s}$.



Fonte: Autoria própria.

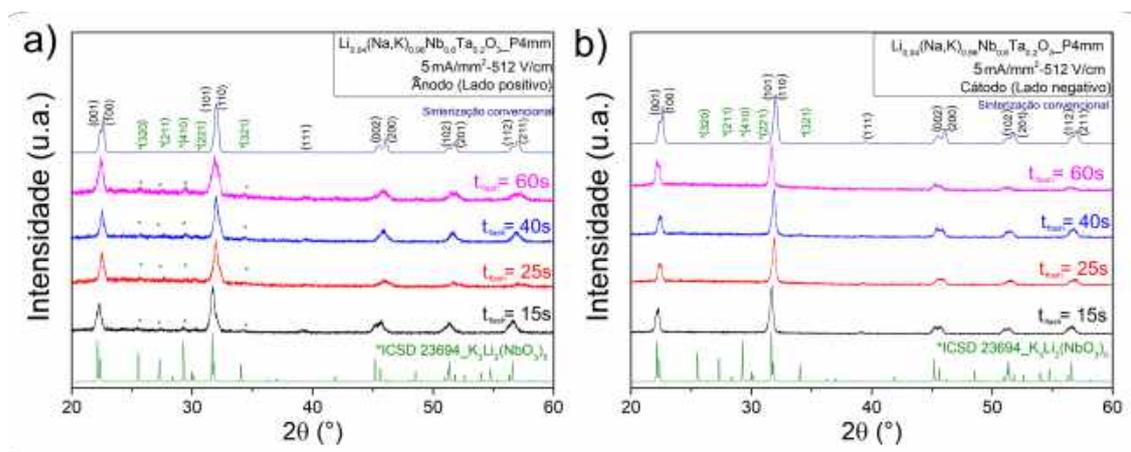
Por outro lado, para as curvas de E , J em função da temperatura da figura 62 b) com densidade de corrente máxima 5 mA/mm^2 , o evento *flash* ocorre em T_{flash} de 850 °C , similar ao observado no *flash sintering* do KNN com um tempo de exposição de 60 s . Esta amostra atingiu o melhor valor de densidade relativa entre todos os testes com diferentes tempos (83%).

De forma similar aos processos de *flash sintering* descritos anteriormente, o eletrodo negativo apresentou um escurecimento para ambas as densidades de corrente enquanto o eletrodo positivo ficou intato. Em vista disso, por apresentar a maior densidade relativa entre os testes estudados, foram realizadas medidas de DRX de cada face das amostras para os diferentes tempos na condição de 5 mA/mm^2 . Na figura 63 são apresentados os perfis de DRX para amostras de LKNNT processadas por sinterização *flash* com $J_{max} = 5 \text{ mA/mm}^2$.

Como foi observado nas amostras sinterizadas do KNN no modo DC, observa-se que as faces das amostras em contato com o eletrodo positivo (ânodo) apresentam fase secundária, que por sua vez, é imperceptível nas faces em contato como o eletrodo negativo (cátodo) para todos os tempos. Este mesmo cenário foi observado para o $(\text{BiNa}_{0,88}\text{K}_{0,08}\text{Li}_{0,04})_{0,5}\text{Ti}_{0,995}\text{Mn}_{0,015}\text{O}_3$ (BNKLT88-1,5Mn) processado por *flash sintering* DC [80], onde ocorre a presença de uma fase secundária por causa da variação estequiométrica na amostra durante a sinterização, como consequência de uma difusão direcionada no material. No caso do LKNNT e do BNKLT88-1,5Mn, os dois contêm elementos alcalinos como o K, o Na e o Li, os quais podem apresentar uma difusão direcionada por causa do campo elétrico DC aplicado, o qual durante um tempo prolongado pode comprometer a

estrutura tipo perovskita do material [80].

Figura 63 – Perfis de DRX de amostras de LKNNT Rota 1-2 h processadas por *flash sintering* DC com: $E= 512 \text{ V/cm}$ e $J_{max}= 5 \text{ mA/mm}^2$ para diferentes tempos. a) Face da amostra em contato com o eletrodo positivo (ânodo) e b) face da amostra em contato com o eletrodo negativo (cátodo). Foi adicionado para comparação os perfis de DRX da amostra sinterizada convencionalmente e da ficha da ICSD N° 23694 da fase secundária $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.



Fonte: Autoria própria.

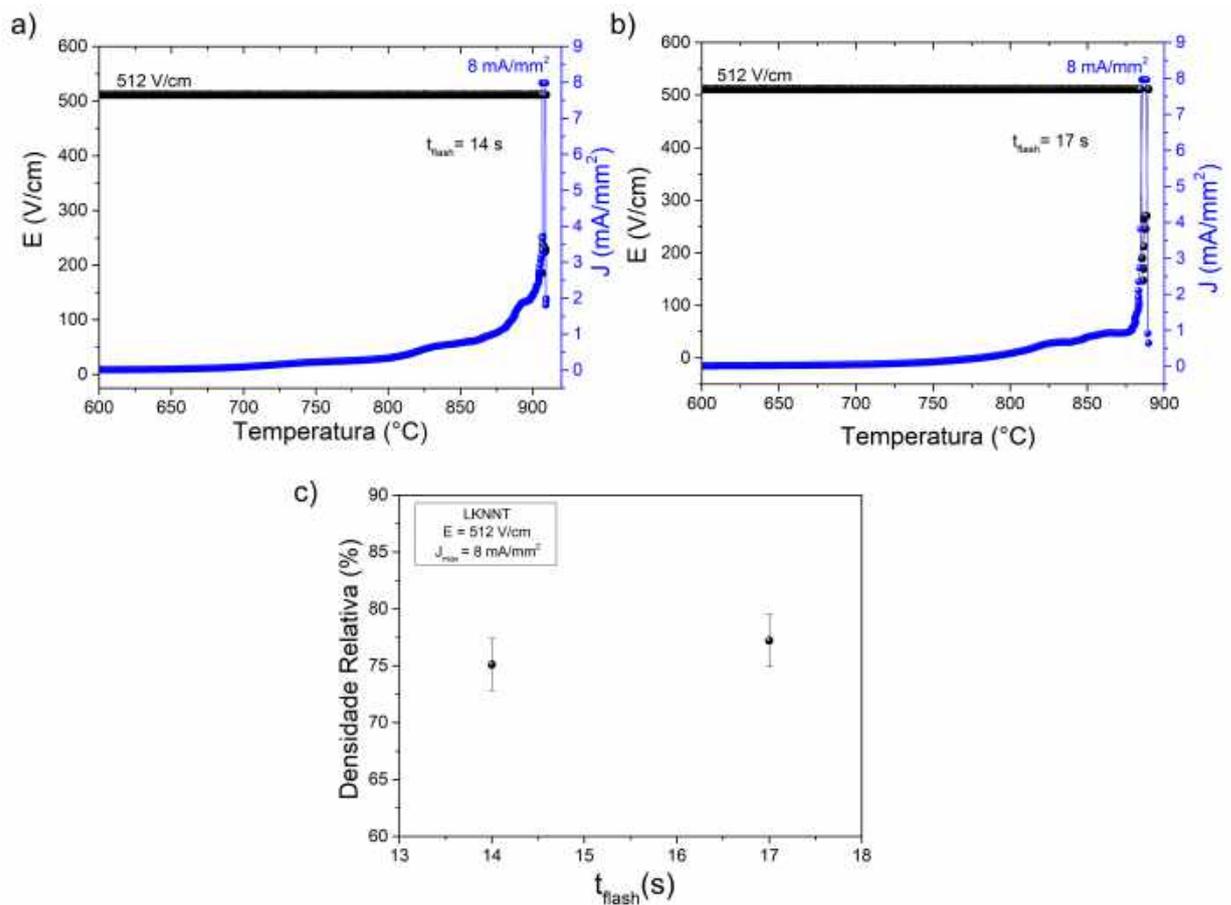
A possível fase secundária identificada nos perfis de DRX para as amostras de LKNNT sinterizadas por *flash sintering* no modo DC foi relacionada com a estrutura do $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KLN), a qual também foi observada nas amostras de LKNNT sinterizadas convencionalmente. De forma similar que a fase secundária observada no KNN, esta fase é deficiente em Na o que leva a pensar, que a volatilização deste elemento alcalino é maior que a do K, e o processo de redução do Na^+ no eletrodo negativo também está acontecendo neste caso.

Uma outra densidade de corrente máxima de 8 mA/mm^2 foi estudada nas amostras de LKNNT sinterizadas por *flash sintering* como foi observado no mapeamento da figura 59, no limite entre as duas regiões. Na figura 64 são apresentadas as curvas de campo elétrico E e densidade de corrente J para uma amostra de LKNNT sinterizada com $J_{max}= 8 \text{ mA/mm}^2$, assim como a densidade relativa atingida para cada amostra em diferentes tempos t_{flash} . A sinterização *flash* realizada nesta condição apresentou um comportamento similar aos descritos anteriormente incluindo a anomalia em torno de $850 \text{ }^\circ\text{C}$. Em ambas as amostras o evento *flash* foi observado em altas temperaturas $880 \text{ }^\circ\text{C}$ devido possivelmente a um maior efeito do processo que antecede ao evento *flash*.

Este forte efeito da possível reação entre o material e os eletrodos impossibilitou usar tempos de exposição t_{flash} superiores a 17 s, devido a que o experimento era finalizado subitamente por perda de contato elétrico após este tempo. Cabe lembrar, que esta condição

de J_{max} é uma condição limite entre a região *SAFE* e *FAIL*, observada no mapeamento inicial para a qual a amostra começa a apresentar fusão parcial, o que justifica o pouco aumento observado na densidade relativa do material com o incremento do tempo, a qual fica entorno de 75% como ilustrado na figura 64 c).

Figura 64 – *Flash sintering* DC de amostras de LKNNT Rota1-2h a) grandezas estudadas durante o evento *flash* com condições $E = 512$ V/cm e $J_{max} = 8$ mA/mm². b) Densidade relativa das amostras de LKNNT processadas nestas condições para diferentes tempos (t_{flash}).



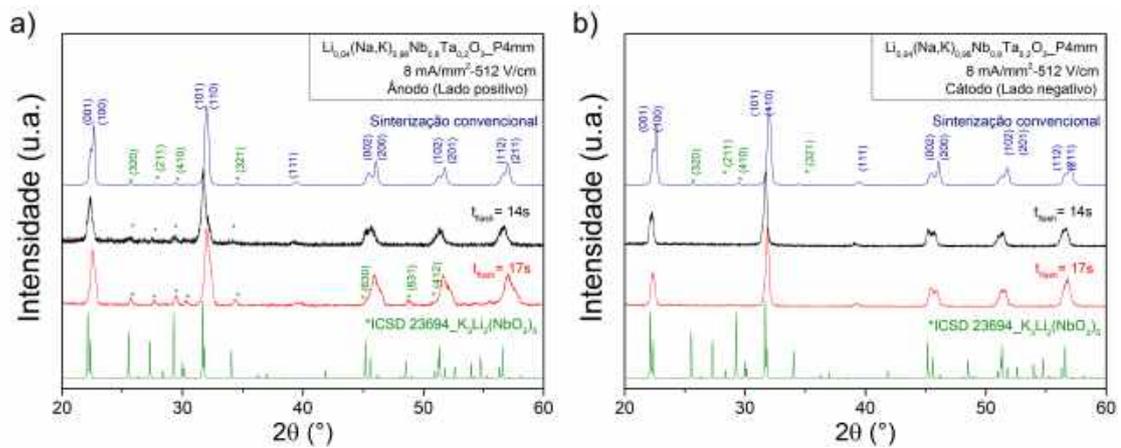
Fonte: Autoria própria.

Ao observar o aspecto das amostras após sinterização, foi verificado que a face em contato com o eletrodo negativo (cátodo) apresentou o mesmo escurecimento identificado nas cerâmicas anteriores e no KNN sinterizadas por *flash sintering*. A figura 65 mostra os perfis de DRX para as faces das amostras de LKNNT processadas por sinterização *flash* com $J_{max} = 8$ mA/mm². Os perfis de DRX destas amostras apresentaram, do mesmo modo que para $J_{max} = 5$ mA/mm², uma fase secundária de KLN só no lado do ânodo, sendo maior para as amostras com t_{flash} de 17 s.

Os resultados obtidos por DRX indicam que a fase secundária presente em todos

os testes realizados é independente do tempo de exposição, o qual sugere que a difusão de defeitos durante o processo de *flash sintering* sob campo elétrico DC afeta drasticamente a homogeneidade composicional deste material, que favorece o crescimento da fase secundária preferentemente na face em contato com o eletrodo positivo.

Figura 65 – Perfis de DRX de amostras de LKNNT Rota 1-2h processadas por *flash sintering* DC com condições $E= 512 \text{ V/cm}$ e $J= 8 \text{ mA/mm}^2$ para diferentes tempos. a) Face da amostra em contato com o eletrodo positivo (ânodo) e b) face da amostra em contato com o eletrodo negativo (cátodo). O perfil pertencente à cerâmica sinterizada convencionalmente e a ficha da ICSD 23694 da fase secundária $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ também são apresentados.



Fonte: Autoria própria.

Estes resultados obtidos para o KNN e o LKNNT sinterizados por *flash sintering* DC, usando diferentes condições de processamento, têm apresentado características similares como: baixa densidade relativa; escurecimento e perda da condutividade elétrica no eletrodo negativo, que impossibilita longos períodos de exposição no estado estacionário do *flash sintering* (estágio III) e crescimento de fase secundária na face em contato com o eletrodo positivo.

Desta forma, os mecanismos propostos para o KNN por sinterização *flash* no modo DC foram considerados para estudar os processos observados na sinterização do LKNNT. Neste caso para o LKNNT, similar ao ilustrado na figura 52 b) no estágio I perto do evento *flash*, os íons de carga positiva de Li^+ , Na^+ e K^+ são deslocados para o eletrodo negativo, por efeito do campo elétrico E aplicado, favorecendo a mobilidade de carga e massa nessa direção, que por sua vez é favorecida pelas vacâncias de oxigênio $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, que migram nesta direção também. No entanto, a partir dos processos de volatilização parcial dos elementos alcalinos que acontecem durante a sinterização, como os descritos nas equações 4.1a e 4.1b, e de forma similar para o Li^+ as vacâncias destes elementos ($\text{V}_{\text{K,Na,Li}}'$ com carga negativa) são deslocados para o eletrodo positivo por efeito do campo elétrico E aplicado.

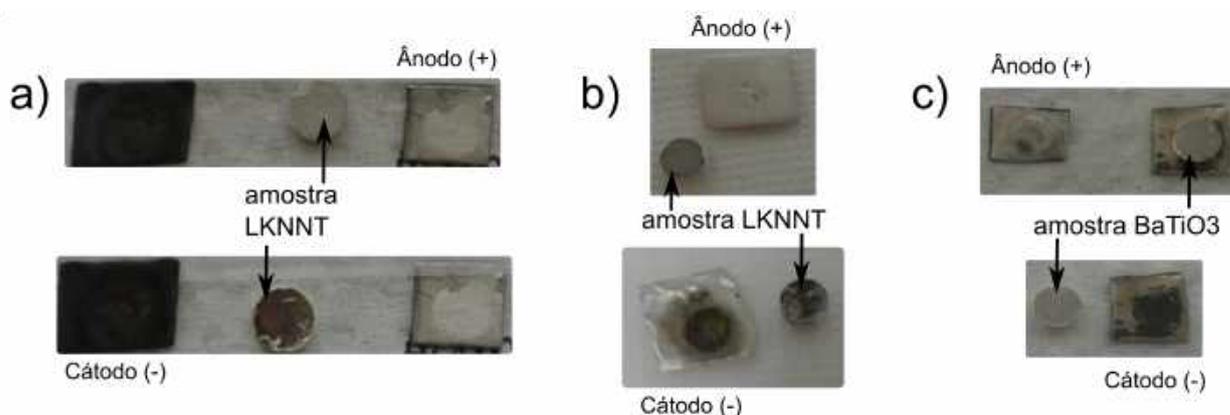
A presença de fase secundária num material processado por *flash sintering* também

foi identificada por Uehashi e colaboradores no BaTiO_3 [107]. Eles indicaram que o BaTiO_3 apresenta uma fase secundária de BaTi_4O_9 nos contornos de grão, como consequência do processo de volatilização de Ba no material. Outros materiais como óxido de céria, titanato de estrôncio e zircônia estabilizada como ítria e subóxido de boro também apresentaram variação estequiométrica em uma das suas faces por causa de processos eletroquímicos de redução e oxidação favorecidos pelo campo elétrico aplicado E [23, 24, 34–36, 38].

Deste modo, o uso de um campo elétrico DC não favorece o processo de sinterização para o LKNNT em nenhuma das condições estudadas, pelo fato que o campo elétrico e volatilização dos elementos alcalinos favorecem a formação da fase secundária e uma baixa densificação do material durante o processo de sinterização. Considerando a possibilidade de melhorar este cenário foi testado em amostras de LKNNT um campo alternado, com o intuito de evitar a difusão direcionada causada pelo campo DC. Durante este processo de sinterização foram usadas as mesmas condições que para o KNN no modo AC: campo elétrico $E= 512 \text{ V/cm}$, $J_{max}= 8 \text{ mA/mm}^2$, frequência de 0,033 Hz e t_{flash} de 90 s. Porém, ocorreu novamente o escurecimento e a perda de condutividade elétrica nos eletrodos, levando a abertura do circuito aos 60 s. A densidade relativa desta cerâmica foi de aproximadamente 79%. Vários outros ensaios foram realizados modificando os parâmetros, mas em todos os casos houve problemas de contato elétrico durante o evento *flash*, o que resultou na perda dos eletrodos, e na impossibilidade de aplicar tempos mais longos no evento *flash* e consequentemente, em baixa densificação das cerâmicas.

A perda de contato elétrico durante o evento *flash* para as amostras de LKNNT foi observada para os dois tipos de eletrodos testados. Na figura 66 são apresentadas imagens de amostras e eletrodos após sinterização *flash*. Os eletrodos usados foram: um de aço com platina depositada e outro de platina. Como mencionado anteriormente, para todos os testes tanto no modo DC quanto no AC, ambos os tipos de eletrodos apresentaram escurecimento (ver figura 66 a) e b)), o qual foi justificado por uma possível reação entre a superfície do material e o eletrodo. Considerando essa hipótese foi realizado outro ensaio usando placas de aço com platina depositada para a sinterização por *flash sintering* de um material sem elementos alcalinos como o titanato de bário (BaTiO_3) comercial. As imagens dessa amostra após a sinterização por *flash* são apresentadas na figura 66 c) onde pode ser observado que as duas faces da amostra ficaram intatas e sem perda de condução elétrica após o *flash sintering*. O BaTiO_3 foi processado com as condições de $E= 512 \text{ V/cm}$ e $J_{max}= 5 \text{ mA/mm}^2$ por $t_{flash}= 60 \text{ s}$, acontecendo o evento flash em $T_{flash}= 841 \text{ }^\circ\text{C}$, parâmetros similares aos utilizados para o processamento do LKNNT. Assim, o problema apresentado pelos eletrodos durante a sinterização por *flash sintering* para o LKNNT estaria diretamente relacionado com alguma possível reação química, a qual ocorre entre a platina do cátodo e o próprio material, sendo que esta é mais forte para o LKNNT.

Figura 66 – Imagem das faces das amostras de: a) LKNNT com eletrodos de aço revestido com platina, b) LKNNT com eletrodos de platina e c) BaTiO₃ com eletrodos de aço revestidos após o processo de sinterização por *flash sintering* DC.

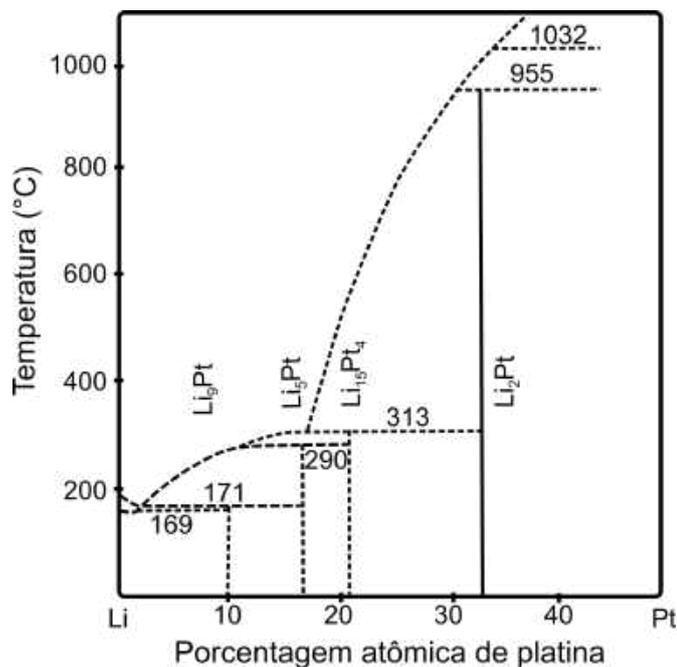


Fonte: Autoria própria.

Caliman e co-autores [22] observaram resultados similares durante o processo de *flash sintering* da beta alumina ($\text{MgNa}_2\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$) onde ao utilizar eletrodos de platina o evento *flash* não acontecia, porém ao ser substituídos os eletrodos por prata o *flash* aconteceu de forma adequada. No caso dos materiais baseados em KNN, estudados neste trabalho, as altas temperaturas onde acontece o evento *flash* (maiores que 800 °C) impossibilitam o uso de prata como eletrodo.

No caso do LKNNT, a reação de redução do Na^+ no eletrodo negativo, a qual foi proposta devido aos fenômenos observados na sinterização *flash* do KNN, não seria a única responsável pela perda de condutividade elétrica entre a amostra e o circuito. Loebich e Raub [108] estudaram as possíveis reações da platina com os elementos alcalinos. Eles reportaram que no caso da presença do sódio, com a platina e o potássio é iniciada uma reação a partir de 300 °C, podendo formar até duas fases possíveis com composições aproximadas de NaPt e Na_2Pt . Por outro lado, reações adicionais ocorrem na temperatura de 750 °C quando recipientes de tântalo são usados, e na temperatura de 1000 °C em recipientes de aço inox. No entanto, a reação do potássio com a platina acontece mais favoravelmente em recipientes de tântalo ou aço inox de forma mais rápida, as quais provavelmente são catalizadas por pequenas quantidades de hidróxidos. A figura 67 apresenta o diagrama de fases entre o Li e a Pt. Finalmente, o lítio que é um metal altamente reativo, quando em contato com a platina, pode formar ao menos quatro fases em diferentes temperaturas, sendo que no processo de sinterização a fase Li_2Pt formada entorno de 900 °C seja a mais provável.

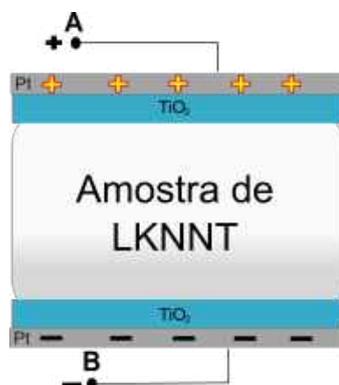
Figura 67 – Diagrama de fase Lítio-Platina feito a partir de análises térmico.



Fonte: Adaptado de [108].

Deste modo, além do processo de volatilização observado nas amostras sinterizadas por *flash sintering*, uma outra reação química entre o material e a platina impossibilitavam o sucesso desta sinterização para o LKNNT. A figura 68 ilustra os possíveis processos que acontecem no estágio I durante a sinterização *flash* em amostras de LKNNT. Todas essas fases que resultam das reações entre a platina e os elementos alcalinos, discutidas anteriormente, apresentam temperaturas de fusão bem menores que a platina, o que leva a fusão destas na região entre os eletrodos e a amostra (figura 68), consequentemente inibindo a condução elétrica entre estes (perda do contato elétrico) durante o processo de sinterização. No caso do KNN somente se tem o elemento sódio apresentando reatividade com a platina, por isso, após otimizar as condições de sinterização foi possível densificar as cerâmicas sem a fusão destas fases nos eletrodos.

Figura 69 – Imagem ilustrativa de um esquema da posição dos eletrodos alternativos de TiO_2 na interface entre a amostra de LKNNT e eletrodos de platina (Pt) na cela usada no processo de sinterização *flash*.



Fonte: Autoria própria.

Finalmente, como trabalho futuro sugere-se o uso de eletrodos de TiO_2 e campos elétricos de 512 V/cm para evitar os processos observados desde 810 °C, associados à possível volatilização parcial dos elementos alcalinos e formação de fase secundária no material. Deste modo, o uso de campos maiores permitiria a diminuição da temperatura em que acontece o evento *flash* e melhorar a densificação do material.

5 Conclusões

Na primeira parte do presente trabalho foram estudadas diferentes rotas e condições de processamento que otimizaram a síntese da composição de $\text{Li}_{0,04}(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,96}\text{Nb}_{0,8}\text{Ta}_{0,2}\text{O}_3$ (LKNNT) pelo método convencional, observando os possíveis efeitos da presença ou ausência de uma fase secundária no material. Nas composições de LKNNT sintetizadas convencionalmente foi identificada a fase secundária do tipo tungstênio Bronze (TTB) com composição $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KLN), a qual foi associada a processos de volatilização parcial dos elementos alcalinos e de segregação, que são dependentes de vários parâmetros como da escolha da fase inicial dos reagentes precursores, do tempo de mistura e moagem do pó calcinado, e do tipo de peças utilizadas durante esses processos.

Na composição de $\text{Li}_{0,04}(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,96}\text{Nb}_{0,8}\text{Ta}_{0,2}\text{O}_3$ foi identificado, mediante medidas de DRX no LNLS, um contorno de fase morfotrópico (CFM) entre as fases ortorrômbica e tetragonal, o qual é deslocado para diferentes temperaturas em dependência da presença da fase secundária de KLN no material.

Foi observado que a síntese da composição de $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ (KNN) apresenta uma forte influência tanto das fases iniciais dos precursores usados para sua conformação, como das temperaturas de calcinação e sinterização utilizadas. Sendo que, esta última condição foi a que gerou maior influência nas propriedades finais das cerâmicas.

Por outro lado, a adição de 2% em peso em excesso de Li para o LKNNT processado pela Rota 1-2h (LKNNT-Li) permitiu a eliminação da fase secundária, um aumento na densificação do material (95,9%) e uma melhora nas propriedades finais medidas, como um incremento em torno de 70% do valor da permissividade máxima, e melhora na resposta mecânica com a observação de processos de relaxação mecânica nas curvas. Deste modo, a adição de 2% em Li (excesso) permitiu melhorar a homogeneidade composicional do material mantendo tempos de mistura e moagem baixos (12 h e 2 h, respectivamente) sem comprometer a qualidade da cerâmica.

Segundo o observado nas medidas de permissividade dielétrica para todas as amostras de LKNNT estudadas, a variação de temperatura da transição de fase T_{O-T} , entre a fase ortorrômbica e a tetragonal, foi associada à presença de uma fase secundária que favorece uma possível variação estequiométrica na composição do material, promovendo a formação da microestrutura do tipo *core-shell*.

Foram observados processos de relaxação mecânica nas curvas de atrito interno das cerâmicas de LKNNT em uma faixa de temperatura que antecede a transição de fase tetragonal para cúbica, os quais foram associados inicialmente à possível mobilidade das paredes de domínios ferroelétricos no material, mas também a processos de relaxação

anelástica termicamente ativada, similares aos observados em medidas mecânicas do BNT.

Por outro lado, a escolha da fase inicial do reagente de óxido de nióbio influenciou as propriedades finais das cerâmicas baseadas em KNN, permitindo a obtenção de um material sem fase secundária, alta densificação e permissividade dielétrica, um aumento na resposta mecânica e baixa influência dos processos de relaxação mecânica, contrário ao observado nas cerâmicas conformadas com óxido de nióbio comercial.

Foi utilizada a técnica alternativa de *flash sintering* para a produção de cerâmicas baseadas em KNN, usando campos DC e AC para a obtenção de KNN e LKNNT. Durante o processamento foram observados processos de volatilização parcial dos elementos alcalinos no modo DC, acompanhado de formação de fase secundária em ambos os materiais.

O uso do campo elétrico DC não favorece o processo de sinterização por *flash sintering* em materiais com elementos alcalinos, como o KNN e o LKNNT, devido à difusão direcionada causada pelo campo elétrico, que facilita a formação da fase secundária preferentemente na fase da amostra em contato com o eletrodo positivo (ânodo), enquanto que de forma simultânea acontece no eletrodo negativo (cátodo) uma redução eletroquímica, principalmente do sódio, que favorece a formação de Na metálico durante o processo de sinterização.

A fase secundária de $K_6Nb_{10,88}O_{30}$ formada durante a sinterização por *flash sintering* o KNN ocorre principalmente pela redução e volatilização do Na durante o processo de sinterização *flash* no modo DC. Cabe destacar que pelo método convencional esta formação não foi observada.

Amostras com composição $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) foram sinterizadas por *flash sintering* de forma bem sucedida mediante o uso de um campo elétrico alternado (AC) para uma temperatura de 870 °C durante 90 s, atingindo uma alta densidade relativa de 94,5% sem presença de fase secundária, densidade maior que a observada convencionalmente (91%).

Dos resultados obtidos por *flash sintering* no modo DC e AC, foram sugeridos processos eletroquímicos que ocorrem entre o LKNNT e a platina dos eletrodos do material, como a reação do sódio e do lítio com a platina para a formação do Na_2Pt e Li_2Pt em torno de 900 °C durante o processo de sinterização. Esta reação favorece a formação de uma camada isolante na interface amostra-eletrodo, observado como um escurecimento em todos os testes realizados, o que aborta subitamente o processo de sinterização pela perda de condutividade elétrica do sistema, resultando assim, na baixa densificação do material.

A alta reatividade dos elementos alcalinos com a platina durante a sinterização assistida por campo elétrico, indica que o uso de eletrodos de platina não é vantajoso, sendo que, é preciso a exploração de outros eletrodos que sejam bons condutores e não reajam com a amostra.

5.1 Propostas para trabalhos futuros

Com o intuito de dar continuidade aos resultados obtidos e discutidos no presente trabalho de pesquisa, para continuação são propostos como trabalhos complementares as seguintes abordagens:

1. Realizar testes de sinterização variando a pressão parcial de oxigênio, para estudar a compensação das vacâncias de oxigênio e a volatilização dos elementos alcalinos e seus efeitos nas diversas caracterizações.
2. Realizar medidas de DRX com luz Síncrotron no LNLS em função da temperatura em amostras de LKNNT sintetizadas a partir de óxido de nióbio ortorrômbico (LKNNT-O), para estudar o polimorfismo desta composição, e mediante refinamento de Rietveld, analisar o contorno de fase morfotrópico em baixas temperaturas.
3. Estudar as propriedades piezoelétricas das amostras de LKNNT-O, como d_{33} e d_{31} , em procura de possíveis aplicações tecnológicas deste material.
4. Devido à boa estabilidade térmica observada nas cerâmicas de LKNNT-O nas medidas de permissividade dielétrica, sugere-se um estudo das propriedades ferroelétricas e de armazenamento de energia destas cerâmicas para sua utilização como capacitores cerâmicos.
5. Explorar possíveis eletrodos inertes com os elementos alcalinos, que apresentem boa condutividade elétrica para serem usados nos experimentos de *flash sintering*.
6. Realizar um estudo para campos elétricos maiores que 512 V/cm das composições de KNN e LKNNT no modo DC e AC, com o intuito de melhorar a densificação das cerâmicas.

6 Eventos e artigos publicados

Artigos publicados em periódicos:

1. **A.M. Mazuera**, P. S. Silva Jr., A. D. Rodrigues, P. S. Pizani, Y. Romaguera-Barcelay, M. Venet and M. Alguero. Origin of discrepancy between electrical and mechanical anomalies in lead-free (K,Na)NbO₃-based ceramics. *PHYSICAL REVIEW B*, v. 94, p.184101, 2016.

Apresentação de trabalhos em eventos nacionais:

1. Seminário Grupo de pesquisa em Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas, NaCA. IFSC-USP 2018. Electric field-assisted processing (flash sintering) of lead-free ($K_{0,5}Na_{0,5}$)NbO₃ based ceramics.
2. XIV Semana da Física, Universidade Federal de São Carlos, XIV SEFis. São Carlos-SP, Brasil, 2018. Study of electrical and mechanical anomalies in lead-free KNN-based ceramics.
3. XII Semana da Física Universidade Federal de São Carlos, XII SEFis. São Carlos-SP, Brasil, 2016. Highly textured KNN-based piezoelectric ceramics by conventional sintering.

Apresentação de trabalhos em eventos internacionais:

1. ACerS Pan American Ceramics Congress and Ferroelectrics Meeting of Americas (PACC-FMAs 2020), Panama City, Nov 15 - 19, 2020, Hilton Panama, abstract no. 3391960, Field-assisted flash sinterability of $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ explored under direct versus alternating current approaches. status: Accept as Poster.
2. 18th International Conference on Internal Friction and Mechanical Spectroscopy (ICIFMS-18), Foz do Iguaçu, Brazil 2017, Study of electrical and mechanical anomalies in lead-free KNN-based ceramics.
3. XV Brazilian MRS Meeting, Campinas, Brazil 2016, Highly textured KNN-based piezoelectric ceramics by conventional sintering.
4. 11th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids - DSL, Munich, Germany 2015, Synthesis and Structural Properties of $(Bi, Na)TiO_3 - (Bi, K)TiO_3 - BaTiO_3$ lead-free piezoceramics, 2015.

5. 13th European Ferroelectric Meeting-EFM, Porto, Portugal 2015. Structural, Mechanical and Electrical Characterization of lead-free $(K, Na, Li)(Nb, Ta)O_3$ doped with CuO.

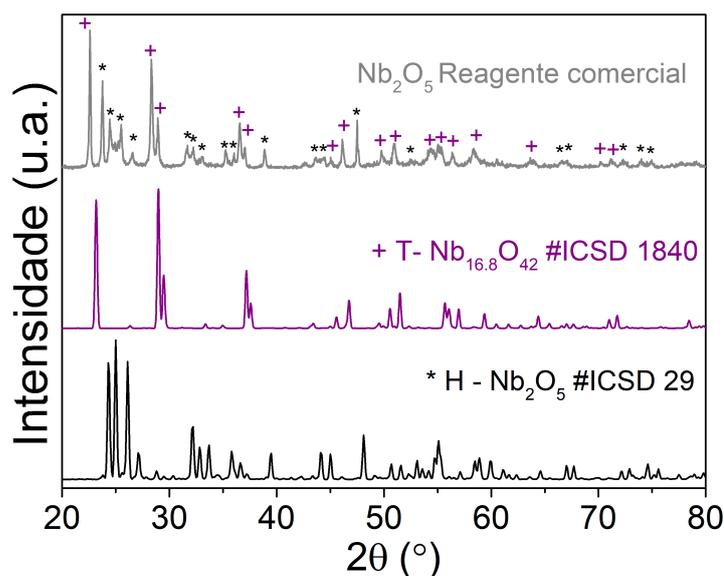
Apêndices

APÊNDICE A – Método de obtenção do citrato de nióbio

O óxido de nióbio (Nb_2O_5) é um material versátil com muitas aplicações tecnológicas como em capacitores eletrolíticos, aparelhos eletrocromáticos e como matéria prima em células solares [14]. Este material apresenta um polimorfismo entre as fases $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ (amorfa), $TT - Nb_2O_5$ (pseudo-hexagonal), $T - Nb_2O_5$ (ortorrômbica) e $H - Nb_2O_5$ (monoclínica) onde suas propriedades físicas dependem tanto da sua fase como da síntese usada para sua produção [14, 89].

Reportes na literatura apontam que este polimorfismo influencia fortemente o caminho da reação de estado sólido das cerâmicas piezoelétricas baseadas em KNN [12, 13, 15], o que nos motivou a pesquisar os possíveis efeitos do uso de um óxido de nióbio comercial e outro com fase ortorrômbica como precursor na produção de cerâmicas baseadas em KNN. Na figura 70 é apresentado os perfis de difração de raios X (DRX) do óxido de nióbio comercial da *Alfa Aesar* usado como reagente para o processamento das diferentes composições propostas.

Figura 70 – Perfis de DRX para o óxido de nióbio comercial usado no processamento das amostras baseadas em KNN, junto com os perfis das fichas cristalográficas da ICSD N° 1840 do $Nb_{16,8}O_{42}$ do tipo T com simetria ortorrômbica, e ICSD N° 29 do Nb_2O_5 do tipo H com simetria monoclínica.

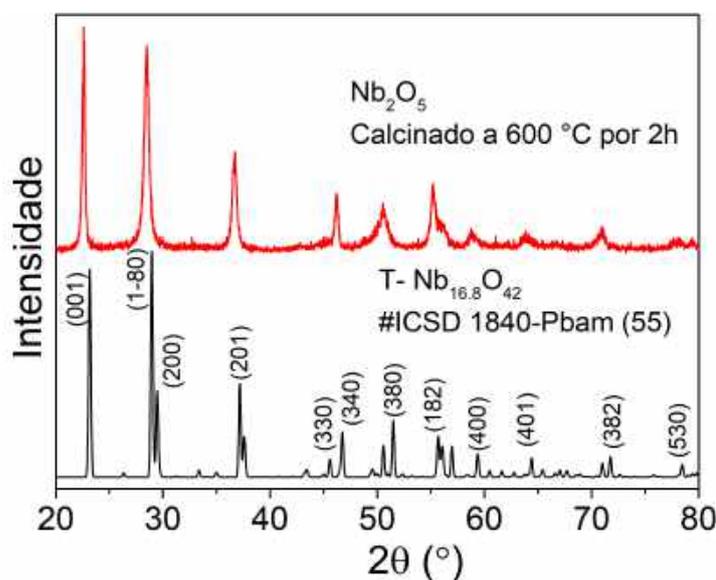


Fonte: Autoria própria.

A obtenção do óxido de nióbio com fase ortorrômbica, denominado como $Nb_2O_5 - T$,

foi realizada a partir do citrato de nióbio que é o precursor amorfo do óxido de nióbio. O citrato foi obtido pelo método dos precursores poliméricos ou *soft chemical* usando como reagente base o oxalato amoniacal de nióbio $(NH_4)H_2[NbO(C_2O_4)_3]3H_2O$ da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Deste modo, o citrato de nióbio é formado a partir da solução líquida do oxalato com o ácido cítrico $C_6H_8O_7$ dissolvido em H_2O [109]. Esta solução é tratada termicamente a $300^\circ C$ por 2 h onde é formado um aglomerado, o qual é macerado e obtido um pó preto amorfo. A cristalização do óxido de nióbio é realizada após sua calcinação a $600^\circ C$ por 2 h [89,90]. A estabilização da fase ortorrômbica no Nb_2O_5 foi bem sucedida nesta temperatura como observado nos perfis de DRX na figura 71.

Figura 71 – Perfis de DRX para o pó amorfo de Nb_2O_5 calcinado a $600^\circ C$ por 2h e a ficha cristalográfica da ICSD N°1840 do $Nb_{16,8}O_{42}$ tipo T com simetria ortorrômbica *Pbam*.



Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE B – Resultados dos refinamentos pelo método de Rietveld

Tabela 4 – Parâmetros obtidos do refinamento pelo método de Rietveld dos perfis de difração de raios X do KNN, apresentando a variação dos íons de K^+ e Na^+ .

Composição	$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	$K_{0,49}Na_{0,51}NbO_3$
χ^2	2,573	2,550
R(F^2)	0,0546	0,0534
Rwp (%)	0,2090	0,2080
Rp (%)	0,1305	0,1286
Grupo espacial	Bmm2	Bmm2
Sistema cristalino	Ortorrômico	Ortorrômico
<i>a</i>	5,6437(2)	5,6440(2)
<i>b</i>	3,9439(1)	3,9441(1)
<i>c</i>	5,6769(1)	5,6773(2)
Densidade (g/cm ³)	4,519(3)	4,514(2)
Volume (Å ³)	126,360(4)	126,381(9)

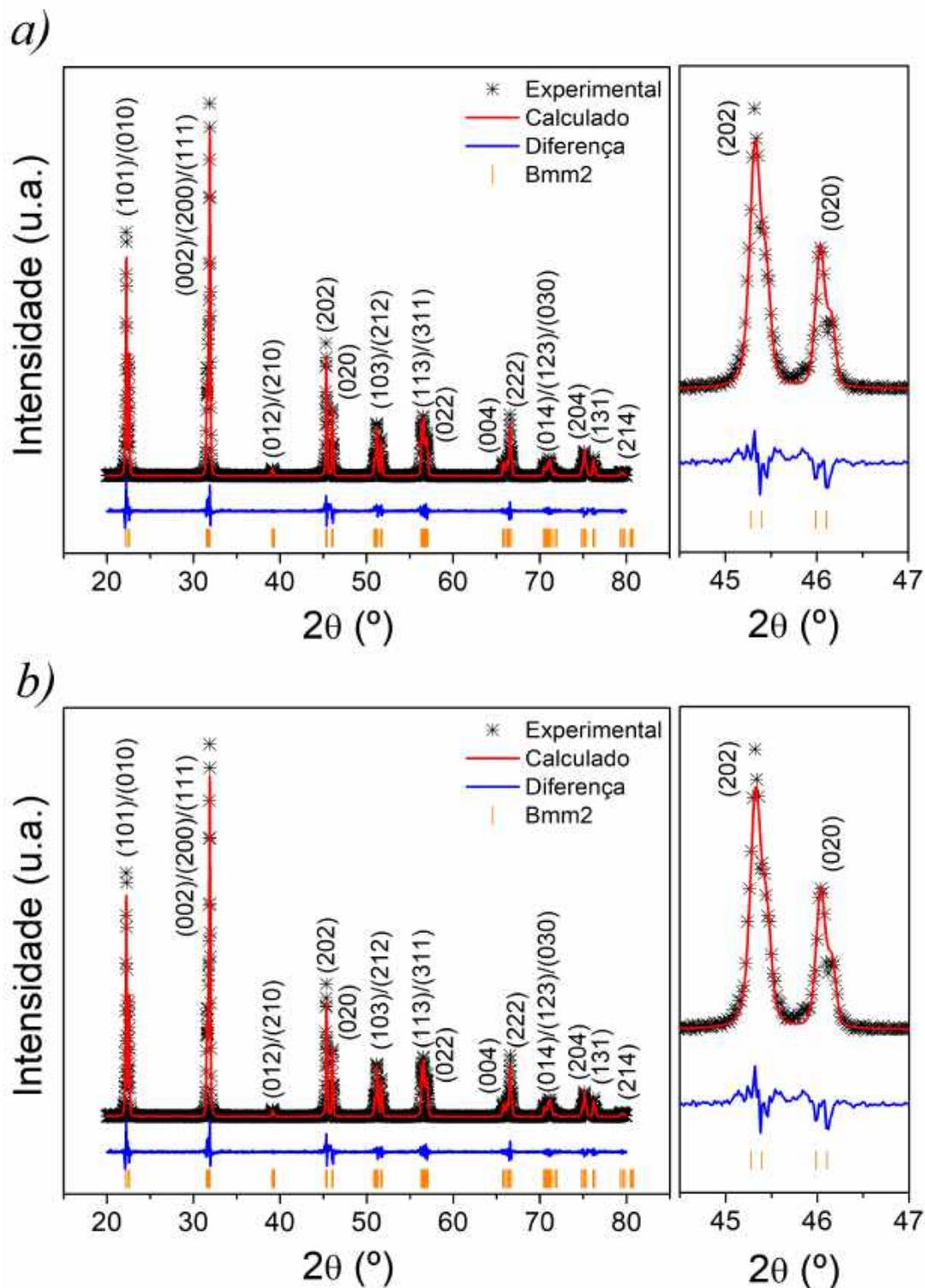
Fonte: Autoria própria.

Tabela 5 – Resultados obtidos pelo método de Rietveld das posições atômicas (X , Y , Z), parâmetros térmicos (Uiso) e as ocupações dos íons na cela unitária (Occ) para a composição KNN em temperatura ambiente, usando a fase ortorrômica Bmm2 (ICSD 186332).

íon	Estado de oxidação	X	Y	Z	Uiso	Occ
$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$						
Na	+1	0,000000	0,000000	0,004000	0,024700	0,5000
K	+1	0,000000	0,000000	-0,015900	0,007900	0,5000
Nb	+5	0,000000	0,500000	0,500000	0,007870	1,0000
O1	-2	0,249500	0,500000	0,217800	0,012500	1,0000
O2	-2	0,000000	0,000000	0,462300	0,010100	1,0000
$K_{0,49}Na_{0,51}NbO_3$						
Na	+1	0,000000	0,000000	0,025393	0,028586	0,5100
K	+1	0,000000	0,000000	-0,020364	0,011786	0,4900
Nb	+5	0,000000	0,500000	0,500000	0,007870	1,0000
O1	-2	0,249500	0,500000	0,217800	0,012500	1,0000
O2	-2	0,000000	0,000000	0,462300	0,010100	1,0000

Fonte: Autoria própria.

Figura 72 – Refinamento pelo método de Rietveld das medidas de DRX do KNN em temperatura ambiente, usando a fase ortorrômbica Bmm2 (ICSD 186332): a) $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ e b) $K_{0,49}Na_{0,51}NbO_3$. Nos gráficos da direita são apresentados os planos característicos da fase Bmm2 entre 39,5° até 47°.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 6 – Parâmetros obtidos do refinamento pelo método de Rietveld dos perfis de difração de raios X do LKNNT medidos por síncrotron em diferentes temperaturas.

Temperatura	25°C			100°C
χ^2	1,056	1,125		1,016
R(F ²)	0,1098	0,1100		0,2282
Rwp (%)	0,2143	0,2212		0,2729
Rp (%)	0,1613	0,1600		0,2095
Grupo espacial Sistema cristalino	P4mm Tetragonal	P4mm + Bmm2 Tetra + orto		P4mm Tetragonal
<i>a</i>	3,9689(1)	3,9680(1)	5,6137(1)	3,9702(1)
<i>b</i>	3,9689(1)	3,9680(1)	3,9480(1)	3,9702(1)
<i>c</i>	4,0251(1)	4,0274(1)	5,7837(6)	4,0255(1)
Densidade (g/cm ³)	4,939(2)	4,938(2)	4,890(3)	4,935(3)
Volume (Å ³)	63,405(3)	63,312(1)	128,027(6)	63,453(3)
Fração (%)	100	81	19	100
Temperatura	300°C		325°C	
χ^2	1,007		1,125	
R(F ²)	0,1381		0,19905	
Rwp (%)	0,2325		0,2561	
Rp (%)	0,1739		0,2076	
Grupo espacial Sistema cristalino	P4mm Tetragonal		P4mm Tetragonal	
<i>a</i>	3,9839(1)		3,9891(1)	
<i>b</i>	3,9839(1)		3,9891(1)	
<i>c</i>	4,0046(1)		3,9987(1)	
Densidade (g/cm ³)	4,927		4,922	
Volume (Å ³)	63,558(1)		63,632(2)	
Fração (%)	100		100	

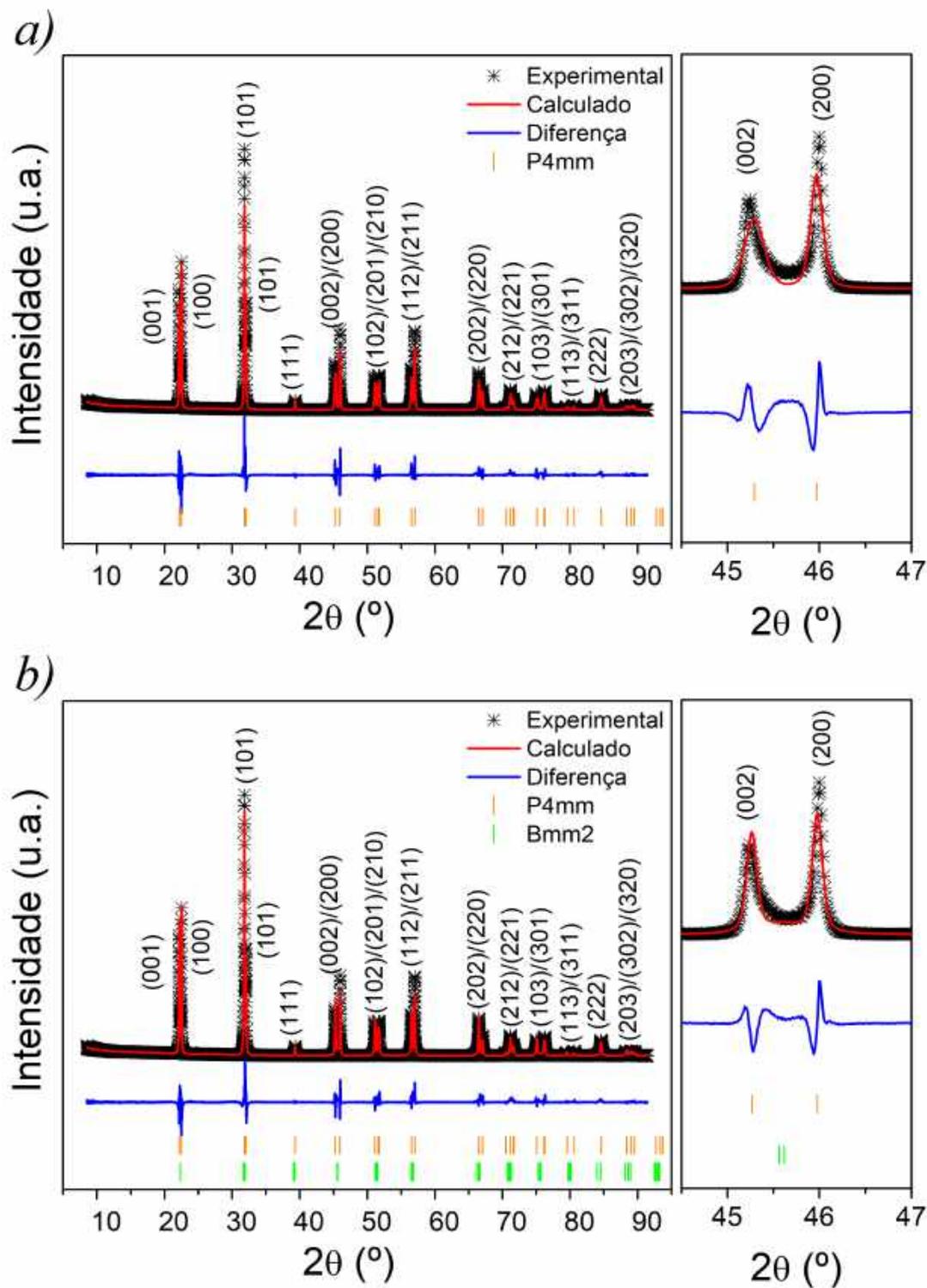
Fonte: Autoria própria.

Tabela 7 – Resultados obtidos pelo método de Rietveld das posições atômicas (X , Y , Z), parâmetros térmicos (Uiso) e as ocupações dos íons na cela unitária (Occ) para a composição LKNNT em 25°C, usando as fases ortorrômbica Bmm2 (ICSD 186332) e tetragonal P4mm (ICSD 247636).

íon	Estado de oxidação	X	Y	Z	Uiso	Occ
Tetragonal P4mm						
Na	+1	0,500000	0,500000	0,767800	0,008137	0,4800
K	+1	0,500000	0,500000	0,767800	0,008137	0,4800
Li	+1	0,500000	0,500000	0,767800	0,008137	0,0400
Nb	+5	0,000000	0,000000	0,241419	0,007040	0,8000
Ta	+5	0,000000	0,000000	0,241419	0,007040	0,2000
O1	-2	0,000000	0,000000	0,714400	0,017408	1,0000
O2	-2	0,500000	0,000000	0,287600	0,010482	1,0000
Tetragonal P4mm + ortorrômbica Bmm2						
Na	+1	0,500000	0,500000	0,232200	0,011186	0,4800
K	+1	0,500000	0,500000	0,232200	0,011186	0,4800
Li	+1	0,500000	0,500000	0,232200	0,011186	0,0400
Nb	+5	0,000000	0,000000	0,754600	0,013267	0,8000
Ta	+5	0,000000	0,000000	0,754600	0,013267	0,2000
O1	-2	0,000000	0,000000	0,285600	0,016947	1,0000
O2	-2	0,500000	0,000000	0,712400	0,007569	1,0000
Na	+1	0,000000	0,500000	0,515240	0,009078	0,4800
K	+1	0,000000	0,500000	0,515240	0,009078	0,4800
Li	+1	0,000000	0,500000	0,515240	0,009078	0,0400
Nb	+5	0,000000	0,000000	0,000000	0,010970	0,8000
Ta	+5	0,000000	0,000000	0,000000	0,010970	0,2000
O1	-2	0,000000	0,500000	0,008110	0,009000	1,0000
O2	-2	0,291110	0,000000	0,259870	0,007900	1,0000

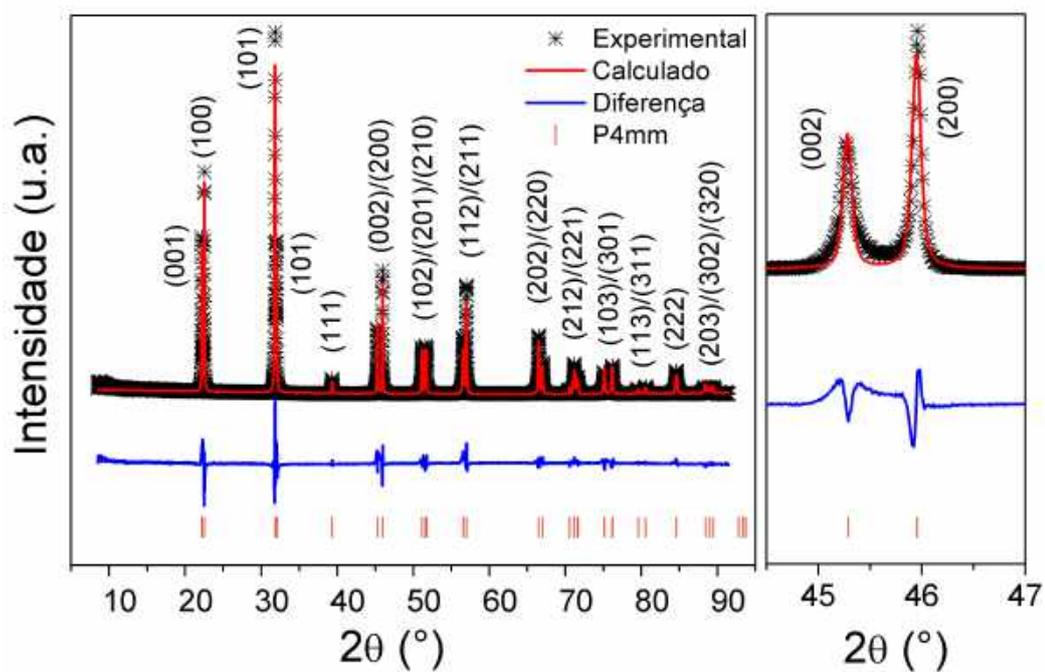
Fonte: Autoria própria.

Figura 73 – Refinamento pelo método de Rietveld das medidas de DRX por síncrotron do LKNNT em 25°C. *a)* Fase tetragonal (P4mm) e *b)* fase tetragonal (P4mm) e ortorrômbica (Bmm2). Os perfis foram indexados em relação à fase maioritária P4mm



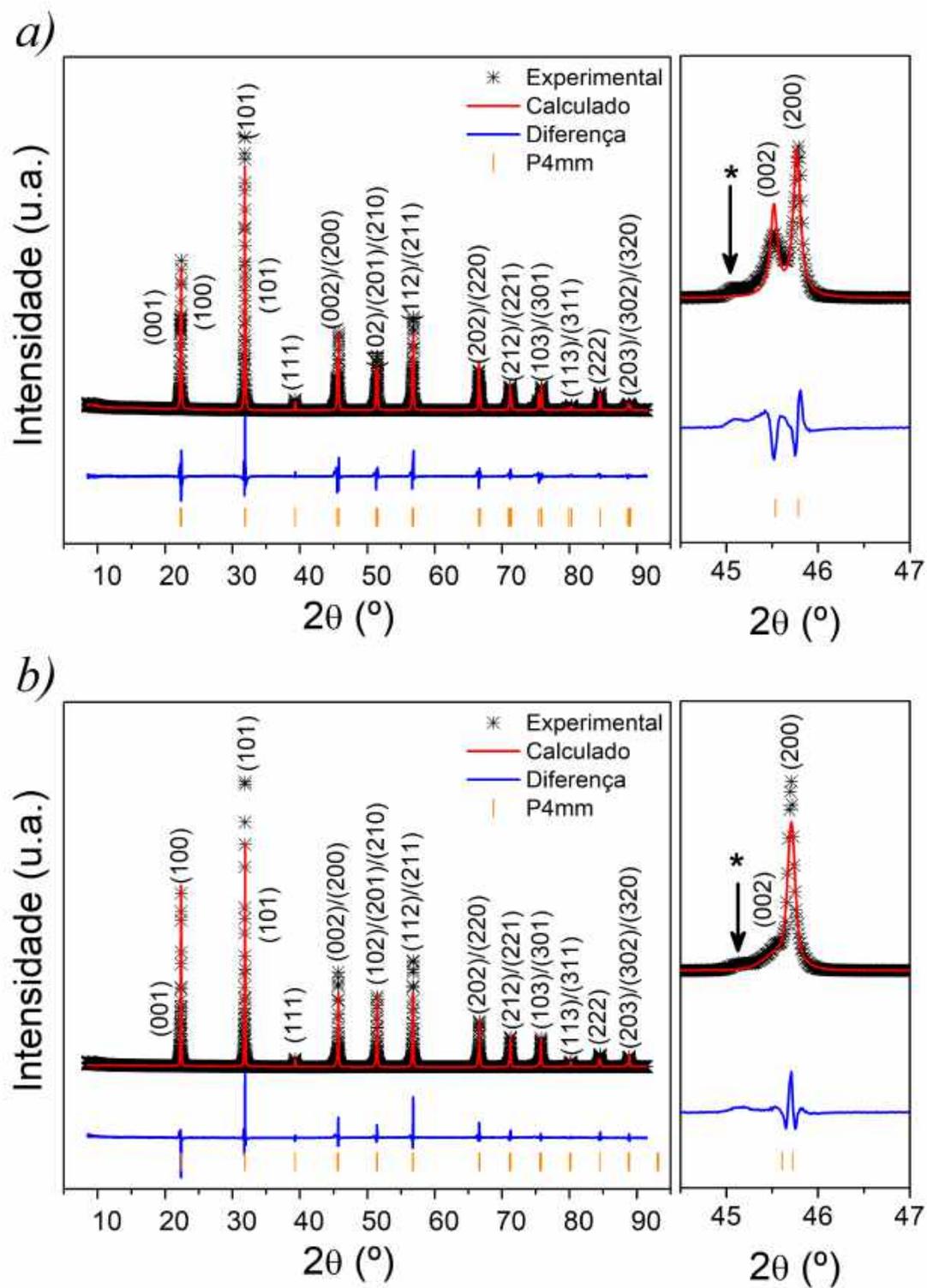
Fonte: Autoria própria.

Figura 74 – Refinamento pelo método de Rietveld das medidas de DRX por síncrotron do LKNNT em 100 °C, fase tetragonal (P4mm). Os perfis foram indexados em relação à fase majoritária P4mm



Fonte: Autoria própria.

Figura 75 – Refinamento pelo método de Rietveld das medidas de DRX por síncrotron do LKNNT: a) Fase tetragonal (P4mm) em 300°C e b) Fase pseudocúbica (P4mm) em 325°C. O perfil foi indexado em relação à fase tetragonal P4mm



Fonte: Autoria própria.

Tabela 8 – Resultados obtidos pelo método de Rietveld das posições atômicas (X , Y , Z), parâmetros térmicos (Uiso) e as ocupações dos íons na cela unitária (Occ) para a composição LKNNT em 100 °C, 300 °C e 325°C, usando as fase tetragonal P4mm (ISCD 247636).

íon	Estado de oxidação	X	Y	Z	Uiso	Occ
Tetragonal P4mm 100 °C						
Na	+1	0,500000	0,500000	0,202876	0,011610	0,4800
K	+1	0,500000	0,500000	0,202876	0,011610	0,4800
Li	+1	0,500000	0,500000	0,202876	0,011610	0,0400
Nb	+5	0,000000	0,000000	0,726050	0,007187	0,8000
Ta	+5	0,000000	0,000000	0,726050	0,007187	0,2000
O1	-2	0,000000	0,000000	0,285600	0,024591	1,0000
O2	-2	0,500000	0,000000	0,712400	0,007580	1,0000
Tetragonal P4mm 300 °C						
Na	+1	0,500000	0,500000	0,225961	0,019163	0,4800
K	+1	0,500000	0,500000	0,225961	0,013304	0,4800
Li	+1	0,500000	0,500000	0,225961	0,013149	0,0400
Nb	+5	0,000000	0,000000	0,747239	0,015776	0,8000
Ta	+5	0,000000	0,000000	0,747239	0,017472	0,2000
O1	-2	0,000000	0,000000	0,271645	0,007950	1,0000
O2	-2	0,500000	0,000000	0,739331	0,019000	1,0000
Tetragonal P4mm 325 °C						
Na	+1	0,500000	0,500000	0,246685	0,015856	0,4800
K	+1	0,500000	0,500000	0,246685	0,015856	0,4800
Li	+1	0,500000	0,500000	0,246685	0,015856	0,0400
Nb	+5	0,000000	0,000000	0,754950	0,009858	0,8000
Ta	+5	0,000000	0,000000	0,754950	0,009858	0,2000
O1	-2	0,000000	0,000000	0,278905	0,014931	1,0000
O2	-2	0,500000	0,000000	0,728991	0,007669	1,0000

Fonte: Autoria própria.

Referências

- 1 LI, J.-F. et al. $(K, Na)NbO_3$ -Based Lead-Free Piezoceramics: Fundamental Aspects, Processing Technologies, and Remaining Challenges. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 96, n. 12, p. 3677–3696, 2013. ISSN 1551-2916. Citado 11 vezes nas páginas 25, 26, 29, 30, 35, 36, 37, 77, 78, 81 e 96.
- 2 WU, J.; XIAO, D.; ZHU, J. Potassium–Sodium Niobate Lead-Free Piezoelectric Materials: Past, Present, and Future of Phase Boundaries. *Chemical Reviews*, v. 115, n. 7, p. 2559–2595, 2015. Citado 7 vezes nas páginas 25, 26, 27, 35, 36, 37 e 96.
- 3 LEE, T.-G.; NAHM, S. Review of sintering technologies, structural characteristics, and piezoelectric properties of NKN-based lead-free ceramics. *Transactions on Electrical and Electronic materials*, Aug 2019. Citado na página 25.
- 4 COX, P.; DRYS, G. DIRECTIVE 2002/96/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Official Journal of the European Union*, p. 24–38, 2003. Citado na página 25.
- 5 FONTAINE, N.; VÉDRINE, H. DIRECTIVE 2000/53/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on end-of life vehicles. *Official Journal of the European Communities*, n. 269, p. 34–42, 2000. Citado na página 25.
- 6 COX, P.; DRYS, G. DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. *Official Journal of the European Union*, p. 19–23, 2003. Citado na página 25.
- 7 PANDA, P. K. Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials. *Journal of Materials Science*, v. 44, n. 19, p. 5049–5062, 2009. ISSN 1573-4803. Citado na página 25.
- 8 ISHIZAWA, N. et al. Structural evolution of $Na_{0,5}K_{0,5}NbO_3$ at high temperatures. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 183, p. 2731–2738, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 25, 74 e 89.
- 9 WANG, K.; Malič, B.; WU, J. Shifting the phase boundary: Potassium sodium niobate derivatives. *MRS Bulletin*, Cambridge University Press, v. 43, n. 8, p. 607–611, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 25, 26 e 37.
- 10 FANG, J. et al. Narrow sintering temperature window for $(K, Na)NbO_3$ -based lead-free piezoceramics caused by compositional segregation. *physica Status Solidi A*, v. 208, n. 4, p. 791–794, 2011. Citado 5 vezes nas páginas 25, 34, 35, 51 e 52.
- 11 ZHANG, S. et al. Sintering Effect on Microstructure and Properties of $(K, Na)NbO_3$ Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 94, n. 11, p. 3659–3665, 2011. Citado 6 vezes nas páginas 25, 31, 34, 52, 75 e 105.
- 12 MALIČ, B. et al. Synthesis of Sodium Potassium Niobate: A Diffusion Couples Study. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 91, n. 6, p. 1916–1922, January 2008. Citado 6 vezes nas páginas 25, 31, 60, 68, 105 e 133.

- 13 MALIČ, B. et al. Sintering of Lead-Free Piezoelectric Sodium Potassium Niobate Ceramics. *Materials*, v. 8, p. 8117–8146, dec 2015. Citado 7 vezes nas páginas 25, 29, 30, 31, 67, 77 e 133.
- 14 NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. Niobium oxides and niobates physical properties: review and prospects. *Progress in Materials Science*, Elsevier, v. 80, p. 1–37, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 25, 69 e 133.
- 15 HREŠČAK, J. et al. The influence of different niobium pentoxide precursors on the solid-state synthesis of potassium sodium niobate. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 33, p. 3065–3075, Aug 2013. Citado 5 vezes nas páginas 25, 66, 69, 75 e 133.
- 16 ZHAO, Y. et al. Domain switching mechanism of orthorhombic-tetragonal coexistence (*Li, K, Na*)*NbO*₃ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 763, p. 695–700, 2018. ISSN 0925-8388. Citado na página 26.
- 17 WANG, X. et al. Large *d*₃₃ in (K,Na)(Nb,Ta,Sb)O₃-(Bi,Na,K)ZrO₃ lead-free ceramics. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of chemistry (RSC), v. 2, n. 12, p. 4122, 2014. Citado na página 26.
- 18 SAITO, Y. et al. Lead-free piezoceramics. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 432, n. 7013, p. 84–87, 2004. Citado 5 vezes nas páginas 26, 30, 36, 37 e 50.
- 19 COLOGNA, M.; RASHKOVA, B.; RAJ, R. Flash Sintering of nanograin zirconia in < 5 s at 850°C. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 93, n. 11, p. 3556–3559, 2010. Citado 4 vezes nas páginas 27, 41, 43 e 46.
- 20 YU, M. et al. Review of flash sintering: materials, mechanisms and modelling. *Advances in Applied Ceramics*, v. 116, n. 1, p. 24–60, 2017. Citado 4 vezes nas páginas 27, 41, 42 e 114.
- 21 RAJ, R. Joule Heating during flash-sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 32, n. 10, p. 2293–231, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 101.
- 22 CALIMAN, L. B. et al. Flash sintering of ionic conductors: The need of a reversible electrochemical reaction. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 36, n. 5, p. 1253–1260, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 27, 28 e 123.
- 23 JHA, S. K. et al. *In-situ* observation of oxygen mobility and abnormal lattice expansion in ceria during flash sintering. *Ceramics International*, v. 44, n. 13, p. 15362–15369, 2018. Citado 5 vezes nas páginas 27, 28, 41, 49 e 122.
- 24 RHEINHEIMER, W. et al. The role of point defects and defect gradients in flash sintering of perovskite oxides. *Acta Materialia*, v. 165, p. 398–408, 2019. Citado 4 vezes nas páginas 27, 28, 49 e 122.
- 25 KARAKUSCU, A. et al. Defect Structure of Flash-Sintered Strontium Titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 95, n. 8, p. 2531–2536, 2012. Citado 4 vezes nas páginas 27, 41, 47 e 48.
- 26 JHA, S. et al. Electrical field induced texture in titania during experiments related to flash sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 35, n. 1, p. 257–261, 2015. Citado na página 27.

- 27 M'PEKO, J.-C.; FRANCIS, J. S.; RAJ, R. Field-assisted sintering of undoped BaTiO₃: Microstructure evolution and dielectric permittivity. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 34, n. 15, p. 3655–3660, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 27, 114 e 115.
- 28 JESUS, L. et al. Electric field-assisted flash sintering of CaCu₃(Ti₄)O₁₂: Microstructure, characteristics and dielectric properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 682, p. 753–758, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 27, 41 e 47.
- 29 SHOMRAT, N. et al. Flash sintering of potassium-niobate. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 35, n. 7, p. 2209–2213, 2015. Citado na página 27.
- 30 SU, X. et al. Flash sintering of sodium niobate ceramics. *Materials Letters*, v. 235, p. 15–18, 2019. Citado na página 27.
- 31 FRASNELLI, M. et al. Flash Sintering of Mg-doped tricalcium phosphate (TCP) nanopowders. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 39, n. 13, p. 3883–3892, 2019. Citado na página 27.
- 32 GULCAN, C. et al. Microstructure and microchemistry of flash sintered K_{0,5}Na_{0,5}NbO₃. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v. 124, p. 321–328, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 27, 98 e 101.
- 33 BIESUZ, M. et al. Thermally-Isulated flash sintering. *Scripta Materialia*, v. 162, p. 99–102, 2019. Citado na página 28.
- 34 JU, J. H.; MCWILLIANS, B. A.; PARKER, T. C. Densification behavior of flash sintered boron suboxide. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 101, n. 11, p. 4976–4982, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 122.
- 35 GRIMLEY, C. A.; PRETTE, A. L. G.; DICKEY, E. C. Effect of boundary conditions on reduction during early stage flash sintering of YSZ. *Acta Materialia*, v. 174, p. 271–278, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 28, 101 e 122.
- 36 BIESUZ, M. et al. Investigation of electrochemical, optical and thermal effects during flash sintering of 8 YSZ. *Materials*, v. 11, n. 7, p. 1214, 2018. Citado 5 vezes nas páginas 28, 48, 49, 113 e 122.
- 37 LEMKE, F.; RHEINHEIMER, W.; HOFFMANN, M. J. A comparison of power controlled flash sintering and conventional sintering of strontium titanate. *Scripta Materialia*, v. 130, p. 187–190, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 47.
- 38 PRADO, M. O. et al. Viscous Flow flash Sintering of porous silica glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 476, p. 60–66, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 122.
- 39 TELLIER, J. et al. Crystal structure and phase transitions of sodium potassium niobate perovskites. *Solid State Science*, v. 11, p. 320–324, 2009. Citado na página 30.
- 40 SHVARTSMAN, V. V.; LUPASCU, D. C. Lead-Free Relaxor Ferroelectrics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 95, n. 1, p. 1–26, 2012. ISSN 1551-2916. Citado na página 30.
- 41 TILLEY, R. J. *Perovskites: structure-property relationship*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2016. ISBN 9781118935668. Citado na página 30.

- 42 ACKER, J.; KUNGL, H.; HOFFMANN, M. J. Influence of Alkaline and Niobium Excess on Sintering and Microstructure of Sodium-Potassium Niobate $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 93, n. 5, p. 1270–1281, 2010. Citado 4 vezes nas páginas 31, 32, 34 e 107.
- 43 THONG, H.-C. et al. Abnormal grain growth in $(K, Na)NbO_3$ -based lead-free piezoceramic powders. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 102, n. 2, p. 836–844, 2019. Citado 10 vezes nas páginas 31, 32, 34, 51, 60, 68, 75, 91, 96 e 105.
- 44 ZHEN, Y.; LI, J.-F. Abnormal Grain Growth and New Core-Shell Structure in $(K, Na)NbO_3$ -Based Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 90, n. 11, p. 3496–3502, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 33.
- 45 THONG, H.-C. et al. The impact of chemical heterogeneity in lead-free $(K, Na)NbO_3$ piezoelectric perovskite: Ferroelectric phase coexistence. *Acta Materialia*, v. 166, p. 551–559, 2019. ISSN 1359-6454. Citado 6 vezes nas páginas 31, 32, 34, 69, 70 e 91.
- 46 WANG, Y. et al. Compositional Inhomogeneity in Li- and Ta-modified $(K, Na)NbO_3$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 90, n. 11, p. 3485–3489, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 33, 34 e 37.
- 47 ROSA, W. S. et al. Processing issues and their influence in the magnetoelectric performance of $(K, Na)NbO_3/CoFe_2O_4$ -based layered composites. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 744, p. 691–700, 2018. ISSN 0925-8388. Citado 8 vezes nas páginas 34, 37, 52, 60, 66, 79, 81 e 91.
- 48 AHRENS, L. H. The use of ionization potentials: Part 1. Ionic radii of the elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Pergamon Press ltd London, v. 3, n. 9, p. 155–169, 1952. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 36.
- 49 GUO, Y.; KAKIMOTO, K.; OSATO, H. Phase transitional behavior and piezoelectric properties of $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3 - LiNbO_3$. *Applied physics letters*, v. 85, n. 18, p. 4121–4123, 2004. Citado na página 36.
- 50 MATSUBARA, M. et al. Processing and Piezoelectric Properties of Lead-Free $(K, Na)(Nb, Ta)O_3$ Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 88, n. 5, p. 1190–1196, 2005. Citado na página 36.
- 51 MATSUBARA, M.; KIKUTA, K.; HIRANO, S. Piezoelectric properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{1-x}Ta_x)O_3 - K_{5.4}CuTa_{10}O_{29}$ ceramics. *Journal of Applied Physics*, v. 97, n. 11, p. 114105, 2005. Citado na página 36.
- 52 CHENG, L.-Q. et al. Composition Inhomogeneity due to Alkaline Volatilization in Li-Modified $(K, Na)NbO_3$ Lead-Free Piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 96, n. 9, p. 2693–2695, 2013. Citado 4 vezes nas páginas 36, 37, 52 e 96.
- 53 ROJAC, T.; BENČAN, A.; KOSEC, M. Mechanism and Role of Mechanochemical Activation in the Synthesis of $(K, Na, Li)(Nb, Ta)O_3$ Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 93, n. 6, p. 1619–1625, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 61.
- 54 RAHAMAN, M. N. *Sintering of ceramics*. [S.l.]: CRC press, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 38, 39 e 40.

- 55 RAHAMAN, M. N. *Ceramic processing*. [S.l.]: Wiley Online Library, 2006. Citado 4 vezes nas páginas 40, 51, 52 e 76.
- 56 DANCER, C. Flash sintering of ceramic materials. *Materials Research Express*, IOP Publishing, v. 3, n. 10, p. 102001, 2016. Citado na página 41.
- 57 CHAIM, R. Liquid Film Capillary Mechanism for Densification of ceramic Powders during flash sintering os 8 YSZ. *Materials*, v. 9, n. 4, p. 280, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 41 e 47.
- 58 SHI, P. et al. An ultrafast synthesis method of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathodes by flash/field assisted sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 101, n. 9, p. 4076–4083, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 41 e 42.
- 59 AVILA, V. et al. Reactive flash sintering of the complex oxide $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ starting from an amorphous precursor powder. *Scripta Materialia*, v. 176, p. 78–82, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 41 e 97.
- 60 YOSHIDA, H. et al. Densification behavior and microstructural development in undoped Yttria prepared by flash sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 34, n. 11, p. 991–1000, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 41 e 46.
- 61 BIESUZ, M. *Flash Sintering of Alumina-based Ceramics*. Tese (Doutorado) — University of Trento, Trento, Italy, April 2017. Citado 3 vezes nas páginas 42, 43 e 113.
- 62 NAIK, K. S.; SGLAVO, V. M.; RAJ, R. Field assisted sintering of ceramic constituted by alumina and yttria stabilized zirconia. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 34, n. 10, p. 2435–2442, 2014. Citado 4 vezes nas páginas 43, 46, 47 e 48.
- 63 BIESUZ, M.; SGLAVO, V. M. Flash sintering of ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 39, n. 2, p. 115–143, 2019. ISSN 0955-2219. Citado 6 vezes nas páginas 43, 44, 45, 46, 47 e 114.
- 64 MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. *Electroceramics: materials, properties, applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2003. Citado 3 vezes nas páginas 46, 56 e 100.
- 65 JHA, S. K. et al. Beyond flash sintering in 3 mol % yttria stabilized zirconia. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v. 124, p. 283–288, 2016. Citado na página 46.
- 66 SCHMERBAUCH, C. et al. Flash Sinteirng of Nanocrystalline Zinc Oxide and its Influence on Microstructure and Defect Formation. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 97, n. 6, p. 1728–1735, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 47 e 49.
- 67 FRANCIS, J. S. C.; RAJ, R. influence of the Field and the Current Limit on Flash Sintering and Isothermal Furnace Temperatures. *Journal of the Americam Ceramic society*, v. 96, n. 9, p. 2754–2758, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 47 e 48.
- 68 YANG, D.; RAJ, R.; CONRAD, H. Enanced Sintering Rate of Zirconia (3Y-TZP) Through the Effect of a Weak dc Electric Field on Grain Growth. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 93, n. 10, p. 2935–2937, 2010. Citado na página 47.
- 69 GHOSH, S. et al. A huge effect of weak dc electric fields on grain growth in zirconia. *Journal of the Americam Ceramic society*, v. 92, n. 8, p. 1856–1859, 2009. Citado na página 47.

- 70 RAJ, R.; COLOGNA, M.; FRANCIS, J. S. C. influence of externally imposed and internally generated electrical fields on grain growth, difussional creep, sintering and related phenomena in ceramics. *Journal of the Americam Ceramic society*, v. 94, n. 7, p. 1941–1965, 2011. Citado na página 47.
- 71 NARAYAN, J. Grain growth model for electric field-assisted processing and flash sintering of materials. *Scripta materialia*, v. 68, n. 10, p. 785–788, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 47 e 48.
- 72 LUO, J. The scientific question and tecnological opportunities of flash sintering: From a case study of ZnO to other ceramics. *Scripta Materialia*, v. 146, p. 260–266, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 47, 49 e 101.
- 73 JI, W. et al. Ultra-fast firing: Effect of heating rate on sintering of 3YSZ, with and without and electric field. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 37, n. 6, p. 2547–2551, 2017. Citado na página 47.
- 74 JHA, S. K.; RAJ, R. Electric Fields Obviate Constrained Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 97, n. 10, p. 3103–3109, 2014. Citado na página 47.
- 75 BIESUZ, M.; SGLAVO, V. M. Microstructural temperature gradient-driven difussion: Possible densification mechanism for flash sintering of zirconia. *Ceramics International*, v. 45, n. 1, p. 1227–1236, 2019. Citado na página 47.
- 76 CHAIM, R. Relation between flash onset-, Dbye-, and glass transition temperature in flash sintering of oxide nanoparticles. *Scripta Materialia*, v. 169, p. 6–8, 2019. Citado na página 47.
- 77 LEBRUN, J.-M.; RAJ, R. A First Report of Photoemission in experiments Related to Flash Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 97, n. 8, p. 2427–2430, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 47 e 100.
- 78 YOON, B. et al. Measurement of O and Ti atom displacements in TiO₂ during flash sintering experiments. *Journal of the Americam Ceramic society*, v. 101, n. 5, p. 1811–1817, 2018. Citado na página 48.
- 79 JANEK, J.; KORTE, C. Electrochemical Blackening of yttria-stabilized zirconia morphological instability of the moving reaction front. *Solid State Ionics*, v. 116, n. 3-4, p. 181–195, 1999. Citado na página 48.
- 80 TAGHADDOS, E. et al. Eletromechanical properties of flash sintered BNT-based piezoelectric ceramic. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 39, n. 9, p. 2882–2888, 2019. Citado 4 vezes nas páginas 49, 106, 118 e 119.
- 81 FU, J. et al. Magnetoelectric coupling in lead-free piezoelectric $\text{Li}_x(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_3$ and magnetostrictive CoFe_2O_4 laminated composites. *Physics Letters A*, v. 380, p. 1788–1792, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 50 e 52.
- 82 ZAPATA, A. M. M. *Processamento e propriedades do sistema ferroelétrico $(\text{Li},\text{Na},\text{K})(\text{Nb},\text{Ta})\text{O}_3$ dopado com CuO* . Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de São Carlos, 2012. Citado 8 vezes nas páginas 50, 51, 52, 56, 58, 78, 83 e 89.

- 83 WANG, Y. et al. High-temperature instability of Li- and Ta-modified $(K, Na)NbO_3$ piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 91, n. 6, p. 1962–1970, 2008. Citado 4 vezes nas páginas 52, 61, 91 e 96.
- 84 GARCÍA-SANCHEZ, M. F. et al. An Elementary picture of dielectric spectroscopy in solids: Physical Basis. *Journal of the Chemical Education*, ACS Publications, v. 80, n. 9, p. 1062–1073, 2003. Citado na página 56.
- 85 INC., P. *INTRODUCING THE DMA 8000*. [S.l.], 2012. 1-12 p. Disponível em: <www.perkinelmer.com>. Citado 2 vezes nas páginas 57 e 59.
- 86 NOWICK, A. S.; BERRY, B. S. *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*. [S.l.]: Academic Press Inc., 1972. 1-15 p. Citado 2 vezes nas páginas 57 e 58.
- 87 JUNIOR, P. S. da S. *Estudo das transições de fase em cerâmicas ferroelétricas de PZT e PZLT através de espectroscopia mecânica*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil, Outubro 2008. CDD:530.41. Citado na página 58.
- 88 MAZUERA, A. M. et al. Origin of discrepancy between electrical and mechanical anomalies in lead-free $(K, Na)NbO_3$ -based ceramics. *Physical Review B*, v. 94, p. 184101, 2016. Citado 4 vezes nas páginas 58, 78, 83 e 89.
- 89 BRAYNER, R.; BOZON-VERDURAZ, F. Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 7, p. 1457–1466, 2003. Citado 3 vezes nas páginas 69, 133 e 134.
- 90 OLIVEIRA, J. A. C. d.; LUCENA, P. R. d. Synthesis of citrate and niobium oxide by polymeric precursors method; síntese de citrato e óxido de nióbio pelo método dos precursores poliméricos. Sociedade Brasileira de Química, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 69 e 134.
- 91 QIN, Y. et al. Domain configuration and piezoelectric properties of $(K_{0,5}Na_{0,5})_{1-x}Li_x(Nb_{0,8}Ta_{0,2})O_3$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 34, p. 4177–4184, 2014. Citado na página 81.
- 92 FUKUDA, T. Structural and dielectric studies of ferroelectric $K_3Li_2(Ta_xNb_{1-x})_5O_{15}$ single crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 9, p. 599–606, 1970. Citado na página 81.
- 93 ZHANG, J. et al. Comparative study of two $(K, Na)NbO_3$ -based piezoelectric ceramics. *Journal of Applied Physics*, v. 116, p. 104106, 2014. Citado na página 81.
- 94 MGBEMERE, H. E.; JANSSEN, R.; SCHNEIDER, G. A. Investigation of the phase space in lead-free $(K_x, Na_{1-x})_{1-y}Li_y(Nb_{1-z}Ta_z)O_3$ ferroelectric ceramics. *Journal of Advanced Ceramics*, v. 4, p. 282–291, 2015. Citado na página 81.
- 95 Rubio-Marcos, Fernando and Romero, J and Martín-González, Marisol and Fernández, Jose. Effect of Stoichiometry and Milling Process in the Synthesis and the Piezoelectric Properties of Modified KNN Nanoparticles by Solid State Reaction. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 13, p. 2763–2771, 05 2010. Citado na página 81.

- 96 Vendrell, X. and García, J. E. and Rubio-Marcos, F. and Ochoa, D.A. and Mestres, L. and Fernández, J. F. Exploring different sintering atmospheres to reduce nonlinear response of Modified KNN piezoceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 33, p. 825–831, 2013. Citado na página 81.
- 97 FUKUDA, T. Growth and Crystallographic Characteristics of $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ single crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 8, p. 122, 1969. Citado na página 81.
- 98 JR., P. S. da S.; VENET, M.; FLORÊNCIO, O. influence of diffuse phase transition on the anelastic behavior of Nb-doped $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 647, p. 784–789, 2015. Citado na página 83.
- 99 ROJAC, T. et al. Mechanochemical synthesis of $NaNbO_3$, $KNbO_3$ and $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$. *Science of Sintering*, v. 37, p. 61–67, 2005. Citado na página 91.
- 100 DIAZ, J. C. C. A. *Electrocerâmicas multifuncionais ecologicamente corretas baseadas em $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$: a influência da dopagem doadora sobre suas propriedades físicas*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil, Agosto 2018. Citado na página 96.
- 101 JESUS, L. M. de. *Processamento convencional, a laser e assistido por campo elétrico de eletrocerâmicas de $ACu_3Ti_4O_{12}$ ($A = Ca, Bi_{2/3}$): (micro)estrutura e propriedades (di)elétricas*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil, 2016. Citado na página 97.
- 102 JESUS, L. M. et al. Electric Field-assisted ultrafast synthesis of nanopowders: a novel and cost-efficient approach. *RSC Advances*, v. 6, p. 107208–107213, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 97, 106 e 117.
- 103 M'PEKO, J.-C. *Alcance y posibilidades de la espectroscopia dieléctrica en el estudio y caracterización de materiales ferroelectricos*. Tese (Doutorado) — Universidad de la Habana, Ciudad de la Habana, Cuba, 1998. Citado na página 100.
- 104 STEIL, M. C. et al. From conventional ac flash-sintering of YSZ to hyper-flash and double flash. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 33, n. 11, p. 2093–2101, 2013. Citado na página 114.
- 105 YOON, B. et al. On the synchronicity of flash sintering and phase transformation. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 102, n. 6, p. 3110–3116, 2019. Citado na página 117.
- 106 WU, Y. et al. Dense $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ ceramics produced by reactive flash sintering of $NaNbO_3$ - $KNbO_3$ mixed powders. *Scripta Materialia*, v. 174, p. 49–52, 2020. Citado na página 117.
- 107 UEHASHI, A. et al. Formation of secondary phase at grain boundary of flash-sintered $BaTiO_3$. *Microscopy*, v. 63, n. Suppl 1, p. i19–i20, 2014. Citado na página 122.
- 108 LOEBICH, J. O.; RAUB, C. J. Reactions between some alkali and platinum group metals. *Platinum Metals Review*, v. 25, n. 3, p. 113–120, 1981. Citado 2 vezes nas páginas 123 e 124.

- 109 CENA, C. R.; TORSONI, G. B.; FREITAS, G. Q. d. Synthesis of LiNbO_3 thin films by using niobium oxalate. *Matéria (Rio de Janeiro)*, SciELO Brasil, v. 21, n. 3, p. 623–631, 2016. Citado na página 134.