

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

**SÍNTESE *IN SITU* PELO MÉTODO PECHINI DE COMPÓSITOS
MAGNETOELÉTRICOS SBN/NFO PARA O CONTROLE DO CRESCIMENTO
ANORMAL DOS GRÃOS DA FASE SBN**

José Rodrigo Muñoz Hoyos

São Carlos
2016

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

**SÍNTESE *IN SITU* PELO MÉTODO PECHINI DE COMPÓSITOS
MAGNETOELÉTRICOS SBN/NFO PARA O CONTROLE DO CRESCIMENTO
ANORMAL DOS GRÃOS DA FASE SBN**

José Rodrigo Muñoz Hoyos

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

Orientadora: Dra. Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami

Co-Orientadora: Dra. Ducinei Garcia

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

2016

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

H868s Hoyos, José Rodrigo Muñoz
Síntese in situ pelo método Pechini de compósitos
magnetoelétricos SBN/NFO para o controle do
crescimento anormal dos grãos da fase SBN / José
Rodrigo Muñoz Hoyos. -- São Carlos : UFSCar, 2017.
128 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2016.

1. Pechini in situ. 2. Refinamento Rietveld. 3.
Crescimento anormal de grão. I. Título.

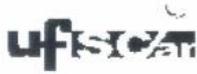
DEDICATÓRIA

A todos meus familiares, especialmente aqueles que sempre estiveram me apoiando desde a distância, inclusive nos momentos mais difíceis durante minha estadia no Brasil.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos- São Carlos - Brasil (2012).

Engenheiro Físico pela Universidade del Cauca – Popayán- Colômbia (2009).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato José Rodrigo Muñoz Hoyos, realizada em 19/10/2016:

Profa. Dra. Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami

UFSCar

Prof. Dr. Jose Antonio Eiras

UFSCar

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli

UFSCar

Prof. Dr. Alexandre Mesquita

UNESP

Prof. Dr. Manuel Henrique Lente

UNIFESP

AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar a vida.

A meus pais, José Rodrigo e Mariela, por todo o apoio que me deram durante todos os projetos da minha vida.

A minha orientadora professora Dra. Ruth Kiminami pelo apoio e dedicação durante a orientação deste trabalho. Por todos seus ensinamentos e conselhos que me brindou durante o desenvolvimento do doutorado.

A minha co-orientadora professora Dra. Ducinei Garcia por todas as orientações, e principalmente por ter acreditado em mim, me apoiando e motivando para conseguir desenvolver este trabalho.

Ao professor Eriton Bottero, por seu recebimento durante o estágio na Universidade Federal de Grande Dourados, e seus ensinamentos para os estudos de refinamento estrutural pelo método de Rietveld.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro (Processos. n. 2008/04025-0 e 2012/24025-0), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida e pelo apoio financeiro do projeto (Procad 2013, auxílio 3012/2014).

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), pela doação do oxalato amoniacal de nióbio.

A cada um dos membros da minha família que estão na Colômbia e que desde longe sempre estiveram me apoiando e animando para conseguir fechar este ciclo.

A meus amigos colombianos do laboratório, Claudia, Diego e Juan Pablo, que sempre estiveram aí para me oferecer sua amizade e apoio incondicional, pelas ajudas feitas trocando experiências e resolvendo dúvidas da pesquisa.

À Dra. Marília Horn, pela contribuição na parte das ideias teóricas que ajudaram nos modelos de reação propostos nesta tese, e por sua valiosa amizade.

À Ana Laura, estudante de iniciação científica, que contribuiu com os resultados do seu trabalho, complementando os estudos de síntese abordados nesta tese.

A todo o pessoal do laboratório de Síntese e Processamento de Materiais Cerâmicos, LASP do departamento de Engenharia de Materiais DEMa (Rodolfo, Pollyane, Guilherme,...), e do Grupo de Materiais Ferrosos GMF do departamento de Física da UFSCar (Fabio, Diego, Flavia,...), que de um ou outro modo, me ajudaram na execução deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a síntese e o processamento de compósitos magnetoelétricos particulados de niobato de estrôncio e bário ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ou, simplesmente, SBN), como fase piezoelétrica livre de chumbo, e de ferrita de níquel (NFO), como fase magnética. Os objetivos específicos do trabalho foram: obtenção das fases SBN (TBT) e NFO como únicas do sistema, tanto durante a síntese dos pós, quanto na densificação dos corpos cerâmicos; produção de compósitos SBN-NFO com conectividade 0-3, ou seja, com alta homogeneidade da distribuição da fase ferrita em uma matriz de SBN; e garantia do acoplamento mecânico entre as fases, a partir de alta densificação e sem a ocorrência de crescimento anormal de grãos da fase SBN. Neste trabalho adotou-se a síntese *in situ* pelo método Pechini para a preparação do sistema bifásico $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (SBN/NFO), nas proporções molares 50/50, 70/30 e 80/20. Análise e proposta de formação de fases durante a síntese *in situ* de compósitos SBN/NFO foram incluídas nos objetivos deste trabalho. Os pós dos compósitos sintetizados foram analisados por refinamento estrutural dos perfis de difração de raios X, pelo método de Rietveld, o que permitiu evidenciar quantitativamente a presença de fases espúrias e o efeito de redução dessas fases, e do consequente crescimento anormal de grãos, pelo incremento da proporção da fase NFO. Contudo, a determinação das fases secundárias só pode ser concluída a partir das hipóteses levantadas na proposta do modelo de formação de fases desse sistema. Além disso, esse modelo permitiu explicar porque é possível a formação simultânea das fases SBN e NFO pela síntese Pechini *in situ*, e também concluir que a presença de precipitados na etapa de formação da resina polimérica poderia ser a causa da ocorrência das fases espúrias. Com isso, pode-se propor alterações na etapa de síntese, com a intenção de se eliminar possíveis precipitados, o que realmente resultou, para os ensaios realizados no sistema 70/30, em redução das fases secundárias e compósitos magnetoelétricos, após sinterização, com densidade relativa ~96%, sem crescimento anormal de grãos, de elevada homogeneidade química, com baixo grau de percolação da fase NFO e conectividade 0-3.

Palavras-chave: Pechini *in situ*, refinamento Rietveld, modelo, $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{NiFe}_2\text{O}_4$, crescimento anormal de grão.

***IN SITU* SYNTHESIS OF SBN/NFO MAGNETOELECTRIC COMPOSITES BY THE PECHINI METHOD TO CONTROL ABNORMAL SBN GRAIN GROWTH**

ABSTRACT

A study was made of the synthesis and processing of magnetoelectric particulate composites of strontium barium niobate ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, or simply SBN) as a lead-free piezoelectric phase and nickel ferrite (NFO) as a magnetic phase. The specific objectives of this work were: (i) to obtain SBN (TBT) and NFO phases without impurities during the synthesis of the powders and the densification of the ceramic bodies; (ii) to produce SBN-NFO composites of 0–3 connectivity, i.e., with a highly homogeneous distribution of ferrite phase in the SBN matrix; and (iii) to ensure mechanical interphase coupling based on high densification, without the occurrence of anomalous SBN grain growth. The $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ biphasic system (SBN61/NFO) was prepared with molar ratios of 50/50, 70/30 and 80/20 by means of *in situ* chemical synthesis using the Pechini method. The objectives of this work included an analysis and proposal of phase formation during the *in situ* synthesis of SBN/NFO composites. The synthesized powders were analyzed by Rietveld refinement of their X-ray diffraction patterns. This enabled the quantification of spurious phases and revealed the effect of reducing these phases and the abnormal grain growth resulting from the increased proportion of NFO phase. However, the secondary phases could only be determined based on the hypotheses put forward in the proposal of the phase formation model of the SBN/NFO system. This proposed phase formation model enabled us to understand why SBN and NFO phases can be formed simultaneously during *in situ* synthesis by the Pechini method, and also to conclude that the presence of precipitates during the formation of the polymeric resin may be the cause of spurious phases. This allowed us to propose changes in the synthesis step in order to eliminate possible precipitates, which actually resulted in the reduction of the secondary phases in the tests of the 70/30 system. After sintering, magnetoelectric composites were obtained with a relative density of ~96%, without abnormal

grain growth, with high chemical homogeneity, a low degree of NFO phase percolation, and 0–3 connectivity.

Keywords: Pechini *in situ*, Rietveld refinement, model, $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{NiFe}_2\text{O}_4$, abnormal grain growth.

PUBLICAÇÕES

Periódicos

MUÑOZ_HOYOS, J. R., BOTERO, E. R., GARCIA, D., KIMINAMI, R. H. G. A., Síntese *in situ* pelo método Pechini para a obtenção de compósitos SBN61/NFO sem crescimento anormal de grão. *Cerâmica*. (Submetido).

Congressos Nacionais (Trabalho completo)

Muñoz_Hoyos, J. R., Botero, E. R., Garcia, D., Kiminami, R. H. G. A., Síntese *in situ* pelo método Pechini de compósitos magnetoelétricos de SBN61/NFO e quantificação das fases por refinamento de Rietveld. In: ANAIS DO 60° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. Águas de Lindóia – SP. Maio, 2016.

Congressos Nacionais (Resumo)

MUÑOZ_HOYOS, J. R., GARCIA, D., KIMINAMI, R. H. G. A., Síntese *in situ* de pós magnetoelétricos de $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6/NiFe_2O_4$ (SBN/NFO). 59° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Barra dos Coqueiros – SE. Maio 17-20, 2015.

MUÑOZ_HOYOS, J. R., BOTERO, E. R., GARCIA, D., KIMINAMI, R. H. G. A., Síntese *in situ* pelo método Pechini de compósitos magnetoelétricos de SBN61/NFO e quantificação das fases por refinamento de Rietveld. In: 60° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Águas de Lindóia – SP. Maio, 2016.

Congresso Internacional (resumo)

MUÑOZ_HOYOS, J. R., BOTERO, E. R., GARCIA, D., KIMINAMI, R. H. G. A., Reducing of secondary phases in the wet chemical synthesis of SBN/NFO magnetolectric composites by self-atmosphere control. SECOND INTERNATIONAL WORKSHOP ON ADVANCES IN MULTIFUNCTIONAL MULTIFERROIC MATERIALS AND THEIR APPLICATIONS (II IWA3M), AND

2015 INTERNATIONAL NETWORK FOR ADVANCE & MULTIFUNCTIONAL MATERIALS (INAMM). Maringa – PR - Brazil. July, 2015.

Prêmio

MUÑOZ_HOYOS, J. R., BOTERO, E. R., GARCIA, D., KIMINAMI, R. H. G. A., Síntese *in situ* pelo método Pechini de compósitos magnetoelétricos de SBN61/NFO e quantificação das fases por refinamento de Rietveld. SEGUNDO MELHOR TRABALHO NO 60º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Águas de Lindóia – SP. Maio, 2016.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xix
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
2.1 Materiais multiferroicos e magnetoelétricos	5
2.1.1 Acoplamento magnetoelétrico	6
2.1.2 Compósitos magnetoelétricos	7
2.1.2.1 Padrões de conectividade	8
2.1.2.2 Fases constituintes	9
2.1.2.2.1 Fase ferroelétrica: o sistema $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN)	11
2.1.2.2.1.1 O crescimento anormal dos grãos em cerâmicas de SBN	13
2.1.2.2.2 Fase ferrimagnética: a ferrita de níquel NiFe_2O_4	16
2.2 Método de síntese	19

2.2.1 Síntese simultânea de duas fases pelo método Pechini “ <i>in situ</i> ”	19
2.3 Regras de Pauling e soluções sólidas	23
2.3.1 Regras de Pauling	23
2.3.2 Soluções sólidas	24
2.3.2.1 Solução sólida substitucional	25
2.3.2.2 Solução sólida intersticial	27
2.4 Refinamento estrutural pelo método de Rietveld	28
2.4.1 Refinamento no programa GSAS	30
2.5 Sinterização	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1 Materiais	39
3.2 Métodos	40
3.2.1 Síntese do SBN e <i>in situ</i> dos compósitos SBN/NFO	40
3.2.1.1 Análise térmica	42
3.2.2 Caracterização dos pós sintetizados	42
3.2.2.1 Difração de raios X e refinamento pelo método de Rietveld	42
3.2.2.2 Espectrometria de fluorescência de raios X FRX	44
3.2.2.3 Área superficial BET	44
3.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura dos pós	45

3.2.3	Processamento cerâmico	45
3.2.3.1	Conformação	45
3.2.3.2	Dilatometria	46
3.2.4	Sinterização	46
3.2.5	Caracterização dos compósitos sinterizados	47
3.2.5.1	Densidade aparente	47
3.2.5.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos corpos sinterizados	48
4	RESULTADOS E DISCUÇÃO	49
4.1	Síntese pelo método Pechini	49
4.1.1	Síntese de cerâmicas do sistema SBN61	49
4.1.2	Síntese <i>in situ</i> dos compósitos SBN61/NFO	52
4.2	Quantificação e identificação de fases	56
4.2.1	Refinamento do perfil de difração de raios X do SBN61	56
4.2.2	Refinamento dos perfis de difração de raios X dos compósitos SBN61/NFO	65
4.2.3	Proposta de formação de fases na síntese Pechini convencional e <i>in situ</i>	72
4.2.3.1	Convencional das fases NFO e SBN61	72
4.2.3.2	<i>In situ</i> do sistema bifásico SBN61/NFO	80
4.3	Sinterização dos compósitos SBN61/NFO sintetizados <i>in situ</i> pelo método Pechini	87

4.4 Redução das fases espúrias pela dissolução dos reagentes em solução acidulada	99
5 CONCLUSÕES	111
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	113
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115
APÊNDICE A	125
APÊNDICE B	127

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Valores do coeficiente piezoelétrico d_{33} e da temperatura de Curie em monocristais de $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$, com diferentes valores de x [36].	13
Tabela 2.2 Coeficiente de magnetostricção (de saturação) para algumas ferritas policristalinas [42].	18
Tabela 2.3 Mecanismos de transporte de material durante a sinterização [65].	33
Tabela 3.1 Reagentes usados na síntese dos pós cerâmicos.	39
Tabela 3.2 Densidade teórica dos compósitos SBN61/NFO nas diferentes proporções.	48
Tabela 4.1 Valores de ocupação e energia térmica dos cátions em cada fase calculados pelo refinamento do perfil de DRX dos pós de SBN61 (calcinados a 1250°C/6h), considerando-se a fase $Sr_2Nb_2O_7$ como espúria.	60
Tabela 4.2 Valores de ocupação e energia térmica dos cátions em cada fase calculados pelo refinamento do perfil de DRX dos pós SBN61 (calcinados a 1250 °C/6h), considerando-se as fases $Sr_2Nb_2O_7$ e $BaNb_2O_6$ como espúrias.	62
Tabela 4.3 Valores de ocupação e energia térmica dos cátions em cada fase calculados pelo refinamento do perfil de DRX dos pós de SBN61 (calcinados a 1250 °C/6h), considerando as fases $Sr_2Nb_2O_7$ e $SrNb_2O_6$ como espúrias.	65
Tabela 4.4 Resultado dos refinamentos estruturais dos perfis de difração de raios X dos pós dos compósitos magnetoelétricos SBN61/NFO, nas proporções molares 50/50, 70/30 e 80/20, para os parâmetros de concordância; porcentual das proporções em massa das fases presentes em cada compósito; e estequiometria da fase SBN.	68
Tabela 4.5 Resultado dos refinamentos estruturais dos perfis de difração de raios X dos pós dos compósitos SBN61/NFO nas proporções molares 50/50, 70/30 e 80/20, considerando a $SrNbO_3$	72

(SN3) como fase espúria, para os parâmetros de concordância; o percentual das proporções em massa das fases presentes em cada compósito; e a estequiometria da fase SBN.

Tabela 4.6 Raio atômico, eletronegatividade e valências dos elementos químicos presentes na fase SBN.	75
Tabela 4.7 Valores de raio atômico, eletronegatividade e valências dos elementos químicos presentes para a obtenção de compósitos $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{NiFe}_2\text{O}_4$.	83
Tabela 4.8 Parâmetros obtidos pela análise de dilatometria dos compósitos SBN61/NFO, nas proporções molares 80/20, 70/30 e 50/50.	88
Tabela 4.9 Densidade relativa dos compósitos SBN61/NFO nas proporções molares 80/20, 70/30 e 50/50 sinterizados em forno tipo mufla em temperaturas de 1250°C e 1300°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e tempo de patamar de 3h.	89
Tabela 4.10 Percentuais atômicas detectadas por EDS dos elementos presentes nas diferentes regiões marcadas na figura 4.23 dos compósitos SBN61/NFO na proporção 80/20 sinterizados a 1250 °C e 1300 °C.	91
Tabela 4.11 Percentuais atômicas detectadas por EDS dos elementos presentes nas diferentes regiões marcadas na figura 4.24 dos compósitos SBN61/NFO na proporção 70/30, sinterizados a 1250 °C e 1300 °C.	93
Tabela 4.12 Percentuais atômicas detectadas por EDS dos elementos presentes nas diferentes regiões marcadas na figura 4.25e dos compósitos SBN61/NFO na proporção 50/50, sinterizados a 1300 °C.	97
Tabela 4.13 Valores de ocupação dos cátions em cada fase calculados pelo refinamento da amostra SBN61, considerando a fase SrNbO_3 como espúria.	102
Tabela 4.14 Percentuais atômicas detectadas por EDS dos elementos presentes nas diferentes regiões marcadas na figura 4.29e dos compósitos SBN61/NFO na proporção 70/30 sintetizados, usando a solução 0,5 molar de ácido nítrico, e sinterizados a 1300°C/3h.	105

Tabela 4.15 Valores da razão Sr/Ba e Nb/(Sr+Ba) calculado a partir dos elementos detectados por EDS no compósito SBN61/NFO 70/30 sintetizado usando o solvente acidulado e sinterizado a 1300 °C/3h	105
Tabela 4.16 Tamanho médio dos grãos das fases SBN61 e NFO nos compósitos SBN61/NFO na proporção 70/30 sintetizados pelo método Pechini, usando como solventes água e a solução 0,5 molar de ácido nítrico em água, e sinterizados a 1300°C/3h.	108

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Relação entre os materiais multiferroicos e magnetoelétricos [23].	6
Figura 2.2 Representação esquemática da conversão entre energia magnética e elétrica em materiais magnetoelétricos compósitos via acoplamento piezelétrico/piezomagnético. Onde \mathbf{S} é a tensão e \mathbf{e}^m e \mathbf{e} são os coeficientes magnetostrictivo e piezelétrico, respectivamente [25].	7
Figura 2.3 Representação dos tipos de conectividade em materiais compósitos bifásicos [28].	8
Figura 2.4. Tipos de configurações possíveis mais comuns para a combinação de compósitos magnetoelétricos: a) particulado 0-3 b) laminado 2-2 e c) 1-3 [29].	9
Figura 2.5 Representação da estrutura tungstênio bronze tetragonal (TBT), a temperatura ambiente, do SBN. (a) Projeção no plano ab da estrutura, (b) cadeia de octaedros de $[\text{NbO}_6]$ com a media da distância interatômica [14]	12
Figura 2.6 Micrografias eletrônicas de varredura mostrando diferentes superfícies de cerâmicas de $\text{Sr}_{0,60}\text{Ba}_{0,40}\text{Nb}_2\text{O}_6$, sinterizadas em uma única etapa em patamares de: a) 1300 °C, b)1260 °C, e c) 1250 °C [16].	14
Figura 2.7 Micrografias eletrônicas de varredura mostrando diferentes superfícies de cerâmicas de $\text{Sr}_{0,60}\text{Ba}_{0,40}\text{Nb}_2\text{O}_6$, pré-sinterizadas a 1250°C e, em seguida, sinterizadas em patamares de: a) 1300 °C, b)1400 °C, e c) 1450 °C [16].	14
Figura 2.8 Micrografias eletrônicas de varredura de cerâmicas de: a) $\text{Sr}_{0,30}\text{Ba}_{0,70}\text{Nb}_2\text{O}_6$, b) $\text{Sr}_{0,50}\text{Ba}_{0,50}\text{Nb}_2\text{O}_6$, e c) $\text{Sr}_{0,70}\text{Ba}_{0,30}\text{Nb}_2\text{O}_6$ sinterizadas a 1350 °C/2h [17].	15
Figura 2.9. Cella unitária da ferrita de níquel [40].	18
Figura 2.10. Formação de um complexo polimérico precursor, baseado numa reação de esterificação entre um complexo metal-ácido cítrico e etilenoglicol [55].	21

Figura 2.11 a) Diagrama de fases do sistema MgO-NiO, e b) Energia livre em função da concentração de NiO a 1500 °C [61].	26
Figura 2.12 a) Diagrama de fases do sistema MgO-Al ₂ O ₃ , e b) Energia livre em função da concentração de Al ₂ O ₃ a 1500 °C [61].	26
Figura 2.13 Mudanças entre as partículas antes e depois da sinterização. Formação do pescoço [70].	32
Figura 2.14 Esquema dos mecanismos difusionais de matéria (a) não densificantes e (b) densificantes durante a sinterização [66].	33
Figura 2.15 Esquema geométrico dos estágios de sinterização proposto pelo modelo analítico [67].	36
Figura 3.1 Fotografia das soluções obtidas na etapa previa à formação da resina polimérica no método de síntese Pechini dos compósitos SBN61/NFO nas proporções molares: a) 50/50, b) 70/30 e c) 80/20.	41
Figura 4.1 Curvas de termogravimetria (TG) e da derivada (DTG), d(massa)/dT, de pós de SBN61 sintetizados pelo método Pechini, e pré-calcinados a 300 °C/ 12h.	50
Figura 4.2 Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, de pós de SBN61 sintetizados pelo método Pechini calcinados a) a 1100 °C/2h, e b) a 1250 °C/6h.	52
Figura 4.3 Curvas de termogravimetria (TG) e da derivada (DTG), d(massa)/dT para pós do compósito SBN61/NFO 50/50 sintetizados pelo método Pechini e pré-calcinados a 300 °C/12h.	53
Figura 4.4 Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, de pós dos compósitos SBN61/NFO na proporção molar 50/50, sintetizados via <i>in situ</i> pelo método Pechini e calcinados a diferentes temperaturas por 2h, com taxa de aquecimento de 5 °C/min.	54
Figura 4.5 Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, de pós dos compósitos SBN61/NFO nas proporções molares 70/30 e 80/20, sintetizados via <i>in situ</i> pelo método Pechini, calcinados a 1100 °C, por 2h, com taxa de aquecimento de 5 °C/min.	55
Figura 4.6 Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, dos pós SBN61 e das possíveis fases espúrias presentes na amostra	57

segundo a cinética de reação proposta por Fang *et al.* [67]. Perfis de difração gerados a partir de arquivos da base de estruturas cristalinas da CAPES: $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (ICSD-281135), SrNb_2O_6 (ICSD-20348), BaNb_2O_6 (ICSD-39272), e Nb_2O_5 (ICSD-29).

Figura 4.7 Difractogramas comparativos entre a função experimental e a calculada pelo método de Rietveld para os pós de SBN61 (calcinados a $1250^\circ\text{C}/6\text{h}$), considerando-se a fase $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ como espúria. 59

Figura 4.8 Difractogramas comparativos entre a função experimental e a calculada pelo método de Rietveld com GSAS da amostra SBN61, considerando o $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ e o BaNb_2O_6 como fases espúrias. 62

Figura 4.9 Difractogramas comparativos entre a função experimental e a calculada pelo método de Rietveld para os pós de SBN61 (calcinados a $1250^\circ\text{C}/6\text{h}$), considerando as fases $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ e SrNb_2O_6 como espúrias. 64

Figura 4.10 Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, do compósito SBN61/NFO, na proporção molar 80/20, e das possíveis fases espúrias presentes na amostra. Perfis de difração gerados a partir de arquivos do banco de dados da CAPES: SrNbO_3 (ICSD-42004), $\text{SrFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (ICSD-157038). 66

Figura 4.11 Perfis de difração de raios X à temperatura ambiente dos pós dos compósitos SBN61/NFO em diferentes proporções molares. As setas indicam a posição dos picos de difração da possível fase espúria. 67

Figura 4.12 Difractogramas comparativos entre a função experimental e a calculada pelo método de Rietveld para pós dos compósitos SBN61/NFO, nas proporções a) 50/50, b) 70/30 e c) 80/20, considerando a $\text{SrNb}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ como fase espúria. 69

Figura 4.13 Difractogramas comparativos entre a função experimental e a calculada pelo método de Rietveld para os pós dos compósitos SBN61/NFO, nas proporções a) 50/50, b) 70/30 e c) 80/20, considerando a fase SrNbO_3 como espúria. 71

Figura 4.14 Representação 2D da distribuição aleatória dos óxidos 74

primários A e B, formados no início da etapa de calcinação de pós cerâmicos no método Pechini, nas condições: a) diferente raio atômico na proporção 50 % tipo A e 50 % tipo B, e b) raio atômico similar na proporção 33 % tipo A e 67 % tipo B.

Figura 4.15 Fotografia em que se exemplifica como fica a solução líquida do material antes do processo de aquecimento para evaporação dos solventes e formação da resina polimérica no processo de síntese da fase $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ pelo método Pechini. 76

Figura 4.16 a) Modelo de distribuição dos óxidos primários formados no início da etapa de calcinação de pós cerâmicos de $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$, preparados pelo método Pechini, considerando a formação de precipitados, e b) modelo de distribuição dos óxidos primários na superfície da partícula de SrO , supostamente formada pelos precipitados. 77

Figura 4.17 Possível distribuição de fases formadas ao redor da partícula precipitada na síntese pelo método Pechini da amostra SBN61, após calcinação a 1250 °C/6h. 78

Figura 4.18 Difratoograma de raios X comparativo entre: a) sólido precipitado durante a síntese pelo método Pechini da amostra SBN61 e b) perfil de difração do $\text{C}_2\text{O}_4\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_{2+x}$, (JCPDS 19-1281). 79

Figura 4.19 Representação de quatro possíveis distribuições dos óxidos primários para formar simultaneamente duas fases, F1 e F2, na síntese *in situ* pelo método Pechini. 82

Figura 4.20 Porcentagem em massa da fase espúria SN3 função da concentração molar de NFO, considerando as fases SN3 e SBN61 como o total da amostra. 86

Figura 4.21 Curvas de retração linear a taxa constante e de taxa de retração em função da temperatura para os compósitos SBN61/NFO 80/20, 70/30 e 50/50. 87

Figura 4.22 Micrografias da superfície polida e atacada termicamente dos compósitos cerâmicos SBN61/NFO na proporção 80/20, sinterizados a 1250 °C e 1300 °C: a) e c) no modo SE, e b) e d) no 90

modo BSE. 1, 2 e 3 indicam cada uma das três possíveis fases que aparentemente ocorrem no material.

Figura 4.23 Micrografias da superfície polida e atacada termicamente dos compósitos cerâmicos SBN61/NFO na proporção 70/30 sinterizados a 1250 °C e 1300 °C: a) e c) no modo SE, e b) e d) no modo BSE. 1, 2 e 3 indicam cada uma das três possíveis fases que aparentemente ocorrem no material. 92

Figura 4.24 Micrografia da superfície polida dos compósitos cerâmicos SBN61/NFO na proporção 50/50 sinterizados a 1250 °C: a), c) no modo SE, e b), d) e e) no modo BSE. 94

Figura 4.25 Micrografia por MEV da superfície polida dos compósitos cerâmicos SBN61/NFO na proporção 50/50 sinterizados a 1300 °C. a), c), no modo SE, e b), d), e) no modo BSE. 1, 2, 3 e 4 indicam cada uma das três possíveis fases que aparentemente ocorrem no material. 95

Figura 4.26 Perfil de DRX, a temperatura ambiente, do compósito SBN61/NFO na proporção 50/50, sinterizado a 1300 °C/3h. 98

Figura 4.27 DRX do compósito SBN61/NFO na proporção 70/30 sintetizado pelo método Pechini usando como solvente solução 0,5 molar de ácido nítrico em água. 100

Figura 4.28 Difratograma comparativo entre a função experimental e a calculada pelo método de Rietveld do compósito SBN61/NFO na proporção 70/30, considerando o SrNbO_3 como fase espúria. 101

Figura 4.29 Micrografia por MEV da superfície polida do compósito cerâmico SBN61/NFO na proporção 70/30 sintetizados usando o solvente 0,5 molar de ácido nítrico, e sinterizado a 1300 °C/3h. a), c) no modo SE, e b), d), e) no modo BSE. 104

Figura 4.30 Perfil de DRX do compósito SBN61/NFO na proporção 70/30 sintetizado usando a solução 0,5 molar de ácido nítrico, e sinterizado a 1300°C/3h. 106

Figura 4.31 MEV dos compósitos SBN61/NFO na proporção 70/30 sinterizados a 1300°C/3h sintetizado usando como solventes dos reagentes na síntese: a) água e b) solução 0,5 molar de ácido nítrico 107

xxiv

em água.

1 INTRODUÇÃO

Os materiais compósitos cerâmicos magnetoelétricos, constituídos principalmente por uma fase piezoelétrica e a outra magnética, possuem aplicações potenciais em diferentes dispositivos tecnológicos, tais como sensores de campo magnético, atuadores, elementos de memória, etc [1]. A resposta magnetoelétrica desse tipo de material, no caso de compósitos particulados (conectividade 0-3), depende do coeficiente piezoelétrico da fase ferroelétrica, do coeficiente magnetostritivo da fase magnética, da adequada homogeneidade entre essas fases, do grau de densificação e da microestrutura do produto final que, por sua vez, se vinculam a fatores como, características do pó e parâmetros de sinterização [2,3]. Com relação à fase piezoelétrica, sabe-se que os materiais que apresentam melhor resposta são aqueles cuja fórmula estequiométrica se baseia no elemento tóxico chumbo (Pb) [4-8]. Porém, na atualidade, procura-se evitar o uso de materiais com alta toxicidade [9,10]. Entre os materiais livres de chumbo, o niobato de estrôncio e bário, $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN), pode ser um bom candidato à fase piezoelétrica em compósitos magnetoelétricos [11-15], em virtude de seus coeficientes piezoelétricos relativamente elevados em composições com $0,5 \leq x \leq 0,75$.

Contudo, problemas como o crescimento anormal de grão, baixa densificação e formação de trincas são apresentados durante a sinterização de cerâmicas de SBN. Autores, como Lee et al. [16] e Kim et al. [17], propuseram que esses problemas estão associados à presença de fases espúrias nos pós calcinados, os quais durante a sinterização conduzem à formação de uma fase rica em Nb e deficiente em Ba, com temperatura de fusão inferior à temperatura necessária para densificar as cerâmicas de SBN. Essa fase por sua vez localizada em algumas regiões da cerâmica, ao se tornar líquida durante a sinterização, promoveria o rápido crescimento dos grãos nessas regiões. Desse modo, acredita-se que reduzir a presença de fases espúrias durante a etapa de síntese de pós é fundamental para o controle do crescimento anormal de grão em cerâmicas de SBN, e, por esse motivo, métodos químicos como citrato-gel [18], Coprecipitação [19], Pechini [20], e sol-

gel [21] têm sido propostos para a obtenção de pós cerâmicos de SBN sem a presença de fases espúrias.

Quando observados os compósitos magnetoelétricos particulados, a resposta magnetoelétrica também depende do coeficiente magnetostritivo da fase magnética. Entre as ferritas simples, a de cobalto é a que apresenta maior coeficiente magnetostritivo, porém, sua anisotropia magnética pode afetar a resposta magnetoelétrica em compósitos particulados. Por outro lado, a ferrita de níquel (NFO), NiFe_2O_4 , caracteriza-se por apresentar considerável coeficiente magnetostritivo e baixa anisotropia magnética, o que pode favorecer o seu uso em compósitos magnetoelétricos principalmente nos particulados, conectividade 0-3 [11].

Para a produção de compósitos particulados, é importante garantir uma boa dispersão da fase magnética na fase piezoelétrica, e, para se alcançar essa distribuição atomística das fases, tem sido desenvolvida a síntese *in situ* em escala de laboratório, com métodos químicos tais como o sol-gel [7], Pechini [7] e o citrato-gel [22]. Tal rota de síntese (*in situ*) pode favorecer a obtenção controlada de duas fases simultaneamente em uma única reação, garantindo homogeneidade química, morfológica e granulométrica dos pós, que são também aspectos importantes para o controle da microestrutura e propriedades finais do material.

O método de síntese *in situ* por Pechini, aplicado neste trabalho de pesquisa, foi utilizado de forma inédita para a obtenção dos compósitos magnetoelétricos SBN/NFO. Nessa metodologia, a síntese *in situ* propõe-se à preparação do compósito a partir da combinação dos precursores de ambas as fases (magnética e ferroelétrica), mostrando ser viável para compósitos particulados, por permitir obter pós com uniformidade da distribuição das fases e, conseqüentemente, cerâmicas com uma microestrutura mais homogênea com distribuição de tamanhos de grãos mais estreita de cada fase [7,8]. A metodologia *in situ*, pautada no método Pechini, foi desenvolvida por Fernandez [7] em 2011, na obtenção de compósitos magnetoelétricos dos sistemas titanato zirconato de chumbo e Fe_2CoO_4 . Entretanto, há vários

aspectos a serem avaliados e compreendidos, como por exemplo, o de se determinar como acontece a formação simultânea de duas fases, em uma única reação, sem a formação de fases intermediárias.

Em compósitos particulados (fase piezoelétrica/fase magnética), é esperado que as proporções próximas a 50 % molar de fase piezoelétrica e 50 % molar de fase magnética, sejam as que apresentem maior resposta magnetoelétrica, porém, nessa proporção existe a tendência da fase magnética percolar, gerando um incremento na condutividade dos compósitos degradando as propriedades magnéticas [2,3]. Desse modo, diferentes proporções (fase piezoelétrica/fase magnética) são analisadas, visando encontrar a composição adequada na qual a percolação da fase magnética seja reduzida e que, simultaneamente, a quantidade dessa fase seja a suficiente para maximizar a resposta magnetoelétrica do compósito.

Com base nos aspectos acima citados, este trabalho teve como base a síntese *in situ*, pelo método Pechini de compósitos magnetoelétricos livres de chumbo do sistema bifásico $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (SBN61/NFO) nas proporções molares 50/50, 70/30 e 80/20. O objetivo principal foi entender e eliminar os problemas associados à síntese e sinterização da fase SBN, principalmente aqueles associados à presença de fases espúrias na etapa de síntese e ao conseqüente crescimento anormal de grão na sinterização, para a produção de compósitos magnetoelétricos com microestruturas densas e homogêneas, apresentando uniformidade de distribuição de fases em uma conectividade 0-3; e integridade das fases. A partir da quantificação das fases presentes nos compósitos, utilizando técnicas de análise estrutural, combinando difração de raios X do pó e refinamento pelo método de Rietveld, propôs-se um modelo para a compreensão do processo de formação simultâneo das duas fases cristalinas, na etapa de calcinação do método Pechini, o que possibilitou o ajuste dos parâmetros de síntese para a eliminação das fases espúrias nos compósitos estudados.

A sistemática da investigação e o modelo proposto permitiram a obtenção pelo método Pechini *in situ* de compósitos magnetoelétricos do

sistema SBN61/NFO e altas concentrações da fase ferrita, quanto à de 50 % molar, com microestruturas de relativamente alta densidade ($> 96\%$), baixo grau de percolação da fase magnética (conectividade 0-3), granulometria fina, tamanho médio dos grãos de $3,8\ \mu\text{m}$ para o SBN61 e $2,5\ \mu\text{m}$ para o NFO, e livre de trincas.

Os detalhes do trabalho estão apresentados em seis capítulos. No Capítulo 2, faz-se a discussão dos fundamentos mais relevantes relacionados ao projeto de tese. No Capítulo 3, descreve-se os materiais e métodos. No Capítulo 4, apresentam-se e discutem-se os resultados gerados desta pesquisa. No capítulo 5, são apresentadas as conclusões e considerações finais do trabalho. E, no Capítulo 6, são feitas sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Materiais multiferroicos e magnetoelétricos

Multiferroico é um material que apresenta pelo menos duas das três propriedades ferroicas: (anti) ferroeletricidade, (anti) ferromagnetismo e ou ferroelasticidade [23]. A característica principal dessas propriedades é a existência de ciclos de histereses, os quais representam o comportamento dos fenômenos físicos de polarização, magnetização e deformação sob o correspondente campo externo aplicado (elétrico, magnético ou mecânico, respectivamente), ressaltando duas particularidades principais: a existência de polarização, magnetização ou deformação diferente de zero, mesmo na ausência do campo externo, e a reversibilidade das propriedades físicas, a partir da inversão dos campos [23]. Alguns materiais multiferroicos que são simultaneamente ferroelétricos e ferromagnéticos, num mesmo intervalo de temperatura, também apresentam a propriedade conhecida como magnetoelasticidade, como se ilustra na Figura 2.1 [23]. Nela se pode observar que os materiais ferromagnéticos e ferroelétricos formam subgrupos dos materiais magnética e eletricamente polarizáveis respectivamente, entre os quais estão os paramagnéticos, antiferromagnéticos, paraelétricos e antiferroelétricos. A interseção de todos os conjuntos, representa os materiais que são multiferroicos. O acoplamento magnetoelétrico (um dos subconjuntos) é um fenômeno independente que pode, mas não necessariamente, surgir em algum dos materiais que são polarizáveis magnética e eletricamente. Nesses materiais, a resposta magnetoelétrica (ME) é caracterizada pela indução de polarização elétrica por meio da aplicação de um campo magnético externo (designado efeito ME direto) e/ou pela indução de magnetização, quando aplicado sob o material um campo elétrico (designado efeito ME inverso, isto é, $M = \alpha_{ME} E$) [23]. Sendo assim, os materiais multiferroicos magnetoelétricos possuem as aplicações potenciais dos ferroelétricos e ferromagnéticos, somadas às vantagens de propriedades oriundas do acoplamento magnetoelétrico. Todas essas propriedades dão potencialidades adicionais para aplicações em spintrônica, elementos de vários estados de memória ou

dispositivos de memória que poderiam usar campo elétrico e/ou magnético para operações de leitura/gravação [1]. Na atualidade, encontrar materiais com melhores propriedades em pequenos volumes e combinar mais de uma função na mesma estrutura tornou-se uma tarefa muito atraente.

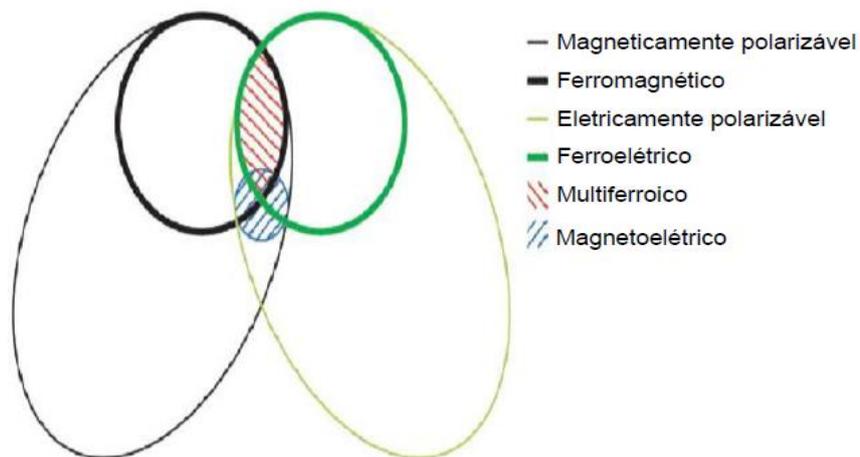


Figura 2.1 Relação entre os materiais multiferroicos e magnetoelétricos [23].

2.1.1 Acoplamento magnetoelétrico

O acoplamento magnetoelétrico descreve a influência de um campo magnético na polarização de um material ou vice-versa. Nos materiais magnetoelétricos, como discutido na seção anterior, é possível induzir magnetização por meio da aplicação de campos elétricos e/ou induzir polarização elétrica pela aplicação de campos magnéticos.

O efeito magnetoelétrico em compósitos magnetoelétricos é o resultado da interação cruzada entre diferentes ordens (a piezoelétrica e a magnetostriativa) de fases diferentes [23]. Nesse caso, nem a fase piezoelétrica, nem a magnética necessitam possuir propriedades magnetoelétricas, porém o compósito formado poderá apresentar apreciável efeito magnetoelétrico como resultado da interação entre essas propriedades, via acoplamento mecânico, como exemplificado no esquema da figura 2.2.

Um campo magnético, aplicado ao compósito, induzirá tensão no componente magnetostrictivo repassado para o componente piezoelétrico,

induzindo a polarização. Uma forma simples de se representar o efeito ME num compósito pode ser observada do seguinte modo [24]:

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

$$ME_E = \frac{\text{elétrico}}{\text{mecânico}} \times \frac{\text{mecânico}}{\text{magnético}} \quad (2.2)$$

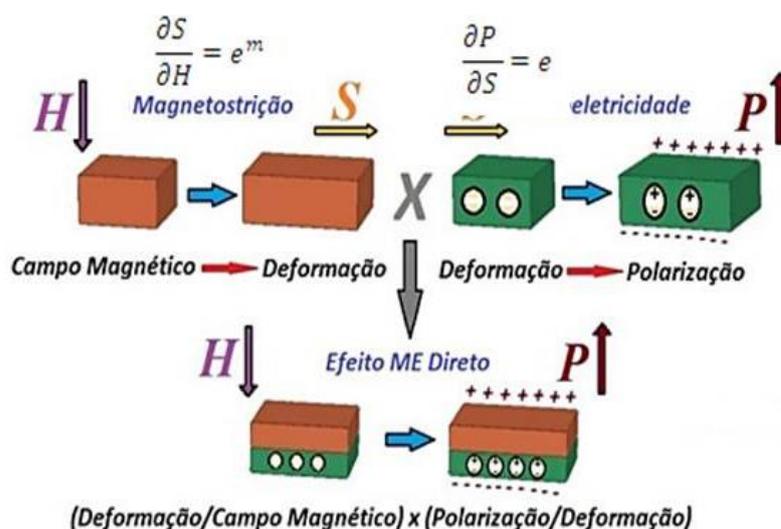


Figura 2.2 Representação esquemática da conversão entre energia magnética e elétrica em materiais magnetoelétricos compósitos via acoplamento piezelétrico/piezomagnético. Onde S é a tensão e e^m e e são os coeficientes magnetostrictivo e piezelétrico, respectivamente [25].

2.1.2 Compósitos magnetoelétricos

Tal como foi exposto anteriormente, nos compósitos magnetoelétricos, o efeito ME é resultado do acoplamento mecânico entre as fases piezoelétrica e ferromagnética (ou magnetostrictiva) [26]. Segundo esse princípio, uma combinação adequada de duas fases, tais como a magnetostrictiva e a piezoelétrica, pode produzir uma propriedade ME desejável. Os pré-requisitos para o controle do efeito ME em compósitos podem ser resumidos como [6-8]:

1. Equilíbrio químico das fases individuais;
2. Integridade entre as fases;

3. Altos valores de coeficiente de magnetostricção da fase ferromagnética ou magnetostritiva e do coeficiente piezométrico da fase ferroelétrica; e
4. Relativamente baixa condutividade elétrica para permitir sucesso no processo de polarização do material.

2.1.2.1 Padrões de conectividade

O conceito de padrão de conectividade na discussão da mistura de materiais foi introduzido por Newnham em 1974 [27]. Ele descreveu que as propriedades resultantes da mistura de duas fases podem ser diferentes, por ordens de magnitudes, por adotar certo padrão de conectividade. A figura 2.3 mostra um total de 10 padrões de conectividade possíveis em um compósito bifásico. O índice 0 significa que as fases não estão interconectadas em nenhuma direção (x, y ou z); já o índice 1 significa que a fase está distribuída em apenas uma única direção; o índice 2 significa que a fase está distribuída em um plano, e, finalmente, o índice 3 significa que a fase está distribuída nas três direções.

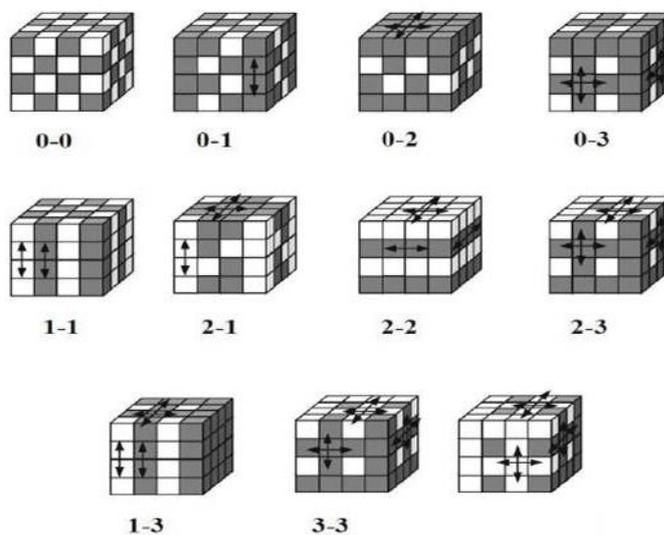


Figura 2.3 Representação dos tipos de conectividade em materiais compósitos bifásicos [28].

Atualmente, as estruturas dos compósitos mais comuns para o estudo do efeito ME são: as de compósitos particulados (0-3), formada por grãos magnéticos imersos em uma matriz ferroelétrica (figura 2.4a); as de compósitos

laminados (2-2), que é a combinação de camadas ferromagnéticas e ferroelétricas formando um sanduíche (figura 2.4b); e as de compósitos 1-3, em que fios de uma fase magnética (ferroelétrica) ficam imersos na matriz ferroelétrica (magnética) (Figura 2.4c).

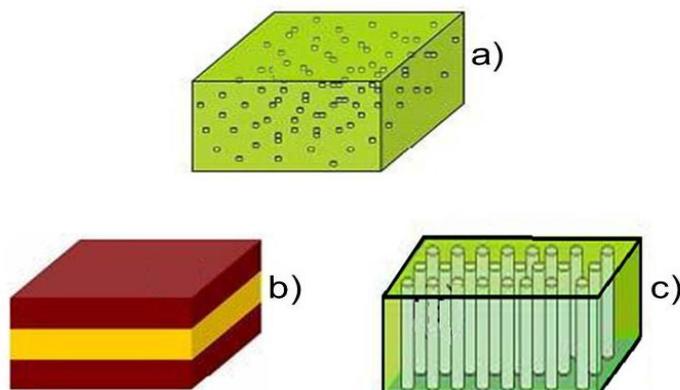


Figura 2.4. Tipos de configurações possíveis mais comuns para a combinação de compósitos magnetoelétricos: a) particulado 0-3 b) laminado 2-2 e c) 1-3 [29].

Há vários estudos em compósitos magnetoelétricos focados principalmente em (nano) estruturas multicamadas, como alternativa para garantir uma alta resistividade elétrica por evitar a percolação da fase magnética que, geralmente, é condutiva [4,30,31]. Contudo, o contato mecânico entre a fase piezoelétrica e a fase magnetostrictiva na estrutura laminada (2-2) pode ser menor que nos compósitos (0-3). A inadequada junção entre as camadas magnéticas e ferroelétricas limita o acoplamento mecânico entre as fases. Dessa forma, Bichurin *et al.* [32] sugerem que o coeficiente de acoplamento ME pode ser muito maior para compósitos (0-3) do que para sistemas em camadas. Além disso, há vantagens para a produção de compósitos particulados ME relacionadas com uma fabricação mais fácil e barata, e a possibilidade de controle da relação molar das fases.

2.1.2.2 Fases constituintes

Como discutido na seção 3.1.2, idealmente, os materiais escolhidos para obter uma elevada resposta magnetoelétrica, em compósitos magnetoelétricos,

deveriam ser fase ferroelétrica com maior coeficiente piezoelétrico e fase magnética com maior coeficiente magnetoestrutivo. Mas, a depender do objetivo da pesquisa e de algumas desvantagens apresentadas por cada fase, nem sempre a melhor escolha se baseia nos valores dos coeficientes piezoelétricos e magnetostritivos.

Em relação à fase piezoelétrica, as mais estudadas até o momento são o titanato zirconato de chumbo $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$, ou PZT, e, o niobato de magnésio e chumbo modificado com titanato de chumbo $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3}O_3)_{(1-x)}Ti_xO_3$ (PMN-PT) [4-8]. Todavia, uma desvantagem fundamental desses materiais é a presença de chumbo (Pb), metal pesado, tóxico, que desde o processamento do material provoca altos riscos ao ambiente visto que o óxido de chumbo se volatiliza. Recentemente, as agências reguladoras em todo o mundo começaram a colocar restrições rígidas sobre o uso de chumbo, com exceção da indústria eletrônica, devido à falta de um substituto adequado para os compostos a base de chumbo [9,10]. Desse modo, materiais piezoelétricos, livres de chumbo, cujas propriedades possam ser comparáveis as dos piezoelétricos à base de PbO estão sendo avaliados.

Entre os piezoelétricos livres de chumbo mais pesquisados estão os a base de $BaTiO_3$, de $K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$, e de $BiFeO_3$, os quais apresentam relativamente altos coeficientes piezoelétricos. Em geral, apresentam estrutura perovskita, típica de materiais ferroelétricos. Mas existem materiais com outros tipos de estrutura que também apresentam considerável coeficiente piezoelétrico, dentre eles, está o sistema $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN), no qual a temperatura ambiente apresenta estrutura tipo tetragonal bronze de tungstênio (TBT) [33]. No entanto, há certos desafios tanto na etapa de síntese, como na de sinterização de materiais policristalinos à base de SBN, pois normalmente aparecem problemas como a presença de fases espúrias, as quais conduzem a baixas taxas de densificação e ao crescimento anormal de grãos.

A fase SBN já foi combinada com ferritas magnetostritivas para a obtenção de compósitos magnetoelétricos particulados. Li *et al.* fabricaram compósitos magnetoelétricos $Sr_{0,5}Ba_{0,5}Nb_2O_6 / Ni_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$, sintetizando

separadamente a ferrita e o SBN por mistura de óxidos, em forno convencional. Como resultado, encontraram um máximo para o valor do coeficiente magnetoelétrico no valor de $\alpha_{33}=26$ mV/cmOe, para a proporção 70/30 molar [11]. Por outro lado, Jigajeni *et al.* estudaram as propriedades magnetoelétricas de compósitos $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{Co}_{0,9}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ (SBN/CMFO), fazendo a síntese do SBN por mistura de óxidos e, a do CMFO, pelo método coprecipitação controlada, conseguindo obter coeficiente magnetoelétrico de $\alpha_{33}=14,42$ mV/cmOe na proporção molar 60/40, sinterizando em forno convencional a 1225 °C [12]. Devido ao fato do SBN ser um sistema interessante como substituto de ferroelétricos à base de chumbo em compósitos magnetoelétricos, na próxima seção são detalhadas algumas características específicas desse material, as quais justificam a escolha do SBN na investigação deste trabalho.

2.1.2.2.1 Fase ferroelétrica: o sistema $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN)

Os materiais ferroelétricos são aqueles que exibem uma polarização espontânea na ausência de um campo elétrico externo [34]. Além disso, possuem uma série de fenômenos associados, como piezoelectricidade e piroelectricidade, tornando esses materiais atrativos para aplicações na indústria de dispositivos eletrônicos. A piezoelectricidade é a propriedade de um material se deformar quando um campo elétrico externo é aplicado, ou de forma inversa, o material sofre uma polarização elétrica, no momento em que uma tensão mecânica é aplicada [34]. O coeficiente piezoelétrico d_{33} dá a medida de quanto o material se deforma quando um valor de campo elétrico é aplicado.

O sistema $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) foi apresentado como um material ferroelétrico no intervalo $0,25 < x < 0,75$, no ano 1960, por Francombe [33]. A cela unitária do SBN apresenta-se na estrutura tungstênio bronze tetragonal (TBT), à temperatura ambiente (figura 2.5). Essa cela se arranja na fórmula $[(A_1)_2(A_2)_4C_4][(B_1)_2(B_2)_8]O_{30}$, conformada por 10 octaedros de oxigênio ordenados de tal modo que se formam diferentes tipos de sítios intersticiais. Os sítios A1 e A2 estão ocupados pelos cátions Sr e Ba, os sítios B1 e B2 estão ocupados pelo Nb, e os sítios C se encontram vazios [14]. Na figura, os

octaedros escuros e claros correspondem aos poliedros $[\text{Nb}(1)\text{O}_6]$ e $[\text{Nb}(2)\text{O}_6]$, respectivamente.

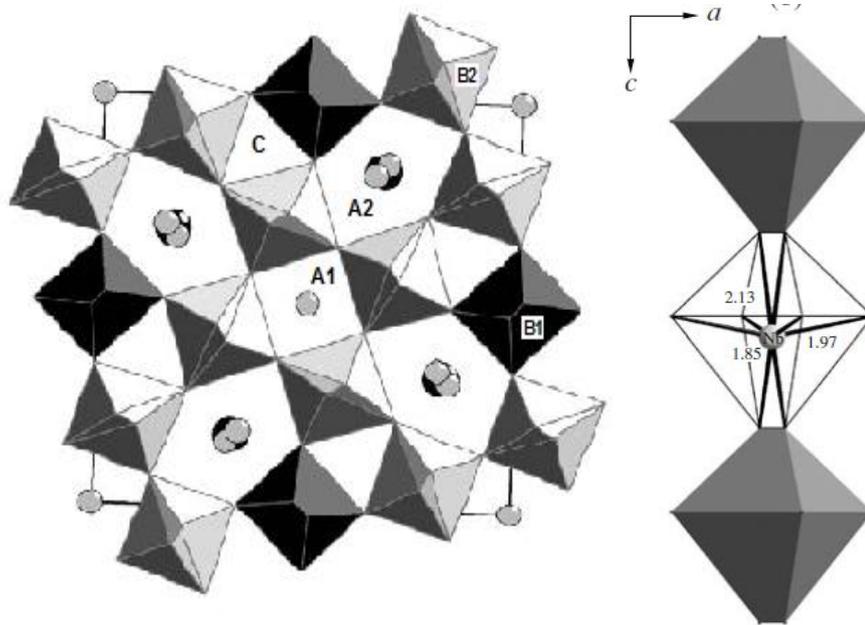


Figura 2.5 Representação da estrutura tungstênio bronze tetragonal (TBT), a temperatura ambiente, do SBN. (a) Projeção no plano ab da estrutura, (b) cadeia de octaedros de $[\text{NbO}_6]$ com a media da distância interatômica [14].

O SBN, como todo material ferroelétrico, também é piezoelétrico. Como já foi descrito em sessões anteriores, a resposta magnetoelétrica, em compósitos magnetoelétricos particulados, depende do coeficiente piezoelétrico da fase ferroelétrica, da qual idealmente se espera maior resposta magnetoelétrica, quando são usados materiais com maior coeficiente piezoelétrico. Neurgaonkar *et al.* [35] estudaram a dependência da piezoeletricidade e da temperatura de Curie em função da concentração de estrôncio, em monocristais de $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) e os resultados, apresentados na tabela 2.1, mostraram que o coeficiente piezoelétrico aumenta com o incremento de Sr^{+2} , mas a temperatura de Curie (temperatura acima da qual o material passa a ser paraelétrico) diminui. Seguindo a lógica de se usar o material com maior coeficiente piezoelétrico, a escolha mais adequada seria o SBN com $x=0,75$ (SBN75), porém, a temperatura de Curie é de $56\text{ }^\circ\text{C}$. Ou seja, relativamente baixa, pois se encontra próxima a temperaturas máximas

de funcionamento dos dispositivos eletrônicos (~ 40 °C), limitando a aplicabilidade do material. Por outro lado, a produção de cerâmicas de SBN75 também é dificultada por problemas apresentados durante sua síntese e sinterização, sobre os quais se abordará em seções posteriores.

Tabela 2.1 Valores do coeficiente piezoelétrico d_{33} e da temperatura de Curie em monocristais de $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, com diferentes valores de x [35].

X	Coeficiente Piezoelétrico d_{33} (pC/N)	Temperatura de Curie (°C)
0,50	110	128
0,60	180	75
0,75	670	56

2.1.2.2.1.1 O crescimento anormal dos grãos em cerâmicas de SBN

Talvez o principal problema que limita a produção de cerâmicas de SBN, seja o crescimento anormal dos grãos (CAG) que ocorre durante a sinterização, conduzindo a microestruturas cerâmicas com elevada porosidade, micro trincas e baixas taxas de densificação, o que, conseqüentemente, afetam suas propriedades dielétricas. Lee *et al.* [16], em estudos baseados na composição $x=0,60$, sugeriram que o CAG em cerâmicas de SBN se deve à presença de uma fase rica em Nb e pobre em Ba, concentrada nos contornos de grão. Devido à baixa temperatura de fusão dessa fase, na sinterização há formação de fase líquida, originando o CAG. Na figura 2.6a, pode-se observar o crescimento anormal de grão em amostras de SBN60 sinterizadas a 1300 °C. Já na imagem correspondente à amostra sinterizada a 1250 °C, figura 2.6c, não foi detectado crescimento anormal de grão. Dez graus acima, no entanto, caso das amostras sinterizadas a 1260 °C, figura 2.6b, já é possível observar certo crescimento de grãos. Assim os autores da referência [16] concluíram que em ~ 1260 °C gera-se a fase líquida causadora do crescimento anormal de grãos nesse sistema. Acreditando que a presença da fase rica em Nb e pobre em Ba se deve à incompleta calcinação das fases intermediárias na formação do SBN, os autores realizaram uma sinterização em duas etapas. A primeira etapa de sinterização (pré-sinterização) ocorreu em patamar de 1250 °C,

temperatura em que ainda não há crescimento anormal dos grãos, com o objetivo de completar as reações necessárias para a formação total da fase SBN60. A segunda etapa, em temperaturas superiores a 1260 °C, foi para atingir densidades elevadas, uma vez que o crescimento anormal de grão teria sido controlado/reduzido pela ausência das fases ricas em Nb e pobres em Ba, evitadas na pré-sinterização. O resultado da sinterização em duas etapas relatado na referência [16], é apresentado na figura 2.7, na qual se pode observar uma notável redução do crescimento anormal de grão, quando comparado ao resultado de sinterização em uma única etapa.

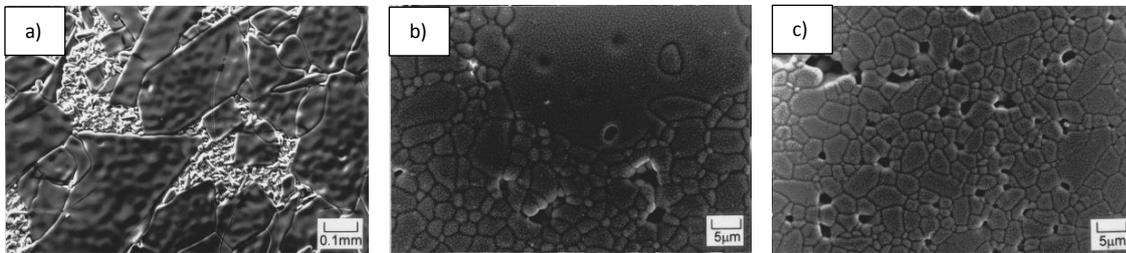


Figura 2.6 Micrografias eletrônicas de varredura mostrando diferentes superfícies de cerâmicas de $\text{Sr}_{0,60}\text{Ba}_{0,40}\text{Nb}_2\text{O}_6$, sinterizadas em uma única etapa em patamares de: a) 1300 °C, b) 1260 °C, e c) 1250 °C [16].

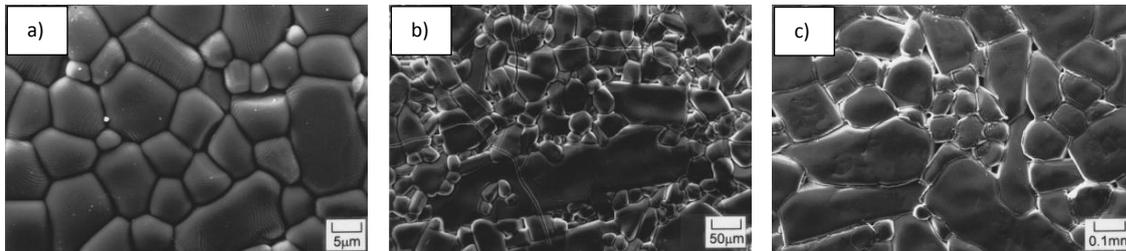


Figura 2.7 Micrografias eletrônicas de varredura mostrando diferentes superfícies de cerâmicas de $\text{Sr}_{0,60}\text{Ba}_{0,40}\text{Nb}_2\text{O}_6$, pré-sinterizadas a 1250°C e, em seguida, sinterizadas em patamares de: a) 1300 °C, b) 1400 °C, e c) 1450 °C [16].

Alguns outros trabalhos foram realizados para se determinar qual fase seria a responsável pelo CAG no SBN. Nishiwaki *et al.* [36] e Patro *et al.* [19] encontraram que essa fase seria a SrNb_2O_6 (SN). Porém, a temperatura de fusão da fase SN está acima dos 1400 °C [37]. Por sua vez, Kim *et al.* [17] sugeriram que a presença de fases ricas em NbO, tanto com alto conteúdo de

Sr, ou com alto conteúdo de Ba, podem conduzir ao CAG no SBN. A explicação proposta é que durante a sinterização em altas temperaturas o sistema tenta completar, por mecanismos de difusão, a formação do SBN como fase única, no entanto, devido aos diferentes coeficientes de difusão dos cátions Sr^{+2} e Ba^{+2} no processo, é possível a formação de fases que apresentam baixa temperatura de fusão. Por exemplo, o $\text{Ba}_3\text{Nb}_{10}\text{O}_6$ (B_3N_5), que apresenta formação de fase líquida a 1350 °C. Como conclusão, pode-se afirmar que, para controlar o CAG durante a sinterização do SBN, deve-se evitar a presença de fases secundárias no pó de partida.

Sabe-se que o coeficiente piezoelétrico, em monocristais de SBN é maior quanto maior seja o valor de x (ou seja, quanto maior é a concentração de estrôncio até o limite de $x=0,75$). Contudo, pelas micrografias da figura 2.8, é possível observar que no caso de cerâmicas de SBN, quanto maior a concentração de Sr^{+2} mais evidente a ocorrência de CAG. Ou seja, na escolha da composição $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ para o compósito magnetoelétrico, deve-se levar em conta a relação adequada entre propriedade piezoelétrica e microestrutura.

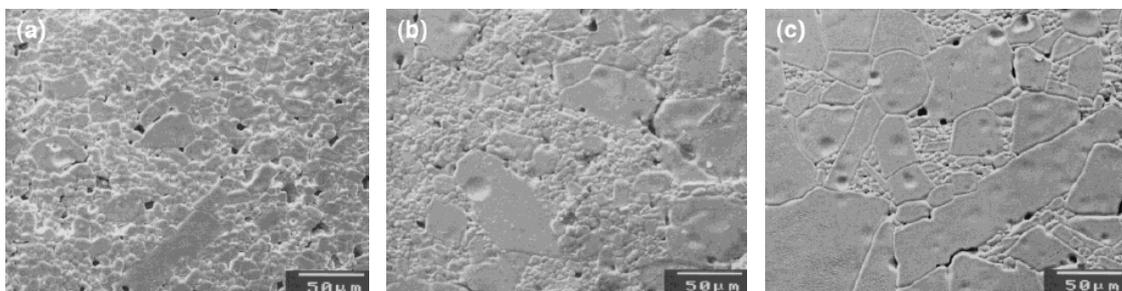


Figura 2.8 Micrografias eletrônicas de varredura de cerâmicas de: a) $\text{Sr}_{0,30}\text{Ba}_{0,70}\text{Nb}_2\text{O}_6$, b) $\text{Sr}_{0,50}\text{Ba}_{0,50}\text{Nb}_2\text{O}_6$, e c) $\text{Sr}_{0,70}\text{Ba}_{0,30}\text{Nb}_2\text{O}_6$ sinterizadas a 1350 °C/2h [17].

Pelo relatado acima se entende porque um dos principais focos no estudo de cerâmicas de SBN é a obtenção de pós cerâmicos sem a presença de fases espúrias favorecedoras do CAG. A síntese de pós cerâmicos de SBN por métodos químicos, por exemplo, é uma das alternativas para esse fim, pois por rotas úmidas é possível obter-se pós com elevada pureza e características morfológicas diferenciadas das obtidas pelo método convencional de mistura

de óxidos [18-20]. A síntese do SBN por rotas químicas, no entanto, se encontra dificultada devido a não existir, comercialmente, reagentes do cátion Nb com alta solubilidade, que é uma das principais condições exigidas para garantir bons resultados na maioria dos métodos químicos. Por exemplo, no ano 2003, Patro *et al.* [19] sintetizaram pós de SBN50 pelo método de coprecipitação controlada e obtiveram a fase pura numa temperatura de 1200 °C/1h. Conseguiram, também, evitar o crescimento anormal dos grãos, mas a máxima densidade relativa atingida com esses pós foi de ~92 %. Isto provavelmente devido ao fato da calcinação ter sido feita a 1200 °C, temperatura considerada elevada para calcinar pós sintetizados por métodos químicos, e favorecedora da pré-sinterização das partículas.

Mais recentemente, Wanmei *et al.* [38], usaram o método Sol-Gel para sintetizar SBN com $x=0,50$ (SBN50), conseguindo pós sem a presença de fases espúrias quando calcinados a 800 °C. Todavia, foi necessário fazer um estudo prévio para que conseguissem dissolver o reagente pentóxido de nióbio (Nb_2O_5). O processo de dissolução do Nb_2O_5 implicou no uso de ácido sulfúrico, com cuidados especiais no laboratório. Quanto à sinterização desses pós, os autores relataram que, mesmo partindo de pós sem a presença de fases espúrias, ocorreu o crescimento de grãos em direção preferencial na temperatura de sinterização de 1150 °C, sugerindo que podem existir outros fatores, além da sinterização com fase líquida localizada, para o crescimento anormal de grão cerâmicas de SBN.

2.1.2.2.2 Fase ferrimagnética: a ferrita de níquel $NiFe_2O_4$

O ferromagnetismo é um fenômeno físico que apresentam certos materiais, os quais possuem um momento magnético permanente na ausência de um campo magnético externo. Esta característica é exibida pelos metais de transição ferro, cobalto, níquel e alguns dos metais das terras raras, como o gadolínio (Gd) [34]. Os momentos magnéticos permanentes nos materiais ferromagnéticos resultam dos momentos atômicos devidos aos spins dos elétrons (spins de elétrons não cancelados como consequência da estrutura eletrônica). Existe, também, uma contribuição do momento magnético orbital, a

qual é pequena em comparação ao momento de spin. Além disso, em um material ferromagnético, o pareamento de interações faz com que os momentos magnéticos de spin líquidos ou globais de átomos adjacentes se alinhem uns com os outros, mesmo na ausência de um campo externo [34]. Por outro lado, o ferrimagnetismo é uma propriedade semelhante ao ferromagnetismo, na qual também existe uma magnetização permanente na ausência dum campo magnético externo [34]. A diferença principal está em que nem todos os elementos presentes num material ferrimagnético contribuem no momento magnético líquido.

A ferrita de níquel é considerada um material ferrimagnético mole, que apresenta estrutura cristalina do tipo espinélio inverso, como representada na figura 2.9. Ela é constituída por íons Ni^{2+} , Fe^{3+} e O^{2-} . Os íons de Ni^{2+} e Fe^{3+} possuem momento magnético, mas os O^{2-} são magneticamente neutros. Na estrutura cristalina da ferrita de níquel, a metade dos íons Fe^{3+} está situada em posições octaédricas, enquanto a outra metade encontra-se em posições tetraédricas. Os íons Fe^{2+} , por sua vez, estão todos localizados em posições octaédricas. Quanto ao arranjo dos momentos de spin dos íons, os momentos dos íons Fe^{3+} , localizados nas posições octaédricas, estão alinhados paralelamente uns aos outros; entretanto, eles estão posicionados em direção oposta à dos íons Fe^{3+} , localizados nas posições tetraédricas, os quais também estão alinhados. Dessa forma, os momentos de spin de todos os íons Fe^{3+} se anulam uns aos outros, não dando qualquer contribuição líquida para a magnetização do sólido. Todos os íons Ni^{2+} possuem os seus momentos alinhados na mesma direção, cujo momento total é responsável pela magnetização líquida do sólido [39].

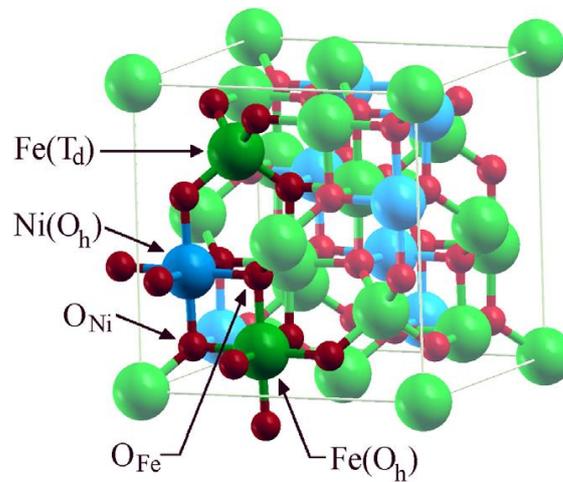


Figura 2.9 Cella unitária da ferrita de níquel [40].

Entre outras propriedades que as ferritas possuem, uma das mais interessantes é a magnetostricção. A magnetostricção é a propriedade dos materiais magnéticos de se deformarem pela presença de campo magnético externo ou, ao contrário, onde uma deformação do material induz magnetização [39,41]. O coeficiente magnetostrictivo λ_m é definido como a deformação induzida pelo campo magnético de saturação.

Para materiais monocristalinos, λ_m é dependente da direção. No entanto, em materiais cerâmicos, sem aplicação de campo magnético, λ_m tem um único valor efetivo. Na tabela 2.2, são apresentados alguns dos valores do coeficiente de magnetostricção de saturação para algumas ferritas policristalinas.

Tabela 2.2 Coeficiente de magnetostricção (de saturação) para algumas ferritas policristalinas [41].

Composição	$\lambda_m \times 10^{-6}$
Fe_3O_4	+40
MnFe_2O_4	-5
CoFe_2O_4	-110
NiFe_2O_4	-26
$\text{Ni}_{0,56}\text{Fe}_{0,44}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0
$\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$	-11
MgFe_2O_4	-6

Pode-se observar pela tabela 2.2 que entre as ferritas simples, a CoFe_2O_4 é a que apresenta o maior coeficiente magnetostrictivo. Contudo autores como Li *et al.* [8], falam que a NiFe_2O_4 , apesar de ter um coeficiente de magnetostricção cinco vezes menor do que a CoFe_2O_4 , também pode gerar um bom acoplamento magnetoelétrico em materiais compósitos, devido à baixa anisotropia magnética e alta permeabilidade magnética inicial que apresenta.

2.2 Método de síntese

Um dos principais métodos de preparação de compósitos particulados ME até hoje tem sido o de mistura mecânica ou física, no qual os constituintes, na forma de pó, obtidos separadamente, são misturados, prensados e tratados termicamente em alta temperatura para produzir corpos densos [42-45]. As principais desvantagens desse método são a interdifusão das fases e dispersão insuficiente da fase ferrita na matriz ferroelétrica, resultando em redução do acoplamento mecânico necessário para obter uma resposta magnetoelétrica. Contudo, métodos químicos, como o Pechini, têm mostrado vantagens para aumentar a homogeneidade da fase magnética na matriz ferroelétrica. Recentemente, visando atingir altas densidades e uma boa dispersão das partículas das duas fases no compósito, tanto na escala nanométrica, como micrométrica, vários novos métodos de síntese têm sido empregados, tais como molten salt [46], citrato-gel [47], síntese *in situ* [48-50] e o processamento híbrido, que propõe a adição de uma das fases já pronta em forma de pó na hora da síntese da segunda fase [44,49, 51-53].

Como nesta Tese será estudada a síntese *in situ* de compósitos $(0-3) \text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ pelo método Pechini, a seguir, será descrita a ideia geral desse método detalhando-se a metodologia *in situ* que propõe a síntese simultânea das duas fases.

2.2.1 Síntese simultânea de duas fases pelo método Pechini “*in situ*”

Foi em 1967 que M. Pechini patenteou o processo de síntese que foi usado para produzir niobatos, titanatos, zirconatos, ferritas, aluminatos e silicatos [54].

O método Pechini convencional requer um meio aquoso formado por um poliol e um ácido carboxílico (preferivelmente etilenoglicol e ácido cítrico), solução em que é solúvel uma ampla faixa de sais metálicos. A presença simultânea do poliálcool e do ácido α -hidrocarboxílico, no sistema, facilita processos de poliesterificação. Assim, essa técnica está baseada na formação de complexos metálicos a partir de soluções concentradas de ácidos orgânicos polifuncionais ou sais dos cátions necessários para a formação de óxidos mistos [54]. O processo consiste na adição de sais, na proporção estequiométrica desejada, sobre uma solução viscosa de ácido cítrico e etilenglicol. Posteriormente, são misturadas com agitação contínua, obtendo-se finalmente uma solução líquida transparente. A presença dos cátions metálicos possibilita a formação de quelatos polibásicos, ácidos que, sob aquecimento, polimerizam dando origem a uma resina viscosa. A decomposição dessa resina, comumente amorfa, realiza-se por calcinação a temperaturas inferiores a 450°C. Com esse método de síntese, os problemas de segregação ou precipitação preferencial na solução, são normalmente superados devido à fixação dos cátions à resina. Esse fato facilita ter um maior controle na estequiometria do composto que se deseja obter. Assim, podem ser sintetizados óxidos mistos multicomponentes com as seguintes características:

- ✓ Pureza tão alta como a dos materiais de partida;
- ✓ Homogeneidade na escala atômica; e
- ✓ Tamanho de partícula, da ordem de dezenas de Å.

A ideia geral, indicada por Pechini, é obter uma resina poliéster compreendida de cadeias macromoleculares, nas quais vários íons metálicos podem ser uniformemente distribuídos, tal como esquematiza a figura 2.10. Muitos dos íons metálicos, exceto os cátions monovalentes, formam complexos quelatos muito estáveis com o ácido cítrico, pois, este tem três grupos ácidos carboxílicos e um grupo alcoólico em uma única molécula. A maioria destes complexos metal – ácido cítrico são solúveis em solventes tais como água e etilenglicol, o que garante uma perfeita mistura de íons metálicos em nível molecular. A esterificação do ácido cítrico ocorre facilmente na presença de

etilenglicol a temperaturas moderadas (entre os 150 e 250 °C), sendo que o aquecimento prolongado da solução promove a poliesterificação e a maioria do excesso de água é removido, resultando na formação da resina polimérica precursora. A resina formada pode ser de cadeias cruzadas ou de cadeias não cruzadas, a depender dos reagentes presentes e de suas proporções.

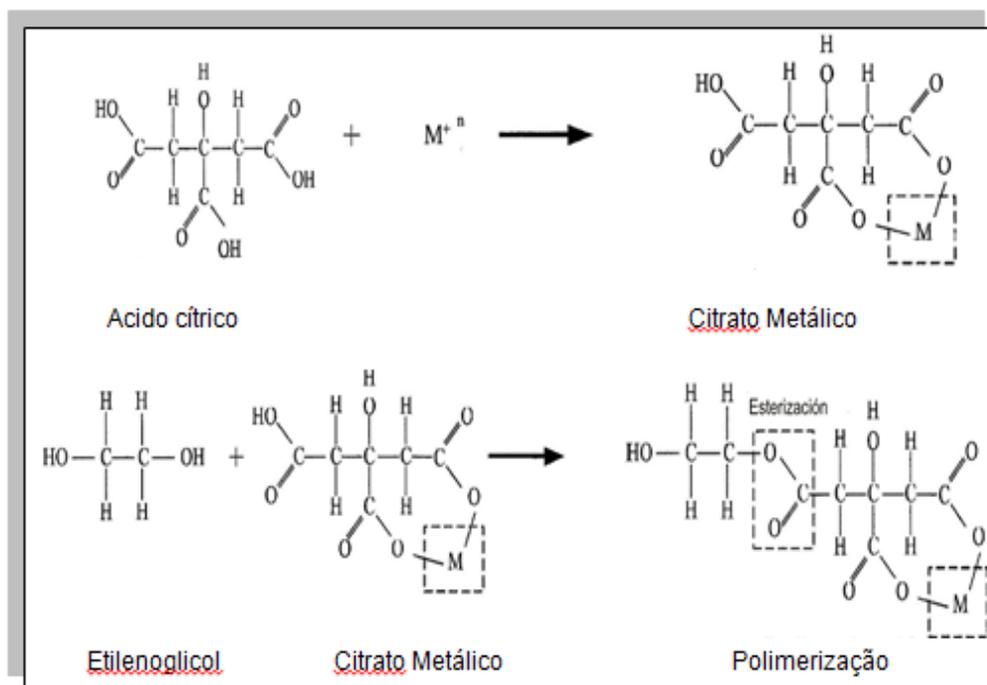


Figura 2.10. Formação de um complexo polimérico precursor, baseado numa reação de esterificação entre um complexo metal-ácido cítrico e etilenoglicol [55].

Um ponto de vital importância é obter um precursor polimérico homogêneo com exatamente a mesma estequiometria do produto final desejado, já que, devido à alta estabilidade térmica do complexo metal-ácido cítrico, a temperaturas de operação (tipicamente entre os 100 e 150 °C), os íons metálicos podem ser inativados na malha polimérica, preservando-se a relação estequiométrica da solução de partida. O aquecimento da resina polimérica, em temperaturas acima dos 300 °C causa a ruptura do polímero e carbonização (charring). Devido à existência da malha altamente viscosa, durante a pirólise, ocorre uma baixa mobilidade dos cátions na malha e, como consequência, ocorre pouca segregação dos cátions. Isso representa uma

vantagem do processo de síntese, especialmente quando se trata de sintetizar óxidos multicomponentes complicados, para os quais é muito importante obter um precursor polimérico com os elementos bem intercalados. Subsequentemente, os cátions são oxidados para formar cristalitos de óxidos de cátions mistos, a temperaturas entre os 500 e os 900 °C (calcinação).

Acredita-se que a formação da resina com cadeias cruzadas pode prover alguns benefícios com respeito a maior homogeneidade da mistura dos cátions e menor segregação durante a carbonização e calcinação. A formação de ligações cruzadas na resina pode ser promovida pelo aumento do pH da solução, antes do processo de aquecimento para evaporação e formação da resina. O acréscimo do pH causa um incremento da força iônica da solução precursora, promovendo reações de desprotonação dos grupos carbóxilos ($\text{-COOH} \rightarrow \text{-COO}^- + \text{H}^+$) presentes no ácido cítrico, deixando esses grupos funcionais disponíveis para que os cátions metálicos, presentes na solução, liguem-se, originando a formação das cadeias poliméricas com ligações cruzadas [56,57]. Acerca disso e dos resultados da literatura que relatam melhores resultados quanto à obtenção de pós cerâmicos livres de fases espúrias [4,20,56-58], pode-se afirmar que deve ser usado um pH básico nas reações pelo método Pechini.

O método foi usado na obtenção de pós cerâmicos do sistema $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, no qual foi possível obter a fase pura do composto com $x=0,33$ [20,58]. Foi possível determinar, qualitativamente, que para maiores valores de x , é mais difícil obter pós de SBN sem a presença de fases espúrias. No caso de pós de NiFe_2O_4 , os resultados mostraram que é possível obter-se pós nanométricos pelo método Pechini e, quando sinterizados convencionalmente ou em forno de micro-ondas, permitem a produção de corpos cerâmicos com relativamente boa resposta ferrimagnética [59].

A metodologia *in situ*, para a obtenção de compósitos PZT/ Fe_2CoO_4 a partir da combinação dos precursores de ambas fases (magnética e ferroelétrica) desde a primeira etapa de síntese, utilizando o método Pechini, foi desenvolvida de forma inédita no mestrado de Fernandez [7], em 2011. Diante

dos excelentes resultados quanto à homogeneidade da distribuição das fases, diminuição no grau de percolação da fase magnética, assim como à não difusão entre as fases, surgiu a motivação de se investigar a síntese *in situ* por Pechini para a obtenção de pós de compósitos $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ neste trabalho. Em geral, a síntese *in situ* tem demonstrado, independentemente do método empregado (ou seja, Pechini ou não), ser viável para compósitos particulados, encontrando vantagens principalmente na uniformidade da distribuição das fases, bem como a distribuição de tamanhos de grãos estreita de cada fase [7,8]. Contudo, encontram-se ainda desafios quanto à otimização dos parâmetros de síntese, tais como a escolha do método a ser empregado, precursores, pH, temperatura, e outros que afetam tanto a cristalização das duas fases em uma etapa (sem a formação de fases secundárias devidas à dopagem ou difusão de uma fase na outra), como a distribuição e morfologia das duas fases. Assim, tais questões serão tratadas neste trabalho.

2.3 Regras de Pauling e soluções sólidas

2.3.1 Regras de Pauling

Frequentemente entende-se que os materiais cerâmicos são ionicamente ligados, e os íons considerados como se fossem esferas carregadas. Muitas cerâmicas são óxidos onde o íon oxigênio é maior do que o cátion. A estrutura cristalina adotada pelo material é baseada num equilíbrio de forças atrativas e repulsivas no cristal [60]. O arranjo estável de íons numa estrutura cristalina é o de menor energia, mas a diferença de energia com os arranjos alternativos é muitas vezes muito pequena. Algumas considerações gerais foram realizadas, e com elas é possível interpretar com êxito a maioria das estruturas dos cristais iônicos conhecidos. Essas considerações foram compactadas e expressas em um conjunto de cinco instruções conhecidas como regras de Pauling [61].

- Regra 1: Um poliedro coordenado de ânions é formado sobre cada cátion. A distância cátion-ânion é determinada pela soma dos dois raios e o número de coordenação é determinado pela razão dos raios.

- Regra 2: Numa estrutura estável, a força total das ligações de todos os cátions vizinhos que atingem um ânion num poliedro de coordenação deve ser igual à carga do ânions.
- Regra 3: Os poliedros em uma estrutura tendem a não compartilhar arestas ou faces. Se as arestas forem compartilhadas, as arestas compartilhadas serão encurtadas. Faces compartilhadas são as menos favoráveis.
- Regra 4: Cristais contendo diferentes cátions de alta valência e número de coordenação pequeno tendem a ser especialmente ligados por compartilhamento de canto.
- Regra 5: O número de constituintes diferentes em uma estrutura tende a ser pequeno.

As regras de Pauling tem grande importância neste trabalho devido a que elas podem ajudar a prever o tipo de estrutura cristalina que poderá se formar nos compostos cristalinos estudados com conteúdo de diferentes tipos de átomos, dependendo de suas propriedades físicas (tamanho atômico e valência). Neste caso, especificamente, ajudará a explicar a possibilidade da formação simultânea de dois compostos químicos em uma única reação na síntese *in situ* pelo método Pechini.

2.3.2 Soluções sólidas

Pode-se pensar que uma solução sólida é formada pela distribuição de um grande número de defeitos pontuais, onde átomos do soluto podem se incorporar na estrutura de outro componente do solvente. Como sempre, deve-se equilibrar a carga, e, além disso, ter certeza de que o tamanho do átomo do soluto é apropriado para caber no sítio disponível [60]. Se um material cristaliza na presença de átomos do soluto, eles podem ser quase completamente rejeitados pelo cristal, se sua inclusão resulta em um incremento considerável da energia na estrutura cristalina. Por outro lado, a incorporação dos átomos do soluto na estrutura do hospedeiro de uma maneira ordenada pode conduzir a uma grande diminuição da energia do sistema, e desse modo, uma nova estrutura cristalina será formada [61]. Em casos intermediários os átomos

podem se encaixar na estrutura de forma aleatória conservando-se o mesmo tipo de estrutura cristalina.

As soluções sólidas são estáveis quando o átomo misturado tem menor energia livre do que a alternativa (criar dois cristais de diferente composição ou criar uma nova estrutura na qual os átomos do soluto estão localizados em sítios ordenados). Se um átomo adicionado ao acaso aumenta consideravelmente a energia da estrutura, a solução sólida será instável e o sistema optará pela formação de duas estruturas cristalinas. Por outro lado, se a adição de átomos do soluto incrementa levemente a energia da estrutura, o sistema tenderá a formar uma nova fase ordenada. Se a energia não é muito alterada, a entropia será incrementada pelas adições aleatórias de modo que a solução sólida tem a energia mais baixa e nesse caso seria a configuração mais estável [61].

Diferentes regras para determinar a probabilidade de formação de soluções sólidas estáveis em sistemas particulares são aplicações destes princípios gerais a casos específicos.

2.3.2.1 Solução sólida substitucional

A substituição de um íon por outro é comum na formação de cristais cerâmicos. Se os íons de impureza são incorporados nos sítios regulares do cristal, a fase resultante é uma solução sólida substitucional.

As fases apresentadas nas figuras 2.11 e 2.12 representam este tipo de solução sólida. Por exemplo, cristais de óxido de magnésio frequentemente contêm apreciáveis quantidades de NiO e FeO com uma distribuição aleatória de cátions Ni^{+2} e/ou Fe^{+2} substituindo Mg^{+2} nos cristais, de tal maneira que a composição final do cristal pode ser vista como $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$, como está apresentado na figura 2.11. Outros exemplos deste tipo de soluções existem no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$, e em muitas das estruturas tipo espinélio [61].

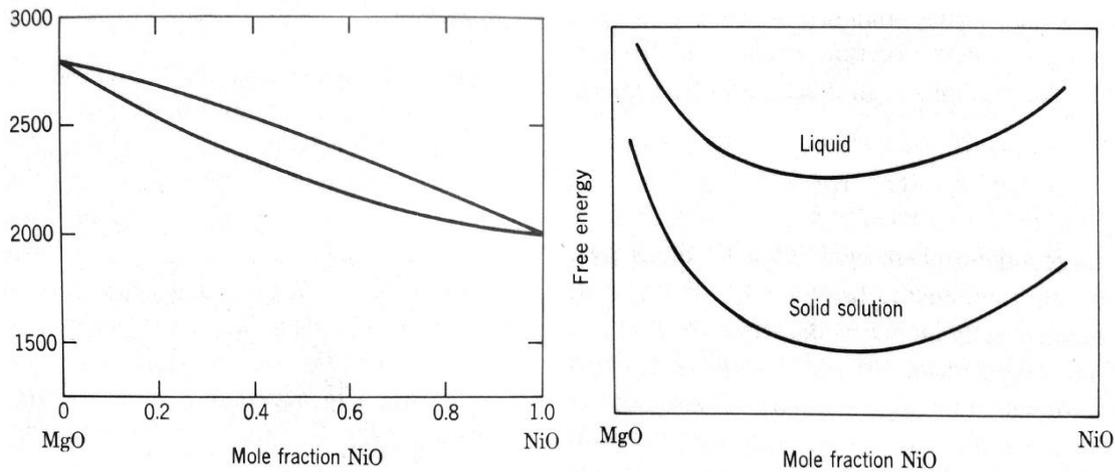


Figura 2.11 a) Diagrama de fases do sistema MgO-NiO, e b) Energia livre em função da concentração de NiO a 1500 °C [61].

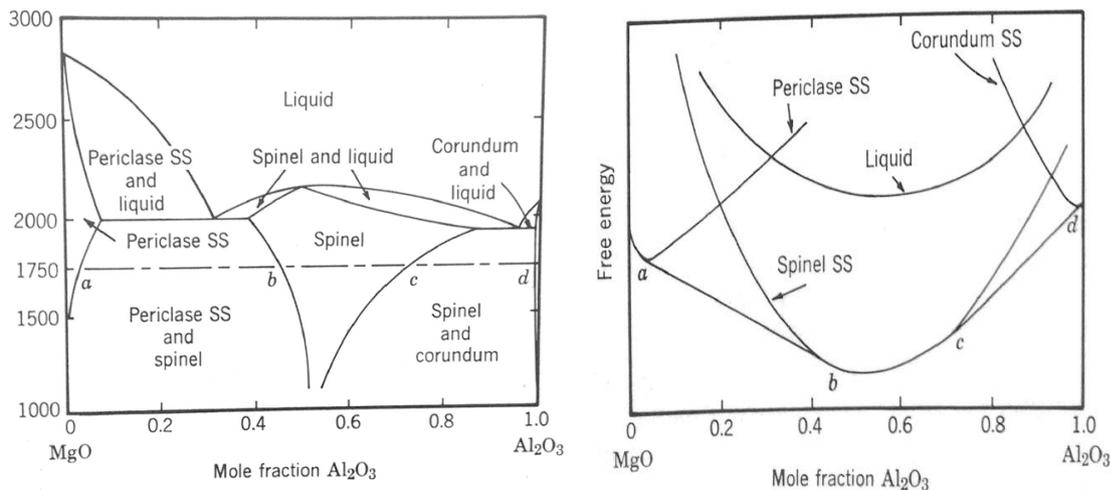


Figura 2.12 a) Diagrama de fases do sistema MgO-Al₂O₃, e b) Energia livre em função da concentração de Al₂O₃ a 1750 °C [61].

Em alguns sistemas existe formação completa de soluções sólidas em todas as composições membros base (solvente e soluto) (figura 2.11). Porém, na maioria dos sistemas somente um número limitado de átomos pode ser adicionado à solução sólida substitucional (figura 2.12); um excesso acima do limite de solubilidade, em uma temperatura dada, resulta na formação de uma segunda fase.

As regras que determinam se é possível a formação de solução sólida substitucional são conhecidas como regras de Hume-Rothery [61], e elas são descritas a continuação:

1. Tamanho atômico: Se a diferença de tamanho de dois íons difere menos do que o 15 % as condições são favoráveis para a formação de solução sólida substitucional. Se a diferença de tamanho entre os íons for superior a 15 %, a substituição é limitada e usualmente a rede só irá aceitar uma fração menor do que 1 % de átomos estrangeiros. Em compostos iônicos este é o fator mais importante [60,61].
2. Valência: se o íon adicionado possui uma valência diferente à do íon hospedeiro, a substituição é limitada. A substituição pode acontecer, mas mudanças na estrutura também devem acontecer para manter a eletroneutralidade da carga [60,61].
3. Eletronegatividade: o valor da eletronegatividade do íon adicionado deve ser similar à do íon hospedeiro [34].
4. Estrutura: para que exista completa solubilidade sólida as estruturas dos compostos iniciais devem ser as mesmas. Porém, isto não restringe a formação da solução sólida [60,61].

Com base nestes fatores, pode-se normalmente ser determinada uma estimativa da faixa das concentrações nas que existe formação de solução sólida substitucional. Para os óxidos, os principais fatores a se levar em conta são os tamanhos relativos dos íons e as valências [61].

2.3.2.2 Solução sólida intersticial

Se os átomos do soluto adicionados no sistema são pequenos, eles podem ir para sítios intersticiais no cristal para formar uma solução sólida intersticial. Este tipo de solução é comum com estruturas metálicas, onde átomos como o H, C, B, e N se encaixam facilmente em sítios intersticiais da rede [61].

A habilidade para formar uma solução sólida intersticial depende dos mesmos fatores que no caso da formação de solução sólida substitucional (tamanho, valência e eletronegatividade), exceto o tipo de estrutura [61].

Na síntese *in situ* pelo método Pechini são adicionados diferentes átomos simultaneamente visando obter dois compostos diferentes em uma única reação. Saber se entre os átomos adicionados na reação é possível formar soluções sólidas cerâmicas ou não, é um ponto chave para conseguir explicar a obtenção simultânea de dois compostos sem a formação de compostos intermediários. Desse modo, as regras de Hume-Rothery parece serem de grande importância para o entendimento na etapa de síntese deste trabalho.

2.4 Refinamento estrutural pelo método de Rietveld

As técnicas de difração de raios x em pós têm sido indispensáveis para a identificação e caracterização estrutural desses materiais. Além da informação de estrutura atômica, um perfil de difração também pode oferecer informações de outras propriedades como tamanho de partícula, distribuições de tamanho de partícula, tensão residual, e textura [62].

Uma caracterização estrutural completa precisa de um ajuste exato da medida dos ângulos de difração para determinar a cela unitária. As intensidades integradas das reflexões de Bragg são usadas para refinar a estrutura cristalina. Os dados dessas intensidades são facilmente extraídos desde os perfis de difração em materiais monocristalinos, porém, em materiais policristalinos (pós), existem problemas de sobreposição de dados que dificultam o refinamento da estrutural pela técnica convencional. Devido a esses problemas, os refinamentos são preferencialmente realizados a partir de perfis de monocristais. Infelizmente, nem todos os materiais cristalinos podem ser obtidos com o tamanho e qualidade necessária para seu refinamento na forma de monocristal. Diante disso, o único método cristalográfico para o refinamento estrutural desses materiais é a análise dos perfis de difração dos

pós policristalinos, sendo necessário resolver os problemas à sobreposição dos dados adquiridos [62].

Os dados do perfil de difração de um material em pó contem a mesma informação que para o perfil de um monocristal, porém no pó os dados se encontram sobrepostos. Desse modo, a dificuldade está em como deconvoluir a informação dos dados adquiridos. Para resolver esse problema, Hugo Rietveld na década de 1960, introduziu um método de refinamento estrutural pelo ajuste do perfil total, que agora é conhecido como o método de Rietveld [63,64]. Com este método não é necessário deconvoluir um perfil de difração de pós a fim de obter as intensidades individuais. Em vez disso, todas as reflexões são diretamente adaptadas ao perfil.

O método de Rietveld foi desenvolvido para difração de nêutrons com comprimento de onda constante. Porém, ao longo dos anos várias modificações foram feitas, e hoje o método é amplamente aplicado aos dados recolhidos a partir de fontes de radiação de raios-X convencional e síncrotron, com comprimento de onda constante, e também aos adquiridos com diferentes tipos de radiação “branca” de fontes de radiação de raios X síncrotron, e de fontes de dispersão de nêutrons. Até a data vários milhares de estruturas foram refinados e publicados seguindo este método [62].

Como relatado acima, a técnica de difração de raios X combinada ao refinamento estrutural pelo método de Rietveld, foi originalmente usada para análise estrutural de cristais. Porém, este método é usado com grande sucesso em análise quantitativa de fases devido a proporcionar maior precisão em relação às técnicas tradicionais de análise quantitativa por DRX.

Entre as aplicações típicas do refinamento de perfis de difração de raios X estão:

- Determinação da composição de fases.
- Caracterização das celas em estruturas dopadas em eletro-cerâmicos.
- Análise de tamanho de cristalito de nano-pós.
- Quantificação e identificação de fases em materiais.

2.4.1 Refinamento no programa GSAS

O refinamento estrutural implica tomar um perfil de difração de raios X (ou de nêutrons) de uma estrutura modelo, e ajustá-lo, dando lugar a um novo perfil (perfil calculado). O ajuste do perfil calculado é realizado visando que os dados deste perfil tenham uma semelhança bem próxima aos dados observados (perfil experimental). O ajuste é realizado usando funções analíticas ou numéricas, com diversos parâmetros. Os parâmetros considerados para o refinamento levam em conta a estrutura do cristal, a configuração do instrumento e o background.

A experiência de difração fornece um conjunto de valores observáveis, $Y(\text{obs})$, e o ajuste do modelo cristalográfico fornece um conjunto correspondente de valores calculados, $Y(\text{calc})$. O ajuste entre os dados experimentais e calculados é feito por meio de uma equação de mínimos quadrados.

$$S = \sum_i w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2 \rightarrow \min \quad (2.3)$$

No programa GSAS a função S está relacionada ao parâmetro χ^2 (χ^2), outros parâmetros que GSAS também são usados como indicadores de qualidade do ajuste do refinamento são os parâmetros R_p e R_{wp} [65]. Um refinamento é considerado como bem sucedido quando os valores desses parâmetros são reduzidos o mais próximo possível de um, porém, dependendo da complexidade do perfil de difração valores próximos de 10 podem ser considerados como satisfatórios.

2.5 Sinterização

A sinterização está definida como um processo no qual um conformado de partículas, em um formato específico, é submetido a tratamentos térmicos em altas temperaturas, para a obtenção de um sólido compacto, através de eventos de transporte de matéria que ocorrem na escala atômica [66, 67] e que conduzem a um incremento da densidade, resistência mecânica e mudança dimensional, resultando na redução da energia do sistema.

Em cerâmicas as propriedades estão intimamente relacionadas à microestrutura do material. Desse modo, as características microestruturais como tamanho e formato do grão, assim como a proporção, tamanho e distribuição dos poros, são controlados mediante a engenharia da microestrutura [68]. Geralmente, na maioria de materiais cerâmicos com aplicações de tipo eletrônico, o controle microestrutural significa conseguir elevada densificação, com tamanho e formato dos grãos homogêneo. Por esse motivo, entender os mecanismos e o controle das variáveis de sinterização é importante para a obtenção das microestruturas desejadas.

A força motriz no processo de sinterização é a redução da energia superficial, G_γ , de um compacto de partículas [67]. Essa energia total de superfície pode expressar-se como $G_\gamma = \gamma A$, onde γ é a energia específica de superfície e A é a área de superfície total do compacto. O total da redução de energia pode ser expresso como [68]:

$$\Delta G_\gamma = A\Delta\gamma + \gamma\Delta A \quad (2.4)$$

Dessa maneira, uma mudança na energia interfacial ($\Delta\gamma$) está relacionada à densificação do compacto, por outro lado, uma mudança da área interfacial (ΔA) é causada pelo engrossamento da microestrutura.

Na figura 2.13 é apresentado um modelo simples para o entendimento do processo de sinterização. Nesse modelo é representado o contato entre duas partículas esféricas, que durante a sinterização, gera uma região conhecida como pescoço [69].

A sinterização pode ocorrer com presença ou ausência de fase líquida, podendo-se classificar como: (i) sinterização no estado sólido e (ii) sinterização com presença de fase líquida [68,69]. Geralmente, para materiais com propriedades específicas, tais como elétricas, magnéticas ou magnetoelétricas, caso dos materiais multifuncionais multiferróicos, é observado o tipo sinterização no estado sólido. É por isso, que os detalhes do entendimento do método de sinterização em estado sólido serão abordados a seguir.

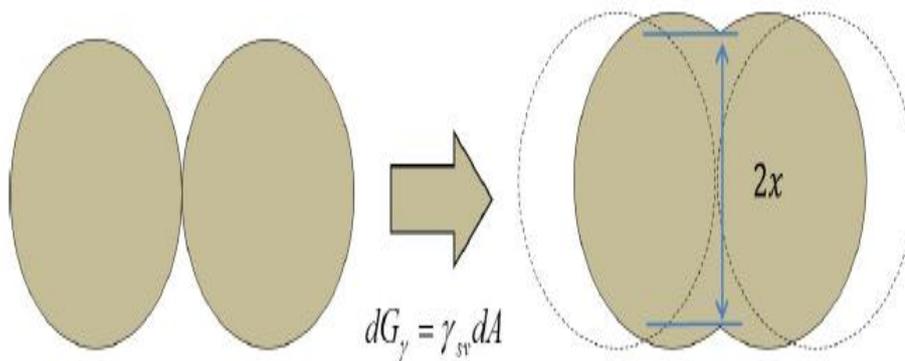


Figura 2.13 Mudanças entre as partículas antes e depois da sinterização. Formação do pescoço [70].

A força motriz durante a sinterização é a diminuição do excesso de energia associado às superfícies. Essa diminuição de energia pode ocorrer pela redução do total da área superficial, pelo aumento do tamanho médio das partículas, o que conduz ao engrossamento e/ou à eliminação das interfaces sólido/vapor e a formação de área de contorno de grão, seguido pelo crescimento dos grãos o qual leva à densificação [69]. Desse modo, o transporte de matéria ocorre através de um fluxo de material em direção à região do pescoço, resultando na redução da energia superficial. A taxa e a direção do fluxo de material estão governadas pela difusão [66].

Os fenômenos de difusão acontecem em alta temperatura, quando os átomos ou íons atingem a energia cinética suficiente para favorecer o evento difusional. Essa difusão de átomos resulta em saltos por diferentes caminhos, os quais estão definidos pelos tipos de defeitos na rede atômica que conforma o material [57,61,67,68]. Tais caminhos dão origem aos diferentes mecanismos difusionais que podem promover ou não a densificação e retração do compacto, como mostrados na tabela 2.1 e esquematizados na figura 2.14.

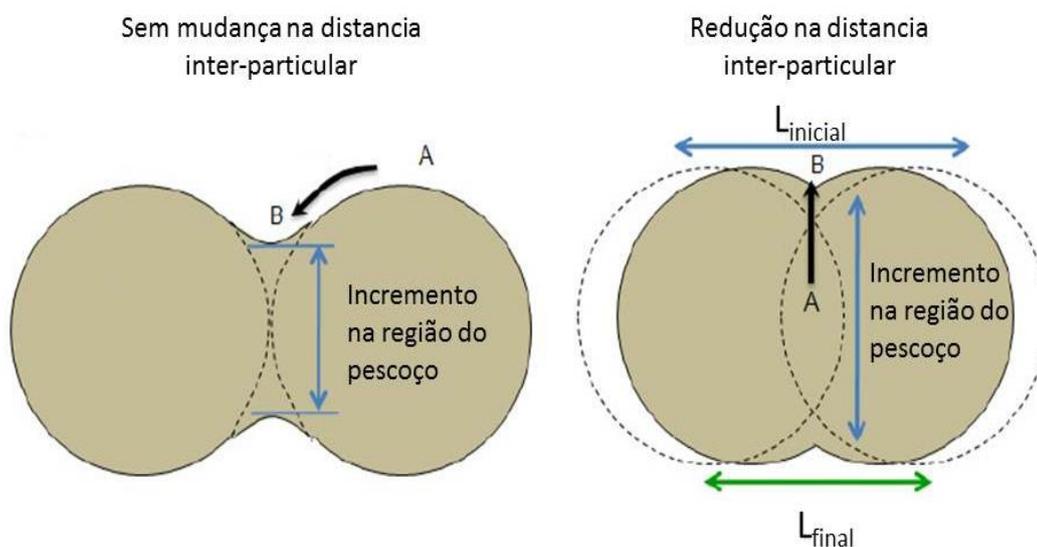


Figura 2.14 Esquema dos mecanismos difusionais de matéria (a) não densificantes e (b) densificantes durante a sinterização [66].

Tabela 2.3 Mecanismos de transporte de material durante a sinterização [68].

MECANISMO	FONTE MATERIAL	DO DESTINO DO MATERIAL	PARÂMETRO RELACIONADO
Difusão de volume	Contorno grão	de Pescoço	Difusividade de volume, D_1 .
Difusão de contorno de grão	Contorno grão	de Pescoço	Difusividade de contorno de grão, D_0 .
Difusão superficial	Superfície grão	do Pescoço	Difusividade superficial, D_s .
Difusão de volume	Superfície grão	do Pescoço	Difusividade de volume, D_1 .
Transporte de fase gasosa	Evaporação/condensação Superfície grão	do Pescoço	Diferença de pressão de vapor ΔP
	Difusão gasosa		Difusividade gasosa, D_g .

Cada mecanismo pode ser escrito da seguinte maneira:

- **Difusão de volume (D_v):** A diferença de concentração de vacâncias ao longo da região do pescoço e do interior das partículas permite o transporte de matéria desde o interior da partícula até o pescoço [61,66]. Durante este mecanismo, a transferência de material ocorre através de vacâncias, interstícios e átomos substitucionais que estão presentes na região da rede. Uma característica importante neste mecanismo é a aproximação do centro das partículas em contato devido à remoção de material desde a área de contato entre as partículas, permitindo a retração [68].
- **Difusão de contorno de grão (D_b):** Em materiais policristalinos, os contornos de grão são regiões de desordem e descasamento da rede cristalina, e é ao longo dessas regiões que acontece este tipo de difusão de forma similar à difusão de volume [66].
- **Difusão superficial (D_s):** A transferência de material acontece desde a superfície da partícula em direção ao pescoço [61,66]. Esse mecanismo se deve à diferença de pressão associada à curvatura entre as regiões ao redor do pescoço.
- **Difusão de volume desde a superfície das partículas [D]:** Neste mecanismo, a transferência de matéria é realizada por difusão de volume, sem retração entre as partículas, devido ao fluxo do material ser desde a superfície das partículas [68].
- **Evaporação/condensação ($\Delta P/D_g$):** Neste mecanismo, átomos são evaporados desde a superfície e condensados na região do pescoço. Quando a distância entre as regiões de evaporação e condensação é menor que o caminho livre médio dos átomos, em estado gasoso, este mecanismo é o principal mecanismo de transporte de material. Por outro lado, quando a distância entre as regiões de evaporação e condensação é maior que o livre caminho médio, o transporte por difusão gasosa é o principal mecanismo de transporte de material. A menos que a reação de átomos de gás na interface seja mais lenta do que a difusão de gás [57,66]. Cabe lembrar que o livre caminho médio λ dos átomos, em

estado gasoso, é inversamente proporcional à pressão total do gás do sistema devido a que λ se expressa da seguinte forma:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2\pi d^2 n}} \quad (2.5)$$

Onde n é o número de átomos por unidade de volume e d o diâmetro do átomo [61].

Durante a sinterização no estado sólido, podem-se envolver vários mecanismos simultaneamente, porém cada um pode ser promovido, dependendo das condições de sinterização [66]. Desse modo, a difusão superficial é o mecanismo mais importante em etapas iniciais da sinterização (afeta o diâmetro do pescoço entre partículas, mas não a retração ou porosidade), mas, a difusão de contorno de grão e a de volume tornam-se mais importantes em estágios mais avançados. Mesmo que todos esses mecanismos antes mencionados contribuam para a diminuição de energia livre do sistema, apenas os mecanismos de difusão de volume e de contorno de grão (responsáveis da retração) resultaram na densificação da peça. Essa mudança na energia livre do sistema, que dá origem à densificação, é a redução na área superficial e diminuição da energia livre de superfície, pela eliminação das interfaces sólido-vapor, que coincidentemente, ocorre com a formação de interfaces sólido-sólido de menor energia [67].

Para uma análise quantitativa da sinterização, aproximações têm sido realizadas com a finalidade de obter uma descrição que forneça as bases para um correto entendimento dos mecanismos que se apresentam durante a sinterização. Vários modelos têm sido desenvolvidos, e entre eles estão os modelos analíticos. Apesar destes modelos limitarem a descrição do processo de sinterização em pós-cerâmicos, são muito utilizados e oferecem uma base muito útil no entendimento dos mecanismos da sinterização. Esses modelos têm recebido maior atenção pelo fato de proporcionarem um modelo geométrico relativamente simples junto com uma expressão analítica que relaciona a taxa de sinterização com variáveis primárias, como tamanho de partícula do pó e temperatura de sinterização. Além disso, dividem a

sinterização em estágios, nos quais cada um destes é expresso por um modelo geométrico ideal que é aproximadamente similar à microestrutura. Cada estágio representa um intervalo de tempo ou densidade na microestrutura considerada e a forma dos poros é bem definida [66, 69], além de mostrar a evolução geométrica envolvida na transformação de um pó compacto num sólido denso e resistente. Segundo o modelo analítico escolhido por conveniência, a sinterização é dividida em três estágios: inicial, intermediário e final, como é possível observar na figura 2.15.

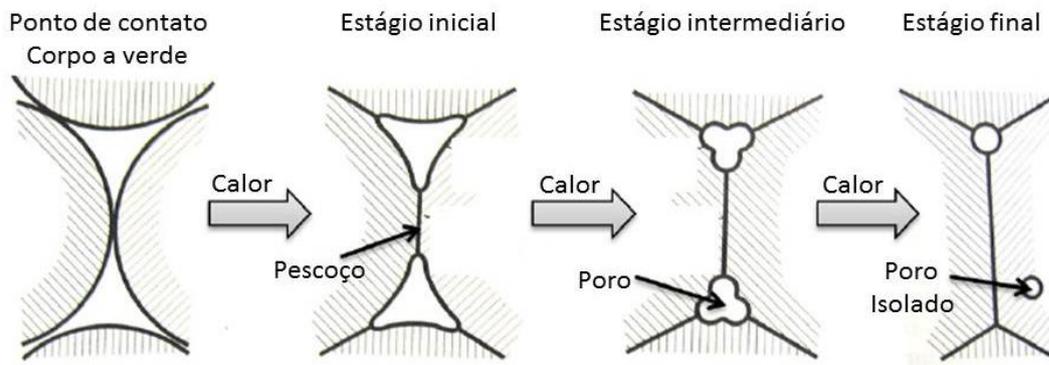


Figura 2.15 Esquema geométrico dos estágios de sinterização proposto pelo modelo analítico [67].

Durante os estágios de sinterização, a energia livre de interface total de um conjunto de partículas decresce, devido à redução da energia de interface sólido-vapor ser maior que o aumento da energia de interface sólido-sólido (contorno de grão) do sistema. A força motriz para que ocorra o processo de sinterização é a redução da energia livre total do sistema, acompanhada pela diminuição da área de superfícies de pescoços, densificação e crescimento de grãos. Para a sinterização no estado sólido, isso pode ocorrer por dois processos alternativos: densificação, com a mudança de interface sólido-vapor (partícula-poro) para uma interface sólido-sólido, de menor energia, e crescimento de grãos, como transformação de muitos grãos pequenos (originários das partículas do compacto), em um menor número de grãos maiores. Dessa forma, as mudanças microestruturais, durante a sinterização no estado sólido, são devidas ao efeito combinado da densificação e crescimento de grãos [66].

O estágio inicial é definido como a parte do processo que começa com a formação dos contatos durante a compactação, seguida pela formação e crescimento dos pescoços até o ponto em que estes começam a se interferir. Durante o estágio inicial, as partículas individuais do compacto a verde se ligam por meio do crescimento do pescoço e formação de um contorno de grão entre elas. O crescimento do pescoço é suficientemente pequeno para que pescoços próximos cresçam independentes uns dos outros. Esse estágio, para um sistema ideal, corresponde de 4% a 6% de retração linear (se ela ocorrer). Nesse estágio, as partículas permanecem identificáveis, podendo ocorrer uma diminuição de sua rugosidade superficial, enquanto os poros mantêm uma estrutura tridimensional interconectada (porosidade aberta) [57,61,68,69].

O estágio intermediário consiste na densificação do compacto acompanhado pelo decréscimo em diâmetro dos poros interligados. Esse estágio é o mais importante para a densificação e determinação das propriedades do compacto sinterizado, é caracterizado, também, pela simultânea densificação, arredondamento dos poros e crescimento de grãos. O crescimento do pescoço enfocado no estágio inicial perde sua identidade e a estrutura dos poros, ao redor dos pescoços, passa a ser importante. Esse estágio é então caracterizado por uma rede de poros interconectada [66].

O estágio final de sinterização começa quando, como consequência da densificação, os poros tomam-se isolados, posicionando-se principalmente nas junções entre quatro grãos. Comparada com os estágios inicial e intermediário, a sinterização no estágio final é um processo lento. Para uma fração volumétrica de poros equivalentes, compactos com menores tamanhos de poros terão uma maior curvatura e uma menor distância média para a difusão entre os poros e o contorno de grão, tendendo, assim, a uma densificação mais rápida. Os caminhos de difusão dependem de onde o poro está localizado; poros nos contornos de grãos podem ser eliminados por difusão pelo contorno de grão ou difusão pela rede, enquanto poros dentro dos grãos podem somente ser eliminados por difusão pela rede. Portanto, a localização dos poros torna-se um fator crítico para a evolução da densificação, pois na maioria

dos materiais cerâmicos, a difusividade pela rede é um processo lento, sendo pouco efetivo para a eliminação dos poros, os quais ficam então presos dentro dos grãos [66,68].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Nesta seção estão descritos os reagentes usados para a síntese individual de pós de $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN) e *in situ* dos compósitos $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6/NiFe_2O_4$ (SBN/NFO) pelo método Pechini. Foi escolhida a fase SBN com $x=0,61$ (SBN61), devido à relação entre a propriedade piezoelétrica e microestrutura dessa composição que faz considera-a como a nominal onde as propriedades piezoelétricas são apreciáveis e os problemas relacionados ao crescimento anormal de grão ainda podem ser aparentemente controlados. Por outro lado, as proporções molares estudadas dos compósitos SBN61/NFO foram 50/50, 70/30 e 80/20.

A tabela 3.1 apresenta os reagentes usados na síntese *in situ*, pelo método Pechini, dos pós bifásicos SBN61/NFO.

Tabela 3.1 Reagentes usados na síntese dos pós cerâmicos.

Reagente	Fórmula Química	Marca	Pureza (%)
Nitrato de Níquel	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Meck	99,0
Nitrato de Ferro	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Meck	99,0
Nitrato de Estrôncio	$Sr(NO_3)_2$	Synth	99,0
Nitrato de Bário	$Ba(NO_3)_2$	Meck	99,0
Oxalato Amoniacal de Nióbio	$NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)]_n(H_2O)$	CBMM	95,0
Ácido Nítrico	HNO_3	Merck	65,0
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	Aldrich	97,0
Ácido Cítrico	$C_2H_6O_2$	Merck	99,5
Etilenoglicol	$C_6H_8O_7$	Merck	99,5

Em compósitos 0-3, idealmente, a proporção 50/50 deveria ser a que apresentasse maior coeficiente magnetoelétrico, porém, nessa proporção, normalmente surgem problemas de percolação da fase magnética (neste caso a NFO) que pelo fato de ser condutiva, a resistividade do compósito fica reduzida dificultando o processo de polarização da amostra e como consequência danificando o acoplamento magnetoelétrico. Assim, diferentes proporções molares dos compósitos devem ser estudadas, visando encontrar a proporção na qual a percolação seja reduzida o suficiente permitindo maximizar a resposta magnetoelétrica.

3.2 Métodos

3.2.1 Síntese do SBN e *in situ* dos compósitos SBN/NFO

O método de síntese Pechini foi escolhido para a síntese *in situ* de compósitos SBN61/NFO, devido aos sucessos relatados na obtenção simultânea de uma fase ferroelétrica e a outra magnética com características diferenciadas, quanto a pureza e controle do tamanho de partícula do pó final, como discutido na seção 2.2.1. Outro fator importante, para a escolha do método Pechini, é que a ideia principal para o êxito do método é garantir uma distribuição aleatória atomística dos cátions envolvidos na reação, o que facilita o modelamento para explicar por que é possível a obtenção de duas fases em uma única reação (um dos objetivos dessa tese).

Para a síntese *in situ* do sistema $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{NiFe}_2\text{O}_4$, SBN61/NFO, inicialmente foi misturado o etilenoglicol com ácido cítrico, na proporção 4 a 1 molar, em 70 °C, até se obter uma solução transparente. Separadamente, foram dissolvidos os reagentes oxalato amoniacal de nióbio, o nitrato de estrôncio, nitrato de bário, nitrato de níquel e o nitrato de ferro, nas quantidades estequiométricas estabelecidas para as diferentes concentrações molares de SBN61/NFO. Essas soluções foram adicionadas na solução de ácido cítrico e etilenoglicol e deixadas em agitação. Em seguida, foi adicionado hidróxido de amônio, NH_4OH , para levar o sistema ao pH básico (pH 9). Até essa etapa foram obtidas soluções aparentemente homogêneas o suficiente, para garantir a distribuição atomística dos cátions até a formação da resina

polimérica em cada uma das proporções molares estudadas (figura 3.1). Cada solução obtida foi aquecida numa placa à temperatura entre 120°C e 140°C, intencionando-se eliminar o solvente e favorecer as reações de poliesterificação até a formação da resina polimérica, e, por fim, a resina foi levada a um processo de pré-calcinação a 300 °C, durante 12 h.

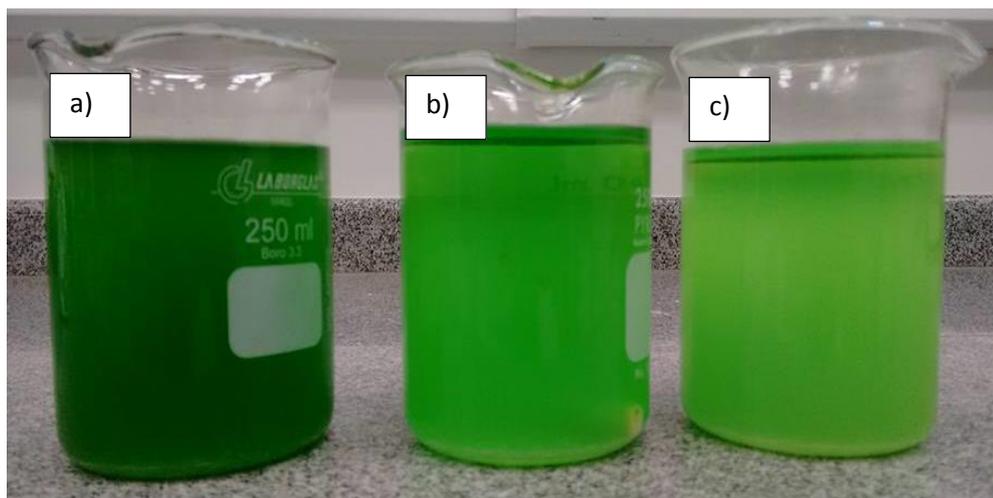


Figura 3.1 Imagens das soluções obtidas na etapa previa à formação da resina polimérica no método de síntese Pechini dos compósitos SBN61/NFO nas proporções molares: a) 50/50, b) 70/30 e c) 80/20.

Na seção 2.2.1 foi descrito que o pH básico é mais conveniente para a obtenção de pós cerâmicos livres de fases espúrias pelo método Pechini, e esse é o principal motivo da escolha de pH 9 para o desenvolvimento deste trabalho. Porém, para corroborar que o pH escolhido era o mais adequado foram realizadas experiências em diferentes pH de síntese (5, 7 e 9) para os compósitos nas proporções 70/30 e 80/20, e os resultados foram incluídos no apêndice A desta tese.

A síntese individual da amostra SBN61 pelo método Pechini foi realizada seguindo o mesmo procedimento usado para a síntese dos compósitos SBN61/NFO, mas neste caso somente foram adicionados os reagentes dos cátions necessários para a formação da fase SBN na estequiometria $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

3.2.1.1 Análise térmica

O material pré-calcinado foi submetido à análise térmica diferencial e gravimétrica, DTA/TG, com o objetivo de estabelecer a curva adequada de aquecimento para o tratamento térmico que garanta a completa cristalização das fases desejadas em cada compósito proposto neste trabalho.

As análises foram realizadas usando o equipamento Netzsch STA 409Cell, utilizando-se um cadinho de Al_2O_3 com uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1400°C em atmosfera ar.

3.2.2 Caracterização dos pós sintetizados

3.2.2.1 Difração de raios X e refinamento pelo método de Rietveld

A identificação e quantificação das fases presentes nos pós de SBN61/NFO, sintetizados nas diferentes proporções molares e em diferentes temperaturas, foi realizada através da técnica de difração de raios X de pó (DRX).

Os perfis de difração de raios X foram obtidos no difratômetro Siemens D5005, radiação $\text{CuK}\alpha = 1,54051\text{\AA}$, com 2θ entre 10° e 80° , a $2^\circ/\text{min}$, à temperatura ambiente (Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE, DEMa/UFSCar).

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

Os perfis de difração das pastilhas sinterizadas também foram obtidos nas mesmas condições.

A quantificação das fases presentes nos pós dos compósitos sintetizados foi realizada pelo refinamento dos perfis de difração de raios X pelo método de Rietveld, no programa General Structure Analysis System

(GSAS-2004)¹. Nesse caso específico, foi necessário o uso de condições que permitiram a obtenção de perfis com qualidade suficiente para minimizar erros instrumentais e experimentais na coleta de dados, facilitando o refinamento.

Os perfis de difração passo a passo para o refinamento foram obtidos no laboratório de difração de raios X, do Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, USP, utilizando-se um difratômetro Rigaku, nas condições: radiação $\text{CuK}\alpha$, com 2θ entre 10° e 90° , com passo de $0,02^\circ$, tempo de medida de 5 s, filtro de Ni, à temperatura ambiente.

Na técnica de refinamento geralmente são usados, como referência, modelos estruturais próximos do real para evitar problemas de divergência ou convergência para falsos mínimos [60]. Neste trabalho, foram usados os modelos das seguintes fases cristalinas: NiFe_2O_4 ICSD-157691, $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ICSD-96013, SrNbO_3 ICSD-42004, $\text{SrFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ ICSD-157038, $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ICSD-281135, SrNb_2O_6 ICSD-20348, e BaNb_2O_6 ICSD-39272. A escolha dos modelos foi realizada levando em conta as informações obtidas da literatura e dos resultados preliminares fornecidas pelos DRX, em rotina convencional.

O refinamento para cada perfil de difração foi realizado até conseguir-se minimizar os parâmetros que indicam a qualidade do refinamento, sendo esses os parâmetros residuais R perfil (R_p), R ponderado (R_{wp}), R_{Bragg} e o χ^2 . Esses parâmetros são definidos a partir de funções que determinam a diferença entre o perfil calculado pelo refinamento e o perfil experimental [60]. O valor desses parâmetros irá depender da diferença entre o perfil de difração experimental e o perfil calculado pelo refinamento. Geralmente, valores de χ^2 próximos de um indicam um bom ajuste do refinamento, porém algumas vezes valores altos (entre 10 e 15), são aceitáveis, dependendo da complexidade do perfil de difração da amostra analisada. Nesse caso, a comparação visual entre o perfil experimental e o calculado também deve ser considerada para

¹ Para o início dos estudos de quantificação das fases nos compósitos, foi realizado estágio doutoral, de curta duração, no grupo de pesquisa do professor Eriton Rodrigo Botero, na Universidade Federal de Grande Dourados (UFGD), MS, com apoio financeiro do projeto PROCAD 2013 (auxílio 3012/2014).

determinar se o refinamento foi bem sucedido ou não. Os valores de R_p e R_{wp} , preferivelmente devem ser inferiores a 0,1.

O padrão de alargamento do pico instrumental foi determinado a partir do refinamento do material padrão LaB_6 , assumindo a forma de pico do tipo pseudo-Voigt (devido à capacidade de modelar perfis de difração alargados) e o background foi calculado utilizando uma função do tipo polinômio Chebyshev.

3.2.2.2 Espectrometria de fluorescência de raios X FRX

Para compreender os resultados da síntese dos compósitos, foi necessária a quantificação dos elementos presentes em amostras residuais que se formaram no processo de adição de NH_3OH . Essa quantificação foi realizada no espectrômetro de fluorescência de raios X SHIMADZU SERIES EDX disponibilizado no Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE/DEMa, da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar.

3.2.2.3 Área superficial BET

Após calcinação, as amostras foram caracterizadas pela medida da área superficial, através de adsorção de nitrogênio, baseando-se na teoria de B.E.T. (Brauner, Emmett e Teller). As medidas foram realizadas no equipamento ASAP 2020 da Micromeritics, no Laboratório de Síntese e Processamento, LASP/DEMa, da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar.

A técnica foi usada para observar as variações de área superficial em função da concentração de fase NFO nos compósitos SBN61/NFO, calcinados a 1100 °C. Através da equação 3.2, foi possível calcular um valor aproximado do tamanho das partículas dos compósitos, onde D_{BET} é o diâmetro equivalente das partículas, ρ a densidade teórica do composto (g/cm^3), e A_s (m^2/g), a área superficial específica.

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho \times A_s} \quad (3.1)$$

3.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura dos pós

Características como a morfologia, tamanho de partícula e presença de aglomerados dos pós sintetizados pelo método Pechini foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), no microscópio Philips FEG XL30 (Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE, DEMa/UFSCar), e por microscopia eletrônica de transmissão (MET), no microscópio FEI Tecnai G2F20, ambos equipamentos disponibilizados no Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE/DEMa, da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar.

Para a análise pelo MEV, os pós foram dispersos em acetona com o uso de um ultrassom e depositados sobre porta-amostra de alumínio previamente polido. Todas as amostras foram recobertas com ouro, que atua como meio condutivo.

No caso da análise por MET, as amostras foram dispersas em álcool metílico com o uso de ultrassom e uma gota de cada suspensão foi depositada sobre uma grade circular de cobre coberta por um filme de carbono. As micrografias foram adquiridas no modo varredura em campo claro (STEM), além disso, com o objetivo de distinguir as fases presentes na amostra e a composição elementar das partículas, foram adquiridas imagens de campo escuro de alto ângulo em STEM (HAADF-STEM).

3.2.3 Processamento cerâmico

3.2.3.1 Conformação

Previamente à etapa de conformação por prensagem dos corpos cerâmicos, os pós foram preparados pela adição do ligante polivinil butiral, PVB, na quantidade 1 % em massa do pó cerâmico.

Uma vez preparados, os pós foram prensados uniaxialmente usando uma pressão aproximada 140 Mpa. As pastilhas foram conformadas em formato cilíndrico com um diâmetro de 10 mm e de espessura 3 mm,

aproximadamente. Após prensagem uniaxial, a prensagem isostática foi realizada, a 200 MPa, durante 1 minuto, procurando reduzir os gradientes de densidade e melhorar a compactação. O equipamento usado para a prensagem isostática foi uma prensa modelo AIP CP360 (Laboratório de Síntese e Processamento de Materiais Cerâmicos, LASP/DEMa, UfSCar).

3.2.3.2 Dilatometria

Análise de retração lineal relativa foi utilizada para auxiliar na identificação dos mecanismos de sinterização que acontecem em diferentes temperaturas durante o aquecimento e, também, para a determinação da temperatura de sinterização dos compósitos SBN61/NFO, sintetizados via *in situ* pelo método Pehini, nas diferentes proporções.

As medidas foram realizadas no dilatômetro horizontal NETZSCH DIL 402C do Laboratório de Síntese e Processamento de Materiais Cerâmicos, LASP/DEMa, da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar.

Para a análise, foi usada uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em temperaturas próximas dos 1300 °C. As amostras usadas foram conformadas por prensagem uniaxial a 180 Mpa em forma de barra de dimensões de 10x3x3 mm.

3.2.4 Sinterização

As amostras conformadas em cilindros foram sinterizadas de forma convencional em forno de resistência elétrica, em temperaturas entre os 1250°C e os 1350 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min e patamar de 3h em ar. Para a sinterização, foi usado o forno tubular Lindberg Blue M do Laboratório de Síntese e Processamento de Materiais Cerâmicos, LASP/DEMa, da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar.

3.2.5 Caracterização dos compósitos sinterizados

3.2.5.1 Densidade aparente

As medidas de densidade aparente (DA) foram realizadas com base na norma ABNT NBR ISSO 5017:2015, que especifica a determinação do volume aparente, densidade aparente e porosidade aparente de materiais densificados. As medidas foram realizadas numa balança de precisão Denver Instrument, com um sistema adaptável de medição de massa imersa. O cálculo da densidade relativa seguiu a seguinte expressão:

$$DA = \frac{M_s}{M_u - M_i} \rho_{\text{agua}} \quad (3.2)$$

$$DR = \frac{DA}{DT} * 100 \quad (3.3)$$

Onde M_s é a massa seca da amostra, M_u a massa úmida da amostra, M_i a massa imersa em água e ρ_{agua} a densidade da água (g/cm^3) na temperatura em que foi realizada a medida e DT é a densidade teórica do material sinterizado.

As densidades teóricas dos compósitos nas diferentes proporções foram determinadas a partir da regra de misturas representada por:

$$DT_{COMP} = (\%mol_{SBN61} \times DT_{SBN61}) + (\%mol_{NFO} \times DT_{NFO})/100 \quad (3.4)$$

Onde, DT_{COMP} é a densidade teórica do compósito, DT_{SBN61} e DT_{NFO} são as densidades teóricas das fases SBN61 e NFO respectivamente e $\%mol_{SBN61}$ e $\%mol_{NFO}$ são as percentagens molares nos compósitos de SBN61 e NFO, respectivamente.

Os cálculos foram realizados usando os valores $5,288 \text{ g/cm}^3$ e $5,369 \text{ g/cm}^3$ como densidade teórica das fases SBN61 (segundo a ficha JCPDS 01-072-6171) e NFO (segundo a ficha JCPDS 10-325), respectivamente. Desse modo, os resultados de densidade teórica dos compósitos SBN61/NFO, em cada proporção, são apresentados na tabela 3.2.

Tabela 3.2 Densidade teórica dos compósitos SBN61/NFO nas diferentes proporções.

Proporção molar (% SBN61/NFO)	Densidade Teórica (g/cm ³)
80/20	5,304
70/30	5,312
50/50	5,328

3.2.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos corpos sinterizados

A análise microestrutural dos compósitos sinterizados foi realizada a partir das micrografias obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), no microscópio Philips FEG XL30 LCE/DEMa, da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar.

As análises foram realizadas em superfícies polidas das amostras. Prévio ao polimento, as amostras tiveram que ser embutidas em resinas epóxi e desbastadas com lixas de carbeto de silício, em granulometrias decrescentes de malhas 600 a 1500 mesh. O polimento foi realizado com pasta de alumina de 1µm e de diamante de 0,5 e 0,25 µm.

Foram realizadas micrografias no modo de elétrons espalhados (SE), para estudar a topografia da superfície, e no modo elétrons retro espalhados (BSE) para conseguir identificar às regiões com diferentes composições nas amostras, possibilitando a distribuição de uma das fases dentro da outra. A determinação do tamanho médio dos grãos foi realizada através da técnica de intersecção de linhas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados do estudo da síntese e sinterização para o controle do crescimento anormal dos grãos, da fase $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN61), em compósitos particulados $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (SBN61/NFO). O capítulo foi dividido em quatro seções principais, a primeira consiste na obtenção e caracterização de pós dos compósitos SBN61/NFO, nas proporções molares 50/50, 70/30 e 80/20, sintetizados via *in situ* pelo método Pechini. A segunda seção consiste do refinamento dos perfis de difração de raios X no programa GSAS para a identificação e quantificação das fases presentes nas amostras sintetizadas e do modelamento da reação *in situ*, com o intuito de explicar a possibilidade da formação simultânea de duas fases em uma única reação. A terceira seção trata dos estudos de sinterização dos compósitos, visando à obtenção de amostras densas e determinar o efeito da síntese *in situ* pelo método Pechini, sob a microestrutura, crescimento anormal dos grãos e composição das amostras sinterizadas. A quarta e última seção, como consequência dos resultados das seções anteriores, consiste no controle do crescimento anormal dos grãos nos compósitos SBN61/NFO, na proporção 70/30, ao se aplicar o uso do solvente acidulado (água + HNO_3) na síntese *in situ* pelo método Pechini.

4.1 Síntese pelo método Pechini

Aqui são apresentados os resultados da síntese *in situ* pelo método Pechini, da fase SBN61 e dos compósitos SBN61/NFO, para diferentes concentrações de ferrita de níquel.

4.1.1 Síntese de cerâmicas do sistema SBN61

Como foi descrito na seção 2.1.2.2.1.1, é essencial a produção de pós do sistema $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) sem a presença de fases secundárias, com o foco de evitar ou reduzir o crescimento anormal dos grãos durante a sinterização. No entanto, do melhor do nosso entendimento, na literatura ainda

não foi relatada a obtenção de pós monofásicos de SBN com $x=0,61$ pelo método Pechini.

Na figura 4.1, apresenta-se o resultado da análise termogravimétrica (TGA) dos pós de SBN61 pré-calcinados a 300 °C por 12h, cuja síntese está detalhada na seção 3.2. O gráfico pode ser dividido em três regiões. Na primeira, entre os 100 e 350 °C, observa-se uma perda de aproximadamente 5% de massa que é associada à evaporação de água e parte dos solventes orgânicos usados para a reação. Na segunda, entre os 350 e os 790 °C, tem-se a região com maior perda de massa, 65%, que representa a eliminação da maior parte dos compostos orgânicos durante a formação de óxido primários dos cátions, resultantes da decomposição orgânica. Na terceira e última região, acima dos 790 °C, observa-se uma perda constante de massa em pequena proporção. Essa leve redução de massa provavelmente esteja associada à perda de oxigênio devida à formação das fases intermediárias e às reações entre elas para a formação da fase SBN61. Diante desse resultado, pode-se afirmar que a temperatura de calcinação para a formação da fase SBN, pela técnica TGA, deve ser acima de 790 °C.

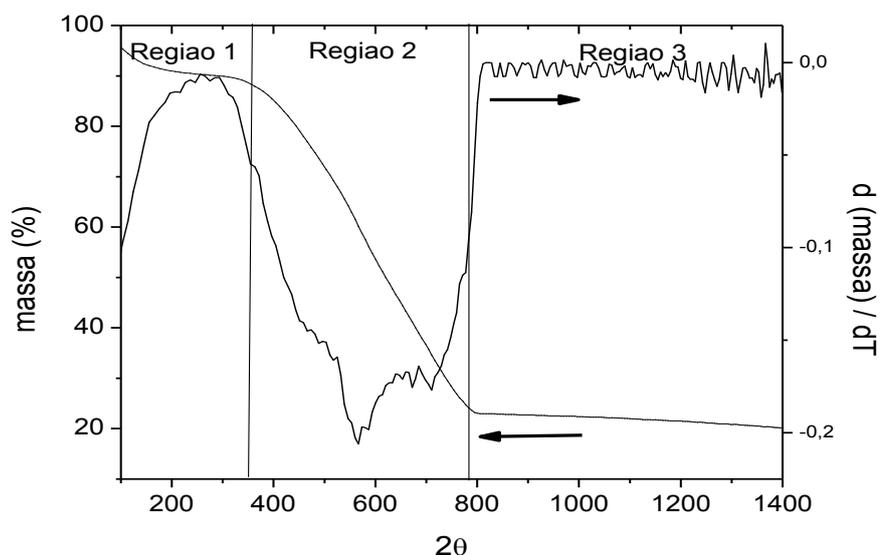


Figura 4.1 Curvas de termogravimetria (TG) e da derivada (DTG), $d(\text{massa})/dT$, de pós de SBN61 sintetizados pelo método Pechini, e pré-calcinados a 300 °C/12h.

Geralmente, o uso dos métodos químicos na síntese de pós cerâmicos permite reduzir a temperatura e o tempo necessário para a obtenção da fase desejada sem presença de fases espúrias [7,8,19-21] e, de acordo com as informações obtidas da curva de termogravimetria, os estudos de calcinação deveriam ser feitos iniciando em temperaturas próximas dos 800 °C. Mesmo assim, de posse das informações da literatura, nas quais se reporta que o SBN sintetizado pelo método Pechiní deve ser tratado em temperaturas superiores a 1100 °C [20], os pós pré-calcinados de SBN61, neste trabalho, também foram calcinados a 1100 °C, o tempo de patamar escolhido foi de 2h, com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

O difratograma de raios X do pó de SBN61, calcinado a 1100 °C/2h, é apresentado na figura 4.2a. Pode-se observar além da presença principal da fase cristalina $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$, picos correspondentes a fases secundárias. De acordo com o relatado por Patro *et al.* [19], no caso da síntese de $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ pelo método de coprecipitação controlada, essas fases espúrias podem corresponder às fases SrNb_2O_6 (SN1), $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (SN2) ou BaNb_2O_6 (BN), mas a adjudicação de cada pico a cada uma dessas fases é dificultada devido a cada pico poder corresponder, simultaneamente, a duas ou mais dessas fases. Portanto, para a identificação e a quantificação dessas fases, foi necessário utilizar técnicas de refinamento estrutural, procedimento que será descrito em seções posteriores. Contudo, visando eliminar essas fases secundárias presentes na amostra, foi realizado um tratamento térmico, normalmente utilizado na síntese convencional por mistura de óxidos [19], aumentando a temperatura e o tempo de calcinação para 1250 °C e 6h, respectivamente. Após esse tratamento térmico, as amostras foram novamente caracterizadas por DRX (figura 4.2b). Pode-se observar que ainda há a presença das mesmas fases espúrias obtidas na calcinação a 1100 °C por 2h, apenas com uma leve redução de concentração evidenciada pela redução nas intensidades dos picos.

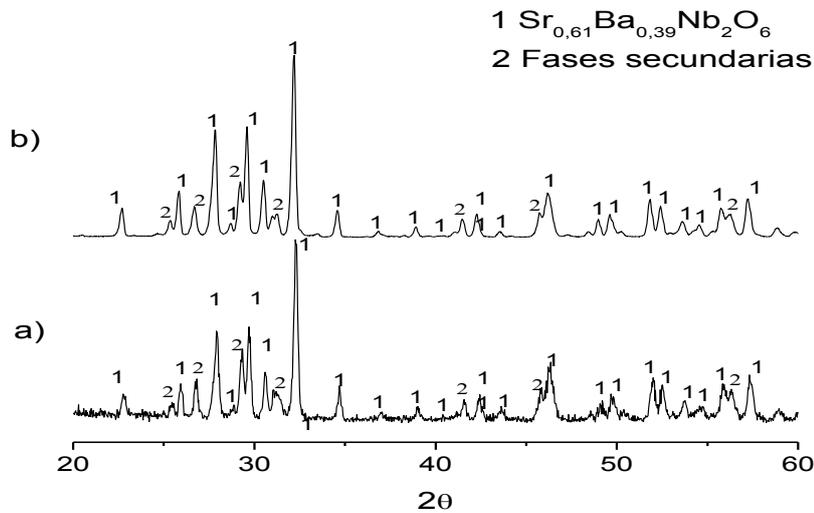


Figura 4.2 Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, de pós de SBN61 sintetizados pelo método Pechini calcinados a) a 1100 °C/2h, e b) a 1250 °C/6h.

4.1.2 Síntese *in situ* dos compósitos SBN61/NFO

A síntese *in situ* pelo método Pechini dos pós dos compósitos $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ foi realizada segundo detalhes da sessão 3.2. A figura 4.3 corresponde ao resultado TGA dos pós de proporção molar 50/50, pré-calcinados a 300 °C, por 12h. De maneira similar ao caso discutido para o SBN61 (figura 4.1), do material SBN61, a curva de TGA pode ser dividida em três regiões. Na primeira, entre os 100 e 330 °C, observa-se uma perda de aproximadamente 5 % de massa, graças à evaporação de água. Entre 330 e 730 °C, que corresponde à segunda região, tem-se a maior perda de massa (~65 %). Entre 350 e 500 °C, a perda de massa corresponde à eliminação dos compostos orgânicos durante a formação da fase NiFe_2O_4 que, de acordo com a literatura, se formaria em temperaturas entre os 400 e 450 °C, para pós obtidos pelo método Pechini [57]. Em 500 °C, tem-se o ponto de inflexão a partir do qual a velocidade de perda de massa é bem reduzida. Essa redução pode estar associada com a completa formação da fase NiFe_2O_4 (NFO). Entre os 500 e 730 °C a perda de massa é devida a formação dos óxidos primários com os cátions da fase SBN61. Na última região, acima dos 730 °C, observa-se perda constante de massa, mas em pequena proporção. Como no caso da

síntese individual da fase SBN61, essa leve redução de massa provavelmente esteja associada à perda de oxigênio devido à formação de fases intermédias e da fase SBN61. Assim, para a calcinação dos pós do compósito, torna-se necessário aplicar-se dois patamares. O primeiro, podendo ser a 450 °C, com o objetivo de garantir a formação total da fase NFO, tal a assegurar a sua estabilidade química, reduzindo a probabilidade da formação de fases espúrias por reações indesejadas com os cátions correspondentes à fase SBN61. O segundo patamar, em temperaturas superiores a 730 °C, visando completar a formação do SBN61.

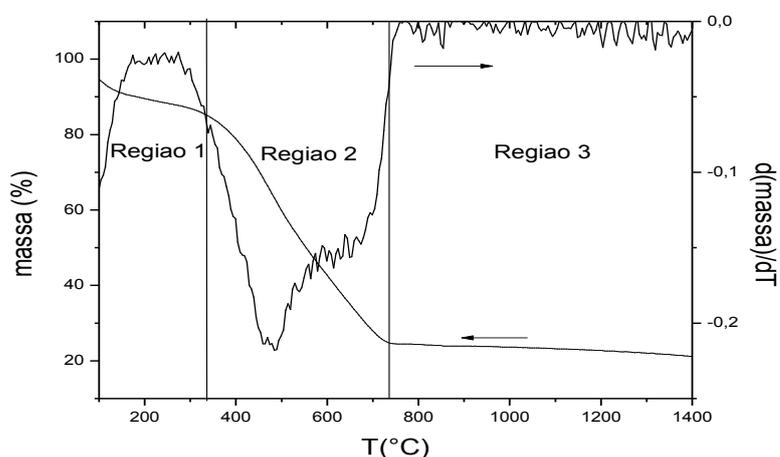


Figura 4.3 Curvas de termogravimetria (TG) e da derivada (DTG), $d(\text{massa})/dT$ para pós do compósito SBN61/NFO 50/50 sintetizados pelo método Pechini e pré-calcinados a 300 °C/12h.

Os pós pré-calcinados do compósito SBN61/NFO 50/50, foram então, calcinados a temperaturas entre 900 °C e 1100 °C por 2h, com taxa de aquecimento de 5 °C/min e patamar intermediário em 450 °C, por 1 h. Os perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente desses pós estão apresentados na figura 4.4. Observa-se que foi possível obter simultaneamente as fases SBN61 e NFO em todos os casos. Contudo, no caso dos pós calcinados a 900 °C e 1000 °C, observa-se que existe um alargamento do pico principal da fase SBN61, em $2\theta=32^\circ$, indicado pela seta na figura, que possivelmente corresponde à fase $\text{SrFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ ou à fase SrNbO_3 , uma vez que ambas as fases apresentam difração nos mesmos ângulos. Por outro lado, na

temperatura de 1100 °C, essa fase espúria parece ter sido eliminada totalmente. Tal fase é aparentemente distinta daquela do SBN61, sintetizado individualmente (figura 4.2)

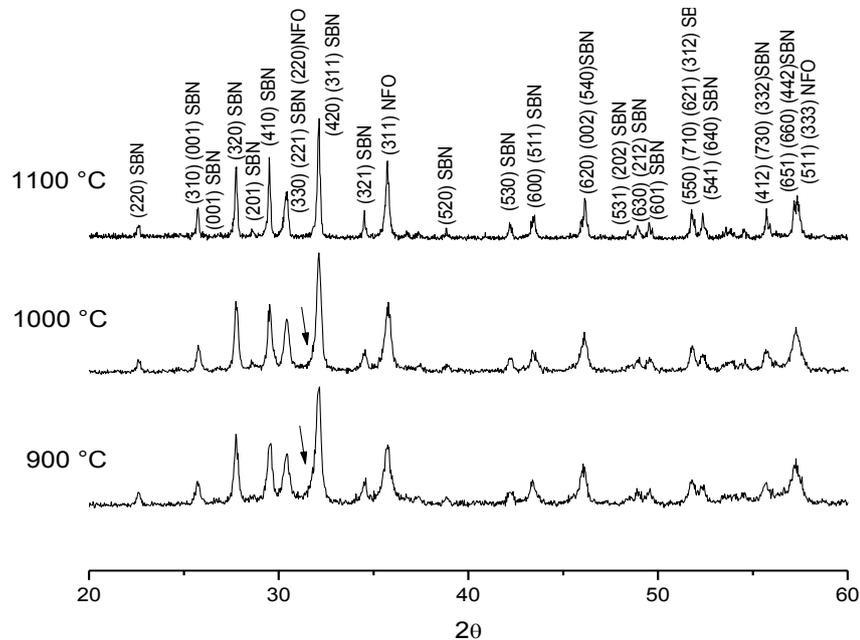


Figura 4.4 Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, de pós dos compósitos SBN61/NFO na proporção molar 50/50, sintetizados via *in situ* pelo método Pechini e calcinados a diferentes temperaturas por 2h, com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

Os pós dos compósitos SBN61/NFO, nas proporções molares 70/30 e 80/20, foram somente calcinados a 1100 °C/2h, já que tal temperatura parece ser adequada para a obtenção de material sem a presença de fases espúrias. Os perfis de difração de raios X desses pós são apresentados na figura 4.5. Pode-se observar que, em ambos os casos, foi possível a formação simultânea das fases SBN61 e NFO e, como esperado, com certa redução relativa na intensidade dos picos correspondentes à fase NFO, ao se variar a proporção de 50/50 (figura 4.4) para 70/30 e 80/20, subsequentemente. Na figura 4.5, observa-se o alargamento do pico principal da fase SBN61, aproximadamente em $2\theta=32^\circ$, como no caso dos pós dos compósitos na proporção 50/50, mas isso acontece apenas quando calcinados em temperaturas inferiores a 1100 °C (figura 4.4). No difratograma correspondente ao compósito na proporção 80/20,

é claramente evidenciado que esse alargamento se deve a um pico de difração correspondente a uma fase espúria e que sua posição está num ângulo muito próximo à posição do pico principal da fase SBN. Desse modo, os picos ficam quase superpostos, dificultando a detecção da fase espúria para a resolução desse perfil de difração de raios X.

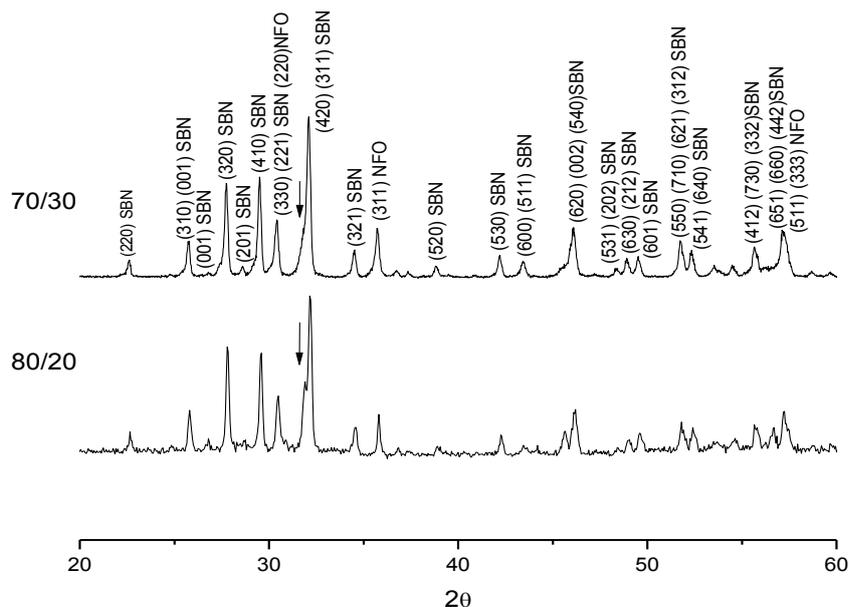


Figura 4.5 Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, de pós dos compósitos SBN61/NFO nas proporções molares 70/30 e 80/20, sintetizados via *in situ* pelo método Pechini, calcinados a 1100 °C, por 2h, com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

Uma vez esclarecido que o alargamento do pico principal da SBN61 nos compósitos nas diferentes proporções, calcinados na mesma temperatura (1100 °C/2h), corresponde a um pico de uma fase espúria, é possível observar que há uma redução da intensidade desse pico nos difratogramas com o aumento da concentração de NFO (figura 4.4 e 4.5). Inclusive, para o SBN61/NFO na proporção 50/50, calcinado a 1100 °C/2h, o pico é quase imperceptível. A identificação inequívoca e a quantificação dessas fases espúrias presentes tanto nos pós de SBN61 sintetizados individualmente, como nos pós SBN61/NFO, foram os objetivos das análises estruturais realizadas

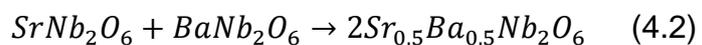
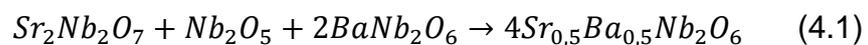
pelo refinamento de perfis de difração de raios X, utilizando o método de Rietveld. Os resultados são o foco principal da próxima seção desta tese.

4.2 Quantificação e identificação de fases

Como já foi discutido na seção anterior, foi possível observar que as fases espúrias presentes nos pós de SBN61, sintetizados individualmente, são claramente diferentes das fases espúrias presentes nos compósitos SBN61/NFO. Além disso, foi observada a redução da quantidade de fases espúrias como consequência do incremento da fase NFO nos compósitos. Também foi mencionada a dificuldade para se identificar as fases espúrias presentes nos diferentes casos, como consequência da superposição dos picos de difração. Desse modo, o refinamento dos perfis de difração de raios X, pelo método de Rietveld, foi aplicado visando a identificação e a quantificação de todas as fases presentes nos pós. O procedimento foi dividido em duas partes: a primeira parte consistiu no refinamento dos perfis de DRX do pó SBN61 calcinado a 1250 °C/6h e, a segunda, no refinamento dos perfis dos compósitos SBN61/NFO, calcinados a 1100 °C/2h, em todas as proporções molares.

4.2.1 Refinamento do perfil de difração de raios X do SBN61

No perfil de difração de raios X, apresentado na figura 4.2, observou-se, além dos picos de difração da fase SBN61, picos que correspondem a fases indesejadas e, para a identificação das fases responsáveis por esses picos, considerou-se a proposta de cinética de reação dos pós $Sr_{0,5}Ba_{0,5}Nb_2O_6$ preparados por mistura de óxidos do trabalho de Fang *et al.* [71]. Os autores da ref. 71 propõem que as reações que podem acontecer entre os 1000 °C e os 1200 °C, para completar a formação total do SBN50, são as seguintes:



Assumindo que as reações acontecidas na síntese do SBN61 pelo método Pechíni sejam similares às expressas em 4.1 e 4.2, as fases espúrias que possivelmente estejam presentes nas amostras de SBN61, calcinadas acima dos 1100 °C, corresponderiam a $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, BaNb_2O_6 , SrNb_2O_6 , e, ou, a Nb_2O_5 . A figura 4.6 apresenta os difratogramas correspondentes a cada uma dessas fases junto com o difratograma do pó SBN61, calcinado a 1250 °C/6h. Os picos de difração marcados com asterisco no perfil de difração da amostra SBN61 são aqueles que precisam ser identificados enquanto que os outros correspondem aos da fase $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

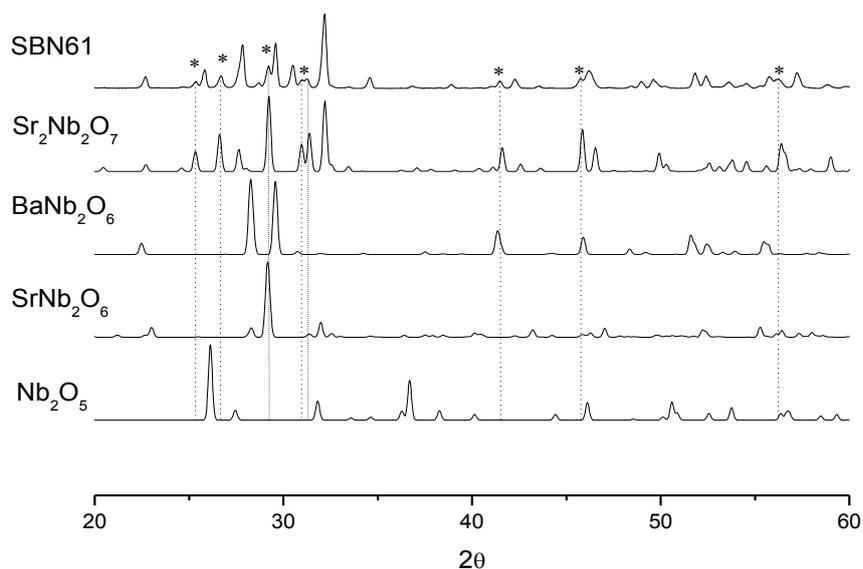


Figura 4.6 Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, dos pós SBN61 e das possíveis fases espúrias presentes na amostra segundo a cinética de reação proposta por Fang *et al.* [69]. Perfis de difração gerados a partir de arquivos da base de estruturas cristalinas da CAPES: $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (ICSD-281135), SrNb_2O_6 (ICSD-20348), BaNb_2O_6 (ICSD-39272), e Nb_2O_5 (ICSD-29).

A partir da comparação na figura 4.6, a fase que tem a maior probabilidade de estar presente nos pós SBN61 é a $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, já que todos os picos da fase são identificados também no perfil da SBN61, incluindo o pico em $2\theta=32^\circ$. Quanto à fase SrNb_2O_6 , a maioria de seus picos de difração também

coincidem com os presentes no difratograma da SBN61, o que indica que, possivelmente, esta fase esteja presente em uma concentração menor. Os picos de difração correspondentes à fase BaNb_2O_6 tem baixa correspondência com o perfil de difração da SBN61. Ainda assim, a possibilidade de presença dessa fase na amostra também foi considerada no refinamento estrutural. Finalmente, os picos da fase Nb_2O_5 não apresentam qualquer correspondência com o perfil de difração da SBN61, por isso, não foi levada em conta para os refinamentos. Por tanto, foram realizados três análises de refinamento do perfil de difração de raios X da amostra SBN61, tendo como referência a possível presença das fases de maior probabilidade, considerando-se: apenas a fase SrNb_2O_6 ; a presença simultânea das fases espúrias $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ e BaNb_2O_6 ; e a presença simultânea das fases $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ e SrNb_2O_6 .

Antes disso, foram realizados vários testes tal que fosse definido um protocolo para a sequência de refinamento que garantisse as mesmas condições em cada análise. O protocolo que pareceu ser o mais adequado aos objetivos do refinamento de quantificação das fases, resumiu-se nas seguintes etapas:

1. Refinar as celas de todas as fases separadamente para se obter as condições iniciais dos ângulos de difração de cada uma, o que pode facilitar a convergência para uma proporção verdadeira de cada uma das fases;
2. Refinar as escalas, já que elas definem a proporção de cada fase considerada no refinamento;
3. Uma vez definidos os ângulos de difração e a proporção de cada fase, refinar os parâmetros relacionados ao perfil shift, G_w , G_v , G_u e G_p , para cada fase, na sequência de maior a menor proporção esperada;
4. Refinar os parâmetros estruturais: posição atômica e ocupação dos átomos de cada fase. Depois de refinar esses parâmetros para todas as fases, refinar as energias térmicas dos átomos (essa etapa deve ser realizada refinando-se cada parâmetro de cada átomo, correspondente a cada fase por vez); e

5. Refinar o perfil considerando efeito de orientação preferencial.

No refinamento do perfil de difração de raios X dos pós de SBN61, considerando apenas a fase $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ como única fase espúria, foi atingido como mínimo valor do parâmetro de concordância, $\chi^2=6,6$. As porcentagens de wR_p e R_p foram 9,3 e 7,4 %, respectivamente. Todos os parâmetros de concordância foram inferiores a 10% e, além disso, o perfil de difração calculado é muito similar ao perfil experimental, podendo-se afirmar que o refinamento foi bem sucedido. A comparação entre o perfil de difração experimental e o calculado pelo refinamento pelo método de Rietveld, neste caso, é apresentada na figura 4.7. As proporções em massa das fases presentes na amostra calculadas pelo refinamento foram, $69,2 \pm 0,1$ % de $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$, e $30,8 \pm 0,2$ % de $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Os resultados de ocupação dos cátions de cada fase são apresentados na tabela 4.1.

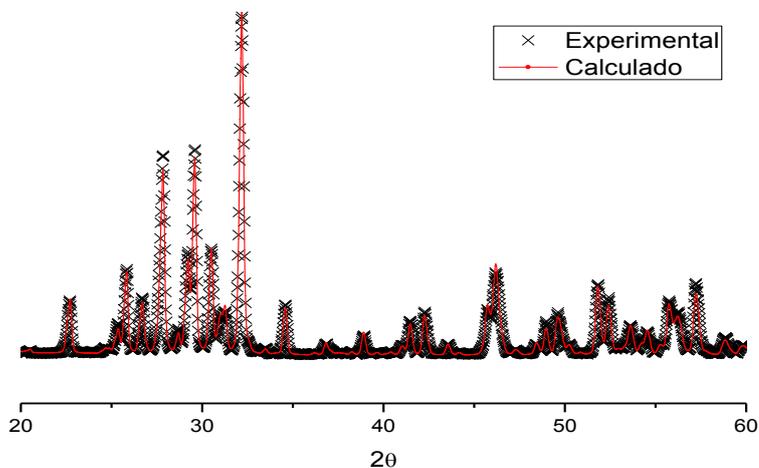


Figura 4.7 Difrátogramas comparativos entre a função experimental e a calculada pelo método de Rietveld para os pós de SBN61 (calcinaados a $1250^\circ\text{C}/6\text{h}$), considerando-se a fase $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ como espúria.

Tabela 4.1 Valores de ocupação e energia térmica dos cátions em cada fase calculados pelo refinamento do perfil de DRX dos pós de SBN61 (calcinaados a 1250°C/6h), considerando-se a fase $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ como espúria.

$\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$			$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$		
Cátion	Multiplicidade	Ocupação	Cátion	Multiplicidade	Ocupação
Nb+5	2	0,91	Sr+2	4	1,00
Nb+5	8	1,00	Sr+2	4	1,00
Sr+2	2	0,87	Nb+5	4	1,00
Sr+2	4	0,39	Nb+5	4	1,00
Ba+2	4	0,57			

Dos dados apresentados na tabela 4.1, foram determinados os coeficientes estequiométricos experimentais de cada elemento da fase $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, resultando na composição $\text{Sr}_{0,66}\text{Ba}_{0,46}\text{Nb}_{1,96}\text{O}_6$. Com os coeficientes estequiométricos, foram calculadas as razões Sr/Ba e Nb/(Sr+Ba), as quais podem ajudar na interpretação do resultado para determinar se os cátions estão em excesso ou em deficiência com respeito à fase esperada. Para a fase $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$, os valores previstos dessas razões seriam Sr/Ba=1,56 e Nb/(Sr+Ba)=2. Para a análise realizada, determinada pelo refinamento, o valor da relação Sr/Ba foi 1,43, e da Nb/(Sr+Ba), 1,75, indicando que a fase de $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ presente na amostra SBN61 é uma fase rica em Ba^{+2} e Sr^{+2} e deficiente em Nb^{+5} , mas com razão Sr/Ba menor do que a nominal, ou seja, deficiência de Sr. O resultado está justificado pela presença da fase espúria $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ que, para sua formação, consome parte dos cátions Sr^{+2} e Nb^{+5} , afetando a estequiometria da fase principal. A composição estequiométrica da fase $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ foi mantida, pois cada vez que se tentou refinar os parâmetros de ocupação dessa fase, os valores resultavam maiores do que a unidade, perdendo assim o significado físico.

Os resultados do primeiro refinamento do DRX da amostra SBN61 são coerentes, indicando que existe uma alta probabilidade da fase $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$

(daqui para frente chamada SN2) ser a única fase espúria presente neste material. Porém, é necessário calcular a proporção de cada cátion presente na totalidade da amostra para, assim, saber se todos os cátions adicionados na reação foram consumidos na formação das fases cristalinas. Para esse cálculo, deve-se levar em conta a porcentagem de cada fase e a sua estequiometria determinada pelo refinamento. Assim, encontrou-se 69,2 % de $\text{Sr}_{0,66}\text{Ba}_{0,46}\text{Nb}_{1,96}\text{O}_6$ e 30,8 % de $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ e, somando-se a porcentagem de cada elemento, em cada fase, a porcentagem total de cada elemento na amostra SBN61 é: 30,2 % de Sr; 10,3 % de Ba; e 59,4 % de Nb. Por outro lado, as porcentagens dos cátions adicionadas para a reação correspondem à quantidade necessária para formar a cela $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$, o que representam 20,3 % de Sr, 13 % de Ba e 66,7 % de Nb. Comparando essas quantidades adicionadas na reação àquelas calculadas pelo refinamento, pode-se concluir que há uma inconsistência entre as porcentagens dos cátions Ba e de Nb, a qual não possível ser ajustada pelo refinamento.

O refinamento dos DRX dos pós de SBN61, considerando além da presença da fase espúria $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, a BaNb_2O_6 , seguiu o mesmo protocolo anterior e foi atingido um valor de $\chi^2=6,2$. As porcentagens de wRp e Rp foram 9,0 e 7,3 %, respectivamente, ou seja, um pouco inferiores aos obtidos no refinamento com a fase $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ como única fase espúria. A comparação entre o perfil de difração experimental e o calculado pelo refinamento pelo método de Rietveld é apresentado na figura 4.8. Neste caso, os parâmetros de concordância também foram inferiores a 10%, e os perfis de difração calculado e experimental, mostraram elevada similaridade, garantindo um bom refinamento. Neste caso, as proporções em massa das fases presentes na amostra calculadas pelo refinamento, foram, $64,2 \pm 0,1$ % de $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $29,8 \pm 0,1$ % de $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ e $6,0 \pm 0,2$ % de BaNb_2O_6 . Os resultados de ocupação dos cátions de cada fase são apresentados na tabela 4.2.

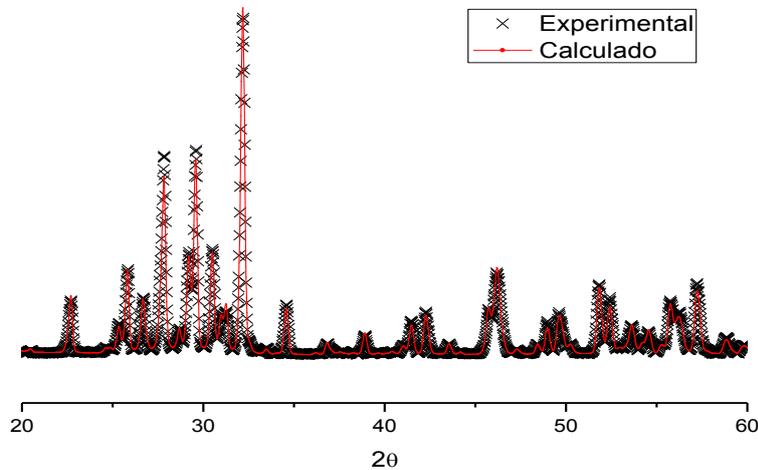


Figura 4.8 Difratomogramas comparativos entre a função experimental e a calculada pelo método de Rietveld com GSAS da amostra SBN61, considerando o $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ e o BaNb_2O_6 como fases espúrias.

Tabela 4.2 Valores de ocupação e energia térmica dos cátions em cada fase calculados pelo refinamento do perfil de DRX dos pós SBN61 (calcinaados a 1250 °C/6h), considerando-se as fases $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ e BaNb_2O_6 como espúrias.

$\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$			$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$			BaNb_2O_6		
Cátion	Multipli- cidade	Ocupa- ção	Cátion	Multipli- cidade	Ocupa- ção	Cátion	Multipli- cidade	Ocupa- ção
Nb+5	2	1,00	Sr+2	4	1,00	Ba+2	2	1,00
Nb+5	8	1,00	Sr+2	4	1,00	Nb+5	4	1,00
Sr+2	2	0,92	Nb+5	4	1,00			
Sr+2	4	0,38	Nb+5	4	1,00			
Ba+2	4	0,57						

Dos dados apresentados na tabela 4.2 foram determinados os coeficientes estequiométricos experimentais de cada elemento da fase $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$, resultando na composição $\text{Sr}_{0,67}\text{Ba}_{0,46}\text{Nb}_2\text{O}_6$. O valor

experimental da relação Sr/Ba calculado a partir do refinamento foi de 1,43, e o valor da relação Nb/(Sr+Ba) foi 1,77. Ou seja, resultados similares aos obtidos no refinamento considerando a fase $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ como única fase espúria. Nesse caso, a fase de $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, presente na amostra SBN61, provavelmente, também seja uma fase rica em Ba^{+2} e Sr^{+2} e deficiente em Nb^{+5} . Porém, o valor da razão Sr/Ba experimental, obtida pelo refinamento, foi muito próxima ao valor previsto. As composições estequiométricas das fases $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ e BaNb_2O_6 não apresentaram mudanças com respeito à estequiometria nominal. Também foi realizada a análise, considerando a proporção de cada cátion presente na totalidade da amostra SBN61. Nesse caso, as proporções usadas para realizar os cálculos foram 64,2 % de $\text{Sr}_{0,67}\text{Ba}_{0,46}\text{Nb}_2\text{O}_6$, 29,8 % da fase $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ e 6,0 % de BaNb_2O_6 . O resultado foi 28,64 % de Sr, 11,43% de Ba e 59,9 % de Nb. Assim, a diferença entre as proporções dos cátions presentes na amostra determinada pelo refinamento e aquelas das proporções adicionadas, foi reduzida, quando comparada com o refinamento considerando o $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ como única fase espúria. Com este resultado, é possível afirmar que existe maior probabilidade de que as fases espúrias nos pós de SBN61 sejam duas, a $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ e a BaNb_2O_6 , e não somente a fase $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.

O refinamento do perfil de difração de raios X de pós SBN61, considerando como fases espúrias as dos compostos $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ e o SrNb_2O_6 , usando o protocolo de refinamento estabelecido, permitiu obter um valor de $\chi^2=6,8$, e as porcentagens de wRp e Rp 9,4 e 7,5 %, respectivamente. Novamente, todos os parâmetros de refinamento tiveram valores inferiores a 10 % que, acompanhados da comparação entre o perfil de difração experimental e o calculado pelo refinamento, apresentado na figura 4.9, garantiram um bom refinamento. As proporções em massa calculadas pelo refinamento foram, $67,0 \pm 0,1\%$ de fase $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $32,3 \pm 0,2\%$ da fase $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ e $0,7 \pm 0,1\%$ de SrNb_2O_6 . Os resultados de ocupação dos cátions de cada fase são apresentados na tabela 4.3.

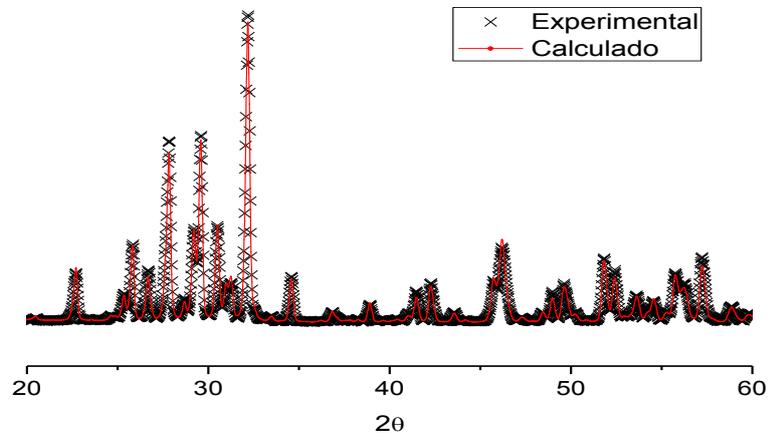


Figura 4.9 Difractogramas comparativos entre a função experimental e a calculada pelo método de Rietveld para os pós de SBN61 (calcinaados a 1250 °C/6h), considerando as fases $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ e SrNb_2O_6 como espúrias.

Dos dados apresentados na tabela 4.3, foram determinados os coeficientes estequiométricos experimentais de cada elemento da fase $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$, resultando na composição $\text{Sr}_{0,66}\text{Ba}_{0,46}\text{Nb}_{1,96}\text{O}_6$. O valor experimental da relação Sr/Ba, calculado a partir do refinamento, foi de 1,43, e o valor da relação Nb/(Sr+Ba) foi 1,75. De modo similar aos resultados dos refinamentos anteriores, a fase de $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ presente na amostra SBN61 provavelmente seja uma fase rica em Ba^{+2} e Sr^{+2} , mas deficiente em Nb^{+5} . Como anteriormente foi realizada a análise considerando a proporção de cada cátion presente na amostra SBN61. Neste caso, as proporções usadas para realizar os cálculos foram 67,0 % de fase $\text{Sr}_{0,66}\text{Ba}_{0,46}\text{Nb}_{1,96}\text{O}_6$, 32,3% da fase $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ e 0,7 % de SrNb_2O_6 . O resultado foi 20,3% de Sr, 9,92% de Ba e 50,83% de Nb. Lembrando que a proporções dos cátions adicionados foram 20,3 % de Sr, 13 % de Ba e 66,7 % de Nb, é possível observar que o refinamento mostra a mesma proporção do cátion Sr, mas ainda há uma deficiência dos cátions Ba e Nb. Com este resultado, percebe-se que também há uma alta probabilidade para acreditar que as fases espúrias presentes na amostra SBN61 sejam o $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ e o SrNb_2O_6 .

Tabela 4.3 Valores de ocupação e energia térmica dos cátions em cada fase calculados pelo refinamento do perfil de DRX dos pós de SBN61 (calcinaados a 1250 °C/6h), considerando as fases $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ e SrNb_2O_6 como espúrias.

$\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$			$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$			SrNb_2O_6		
Cátion	Multipl- cidade	Ocupa- ção	Cátion	Multipl- cidade	Ocupa- ção	Cátion	Multipl- cidade	Ocupa- ção
Nb+5	2	0,90	Sr+2	4	1,00	Nb+5	4	1,00
Nb+5	8	1,00	Sr+2	4	1,00	Nb+5	4	1,00
Sr+2	2	0,87	Nb+5	4	1,00	Sr+2	4	1,00
Sr+2	4	0,39	Nb+5	4	1,00			
Ba+2	4	0,57						

Portanto, os resultados dos refinamentos ainda não permitiram critérios suficientes para a identificação das fases espúrias presentes nos pós de SBN61. Como se verá adiante, outras análises foram necessárias para a elucidação dessa questão.

4.2.2 Refinamento dos perfis de difração de raios X dos compósitos SBN61/NFO

É preciso lembrar que nos resultados dos perfis de difração de raios X (DRX), apresentados na figura 4.5, para o compósito SBN61/NFO 70/30, observou-se um alargamento no pico de difração em $2\theta=32^\circ$, que possivelmente corresponde a picos de difração de fases espúrias. Na mesma figura, o perfil de DRX, correspondente à amostra do compósito na proporção 80/20, evidencia que aquele alargamento se refere a um pico de difração correspondente a uma fase espúria. Por esse motivo, o perfil do compósito 80/20 foi eleito como o mais adequado para identificação das possíveis fases espúrias pelo refinamento estrutural. Na figura 4.10, é apresentada a comparação entre os perfis de DRX do compósito 80/20 e aqueles das fases $\text{SrNb}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ (SFN) e SrNbO_3 (SN3). Pela similaridade das posições dos picos, essas duas fases parecem ter uma alta probabilidade de serem as fases

espúrias presentes na amostra. A fase SFN pode ser considerada como uma fase SN3, na qual átomos de Fe substituem a metade dos átomos de Nb. Isso pode ser deduzido porque elas apresentam o mesmo tipo de estrutura cristalina (cúbica simples), tendo como principal diferença entre elas os parâmetros de rede da cela unitária que, para o SFN, são $a=b=c=3,990 \text{ \AA}$ e, para o SN3, são $a=b=c=4,024 \text{ \AA}$. Essa diferença está associada ao fato do raio atômico dos átomos de Fe ser menor do que o raio atômico dos átomos Nb.

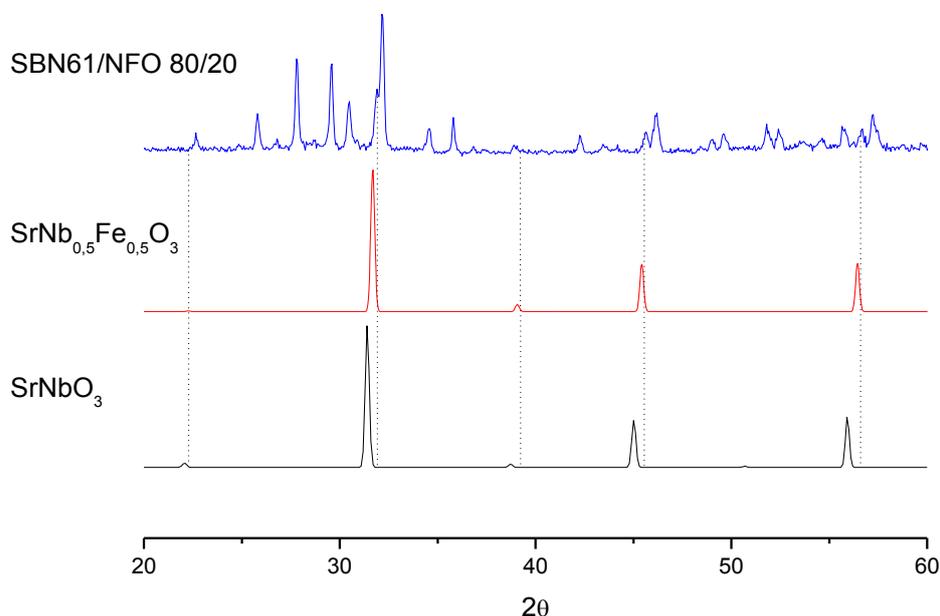


Figura 4.10 Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, do compósito SBN61/NFO, na proporção molar 80/20, e das possíveis fases espúrias presentes na amostra. Perfis de difração gerados a partir de arquivos do banco de dados da CAPES: SrNbO_3 (ICSD-42004), $\text{SrFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (ICSD-157038).

A figura 4.11 apresenta os perfis de DRX dos compósitos nas diferentes proporções analisadas, coletados nas condições necessárias para o refinamento (descritas na seção 3.3.1): radiação $\text{CuK}\alpha$, com 2θ entre 10° e 90° , passo de $0,02^\circ$, e tempo de medida de 5 s. O refinamento foi realizado usando como referência os modelos de perfil de difração de raios X das fases NiFe_2O_4

(ICSD-157691) e $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (ICSD-96013). Inicialmente, foi realizado o refinamento dos perfis de DRX dos compósitos em todas as proporções, supondo que a fase espúria presente na amostra fosse a fase SFN (isso diante da possibilidade dos cátions de uma das fases possam formar uma fase intermediária com os cátions da outra fase). Depois, foi considerada a possibilidade de a fase espúria corresponder a possíveis fases que poderiam aparecer pelas dificuldades da formação completa da fase $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$, mas considerando-se, neste caso, a fase mais provável como sendo a SN3. O protocolo usado para os refinamentos dos perfis de difração de raios X de todos os compósitos SBN61/NFO foi o mesmo usado para refinar os pós da amostra SBN61 e descrito na seção 4.2.1.

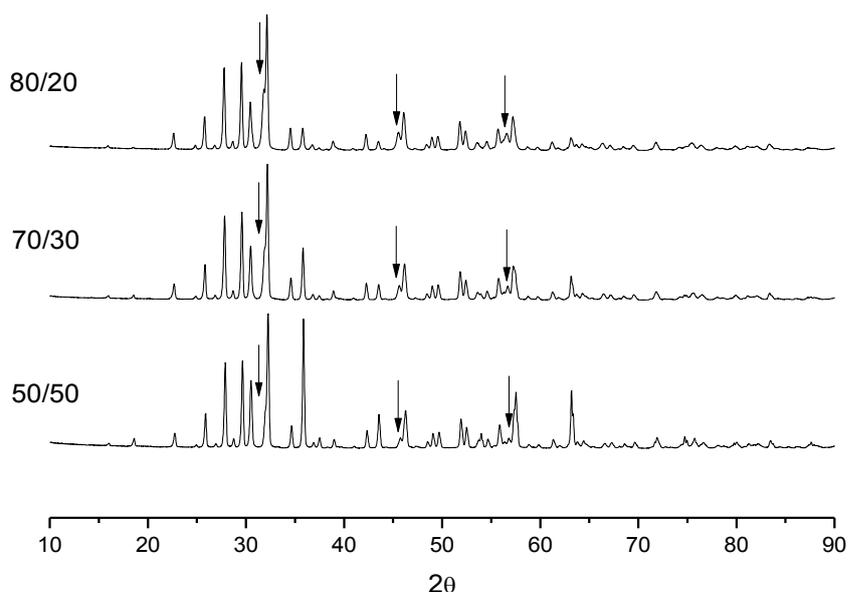


Figura 4.11 Perfis de difração de raios X à temperatura ambiente dos pós dos compósitos SBN61/NFO em diferentes proporções molares. As setas indicam a posição dos picos de difração da possível fase espúria.

A tabela 4.4 apresenta os resultados do refinamento dos DRX dos compósitos SBN61/NFO nas proporções molares 50/50, 70/30 e 80/20, considerando como fase espúria a fase $\text{SrNb}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ (SFN). O valor do χ^2 nos três refinamentos foi próximo de 10 e os valores de wR_p e R_p inferiores a 10%.

Além disso, pela figura 4.12, também se pode observar que os perfis de difração calculados acompanham muito bem os experimentais, garantindo que os refinamentos são satisfatórios. O principal resultado desses refinamentos é a quantificação das fases presentes, em que fica evidenciada quantitativamente a redução da fase espúria SFN com o incremento da fase ferrita (NFO) na reação. Do mesmo modo que o acontecido no refinamento da amostra SBN61, nas estequiometrias calculadas da fase $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$, a partir dos resultados do refinamento, observou-se excesso dos cátions Ba^{+2} e Sr^{+2} e, por isso, a razão $Nb/(Sr+Ba)$ foi inferior a 2 (teoricamente $Nb/(Sr+Ba)=2$) nos compósitos em todas as proporções. Entretanto, a razão Sr/Ba , esperada para a composição $Sr_{0,61}Ba_{0,39}Nb_2O_6$, como sendo 1,56, foi inferior em todos os refinamentos dos compósitos, indicando maior concentração dos cátions Ba^{+2} .

Tabela 4.4 Resultado dos refinamentos estruturais dos perfis de difração de raios X dos pós dos compósitos magnetoelétricos SBN61/NFO, nas proporções molares 50/50, 70/30 e 80/20, para os parâmetros de concordância; percentual das proporções em massa das fases presentes em cada compósito; e estequiometria da fase SBN.

	Parâmetros Concordância			Percentuais das Fases (%)			Estequiometria Calculada da fase SBN e proporções		
	χ^2	WRP (%)	RP (%)	SBN61	NFO	SFN	Estequiometria Calculada	Sr/Ba	$\frac{Nb}{Sr + Ba}$
50/50	9,3	8,2	6,3	51,8±0,1	41,2±0,1	6,9±0,1	$Sr_{0,72}Ba_{0,57}Nb_{1,99}O_6$	1,26	1,54
70/30	10,7	7,6	5,7	65,3±0,1	21,1±0,1	13,5±0,1	$Sr_{0,71}Ba_{0,48}Nb_{2,00}O_6$	1,48	1,68
80/20	12,1	8,0	5,7	67,8±0,1	13,4±0,1	18,8±0,1	$Sr_{0,70}Ba_{0,47}Nb_{2,00}O_6$	1,49	1,71

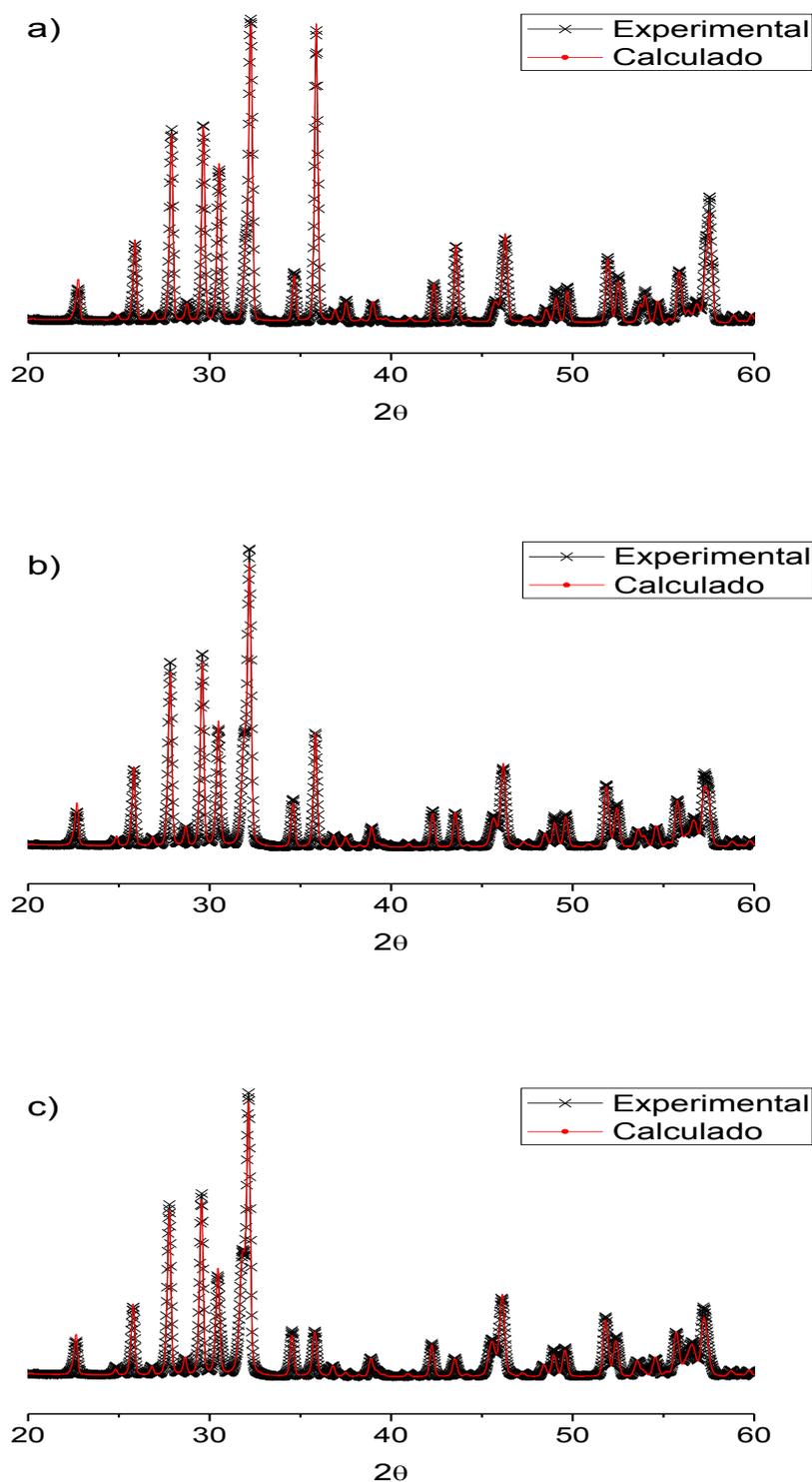


Figura 4.12 Difratomogramas comparativos entre a função experimental e a calculada pelo método de Rietveld para pós dos compósitos SBN61/NFO, nas proporções a) 50/50, b) 70/30 e c) 80/20, considerando a $\text{SrNb}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ como fase espúria.

A tabela 4.5 apresenta os resultados do refinamento dos perfis de DRX dos compósitos SBN61/NFO nas proporções molares 50/50, 70/30 e 80/20, considerando como fase espúria a SrNbO_3 (SN3). Nesse caso, também o valor do X^2 , nos três refinamentos, foi próximo de 10 e os valores de wRp e Rp inferiores a 10 %. Além disso, na figura 4.13, também pode-se observar que os perfis de difração calculados acompanham muito bem os experimentais, garantindo que os refinamentos são satisfatórios. As fases presentes nas amostras também foram quantificadas, observando-se a redução da fase espúria SN com o incremento da fase NFO na reação. As estequiometrias calculadas da fase $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, a partir dos resultados do refinamento, também apresentaram excesso dos cátions Ba^{+2} e Sr^{+2} , mostrando valores da razão $\text{Nb}/(\text{Sr}+\text{Ba})$ inferiores a 2 (teoricamente $\text{Nb}/(\text{Sr}+\text{Ba})=2$) em todas as proporções dos compósitos. A razão Sr/Ba em todos os refinamentos foi inferior a 1,56, indicando maior concentração dos cátions Ba^{+2} do que a esperada para a composição nominal.

Um dos principais resultados do refinamento estrutural dos compósitos foi a quantificação das fases presentes nas amostras, que, tanto nos refinamentos realizados considerando a fase $\text{SrNb}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, como nos que foi considerada a fase SrNbO_3 como fase espúria, mostrou a redução da fase espúria com o aumento da fase NiFe_2O_4 . Foi também verificada a presença de fases secundária nos compósitos da proporção 50/50, para o qual se acreditava não ocorrer. Todavia, também foram observadas inconsistências quanto aos resultados para a estequiometria da fase SBN. Em geral, analogamente ao caso da análise do SBN61, os resultados do refinamento não foram suficientes para decidir qual das fases consideradas é a fase espúria presente nos compósitos, ou para determinar qual fase é mais adequada para cada proporção dos compósitos. Uma hipótese que se configurou foi de que a sequência de reação para materiais à base de SBN, sintetizados pelo método Pechini, favorece a formação de outras fases além daquelas previstas para o material preparado por mistura de óxidos (figuras 4.1 e 4.2). Desse modo, mostrou-se necessário um modelo para a cinética de reações que se adequasse ao método *in situ* por Pechini para os compósitos SBN61/NFO. A

próxima seção discute essa proposta de reações e suas implicações no desenvolvimento final da pesquisa desta tese.

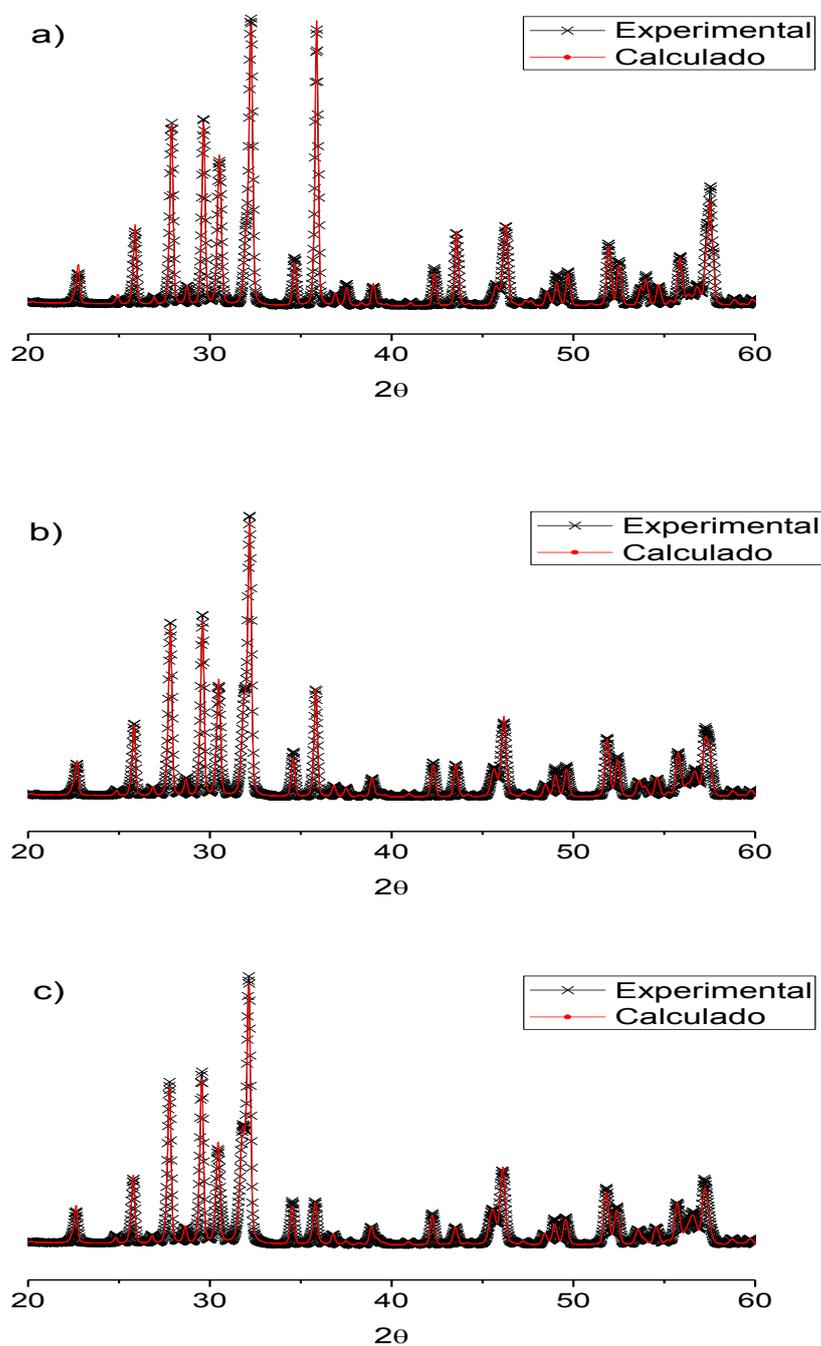


Figura 4.13 Difratomogramas comparativos entre a função experimental e a calculada pelo método de Rietveld para os pós dos compósitos SBN61/NFO, nas proporções a) 50/50, b) 70/30 e c) 80/20, considerando a fase SrNbO_3 como espúria.

Tabela 4.5 Resultado dos refinamentos estruturais dos perfis de difração de raios X dos pós dos compósitos SBN61/NFO nas proporções molares 50/50, 70/30 e 80/20, considerando a SrNbO₃ (SN3) como fase espúria, para os parâmetros de concordância; o percentual das proporções em massa das fases presentes em cada compósito; e a estequiometria da fase SBN.

	Parâmetros concordância			Percentuais Fases (%)			Proporções Experimentais		
	X ²	wRP (%)	RP (%)	SBN61	NFO	SN3	Estequiometria Calculada	Sr/Ba	$\frac{Nb}{Sr + Nb}$
50/50	11,1	9,0	6,7	52,8±0,1	42,0±0,1	5,2±0,1	Sr _{0,71} Ba _{0,48} Nb _{1,99} O ₆	1,48	1,67
70/30	10,7	7,6	5,7	67,8±0,1	22,1±0,1	10,1±0,1	Sr _{0,71} Ba _{0,50} Nb _{2,00} O ₆	1,42	1,65
80/20	11,9	8,0	5,6	69,1±0,1	13,5±0,1	17,3±0,1	Sr _{0,69} Ba _{0,48} Nb _{2,00} O ₆	1,43	1,71

4.2.3 Proposta de formação de fases na síntese Pechini convencional e *in situ*

4.2.3.1 Convencional das fases NFO e SBN61

Considerou-se para a proposta da sequência de formação simultânea de duas fases na síntese *in situ* pelo método Pechini, apenas os processos após pré-calcinação (em temperaturas próximas e acima dos 300 °C). Para a construção desta proposta, partiu-se da compreensão de que, no método Pechini, os cátions, distribuídos atomisticamente, ficam capturados na rede polimérica com mobilidade reduzida até a carbonização do material na etapa de pré-calcinação. Idealmente, espera-se que no material pré-calcinado ainda seja mantida a distribuição aleatória atomística dos cátions e, assim, durante a calcinação, uma vez eliminados os orgânicos, que a distribuição dos óxidos primários formados também seja garantida.

Na figura 4.14, estão representadas duas propostas de distribuição aleatória (em 2D), considerando óxidos primários de diferentes tipos e proporções. Particularmente, a figura 4.14a, representa a distribuição aleatória de dois óxidos com cátions de tamanho iônico similar e na proporção 33 % do óxido tipo A e, 67 % do tipo B. As reações a se seguir com o tratamento

térmico dependerão das propriedades físicas dos cátions (raio iônico, valência e eletronegatividade). Por exemplo na formação da fase NiFe_2O_4 , parte-se da distribuição de cátions com raio atômico 149 pm, eletronegatividade 1,91 e valências +2 ou +3, para o caso do Ni, e, para o Fe, 156 pm, 1,83 e +2 ou +3. De maneira análoga às soluções sólidas metálicas, as reações ou processos difusivos acontecerão para formar uma solução sólida cerâmica e das características de ambos os cátions é observado que se cumprem três das regras de Hume-Rothery para a formação de solução sólida substitucional [34,60,61]. Por outro lado, a figura 4.14b, representa a distribuição aleatória de dois óxidos de cátions metálicos com diferentes raios iônicos e que foram adicionados na proporção 50 % de óxidos tipo A (cátion com raio menor) e 50 % de óxidos tipo B (cátion com raio maior). Por exemplo, no caso da formação do BaTiO_3 , parte-se da distribuição de cátions cujos valores de raio atômico, eletronegatividade de Pauling e valência são, para o Ba, 253 pm, 0,89 e +2, respectivamente e, para o Ti, 176 pm, 1,54, e +3 e +4, respectivamente. Seguindo a mesma lógica para a formação de soluções sólidas, devido a diferença dos tamanhos iônicos e das valências entre os cátions Ba e Ti segundo as regras de Hume-Rothery não será possível uma solução sólida substitucional [34,60,61]. Outra possibilidade seria a formação de uma solução sólida intersticial, onde o átomo de menor tamanho, nesse caso o Ti ocupasse os interstícios de estruturas de óxidos de Ba, porém, o cátion Ti não é pequeno o suficiente para formar este tipo de solução sólida. Desse modo, neste caso, o sistema terá que criar uma nova estrutura cristalina com maior desordem, o que pode implicar maior consumo de energia para a formação da fase cristalina, quando comparada com a formação da solução sólida substitucional. É importante lembrar que a calcinação é realizada no ar, pelo qual as reações acontecerão em ambiente com excesso de oxigênio. Desse modo, espera-se que a quantidade de oxigênio, que o composto terá na nova fase formada, será justamente a necessária para garantir a eletroneutralidade de carga na estrutura cristalina como definido nas regras de Pauling [60,61].

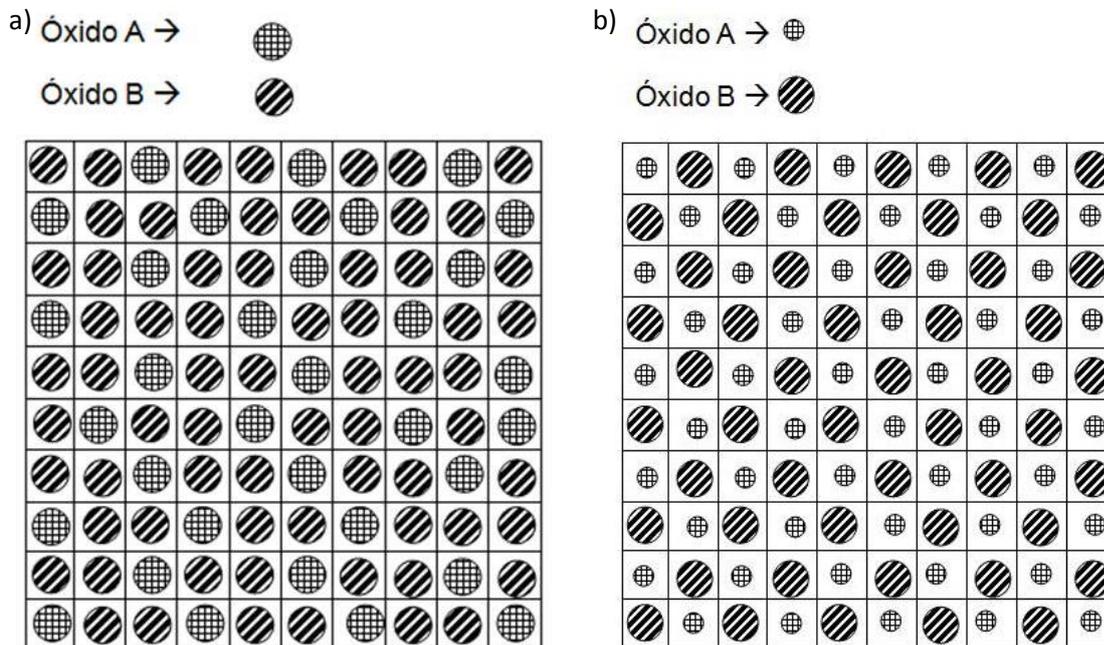


Figura 4.14 Representação 2D da distribuição aleatória dos óxidos primários A e B, formados no início da etapa de calcinação de pós cerâmicos no método Pechini, nas condições: a) raio atômico similar na proporção 33 % tipo A e 67 % tipo B, e b) diferente raio atômico na proporção 50 % tipo A e 50 % tipo B.

Assim, a partir de modelos de distribuição atomística como os discutidos anteriormente, pode-se tentar idealizar o modelo esperado para a fase SBN61 sintetizada pelo método Pechini. A partir dos dados apresentados na tabela 4.6, em que o raio atômico, a eletronegatividade e as valências dos cátions do SBN61 são apresentados, percebe-se a similaridade entre Sr e Ba. De acordo com as regras de Hume-Rothery [34,60,61], esses cátions com o oxigênio poderiam formar uma solução sólida substitucional. Contudo, devido ao seu menor raio atômico, o Nb não poderá formar solução sólida substitucional nem a intersticial, desse modo o sistema terá que formar novas fases cristalinas, possivelmente as fases SrNb_2O_6 e BaNb_2O_6 , as quais podem formar uma solução sólida substitucional onde os cátions Sr podem substituir os cátions Ba ou vice-versa formando-se a fase $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

Tabela 4.6 Raio atômico, eletronegatividade e valências dos elementos químicos presentes na fase SBN.

Elemento	Raio atômico calculado (pm)	Eletronegatividade	Valências
Sr	219	0,95	2
Ba	253	0,89	2
Nb	198	1,6	2, 3, 4, 5

Diante disso, a partir dos modelos discutidos acima, se durante a síntese é garantida a distribuição aleatória atomística dos cátions metálicos até a formação da resina polimérica, não há razão para que não se forme a fase pura de $Sr_{0,61}Ba_{0,39}Nb_2O_6$ pelo método Pechini. Então, como se verificou a ocorrência de fases espúrias no material SBN61, preparado por Pechini, algo ocorrido durante as reações em solução líquida, antes da formação da resina viscosa deve estar influenciando esse resultado.

A figura 4.15 é uma foto de um béquer com a solução do material SBN61 antes do processo de formação da resina viscosa. Observa-se a formação de partículas precipitadas que possam ser a causa da formação de fases espúrias na síntese da amostra SBN61. Os cátions que se encontram nos precipitados provavelmente não ficarão capturados em uma distribuição aleatória na rede polimérica, resultando na formação de regiões com sua maior concentração num processo conhecido como segregação de cátions [57]. Assim, no modelo de distribuição atômica, os precipitados seriam representados como regiões com um só tipo de cátion, o do cátion precipitado

Considerando a estequiometria nominal da fase SBN61, o percentual de cada cátion, 20,3% de Sr, 13% de Ba e 66,7% de Nb, dos quais somente átomos de Sr foram precipitados no processo, propôs-se um novo modelo de distribuição atômica para o material preparado como representado na figura 4.16. Esse modelo foi realizado na suposição de 100 círculos, representando a totalidade dos óxidos primários presentes na amostra e, de acordo com as porcentagens calculadas para cada cátion na fórmula química, corresponderam 20 círculos a dos óxidos de estrôncio, SrO (com 50 % deles representando os

precipitados), 13 a dos óxidos de bário, BaO, e 67 a dos óxidos de nióbio, NbO₂. Desse modo, 10 dos círculos, que representam os óxidos de Sr, SrO, ficam localizados numa mesma região e, os outros 10, distribuídos aleatoriamente. A suposição de que os precipitados são a base de Sr é suportada pelos resultados encontrados pela análise de DRX, discutida na sessão 4.2.1.

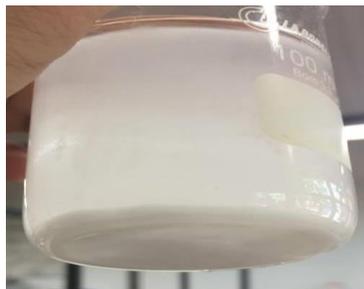


Figura 4.15 Imagem em que se exemplifica como fica a solução líquida do material antes do processo de aquecimento para evaporação dos solventes e formação da resina polimérica no processo de síntese da fase Sr_{0,61}Ba_{0,39}Nb₂O₆ pelo método Pechini.

Na calcinação, após formação dos óxidos primários, os óxidos que se encontram distribuídos aleatoriamente, formariam uma fase estável com uma estequiometria determinada pela proporção de cada um dos cátions. As condições para atingir o equilíbrio, nesse caso, seria de fases cristalinas com excesso de Ba⁺² e deficiência de Sr⁺². Contudo, no contorno da partícula precipitada, no caso de SrO, a situação seria diferente (figura 4.16b). Os óxidos primários, distribuídos aleatoriamente sobre a superfície da partícula, poderiam ter cátions migrando para o interior da estrutura da partícula com probabilidades que dependem dos coeficientes de difusão desses cátions na estrutura SrO. Mesmo sem conhecer os coeficientes de difusão dos cátions, é possível fazer uma análise levando-se em conta apenas os raios atômicos dos cátions e princípios básicos da lei de difusão de Fick [34,61]. Como os óxidos primários na superfície da partícula de SrO seriam SrO, BaO e NbO₂, somente cátions Ba⁺² e Nb⁺⁴ migrariam para o interior, pois espécies migram de regiões de menor concentração para regiões de maior concentração. O raio atômico do Nb é muito menor do que o do Sr, enquanto o raio atômico do Ba é maior

(tabela III). Por isso, o cátion Nb^{+4} conseguiu entrar na estrutura da partícula de SrO muito mais facilmente do que o cátion Ba^{+2} , se considerada uma partícula relativamente grande para a condição de calcinação de $1250\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$ (tratamento térmico usado nesta tese), tal que a energia térmica no tempo aplicado tenha sido o suficiente para os cátions Nb^{+4} migrarem até o centro da partícula, mas não o suficiente para os cátions Ba^{+2} . Isso explicaria a presença da fase $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, identificada pela difração de raios X na amostra SBN61 (seção 4.2.1). Como os cátions Ba^{+2} atingiriam certa profundidade na partícula, mas com diferentes concentrações (sendo essa concentração cada vez menor quanto maior profundidade da partícula precipitada), isso possibilitaria a formação de diferentes fases $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ no entorno da região da partícula precipitada, dessa forma, ter-se-ia uma distribuição de fases ao redor da fase da partícula precipitada entorno de SrNbO_3 , como a esquematizada na figura 4.17. Este modelo explicaria os resultados do refinamento estrutural, o qual converge bem tanto para fase $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ rica em Sr^{+2} como em Ba^{+2} . Na verdade, a partir da representação de distribuição de fases proposta aqui (figura 4.17), é possível pensar que os resultados do refinamento reflitam a presença de várias fases de $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, algumas ricas em Sr^{+2} e outras ricas em Ba^{+2} .

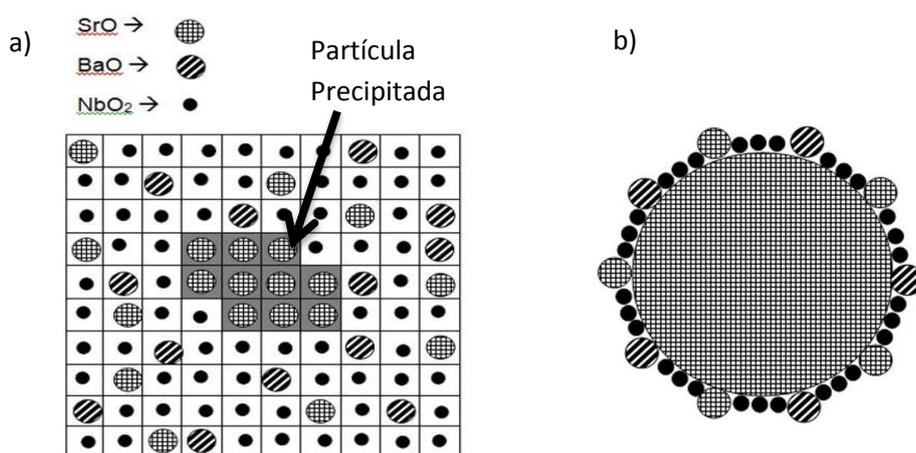


Figura 4.16 a) Modelo de distribuição dos óxidos primários formados no início da etapa de calcinação de pós cerâmicos de $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$, preparados pelo método Pechini, considerando a formação de precipitados, e b) modelo de distribuição dos óxidos primários na superfície da partícula de SrO , supostamente formada pelos precipitados.

As reações acontecidas para a formação de algumas das possíveis fases de SBN formadas segundo o modelo representado na figura 4.17, são:

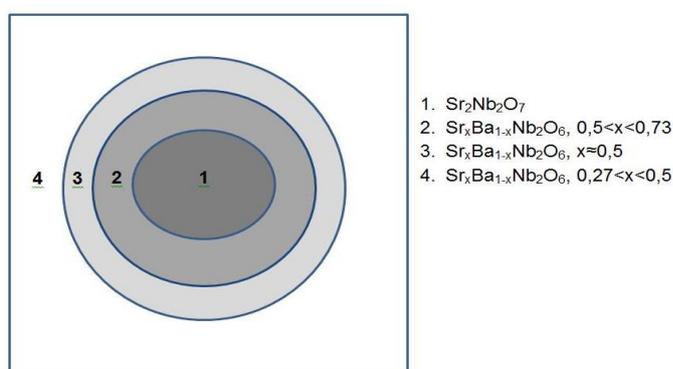


Figura 4.17 Possível distribuição de fases formadas ao redor da partícula precipitada na síntese pelo método Pechini da amostra SBN61, após calcinação a 1250 °C/6h.

Porém, trata-se apenas, por enquanto, da hipótese de que os precipitados formados na síntese da amostra SBN61 de Pechini somente contivessem cátions Sr. Para confirmá-la, é necessário identificar-se quais cátions estão presentes nos precipitados, para isso, as partículas do precipitado foram separadas da solução por processo de decantação, com apoio de uma centrífuga, e, depois, a secas a 100°C, por 1 h. E a análise por difração de raios X, do pó revelou que o perfil de difração de raios X, que apresenta melhor correspondência ao do precipitado sólido (figura 4.18a) pertence ao oxalato hidratado de estrôncio, $\text{C}_2\text{O}_4\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_{2+x}$ (figura 4.18b). Isso, explica, portanto, presença de fases espúrias à base de estrôncio no SBN61, e validaria também o modelo de distribuição de fases. Por outro lado, lembrando que os átomos de Ba podem facilmente substituir os de Sr, analisou-se o

precipitado por fluorescência de raios X, para assim, descartar ou evidenciar a presença de cátions de Ba nesse material.

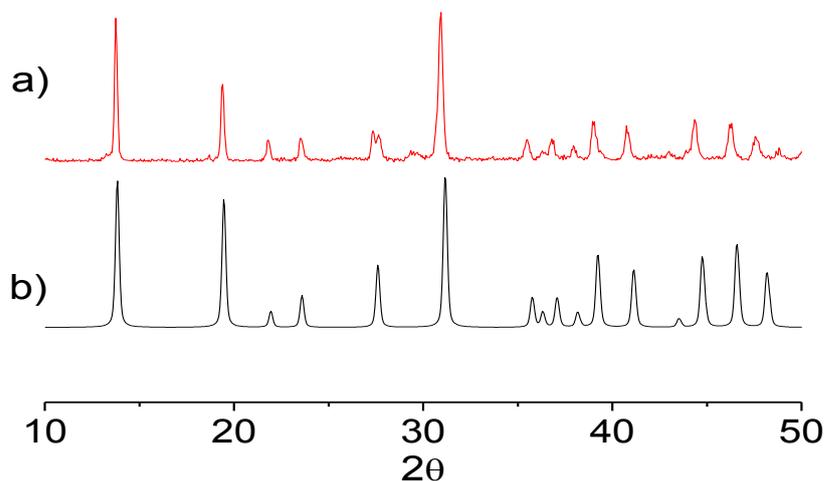


Figura 4.18 Difratoograma de raios X comparativo entre: a) sólido precipitado durante a síntese pelo método Pechini da amostra SBN61 e b) perfil de difração do $C_2O_4Sr(H_2O)_{2+x}$, (JCPDS 19-1281).

O resultado da análise por fluorescência de raios X, FRX, revelou a presença em massa de 78,6% de Sr e 21,3% de Ba. Diante desse dado, pode-se afirmar que nos pós de SBN61 podem existir fases espúrias com Sr em maior proporção, mas, também, podem com Ba em menor proporção. Dessa maneira, o refinamento do perfil de difração de raios X dos pós de SBN61, que melhor reflete a identificação e quantificação das fases presentes nesse material, seria o realizado com a ocorrência das fases $Sr_2Nb_2O_7$ e $BaNb_2O_6$ como espúrias (tabela 4.2).

Uma conclusão parcial importante, a partir das discussões desta seção, é que as fases espúrias, formadas na síntese pelo método Pechini da fase $Sr_{0,61}Ba_{0,39}Nb_2O_6$, são originadas pela formação de precipitados na fase de mistura e evaporação da solução para a formação da resina polimérica. Ou seja, para tornar viável o uso do método Pechini na síntese de compostos com a fase $Sr_{0,61}Ba_{0,39}Nb_2O_6$, é necessário garantir-se a dissolução de todos os reagentes durante o processo Pechini até a formação da resina polimérica.

4.2.3.2 *In situ* do sistema bifásico SBN61/NFO

Para a proposição da distribuição dos óxidos metálicos no sistema bifásico SBN61/NFO obtido pelo método Pechini *in situ*, inicialmente foi considerada a síntese simultânea de duas fases, F1 e F2, na proporção molar 50 % de F1 e 50 % de F2. Os cátions para a formação da fase F1 seriam os dos óxidos A e B e, os da fase F2, dos óxidos C e D. Além disso, as características dos cátions da fase F1 (F2) seriam similares entre si e diferentes das dos cátions da fase F2 (F1). Assim, só quatro das possíveis distribuições em 2D dos óxidos primários estão representadas na figura 4.19. Como discutido na proposta para a distribuição atômica para a formação de fases individuais pelo método Pechini, é possível a formação de dois tipos de soluções sólidas, a substitucional e a intersticial, segundo as propriedades físicas dos cátions (eletronegatividade, valência e raio atômico), e quando não for possível o sistema terá que criar uma nova fase com tipo de estrutura diferente. Essa consideração é importante, já que a estrutura cristalina de cada fase esta relacionada à sua energia de formação, que por sua vez depende do tipo de solução sólida que possa formar. Desse modo, aparentemente a formação da solução sólida substitucional implica menor consumo de energia do que as outras, já que geralmente as soluções sólidas do tipo substitucional são estruturalmente mais ordenadas e de menor complexidade.

Diante das considerações mencionadas foi realizada a proposta da possível sequência de reação dos óxidos primários na distribuição atômica no sistema bifásico. Se analisar um óxido A, em qualquer uma das distribuições apresentadas na figura 5, ele poderia inicialmente reagir com os primeiros vizinhos (outros óxidos primários) do seu entorno, e como observado em todos os casos em seu entorno há óxidos de todos os tipos (A, B, C e D). Definindo-se que o oxido A irá reagir preferencialmente com aqueles que precisarem de menor energia para formar uma estrutura cristalina estável, a maior probabilidade com óxidos do mesmo tipo, óxido A, conduzindo ao crescimento de cristais de óxidos A. Continuando com a sequência de reação, haverá situações onde o cristal formado pelos óxidos A não tenha na vizinhança

óxidos do mesmo tipo para continuar o processo de crescimento, mas, se as propriedades do cátion do óxido B (raio atômico, eletronegatividade e valência) forem muito semelhantes às do cátion do óxido A, eles formariam facilmente uma nova fase do tipo solução sólida substitucional. Quanto aos óxidos C e D, foi assumido que seus cátions apresentam propriedades diferentes às dos cátions do óxido A e B, pelo qual dificilmente poderiam formar uma solução sólida substitucional com esses óxidos ou com a nova fase formada entre eles. No entanto, existe a possibilidade da formação de outra nova fase do tipo solução sólida intersticial, porém, o processo de formação da nova estrutura cristalina, implicaria maior consumo de energia. Desse modo, os óxidos A (B) sempre reagiriam preferencialmente com óxidos do mesmo tipo ou com os óxidos B (A) e não com óxidos C ou D, de tal forma que só restaria a esses óxidos formar outra fase. Desse modo, se considerarmos que as propriedades entre os cátions dos óxidos C e D, fossem similares, seria possível a formação de outra solução sólida substitucional, e se fossem diferentes, nesse caso, a segunda solução sólida formada poderia ser de tipo intersticial, ou o sistema teria que se arranjar formando uma nova estrutura cristalina de maior complexidade.

Finalmente, a proposta acima exposta, para a formação simultânea e distribuição das fases na síntese *in situ* pelo método Pechini, foi ajustada para explicar a sequência de formação de fases na obtenção dos compósitos SBN61/NFO. Na tabela 4.7, são apresentadas as propriedades dos cátions adicionados para a formação dos compósitos $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{NiFe}_2\text{O}_4$. Pode-se observar que os átomos Ni e Fe apresentam elevada facilidade para formar uma solução sólida substitucional estável, de acordo com as regras de Hume-Rothery. Por outro lado, os cátions Ba e Sr também apresentam elevada similaridade possibilitando a formação de uma segunda solução sólida substitucional, porém, também existiria a possibilidade dos cátions Ba ou Sr formar solução sólida intersticial com os cátions Ni ou Fe, mas segundo o modelo essa possibilidade pode ser descartada devido a que a formação de uma nova estrutura cristalina implicaria maior consumo de energia. Esse fato pode ser inferido de resultados da literatura onde se relatam as temperaturas

de cristalização para as soluções sólidas hexaferrita de bário (750 °C – 1000 °C) [72,73] e hexaferrita de estrôncio (650 °C – 800 °C) [74,75] valores superiores à temperatura para cristalizar a ferrita de níquel (~500 °C) [59], quando sintetizadas por rotas químicas. Em contrapartida, o cátion Nb apresenta quatro possíveis valências, entre elas +2 e +3, que são as mesmas apresentadas pelos cátions Ni e Fe, porém, seu raio atômico e eletronegatividade é diferente, pelo qual a probabilidade do Nb substituir átomos de Fe ou Ni é baixa. Além disso, pela elevada estabilidade da fase NiFe_2O_4 e o tamanho dos cátions Nb, a probabilidade deles ocuparem interstícios da estrutura NiFe_2O_4 , é muito baixa. Dessa maneira, só restaria ao Nb formar uma solução sólida com os cátions Sr e Ba (como discutido na seção 4.2.3.1), conduzindo assim à fase $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Observado isso, se justificaria a formação simultânea das duas fases pelo método Pechini *in situ*.

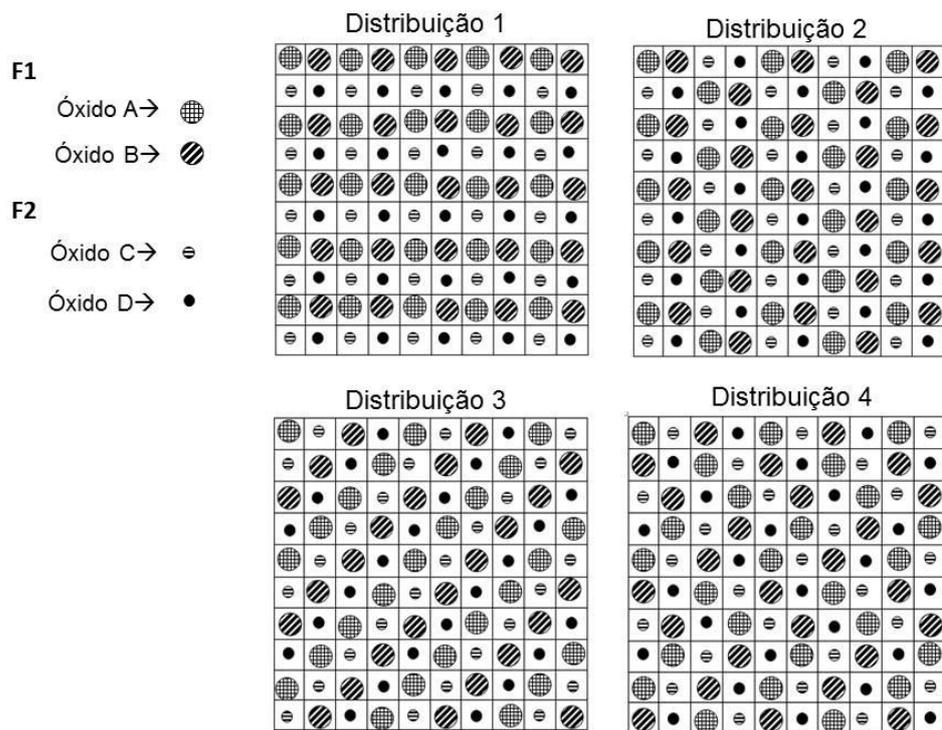


Figura 4.19 Representação de quatro possíveis distribuições dos óxidos primários para formar simultaneamente duas fases, F1 e F2, na síntese *in situ* pelo método Pechini.

Tabela 4.7 Valores de raio atômico, eletronegatividade e valências dos elementos químicos presentes para a obtenção de compósitos $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{NiFe}_2\text{O}_4$.

Elemento	Raio atômico calculado (pm)	Eletronegatividade de Pauling	Valência
Ni	149	1,91	2, 3
Fe	156	1,83	2, 3
Sr	219	0,95	2
Ba	253	0,89	2
Nb	198	1,6	2, 3, 4, 5

Embora, se analisar as sínteses *in situ* de compósitos com estruturas mais complicadas, que foram reportadas como bem sucedidas nos trabalhos anteriores desenvolvidos no laboratório LASP/LadProM, entre elas - $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (PZT/CFO), $0,9\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)-0,1\text{PbTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (0,9PZN-0,1PT/CFO), $0,675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)-0,325\text{PbTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (0,675PMN-0,325PT), os três tipos de compósitos têm em comum a presença da fase CoFe_2O_4 e, na tabela periódica, pode se observar que os cátions Co e Fe apresentam as mesmas valências, além de suas eletronegatividades e raios atômicos serem muito mais próximos do que quando comparados aos cátions Ni e Fe. Diante disso, é possível generalizar que a síntese simultânea de duas fases sempre será bem sucedida se, além de garantir a distribuição aleatória dos cátions, pelo menos uma das fases esteja constituída por cátions que apresentem elevada similaridade quanto à valência, raio atômico e eletronegatividade, regras de Hume-Rothery para a formação de solução sólida substitucional, e a outra fase esteja constituída por cátions cujas características mencionadas sejam diferentes às dos cátions que constituem a primeira fase. Sendo assim, a primeira fase irá formar uma estrutura muito estável de tal forma que os outros cátions presentes só terão a opção de formar outra estrutura cristalina determinada pelas regras de Pauling.

Do ponto de vista das características dos cátions, é possível mostrar que não existe motivo que impeça a formação simultânea das fases

$\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ e NiFe_2O_4 na síntese *in situ* pelo método Pechini, como se verificou na formação de fases espúrias na síntese desses compósitos (seção 4.1.2). Dessa forma, pensou-se que a causa poderia ter sido a mesma que levou à síntese insatisfatória da fase SBN61, por isso, foi necessário investigar a etapa prévia à formação da resina polimérica para se verificar se a formação de precipitados seria a principal responsável da formação de fases espúrias.

Nas soluções dos compósitos SBN61/NFO 50/50, 70/30 e 80/20, a detecção dos precipitados por inspeção visual não foi tão simples como no caso da síntese individual da fase SBN61 (figura 4.15). Foi necessário deixar o sistema “envelhecer” para observar a formação dos precipitados. Após isso, foi possível identificar que quanto maior a proporção de fase NFO, menor a quantidade de precipitados. Ou seja, com aumento da fase NFO na síntese dos compósitos, ocorreu a redução dos precipitados na etapa prévia à formação da resina polimérica, o que justificaria a redução das fases espúrias observada nos pós (seção 4.1.2).

Visando melhorar o critério para definir a fase espúria presente na amostra, foi necessário identificar os cátions precipitados. Para isso, foi analisada a amostra SBN61/NFO, na proporção 80/20, a qual foi a que formou maior quantidade de precipitados. O sólido precipitado foi separado da solução usando força centrífuga e, em seguida, foi seco em temperaturas próximas aos 100 °C e, finalmente, analisado por fluorescência de raios X para a quantificação dos elementos presentes. As concentrações em massa dos elementos detectados foram: 75,3% Sr, 19,2% de Ba, 1,15% de Ni e 4,4% de outros elementos. O resultado foi similar ao obtido no precipitado formado na síntese individual de SBN61, no qual, acreditou-se que as partículas precipitadas tinham maior conteúdo de cátions Sr e baixo conteúdo de cátions Ba.

O modelo proposto para a formação de fases no entorno das partículas precipitadas, na síntese individual da fase SBN61 (figura 4.16b), também foi aplicado no caso da síntese dos compósitos SBN61/NFO, devido à similaridade no conteúdo das partículas precipitadas. É necessário considerar que, nesse

caso, as partículas precipitadas, além de estarem em contato com os óxidos primários dos cátions Sr, Ba e Nb, também estarão com os óxidos primários de Fe e Ni. No caso da síntese individual, da fase SBN61, foi determinado que os cátions de Nb teriam maior facilidade do que os cátions Ba para entrar na estrutura das partículas formadas pelo óxido de estrôncio (SrO) precipitado, porém, neste caso, os átomos Ni e Fe são menores que os átomos Nb. Diante disso, poder-se-ia esperar que esses cátions tenham maior facilidade do que o Nb para entrar na estrutura dos óxidos de Sr, contudo, também foi discutido que a energia para formar solução sólida substitucional entre os cátions Ni e Fe é baixa (provavelmente menor do que a necessária para esse átomos entrar na estrutura das partículas precipitadas de SrO), o suficiente, para esses cátions, preferencialmente visando formar a fase NiFe_2O_4 , e, só em condições especiais (estequiometria, pressão, temperatura, etc), existiria maior probabilidade dos cátions Ni e Fe entrarem na estrutura das partículas de óxidos primários de Sr.

Diante do sugerido na discussão acima, a fase espúria que apresenta maior probabilidade de se formar na síntese dos compósitos é a fase SrNbO_3 (SN3) e, provavelmente, também estejam se formando várias fases $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ com diferentes estequiometrias, como foi explicado para a síntese individual da fase SBN61. Acreditou-se, dessa forma, que o refinamento mais adequado, para ilustrar quantitativamente a redução de fases espúrias como consequência do incremento da proporção da fase NFO, é o realizado considerando a fase SN3 como espúria.

Uma vez definido que a fase espúria presente nos pós dos compósitos SBN61/NFO é a SN3, é necessário deixar claro que o refinamento dos DRX pelo método de Rietveld permitiu determinar a proporção de cada fase presentes nos compósitos (SBN61, NFO e SN3). Entretanto, é importante considerar que para determinar o efeito real de redução de fases espúrias com o incremento da fase NFO, deve ser calculado o percentual de fase SN3 com relação à fase SBN61, pois ela está teoricamente constituída só por elementos dessa fase. Desse modo, o calculo foi realizado assumindo as fases SBN61 e SN3 como o total da amostra. O gráfico do percentual da fase SN3 em função

da proporção de fase NFO, é apresentado na figura 4.20. O resultado permitiu corroborar a redução da fase espúria com o incremento da proporção de fase NFO e, diante do discutido no modelo para a formação das fases no compósito SBN61/NFO, acreditou-se que esse efeito é uma consequência da redução dos precipitados na etapa de formação da resina polimérica no método Pechini, devido à presença dos reagentes da fase NFO.

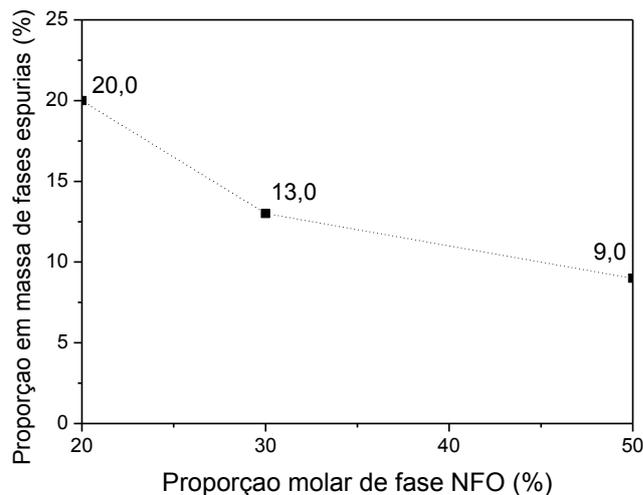


Figura 4.20 Porcentagem em massa da fase espúria SN3 função da concentração molar de NFO, considerando as fases SN3 e SBN61 como o total da amostra.

Concluindo parcialmente, a possibilidade da obtenção simultânea de duas fases pode ser explicada do ponto de vista das estruturas cristalinas, na qual a eletronegatividade, a valência e o raio atômico dos cátions envolvidos para a formação das duas fases, determinam se é possível a formação de soluções sólidas ou se é necessária a formação de uma nova estrutura cristalina. Além disso, em todos os casos, nos quais se reportou a síntese simultânea de duas fases bem sucedida pelo método Pechini, os cátions de uma das fases esperadas cumpriram as regras de Hume-Rothery para a formação de solução sólida substitucional.

Por tanto, cada vez que forem sintetizados compósitos bifásicos, em que os cátions de uma das fases esperadas cumpram as regras de Hume-Rothery, será possível obter-se simultaneamente as duas fases esperadas sem a

formação de fases espúrias, desde que seja garantida a distribuição aleatória atomística dos cátions, durante a etapa de formação da resina polimérica, no método Pechini. No caso das condições aplicadas neste trabalho para a síntese do sistema SBN61/NFO, ocorreu a presença de precipitados durante a etapa de formação da resina polimérica, cuja concentração só foi reduzida com o incremento da fase NFO. Tal resultado refletiu diretamente na quantidade da fase espúria SN3 encontrada nos pós calcinados, que foi maior quanto menor a quantidade de fase NFO no compósito.

4.3 Sinterização dos compósitos SBN61/NFO sintetizados *in situ* pelo método Pechini

Inicialmente, foram realizados os estudos por dilatométrica dos pós dos compósitos em todas as proporções, para se determinar as possíveis temperaturas de sinterização de máxima densificação dos compósitos. A figura 4.21 apresenta as curvas de retração linear em função da temperatura, a taxa constante, dos compósitos SBN61/NFO, nas proporções molares 80/20 (SF82), 70/30 (SF73) e 50/50 (SF55).

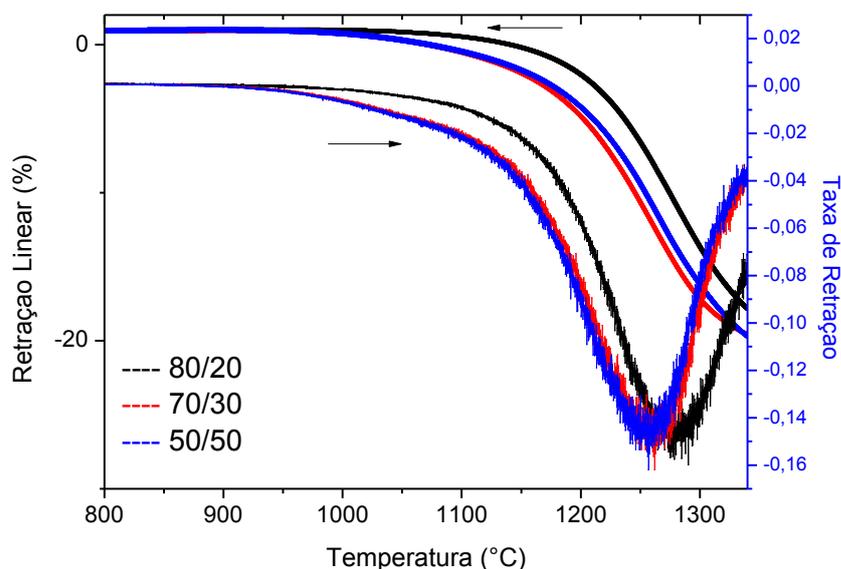


Figura 4.21 Curvas de retração linear a taxa constante e de taxa de retração em função da temperatura para os compósitos SBN61/NFO 80/20, 70/30 e 50/50.

A tabela 4.8 apresenta os valores dos parâmetros determinados a partir dos estudos de dilatométrica. Os resultados mostram que os compósitos SBN61/NFO, nas proporções 50/50 e 70/30, apresentam valores similares de temperatura de máxima taxa de retração e retração linear total (até 1350°C). Para o compósito na proporção 80/20, entretanto, a temperatura de máxima retração foi maior e a retração linear total foi menor comparada às dos outros compósitos.

Tabela 4.8 Parâmetros obtidos pela análise de dilatométrica dos compósitos SBN61/NFO, nas proporções molares 80/20, 70/30 e 50/50.

Proporção molar SBN61/NFO	Temperatura de máxima taxa de retração (°C)	Retração linear total (%) (até 1350 °C)
80/20 (SF82)	1283	11,5
70/30 (SF73)	1267	12,4
50/50 (SF55)	1262	12,5

Levando-se em conta que as temperaturas de máxima taxa de retração estão entre 1260 °C e 1280 °C (tabela 4.8), os pós dos compósitos foram compactados em formato cilíndrico e prensados isostaticamente e, sinterizados em 1250 °C e 1300 °C, por 3h, com taxa de aquecimento de 5 °C/min. Conseguindo-se densidades relativas superiores a 95%, na temperatura de 1250 °C em todas as proporções do compósito (tabela 4.9). No caso da amostra 70/30, nos quais os valores de densidade foram os menores (~96 %) entre os das proporções, não há variação da densidade com o aumento da temperatura de sinterização. Em contrapartida, o compósito 80/20 apresenta alta densificação (~99 %) na temperatura de 1300°C.

Tabela 4.9 Densidade relativa dos compósitos SBN61/NFO nas proporções molares 80/20, 70/30 e 50/50 sinterizados em forno tipo mufla em temperaturas de 1250°C e 1300°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e tempo de patamar de 3h.

Proporção molar SBN61/NFO	Temperatura de sinterização	
	1250 °C	1300 °C
	Densidade Relativa (%)	
80/20	97,5 ± 0,4	99,2 ± 0,5
70/30	96,1 ± 0,2	96,0 ± 1,3
50/50	98,6 ± 1,2	97,2 ± 0,8

A figura 4.22 apresenta as micrografias dos compósitos 80/20 sinterizados a 1250 °C e 1300 °C. Na micrografia no modo SE, correspondente à amostra sinterizada a 1250 °C (figura 4.22a), é possível observar uma variação na cor da microestrutura na região destacada pelo círculo que parece indicar o início do crescimento anormal de grão da fase SBN61, devido à formação de fase líquida. Embora a temperatura de formação de fase líquida na literatura seja 1260 °C [16], para amostras de SBN60 sintetizadas por mistura de óxidos convencional, o fato do pó do compósito ter sido obtido por uma rota química pode ter conduzido à redução da temperatura de formação de fase líquida. Na micrografia no modo BSE (figura 4.22b), focada na região de mudança de cor e suas proximidades, detectou-se três diferentes padrões microestruturais (morfologia e contraste) indicando a possível presença de três fases com diferentes composições. Nas micrografias correspondentes à amostra sinterizada na temperatura de 1300°C (figuras 4.22c e 4.22d), fica claramente evidenciada a formação de fase líquida, como uma película que cobre os grãos na qual ela é formada.

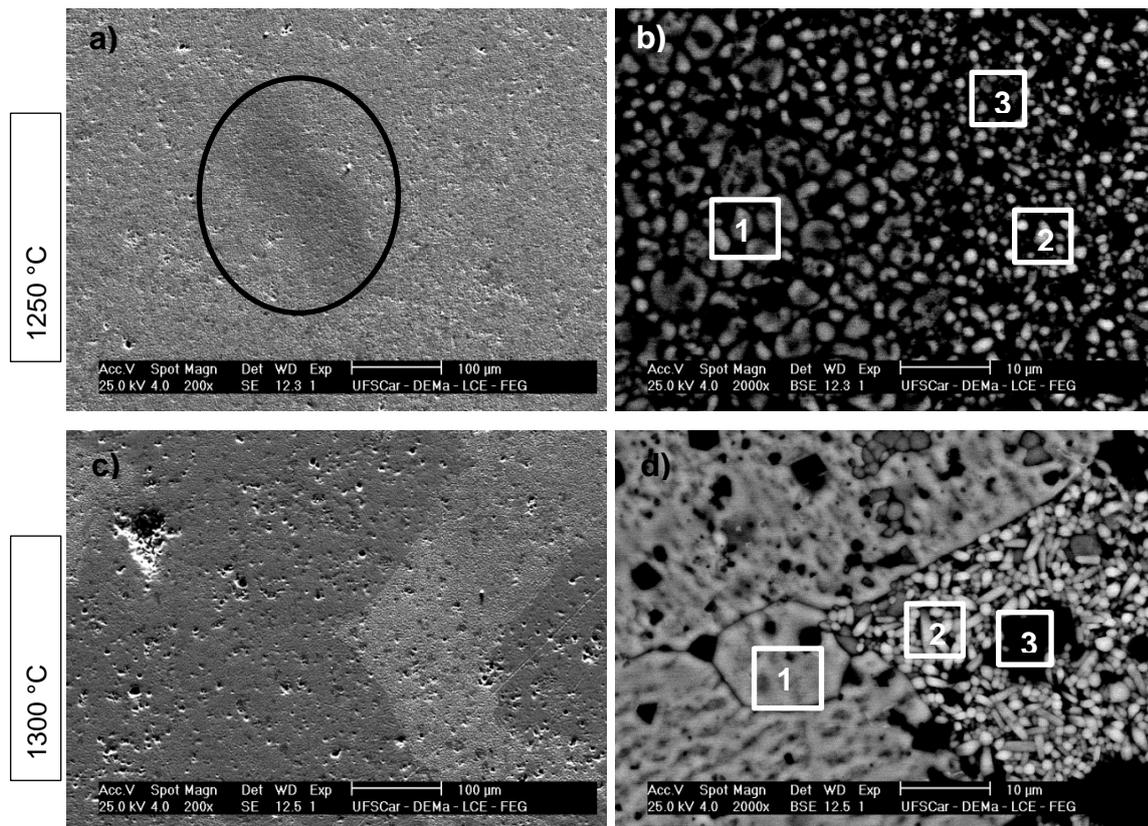


Figura 4.22 Micrografias da superfície polida e atacada termicamente dos compósitos cerâmicos SBN61/NFO na proporção 80/20, sinterizados a 1250 °C e 1300 °C: a) e c) no modo SE, e b) e d) no modo BSE. 1, 2 e 3 indicam cada uma das três possíveis fases que aparentemente ocorrem no material.

A partir de análises realizadas espectroscopia dispersiva de raios X (EDS, em inglês) realizou-se a quantificação dos elementos em três diferentes regiões das amostras 80/20 sinterizadas a 1250 °C e 1300 °C (tabela 4.10), indicadas como 1, 2 e 3 na figura 4.23b. Os dados para a região 1, da amostra sinterizada a 1250 °C, revelam a existência de uma fase SBN rica em átomos Sr e com baixo conteúdo de Ba, concordando com a proposta de formação das fases espúrias na síntese da fase SBN61 e dos compósitos SBN61/NFO, feita nas sessões 4.2.3.1 e 4.2.3.2 nas proximidades das partículas precipitadas haveria formação de niobatos com alto conteúdo de Sr, e baixo conteúdo de Ba. Ou seja, tal resultado justifica a formação da fase líquida durante a sinterização, ficando de acordo com o sugerido por Kim *et al* [17]. Na região 1 também foi quantificada uma alta porcentagem de átomos de Fe e Ni, que podem indicar a presença de partículas da fase NFO. Na região 2 (região clara

da figura 4.22b) revela-se a presença de uma fase SBN com maior conteúdo de Ba do que Sr. O resultado também concorda com o modelo proposto para síntese *in situ* (sessão 4.2.3.2), no qual era esperado que a fase SBN formada na região em que foi garantida a distribuição atômica, fosse uma fase com menor quantidade de Sr, devido a que parte desses cátions é consumida nas fases espúrias formadas na etapa de síntese. Por fim, a região 3 corresponde à região totalmente escura, apresenta conteúdo principal dos cátions Fe e Ni, indicando a formação de grãos da fase NFO que, como já foi descrito, é uma fase estável com baixa tendência a formar fases intermediárias, explicando, inclusive, a presença de grãos bem definidos da fase NFO no interior das regiões com formação de fase líquida. Diferentemente, na amostra sinterizada na temperatura de 1300 °C, a quantificação de elementos nas diferentes regiões mostrou resultados semelhantes com respeito às fases SBN formadas nas regiões 1 e 2, mas quanto à fase NFO presente na região 1, observa-se a redução da presença dessa fase como consequência do crescimento dos grãos dessa fase nas outras regiões da amostra.

Tabela 4.10 Percentuais atômicas detectadas por EDS dos elementos presentes nas diferentes regiões marcadas na figura 4.23 dos compósitos SBN61/NFO na proporção 80/20 sinterizados a 1250 °C e 1300 °C.

Elemento	1250 °C			1300 °C		
	Região1	Região2	Região3	Região1	Região2	Região3
Fe	20,00	11,49	51,23	10,94	8,22	52,95
Ni	17,99	6,31	33,57	6,49	4,49	33,84
Sr	31,15	16,36	3,12	12,99	12,75	1,90
Nb	26,77	47,15	8,98	47,82	49,79	7,96
Ba	4,09	18,68	3,11	21,76	24,75	3,36

A figura 4.23, corresponde às micrografias dos compósitos na proporção 70/30 sinterizados a 1250 °C e 1300 °C, se comparadas às micrografias do compósito 80/20 da figura 4.22, aparentemente há uma redução da fase líquida formada pelas fases espúrias. Comparando as micrografias do compósito 70/30 nas diferentes temperaturas de sinterização (figura 4.23), observou-se

aumento da formação de fase líquida na amostra sinterizada a 1300 °C. Como aconteceu no compósito na proporção 80/20, na temperatura de 1250°C o compósito 70/30 também apresentou crescimento anormal de grãos da fase SBN, mas neste caso foi menor.

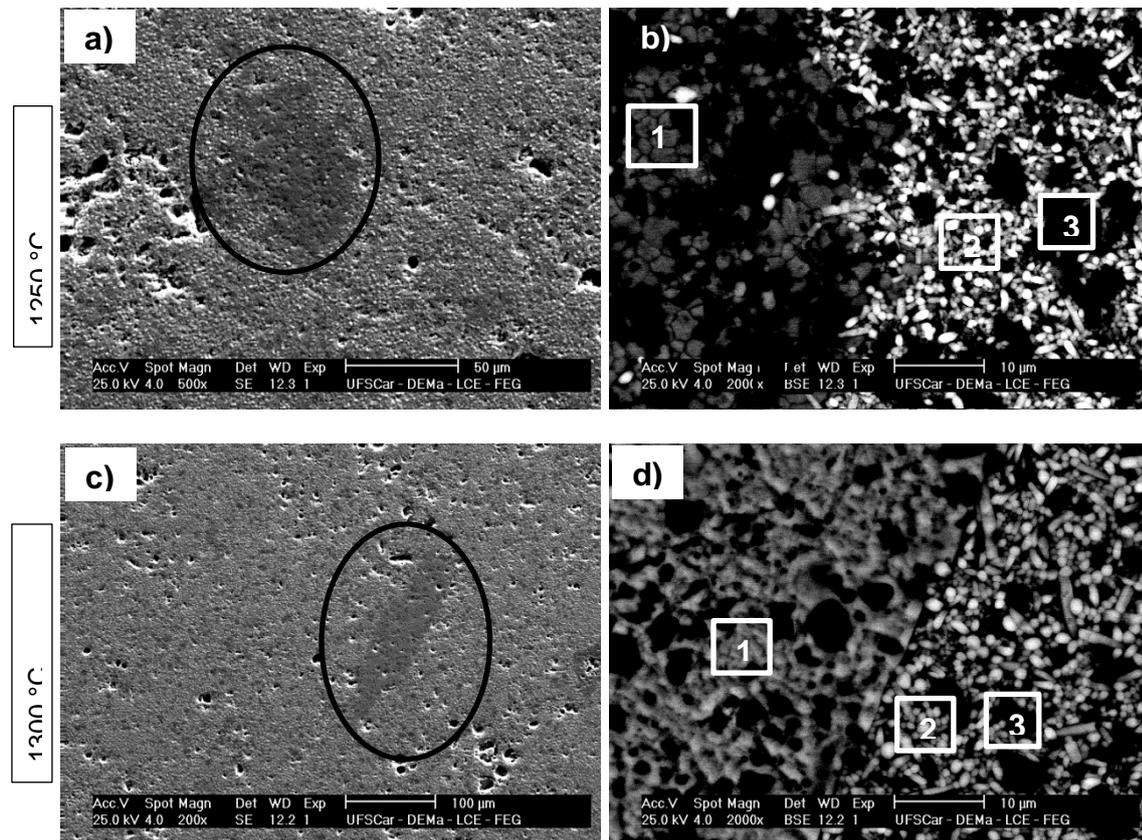


Figura 4.23 Micrografias da superfície polida e atacada termicamente dos compósitos cerâmicos SBN61/NFO na proporção 70/30 sinterizados a 1250 °C e 1300 °C: a) e c) no modo SE, e b) e d) no modo BSE. 1, 2 e 3 indicam cada uma das três possíveis fases que aparentemente ocorrem no material.

A tabela 4.11 apresenta os percentuais atômicos dos elementos presentes nas três diferentes regiões marcadas nas micrografias dos compósitos na proporção 70/30, sinterizados a 1250 °C e 1300 °C, da figura 4.23. Tanto no compósito sinterizado a 1250 °C, como no sinterizado a 1300 °C, observa-se a possível presença de uma fase de SBN, rica em Sr, junto a elementos Fe e Ni na região 1 (região fase líquida), indicando a coexistência com partículas da fase NFO. A região 2, das amostras sinterizadas em ambas

temperaturas, corresponde à fase SBN com estequiometria atingida pelos cátions que mantiveram a distribuição atomística durante a formação da resina polimérica na etapa de síntese, pela qual a fase contém maior conteúdo de Ba do que Sr. Por fim, a região 3, de ambos compósitos, corresponde a grãos formados principalmente pela fase NFO.

Tabela 4.11 Percentuais atômicas detectadas por EDS dos elementos presentes nas diferentes regiões marcadas na figura 4.24 dos compósitos SBN61/NFO na proporção 70/30, sinterizados a 1250 °C e 1300 °C.

Elemento	1250 °C			1300 °C		
	Região1	Região2	Região3	Região1	Região2	Região3
Fe	17,46	14,70	57,61	17,53	10,83	59,86
Ni	16,41	8,70	35,66	16,28	5,33	37,73
Sr	32,46	14,31	1,01	32,90	15,19	0,21
Nb	29,10	44,32	4,19	28,94	48,15	1,80
Ba	4,56	17,97	1,53	4,35	20,50	0,41

A figura 4.24 apresenta as micrografias dos compósitos 50/50 sinterizados a 1250 °C e 1300 °C. Nessas micrografias não foi possível detectar a existência de fase líquida tanto na amostra sinterizada a 1250°C, como na sinterizada a 1300°C. Não obstante, podem-se observar regiões com maior concentração de grãos da fase SBN que podem ser consequência da fase espúria presente no pó antes da sinterização.

Apesar de não ter sido detectada a formação de fase líquida nas micrografias apresentadas na figura 4.24 e 4.25, não se descarta sua formação. É possível pensar que houve formação de fase líquida, mas, devido à baixa concentração de fase SN3, a quantidade de fase líquida formada foi reduzida o suficiente, de tal forma, para evitar o preenchimento dos espaços entre os grãos que conduziriam ao crescimento anormal dos grãos, em quanto o processo de calcinação das fases SBN for completado durante a sinterização nessas temperaturas.

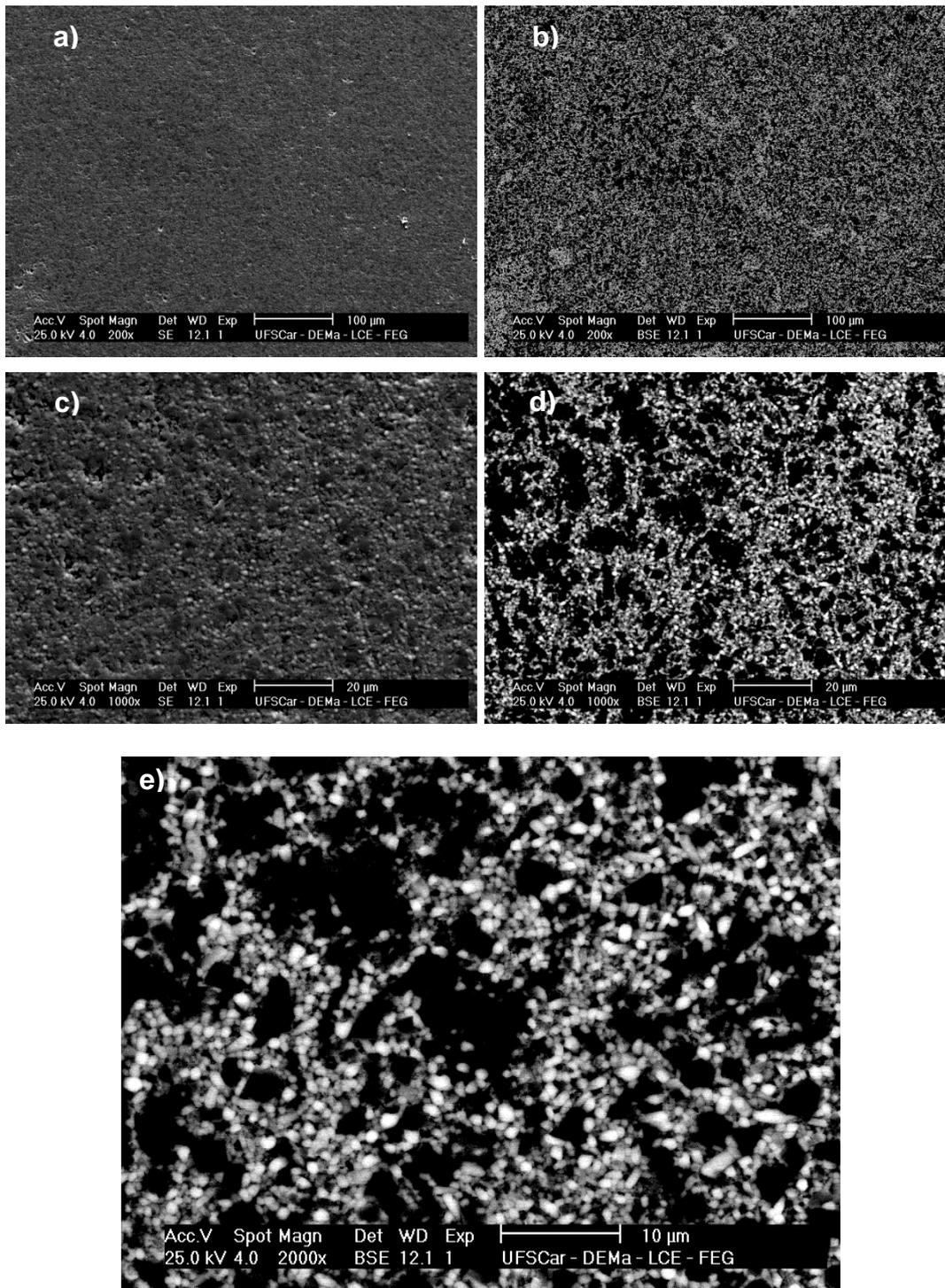


Figura 4.24 Micrografia da superfície polida dos compósitos cerâmicos SBN61/NFO na proporção 50/50 sinterizados a 1250 °C: a), c) no modo SE, e b), d) e e) no modo BSE.

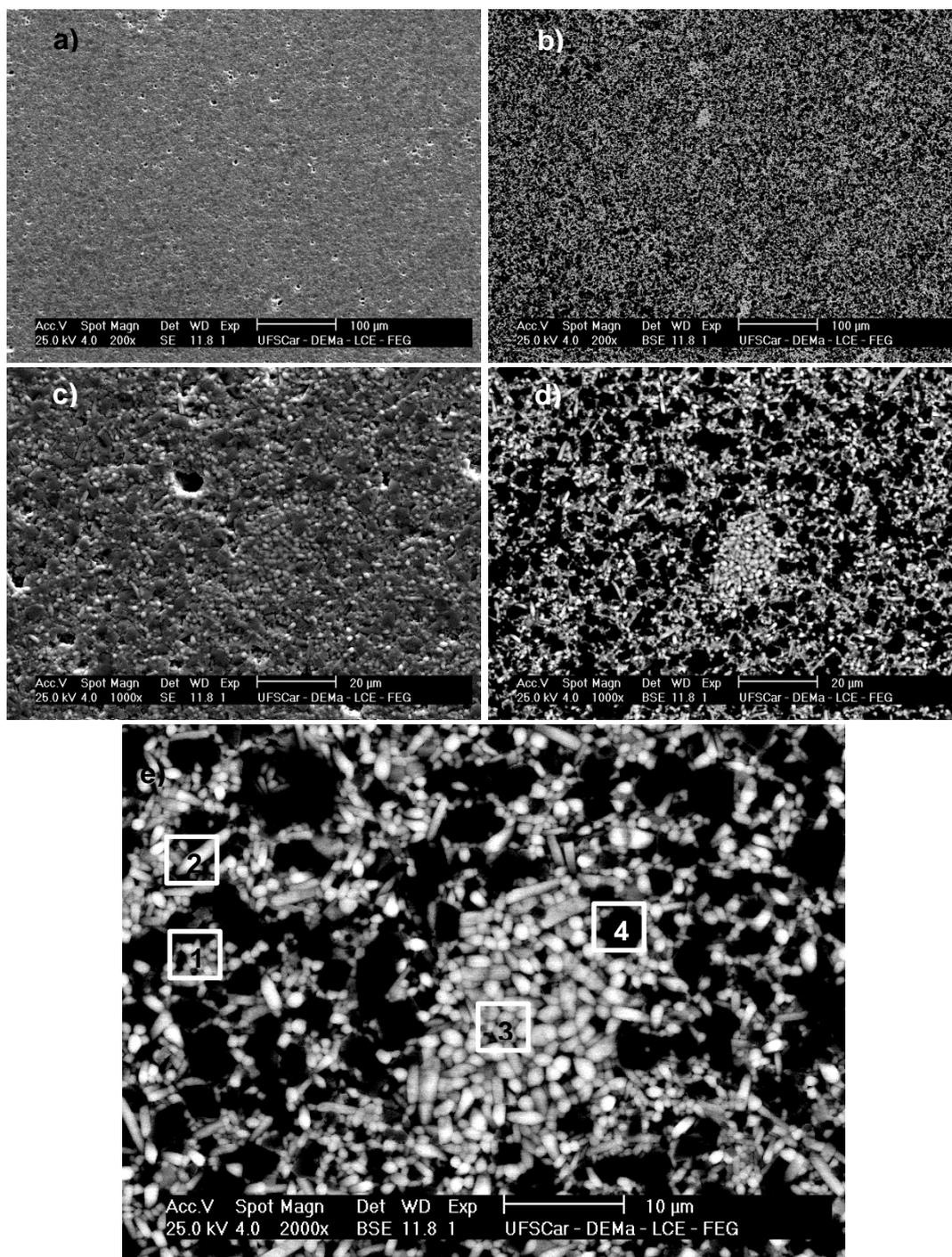


Figura 4.25 Micrografia por MEV da superfície polida dos compostos cerâmicos SBN61/NFO na proporção 50/50 sinterizados a 1300 °C. a), c), no modo SE, e b), d), e) no modo BSE. 1, 2, 3 e 4 indicam cada uma das três possíveis fases que aparentemente ocorrem no material.

A tabela 4.12 apresenta as percentuais atômicas detectadas por EDS, dos elementos presentes nas diferentes regiões da microestrutura do

compósito SBN61/NFO na proporção 50/50, apresentada na figura 4.25e. Foram analisadas três regiões nas quais se esperava presença principal de fases SBN (regiões claras), assim como uma região que se esperava a presença principal da fase NFO (região escura). As regiões 1, 2 e 3 apresentam elevado conteúdo de átomos de Sr, Ba e Nb e, observando-se maior concentração de Ba do que Sr, indicando a presença de fases $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ com menor conteúdo de Sr. Os valores da razão Sr/Ba nas regiões 1, 2 e 3, foram 0,76, 0,75 e 0,81, respectivamente. Lembrando que a razão Sr/Ba da estequiometria da fase SBN esperada ($Sr_{0,61}Ba_{0,39}Nb_2O_6$) é 1,56, pode-se afirmar que a fase conseguida após sinterização ainda é deficiente de Sr, quando comparada à fase esperada, e, se considerar a média da razão Sr/Ba das três possíveis fases SBN, o valor seria 0,77, o que indica que a estequiometria da fase SBN, obtida nas compósitos 50/50 sinterizados, é $Sr_{0,44}Ba_{0,56}Nb_2O_6$. Apesar de não ter conseguido a fase SBN com a estequiometria esperada, vê-se maior homogeneidade química com respeito à fase SBN, quando comparado com os compósitos nas proporções 70/30 e 80/20, como consequência da redução de fases espúrias na etapa de síntese.

Outro resultado importante que deve ser considerado pela quantificação de elementos por EDS, é a presença significativa de átomos de Fe e Ni nas regiões 1, 2 e 3, sendo mais evidente na região 1. Se nessas regiões é esperado a presença somente de átomos das fases $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$, então, como pode-se justificar a presença de átomos Fe e Ni? Há a possibilidade dos átomos de Fe e Ni entrarem na estrutura do SBN. Porém, essa hipótese estaria em contradição com modelo sugerido para as reações dos óxidos primários proposto nesta Tese, pois se tinha descrito que os óxidos Fe e Ni sempre reagiriam preferencialmente para formar a fase NFO, descartando-se a possibilidade dos cátions desses óxidos entrarem na estrutura das fases SBN. Porém, esse modelo só foi definido para reações entre sólidos e não explicaria os fenômenos a acontecer, quando a fase líquida é formada, já que no estado líquido a cinética de reação pode mudar. Acredita-se que a fase líquida pode estar capturando as partículas da fase NFO, fixando-as nos contornos dos grãos conformados principalmente pelas fases SBN. Esta hipótese também

explicaria a elevada concentração de átomos de Fe e Ni, detectada por EDS na região de formação de fase líquida nos compósitos 80/20 e 70/30. Se observar as concentrações de átomos Ni e Fe em todas as regiões analisadas, vê-se que a relação entre esse elementos é próxima a 2 átomos de Fe para 1 de Ni, corroborando o afirmado nesta discussão.

Tabela 4.12 Percentuais atômicas detectadas por EDS dos elementos presentes nas diferentes regiões marcadas na figura 4.25e dos compósitos SBN61/NFO na proporção 50/50, sinterizados a 1300 °C.

1300 °C				
Elemento	Região 1	Região 2	Região 3	Região 4
Fe	17,31	11,94	11,18	60,40
Ni	9,59	6,32	6,26	37,17
Sr	13,39	14,98	15,41	0,24
Nb	42,21	46,95	48,22	1,76
Ba	17,49	19,81	18,93	0,43

Por outro lado, a quantificação por EDS mostra em todas as regiões analisadas, a obtenção de fases SBN com maior conteúdo de Ba do que Sr, mas experimentalmente foi adicionado mais Sr do que Ba, por isso, é necessário explicar a localização dos átomos de Sr faltantes. Uma possibilidade é que, ainda após sinterização, existam algumas regiões com a fase SN3, mas com concentração tão baixa, de modo que se torna difícil de distinguir nas micrografias MEV. Para comprovar essa hipótese, foi realizada a análise por DRX convencional na amostra sinterizada da amostra SBN61/NFO 50/50. No difratograma da figura 4.26, pode-se observar que ainda existem traços da fase SN3, justificando, assim, a baixa concentração de átomos de estrôncio nos grãos correspondentes à fase SBN.

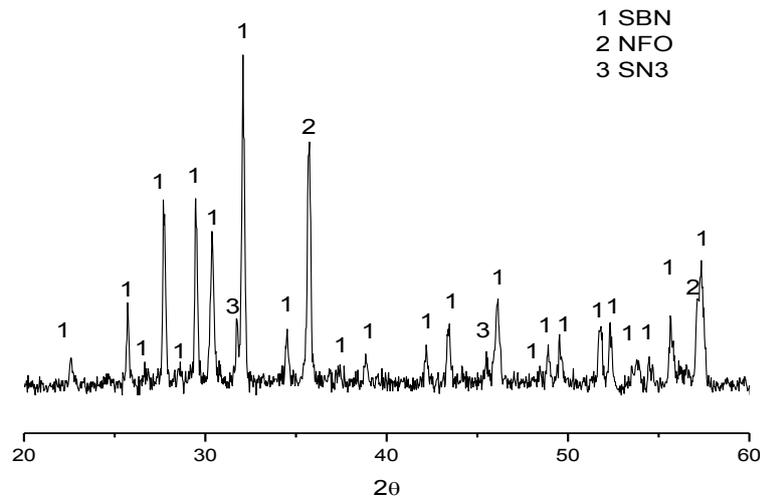


Figura 4.26 Perfil de DRX, a temperatura ambiente, do compósito SBN61/NFO na proporção 50/50, sinterizado a 1300 °C/3h.

Ou seja, na proporção 50/50 é possível evitar o crescimento anormal de grãos, mas a estequiometria da fase SBN não é a nominal. Quantidades baixas de fases espúrias podem ser reabsorvidas durante a sinterização [16], mas aparentemente, no caso desses compósitos a presença de grão da fase NFO dificulta a mobilidade dos cátions da fase SN3 e sua reabsorção na rede SBN.

Como conclusão parcial, pode-se afirmar que a redução de fases espúrias pelo incremento da concentração da fase NFO na síntese Pechini *in situ*, levou à redução do crescimento anormal dos grãos da fase SBN na sinterização dos compósitos SBN61/NFO e que, essa redução, também permitiu melhorar a homogeneidade química nas amostras.

Contudo, ainda existe o desafio de evitar o crescimento anormal de grãos nos compósitos 70/30 e 80/20, além de melhorar a homogeneidade química nas amostras sinterizadas. Diante dos modelos propostos nas sessões 4.2.3.1 e 4.2.3.2, nos quais se conclui que a obtenção de compósitos SBN61/NFO pela síntese *in situ* pelo método Pechini, é possível sempre que a distribuição atômica dos cátions durante a formação da resina polimérica seja garantida. Dito de outra forma, os precipitados devem ser evitados durante o processo de formação da resina polimérica. Ao trazermos as experiências no laboratório é sabido que o uso de solventes acidulados pode ajudar a garantir a

cristalinidade da solução durante processo de formação da resina polimérica no método Pechini. Desse modo, a próxima seção trata do uso do solvente acidulado (0,5 molar de ácido nítrico), visando manter a solubilidade do sistema conformado até a formação da resina polimérica, na síntese do compósito SBN61/NFO 70/30.

4.4 Redução das fases espúrias pela dissolução dos reagentes em solução acidulada

Os reagentes usados para a síntese dos compósitos SBN61/NFO, neste trabalho, são totalmente solúveis em água, mas quando foram misturados e levados às condições exigidas pelo método de síntese para garantir o sucesso da reação, apresentou-se a formação de precipitados que, como já foi discutido na seção de modelamento das reações, são as principais responsáveis pela presença de fases espúrias nos compósitos sintetizados. Por outro lado, experiências no laboratório mostraram melhoras na manutenção da completa solubilidade dos reagentes até a formação da resina polimérica no método Pechini pelo uso de solventes acidulados, principalmente a solução ácido nítrico + água. Assim, nesta seção, será discutido o efeito do uso do solvente ácido nítrico em água sob a formação de fases espúrias na etapa de síntese e, conseqüentemente, sob o crescimento anormal de grão da fase SBN61, na etapa de sinterização dos compósitos SBN61/NFO na proporção 70/30.

A proporção 70/30 foi escolhida como a mais adequada para continuar com a tentativa de reduzir o crescimento anormal de grão e melhorar a homogeneidade química dos compósitos SBN61/NFO. O trabalho desenvolvido até esta etapa mostrou melhores resultados, quanto ao controle do crescimento anormal, e homogeneidade química os compósitos na proporção 50/50, mas é sabido que os compósitos magnetoelétricos, nessa proporção, apresentam um alto grau de percolação dos grãos da fase magnética, o que pode ser corroborado nas figuras 4.24e e 4.25e, nas quais fica evidenciada a percolação dos grãos da fase NFO. A percolação aumenta a condutividade elétrica do compósito afetando também sua resposta magnetoelétrica. Outro fator que influenciou na escolha desta proporção mais adequada, é que na literatura foi

reportado que a maior resposta magnetoelétrica em compósitos $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ é conseguida na proporção 70/30 [8].

O procedimento para síntese *in situ* do compósito SBN61/NFO, na proporção 70/30, foi o mesmo descrito na seção de materiais e metodologia deste trabalho, a única diferença é que os reagentes dos cátions foram dissolvidos em solução 0,5 molar de ácido nítrico. O uso desse solvente ajudou a manter a cristalinidade da solução formada até a formação da Resina polimérica. A solução resultante foi submetida à secagem numa temperatura próxima a 120°C para evaporação do solvente, e formação da resina polimérica. A resina foi pré-calcinada a 300°C, por 12 h, para a obtenção do material carbonizado, que finalmente foi calcinado na temperatura de 1100°C/3h.

O pó calcinado foi analisado por DRX. O difratograma adquirido nas condições exigidas para o refinamento estrutural pelo Método de Rietveld (seção 3.3.1) é apresentado na figura 4.27. Por inspeção visual, não foram detectados picos de difração correspondentes a fases espúrias, mas o refinamento pelo método de Rietveld foi realizado para confirmar se efetivamente foi obtido pó do compósito sem a presença de fases espúrias.

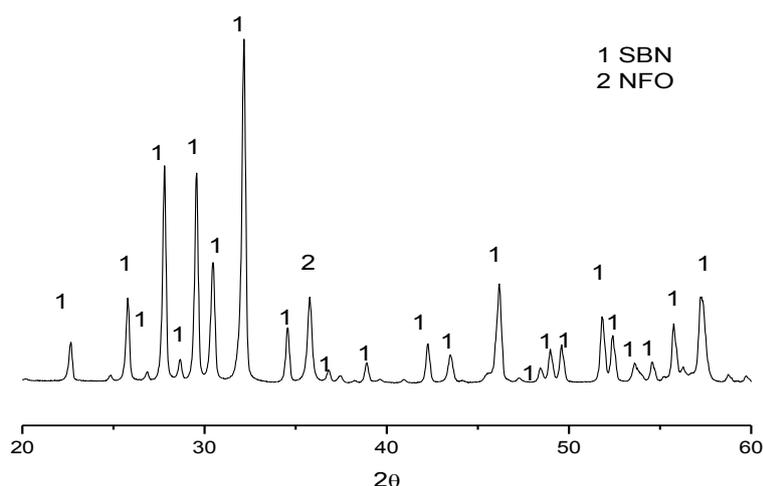


Figura 4.27 DRX do compósito SBN61/NFO na proporção 70/30 sintetizado pelo método Pechini usando como solvente solução 0,5 molar de ácido nítrico em água.

O refinamento do perfil de difração de raios X foi realizado considerando a possibilidade de formação da fase espúria SN3, como aconteceu nos refinamentos dos DRX dos compósitos sintetizados pelo método Pechini, usando como solvente água. Seguindo os passos do protocolo de refinamento, foi atingido um mínimo valor do parâmetro de concordância $\chi^2=10,1$, as percentuais de wRp e Rp foram 7,8 e 5,8 %, respectivamente, e a comparação entre o perfil de difração experimental e o calculado pelo refinamento pelo método de Rietveld são apresentados na figura 4.28. Os parâmetros de concordância foram próximos ou inferiores a 10%, além disso, o perfil de difração calculado é muito similar ao perfil experimental, por isso pode-se afirmar que o refinamento foi bem sucedido.

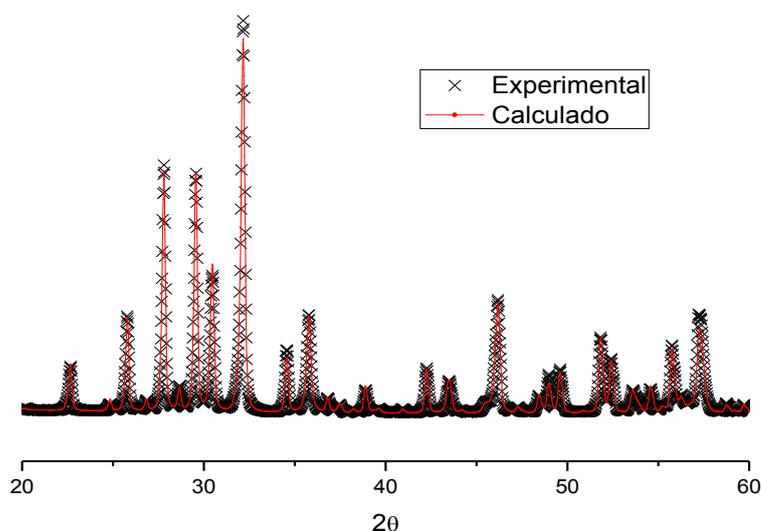


Figura 4.28 Difratograma comparativo entre a função experimental e a calculada pelo método de Rietveld do compósito SBN61/NFO na proporção 70/30, considerando o SrNbO_3 como fase espúria.

As proporções em massa das fases presentes, nas amostras calculadas pelo refinamento, foram $71,6 \pm 0,0\%$ de $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $22,8 \pm 0,1\%$ de NiFe_2O_4 e $5,7 \pm 0,1\%$ de SrNbO_3 . Os resultados de ocupação dos cátions de cada fase são apresentados na tabela 4.13.

Tabela 4.13 Valores de ocupação dos cátions em cada fase calculados pelo refinamento da amostra SBN61, considerando a fase SrNbO₃ como espúria.

Sr_{0,61}Ba_{0,39}Nb₂O₆			NiFe₂O₄			SrNbO₃		
Cátion	Multipli- cidade	Ocupa- ção	Cátion	Multipli- cidade	Ocupa- ção	Cátion	Multipli- cidade	Ocupa- ção
Nb+5	2	1,00	Ni+2	8	0,95	Sr+2	1	0,96
Nb+5	8	1,00	Fe+2	16	0,96	Nb+5	1	0,75
Sr+2	2	0,98						
Sr+2	4	0,46						
Ba+2	4	0,60						

Dos dados de ocupação e multiplicidade dos cátions, apresentados na tabela 4.13, foram determinados os coeficientes estequiométricos experimentais de cada elemento da fase Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆, resultando na composição Sr_{0,76}Ba_{0,48}Nb₂O₆. O valor da relação Sr/Ba calculada foi 1,58, e da relação Nb/(Sr+Ba) foi 1,61, indicando que a fase de Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆, presente na amostra SBN61, é uma fase rica em Ba⁺² e Sr⁺² e deficiente em Nb⁺⁵, mas, neste caso, a razão Sr/Ba foi muito próxima esperada (1,56 na estequiometria Sr_{0,61}Ba_{0,39}Nb₂O₆). Durante o refinamento do perfil de difração de raios X deste compósito, sempre existiu a tendência do programa aumentar as ocupações dos cátions Nb, mas sempre o valor resultante era superior a 1. Como já foi discutido, ocupações com valor maior do que 1 não tem significado físico. Em compensação, sempre existe a possibilidade de vacâncias de oxigênio na estrutura. Porém, no refinamento de perfis de difração de raios X, não está permitido refinar os parâmetros dos oxigênios, desse modo, acredita-se que o programa está compensando essas vacâncias de oxigênio com excesso dos cátions Sr e Ba. Este resultado indica melhoras quanto à redução de fases espúrias pelo uso da solução 0,5 molar de ácido nítrico para a síntese dos compósitos SBN61/NFO, na proporção 70/30, pois a porcentagem de fase espúria na síntese do compósito na mesma proporção, sem o uso dessa solução, foi de 10,1±0,1% (seção 4.2.2) e, neste caso, foi 5,7 ± 0,1%. Essa quantidade de fase espúria está na mesma ordem da obtida no compósito na

proporção 50/50, que foi $5,2 \pm 0,1\%$ (seção 4.2.2), amostra na qual foi possível controlar o crescimento anormal de grãos da fase SBN.

A sinterização do compósito SBN61/NFO 70/30 sintetizados, usando a solução 0,5 molar de ácido nítrico em água, foi realizada nas temperaturas 1250°C e 1300°C, por 3h com taxa de aquecimento de 5°C/min, as mesmas condições usadas nos outros compósitos. Na temperatura de 1250°C, a densidade relativa foi $92,0 \pm 3,7\%$ e, em 1300°C, foi $96,2 \pm 2,6\%$.

A figura 4.29 apresenta micrografias dos compósitos SBN61/NFO 70/30 sintetizados, usando a solução acidulada, que apresentaram maior densidade, ou seja, os sinterizados na temperatura de 1300 °C. É possível observar microestruturas muito uniformes das fases presentes e a ausência do crescimento anormal, resultado muito importante, já que esse era um dos objetivos principais da pesquisa.

Além disso, para avaliar a homogeneidade química da amostra foi realizada a quantificação dos elementos presentes nas diferentes regiões por EDS, e os resultados que estão apresentados na tabela 4.14. Foram analisadas 3 regiões claras e uma escura. Nas regiões 1, 2 e 3 (regiões claras), pode-se observar a maior concentração de elementos Sr, Ba e Nb, indicando a presença principal da fase SBN61 e, como era esperado na região 4 (escura), os elementos Fe e Ni se encontram em maior concentração. Comparando os resultados com os obtidos nos compósitos sem o uso da solução acidulada, é possível observar que neste caso a concentração de átomos Ni e Fe, presentes nas regiões claras (da fase SBN61), é muito baixa, aparentemente como consequência de ter sido evitada a formação de fase líquida. A homogeneidade química foi avaliada analisando as razões Sr/Ba e Nb/(Sr+Ba) nas três regiões claras, calculadas das proporções dos elementos obtidas por EDS, os valores estão apresentados na tabela 4.15. Lembrando que o valor da proporção Sr/Ba da estequiometria nominal ($\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$) é 1,56. Pode-se observar que a razão Sr/Ba na região 1, mostra um pouco de deficiência de átomos de Sr em comparação à estequiometria nominal da fase SBN, por outro lado, nas regiões 2 e 3 os valores dessa razão foram muito próximos ao da fase desejada. Na

media dos valores obtidos da razão Sr/Ba nas diferentes regiões, pode-se afirmar que foi possível obter uma fase SBN com proporção Sr/Ba muito próxima da nominal. Por outro lado a razão Nb/(Sr+Ba) foi muito próxima da razão da fase nominal de SBN em todas as regiões avaliadas, mostrando só um pouco de deficiência do cátion Nb. Esses resultados indicam ter conseguido um compósito SBN61/NFO com elevada homogeneidade química.

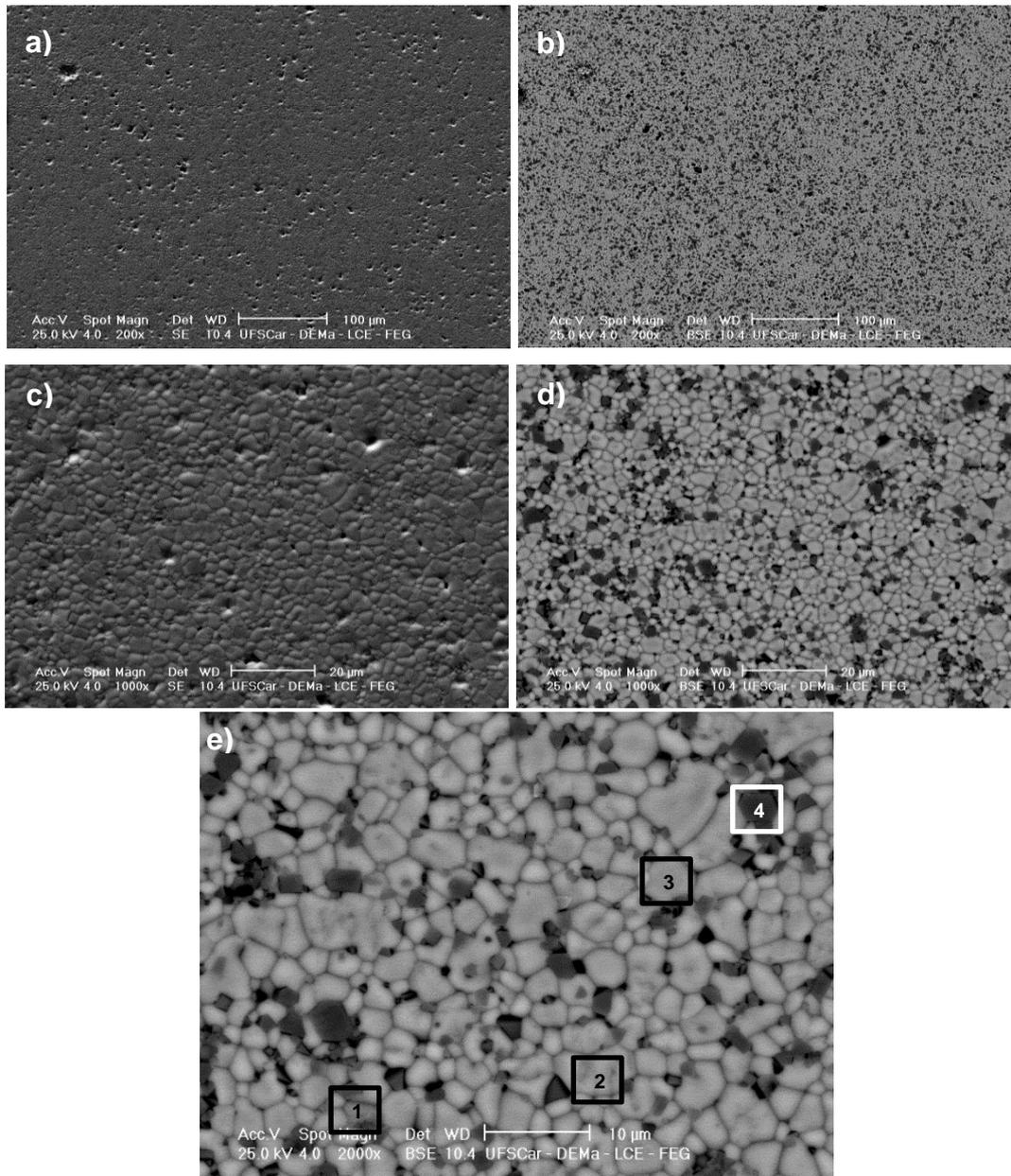


Figura 4.29 Micrografia por MEV da superfície polida do compósito cerâmico SBN61/NFO na proporção 70/30 sintetizados usando o solvente 0,5 molar de ácido nítrico, e sinterizado a 1300 °C/3h. a), c) no modo SE, e b), d), e) no modo BSE.

Tabela 4.14 Percentuais atômicas detectadas por EDS dos elementos presentes nas diferentes regiões marcadas na figura 4.29e dos compósitos SBN61/NFO na proporção 70/30 sintetizados, usando a solução 0,5 molar de ácido nítrico, e sinterizados a 1300°C/3h.

1300 °C				
Elemento	Região 1	Região 2	Região 3	Região 4
Fe	4,41	3,58	9,87	57,33
Ni	1,61	1,70	4,86	29,78
Sr	19,28	20,60	18,02	2,79
Nb	59,60	61,32	54,82	8,77
Ba	15,10	12,83	12,43	1,36

Tabela 4.15 Valores da razão Sr/Ba e Nb/(Sr+Ba) calculado a partir dos elementos detectados por EDS no compósito SBN61/NFO 70/30 sintetizado usando o solvente acidulado e sinterizado a 1300 °C/3h.

	Sr/Ba	Nb/(Sr+Ba)
Região 1	1,28	1,74
Região 2	1,60	1,83
Região 3	1,45	1,80

Na figura 4.30 é apresentado o DRX do compósito cerâmico SBN61/NFO na proporção 70/30 sintetizado usando o solvente acidulado e sinterizado a 1300 °C/3h. No difratograma observa-se somente a presença dos picos correspondentes às fases SBN61 e NFO com o qual se corrobora a homogeneidade química na amostra determinada também pela detecção de elementos por EDS.

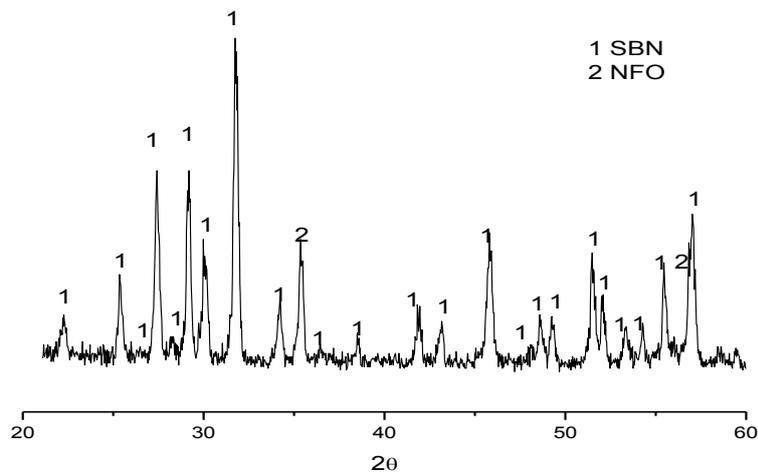


Figura 4.30 Perfil de DRX do compósito SBN61/NFO na proporção 70/30 sintetizado usando a solução 0,5 molar de ácido nítrico, e sinterizado a 1300°C/3h.

Finalmente na figura 4.31, são confrontadas as micrografias no modo BSE dos compósitos SBN61/NFO, na proporção 70/30 sintetizadas, usando como solvente dos reagentes, na etapa de síntese, água e a solução 0,5 molar de ácido nítrico e sinterizadas na temperatura de 1300 °C/min. É importante destacar que a micrografia da amostra sintetizada, usando água como solvente dos reagentes (figura 4.31a), corresponde a uma região sem formação de fase líquida, mas foi escolhida só para facilitar o cálculo do tamanho médio dos grãos, não obstante, a amostra sintetizada, usando como solvente a solução 0,5 molar de ácido nítrico, apresentou microestrutura muito regular em toda a amostra (figura 4.31b), por isso, qualquer região podia ter sido escolhida para calcular o tamanho médio dos grãos.

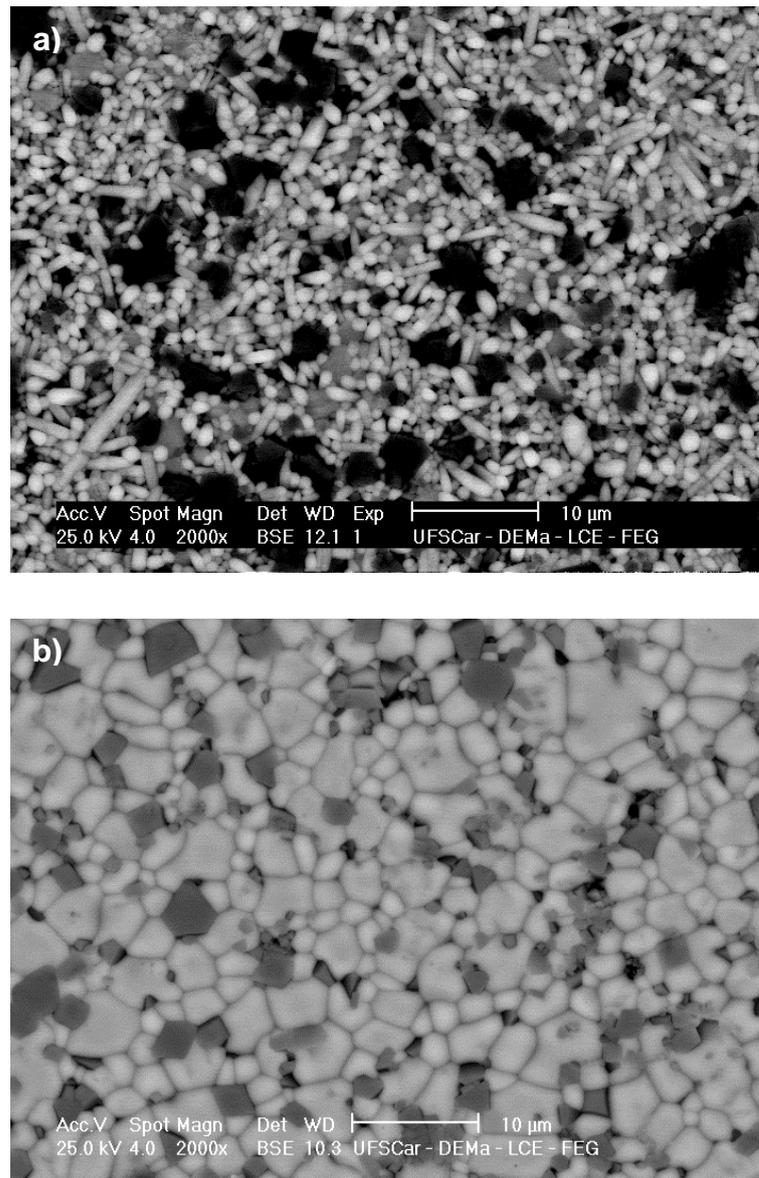


Figura 4.31 MEV dos compósitos SBN61/NFO na proporção 70/30 sinterizados a 1300°C/3h sintetizado usando como solventes dos reagentes na síntese: a) água e b) solução 0,5 molar de ácido nítrico em água.

Comparando as micrografias, é evidente que o uso da solução 0,5 molar de ácido nítrico, durante a etapa de síntese, permitiu obter uma microestrutura mais homogênea com respeito à fase SBN61, além das melhoras já mencionadas, quanto à homogeneidade química e controle do crescimento anormal de grão da fase SBN61. Por outro lado, o comportamento da fase NFO parece ser similar nas duas amostras, entretanto, qualitativamente, parece existir uma tendência menor do crescimento dos grãos desta fase nas

amostras sintetizadas com o uso da solução 0,5 molar de ácido nítrico, que pode ser uma consequência da maior homogeneidade química no processo de síntese, garantindo melhor distribuição aleatória dos átomos e conduzindo a uma melhor dispersão dos grãos da fase NFO na matriz SBN61.

A tabela 4.16 apresenta os valores de tamanho médio dos grãos para as amostras sintetizadas nas duas condições. É possível observar que o tamanho médio e a faixa de tamanho dos grãos da fase SBN61, nos compósitos, foi menor na amostra sinterizada usando o solvente água, mas, deve-se lembrar que neste caso não foi considerada a região de formação da fase líquida, na qual existe o crescimento anormal dos grãos da fase SBN, por isso, o resultado do uso do solvente ácido nítrico em água continua sendo melhor, em relação à homogeneidade da microestrutura da fase SBN61. Quanto à fase NFO, pode-se observar menor tamanho médio dos grãos e faixa de tamanho dos grãos na amostra sinterizada usando a solução 0,5 molar de ácido nítrico, que novamente é explicado pela melhor distribuição dos cátions na etapa de síntese pelo método Pechini.

Tabela 4.16 Tamanho médio dos grãos das fases SBN61 e NFO nos compósitos SBN61/NFO na proporção 70/30 sintetizados pelo método Pechini, usando como solventes água e a solução 0,5 molar de ácido nítrico em água, e sinterizados a 1300°C/3h.

Tipo de solvente usado na síntese	Tamanho médio dos grãos da fase SBN61 (µm)		Tamanho médio dos grãos da fase NFO (µm)	
	Tamanho	Mínimo-máximo	Tamanho	Mínimo-máximo
Água	2,0 ± 1,2	0,5-6,4	3,0±1,3	1,4-6,9
Solução 0,5 molar de ácido nítrico em água	3,8 ± 2,0	1,4-9,0	2,5±0,9	1,3-4,2

Em resumo, o uso da solução ácido nítrico em água, como solvente dos reagentes na síntese *in situ*, permitiu reduzir a formação de precipitados durante a conformação da resina polimérica, garantindo uma boa distribuição aleatória dos cátions a qual foi mantida na formação dos óxidos primários, permitindo assim obter simultaneamente as fases SBN61 e NFO com concentração de fases espúrias, reduzida o suficiente para evitar o crescimento anormal dos grãos da fase SBN61, durante a sinterização dos compósitos SBN61/NFO, na proporção 70/30, e garantindo homogeneidade química das duas fases com boa distribuição da fase NFO (minoritária) na fase SBN61(matriz), cumprindo-se, assim, o objetivo principal desta Tese.

5 CONCLUSÕES

A proposta deste projeto de tese teve como objetivo o estudo da síntese *in situ*, pelo método Pechini, dos compósitos magnetoelétricos livres de chumbo SBN61/NFO nas proporções molares 50/50, 70/30 e 80/20, visando explicar e controlar os problemas associados à síntese e sinterização da fase SBN61, principalmente a presença de fases espúrias na etapa de síntese, assim como o crescimento anormal de grão na sinterização.

Apesar de não ter conseguido o sucesso total na obtenção simultânea das fases SBN61 e NFO na síntese *in situ* pelo método Pechini de pós do compósito SBN1/NFO, sem a presença de fases espúrias, foi observada a redução de fases espúrias com o incremento da proporção da fase NFO. O refinamento estrutural dos perfis de difração de raios X, pelo método de Rietveld, usando o programa GSAS, permitiu evidenciar quantitativamente o efeito de redução de fases espúrias com o incremento da proporção da fase NFO na síntese dos compósitos.

Propôs-se um modelo para explicar a formação simultânea de duas fases em uma única reação na síntese *in situ* pelo método Pechini de compósitos magnetoelétricos (fase ferroelétrica)/(fase magnética). Com esse modelo, foi possível concluir que a formação de precipitados (no caso, durante a conformação da resina viscosa), na etapa de síntese, é a principal responsável da presença de fases espúrias nos compósitos SBN61/NFO. O modelo também permitiu explicar a formação de fases no entrono das partículas precipitadas, mostrando o processo de formação das fases espúrias SN e a possibilidade da formação de diferentes fases $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ com diferentes valores de x , o que permitiu explicar o resultados do refinamento estrutural pelo método de Rietvel que indicava a presença da fase $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ com excesso simultâneo de cátions Sr e Ba.

Determinou-se que o incremento da proporção da fase NFO permitiu reduzir a formação de precipitados na etapa da formação da resina polimérica do método Pechini, conduzindo à redução das fases espúrias.

Os resultados da sinterização dos compósitos SBN61/NFO nas proporções 80/20, 70/30 e 50/50, ainda com a presença de fases espúrias, confirmaram que o crescimento anormal dos grãos da fase SBN61 é devido à presença de fases espúrias que, durante a sinterização, conduzem à formação de fase líquida, resultando no crescimento anormal dos grãos da fase SBN. A formação de fase líquida foi menor nas amostras com maior concentração de fases NFO como consequência da redução de fases espúrias na etapa de síntese. Desse modo, foi possível evitar o crescimento anormal de grãos da fase SBN no compósito na proporção 50/50 devido à baixa concentração de fase espúria nessa amostra.

O uso da solução 0,5 molar de ácido nítrico como solvente dos reagentes na etapa de síntese pelo método Pechini do compósito SBN61/NFO na proporção 70/30, permitiu melhorar a distribuição atômica dos cátions na etapa de formação da resina polimérica, reduzindo a presença de fases espúrias, nas amostras calcinadas, conduzindo à obtenção de compósitos magnetoelétricos sinterizados com densidade relativa de $96,2 \pm 2,6\%$, sem crescimento anormal de grão, com elevada homogeneidade química, baixo grau de percolação da fase NFO e excelente distribuição da fase NFO na matriz SBN61.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerar outras condições refinamento estrutural pelo método de Rietveld no programa GSAS dos perfis de difração de raios x dos pós dos compósitos SBN61/NFO, visando corroborar a presença simultânea de fases SBN com diferentes estequiometrias.

Uso da energia das micro-ondas durante o processo de secagem e formação da resina polimérica no processo Pechini, visando reduzir os precipitados na etapa de formação da resina polimérica, e assim conseguir a formação simultânea das fases SBN61 e NFO sem a presença de fases espúrias.

Medir as propriedades dielétricas e magnetoelétricas dos compósitos SBN61/NFO, nas diferentes condições e, assim, determinar tanto o efeito da redução do crescimento anormal de grão como a concentração da fase ferrita, nessas propriedades.

Sintetizar *in situ* pelo método Pechini diferentes compósitos, com características diferentes ou similares entre os cátions das fases desejadas, para comprovar a proposta para o modelo de formação simultânea de duas fases nessa síntese.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ortega, N., Kumar, A., Scott, J. F., Katiyar, R. S., Multifunctional magnetoelectric materials for device applications, **J. Phys. Condens. Matter.**, v. 27, pp. 1-23, 2015.
- [2] Patil, D. R., Sheikh, A. D., Watve, C. A., Chougule, B. K., Magnetolectric properties of ME particulate composites, **J. Mater. Sci.**, v. 43, pp. 2708–2712, 2008.
- [3] Zhou, Y., Shin, F. G., Magnetolectric effect of midly conducting magnetostrictive/piezoelectric particulate composites, **J. App. Phys.**, v. 100, 2006.
- [4] Yu, S., Huang, H., Zhou, L., Ye, Y., Ke, S., Struture and properties of PMN-PT/NZFO laminates and composites **Ceram. Int.** v. 34, pp. 701-704, 2008.
- [5] Srinivasan, G., DeVreugd, C. P., Flattery, C. S., **Appl. Phys. Lett.**, v. 85 (13), pp. 2550 – 2552, 2004.
- [6] Zabotto, F., Síntese e caracterização de compósitos magnetoelétricos particulados de ferritas de Co e Ni e ferroelétricos no CFM. 2010. 137 p. Tese (Doutorado em Física) - Coordenação de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- [7] Fernández, C. P. **Síntese, Sinterização e Caracterização de Nanocompósitos Magnetoelétricos particulados de PZT/Fe-Co.** 2011. 180 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)- Coordenação de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- [8] Fernandez, C. P. **Síntese in situ pelo método Pechini de compósitos magnetoelétricos particulados e sinterização por métodos não convencionais.** Departamento de Materiais, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos SP, 2015.

- [9] Panda, P. K., Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials, **J. Mater. Sci.** v. 44, pp. 5049–5062, 2009.
- [10] Zhang, S., Xia, R., Shrout, T. R., Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT?, **J. Electroceram.**, v. 19, pp. 251-257, 2007.
- [11] Li, Y. J., Chen, X. M., Lin, Y. Q., Tang Y. H., Magnetolectric effect of $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ composites. **J. Europ. Ceram. Soc.**, v. 26, pp. 2839-2844, 2006.
- [12] Jigajeni, S. R., Tarale, A.N., Salunkhe, D.J., Joshi, P.B., Kulkarni, S.B., Dielectric, magnetolectric and magnetodielectric properties in CMFO-SBN composites, **Ceram. Int.** v. 39, pp. 2331–2341, 2013.
- [13] Volk, T. R., Salobutin, V. Y., Ivleva, L. I., Polozkov, N. M., Pankrath, R., Woehlecke, M., Ferroelectric properties of strontium barium niobato crystals doped with rare-earth metals **Phys. Solid State**, v. 11 (42), pp. 2129, 2000.
- [14] Chernaya, T. S. M., Marychev, O., Ivanov, V. A., Ivanov, N. J., Huprunov, E. V., Ivleva, L. I., Simonov, V. I., Structural Conditionality for the Quadratic Nonlinear Susceptibility of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ Crystals, **Crystallogr. Rep.**, v. 52 (6), pp. 1056–1060, 2007.
- [15] Neurgaonkar, R. R., Oliver, J. R., Cory, W. K., Cross, L. E., Viehland, D., Piezoelectricity in tungsten bronze crystals, **Ferroelectrics**, v. 160 (1), 265-276, 1994.
- [16] Lee, H.; Freer, R.; Abnormal grain growth and liquid-phase sintering in $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN40) ceramics, **J. Mater. Sci.**, v. 33, p. 1703-1708, 1998.
- [17] Kim, M-S., Lee, J-H., Kim, J-J., Lee, H. Y., Cho, S-H., Origin of abnormal grain growth in tungsten bronze structured ferroelectric $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramics, **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 41 p.p. 7048-7052, 2002.
- [18] Pasricha, R., Ravi, V. Synthesis of $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ by citrate gel method, **Mater. Chem. Physic.**, v. 94, pp. 34–36, 2005.

- [19] Patro, P. K., Kulkarni, A. R., Harendranath, C. S., Microstructure and dielectric properties of strontium barium niobato ceramics synthesized by partial coprecipitation. **J. Europ. Ceram. Soc.**, v. 23, p.p 1329-1335, 2003.
- [20] Gaona, J. S., Muñoz, J. R., Raigoza, C.F.V., Ramirez, S. A., Caneiro, A. Influencia de parámetros de síntesis sobre las características de los polvos cerámicos nanométricos del compuesto SrXBa1-XNb2O6 (SBN), **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio**, v. 52 (6), pp. 291-295, 2013.
- [21] Lu, S-G., Mak, C-L, Wong, K-H., Low-temperature preparation and size effect of strontium barium niobato ultrafine powder, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 84, pp. 79-84 (2001).
- [22] Zhang, J., Gao, Y., Ji, L., Li, Y., Pan, Y., Wang, J., Microstructure and dielectric responses of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃/Mg₂TiO₄ composites synthesized by using a citrate gel *in situ* process, **Mater. Res. Bull.**, v. 68, pp. 189–193, 2015.
- [23] Eerenstein, W., Mathur, N.D., Scott, J.F., Multiferroic and magnetoelectric materials. **Nat. Mater.**, v. 442, pp. 759-765, 2006.
- [24] Bichurin, M., Filippov, D., Petrov, V., Laletsin, V., Paddubnaya, N., Srinivasan, G., Resonance magnetoelectric effects in layered magnetostrictive-piezoelectric composites **Phys. Rev. B**, v. 68, p. 1-4, 2003.
- [25] João Vasco Silvestre Vidal, Desenvolvimento e Testagem de um Espectrómetro Magnetoelétrico, Dissertação, Departamento de Física, Universidade de Aveiro, 2012.
- [26] Harshe, G., Dougherty, J. P. and Newnham, R. E., Magnetoelectric effect in composite materials. **Math. Smart Struct.**, v. 1919, p. 224, 1993.
- [27] Newnham, R.E., Domains in Minerals, **Am. Mineral.**, v. 59, p. 906-918. 1974.

- [28] James, N. K., Piezoelectric and dielectric properties of polymer-ceramic composites for sensors, 2015. 158 p. Tese (Doutorado em Física) - Technische Universiteit Delft, India.
- [29] Bichurin, M., Petrov, V., Zakharov, A., Kovalenko, D., Yang, S. C., Maurya, D., Bedekar, V., Priya, S., Magnetolectric interactions in lead-based and lead-free composites, **Mater.**, vol. 4, pp. 651-702, 2011.
- [30] Devan, R. S., Chougule, B. K., Effect of composition on coupled electric, magnetic, and dielectric properties of two phase particulate magnetolectric composite, **J. Appl. Phys.**, v. 101, pp. 1-6, 2007.
- [31] Patil, D. R., Sheikh, A. D., Watve, C. A., Chougule, B. K., Magnetolectric properties of ME particulate composites, **J. Mater. Sci.**, v. 43, pp. 2708–2712, 2008.
- [32] Bichurin, M., Filippov, D., Petrov, V., Laletsin, V., Paddubnaya, N., Srinivasan, G., Resonance magnetolectric effects in layered magnetostrictive-piezoelectric composites **Phys. Rev. B**, v. 68, p. 1-4, 2003.
- [33] Francombe, M. H., The relation between structure and ferroelectricity in lead barium and barium strontium niobates. **Act. Crystallograph.**, v. 13, p.p. 131-140, 1960.
- [34] William D.; Callister Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 5^a Edição, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [35] Neurgaonkar, R. R., Oliver, J. R., Cory, W. K., Cross, L. E., Viehland, D., Piezoelectricity in tungsten bronze crystals, **Ferroelectrics**, v. 160 (1), pp. 265-276, 1994.
- [36] Nishiwaki, S., Takahashi, J., Kodaira, K., Effect of additives on microstructure development and ferroelectric properties of $\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramics, **Jpn. J. Appl. Phys.** v. 33, p. 5477, 1994.

- [37] Carruthers, J. R.; Grasso, M.; Phase equilibria relations in the ternary system BaO-SrO-Nb₂O₅, **J. Electrochem. Soc.**, v. 117 11, p.1426-1430.
- [38] Wanmei, S., Shijun, L., Ranran, S., Chunlong, W., Investigation of the origin of abnormal grain growth in the sintering process of Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb₂O₆ ceramics without eutectic liquid-phase, **J. Ceram. Process. Res.**, v. 12, 6, pp. 716-720, 2011.
- [39] Cullity, B.D.; Graham, C.D., **Introduction to Magnetic Material**. 2 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2009.
- [40] Perron, H.; Mellier, Mellier, T.; Domain, C.; Roques, J.; Simoni, E.; Drotand, R.; Catalette, H., Structural investigation and electronic properties of the nickel ferrite NiFe₂O₄: a periodic density functional theory approach, **J. Phys. Condens. Matter**, v.19, p. 1-10, 2007.
- [41] Moulson, A.J., Herbert, J.M., **Electroc ceramics**. 2 ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [42] Gupta, A., Chatterjee, R., Dielectric and magnetoelectric properties of BaTiO₃-Co_{0,6}Zn_{0,4}Fe_{1,7}Mn_{0,3}O₄ composite, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 33, p. 1017-1022, 2013.
- [43] Kanamadi, C. M., Kim, J. S., Yang, H. K., Moon, B.K., Choi, B.C., Jeong, J.H., Synthesis and characterization of CoFe₂O₄-Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃ magnetoelectric composites with dielectric and magnetic properties. **App. Phys. A Mater. Sci. Proces.**, v. 97, pp.575-580, 2009.
- [44] Ahmed, M.A., Mansour, S.F., Afifi, M., Structural, electric and magnetoelectric properties of Ni_{0,85}Cu_{0,15}Fe₂O₄/BiFe_{0,7}Mn_{0,3}O₃ multiferroic nanocomposites, **J. Alloys Compd.**, v. 578, 303-308 2013.
- [45] Kadam, S.L., Patankar, K.K., Mathe, V.L., Kothale, M.B., Kale, R.B., Chougule, B.K., Electrical properties and magnetoelectric effect in Ni_{0.75}Co_{0.25}Fe₂O₄ + Ba_{0.8}Pb_{0.2} TiO₃ composites. **Mater. Chem. Phys.**, v.78, p.684-690, 2003.

- [46] Nie, J., Xu, G., Yang, Y., Cheng, C., Strong Magnetolectric Coupling in $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ Composites Prepared by Molten-Salt Synthesis Method, **Mater. Chem. Phys.**, v. 115, p. 400–403, 2009.
- [47] Iordan, A.R., Airimioaiei, M., Palamaru M.N., Galassi, C., Sandu, A.V., Ciomaga, C.E., Prihor, F., Mitoseriu, L., Ianculescu, A. In Situ Preparation of $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ Multiferroic Composites by Gel-Combustion Technique. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 29, p. 2807-2813, 2009.
- [48] Wu, D., Gong, W., Deng, H., Li, M., Magnetolectric Composite Ceramics of Nickel Ferrite and Lead ZirconateTitanate Via In Situ Processing, **J Phys D**, v. 40, p.5002–5, 2007.
- [49] Fernandez, C. P., Garcia, D., Kiminami, R. H. G. A., Microwave Sintering of a PZT/Fe-Co Nanocomposite Obtained by In Situ Sol-Gel Synthesis; pp 123-132, **Ceram. Trans.**, Vol. 234, *Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites IV*. Edited by J. P. Singh, N. P. Bansal, T. Goto, J. Lamon, S. R. Choi, M. M. Mahmoud and G. Link. The American Ceramic Society, Hoboken, NJ. 2012.
- [50] Weng, L., Fu, Y., Song, S., Tang, J., Li, J., Synthesis of lead zirconate titanate–cobalt ferrite Magnetolectric particulate composites via an ethylene di amine tetra acetic acid–citrate gel process. **Scripta Mater.**, v. 56, p. 465–468, 2007.
- [51] Mitoseriu, L., Pallecchi, I., Buscaglia, V., Testino, A., Ciomaga, C.E., Stancu, A., Magnetic properties of the $\text{BaTiO}_3\text{-(Ni,Zn)Fe}_2\text{O}_4$ multiferroic composites., **J. Magn. Magn. Mater.**, v.316, p.p. 603–606, 2007.
- [52] Ren, S. Q., Weng, L. Q., Song, S. H., Li, F., Wan, J. G., Zeng M., $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Particulate Composites With Large High Frequency Magnetolectric Response, **J. Mater. Sci.**, v. 40, p.4375 – 4378, 2005.

- [53] Corral-Flores, V., Bueno-Baques, D., Ziolo R. F., Synthesis and Characterization of Novel $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ Multiferroic Core-shell-type Nanostructures, **Acta Mater.**, v.58,p.764–769, 2010.
- [54] Pechini, M.P., **Barium Titanium Citrate, barium titanate and processes for producing some**, U.S: Patent, 3, 231, pp. 218, January 25, 1966.
- [55] Quinelato, A. L., Longo, E., Leite, E. R., Varela, J. A., Synthesis of Nanocrystalline Tetragonal Zirconia by a Polymeric Organometallic Method, **Appl. Organomet. Chem.**, v.13, p.501–507, 1999.
- [56] Lessing, P. A. Mixed-Cation Oxide Powders Via Polymeric Precursors, **Ceram. Bull.**, v. 68, 5, p. 1002-1007,1989.
- [57] Sandoval, D. M. **Desenvolvimento de um dilatometro por micro-ondas e estudo da cinética de sinterização por método não isotérmico de materiais multiferroicos**. Tese de Doutorado, Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos. 2015.
- [58] Muñoz, J. R.; **Obtención y Caracterización de Polvos Cerámicos del Sistema $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN)**. Trabajo de grado (Engenheiro Físico), Universidad del Cauca, Popayán – Colombia, 2009.
- [59] Muñoz, H. J. R., **Síntese, Sinterização em Forno de Micro-ondas e Caracterização da Fe-Ni, PZT e do Sistema Multifuncional Magnetoelétrico PZT/Fe-Ni**, 2012. 120 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)- Coordenação de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
- [60] Carter, C. B., Norton, M. G., **Ceramic Materials / Science and Engenering**, 1^a Edição, Springer-Verlag New York, 2007.
- [61] Kingery, W. D.; Bowen, H. K.; Uhlmann, D. R. **Introduction to ceramics**. 2nd edition. Ed. [S.I.]: Jhon Wiley & Sons, 1975.

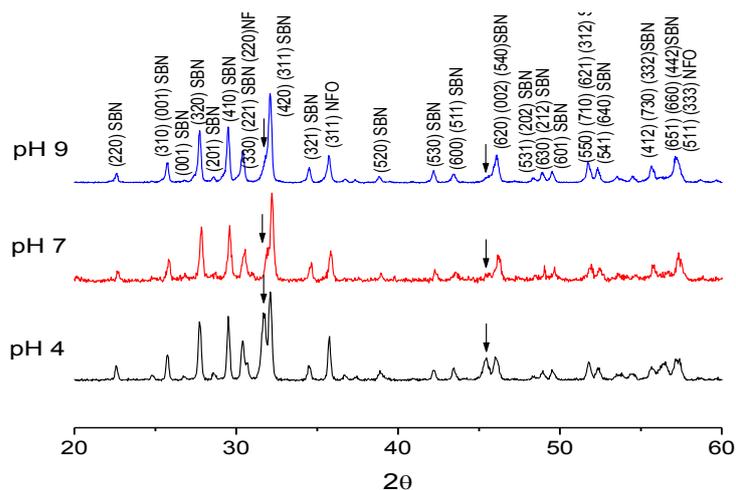
- [62] Stahl, K., **Powder diffraction and the Rietveld method**, Departmental of Chemistry Technical University of Denmark, 2008.
- [63] Klug, H.P. & Alexander, L.E. **X-ray Diffraction Procedures**, John Wiley & Sons, New York, USA, 1954.
- [64] Young, R. A., **The Rietveld method**, IUCr Monographs on crystallography no 5, Oxford University Press, New York, 1993.
- [65] Larson, A. C., Von Dreele, R. B., **General Structure Analysis System (GSAS)**, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 2004.
- [66] Rahaman, M. N. **Sintering of ceramics**. New York: CRC Press, 2008.
- [67] German, R. M. **Sintering Theory and Practice**. [S.I.]: JohnWiley, 1996.
- [68] Kang, S. J. L. **Sintering, Densification, Grain Growth, and Microstructure**. London: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- [69] Barsoum, M. W. **Fundamentals of ceramics**. New York: Taylor & Francis Group, 2003.
- [70] Thridandapani, R. R. **The effect of microwave energy on sintering**. Faculty of the Virginia Polytechnic institute and State University. [S.I.], 2011.
- [71] Fang, M.; Pan, W.; Fang, Z.; Shi, S.; Xu, Q. Low Temperature Synthesis of Strontium Barium Niobate by Spark Plasma Sintering. **Key Eng. Mater.** v. 280-283, p. 767-770, 2005.
- [72] Kwak, J. Y., Lee, C. S., Kim, D., Kim, Y. I., Characteristics of barium hexaferrite nanoparticles prepared by temperature-controlled chemical coprecipitation, **J. Korean. Chem. Soc.**, v. 56 (5), pp. 609-616, 2012.
- [73] Sandoval, D. M., Gaona, S., Caneiro, A., Síntesis y caracterización de hexaferrita de bário por el método combustión, **Rev. Lat. Metall. Mater.**, v. 28 (1), pp. 29-37, 2008.

[74] Drmota, A., Znidarsic, A., Kosak, A. Synthesis of strontium hexaferrite nanoparticles prepared using co-precipitation method and microemulsion processing, **J. Phys. Conf. Ser.**, pp. 1-4, 2010.

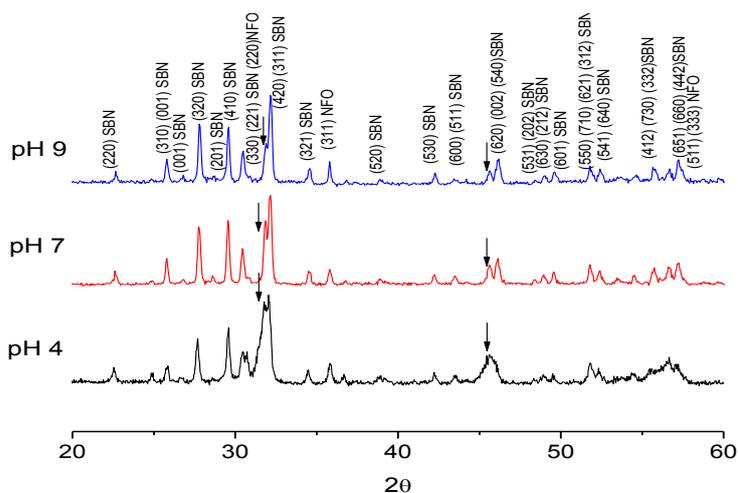
[75] Davoodi, A. Hashemi, B., Yousefi, M. H., Synthesis of coprecipitated strontium hexaferrite nanoparticles in the presence of polyvinyl alcohol, **J. Magnetism. Magnetic. Mat.**, v. 323, pp. 3054-3057, 2011.

APÊNDICE A

Perfis de difração de raios X no modo de coleta de dados convencional dos compósitos SBN61/NFO na proporção molar 70/30 sintetizados em diferente pH pelo método Pechini e calcinados na temperatura de 1100 °C/2h com taxa de aquecimento de 5 °C/min.



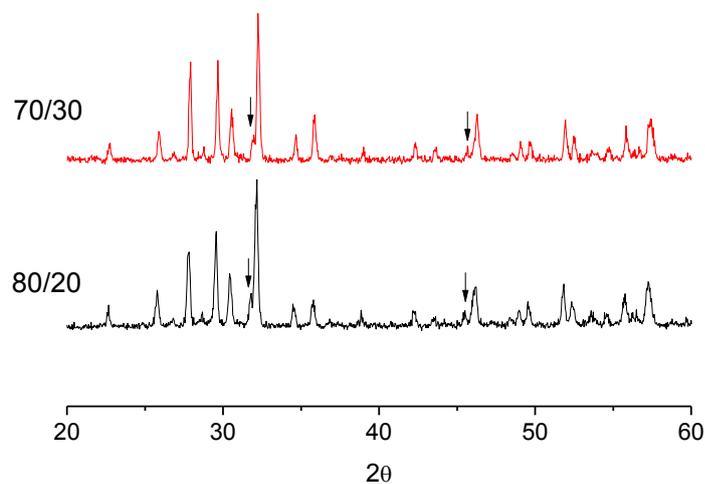
Perfis de difração de raios X no modo de coleta de dados convencional dos compósitos SBN61/NFO na proporção molar 80/20 sintetizados em diferente pH pelo método Pechini e calcinados na temperatura de 1100 °C/2h com taxa de aquecimento de 5 °C/min.



Tanto nos compósitos na proporção 70/30 com na 80/20, pode-se observar qualitativamente que no DRX correspondente à amostra sintetizada a

pH 9, a intensidade do pico correspondente à fase espúria SrNbO_3 (indicado pela seta) é menor.

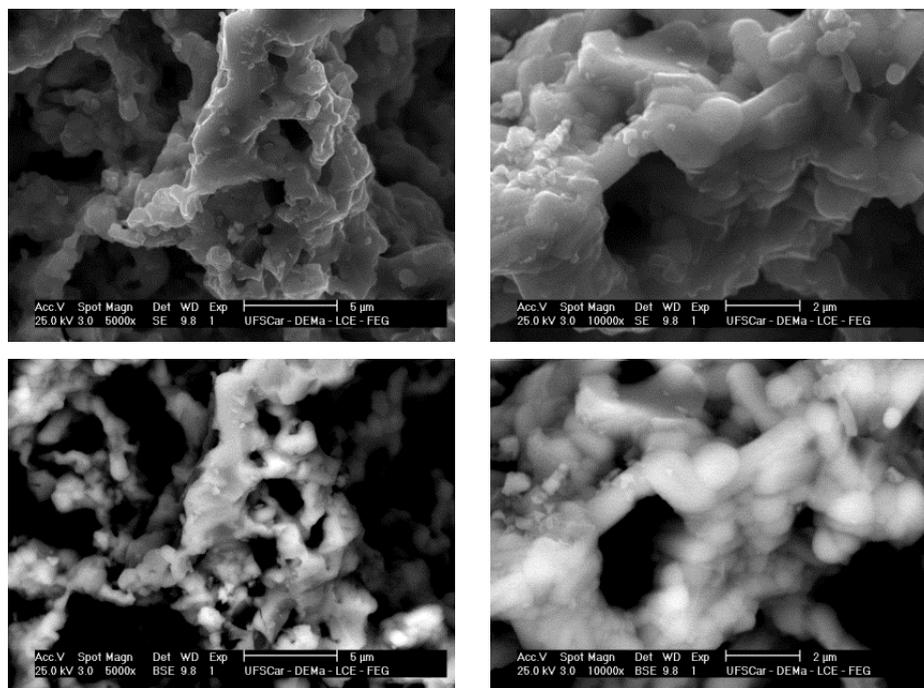
Perfis de difração de raios X no modo de coleta de dados convencional dos compósitos SBN61/NFO em diferentes proporções molares, sintetizados a pH 9 pelo método Pechini e calcinados na temperatura de 1250 °C/2h com taxa de aquecimento de 5 °C/min.



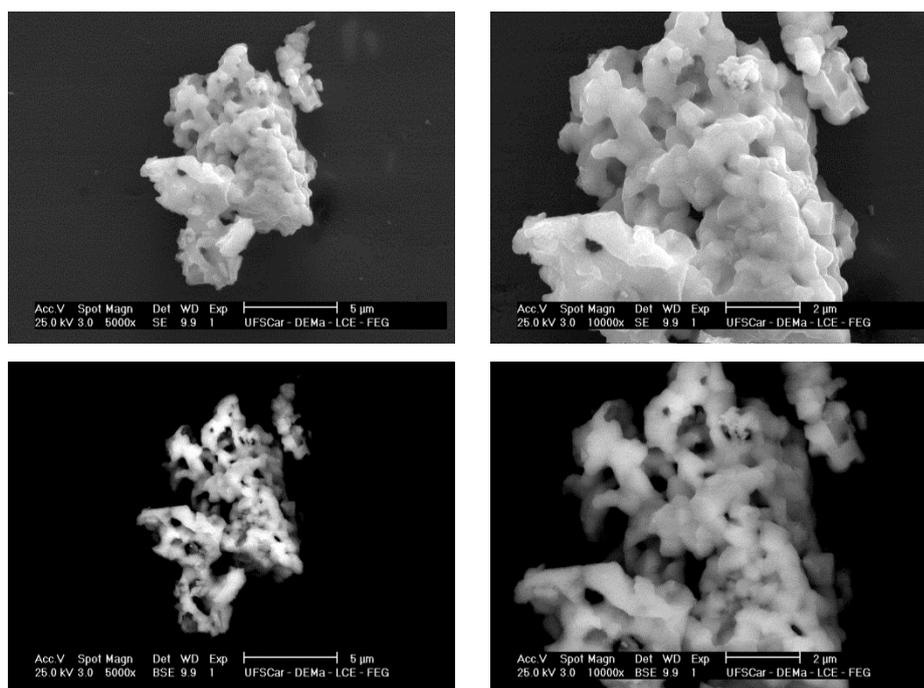
A pesar de ter levado os compósitos SBN61/NFO até a temperatura de obtenção pelo método convencional de mistura de óxidos (1250 °C) ainda continuam presentes os picos da fase espúria.

APÊNDICE B

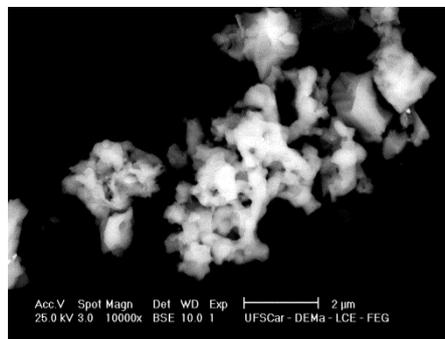
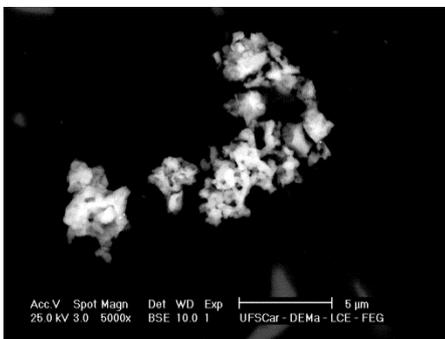
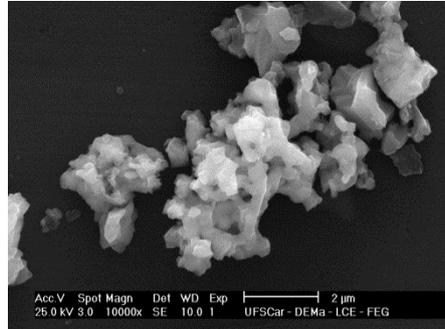
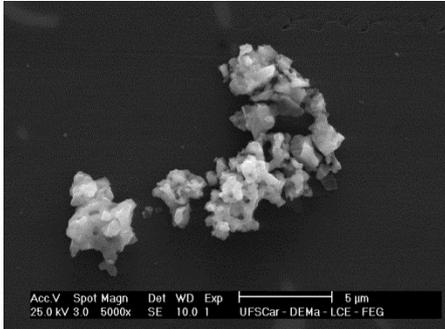
Imagens MEV dos pós dos compósitos SBN61/NFO na proporção molar 80/20 sintetizados pelo método Pechini a pH 9 e calcinados a 1100 °C/2h.



Imagens MEV dos pós dos compósitos SBN61/NFO na proporção molar 70/30 sintetizados pelo método Pechini a pH 9 e calcinados a 1100 °C/2h.



Imagens MEV dos pós dos compósitos SBN61/NFO na proporção molar 50/50 sintetizados pelo método Pechini a pH 9 e calcinados a 1100 °C/2h.



Em todas as micrografias é possível observar que não há uma distribuição homogênea de tamanhos de partícula, também se percebe a formação de aglomerados duros que pode ser consequência da elevada temperatura usada para calcinação que conduz à pre-sinterização das partículas. Nas imagens tiradas no modo BSE podem se observar regiões de diferentes cores que são devidas à existência de diferentes fases, porém, com a resolução do equipamento e devido às características das amostras a identificação de cada fase fica dificultada.