

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

DESENVOLVIMENTO DE UM DILATÔMETRO POR MICRO-ONDAS E  
ESTUDO DA CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO POR MÉTODO NÃO  
ISOTÉRMICO DE MATERIAIS MULTIFERROICOS

Diego Mauricio Sandoval Ceron

São Carlos

2015

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

DESENVOLVIMENTO DE UM DILATÔMETRO POR MICRO-ONDAS E  
ESTUDO DA CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO POR MÉTODO NÃO  
ISOTÉRMICO DE MATERIAIS MULTIFERROICOS

Diego Mauricio Sandoval Ceron

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  
Agência Financiadora: CAPES

São Carlos  
2015

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

S218dd

Sandoval Ceron, Diego Mauricio.

Desenvolvimento de um dilatômetro por micro-ondas e estudo da cinética de sinterização por método não isotérmico de materiais multiferroicos / Diego Mauricio Sandoval Ceron. -- São Carlos : UFSCar, 2015.  
184 f.

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

1. Sinterização. 2. Microondas. 3. Multiferroicos. I. Título.

CDD: 671.373 (20<sup>a</sup>)

## DEDICATORIA

Em memória da minha avó *Maria Gracia Medina Chaux*<sup>†</sup>, e dedicado para a minha querida esposa e madre de meu filho *Leidy Rocío N Camacho* e ao meu filho Gabriel, fruto do amor que chegou a este mundo trazendo felicidade.

## VITAE DO CANDIDATO

Pesquisador do Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer-Campinas SP (2010), Mestre em Sistemas Mecatrônicos pela UnB (2010) e Engenheiro Físico pela Universidad del Cauca – Colômbia (2006).



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 Diego Mauricio Sandoval Ceron, realizada em 29/05/2015:

Profa. Dra. Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami  
UFSCar

Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues  
UFSCar

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli  
UFSCar

Prof. Dr. Rodolfo Foster Klein-Gunnewiek  
UNIFEI

Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Meneses  
UFCG

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus e principalmente a minha querida esposa Leidy Niño e meu filho Gabriel, pela força e paciência durante conclusão desta etapa.

A minha mãe, irmã e família pelo apoio recebido durante todo este processo que começou em 2008.

À Professora Dr. Ruth H. G. A. Kiminami pela ajuda e compromisso com este trabalho de pesquisa.

Aos meus amigos Claudia, Rodrigo e Juan Pablo, sempre companheiros e colegas de trabalho.

À Professora Dr. Ivonne Mascarenhas pela caracterização estrutural por difração de raios X das amostras.

Aos técnicos Walter Aparecido Mariano e Leomar Scarpa pela ajuda e apoio recebido durante o desenvolvimento do projeto.

À agência financiadora CAPES pela bolsa e apoio financeiro durante o tempo do doutorado.

## RESUMO

A presente tese teve como objetivo o desenvolvimento de um dilatômetro aquecido por micro-ondas e o estudo cinético da sinterização por método não isotérmico de materiais cerâmicos multiferroicos. O sistema multiferroico utilizado foi um compósito constituído por duas fases cristalinas, uma piezelétrica de  $\text{BaTiO}_3$  e a outra magnetostritiva de  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (com  $x = 0$ ; 0,25; 0,5; 0,75 e 1 e proporções de porcentagem molar: 80/20, 70/30 e 50/50), sintetizadas pelo método sol-gel. Na etapa da síntese, desenvolveu-se um método que permitiu a obtenção das duas fases cristalinas através de uma única solução, denominado síntese *in situ*, com parâmetros controlados, tais como o pH básico (>9,5) e ácido poliacrílico (PAA) como agente quelante. Esses parâmetros possibilitaram a formação simultânea das duas fases cristalinas com pós de partículas nanométricos (20 nm). Na sinterização, foi utilizado um sistema de sensoriamento pirométrico acoplado ao forno de micro-ondas, permitindo medidas de temperatura sem contato direto com a amostra, e com maior precisão. A retração dos compósitos de  $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  durante o aquecimento por micro-ondas revelou redução na temperatura necessária de sinterização na faixa de 80–100 °C, quando comparada com uma sinterização convencional, o que indica a existência de efeitos não térmicos devido à interação da amostra com as micro-ondas. Esses efeitos incidiram diretamente nos mecanismos de sinterização, que foi evidenciado na diminuição da energia de ativação de densificação no estágio inicial da sinterização tanto nos compósitos como nas fases puras do sistema cerâmico estudado, por conseguinte o desenvolvimento do dilatômetro aquecido por micro-ondas permitiu de forma inédita medidas de retração confiáveis e reproduzíveis, e os pós sintetizados aqui permitiram o estudo sistemático da cinética de sinterização pelo método não isotérmico, abrindo excelentes perspectivas para o uso dessa técnica em outros materiais.

DEVELOPMENT OF MICROWAVE DILATOMETER AND STUDY OF  
SINTERING KINETICS BY NON-ISOTHERMAL TECHNIQUE OF  
MULTIFERROICS MATERIALS

**ABSTRACT**

The purpose of this thesis was to develop a microwave dilatometer and to study the non-isothermal sintering kinetics of multiferroic composite ceramics. The multiferroic system used to study the sintering kinetics was a composite of two crystalline phases: piezo  $\text{BaTiO}_3$  and magnetostrictive  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (where  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  and  $1$  and molar ratios of 80/20, 70/30 and 50/50). A method was developed for the synthesis step, called *in situ* synthesis, to produce the two crystalline phases from a single solution in which the starting materials were completely dissolved. In this synthesis step, a groundbreaking method was developed for the *in situ* sol-gel synthesis of lead-free  $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  composites, applying synthesis control parameters such as basic pH and the amount of polyacrylic acid (PAA) added as a chelating agent. The use of basic pH and PAA as chelating agent enabled the simultaneous formation of two high purity crystalline phases with nanometric particles, spheroidal morphologies, and controlled stoichiometry. The microwave dilatometer measurement device was developed using a pyrometer sensing system, which enabled temperature measurements to be taken without the need for direct contact with the sample, and with greater accuracy, since it prevents direct interaction between the sensor and the microwave field. The effectiveness of the newly developed microwave dilatometer was tested in a study of the shrinkage behavior of the samples, which was compared with their behavior in a conventional dilatometer. The results revealed that shrinkage of the  $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  composites during microwave heating occurred at a lower sintering temperature than in conventional sintering, indicating the existence of “non-thermal” effects caused by the interaction of the sample with the microwaves. The “microwave effect” directly affected the sintering mechanisms, as evidenced by the activation energy in the initial stage of sintering. The development of the microwave heated dilatometer provided groundbreaking results in terms of reliable and reproducible dilatometric data. In addition, the *in situ* sol-gel synthesis of  $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  powders enabled a systematic study of the non-isothermal sintering kinetics of this material, opening up excellent prospects for the application of this technique to other materials.



## PUBLICAÇÕES

## Publicações internacionais

CERON, S. Diego M.; KIMINAMI, R. H. G. A., *In situ* sol-gel co-synthesis of barium titanate/nickel-cobalt ferrite ( $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) composites. *Journal of Sol-gel Science and Technology*. Submetido 2015.

CERON, S. Diego M.; KIMINAMI, R. H. G. A, Control of the functionality of polyacrylic acid (PAA) chelating agent in the one-step sol-gel synthesis of  $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$  composite. *Journal of Sol-gel Science and Technology*. Submetido 2015.

## Congressos Internacionais

CERON, S. Diego M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Control of the functionality of polyacrylic acid (PAA) chelating agent in the one-step sol-gel synthesis of  $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$  composite. In: 21<sup>st</sup> International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, Cancun, Mexico, June 29- July 04, 2014. Resumo 2014.

## Congressos nacionais

CERON, S. Diego M.; KIMINAMI, R. H. G. A. *In situ* sol-gel synthesis of magnetoelectric barium titanate/nickel-cobalt ferrite composite. In: XII Encontro da SBPMat Campos do Jordão, 29 de setembro-3 de outubro, 2013. Resumo 2013.

CERON, S. Diego M.; KIMINAMI, R. H. G. A., Efeito do agente quelante na síntese pelo método sol-gel do  $\text{BaTiO}_3\text{-Ni}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . In: 57 Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5 Congresso Iberoamericano de Cerâmica, Natal RN, 19-22 maio, 2013. Resumo 2013.



## SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
ÍNDICE DE TABELAS.....	x
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xviii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. DILATOMETRIA.....	5
2.1.1. Dilatômetro.....	6
2.2. SINTERIZAÇÃO: PRINCÍPIOS BÁSICOS.....	12
2.2.1. Cinética de sinterização.....	20
2.2.2. Método Dorn.....	21
2.2.3. Técnica do aquecimento em taxa constante.....	23
2.3. SINTERIZAÇÃO POR MICRO-ONDAS.....	25
2.3.1. Princípios básicos das micro-ondas.....	25
2.3.2. Sinterização por micro-ondas.....	25
2.3.3. Sinterização híbrida por micro-ondas.....	29
2.4. SÍNTESE DE ÓXIDOS CERÂMICOS.....	31
2.4.1. Síntese por sol-gel.....	32
3. DESENVOLVIMENTO DE UM DILATÔMETRO POR MICRO-ONDAS.....	43
3.1. DILATÔMETRO POR MICRO-ONDAS.....	43
3.1.1. Etapas de desenvolvimento do dilatômetro por micro-ondas.....	45

4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	55
4.1. MATERIAIS .....	55
4.2. MÉTODOS.....	56
4.2.1. Síntese do compósito pelo método sol-gel <i>in situ</i> .....	56
4.2.2. Processamento e caracterização das amostras de BaTiO <sub>3</sub> /Co <sub>x</sub> Ni <sub>(1-x)</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	61
4.2.2.1. Termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura (TG/DSC)...	63
4.2.2.2. Análise de área superficial .....	63
4.2.2.3. Difração de raios X .....	64
4.2.2.4. Microscopia eletrônica de varredura e transmissão .....	64
4.2.2.5. Lixiviação ácida dos pós.....	65
4.2.2.6. Fluorescência de raios X .....	65
4.2.2.7. Compactação dos pós .....	65
4.2.3. Sinterização por dilatometria .....	66
4.2.4. Caracterização dos compósitos BaTiO <sub>3</sub> /Co <sub>x</sub> Ni <sub>(1-x)</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> sinterizados por micro-ondas e convencional .....	66
4.2.4.1. Densidade .....	66
4.2.4.2. Difração de raios X .....	70
4.2.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	70
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	71
5.1. ESTUDO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE POR SOL-GEL <i>IN SITU</i> DO COMPÓSITO BaTiO <sub>3</sub> /Co <sub>x</sub> Ni <sub>(1-x)</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	72
5.1.1. Estudo do efeito do agente quelante .....	72
5.1.1.1. Caracterização térmica: termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura (TG/DSC) .....	73
5.1.1.2. Caracterização estrutural: difração de raios X.....	75
5.1.2. Estudo do efeito do pH na síntese sol-gel <i>in situ</i> .....	78

5.1.2.1. Curvas de titulação do sol .....	78
5.1.2.2. Caracterização estrutural: difração de raios X.....	80
5.1.2.3. Medida da área superficial específica dos pós e o efeito do pH .....	83
5.1.3. Síntese <i>in situ</i> dos compósitos BaTiO <sub>3</sub> /Co <sub>x</sub> Ni <sub>(1-x)</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	84
5.1.4. Aspectos gerais da síntese <i>in situ</i> pelo método sol-gel do compósito BaTiO <sub>3</sub> /Co <sub>x</sub> Ni <sub>(1-x)</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	96
5.2. ESTUDO DA CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO POR MICRO-ONDAS DE MATERIAIS CERÂMICOS .....	99
5.2.1. Cinética de sinterização por micro-ondas e convencional dos compósitos BaTiO <sub>3</sub> /Co <sub>x</sub> Ni <sub>(1-x)</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	100
5.2.2. Cinética e cálculo da energia de ativação para o compósito BaTiO <sub>3</sub> /Co <sub>x</sub> Ni <sub>(1-x)</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	129
5.2.3. Resumo do estudo da cinética de sinterização .....	140
6. CONCLUSÕES .....	143
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	145
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	147
APENDICE 1 .....	159
A1.1 Processo de síntese e formação das fases do compósito BaTiO <sub>3</sub> /Co <sub>x</sub> Ni <sub>(1-x)</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (x=0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1).....	159
A1.2 Análise por EDS dos pós sintetizados por sol-gel <i>in situ</i> das amostras BaTiO <sub>3</sub> /Co <sub>x</sub> Ni <sub>(1-x)</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (x=0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1). .....	163
APÊNDICE 2.....	165

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Mecanismos de transporte de material durante a sinterização [18]. .....	15
Tabela 2.2 – Mecanismos de sinterização segundo o modelo proposto por Woolfrey e Bannister [22]. .....	21
Tabela 3.1 – Equipamentos para o desenvolvimento do dilatômetro por micro-ondas.....	43
Tabela 3.2 Comparação dos programas de aquecimento nos dilatômetros por micro-ondas e convencional.....	53
Tabela 4.1 – Agentes quelantes utilizados para o estudo dos parâmetros de síntese.....	55
Tabela 4.2 – Reagentes utilizados na síntese do compósito $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pelo método sol-gel in situ. ....	56
Tabela 4.3 – Amostras sintetizadas durante o trabalho pelo método sol-gel in situ.....	58
Tabela 4.4 Parâmetros calculados a partir do padrão de difração de $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	68
Tabela 4.5 Densidade teórica do compósito $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calculada a partir da regra das misturas e das densidades dos compostos puros. ....	68
Tabela 4.6 Densidade teórica do compósito $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calculada a partir da regra das misturas e das densidades dos compostos puros. ....	68
Tabela 4.7 Densidade teórica do compósito $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calculada a partir da regra das misturas e das densidades dos compostos puros. ....	69
Tabela 5.1 – Características gerais das amostras C1, C2, C3 e C4. ....	72

Tabela 5.2 – Reações endo e exotérmicas das amostras com diferentes agentes quelantes.....	74
Tabela 5.3 – Parâmetros de síntese da amostra C5.....	78
Tabela 5.4 – Parâmetros dos compósitos.....	82
Tabela 5.5 – Tamanho de partícula dos compósitos de $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ e $1$ ) nas proporções molares de 80/20, 70/30 e 50/50. ...	87
Tabela 5.6 – Caracterização elementar por fluorescência de raios X do compósito $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	88
Tabela 5.7 – Caracterização elementar por fluorescência de Raios X do compósito $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	88
Tabela 5.8 – Caracterização elementar por fluorescência de Raios X do compósito $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	88
Tabela 5.9 – Análise química elementar por EDS da superfície do compósito $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , e comparação da quantificação elementar por EDS e por FRX.....	91
Tabela 5.10 – Comparação dos resultados obtidos do compósito $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . ....	104
Tabela 5.11 – Comparação dos resultados obtidos do compósito $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com taxa de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . ....	104
Tabela 5.12 – Tamanhos de grão calculados a partir das micrografias para cada uma das fases presentes para o compósito $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . ...	119
Tabela 5.13 – Tamanhos de grão calculados a partir das micrografias para cada uma das fases presentes do compósito $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .....	122
Tabela 5.14 - Estágio de sinterização para as amostras $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .....	138

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Descrição funcional de um dilatômetro comercial. ....	6
Figura 2.2 – Descrição do princípio de funcionamento de um dilatômetro por micro-ondas.....	8
Figura 2.3 – Mudanças entre as partículas antes e depois da sinterização. Formação do pescoço [16]. ....	13
Figura 2.4 – Esquema dos mecanismos difusionais de matéria (a) não densificantes e (b) densificantes durante a sinterização [7,18]. ....	16
Figura 2.5 – Esquema geométrico dos estágios de sinterização proposto pelo modelo analítico [17]. ....	18
Figura 2.6 – Esquema representativo da sinterização híbrida.....	30
Figura 2.7 – Processo sol-gel de cerâmicas [47].....	34
Figura 3.1 – Dilatômetro acoplado ao forno micro-ondas.....	46
Figura 3.2 – Elementos que conformam o suporte do dilatômetro. (1) dilatômetro; (2) elevador mecânico; (3) gaveta do controlador e (4) rodas. ....	47
Figura 3.3 – Painel frontal do controlador do forno Linn MKH-4,8 com saída porta RS422. ....	47
Figura 3.4 – Diagrama de transmissão de dados e controle do forno através do protocolo de comunicação RS422/232. ....	48
Figura 3.5 – Susceptor desenvolvido com geometria especial para o aquecimento do dilatômetro. ....	49
Figura 3.6 – Acondicionamento da medição da amostra no dilatômetro: (a) distribuição dos elementos dentro da cavidade do forno; (b) porta-amostra de alumina e (c) disposição do porta-amostra com o dilatômetro. ....	50
Figura 3.7 – Disposição final do dilatômetro dentro da câmara do forno de micro-ondas.....	50
Figura 3.8 – Sistema integrado do dilatômetro por micro-ondas. ....	51



Figura 3.9 – Comparação das curvas dilatométricas de uma amostra-teste ( $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ).....	52
Figura 3.10 – Perfil de aquecimento em taxa constante dos dilatômetros (a) por micro-ondas e (b) convencional, para a amostra teste. ....	52
Figura 4.1 – Fluxograma de síntese do sistema titanato de bário/ferrita de níquel-cobalto.....	57
Figura 4.2 – Relação molar entre as duas fases e entre os cátions níquel-cobalto da fase ferrita.....	58
Figura 4.3 – Medição da temperatura durante as reações pirolíticas de decomposição do gel precursor. (1) pirômetro (2) amostra. ....	61
Figura 4.4 – Fluxograma do processamento e sinterização das amostras sintetizadas. ....	62
Figura 5.1 – Análise térmica das amostras (a) C1, (b) C2, (c) C3 e (d) C4.....	73
Figura 5.2 – Caracterização estrutural e identificação das fases cristalinas presentes nas amostras calcinadas a 800 °C das amostras C1, C2, C3 e C4. 76	
Figura 5.3 – Curva de titulação da amostra C5, do compósito $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	79
Figura 5.4 – Curva de titulação do ácido poliacrílico (PAA). Tomou-se como referência uma solução 0,1M de PAA em água destilada.....	80
Figura 5.5 – Difratoogramas de raios X das amostras C3 e C5.....	82
Figura 5.6 – Difratoogramas de raios X das amostras C8, C7, C6, C5, e C9. ...	83
Figura 5.7 – Área superficial dos compósitos $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , ( $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1) sintetizados em pHs básico e ácido. ....	83
Figura 5.8 – Perfil de difração de raios-X dos dos compósitos (a) $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; (b) $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e (c) $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . ....	85
Figura 5.9 – Área superficial dos compósitos de $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1) nas proporções molares de 80/20, 70/30 e 50/50. ....	86

- Figura 5.10 – Micrografias obtidas por MEV mostrando morfologia dos aglomerados porosos após síntese e posterior calcinação dos pós, sintetizados por sol-gel in situ, do compósito  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ..... 90
- Figura 5.11 – Análise por detector EDS do compósito  $0,8\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . ... 91
- Figura 5.12 – Micrografia da amostra (a)  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (b)  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{NiFe}_2\text{O}_4$  que mostra a constituição dos pequenos aglomerados de partículas primárias, e (c) análise EDX da amostra  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . 92
- Figura 5.13 – Micrografias dos pós sintetizados por sol-gel in situ (a)  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; (b)  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; (c)  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e (d)  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ..... 93
- Figura 5.14 – Micrografias dos pós sintetizados por sol-gel in situ (a)  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; (b)  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; (c)  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; (d)  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e (e)  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . ..... 94
- Figura 5.15 – Micrografias dos pós sintetizados por sol-gel in situ (a)  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (b)  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; (c)  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; (d)  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e (e)  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . ..... 95
- Figura 5.16 – Variação da retração linear com a temperatura de sinterização por micro-ondas para as taxas de aquecimento de (a)  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  e (b)  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  dos diferentes sistemas  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (com  $x = 1; 0,75; 0,5; 0,25; 0$ ). ..... 102
- Figura 5.17 – Variação da retração linear em função da temperatura de sinterização por convencional com taxas de aquecimento constantes de (a)  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  e (b)  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , para os compósitos  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (com  $x = 1; 0,75; 0,5; 0,25; 0$ ). ..... 102
- Figura 5.18 – Comparação da temperatura de início da retração nas taxas de aquecimento de (a)  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  e (b)  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  na sinterização por micro-ondas e convencional dos compósitos  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (com  $x = 1; 0,75; 0,5; 0,25; 0$ ). ..... 106

- Figura 5.19 – Comparação entre a temperatura de início da retração com o incremento da quantidade de ferrita no compósito, na sinterização por micro-ondas em taxas de 10 °C/min do sistema  $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nas proporções molares de 80/20, 70/30 e 50/50..... 107
- Figura 5.20 – Variação da taxa de retração linear com a temperatura de sinterização por micro-ondas para as taxas de (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min dos compósitos  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . ..... 108
- Figura 5.21 – Variação da taxa de retração linear com a temperatura de sinterização por via convencional para as taxas de (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min dos compósitos  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . ..... 109
- Figura 5.22 – Taxa de retração linear da amostra  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{CoFe}_2\text{O}_4$  em função da temperatura para as taxas de aquecimento de (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min, sinterizadas por micro-ondas e convencional..... 109
- Figura 5.23 – Comparação da temperatura no máximo ponto da taxa de retração linear na sinterização por micro-ondas e convencional com taxas de aquecimento de (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min dos compósitos  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (com  $x = 1; 0,75; 0,5; 0,25; 0$ ). ..... 110
- Figura 5.24 – Comparação do ponto máximo da taxa de retração no máximo ponto da taxa de retração linear na sinterização por micro-ondas e convencional com taxas de aquecimento de (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min dos compósitos  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (com  $x = 1; 0,75; 0,5; 0,25; 0$ ). ..... 111
- Figura 5.25 – Comparação do ponto máximo da taxa de retração no máximo ponto da taxa de retração linear na sinterização por micro-ondas e convencional com taxas de aquecimento de (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min dos compósitos  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (com  $x = 1; 0,75; 0,5; 0,25; 0$ )..... 111
- Figura 5.26 – Difractometria de raios X dos compósitos  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  com taxa de 10 °C/min sinterizados em micro-ondas..... 112
- Figura 5.27 – Difractometria de raios X dos compósitos  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  sinterizados com taxa de 10 °C/min em convencional. .... 114

Figura 5.28 – Difractometria de raios X dos compósitos $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizados com taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ em micro-ondas. ....	116
Figura 5.29 – Difractometria de raios X dos compósitos $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizados com taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ convencionalmente. ....	117
Figura 5.30 – Difractometria de raios X dos compósitos $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizados com taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ em micro-ondas. ....	117
Figura 5.31 – Difractometria de raios X dos compósitos $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizados com taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ convencionalmente. ....	118
Figura 5.32 – Microestruturas do compósito $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{CoFe}_2\text{O}_4$ sinterizado em dilatômetro por: (a) micro-ondas e (b) convencionalmente, a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Parte escura corresponde à fase ferrita, parte clara corresponde à fase titanato de bário. ....	119
Figura 5.33 – Microestruturas do compósito $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{NiFe}_2\text{O}_4$ sinterizada em dilatômetro (a) por micro-ondas e (b) por via convencional, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . ....	121
Figura 5.34 – Microestruturas dos compósitos (a) $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{CoFe}_2\text{O}_4$ sinterizado em dilatômetro micro-ondas; (b) $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{CoFe}_2\text{O}_4$ sinterizado em dilatômetro convencional; (c) $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{NiFe}_2\text{O}_4$ sinterizado em dilatômetro micro-ondas e (d) $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{NiFe}_2\text{O}_4$ sinterizado em dilatômetro convencional, todas com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . ...	123
Figura 5.35 – Microestruturas dos compósitos (a) $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{CoFe}_2\text{O}_4$ sinterizado em dilatômetro micro-ondas; (b) $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{CoFe}_2\text{O}_4$ sinterizado em dilatômetro convencional; (c) $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{NiFe}_2\text{O}_4$ sinterizado em dilatômetro micro-ondas e (d) $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{NiFe}_2\text{O}_4$ sinterizado em dilatômetro convencional, todas com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . ...	126
Figura 5.36 – Comparação da energia de ativação de densificação para o estágio inicial de sinterização determinada a partir de método de aquecimento com taxa constante, de $10$ e $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , para o compósito $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $x=0$ e $1$ ) sinterizado por micro-ondas (M_10 e M_20) e convencionalmente (C_10 e C_20). ....	130

Figura 5.37 – Energias de ativação calculadas para as fases puras de ferrita de níquel e ferrita de cobalto.....	133
Figura 5.38 – Gráfico da regressão linear dos dados de temperatura de (a) ferrita de cobalto e (b) ferrita de níquel sinterizados por micro-ondas com taxa de 10 e 20 °C/min respectivamente. ....	134
Figura 5.39 – Curvas $-T^2 d(\Delta L/L_0)/dt$ vs. $-\Delta L/L_0$ determinadas a partir dos dados de retração linear do compósito $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , seguindo o modelo de aquecimento constante de Woolfrey-Bannister [22], com taxas de 10 e 20 °C/min sinterizados por (a) micro-ondas e (b) convencionalmente.....	138
Figura 5.40 – Gráfico de $\ln(\Delta L/L_0)$ vs. $1/T$ , e identificação de possíveis mecanismos de difusão superficial em baixa temperatura da amostra $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . ....	139

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

BET	Método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Branauer, Emmett e Teller	
DRX	Difração de raios X	
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva	
FRX	Fluorescência de raios X	
$f$	Frequência	[Hz]
$L$	Comprimento final	
$L_0$	Comprimento inicial	
$M$	Massa molecular	
$n$	Coefficiente de sinterização	
$N_A$	Número de Avogadro=6,023x10 <sup>23</sup>	
$Q$	Energia de ativação	[kJ/mol]
$T_{cri}$	Temperatura crítica	[°C]
$T_{inicial}$	Temperatura de início da retração linear	[°C]
$T_{max}$	Temperatura no ponto máximo da taxa de retração linear	[°C]
$V$	Volume	[cm <sup>3</sup> ]
$\rho$	Densidade	[g/cm <sup>3</sup> ]
$\varepsilon$	Constante dielétrica	
$\varepsilon_{eff}$	Perda efetiva	
$\Delta T$	Intervalo de temperatura	[°C]
$\frac{\Delta L}{L_0}$	Retração linear	[%]
$\left[ \frac{\Delta L}{L_0} \right]_{MAX}$	Máxima retração linear no ponto máximo de taxa de retração linear	[%]
$\left[ \frac{\Delta L}{L_0} \right]_{final}$	Máxima retração linear na temperatura final do ensaio	[%]

$d\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)/dt$	Taxa de retração linear	[min <sup>-1</sup> ]
$\left[ d\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)/dt \right]_{MAX}$	Máxima taxa de retração linear	[min <sup>-1</sup> ]





## 1. INTRODUÇÃO

Na atualidade, óxidos cerâmicos nanoestruturados têm ganhado uma ampla e promissória importância tanto na pesquisa quanto no desenvolvimento tecnológico, visto que, essas estruturas podem ser manipuladas e funcionalizadas quase ao nível atômico e ter inúmeras aplicações tecnológicas como na área de biosensores, cerâmicas eletrônicas, células conversoras de energia solar, entre outras [1]. No entanto, existem ainda lacunas científicas no desenvolvimento de nanoestruturas que podem ser aproveitadas para a geração de novos e inéditos conhecimentos. Nesse âmbito, é amplamente sabido que a sinterização por micro-ondas se apresenta como alternativa para a obtenção de cerâmicos nanoestruturados permitindo alcançar microestruturas e propriedades diferenciadas quando comparadas com os materiais cerâmicos sinterizados através de energia convencional [2]. Por outro lado, a compreensão fundamental dos fenômenos e mecanismos que acontecem durante a sinterização por micro-ondas, apresenta grande divergência na literatura, que podem ser estudados e compreendidos através de ferramentas especializadas como a caracterização *in situ* por dilatométrica durante a sinterização por micro-ondas. Assim, o uso dessa técnica de caracterização pode contribuir na elucidação dos mecanismos envolvidos na sinterização e na interação da energia das micro-ondas com o material, permitindo assim um controle dos parâmetros de sinterização envolvidos, que são pilares fundamentais na engenharia e no entendimento da queima de materiais cerâmicos por micro-ondas. Nesse âmbito, fica evidenciado que um controle mais aprofundado dos parâmetros e mecanismos *in situ* que ocorrem durante a sinterização por micro-ondas por meio de estudos cinéticos poderá gerar grande interesse científico e tecnológico para o controle e design de microestruturas dos materiais.

Por outro lado, é claro que a consecução de nanoestruturas não é possível sem partir de matérias-primas nanoparticuladas. A obtenção e produção de pós-cerâmicos nanométricos pode ser possível através do uso de rotas químicas de síntese como o método sol-gel. Esses métodos de síntese se

baseiam na manipulação atomística, molecular ou macromolecular dos componentes utilizados como precursores de partida e podem conseguir grandes resultados na síntese de novos óxidos multicomponentes com tamanho de partícula nanométrico, excelente controle estequiométrico, elevada pureza [3] e menores temperaturas de processamento dos pós [4]. Desse modo, características específicas como o tamanho e morfologia final das partículas produzidas por meio desses métodos de síntese podem ser ajustadas conseguindo o controle das variáveis e parâmetros fundamentais – como o pH – durante a síntese e formação da solução aquosa [3], então, dessa forma fica claro que um controle estrito desses parâmetros durante a síntese dos óxidos cerâmicos permite a obtenção de pós cerâmicos com características específicas.

Com base nos aspectos acima citado, e influenciado pelo maravilhoso e complexo mundo da nanociência, este trabalho de tese teve como desenvolvimento inédito no Brasil o primeiro dilatômetro aquecido por micro-ondas que foi uma ferramenta excepcional na caracterização *in situ* durante a sinterização por micro-ondas de materiais cerâmicos multiferroicos permitindo, a partir dos dados de retração coletados, o estudo da cinética de sinterização por micro-ondas de compósitos multiferroicos. Da mesma forma, a obtenção e produção de pós-cerâmicos nanométricos, de um compósito particulado multiferroico formado pela fase perovskita  $\text{BaTiO}_3$  e a fase espinelio  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , foi realizada através de um inédito processo de síntese *in situ* utilizando o método sol-gel.

Assim, esta tese será apresentada em sete capítulos permitindo a descrição detalhada de conceitos importantes relacionados ao projeto de tese no capítulo 2, logo após aborda-se o projeto de desenvolvimento do dilatômetro aquecido por micro-ondas no capítulo 3; o capítulo 4 descreve os materiais e metodologia, seguido do capítulo 5 que apresenta e discute os resultados desta pesquisa; o capítulo 6 apresenta as conclusões, e no capítulo 7 apresenta as sugestões para os trabalhos futuros. Como complemento, foram anexados dois apêndices. O apêndice 1 apresenta um estudo da cristalização das fases

BaTiO<sub>3</sub> e Co<sub>x</sub>Ni<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; e o apêndice 2, todos os gráficos correspondentes aos ensaios por dilatométrica por micro-ondas e convencional das amostras descritas no capítulo 4 desta tese e os dados obtidos a partir destes dados para cada uma das amostras



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. DILATOMETRIA

Parte dos estudos de interesse na tecnologia dos materiais cerâmicos dedica-se ao estudo da cinética e transformações que ocorrem durante o processo de sinterização, buscando analisar os mecanismos e fenômenos envolvidos na densificação e crescimento de grãos. Esse entendimento é fundamental para que se possam promover alterações nas variáveis físicas ou químicas visando a obtenção de microestruturas adequadas à sua aplicação. Assim, o controle da retração do compacto é um parâmetro muito importante do material durante o aquecimento e resfriamento [5].

A partir das medidas de retração linear em função do tempo ou da temperatura de um compacto cerâmico a sinterização pode ser monitorada e os seus mecanismos avaliados. Conhecendo-se o comprimento inicial da amostra  $L_0$ , é possível determinar a retração linear instantânea da amostra durante o aquecimento, conforme apresentada na equação (2.1):

$$\Delta L = L - L_0 \quad (2.1)$$

onde  $L$  é o comprimento instantâneo da amostra determinado pelo dilatômetro na temperatura ou tempo determinado. Assim, a retração linear do compacto é definida como  $\Delta L/L_0$ , e, se a retração for isotrópica, a densidade e a retração estão relacionadas conforme a equação (2.2) [6]:

$$\rho = \frac{\rho_0}{\left(1 + \Delta L/L_0\right)^3} \quad (2.2)$$

onde  $\rho_0$  é a densidade inicial do compacto. Esta relação pode prover informações importantes relativas à taxa de sinterização do compacto, que pode ser estudada por meio de modelos de sinterização, que serão descritos em seções posteriores neste capítulo. Por enquanto, é importante ressaltar a

importância da dilatometria como técnica de caracterização de compactos cerâmicos e do dilatômetro como equipamento essencial na engenharia, desenvolvimento e controle de densidade e microestruturas.

### 2.1.1. Dilatômetro

Um dilatômetro monitora em tempo real o comprimento de uma amostra durante o aquecimento dentro de um forno com taxa de aquecimento constante. A variação da dimensão está associada com mudanças internas no material que ocorrem durante o processo de sinterização, incluindo a variação do tamanho, morfologia dos grãos e forma e tamanho dos poros [7]. A figura 2.1 ilustra as partes de um dilatômetro comercialmente disponível.

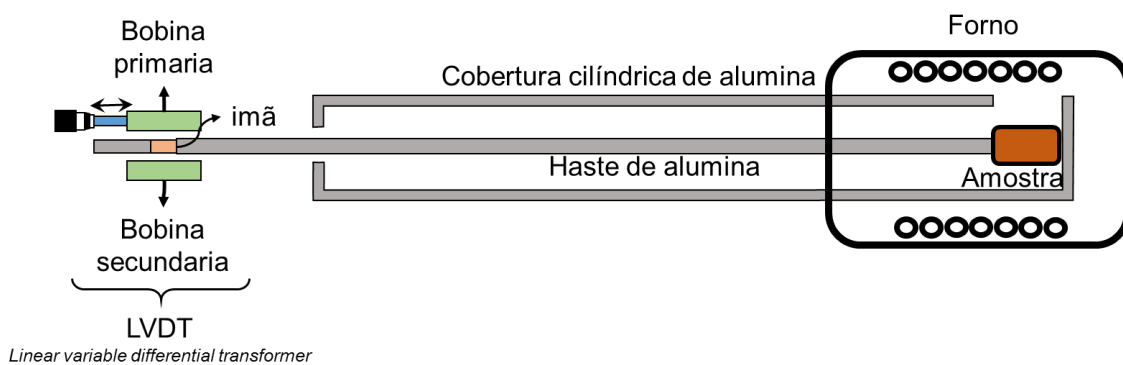


Figura 2.1 – Descrição funcional de um dilatômetro comercial.

Existem diversos tipos de dilatômetros disponíveis no mercado e basicamente, um dilatômetro consiste de uma cobertura cilíndrica com uma haste interna feitas de materiais refratários, geralmente de alumina ou sílica fundida; um transdutor, capaz de converter as mudanças da dimensão linear de uma amostra num sinal elétrico; e um computador que controla via software as variáveis e transforma o sinal elétrico do transdutor em um dado durante o teste.

O princípio de operação de um dilatômetro é baseado na detecção de uma variação no comprimento linear de uma amostra localizada entre um extremo da haste e o interior da cobertura cilíndrica do dilatômetro, como pode

ser observado na figura 2.1. Dessa forma, quando o forno do dilatômetro é aquecido em taxa constante os componentes – haste e cobertura cilíndrica – e a amostra apresentam fenômenos de expansão e/ou retração. Os efeitos de expansão da cobertura cilíndrica e da haste – que são do mesmo material – são anulados mediante a realização de curvas de correção com amostras padrão feitas do mesmo material que os componentes do dilatômetro. Tais curvas de correção devem ser realizadas antes dos experimentos e preferencialmente para cada uma das diferentes taxas de aquecimento. Dessa forma, após realização das curvas de calibração, posicionando uma amostra do mesmo material enquanto se aquece o dilatômetro, esta não apresentaria nenhuma expansão detectável pelo transdutor no extremo frio do dilatômetro, por outro lado, no caso em que seja uma amostra desconhecida o transdutor detectaria uma deflexão da haste para dentro ou fora, dependendo do fato da amostra expandir o retrair quando comparado com o comprimento de uma amostra equivalente da amostra padrão. O transdutor tipicamente utilizado pelos fabricantes para a detecção das mudanças de dimensão das amostras é um transformador diferencial de variação linear ou LVDT (do inglês: *linear variable differential transformer*). Uma das vantagens de usar este tipo de sensor é a capacidade de ter uma resposta linear em que a magnitude do sinal elétrico de saída é proporcional à variação no comprimento linear da amostra. Esse transdutor funciona como um transformador, em que uma corrente alternada que é transportada pela bobina primária induz um fluxo magnético no núcleo que é feito de um material com alta permeabilidade magnética, geralmente uma liga níquel-ferro, que está unido por um dos extremos à haste de alumina do dilatômetro. Se o núcleo está alinhado com qualquer uma das bobinas, uma voltagem alternada de sinal positiva ou negativa é induzida, e o resultado é detectado como uma expansão/retração da amostra [8].

Analogamente, o dilatômetro por micro-ondas possui o mesmo princípio básico de funcionamento do dilatômetro convencional, de modo que a única diferença é a forma de aquecimento da amostra. Neste caso, um forno de micro-ondas realiza a tarefa de aquecer uma amostra em uma taxa programada, como é mostrado na figura 2.2.

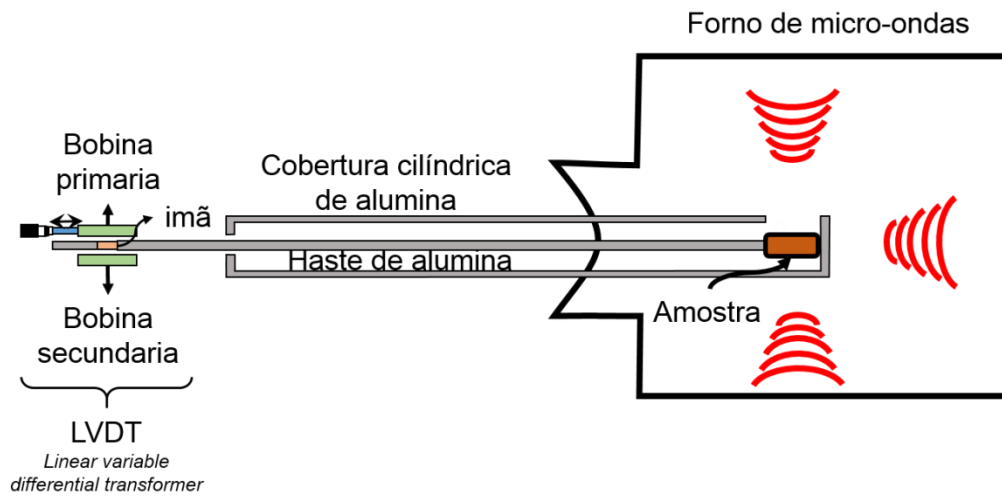


Figura 2.2 – Descrição do princípio de funcionamento de um dilatômetro por micro-ondas

O uso de dilatômetros para trabalhar em fornos convencionais e sua adaptação para trabalhar como dilatômetros por micro-ondas têm sido o ponto de partida no desenvolvimento dessa técnica, como tem sido observado na literatura. As primeiras patentes desses equipamentos começaram em 1985 pela patente FR2565348-A1 [9] registrada pelo *Centre National de la Recherche Scientifique* que descreve a adaptação de um dilatômetro horizontal com um forno micro-ondas. De igual maneira, em 1992, com a patente registrada pela Martin Marietta Energy Systems Inc. e Oak Ridge National Laboratory com o código US005099096A [10], foi descrito o desenvolvimento de um dilatômetro adaptado para funcionar dentro de um forno de micro-ondas. Apesar dessas informações, atualmente não existe disponibilidade comercial desse equipamento, e, portanto poucos trabalhos foram reportados na literatura utilizando essa técnica como meio para o estudo da sinterização por micro-ondas de materiais cerâmicos.

Na revisão da literatura, alguns trabalhos utilizam a dilatométrica por micro-ondas, como o reportado por Wroe e Rowley [11]. Esses autores relatam resultados do estudo da sinterização por micro-ondas com frequência de 2,45 GHz realizada em zircônia parcialmente estabilizada com óxido de ítrio (3% mol de óxido de ítrio); os autores desenvolveram um forno especialmente adaptado



para permitir o funcionamento tanto com micro-ondas como convencionalmente, e internamente a cavidade poder alojar um dilatômetro para medir a variação dimensional durante a sinterização da peça. Um termopar foi utilizado como sensor de temperatura colocado juntamente com a amostra. Este estudo apresentou como resultado principal a redução da temperatura de sinterização entre 80-100 °C, quando comparada com a sinterização convencional, analisada pela curva de retração, e cuja densidade final das amostras sinterizadas por micro-ondas foi levemente maior que as sinterizadas convencionalmente. Além disso, foi detectada a existência de uma força motriz adicional durante a sinterização por micro-ondas, o que revelou a existência de fenômenos não térmicos.

Por outro lado, Bossert et. al. [12] desenvolveram um dilatômetro acoplado numa câmara multimodal com radiação de micro-ondas de frequência de 2,45 GHz e potência de 800W. Lâminas de SiC foram utilizadas para auxiliar o aquecimento da amostra e um pirômetro ótico foi utilizado para a medição da temperatura. As lâminas de SiC atuaram como um susceptor absorvendo as micro-ondas e aquecendo a amostra desde a temperatura ambiente até uma certa temperatura programada. Pós de TiO<sub>2</sub> foram sintetizados – através de diferentes técnicas de hidrólise e calcinados em diferentes temperaturas (600 a 950 °C) – e compactos em forma cilíndrica (15 mm de comprimento e 12-13 mm de diâmetro) com uma perfuração no centro da amostra de 5 mm de diâmetro a fim de obter medidas de temperatura com maior precisão no interior delas. Foi possível constatar que uma diferença de temperatura entre a superfície e o interior, na ordem de 120 °C, alcança um máximo quando a amostra atinge uma temperatura crítica de aproximadamente de 930 °C [13]; temperatura em que o TiO<sub>2</sub> possa absorver as micro-ondas mais eficientemente. Essa maior eficiência na absorção das micro-ondas em altas temperaturas pode ser observada a partir da energia refletida, a qual diminui acentuadamente, devido que, em altas temperaturas as perdas de calor desde a superfície se incrementa por  $T^4$  e a amostra finalmente atinge uma temperatura de superfície estacionaria. Por outro lado, a retração das amostras de TiO<sub>2</sub> inicia ao mesmo tempo que ocorre a absorção das micro-ondas e

acontecem em 5 minutos. Por último, se conseguiu estabelecer a influência do tamanho de partícula durante a sinterização por micro-ondas, onde se verificou que as amostras com maior área superficial absorveram as micro-ondas em temperaturas menores que a daqueles que têm menor área superficial. Uma possível explicação para esse fenômeno é devido à reatividade das amostras com maior área superficial, em que as amostras com maior área superficial foi o início da retração, que ocorreu a aproximadamente 600 °C, enquanto as amostras com menor área superficial a retração ocorreu em 900 °C, ocasionando mudança estrutural da fase anatase para rutilo, além de menores densidades após sinterização.

O trabalho reportado por Link et. al. [14] apresenta o desenvolvimento de um dilatômetro por micro-ondas, onde um dilatômetro comercialmente disponível modelo L75 (marca Linseis) tem sido utilizado e modificado para ser introduzido num aplicador de micro-ondas de um sistema gyrotron (frequência entre 20–250 GHz) com potência de saída de até 15 kW. O aplicador é uma câmara multimodal com volume aproximado de 100 L, ligado através de uma linha óptica de transmissão. O processo de aquecimento foi controlado por meio de um computador, e a temperatura foi medida através de um termopar colocado juntamente com a amostra e calibrado com o ponto de fusão do ouro permitindo erros menores a 1%. A comparação da sinterização por micro-ondas e convencional do material cerâmico que eles utilizaram,  $ZrO_2$  dopada com 3%mol de  $Y_2O_3$ , demonstrou que a densificação ocorreu em temperaturas inferiores quando aquecida por micro-ondas, na ordem de 150 °C com taxas de aquecimento de 5°C/min, e, além disso, observaram que o incremento da taxa de aquecimento desde 5 °C/min até 20 °C/min conduz a uma diminuição adicional de cerca de 50 °C na temperatura de densificação. Uma possível explicação para essa diminuição nas temperaturas do início da retração e densificação das amostras esteja relacionada com as diferenças básicas na cinética de sinterização quando as amostras são aquecidas sob um campo de micro-ondas.

Os trabalhos reportados por Thridandapani et. al. [15,16] discutem o desenvolvimento de um dilatômetro projetado para funcionar em uma câmara monomodal (Transversal Electric single mode microwave cavity) com frequência de micro-ondas de 2,45 GHz. O equipamento foi desenvolvido para utilizar a sinterização híbrida – utilizando um susceptor de SiC – e sinterização direta com micro-ondas. A temperatura foi medida e controlada utilizando um termopar tipo B (platina-ródio) blindado com uma capa de platina e posicionado perpendicular ao componente de campo elétrico. As variações de temperatura estiveram na faixa de  $\pm 10^{\circ}\text{C}$ . Esses trabalhos apresentam resultados do estudo da cinética da sinterização – através de métodos não isotérmicos – de zircônia estabilizada com 8 mol% de óxido de ítrio. Como resultados importantes mostram curvas de densificação comparando a sinterização direta e híbrida por micro-ondas com a sinterização convencional obtendo-se um aprimoramento da densificação das amostras quando se sinteriza sob um campo eletromagnético como as micro-ondas. Esse fato revelou que na medida em que a intensidade do componente de campo elétrico que interage com a amostra se incrementa, tal como se apresentam na sinterização direta por micro-ondas, os mecanismos de densificação são aprimorados e densidades maiores são atingidas em menores temperaturas e com períodos de tempos menores de sinterização. Por outro lado a energia de ativação de sinterização calculada a partir de métodos não isotérmicos teve um decremento no valor quando comparado com os valores da energia de ativação para a sinterização via convencional, além disso, foi observada uma dependência direta entre a intensidade do componente de campo elétrico e o valor calculado dessa energia de ativação baseados em experimentos de sinterização híbrida e direta por micro-ondas, destacando a influência da interação matéria-energia nos mecanismos de densificação do material.

Dessa forma, percebe-se que a sinterização por micro-ondas de materiais cerâmicos utilizando a dilatométrica como ferramenta de caracterização ainda tem muito a ser explorada na compreensão dos mecanismos da sinterização dos cerâmicos, como é o caso dos multifuncionais multiferroicos. Para um melhor entendimento dos mecanismos de sinterização,

a seguir serão abordados os conceitos básicos sobre a sinterização, introduzindo-se a sinterização de cerâmicas por micro-ondas.

## 2.2. SINTERIZAÇÃO: PRINCÍPIOS BÁSICOS

A sinterização é uma etapa do processo de fabricação de componentes cerâmicos que consiste em submeter um conformado de partículas a tratamentos térmicos em altas temperaturas, em que uma peça predominantemente sólida e formatada especificamente é convertida em um sólido denso promovendo a ligação das partículas via transporte de massa – frequentemente em escala atômica – resultando em um incremento da densidade, resistência mecânica e comumente numa mudança dimensional levando à diminuição da energia interna do sistema [6,17].

O controle das propriedades de cerâmicas policristalinas relaciona-se intimamente com a engenharia da microestrutura. Desse modo, características como o tamanho e formato do grão, assim como a quantidade, tamanho e distribuição dos poros jogam um papel importante durante o processo da sinterização e controle da microestrutura final [18]. Para a maioria das aplicações dos materiais cerâmicos, esse controle microestrutural significa a conquista de altas densidades, com um homogêneo tamanho e formato dos grãos; desse modo, o entendimento dos mecanismos e controle das variáveis de sinterização torna-se importante para o domínio da sinterização.

Durante a sinterização a força motriz do processo é a redução da energia de superfície,  $G_\gamma$ , de um compacto de partículas [7]. Essa energia total de superfície pode ser expressa como:  $G_\gamma = \gamma A$ , onde  $\gamma$  é a energia específica de superfície e  $A$  é a área de superfície total do compacto. A redução total de energia pode ser expressa [18]:

$$\Delta G_\gamma = A \Delta \gamma + \gamma \Delta A \quad (2.3)$$

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

Um modo simples de entender o processo de sinterização pode ser observado na figura 2.3, em que o contato entre duas partículas esféricas durante a sinterização provoca uma região chamada pescoço. Essas regiões formadas durante a sinterização são de baixa energia favorecendo a redução da área superficial resultando em uma diminuição geral da energia superficial do compacto [19].

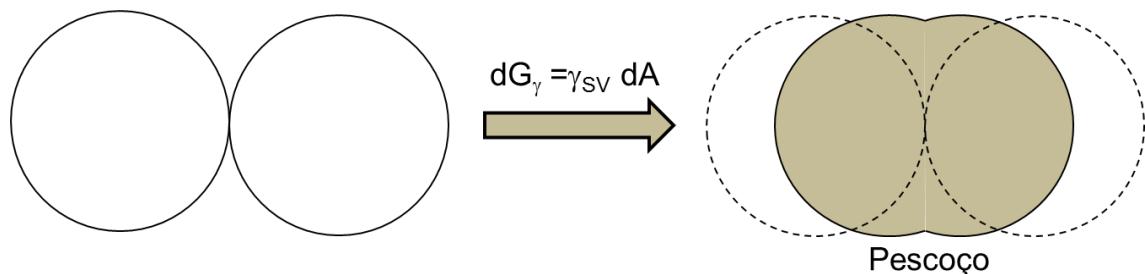


Figura 2.3 – Mudanças entre as partículas antes e depois da sinterização. Formação do pescoço [16].

Basicamente o processo de sinterização pode ser classificado em duas classes: (i) sinterização no estado sólido e (ii) sinterização com presença de fase líquida. A diferença entre essas duas classes é a presença ou ausência de fase líquida, durante o aquecimento do compacto cerâmico [18,19]. Geralmente, para aplicações de alto desempenho onde se envolvem materiais com propriedades específicas, tais como elétricas, magnéticas ou magnetoelétricas, caso dos materiais multifuncionais multiferroicos, a sinterização no estado sólido é observada. Desse modo, detalhes do entendimento do método de sinterização em estado sólido serão abordados a seguir.

A sinterização no estado sólido refere-se ao transporte de matéria devido à diminuição de energia livre do sistema como força motriz. Essa

diminuição de energia pode ocorrer pela redução da energia superficial, da área de superfície com o aumento do tamanho médio das partículas liderando o engrossamento e/ou, à substituição das interfaces sólido/vapor por interfaces sólido/sólido – como a formação do contorno de grão – seguido pelo crescimento dos grãos que lideram a densificação [19]. Desse modo, o transporte de matéria ocorre através de um fluxo de material à região do pescoço resultando na redução da energia superficial das partículas compactas. A taxa e a direção do fluxo de material estão governadas pela força motriz denominada difusão [6].

Os fenômenos de difusão acontecem em alta temperatura, quando os átomos ou íons atingem uma adequada energia cinética que favorece o evento difusional. Essa difusão de átomos resulta em saltos ao longo de diferentes caminhos, onde cada caminho está definido pela presença de diferentes tipos de defeitos na rede atômica que conforma o material [7,17,18]. Tais caminhos dão origem aos diferentes mecanismos difusionais que podem ou não contribuir a densificação e retração do compacto e são mostrados na tabela 2.1 e esquematizados na figura 2.4.

Cada mecanismo pode ser descrito da seguinte maneira:

- **Difusão de volume ( $D_1$ ):** Acontece pelo deslocamento de defeitos pontuais através do volume das partículas; neste caso, uma diferença na concentração de vacâncias ao longo do interior das partículas em contato e do pescoço permite o transporte de material desde o interior da partícula até o pescoço [6,7]. Neste mecanismo a difusão desde o contorno do grão para o pescoço permite que o contorno atue como um local de aniquilação de vacâncias. Uma característica importante que gera este mecanismo é a aproximação do centro das partículas em contato devido que ocorre uma remoção de material desde a área de contato entre as partículas permitindo a retração [18].

Tabela 2.1 – Mecanismos de transporte de material durante a sinterização [18].

Mecanismo		Fonte do material	Destino do material	Parâmetro relacionado
Difusão de volume		Contorno de grão	Pescoço	Difusividade de volume, $D_v$
Difusão de contorno de grão		Contorno de grão	Pescoço	Difusividade de contorno de grão, $D_b$
Fluxo viscoso		Volume do grão	Pescoço	Viscosidade, $\eta$
Difusão superficial		Superfície do grão	Pescoço	Difusividade superficial, $D_s$
Difusão de volume		Superfície do grão	Pescoço	Difusividade de volume, $D_v$
Transporte de fase gasosa	Evaporação / condensação	Superfície do grão	Pescoço	Diferença de pressão de vapor $\Delta P$
	Difusão gasosa			Difusividade gasosa, $D_g$

- **Difusão de contorno de grão ( $D_b$ ):** Em materiais policristalinos, os grãos estão separados por regiões de desordem e descasamento da rede cristalina denominados contorno de grão, e ocorrem de forma similar com a difusão de volume, devido ao caráter defeituoso desta região [6].
- **Fluxo viscoso ( $\eta$ ):** Esse mecanismo de transporte de material é baseado na ideia que um sólido em alta temperatura tem um fluxo similar ao fluxo de um líquido viscoso [20]. Frenkel afirmou que a tensão de superfície pode provocar um escoamento viscoso em materiais cristalinos o que pode explicar a forma de sinterização. A forma em que a sinterização ocorre pode-se dividir em duas etapas: na primeira etapa, partículas pó, as quais serão sinterizadas, são combinadas aumentando a superfície de contato entre as partículas resultando, finalmente, na formação de poros no sistema. Na segunda etapa o processo de ocupação dos poros acontece isso significa que quando os poros, que representam uma enorme

concentração de vacâncias, são diminuídos através da difusão do material [21].

- **Difusão superficial ( $D_s$ ):** A transferência de material acontece desde a superfície da partícula até o pescoço [6,7]. Esse mecanismo se apresenta devido à diferença de curvatura entre as regiões ao redor do pescoço.

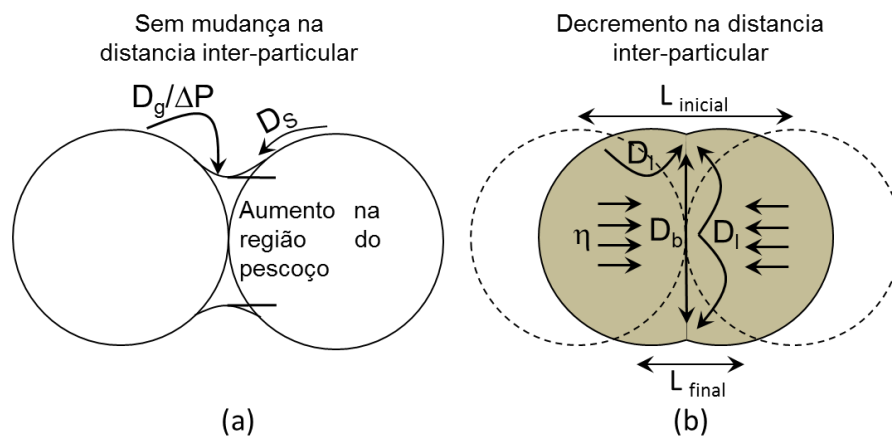


Figura 2.4 – Esquema dos mecanismos difusionais de matéria (a) não densificantes e (b) densificantes durante a sinterização [7,18].

- **Difusão de volume desde a superfície das partículas ( $D_v$ ):** Neste mecanismo a transferência de matéria é realizada por difusão de volume, sem retração entre as partículas, devido que a fonte do material é desde a superfície das partículas [18].
- **Evaporação/condensação ( $\Delta P/D_g$ ):** Neste mecanismo a difusão de material é realizada por evaporação de átomos desde a superfície das partículas e condensados na região do pescoço. Quando a distância entre as regiões de evaporação e condensação é menor que o livre caminho médio dos átomos em estado gasoso o mecanismo de evaporação/condensação 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. Cabe lembrar que o livre caminho médio  $\lambda$  dos átomos em estado gasoso é inversamente proporcional à pressão total do gás do sistema devido que  $\lambda$  se expressa da seguinte forma:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \quad (2.4)$$

Onde  $n$  é o número de átomos por unidade de volume e  $d$  o diâmetro do átomo [18].

Durante a sinterização no estado sólido podem-se envolver vários mecanismos simultaneamente, porém cada um pode ser aprimorado dependendo das condições de sinterização [6]. Assim, 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 estágio mais avançados. Embora todos esses mecanismos antes mencionados contribuam para a diminuição da energia livre do sistema, apenas os mecanismos que são responsáveis pela retração (difusão de volume e de contorno de grão) 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 [7].

Para uma análise teórica 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 as variáveis primárias, como: tamanho de partícula do pó e temperatura de sinterização. Além disso, dividem a sinterização em estágios, onde 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 [6,19], 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 2.5.

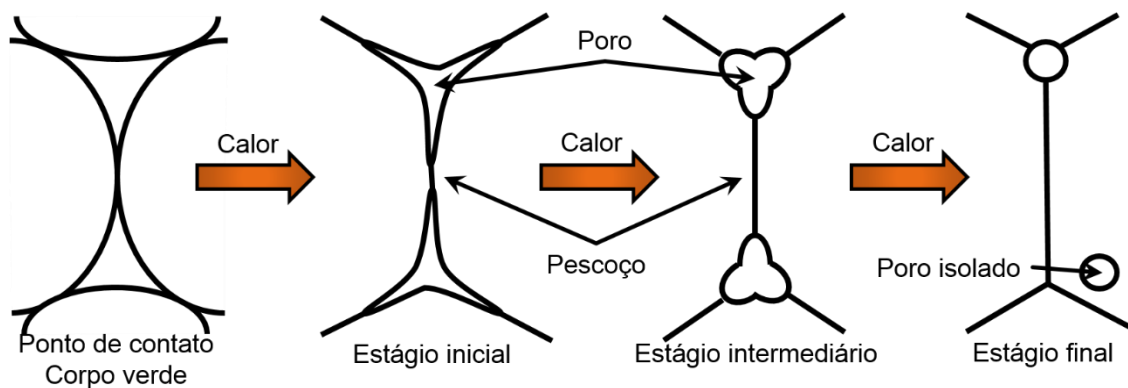


Figura 2.5 – Esquema geométrico dos estágios de sinterização proposto pelo modelo analítico [17].

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 e interfaces do compacto, a qual ocorre por meio dos processos de crescimento 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 [6].

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) [7,18,19].

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. Ele é caracterizado 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 [6].

O estágio final de sinterização começa quando, como consequência da densificação, os poros tornam-se isolados, posicionando-se principalmente no 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 densificar mais rápido. 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 [6,18].

### **2.2.1. Cinética de sinterização**

Recentemente, a cinética de sinterização tem sido estudada usando-se medições realizadas com aquecimento em taxa constante. Comparada com o método sinterização isotérmico convencional, permite obter resultados mais rapidamente com a utilização de apenas uma amostra, além de investigar toda a história da sinterização [22]. O método de sinterização isotérmico convencional necessita de várias amostras para as diversas temperaturas a serem analisadas e de um tempo em cada amostra para aquecer até a temperatura de sinterização isotérmica preestabelecida, determinando-se, assim, a retração do material a partir dos resultados obtidos pelas diversas amostras através da compilação da curva, requerendo assim muito tempo para obter essa informação. Por outro lado, esse método isotérmico permite determinar a energia de ativação para o crescimento de grão.

A partir da combinação dos resultados de diferentes técnicas não isotérmicas, método *Dorn* e a técnica de aquecimento com taxa constante, podem ser investigados tanto o coeficiente de sinterização (tabela 2.1) como a energia de ativação do estágio inicial de sinterização para um material. Alguns trabalhos liderados pelos pesquisadores, Woolfrey e Bannister [22], Bacmann e Cizeron [23] e Young e Cutler [24] demonstraram que pode ser possível utilizar

esses métodos para o cálculo muito aproximado da energia de ativação para o estágio inicial de sinterização,  $Q$ , em materiais cerâmicos. Uma vez que “ $Q$ ” tenha sido calculado, pode-se determinar  $n$  e, conseqüentemente, identificar o mecanismo de sinterização que atua nos estágios de sinterização, conforme a Tabela 2.1 e que será discriminado no tópico seguinte. O trabalho reportado por Bacmann et. al. [23] revela uma comparação entre os métodos: isotérmico e não isotérmico, para o comportamento da sinterização de óxidos cerâmicos mostrando excelentes resultados entre as energias de ativação da sinterização determinadas a partir de experimentos isotérmicos e não isotérmicos.

Tabela 2.2 – Mecanismos de sinterização segundo o modelo proposto por Woolfrey e Bannister [22].

<b>Coeficiente n</b>	<b>Mecanismo de sinterização</b>
0	Fluxo viscoso
1	Difusão de volume
2	Difusão no contorno de grão

Estas técnicas se baseiam no cálculo da taxa de retração instantânea quando um controle de temperatura em taxa constante é aplicado numa amostra; portanto, elas utilizam a dilatométrica como técnica para caracterizar a história da retração de uma amostra enquanto é aquecida em taxa constante até uma determinada temperatura.

### **2.2.2. Método Dorn**

Este método consiste em determinar o efeito instantâneo sobre a taxa de retração quando ocorre uma pequena alteração na temperatura [22]. Ele foi desenvolvido originalmente para o estudo da energia de ativação de deformação em função da temperatura para materiais metálicos [25] e tem sido utilizado no estudo do cálculo dos mecanismos de sinterização em materiais cerâmicos por dilatométrica convencional [22,23]. Para a determinação da energia de ativação de fluência, Dorn deformou uma amostra metálica sob um esforço de tensão constante em uma temperatura  $T_1$ , e rapidamente aumentou

ou diminuiu a temperatura para um novo valor  $T_2$ , quando a amostra continuou deformando-se. Essa diferença de temperatura  $\Delta T$  foi da ordem de 20°C. Então, as taxas de deformação  $\dot{\epsilon}_1$  e  $\dot{\epsilon}_2$  correspondentes às temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ , respectivamente, estão determinadas pelo tempo em que se observa uma mudança na temperatura. Assume-se que estas taxas de deformação  $\dot{\epsilon}$  estão relacionadas à tensão  $\sigma$  aplicada na amostra, um fator que depende do estado estrutural da amostra, da energia de ativação e da temperatura, pela equação 2.5.

$$\dot{\epsilon} = A(s, \sigma) \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.5)$$

Assumindo-se que o estrutura química da amostra não se altera durante a mudança de temperatura, pode-se expressar a energia de ativação da deformação,  $Q$ , assim [22]:

$$Q = \frac{RT_1 T_2}{\Delta T} \ln \frac{\dot{\epsilon}_2}{\dot{\epsilon}_1} \quad (2.6)$$

onde  $R$  é a constante universal dos gases. Essa equação, que representa em forma geral a cinética de retração isotérmica de compactos, pode ser aplicada ao estudo no estágio inicial da sinterização. A taxa de retração isotérmica de uma amostra no estágio inicial de sinterização pode ser expressa pela equação 2.7:

$$V = nk^{1/n} \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{1-1/n} \quad (2.7)$$

onde  $(\Delta L/L_0)$  é a retração relativa da amostra sob condições isotérmicas,  $k$  é uma constante dependente da temperatura, tamanho de partícula de partida e características do material e  $n$  é o parâmetro que depende do mecanismo de transporte de material. Se ocorrer um aumento instantâneo de temperatura e a retração pode ser medida na nova temperatura, a equação 2.7, que descreve a

energia de ativação para o estágio inicial de sinterização, pode ser expressa assim [22,23]:

$$Q \approx \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (2.8)$$

onde,  $V_1$  e  $V_2$  são as taxas de retração instantâneas nas temperaturas  $T_1$  e  $T_2$  respectivamente. Presume-se que, se a taxa de incremento de temperatura é rápida e a faixa de temperatura de temperatura é pequena, a composição, características termodinâmicas e estado estrutural da amostra se mantêm constantes no ponto onde foi efetivo um aumento rápido de temperatura [22,23].

Esse método tem sido utilizado para o cálculo da energia de ativação efetiva de diferentes materiais cerâmicos. No caso, podemos destacar os trabalhos apresentados originalmente para  $\text{ThO}_2$  [22],  $\text{UO}_2$  [23], Alumina pura ou dopada com titânia ou zircônia [26], e óxidos compostos como ferrita de Ni-Zn [27,28].

### 2.2.3. Técnica do aquecimento em taxa constante

A técnica de dilatometria por meio do método não isotérmico por taxa constante de aquecimento (TCA), apesar de apresentar algumas limitações para verificar o efeito da morfologia das partículas, principalmente por não levar em consideração a variação da geometria de pescoço, crescimento de grão e rearranjo estrutural, permite obter resultados rapidamente utilizando-se uma única amostra e apresenta as vantagens da eliminação da correção para o tempo inicial e melhor identificação dos parâmetros de cinética envolvidos nos estágios de sinterização. Essa técnica exige o aquecimento da amostra em uma taxa constante ( $dT/dt=a$ ), e a retração ou taxa de retração é determinada em função da temperatura [22,24]. A equação que descreve a retração e taxa de retração em função da temperatura não envolve hipóteses a respeito da geometria ou mecanismos de sinterização, exceto que um dos mecanismos de controle de taxa domina. A equação que se aplica às condições dessa técnica

é obtida a partir da equação geral para a sinterização isotérmica no estágio inicial [29], assumindo-se que em qualquer combinação de temperatura e retração as taxas de retração isotérmica e não-isotérmica são iguais, dessa forma:

$$\frac{d\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)}{dt} = \frac{K_0 e^{\left(-\frac{Q}{RT}\right)}}{\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^n} \quad (2.9)$$

onde,  $L_0$  é o comprimento inicial da amostra,  $\Delta L$  é a variação de comprimento,  $t$  o tempo,  $T$  a temperatura,  $K_0$  constante de proporcionalidade e  $R$  a constante universal dos gases ideais,  $Q$  a energia de ativação, e  $n$  o parâmetro que determina o mecanismo de sinterização. Se  $Q$  e  $n$ , permanecem constantes, os quais são característicos dos mecanismos de taxa controlada, e no caso de  $n$ , da geometria das partículas, pode-se obter a seguinte expressão:

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{(n+1)} = \left[\frac{(n+1)}{a}\right] \int_0^T K_0 e^{\left(-\frac{Q}{R\theta}\right)} d\theta \quad (2.10)$$

Assim  $Q \gg RT$ , a equação geral que se aplica em condições de taxa constante de aquecimento pode ser aproximada por [24]:

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{n+1} = \frac{K_0 R T^2 (n+1)}{aQ} e^{\left(-\frac{Q}{RT}\right)} \quad (2.11)$$

Gráficos da forma  $\ln(\Delta L/L_0 T)$  ou  $\ln(T d(\Delta L/L_0)/dt)$  vs.  $1/T$  descrevem linhas retas com inclinação de aproximadamente igual a  $-Q/(n+1)R$ , se os mecanismos de controle de taxa são inalterados. Existe geralmente menor dispersão no gráfico de retração, exceto no início da sinterização, desde que a retração possa ser medida com maior precisão do que a taxa de retração. Neste caso, se a retração da amostra é monitorada continuamente usando-se um dilatômetro desde temperaturas bem abaixo daquelas em que começa a sinterização [22].



Desta forma a obtenção dos parâmetros  $Q$  e  $n$ , energia de ativação e o parâmetro que determina o mecanismo de sinterização, respectivamente, pode ser realizada seguindo duas etapas:

- Determinar a energia de ativação,  $Q$ , pelo método Dorn;
- Substituir na equação  $Q/(n+1)$  para determinar  $n$ , que determina o mecanismo de sinterização [22].

## **2.3. SINTERIZAÇÃO POR MICRO-ONDAS**

### **2.3.1. Princípios básicos das micro-ondas**

O ambiente sempre está sob radiação eletromagnética proveniente de diferentes fontes, sejam naturais como o sol ou artificiais como antenas de rádio ou TV. Dentro do espectro eletromagnético, as micro-ondas, que são ondas de radiação não ionizante possuem frequências que vão de 300 MHz a 300 GHz, com períodos de 3 ns ( $3 \times 10^{-9}$ s) até 3 ps ( $3 \times 10^{-12}$ s) e comprimentos onda de 1m a 1mm. Dentro desta faixa de frequências se incluem as bandas de radiofrequência (UHF, SHF, EHF) utilizadas em telecomunicação com frequências para transmissão de TV que vão entre 500-900 MHz e telefonia móvel entre 850-900 MHz e 1800-1900 MHz. A frequência de 2,45 GHz é utilizada para fornos devido ao fato de que a água e os alimentos podem absorvê-la e ser aquecidos [2,30].

Diversas áreas tecnológicas têm sido desenvolvidas baseadas nas micro-ondas como as telecomunicações, indústria alimentícia, indústria aeronáutica, entre outras. Algumas aplicações importantes, como, o RADAR (do inglês: *Radio detection and Ranging*) utilizado para a detecção remota de objetos com aplicabilidade na indústria aeronáutica, telefonia móvel e fornos de micro-ondas são os mais populares.

### **2.3.2. Sinterização por micro-ondas**

No âmbito do processamento de materiais, as micro-ondas só começaram a ser aplicadas por volta de 1950, segundo Clark et. al. [31,32]

quando Spencer e Raytheon descobriram o funcionamento do forno de micro-ondas e na mesma época Levinson [33] utilizou esta radiação eletromagnética para o aquecimento de materiais cerâmicos [32]. Estes trabalhos mostraram que o aquecimento com a energia das micro-ondas era mais rápido, resultando em peças com igual e até melhores características quando comparadas com as peças processadas em fornos convencionais [31]. Vários fatores são até hoje importantes para o crescente interesse na utilização dos fornos de micro-ondas como meio para sinterizar materiais, como:

- i. O potencial para a redução de custos na fabricação devido à economia de energia e curtos tempos de processamento,
- ii. Uniformidade dos produtos e melhora da produtividade,
- iii. Microestruturas e propriedades diferenciadas, [34,35].

O fundamento físico do processo de aquecimento através das micro-ondas é diferente que o convencional. Enquanto os processos convencionais de aquecimento são realizados por mecanismos termodinâmicos, como convecção, irradiação e condução, que são gerados por uma fonte externa de calor, no aquecimento com micro-ondas o calor é gerado dentro do material, pela interação da matéria com a energia do campo eletromagnético [2,36,37,38]. Essa interação ocorre através dos vetores de campo elétrico e magnético que compõem as micro-ondas [39] que geram uma conversão de energia valendo-se da oscilação periódica desses campos causando tensões em átomos, íons e moléculas, originando o aquecimento [32]. Como resultado deste aquecimento interno e volumétrico, os gradientes e fluxo térmico nos materiais processados por micro-ondas são inversos aos que acontecem nos materiais processados de maneira convencional [2].

Uma grande parte dos materiais cerâmicos absorve pouco, ou nada, da energia das micro-ondas em temperatura ambiente, e esta característica está associada à estrutura e propriedades do material. Nesse sentido, materiais isolantes como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{SiO}_2$  e vidros são classificados como transparentes [2]. Por outro lado existem materiais cerâmicos que podem

absorver as micro-ondas mais eficientemente que outros em temperatura ambiente; neste caso, materiais com propriedades magnéticas, como as ferritas, ou semicondutores são exemplos [31]. Ademais, as cerâmicas isolantes quando aquecidas até uma temperatura crítica,  $T_{cri}$ , podem absorver mais eficientemente as micro-ondas, o que pode ser aproveitado para o desenvolvimento de técnicas de aquecimento híbrido utilizando-se materiais absorvedores como meio para aquecer o material até a temperatura crítica onde este pode interagir com as micro-ondas [2].

É visto que o aquecimento através das micro-ondas é um fenômeno de dissipação de energia eletromagnética através dos processos de polarização e condução, preferencialmente. Enquanto a *polarização* envolve deslocamento de curto alcance de cargas através da criação e rotação de dipolos (elétricos, magnéticos, se estão presentes), a *condução* envolve o deslocamento de longo alcance (comparado com a rotação de dipolos) de cargas [31]. Com respeito à polarização, o acoplamento com as micro-ondas gera três mecanismos importantes: (i) cargas espaciais resultantes da condução elétrica localizada; (ii) rotação de dipolos elétricos; e (iii) polarização iônica associada com vibrações de infravermelho distante [39]. Ambos os processos, a polarização e a condução, dão origem às perdas dielétricas que são produzidas pela condução iônica em baixas frequências e rotação de dipolos permanentes em altas frequências [31].

Os vários processos que contribuem para aumentar as perdas dielétricas são difíceis de diferenciar experimentalmente, portanto essas perdas são reportadas como perdas efetivas,  $\epsilon_{eff}$ , [31]. Esse fator é a combinação de todos os mecanismos de polarização presentes durante o acoplamento com as micro-ondas [2]; no caso de materiais magnéticos, a presença de dipolos magnéticos gera um acoplamento com a componente magnética do campo proporcionando um mecanismo adicional de interação com as micro-ondas [31]. Comumente as perdas dielétricas são expressas através da tangente de perdas,  $\tan \delta$ , que indica quanto de energia pode ser transformada em calor [32], e está relacionada com a perda efetiva através da equação 2.12 [2].

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''_{eff}}{\varepsilon'_r} \quad (2.12)$$

Onde  $\varepsilon'_r$  é a constante dielétrica relativa (sendo  $\varepsilon'_r = \varepsilon'/\varepsilon_0$ , com  $\varepsilon'$  como a constante dielétrica e  $\varepsilon_0=8,85 \times 10^{-12}$  F/m como a permissividade do vácuo). A tangente de perdas ( $\tan \delta$ ) é sensivelmente influenciada pela temperatura; dessa maneira, no início aumenta lentamente e se incrementa rapidamente quando é atingida a temperatura crítica,  $T_{crit}$ , permitindo mais rápida e eficiente absorção das micro-ondas promovendo um incremento exponencial da temperatura, fenômeno conhecido como *thermal runaway*. O controle desse fenômeno é de extrema importância durante o processamento de materiais por micro-ondas, pois ele pode causar um indesejável aquecimento indiscriminado com formação de pontos de superaquecimento (*hot spots*) dentro do material provocando possíveis alterações estruturais do material, fusão em regiões específicas, tensões devido aos gradientes de temperatura [37]. A formação de *hot spots* durante o processamento do material por micro-ondas está relacionado com heterogeneidades composicionais e/ou densificação da amostra e a flutuações na intensidade do campo eletromagnético na câmara do forno acarretando heterogeneidades na distribuição durante a interação do campo com o material. Deste modo, a prevenção de *hot spots* depende do controle do aquecimento, especialmente do *thermal runaway* através do chaveamento da potencia da fonte de micro-ondas ou projeto de sistemas de micro-ondas e aplicadores para levar a energia das micro-ondas dentro do material e de maneira controlada [2].

Uma variável importante é a taxa de incremento da temperatura, que expressa quanto da energia absorvida pelo material quando interage com as micro-ondas foi convertida em calor, conforme a equação 2.13 [31].

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{P}{\rho C_p} = \frac{2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon''_{eff} E_{RMS}^2}{\rho C_p} \quad (2.13)$$

Onde,  $P$  é a potência absorvida por unidade de volume que expressa a quantidade de energia e a rapidez com que as micro-ondas podem ser absorvidas, e  $f$  a frequência de operação em Hz. É visto que, para frequências de 2,45GHz, a absorção de micro-ondas por parte dos materiais cerâmicos é ineficiente em temperatura ambiente com perdas efetivas de  $\epsilon_{eff}'' < 10^{-2}$  [31]. No entanto, quando o material alcança a sua temperatura crítica, essas perdas se incrementam tornando-o capaz de interagir com as micro-ondas. Desse modo, o aquecimento híbrido assistido por micro-ondas é uma rota viável para a sinterização de materiais cerâmicos.

### 2.3.3. Sinterização híbrida por micro-ondas

O aquecimento híbrido por micro-ondas é o exemplo mais importante de um aquecimento misto de absorção de calor, que é usado para sinterizar um material que tem pequenas perdas dielétricas a baixa temperatura e elevada perda dielétrica a temperaturas elevadas, como é o caso da maioria das cerâmicas [40]. A sinterização híbrida por micro-ondas baseia seu princípio de operação no aquecimento de uma peça cerâmica através da interação direta com a energia das micro-ondas e a transferência de calor desde um componente denominado *susceptor*, que é simplesmente um objeto feito de um material com altas perdas dielétricas capaz de absorver micro-ondas em baixas temperaturas. Assim as micro-ondas interagem facilmente com o susceptor, aumentando rapidamente sua temperatura e transmitindo calor através de meios convencionais de aquecimento ao corpo cerâmico – por exemplo, de baixa perda dielétrica – desse modo, a temperatura do corpo se incrementa até atingir sua temperatura crítica,  $T_{cri}$ , mudando as propriedades dielétricas do material de modo que possa interagir com as micro-ondas [2]. Dessa forma, uma ação combinada do calor gerado pelo susceptor, quando interage com as micro-ondas, e a ação mesma das micro-ondas no material que está sendo sinterizado são usadas como meio para uma sinterização rápida trabalhando com altas taxas de aquecimento, e uma uniformidade dos gradientes de temperatura durante o processo de sinterização do material [40].

Os mecanismos da sinterização aplicando-se energia de micro-ondas são pouco ou nada entendidos [11], devido ao complexo processo de interação entre as ondas eletromagnéticas e a matéria. É visto que a interação entre as micro-ondas e matéria durante o processo de sinterização se considera como um efeito não térmico, isto é, mesmo que o aquecimento convencional possa ser aplicado da mesma forma volumétrica que o aquecimento por micro-ondas, as diferenças do processo de sinterização não deveriam ser observadas [11].

Dessa forma, o estudo dos mecanismos da sinterização por micro-ondas através de técnicas como a dilatométrica por micro-ondas é uma ferramenta útil no entendimento deste processo. De acordo com a literatura, o uso da sinterização assistida por micro-ondas tem sido utilizado no processamento de cerâmicas como: varistores de ZnO-CuO, ferrita Ni-Zn e porcelanas [41], mulita e óxidos como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  [42], varistores de ZnO [43], compósitos cerâmicos de PZT/CFO e PZT/NFO [44,45], entre outros.

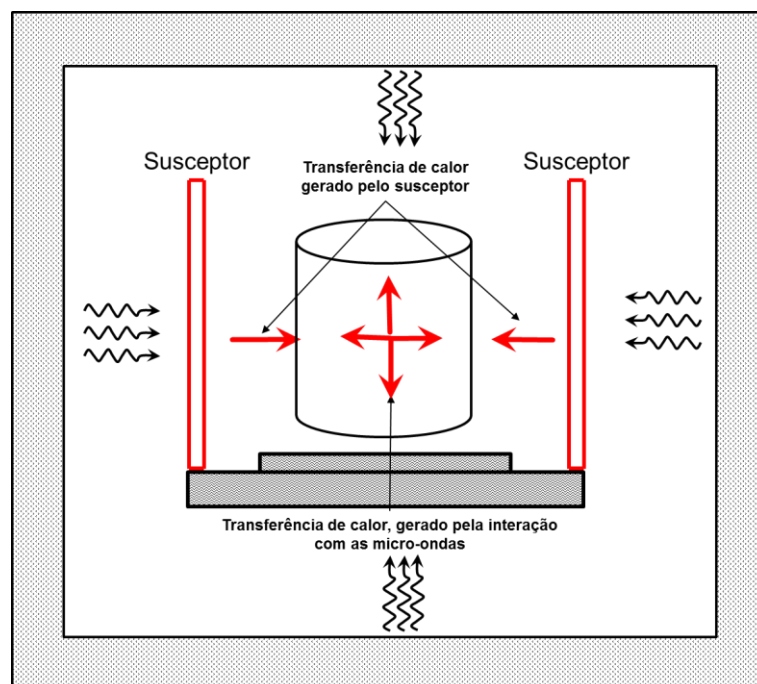


Figura 2.6 – Esquema representativo da sinterização híbrida

Assim, a técnica de sinterização híbrida por micro-ondas tem permitido sinterizar os materiais cerâmicos e a mesma técnica de sinterização foi

utilizada nos ensaios de dilatométrica assistida por micro-ondas, técnica de caracterização que foi desenvolvida nesta tese.

Para o controle e estudo dos parâmetros envolvidos na sinterização por dilatométrica assistida por micro-ondas, fez parte desta tese a síntese de materiais multifuncionais multiferroicos, visando o controle do tamanho (nano) e pureza do material, conforme tópicos que serão discutidos a seguir.

## **2.4. SÍNTESE DE ÓXIDOS CERÂMICOS**

Na atualidade, o desenvolvimento de materiais em escala nanométrica tem sido um esforço coletivo multidisciplinar que envolve áreas das ciências básicas e engenharia. Esse esforço deve prover um entendimento fundamental dos fenômenos e propriedades visando a criação e uso de estruturas, dispositivos e sistemas com novas propriedades e funções.

Na era da nanotecnologia, a importância do tamanho torna-se muito relevante para a pesquisa da ciência. De certo modo, entender os fenômenos no nível atômico é importante tanto para a aplicação tecnológica como para a otimização das propriedades que pode ser refletida no desempenho dos dispositivos. Um exemplo do sinergismo entre ciência e desenvolvimento tecnológico é a indústria dos semicondutores. Regularmente esta indústria tem incorporado uma característica muito importante em seus produtos, que é o tamanho. Portanto, entender como funcionam os fenômenos em escala nanométrica é sempre um desafio para o desenvolvimento de novos produtos com melhores características [3].

Neste âmbito, uma maneira de obter estruturas em escala nanométrica pode ser na manipulação em escala atômica e/ou molecular durante a síntese do material que representa um desafio na ciência dos materiais, a qual pode ser a chave para a obtenção de novos materiais com novas propriedades. Diante disso, as rotas químicas abrem possibilidades de obter pós cerâmicos partindo de soluções aquosas homogêneas e em temperaturas menores, em comparação com as rotas convencionais de síntese [3,46]. O processo sol-gel

é um exemplo. Esse método de síntese possibilita a preparação de óxidos cerâmicos partindo de um precursor molecular seguido de reações de polimerização inorgânica – através deste, o óxido é obtido [4,47]. Tal processo de síntese permite algumas vantagens quando comparado com método convencional de síntese de cerâmicos como:

- A facilidade de obtenção de sistemas multicomponentes,
- Menores temperaturas de obtenção e processamento, e
- Possibilidade de fabricação de fibras, filmes e compósitos [47].

#### 2.4.1. Síntese por sol-gel

O processo sol-gel é uma rota versátil para a fabricação de cerâmicas e vidros que tem sido aplicado com sucesso na fabricação de películas finas através de técnicas como *spin-coating* e *dip-coating*, vidros e cerâmicas densas, fibras, membranas microporosas, e pós nanométricos [47]. Tradicionalmente, o processamento ou síntese por sol-gel refere-se à hidrólise e condensação de precursores metal-orgânicos como alcóxidos metálicos [3,4,47]. Tipicamente, a síntese pelo método sol-gel pode ser caracterizada por uma série de etapas, apresentadas na figura 2.5, que podem ser resumidas assim:

1. Formação de uma solução estável de alcóxidos ou precursores metálicos solubilizados.
2. A gelificação, resultante da formação de uma rede polimérica de óxidos ou álcool, pela reação de policondensação ou poliesterificação que resulta em um aumento na viscosidade da solução.
3. Envelhecimento do gel (sinérese), durante o qual as reações de policondensação continuam até transformar o gel numa massa sólida, acompanhado pela retração do gel e expulsão do solvente pelos poros.
4. Secagem do gel por meio da remoção da água e outros líquidos do gel. Se o solvente do gel é evaporado por ação térmica, o gel obtido é chamado de xerogel. Se o solvente é extraído sob pressões



supercríticas ou em condições próximas das supercríticas, o produto é um aerogel.

5. Desidratação, durante a qual as ligações superficiais dos grupos M-OH são removidos. Através disso, se estabiliza o gel contra a reidratação. Isso é normalmente alcançado por calcinação do monólito em temperaturas acima de 800 °C.
6. Densificação e decomposição do gel em alta temperatura ( $T > 800$  °C). Este passo é normalmente executado para a preparação de cerâmicas densas ou vidros [3].

Enquanto as etapas mencionadas anteriormente são comuns partindo de alcóxidos metálicos, a natureza de cada uma das reações envolvidas na hidrólise e na condensação discorda consideravelmente entre os vários tipos de precursores [47]. Portanto vários parâmetros induzidos pelas características atômicas dos metais de transição podem trazer mudanças significativas na cinética das reações durante a síntese [4]. De fato, alguns fatores distinguem os alcóxidos de metais de transição como reagentes de partida para a síntese de cerâmicas:

- A baixa eletronegatividade dos metais de transição aumenta o comportamento eletrofílico gerando instabilidade durante as reações de hidrólise, condensação e outras reações nucleofílicas,
- Os diferentes estados de oxidação dos metais de transição podem trazer diferentes coordenações estáveis durante a hidrólise, causando diferentes mecanismos de condensação, e
- A grande reatividade dos alcóxidos de metais de transição requer um processamento com estrito controle de mistura e condições de hidrólise para a produção de géis homogêneos e sem precipitados. No caso de alcóxidos de metais de transição bivalentes (Cu, Fe, Ni, Co, Mn), a complexidade molecular depende da natureza do átomo metálico. Assim, um incremento no tamanho atômico do metal provoca um aumento na complexidade molecular, resultando uma tendência de polimerização destes alcóxidos tornando-os insolúveis [47].

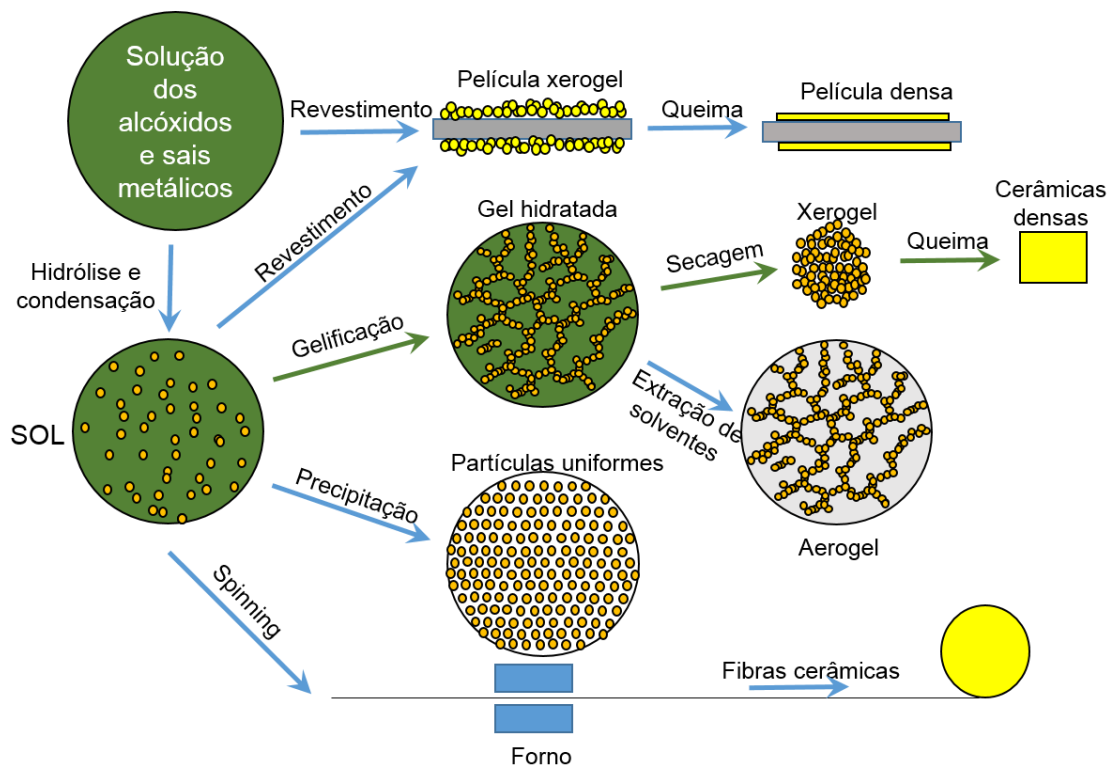


Figura 2.7 – Processo sol-gel de cerâmicas [47].

Desse modo, o uso de alcóxidos de metais de transição bivalentes representa uma rota complexa e inviável durante a formação de soluções homogêneas. Por outro lado, a mistura entre diferentes tipos de reagentes como alcóxidos e sais metálicos é empregada na síntese de sistemas cerâmicos multicomponentes, tendo como principal característica a formação de um sol homogêneo sob a utilização de solventes [46].

Tendo em conta esses aspectos, abre-se a possibilidade de utilizar agentes quelantes durante síntese do material, pois sabe-se que tais compostos ajudam nas reações de poliesterificação do sol levando, através de evaporação da fase aquosa, à formação de um gel e, por decomposição térmica, à formação dos óxidos. Portanto a importância do uso desses agentes quelantes radica na complexação dos cátions metálicos, influenciada pela presença de sítios ativos como grupos hidroxilas ou carboxílicos ionizados presentes no composto. Esses agentes quelantes podem ser usados para construir resinas de troca iônica (do inglês: *Ion Exchange*) [48] onde os cátions

metálicos contidos numa solução aquosa dos sais podem ser absorvidos. Se o tempo que transcorre é suficiente durante o processo de difusão, um equilíbrio pode ser atingido, e os cátions podem assim ligar-se na resina. Quando a parte aquosa da resina de troca-iônica é evaporada, a mobilidade catiônica deve-se tornar muito baixa e então, por autoignição, se espera como resultado uma mistura íntima dos óxidos [48]. Na literatura, diferentes compostos orgânicos tem sido utilizados como agentes quelantes, entre eles se encontram polivinil-alcool (PVA), ácido cítrico [49], ácido glicólico, ácido acrílico, trietenotetramina (TETA), ácido nitriloacético e etileno glicol [50] e ácido poliacrílico [48].

Na revisão da literatura para a realização desta tese, foi observada a existência de vários óxidos cerâmicos sintetizados partindo de sais solubilizados e misturados com agentes quelantes, visando sempre a obtenção de nanopartículas. Particularmente, se encontrou a síntese de compostos de interesse para o desenvolvimento deste trabalho como ferritas e titanato de bário.

Chen et. al. [51] sintetizaram nanopós de ferrita de níquel pelo método sol-gel utilizando ácido poliacrílico (PAA) como agente quelante, mudando a razão molar agente quelante/cátions metálicos entre 0,5 e 2,0, observando-se um aumento na dispersão e cristalinidade das partículas. O tamanho de partícula obtido foi entre 5 e 30 nm, levando-se em conta que esse tamanho diminuiu com o incremento da razão molar PAA e cátions metálicos.

Sanpo et. al. [49] sintetizam nanopós de ferrita de cobalto utilizando o método sol-gel com polivinil álcool (PVA) e ácido cítrico como agentes quelantes, partindo de nitratos metálicos como reagentes. Foi possível observar a produção de pós com tamanhos de partícula entre 65–48 nm. Além disso, este estudo apresenta como fato importante uma comparação de agentes quelantes e seu efeito na síntese da ferrita de cobalto, dessa forma o PVA que é um agente quelante hidroxílico apresenta uma menor complexação dos íons metálicos em solução durante a síntese quando comparado com a

utilização de ácido cítrico, que é um agente quelante carboxílico, que produz pós de ferrita de cobalto com alta pureza e sem traços de fases secundárias.

Lee et. al. [52] sintetizaram pós de ferrita de cobalto utilizando 2-metoxietanol, obtendo aglomerados de partículas com tamanhos entre 6-20 nm. A distribuição não uniforme de tamanhos de partícula apresentou simultaneamente respostas ferrimagnéticas e paramagnéticas para as amostras calcinadas a 350°C. Assim a magnetização de saturação aumentou com o aumento da temperatura de calcinação, embora a coercividade teve um drástico decréscimo quando a temperatura de calcinação foi superior a 350°C. De outra forma, os pós de ferrita calcinados a 200°C apresentam tamanhos de partícula inferiores ao tamanho crítico para manter as propriedades magnéticas que possível identificar através de espectroscopia Mössbauer, apresentando comportamento paramagnético.

A síntese de nanopós de ferrita de níquel-cobalto ( $\text{Co}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , com  $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$  e  $1$ ), reportada por Hankare et. al. [53], foi realizada pelo método sol-gel utilizando nitratos metálicos como reagentes de partida misturando-os com ácido cítrico como agente quelante. Os pós obtidos revelaram a formação de aglomerados por partículas com tamanhos entre 20-25 nm. Além disso, observou-se um aumento nos tamanhos dos aglomerados quando a quantidade de níquel foi aumentada.

Hasim et. al. [54] sintetizaram ferritas níquel-cobalto através do método sol-gel, misturando nitratos metálicos com ácido cítrico como agente quelante e controle do pH com amônia, obtendo aglomerados de partículas com formato esférico. Além disso, observaram uma redução da porosidade dos aglomerados com a diminuição do conteúdo de níquel dentro da estrutura da ferrita.

Micheli [55], em seu trabalho, reporta a síntese de titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) e titanato de chumbo ( $\text{PbTiO}_3$ ) através do método sol-gel utilizando ácido poliacrílico como agente quelante. Para o titanato de bário, este precisou de temperaturas de até 800°C para a cristalização da fase formando carbonato

de bário ( $\text{BaCO}_3$ ) durante a decomposição do gel polimérico; além disso, os compactos sinterizados a partir do pó sintetizado apresentaram um descenso na densidade após  $1280^\circ\text{C}$ , indicando um crescimento descontrolado dos grãos devido a fenômenos de sinterização em fase líquida, característicos da alta reatividade dos pós sintetizados através desse método. No caso do titanato de chumbo, este foi cristalizado imediatamente depois da decomposição térmica do gel a  $400^\circ\text{C}$ , sem presença de formação de fases secundárias, como carbonato de chumbo ( $\text{PbCO}_3$ ).

Por outro lado, a síntese de óxidos cerâmicos através do método sol-gel usando-se agentes quelantes tem sido produzida com propriedades iguais e até superiores às comercialmente disponíveis; como exemplo, óxido de ítrio e zircônia parcialmente estabilizada (2,5%mol de ítria) foram sintetizados por Micheli [55]. A ítria se sintetizou partindo de cloreto de ítrio misturada com uma solução de ácido poliacrílico e sais de amônia, produzindo grandes aglomerados de partículas com excelente sinterabilidade quando comparada com pós comerciais, onde, a  $1600^\circ\text{C}$  foram alcançados 95% da densidade teórica sendo que nessa temperatura para a ítria comercial só 75% da densidade foram atingidas. Além disso, a retração dos compactos para a óxido de ítrio sintetizado foi de 27%. Já o do óxido de zircônio sintetizou-se partindo de uma solução de acetato de zircônio e ácido poliacrílico, produzindo pós nanométricos compostos de aglomerados moles, os quais foram mecanicamente frágeis e, durante a compactação foram triturados facilmente, com densidade a verde de 46% e conseguindo 96% da densidade após queima a  $1320^\circ\text{C}$  por 5 horas. Outros sistemas cerâmicos como  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [56] e  $\text{LiCoO}_2$  [57] têm sido sintetizados através do método sol-gel utilizando-se ácido poliacrílico como agente quelante, obtendo-se a cristalização das fases em temperaturas menores quando comparadas com as temperaturas de obtenção através do método de mistura de óxidos; além disso, foi possível conseguir pós com tamanho de partícula de 30 nm. Igualmente, o composto  $\text{LaCoO}_3$  [58] foi sintetizado através desse método utilizando-se ácido esteárico como agente quelante, obtendo-se aglomerados de partículas com formatos esféricos e com tamanhos entre 20-30 nm.

Outros sistemas cerâmicos como  $\text{BaCe}_{0,54}\text{Zr}_{0,36}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2,95}$  (BCZY) foi sintetizado utilizando método sol-gel com quatro diferentes agentes quelantes por Abdullah et. al. [50]. Como agentes quelantes foram utilizados ácido glicólico, ácido acrílico, trietilenotetramina (TETA), ácido nitriloacético e etileno glicol, obtendo como resultado uma diferença na decomposição térmica dos géis obtidos e do comportamento térmico do pó sintetizado dependendo do agente quelante utilizado durante a síntese do material.

É possível observar que a síntese através do método sol-gel, utilizando como reagentes de partida sais inorgânicos solúveis em meio aquoso, tem-se tornado uma via muito rápida e prática para a obtenção de óxidos cerâmicos de tamanho nanométrico de variadas composições e que pode ser aplicada na obtenção e compósitos cerâmicos, como reporta Shen et. al. [59], que sintetizaram fibras de um compósito  $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (com  $x=0,2; 0,3; 0,4$  e  $0,5$ ) através do método sol-gel utilizando o ácido cítrico como agente quelante.

O trabalho que foi desenvolvido e que será apresentado e discutido nesta tese utilizou a síntese *in situ* pelo método sol-gel de um compósito cerâmico multiferroico formado por duas fases cristalinas  $\text{BaTiO}_3$  e  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; através de uma única solução homogênea dos sais metálicos inorgânicos, é possível obter as duas fases cristalinas após calcinação do gel precursor. Essa síntese *in situ*, utilizando o método sol-gel, oferece uma saída na síntese de compósitos cerâmicos com composições multifásicas, pois ele mistura as vantagens das rotas químicas com a possibilidade de obter duas ou mais fases cristalinas de diferente natureza, simultaneamente.

Particularmente, durante a busca na literatura, poucos trabalhos foram encontrados descrevendo a síntese desse tipo de materiais por sol-gel *in situ*. Entre eles, podem-se destacar os trabalhos de pesquisa desenvolvidos por Leonel [60] e Zheng [61], nos quais usam o método sol-gel *in situ* para a síntese do sistema magnetoelétrico titanato de bário/ferrita de cobalto. Especialmente, o trabalho desenvolvido por Zheng [61] que descreve a síntese

dos pós mediante o uso do método sol-gel, usando ácido cítrico e ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) como agentes quelantes, e o controle do pH com a adição hidróxido de amônio, concluindo que o pH é importante no controle do tamanho final das partículas.

Assim, fica clara a importância desse método de síntese de compósitos cerâmicos *in situ*, que será objeto de estudo.

Primeiramente, é sabido que novas propriedades físicas podem ser geradas a partir do arranjo de duas fases monofásicas envolvidas num único sistema. Essas propriedades físicas do material, que é formado por dois ou mais componentes monofásicos, são determinadas pelas propriedades dos constituintes além das interações entre eles. Neste caso, o produto das interações entre os constituintes pode dar origem aos denominados compósitos magnetoelétricos [62,63,64]. Esses compósitos podem gerar a possibilidade de encontrar respostas elétricas e magnéticas simultaneamente, somente pelo chaveamento do sinal de entrada, isto é, o acoplamento dos fenômenos elétricos e magnéticos pela interação elástica entre as fases constituintes. Em outras palavras, a resposta magnetoelétrica pode ser gerada pela presença conveniente de um componente magnetoestritivo e um piezoelétrico, que, quando um campo magnético é aplicado ao compósito, induzirá uma deformação no constituinte magnetoestritivo a qual será transmitida ao constituinte piezoelétrico que induzirá uma polarização elétrica. Assim, o efeito magnetoelétrico é o produto do efeito magnetoestritivo induzido mecanicamente na fase ferromagnética e do efeito piezoelétrico induzido mecanicamente na fase ferroelétrica, e pode ser escrito desta forma [62,63]. No caso de estudo, a fase piezoelétrica é o titanato de bário, e a fase magnética é a ferrita de níquel-cobalto.

Na literatura nenhum trabalho foi encontrado que usasse o método químico por sol-gel *in situ* para a síntese de compósitos particulados magnetoelétricos, particularmente trabalhos que envolvessem as fases de interesse para o desenvolvimento deste projeto. Apenas um pode ser

destacado, o trabalho de Corral-Flores et. al. [65]. Nesse trabalho, foi sintetizado um compósito magnetoelétrico de titanato de bário e ferrita de cobalto por meio do método sol-gel e coprecipitação, diferente da síntese por sol-gel *in situ* proposta neste projeto de tese. Na tentativa de melhorar a conectividade entre as fases envolvidas, a fase ferrita de cobalto, que foi sintetizada pelo método de precipitação de óxidos, e depois de obtida, a fase cristalina foi adicionada no gel de titânio e bário, que resultou em núcleos de ferrita rodeados de partículas de titanato de bário, formando uma estrutura do tipo *core shell*.

De forma geral:

- O dilatômetro pode ser utilizado como ferramenta para estudos cinéticos de sinterização e, especialmente, durante a sinterização vs micro-ondas de materiais multiferroicos, sendo combinado com a sinterização híbrida por micro-ondas utilizando materiais absorvedores como susceptores para o aquecimento das amostras.
- Esta ferramenta ainda não tem disponibilidade comercial; o que se espera é que este equipamento ajude no entendimento geral dos mecanismos que acontecem durante a sinterização por micro-ondas de materiais cerâmicos.
- A dilatometria pode ser utilizada junto com as técnicas de aquecimento em taxa constante para estudos cinéticos de sinterização, que são inéditos em compósitos multiferroicos quando sinterizados por micro-ondas.
- A utilização de agentes quelantes permite o uso de sais metálicos como reagentes de partida para a síntese de materiais cerâmicos.
- O desenvolvimento da síntese *in situ* pelo método sol-gel de compósitos particulados multiferroicos é inédito na literatura. Obtêm-se duas fases cristalinas de diferente natureza em só passo, mantendo-se os benefícios da síntese por métodos



químicos como alta pureza, controle estequiométrico, obtenção de nanopós com morfologia regular e estreito tamanho de partícula.



### 3. DESENVOLVIMENTO DE UM DILATÔMETRO POR MICRO-ONDAS

A ferramenta essencial para os estudos cinéticos de sinterização através de técnicas com taxa constante de aquecimento é a dilatometria. Até o momento, não existem dilatômetros aquecidos por micro-ondas disponíveis no mercado, os existentes nas Universidades foram desenvolvidos por pesquisadores ou por encomenda às empresas, com custo elevadíssimo. O desenvolvimento deste equipamento no laboratório de Desenvolvimento e Processamento de Materiais por Micro-ondas, único no Brasil, permitirá um melhor entendimento dos mecanismos de sinterização em condições não convencionais de sinterização, a qual, neste caso será por micro-ondas. Neste capítulo será descrito, detalhadamente, como foi realizado o desenvolvimento, a aquisição de dados e a metodologia de medição experimental por dilatometria com aquecimento por micro-ondas.

#### 3.1. DILATÔMETRO POR MICRO-ONDAS

O desenvolvimento do dilatômetro por micro-ondas foi baseado no funcionamento de um dilatômetro convencional, incluindo como principal variação a adaptação de um forno de micro-ondas como fonte de calor. Para o desenvolvimento do equipamento, foram utilizados os equipamentos listados na tabela 3.1, adquiridos através do Projeto Temático “Materiais Multifuncionais Multiferroicos: Síntese, Propriedades, Fenomenologia e Aplicações” aprovado pela FAPESP com processo 2008/04025-0.

Tabela 3.1 – Equipamentos para o desenvolvimento do dilatômetro por micro-ondas.

Equipamento	Descrição	
	Marca	Modelo
Dilatômetro horizontal	<i>Linseis,</i>	<i>Horizontal dilatometer platinum series L75HX1000/1400/1600</i>
Forno micro-ondas	<i>Linn</i>	<i>High Therm MKH-4.8</i>

Ambos os equipamentos, acima discriminados, foram devidamente estudados e ajustes entre ambos foram necessários para a garantia de precisão das medidas. O forno de micro-ondas *High Therm MKH-4.8* tem como característica fundamental, possuir 6 magnetrons, cada um com potência de 800 W, que podem ser ligados e desligados através de chaves localizadas no painel frontal do controlador, dessa maneira, a potência do forno pode ser variável dependendo do número de magnetrons ligados enquanto o forno está em funcionamento; nesse caso a máxima potência do forno é 4,8 KW. O controlador do forno regula e controla a temperatura da câmara interna em função da potência nominal aplicada para manter a temperatura de aquecimento segundo o “set point” que o controlador calcula após programação. Portanto, a potência de funcionamento do forno dependerá diretamente do comportamento do material com as micro-ondas. Por outro lado, o dilatômetro *Linseis modelo Horizontal dilatometer platinum series L75HX1000/1400/1600*, apresenta como características principais uma resolução de  $\pm 0,125$  nm com uma precisão de  $\pm 1\%$  da escala completa e uma repetibilidade de  $\pm 150$  nm, o que garante medidas dilatométricas com bom controle da retração das amostras. O dilatômetro convencional (NETZSCH, DIL402C) que será utilizado como comparação neste trabalho apresenta a mesma resolução de 0,125 nm na medida da retração da amostra.

Por outro lado, o forno de micro-ondas, o ajuste das medidas da temperatura por pirometria foi um passo essencial, garantindo menor incerteza nos valores de temperatura registrados. Essa forma como a temperatura foi medida durante o aquecimento do forno apresentou enorme vantagem, se comparada com o uso de termopares. Esse método garantiu uma medição da temperatura real da amostra sem interferências nas medidas provocadas pela interação de corpos externos dentro da cavidade do forno de micro-ondas, como seria o termopar. De acordo com a literatura, problemas desse tipo foram descritos por Pert et. al. [66], em que associaram efeitos secundários gerados pela presença de termopares perto da amostra, gerando diferenças na distribuição térmica, na absorção de potência do forno ou notáveis diferenças na microestrutura do material sinterizado. Ditos efeitos podem-se amplificar

dependendo do tamanho do sensor do termopar, permissividade da amostra, taxa de aquecimento, atmosfera, potência e frequência do campo aplicado. Dessa forma, já ficou claro que a medição da temperatura com o auxílio de sensores termopares dentro da cavidade do forno pode influenciar no aquecimento da amostra provocando um diferencial não adequado na sinterização do material, que pode ser evitado utilizando sistemas de medidas sem contato como os sensores IR ou pirômetros óticos.

### **3.1.1. Etapas de desenvolvimento do dilatômetro por micro-ondas**

O desenvolvimento do sistema de dilatométrica por micro-ondas, mostrado na figura 3.1, foi realizado mediante a execução das seguintes etapas.

1. Projeto e construção do suporte para o dilatômetro;
2. Automação do controlador SE-402 do forno Linn MKH-4.8 por meio da porta RS-422, e programação do controle através de um SCADA ECS2000 para a operação e aquisição dos dados do forno;
3. Projeto e fabricação do susceptor, e;
4. Finalmente, o desenvolvimento da metodologia de medida de amostras com o dilatômetro.

#### **Etapa 1. Projeto e construção da mesa-suporte**

Inicialmente, foi necessário projetar uma mesa-suporte que serviria como base ao dilatômetro. Este suporte teve duas funções:

- Base para fixar o dilatômetro, e
- Base móvel para a introdução do dilatômetro no forno micro-ondas.

Ela pode ser observada na figura 3.2, e consta de uma base para fixar o dilatômetro, um elevador mecânico para ajustar a altura do dilatômetro, uma gaveta e rodízios.



Figura 3.1 – Dilatômetro acoplado ao forno micro-ondas

Com o dilatômetro fixo na base superior, o elevador mecânico é acionado para regular, de maneira proporcional, a altura do dilatômetro com respeito à base (chão), que deve coincidir com a altura da entrada projetada na porta do forno. Na base do suporte, foi projetada uma gaveta para o posicionamento do controlador do dilatômetro procurando estabilidade do suporte. Para a movimentação do dilatômetro, quatro rodízios fixos foram adaptados nas arestas inferiores do suporte, possibilitando o deslocamento integral do suporte, facilitando deste modo a inserção deste no forno micro-ondas com um simples empurro.

## **Etapa 2: Desenvolvimento do controle do forno**

Nesta etapa, o controlador SE-402 do forno Linn *High Therm MKH-4.8* foi automatizado aproveitando a porta de comunicação RS-422, presente no painel frontal do forno como se observa na figura 3.3.



Figura 3.2 – Elementos que conformam o suporte do dilatômetro. (1) dilatômetro; (2) elevador mecânico; (3) gaveta do controlador e (4) rodas.



Figura 3.3 – Painel frontal do controlador do forno Linn MKH-4,8 com saída porta RS422.

A porta RS-422 é um protocolo serial de comunicação que oferece a possibilidade de leitura/escritura (RX/TX) das variáveis e processos executados

através do controlador SE-402. A comunicação através desta porta serial foi realizada como se apresenta na figura 3.4.

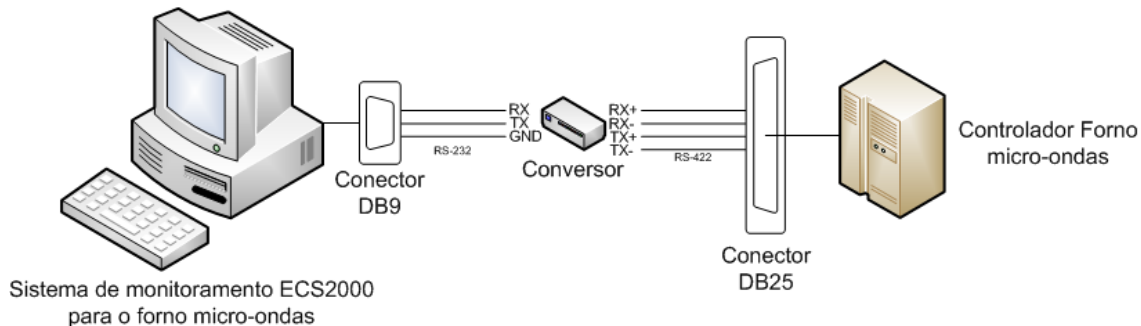


Figura 3.4 – Diagrama de transmissão de dados e controle do forno através do protocolo de comunicação RS422/232.

Com um conversor apropriado RS422/232, a comunicação entre controlador e computador foi estabelecida pela porta serial RS232. Essa interface de comunicação permitiu a aquisição dos dados e o controle operacional pleno do forno através de uma interface gráfica, por meio do software ECS2000.

A interface gráfica foi desenvolvida no software ECS2000, fornecido pelo fabricante, onde se programou uma plataforma de monitoramento e controle do forno com a finalidade de obter a inserção virtual dos processos térmicos do forno, assim como das suas variáveis durante os testes. Esse software classificado como um SCADA ou sistema de supervisão e aquisição de dados (do inglês: *supervisory control and data acquisition*), permitiu, sem conhecimento de nenhuma linguagem de programação específica, desenvolver um projeto específico de automação. Essa fase do projeto permitiu maior desempenho do forno de micro-ondas durante o aquecimento obtendo-se informações precisas das variáveis e permitindo determinar níveis ótimos de trabalho para o posterior desenvolvimento da metodologia de medição com o dilatômetro.



### **Etapa 3. Fabricação de susceptores**

Nessa etapa, foram fabricados susceptores baseados em trabalhos anteriores desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento e Processamento por Micro-ondas de Materiais (LADPROMM) [67]. Os susceptores são ferramentas imprescindíveis para o processamento por micro-ondas, descrito no item **2.3.2.1** desta tese. Diferentes geometrias e tamanhos desses susceptores foram testados visando o controle uniforme de aquecimento do micro-ondas na amostra, chegando à formatação mostrada na figura 3.5. Essa formatação apresentou o melhor desempenho durante o aquecimento com micro-ondas utilizando o forno Linn.



Figura 3.5 – Susceptor desenvolvido com geometria especial para o aquecimento do dilatômetro.

### **Etapa 4. Desenvolvimento da metodologia de medição com o dilatômetro**

Para essa última etapa do projeto, foi desenvolvida a metodologia de medição com o dilatômetro inserido dentro do forno; no caso, a figura 3.6 apresenta a disposição do dilatômetro e susceptor dentro da cavidade do forno (figura 3.6a), o porta-amostra e como é inserido dentro do dilatômetro (figura 3.6b e 3.6c).

Um porta-amostra e bases de alumina foram projetados visando diminuir o risco de que amostras danifiquem o dilatômetro (figura 3.6b), e foram adaptados conforme apresentado na figura 3.6c.

Uma manta térmica foi disposta ao redor do susceptor dentro da câmara de aquecimento com o objetivo de isolar o sistema frente a perdas de temperatura e como proteção do revestimento refratário do forno (figura 3.7). Finalmente, o acondicionamento do dilatômetro dentro da cavidade do forno de micro-ondas está apresentado na figura 3.7. Com essa metodologia de medição, curvas de correção em diferentes taxas de aquecimento foram realizadas com uma amostra-padrão de alumina com 99,9% de pureza fornecida pelo fabricante do dilatômetro, tal como é recomendada por ele [68].

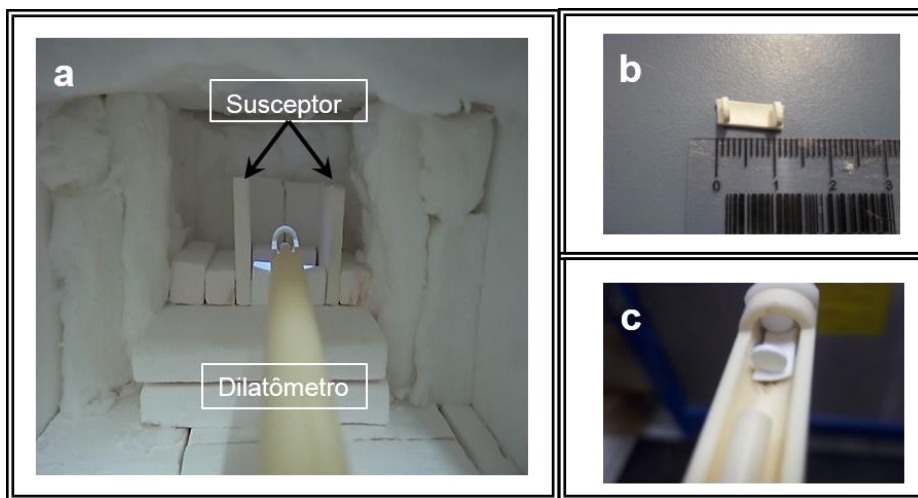


Figura 3.6 – Acondicionamento da medição da amostra no dilatômetro: (a) distribuição dos elementos dentro da cavidade do forno; (b) porta-amostra de alumina e (c) disposição do porta-amostra com o dilatômetro.



Figura 3.7 – Disposição final do dilatômetro dentro da câmara do forno de micro-ondas.

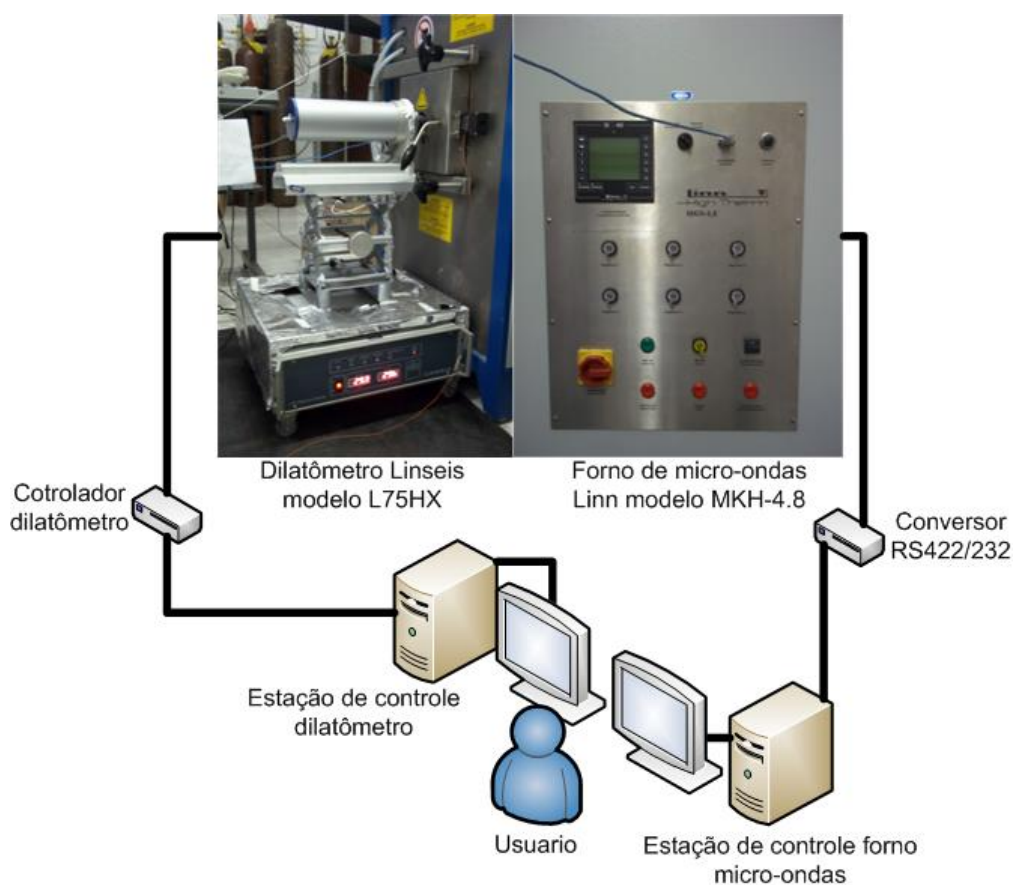


Figura 3.8 – Sistema integrado do dilatômetro por micro-ondas.

Finalmente, na figura 3.8, se apresentam o sistema integrado do dilatômetro e o forno de micro-ondas operado desde duas estações de controle: uma estação para o dilatômetro operado com o software LINSEIS WIN-TA AND WIN-DIL fornecido pelo fabricante e outra estação para o forno operado a partir de um sistema SCADA desenvolvido sobre o ESC2000.

Para a validação da metodologia da dilatometria desenvolvida neste trabalho, testes preliminares realizados com amostras de composição teste ( $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) sintetizadas durante o desenvolvimento deste trabalho mostraram as seguintes características: a curva de retração realizada no dilatômetro por micro-ondas tem uma similaridade quando comparada com a curva obtida no dilatômetro convencional com a mesma taxa de aquecimento e faixa de temperatura analisada. Nesse caso, as curvas preta e azul

representam os resultados de retração por micro-ondas e convencional, respectivamente.

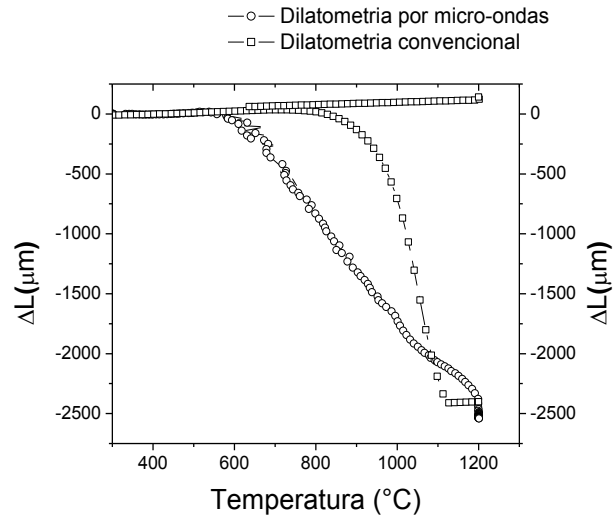


Figura 3.9 – Comparação das curvas dilatométricas de uma amostra-teste ( $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ).

Para validar esses resultados, uma comparação dos programas de aquecimento do forno de micro-ondas controlado através do SCADA e do dilatômetro convencional (DIL402 NETZSCH) foi realizada durante os testes, e os resultados apresentados na figura 3.10.

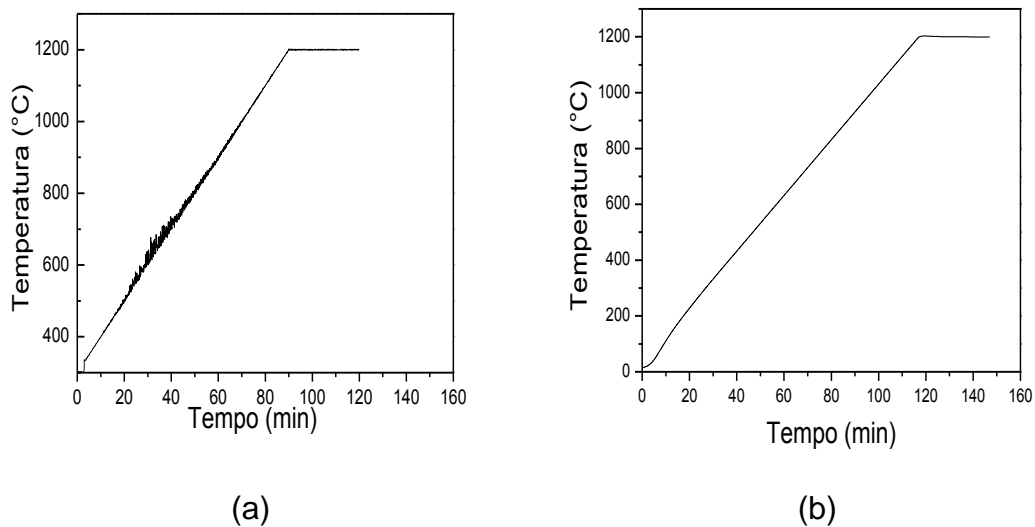


Figura 3.10 – Perfil de aquecimento em taxa constante dos dilatômetros (a) por micro-ondas e (b) convencional, para a amostra teste.

Nessa figura, observam-se os resultados obtidos do programa de aquecimento com taxa de 10°C/min em ambos os casos, evidenciando um controle do aquecimento por parte do forno de micro-ondas obedecendo os parâmetros programados, similarmente ao forno convencional. Cada sistema apresentou um desvio de acordo com a taxa programada com erros relativos de 0,6% e 0,34% por micro-ondas e convencional, respectivamente. Em ambos os casos, o desvio foi inferior a 1%. Os dados calculados das regressões lineares para dilatométrica por micro-ondas e convencional estão apresentados na tabela 3.2.

Outra característica que foi possível observar nos perfis de temperatura do aquecimento da amostra, teste, foi a presença de mudanças abruptas de temperatura durante o aquecimento por micro-ondas da amostra teste como se pode observar na figura 3.10a. Possivelmente foi devido à presença de uma fase absorvedora de micro-ondas, como a ferrita, forçando assim, um controle mais severo por parte do controlador de potencia do forno de micro-ondas.

Tabela 3.2 Comparação dos programas de aquecimento nos dilatômetros por micro-ondas e convencional.

Sistema	Temperatura	
	Taxa (°C/min)	Coefficiente de correlação linear ( $r^2$ )
<b>Micro-ondas</b>	9,936±0,001	0,998
<b>Convencional</b>	10,034±0,001	0,999

Esses resultados culminaram na eficácia e no controle de medidas de dilatométrica por micro-ondas. O dilatômetro, assim, foi desenvolvido com sucesso.



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente, para estabelecer os parâmetros da síntese do compósito, um estudo foi realizado sobre a influência do pH de síntese e do agente quelante na obtenção simultânea das duas fases cristalinas de interesse. Neste estudo preliminar, foi avaliado o pH da solução como parâmetro essencial na cristalização das fases em questão e nas características físicas dos pós cerâmicos, como o tamanho de partícula nanométrico. Além disso, três diferentes agentes quelantes foram testados para avaliar a influência de cada um deles na obtenção das fases cristalinas de interesse.

Tabela 4.1 – Agentes quelantes utilizados para o estudo dos parâmetros de síntese.

Nome	Fórmula química	Marca	Pureza (%)
Etileno glicol	OHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	Sigma Aldrich	99,8
Ácido cítrico monoidratado	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> H <sub>2</sub> O	Merck	99,5
Ácido poliacrílico	(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> COOH) <sub>n</sub>	Aldrich Chemistry	--

### 4.1. MATERIAIS

Para o desenvolvimento deste trabalho, paralelamente foi realizado um estudo do desenvolvimento de uma nova metodologia da síntese de compósitos cerâmicos multifuncionais multiferroicos sem presença de chumbo BaTiO<sub>3</sub>/Co<sub>x</sub>Ni<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com (x= 0,0, 0,25, 0,5, 0,75 e 1,0) nas proporções de 80/20, 70/30 e 50/50 através do método sol-gel *in situ*, conforme será descrito neste capítulo. As proporções anteriores foram escolhidas visando obter informação sobre os efeitos das variações entre a fase matriz, BaTiO<sub>3</sub> e a fase particulada, Co<sub>x</sub>Ni<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, durante a sinterização, assim como o efeito que pode ocasionar a relação entre Ni-Co na fase ferrita.

Para a síntese do material de interesse, neste caso o compósito constituído de titanato de bário/ferrita de níquel–cobalto, escolheram-se os reagentes de partida apresentados na tabela 4.2:

Tabela 4.2 – Reagentes utilizados na síntese do compósito BaTiO<sub>3</sub>/Co<sub>x</sub>Ni<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pelo método sol-gel *in situ*.

Nome	Fórmula química	Marca	Pureza (%)
Tetraetilo ortotitanato (TEOT)	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>4</sub> Ti	Merck	95
Acetato de bário	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Ba	Sigma Aldrich	99
Nitrato de ferro (III) nona-hidratado	Fe <sub>3</sub> (NO) <sub>3</sub> 9H <sub>2</sub> O	Merck	99
Acetato de níquel (II) tetra-hidratado	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Ni 4H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	99
Acetato de cobalto (II) tetra-hidratado	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Co 4H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	99
Ácido poliacrílico (PAA M <sub>w</sub> =1800)	(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> COOH) <sub>n</sub>	Aldrich Chemistry	--
2-metoxietanol anidro	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	Sigma Aldrich	99,8

## 4.2. MÉTODOS

### 4.2.1. Síntese do compósito pelo método sol-gel *in situ*.

A metodologia desenvolvida para a síntese do material através do método sol-gel *in situ* está apresentada no fluxograma da figura 3.1. Os reagentes utilizados como fonte dos cátions metálicos de interesse foram C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Ti, (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Ba, Fe<sub>3</sub>(NO)<sub>3</sub> 9H<sub>2</sub>O, (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Ni 4H<sub>2</sub>O e (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Co 4H<sub>2</sub>O e como agente quelantes (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>COOH)<sub>n</sub>. Além disso o CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH foi utilizado como complexante para o reagente de titânio.

As diferentes combinações molares utilizadas para os cálculos estequiométricos estão apresentadas na figura 4.2, totalizando um número de 15 amostras, conforme apresentado na tabela 4.3.



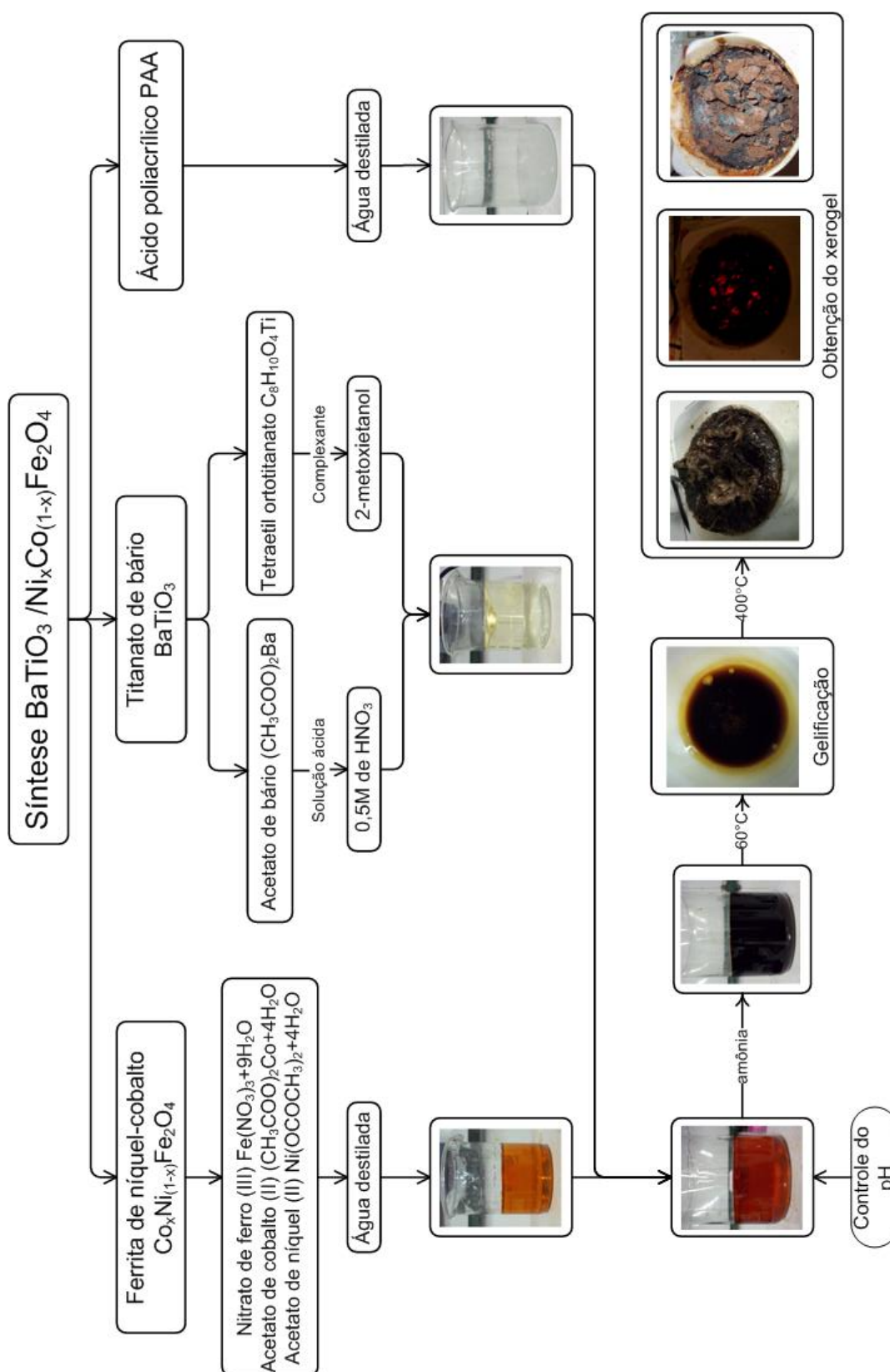


Figura 4.1 – Fluxograma de síntese do sistema titanato de bário/ferrita de níquel-cobalto.

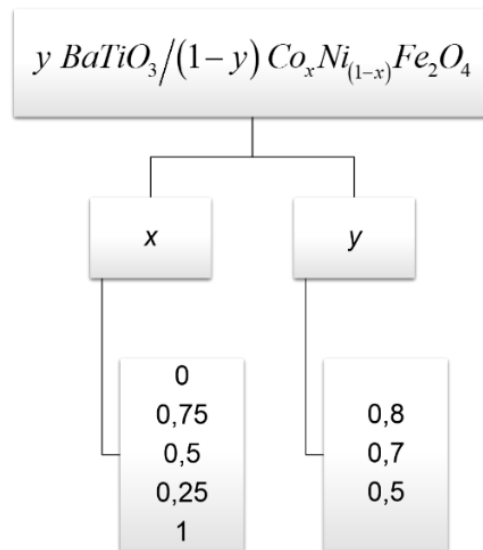


Figura 4.2 – Relação molar entre as duas fases e entre os cátions níquel-cobalto da fase ferrita.

Tabela 4.3 – Amostras sintetizadas durante o trabalho pelo método sol-gel in situ.

<b>Sistema cerâmico</b>
0,8BaTiO <sub>3</sub> /0,2CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
0,8BaTiO <sub>3</sub> /0,2Co <sub>0,75</sub> Ni <sub>0,25</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
0,8BaTiO <sub>3</sub> /0,2Co <sub>0,5</sub> Ni <sub>0,5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
0,8BaTiO <sub>3</sub> /0,2Co <sub>0,25</sub> Ni <sub>0,75</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
0,8BaTiO <sub>3</sub> /0,2NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
0,7BaTiO <sub>3</sub> /0,3CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
0,7BaTiO <sub>3</sub> /0,3Co <sub>0,75</sub> Ni <sub>0,25</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
0,7BaTiO <sub>3</sub> /0,3Co <sub>0,5</sub> Ni <sub>0,5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
0,7BaTiO <sub>3</sub> /0,3Co <sub>0,25</sub> Ni <sub>0,75</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
0,7BaTiO <sub>3</sub> /0,3NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
0,5BaTiO <sub>3</sub> /0,5CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
0,5BaTiO <sub>3</sub> /0,5Co <sub>0,75</sub> Ni <sub>0,25</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
0,5BaTiO <sub>3</sub> /0,5Co <sub>0,5</sub> Ni <sub>0,5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
0,5BaTiO <sub>3</sub> /0,5Co <sub>0,25</sub> Ni <sub>0,75</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
0,5BaTiO <sub>3</sub> /0,5NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

Uma proporção arbitrária de 0,5 entre os cátions metálicos e o agente quelantes foi escolhida, de acordo com a equação 4.1:

$$\frac{\text{mol de PAA}}{\text{mol de cátions metálico}} = 0,5 \quad (4.1)$$

Essa proporção foi escolhida visando utilizar menor quantidade de ácido poliacrílico para a obtenção das fases cristalinas desejadas, tendo em conta que menor quantidade desse agente quelante pode acarretar uma alta aglomeração das partículas, como foi estudado e reportado por Chen et. al.[51].

Fixadas as relações molares entre os diferentes cátions metálicos e agente quelante foram calculadas e pesadas as quantidades de reagentes e misturadas na ordem como segue. Inicialmente, os reagentes de ferro, cobalto e níquel foram dissolvidos em água destilada e misturados conjuntamente em contínua agitação magnética, formando uma solução translúcida e sem precipitados, garantindo uma mistura homogênea dos sais.

Por outro lado, tendo em conta que alcóxidos metálicos de titânio (tetraetilo ortotitanato ou TEOT) apresentam uma alta velocidade de hidrolização [47], esta teve que ser bem controlada para evitar possíveis precipitações sólidas durante a mistura na solução aquosa. Desse modo, 2-metoxietanol foi suficiente para atuar como complexante do reagente de titânio. No caso do sal de bário, este foi dissolvido em 50 mL de uma solução 0,5 M de ácido nítrico aquecida sobre uma placa a 40°C por aproximadamente 15 minutos em constante agitação. A essa solução aquecida foi adicionado o reagente de titânio complexado, formando uma solução transparente de cor amarelada e sem precipitados, indicando o controle de uma mistura homogênea, como apresentada na figura 4.1.

Em seguida, as duas soluções obtidas anteriormente – uma contendo os cátions em solução de ferro, cobalto e níquel e outra os cátions de bário e titânio – foram misturadas lentamente e em contínua agitação e controle adequado para se obter uma única solução contendo todos cátions metálicos totalmente dissolvidos. Essa nova solução permaneceu translúcida e sem precipitados, com cores que dependeram da relação estequiométrica entre o cobalto e o níquel, que variou desde vermelho quando só tem cobalto até verde quando só tem níquel.

O agente quelante foi dissolvido completamente em 100 mL de água destilada em contínua agitação e, imediatamente depois, a solução formada pelos cátions metálicos foi adicionada lentamente, obtendo-se um sol translúcido de cor avermelhado e sem precipitados, indicando uma mistura completamente homogênea de todos os componentes.

Essa solução foi agitada de forma contínua e medido seu pH com um pH-metro (Corning, modelo *pH meter 430*). O pH das soluções foi ácido e menor que 1 ( $\text{pH} < 1,0$ ) para todas as diferentes composições sintetizadas. O controle do pH foi realizado adicionando-se hidróxido de amônio, gotejando 0,05 mL a cada 15 segundos, aproximadamente, até incrementar o valor do pH. O pH foi incrementado até um valor aproximado de 9,5 (básico), e com os dados foram elaboradas as curvas de titulação das soluções correspondentes a cada uma das composições. O sol obtido após o incremento do pH teve aparência viscosa e translúcida; além disso, sua cor marrom-escura, sem presença de precipitados, indicou uma homogeneidade total das espécies em solução. O aumento do pH do sol promove a deprotonação dos sítios ativos, nesse caso grupos carboxilas, onde os cátions metálicos em solução podem-se ligar favorecendo a formação de ligações cruzadas no agente quelante, em que um aumento da viscosidade do sol é uma característica da formação de complexos orgânicos.

Por fim, esta solução final, obtida após o incremento do pH, foi aquecida sobre uma placa, a 60 °C, em agitação constante, até evaporar por completo a fase aquosa, obtendo-se como produto um gel. Esse gel precursor foi de aparência viscosa de cor marrom e translúcido. Posteriormente, foi calcinado sobre a placa numa temperatura de 400 °C, observando-se uma reação pirolítica como reportada na literatura [48]. Essa reação exotérmica aconteceu de forma lenta em presença de brasas, que conseguiram atingir temperaturas de até 600°C monitoradas com ajuda de um sistema ótico de medição de temperatura Raytek, de acordo com a montagem apresentada na 4.3.



Figura 4.3 – Medição da temperatura durante as reações pirolíticas de decomposição do gel precursor. (1) pirômetro (2) amostra.

Este sistema de monitoramento de temperatura utiliza um pirômetro ótico Raytek modelo RAYMM2M2VF1V ligado ao computador, onde se pode monitorar a temperatura por meio do software Data Temp Multidrop®. O pó precursor obtido depois da pirólise do gel foi calcinado em forno convencional EDG 3P-S a 800°C com uma taxa de 5°C/min durante 60 minutos.

Finalmente, os pós cerâmicos obtidos foram caracterizados por diferentes técnicas, que serão descritas a seguir:

#### **4.2.2. Processamento e caracterização das amostras de $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$**

O processamento e a caracterização dos pós sintetizados foram realizados segundo o apresentado no fluxograma da figura 4.4.

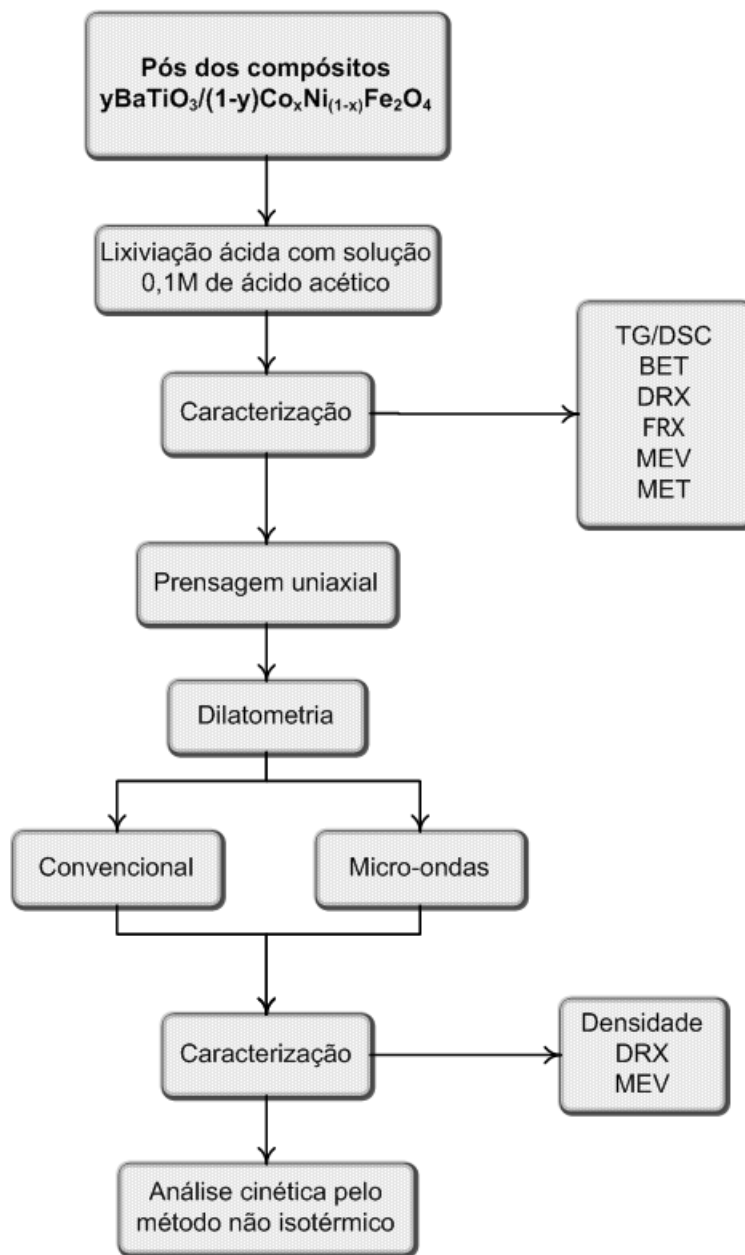


Figura 4.4 – Fluxograma do processamento e sinterização das amostras sintetizadas.

Os pós obtidos mediante a metodologia de síntese anteriormente descrita foram caracterizados pelas seguintes técnicas.

#### 4.2.2.1. Termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura (TG/DSC)

O xerogel obtido após a degradação térmica do gel precursor foi desaglomerado em almofariz de ágata e passado por malha 325 (abertura de 45  $\mu\text{m}$ ) para garantir uma homogeneidade na dispersão do pó.

Essas amostras foram caracterizadas por técnicas térmicas como termogravimetria (TG) para o estudo da evolução nas mudanças de massa em função da temperatura e, simultaneamente, por calorimetria diferencial de varredura (DSC) para observar as possíveis variações termodinâmicas que podem ser associadas à formação de fases cristalinas durante o aquecimento da amostra, desse modo, programar uma temperatura de calcinação para as amostras e garantir a cristalização das fases desejadas. As amostras foram submetidas sob uma taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até 1000  $^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.2.2.2. Análise de área superficial

Após os tratamentos térmicos das amostras, foram realizadas medições de área superficial através de adsorção de nitrogênio baseando-se na teoria de B.E.T. (Bruanuer, Emmett e Teller). Para tal medição, foi utilizado o equipamento ASAP 2020 da Micromeritics, disponível para uso no laboratório de síntese e processamento cerâmico (LASP).

Essa técnica foi utilizada para observar as mudanças de área superficial específica, inicialmente por efeito do pH durante a síntese dos pós e, depois, pela calcinação do xerogel a 800 $^{\circ}\text{C}$ . Com essa informação, foi possível relacionar a área superficial específica medida com o tamanho das partículas através da equação:

$$D_{BET} = \frac{6}{D_T \times S_{BET}} \quad (4.2)$$

Onde  $D_{BET}$  é o diâmetro equivalente das partículas;  $D_T$  a densidade teórica ( $\text{g}/\text{m}^3$ ); e  $S_{BET}$  a área superficial específica medida ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

#### 4.2.2.3. Difração de raios X

Os pós cerâmicos obtidos após calcinação a 800 °C foram caracterizados por difração de raios X para determinar as fases cristalinas presentes, tamanho de cristalito e parâmetros de rede. Essa caracterização foi realizada num difratômetro Rigaku Rotaflex RU200B, nas condições: varredura do tipo contínua, filtro de Ni, radiação  $\text{CuK}\alpha = 1,54051\text{\AA}$ , com  $2\theta$  entre  $10^\circ$  e  $90^\circ$ , a  $5^\circ/\text{min}$ , à temperatura ambiente. (Laboratório de Difração de Raios-X, IFSC/USP, sob coordenação da Profa. Dra. Yvonne P. Mascarenhas.) e Siemens (modelo D5005  $\text{Cu K}\alpha$ ) do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa, UFSCar.

A verificação qualitativa das respectivas simetrias cristalinas dos pós cerâmicos foi realizada a partir da indexação dos perfis de difração de raios X, utilizando-se fichas padrões da base de dados, JCPDS-ICDD. Essa técnica permitiu avaliar a integridade das fases constituintes após a síntese dos pós, por meio de mudanças nos perfis de difração para diferentes condições de síntese.

#### 4.2.2.4. Microscopia eletrônica de varredura e transmissão

Por último, a caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura e transmissão (MEV e MET) foi realizada para observar e medir distribuição, tamanho e morfologia das partículas.

As amostras foram dispersas em acetona com auxílio de um ultrassom de banho marca Branson modelo 1210, depositadas sobre um porta-mostra metálico e recobertas com uma camada de ouro para ser observada no microscópio eletrônico de varredura Philips XL30 FEG. Por outro lado, logo após a dispersão em acetona elas foram depositadas sobre uma grade de cobre para serem observado no microscópio eletrônico de transmissão.



#### **4.2.2.5. Lixiviação ácida dos pós**

Em alguns pós, houve presença de carbonatos após a calcinação a 800 °C/60min; assim, para eliminá-los, os pós foram lavados numa solução de 0,1M de ácido acético. Essa lixiviação ácida foi realizada com sucesso, seguindo a mesma metodologia da literatura [65].

Os pós colocados num erlenmeyer com 100 mL da solução ácida foram misturados utilizando-se um misturador ultraturrax IKA T25 a 10200 rpm por 15 minutos para garantir o efeito da lavagem sobre o pó. Essa mistura foi mantida em repouso por, no mínimo, 12 horas e depois lavada com água destilada. A lavagem para retirar a solução ácida foi realizada numa centrifuga Hermle, a 5000 rpm, por um tempo de 10 minutos, repetindo-se a lavagem com água destilada por 5 vezes e deixando o pó numa estufa a 80 °C até a secagem.

#### **4.2.2.6. Fluorescência de raios X**

Considerando-se que as composições estequiométricas deveriam se manter, uma caracterização química foi realizada nos pós após a lavagem ácida. A fluorescência de raios X foi realizada num espectrômetro de fluorescência de raios X SHIMADZU SERIES EDX.

Com os resultados desta caracterização dos pós, foi possível a quantificação, de forma muito precisa da composição química de cada amostra para poder compará-la com os valores calculados teoricamente.

#### **4.2.2.7. Compactação dos pós**

Um estudo preliminar da compactação foi realizado para conhecer o efeito da pressão sobre a densidade a verde do compacto. A pressão foi variada, desde 250 kgf (83,52 MPa) até 600 kgf (200,46 MPa), em intervalos de 50Kg-F (16,7 MPa) e se observou que a melhor pressão de compactação para essas condições e geometria de formatação foi 550 kgf (183,75 MPa).

Desse modo, todas as amostras foram compactadas em forma de barra com dimensões aproximadas de 10x3x2 mm para serem estudadas por dilatometria por micro-ondas e convencionalmente.

### 4.2.3. Sinterização por dilatometria

Cada uma das amostras compactas das diferentes composições do compósito  $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  foi analisada por ensaios de dilatometria, tanto no convencional como no micro-ondas, com a variação de duas taxas de aquecimento, a 10 e 20 °C/min.

O estudo da sinterização por dilatometria possibilitou obter informações dos parâmetros e mecanismos de sinterização do material envolvidos, além de um maior entendimento da sinterização desses materiais. A dilatometria convencional das amostras foi realizada no dilatômetro NETZSCH modelo DIL402E. O estudo através da dilatometria por micro-ondas foi realizado no dilatômetro desenvolvido durante este projeto de doutorado, descrito anteriormente e o seu estudo descrito detalhadamente no capítulo 5 desta tese.

### 4.2.4. Caracterização dos compósitos $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizados por micro-ondas e convencional

#### 4.2.4.1. Densidade

A densidade teórica do compósito foi determinada através da regra das misturas assim:

$$\rho_{COMP} = \left( mol \times \rho_{\text{BaTiO}_3} \right) + \left( mol \times \rho_{\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4} \right) \quad (4.3)$$

Onde  $\rho_{COMP}$  foi a densidade do compósito,  $\rho_{\text{BaTiO}_3}$  a densidade do titanato de bário e  $\rho_{\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4}$  a densidade da ferrita Ni-Co. Dessa forma, foi necessário saber previamente os valores das densidades dos compostos puros; portanto, foi indispensável sintetizar as fases puras sob os mesmos parâmetros de síntese anteriormente relatados para os compósitos.

O titanato de bário foi sintetizado por sol-gel, e da mesma forma calcinado a 800 °C, por uma hora, em taxa de 5 °C/min e, posteriormente, lavado com uma solução 0,1M de ácido acético. Da comparação do padrão de difração no Crystallographica Search-Match®, se conseguiu observar que a fase cristalina obtida foi cúbica (JCPDS 75-212) e, a partir da lei de Bragg, foi calculado o volume da célula unitária, tendo como resultado  $64,82 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$  e a densidade calculada a partir da equação (4.4):

$$\rho_{\text{BaTiO}_3} = \frac{233,23 \text{ g/mol}}{N_A \times 64,82 \times 10^{-24} \text{ cm}^3} \quad (4.4)$$

Com  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ átomos/mol}$ . A densidade teórica do titanato de bário calculada a partir do padrão de difração de raios X foi

$$\rho_{\text{BaTiO}_3} = 5,977 \text{ g/cm}^3 \quad (4.5)$$

Igualmente para o caso das diferentes composições das ferritas Ni-Co, a densidade teórica foi calculada através da informação do padrão de difração raios X de cada composto puro. A síntese foi realizada sob as mesmas condições e parâmetros descritos anteriormente para os compósitos. As ferritas foram sintetizadas por sol-gel, e o pó obtido calcinado a 800 °C por uma hora, com taxa de 5 °C/min. Para esse caso, sabe-se que a estrutura cristalina da ferrita é cúbica e que a densidade é dada por [69]:

$$\rho_{\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4} = \frac{8M}{N_A V} \quad (4.6)$$

onde,  $M$  é a massa molecular de cada composição da ferrita,  $N_A$  é o número de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23} \text{ átomos/mol}$ ) e  $V$  é o volume da célula unitária ( $V = a^3$ , com  $a$  como o parâmetro de rede). Na tabela 4.4 estão apresentados os parâmetros de rede, volume da célula unitária e densidade calculada a partir do padrão de raios X para cada uma das composições da ferrita níquel-cobalto.

Tabela 4.4 Parâmetros calculados a partir do padrão de difração de  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Composto	Parâmetro de rede (Å)	Volume da célula ( $\text{cm}^3$ )	Densidade $\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ )
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	8,389	$5,904 \times 10^{-22}$	5,372
$\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,373	$5,87 \times 10^{-22}$	5,365
$\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,348	$5,817 \times 10^{-22}$	5,353
$\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,341	$5,804 \times 10^{-22}$	5,307
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	8,337	$5,794 \times 10^{-22}$	5,278

Finalmente, a densidade teórica calculada para cada um dos compósitos, a partir da equação 4.3 da regra das misturas, está apresentada nas tabelas 4.4, 4.5 e 4.6.

Tabela 4.5 Densidade teórica do compósito  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calculada a partir da regra das misturas e das densidades dos compostos puros.

Compósito	Densidade teórica ( $\text{g/cm}^3$ )
$\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	5,856
$\text{BaTiO}_3/\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	5,854
$\text{BaTiO}_3/\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	5,852
$\text{BaTiO}_3/\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	5,843
$\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$	5,837

Tabela 4.6 Densidade teórica do compósito  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calculada a partir da regra das misturas e das densidades dos compostos puros.

Compósito	Densidade teórica ( $\text{g/cm}^3$ )
$\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	5,796
$\text{BaTiO}_3/\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	5,793
$\text{BaTiO}_3/\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	5,79
$\text{BaTiO}_3/\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	5,776
$\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$	5,767

Tabela 4.7 Densidade teórica do compósito  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calculada a partir da regra das misturas e das densidades dos compostos puros.

Compósito	Densidade teórica (g/cm <sup>3</sup> )
$\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	5,675
$\text{BaTiO}_3/\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	5,671
$\text{BaTiO}_3/\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	5,665
$\text{BaTiO}_3/\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	5,642
$\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$	5,627

### Densidade a verde dos compactos

A densidade a verde dos compactos foi determinada por meio de medições de densidade geométrica. Assim as dimensões das amostras foram inicialmente estabelecidas e sua massa medida para dessa forma calcular a densidade utilizando a equação:

$$\rho_v = \frac{\text{massa da amostra}}{\text{volume geométrico}} \quad (4.7)$$

### Densidade aparente

As medidas de densidade aparente foram realizadas com base na norma ABNT NBR ISO 5017:2015, que especifica a determinação do volume aparente, densidade aparente, porosidade aparente de materiais densos conformados. A medida foi realizada utilizando-se uma balança de precisão *Denver Instrument*, com um sistema adaptável de medição de massa imersa. A densidade foi calculada a partir da seguinte equação

$$\rho_a = \frac{m_s}{m_u - m_i} \rho_{H_2O,T} \quad (4.8)$$

Com  $m_s$  sendo a massa seca da amostra em gramas,  $m_u$  a massa úmida da amostra em gramas,  $m_i$  a massa imersa da amostra em gramas e  $\rho_{H_2O,T}$  a densidade da água na temperatura em que foi realizada a medida (g/cm<sup>3</sup>) [70].

A medida da massa úmida foi realizada segundo a norma acima mencionada, em que a amostra seca permanece 24 horas imersa em água destilada e depois fervida durante 3 horas. Após esse processo, é pesada.

#### **4.2.4.2. Difração de raios X**

Para cada amostra sinterizada nos dilatômetros convencional e por micro-ondas, foram tirados os padrões de difração, com o objetivo de saber a composição cristalina após os tratamentos térmicos. A caracterização estrutural foi realizada num difratômetro Rigaku Rotaflex RU200B do Laboratório de Difração de Raios-X, IFSC/USP, sob coordenação da Profa. Dra. Yvonne P. Mascarenhas. e Siemens D5005 do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa, UFSCar.

#### **4.2.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

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

Para a análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV), as superfícies polidas foram recobertas por uma fina camada de ouro e observadas em microscópio eletrônico de varredura de alta resolução, marca Philips FEG XL30 (Laboratório de Caracterização Estrutural, (LCE) do DEMa, UFSCar.

As imagens no modo de elétrons retroespalhados (BSE), que permite identificar regiões cuja composição química é diferente, possibilitaram a análise da distribuição de uma das fases dentro da outra.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A apresentação e discussões dos resultados obtidos neste trabalho serão divididos em duas etapas. Na primeira, são apresentados os resultados do estudo dos parâmetros de síntese pelo método sol-gel *in situ* dos compósitos  $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , assim como a sua caracterização térmica, área superficial, estrutural e microestrutural dos pós obtidos.

Na segunda etapa, é apresentado o estudo dos parâmetros cinéticos de sinterização através dos resultados de dilatometria por micro-ondas, e os mesmos confrontados com os parâmetros cinéticos da sinterização convencional dos mesmos materiais nas mesmas condições de taxa de aquecimento e de temperatura. Nessa etapa, visou-se determinar e comparar os parâmetros cinéticos envolvidos durante uma sinterização sob efeito de micro-ondas e a outra sob efeito convencional de transmissão de calor à amostra, obtidos a partir de cálculos de modelos de técnicas não isotérmicas, dos pós sintetizados tais como: determinação da temperatura de início de retração, a máxima taxa de retração linear, a energia de ativação de densificação para o estágio inicial de sinterização e o coeficiente de sinterização. Além disso, serão apresentadas as caracterizações estruturais e microestruturais das amostras sinterizadas por ambas dilatometrias, por micro-ondas e convencional.

## 5.1. ESTUDO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE POR SOL-GEL *IN SITU* DO COMPÓSITO BaTiO<sub>3</sub>/Co<sub>x</sub>Ni<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

### 5.1.1. Estudo do efeito do agente quelante

Para o controle de obtenção de duas fases cristalinas simultaneamente (BaTiO<sub>3</sub> e Co<sub>x</sub>Ni<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) a partir da síntese por sol-gel *in situ*, foram encontrados vários desafios durante a parte experimental nesta etapa: um deles foi o efeito do agente quelante que decidimos utilizar. Assim, foi necessário um estudo de parâmetros experimentais, que poderiam influenciar na obtenção das fases cristalinas e nas características como tamanho e morfologia das partículas. Para tanto, foram inicialmente estabelecidas as condições e a metodologia de síntese, que culminou com a que está apresentada no capítulo anterior. Sob essas condições e com o intuito de avaliar o efeito do agente quelante na obtenção das fases cristalinas e a influência desses efeitos nas características físicas dos pós sintetizados, foram obtidos os seguintes resultados.

Para este estudo, foram sintetizadas quatro amostras variando o agente quelante da síntese, o ácido cítrico, etileno glicol, ácido poliacrílico e outra sem a presença do agente quelante para uma composição intermediária 0,5BaTiO<sub>3</sub>/0,5Co<sub>0,75</sub>Ni<sub>0,25</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, conforme apresentado na tabela 5.1. A primeira condição avaliada foi o efeito do agente quelante utilizado para a formação do gel precursor. Nesta análise, o pH da solução foi mantido constante ao  $pH_0$  inicial, da solução dos reagentes que, para todas as amostras, foi ácido e menor de que 1 ( $pH_0 < 1,0$ ).

Tabela 5.1 – Características gerais das amostras C1, C2, C3 e C4.

Amostra	Agente quelante	Fórmula química	Composição
C1	Ácido cítrico (AC)	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> H <sub>2</sub> O	0,5BaTiO <sub>3</sub> /0,5Co <sub>0,75</sub> Ni <sub>0,25</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
C2	Etileno glicol (EG)	OHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	
C3	Ácido poliacrílico (PAA)	(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> COOH) <sub>n</sub>	
C4	Sem agente quelante	---	



### 5.1.1.1. Caracterização térmica: termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura (TG/DSC)

O gel obtido após a secagem foi aquecido sobre uma placa e decomposto por ação de reações exotérmicas e, finalmente, obtido um xerogel. Esse xerogel precursor foi caracterizado por termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) para a determinação das etapas de decomposição e formação das fases com cada tipo de agente quelante e sem. A tabela 5.2 apresenta os resultados das temperaturas das principais reações de decomposição analisadas nas curvas TG/DSC apresentadas na figura 5.1.

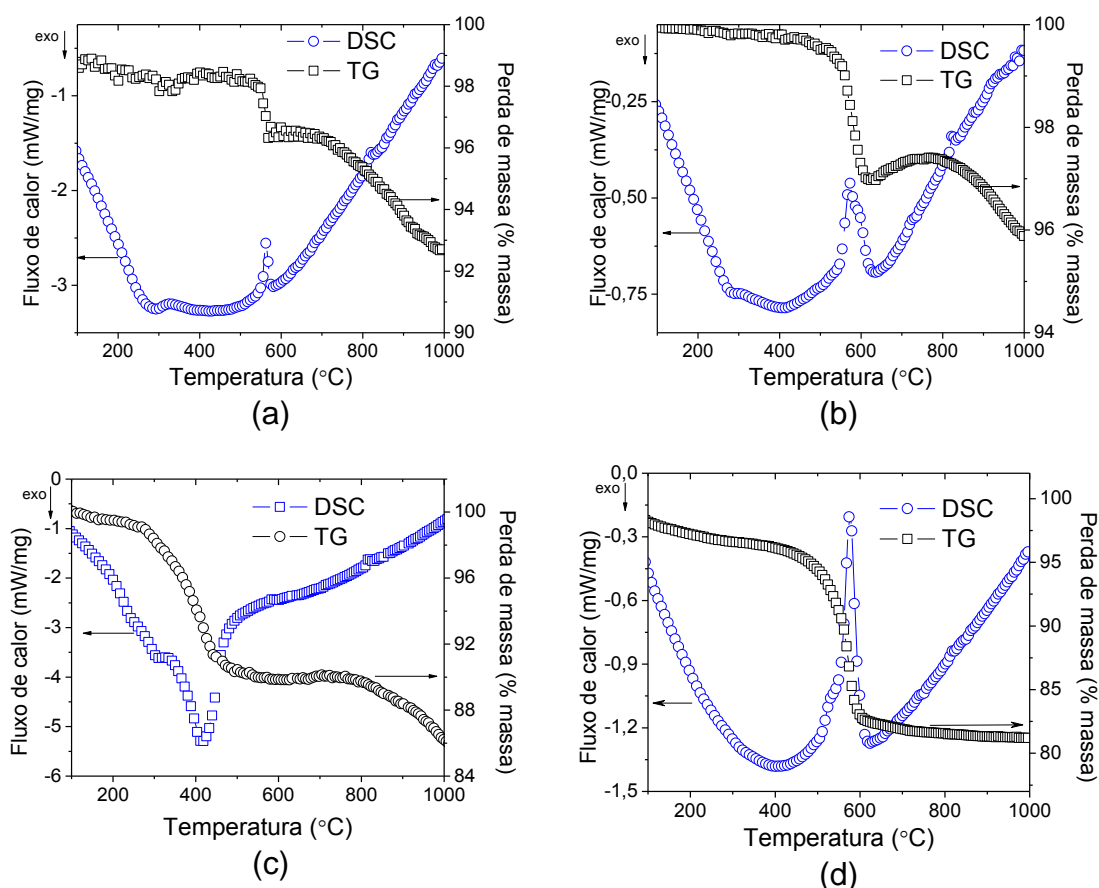


Figura 5.1 – Análise térmica das amostras (a) C1, (b) C2, (c) C3 e (d) C4.

De acordo com esses resultados, observa-se que a amostra C1, que foi preparada com ácido cítrico como agente quelante, apresentou reação exotérmica a aproximadamente 290 °C e duas reações endotérmicas, uma delas a 562 °C com uma perda de massa de aproximadamente 1,7% e outra a

820 °C com uma perda de massa de 3,8%, como apresentado na figura 5.1a. Para C2, amostra preparada com etileno glicol como agente quelante, apresentou, de forma semelhante à amostra C1, reações – exotérmica a 290 °C e duas endotérmicas a 572 °C – com perda de massa de 2,9% e a 824 °C, com perda de massa de 1,1% (figura 5.1b). Por outro lado, a amostra C3, com agente quelante de ácido poliacrílico, apresentou duas reações exotérmicas a 313 e 414 °C com uma perda de massa de 9,6% e uma endotérmica a 818 °C com uma perda de massa de 3,7%, conforme apresentada na figura 5.1c. Finalmente, a amostra C4, sem agente quelante, apresentou apenas uma reação endotérmica a 576 °C com perda de massa de 13,7%, conforme apresentado na figura 5.1d.

Tabela 5.2 – Reações endo e exotérmicas das amostras com diferentes agentes quelantes.

Amostra	Reações	
	Temperatura reação exotérmica (°C)	Temperatura reação endotérmica (°C)
C1	290	562, 820
C2	290	572, 824
C3	313, 414	818
C4	---	576

A partir dos dados obtidos apresentados na figura 5.1, somente as amostras C1, C2 e C4 apresentaram picos endotérmicos com perda de massa significativa que pode ser devida à formação de fases intermediárias. Mesmo efeito foi observado por Fray et. al. durante a síntese de BaTiO<sub>3</sub> partindo de um gel precursor obtido partindo de precursores alcóxidos metálicos [71]. Durante o aquecimento próximo a 600 °C observa-se nessas três amostras a formação de compostos intermediários de Ba-Ti, utilizando na síntese nos três casos o acetato metálico como reagente de partida para a formação do titanato de bário. Além disso, uma leve perda de massa antes dos 400 °C é observada, indicando a presença de reação exotérmica, característica desses materiais sugerindo uma decomposição devida à pirólise dos compostos orgânicos

presentes, possivelmente pela dissociação e decomposição das ligações do acetato provenientes dos reagentes utilizados.

Por outro lado, a amostra C3 apresenta significativa perda de massa com presença de dois picos exotérmicos a 313, 414 °C conforme apresentado na tabela 5.2. No caso do pico exotérmico presente a 313 °C pode estar relacionado com a cristalização da fase ferrita, de acordo com o apresentado no apêndice 1, em que a fase ferrita cristaliza após combustão do gel. Por outro lado o pico de maior intensidade a 414 °C corresponde à decomposição pirolítica do gel precursor. Essa decomposição exotérmica foi também observada durante a desidratação do gel sobre uma chapa quente, a 400 °C, em que a presença de brasas incandescentes sem chama foi observada sugerindo uma combustão lenta do gel atingindo temperaturas de aproximadamente 600 °C.

Finalmente, as amostras C1, C2 e C3 apresentaram perda de massa em temperaturas superiores de 800 °C com a presença de picos endotérmicos (ver tabela 5.2), possivelmente pela decomposição em alta temperatura das fases cristalinas intermediárias.

Em todos os casos, foi observado que a formação das fases ocorre em temperaturas inferiores a 800 °C. Assim, diante desses resultados, a calcinação dos pós foi sempre realizada a 800 °C por uma hora e taxa de aquecimento de 5 °C/min, para garantir a formação das duas fases cristalinas desejadas.

#### **5.1.1.2. Caracterização estrutural: difração de raios X**

Após a calcinação dos pós-cerâmicos a 800 °C/1h, todos foram caracterizados estruturalmente por difratometria de Raios-X e as fases cristalinas presentes foram identificadas com ajuda de *Crystallographica Search-Match®*.

A figura 5.2 apresenta os resultados desses difratogramas das amostras preparadas com diferentes agentes quelantes, discutidas anteriormente C1, C2, C3 e C4.

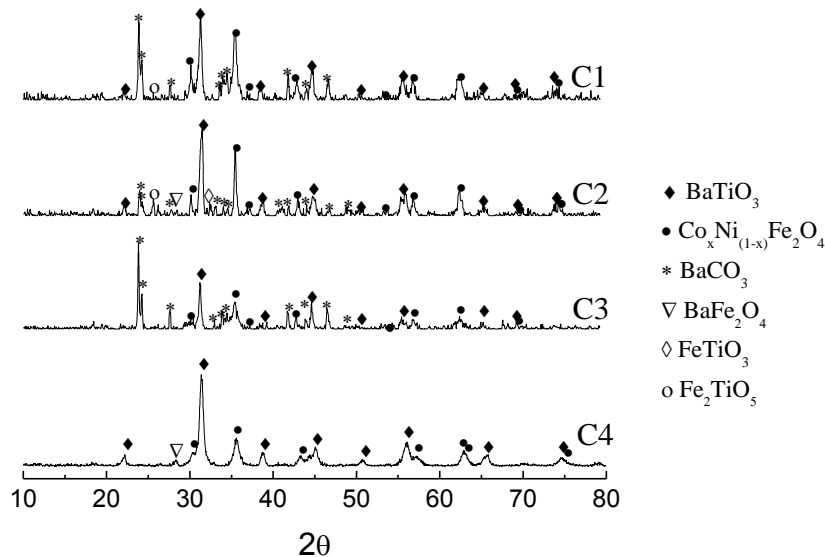


Figura 5.2 – Caracterização estrutural e identificação das fases cristalinas presentes nas amostras calcinadas a 800 °C das amostras C1, C2, C3 e C4.

Segundo os resultados dos difratogramas da figura 5.2, as fases cristalinas de titanato de bário cúbico ( $BaTiO_3$  JCPDS No. 31-174) e da ferrita níquel-cobalto ( $Co_xNi_{(1-x)}Fe_2O_4$ ) foram identificadas. Além disso, foi observada nas amostras C1, C2 e C3 a presença do carbonato de bário ( $BaCO_3$  JCPDS 45-1471) como fase secundária e muito comum de ser formada na síntese do titanato de bário. Nas amostras C1 e C2, além de carbonato de bário, observou-se a presença de traços de um óxido de bário-ferro ( $BaFe_2O_4$  JCPDS 46-113) e óxidos de ferro-titânio ( $FeTiO_3$  JCPDS 75-519 e  $Fe_2TiO_5$  JCPDS 73-1631) como fases secundárias; e finalmente, na amostra C4, só foram observados traços de monoferrita de bário ( $BaFe_2O_4$  JCPDS 46-113). Geiler et. al. [72] demonstrou que a fase monoferrita de bário  $BaFe_2O_4$  pode ser o ponto de partida para as fases como a hexaferrita de bário em temperaturas maiores.

A presença das fases secundárias na amostra C2, provavelmente foi devida à precipitação de complexos durante a etapa de secagem do meio aquoso causando coagulação do sol. Para esta amostra, a presença do etileno glicol como agente quelante não favoreceu na dispersão esperada que teoricamente deveria proporcionar à solução.

Da mesma forma, a amostra C4, que foi sintetizada sem agente quelante, apresentou também traços de fases secundárias de óxido de bário-ferro originados pela precipitação de complexos durante a secagem favorecendo a cristalização dessa fase. Além disso, claramente pode ser observada a ausência da fase secundária carbonato de bário ( $BaCO_3$ ), nessa amostra, garantindo assim que a formação dessa fase não depende da natureza do reagente de partida, neste caso acetatos metálicos, mas sim da existência de compostos orgânicos atuando como agentes quelantes, como foi observado nas amostras C1, C2 e C3 (ver tabela 5.1). Em outras palavras, foi verificado que a formação de carbonato de bário, como fase secundária, está diretamente relacionada com a quantidade de agente quelante na solução.

Diante desses resultados, é possível sempre prever a formação dessa fase secundária quando se utilizam compostos orgânicos como agentes quelantes. Além disso, foi observado que a relação entre as fases de titanato de bário e carbonato de bário variou conforme o tipo de matéria orgânica formada na solução pelo agente quelante, sendo observado que quanto maior a cadeia orgânica do agente quelante (PAA>AC>EG), maior a presença em quantidade da fase de carbonato de bário em proporção à fase de titanato de bário em cada amostra. Assim, a amostra C3, que contém como agente quelante o ácido poliacrílico (PAA), apresentou o carbonato de bário como a fase cristalina secundária maioritária; e na amostra C2, com agente quelante de etileno glicol (EG), essa fase diminuiu em relação ao titanato de bário.

Diante disso, a amostra C3 foi a que apresentou melhores resultados, pois, além da fase secundária de carbonato de bário ( $BaCO_3$ ), foram observadas as outras duas fases cristalinas desejadas, o titanato de bário e a

ferrita de cobalto-níquel. Assim, essa fase secundária foi eliminada após tratamento por lixiviação ácida com tempo e pH controlados conforme com já realizado por Corral-Flores et. al. [65]. Outra vantagem do uso do agente quelante de ácido poliacrílico (PAA) foi o único que garantiu formação de um sol translúcido, sem formação de precipitados. Diante desses resultados, o efeito do agente quelante na síntese do compósito  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  foi determinante para a formação das fases desejadas. Para garantir uma melhor ionização de todos os grupos carboxílicos presentes na cadeia do agente quelante, um estudo do efeito do pH foi realizado, conforme será descrito a seguir.

### 5.1.2. Estudo do efeito do pH na síntese sol-gel *in situ*

O estudo do efeito do pH foi realizado na amostra  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  sintetizada por sol-gel *in situ* utilizando-se como agente quelante o ácido poliacrílico (PAA). Essa amostra foi denominada amostra C5. Os parâmetros de síntese da amostra C5 estão descritos na tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Parâmetros de síntese da amostra C5.

Amostra	pH	Composição
C5	Básico	$0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$

#### 5.1.2.1. Curvas de titulação do sol

A curva de titulação foi obtida a partir da variação da adição do hidróxido de amônio e seu efeito no pH, desde o pH inicial ácido ( $pH_0$ ) até um pH final ( $pH_f$ ) básico de saturação da solução, que foi de  $pH_f \approx 9,5$ . O resultado dessa curva de titulação da amostra C5 está apresentado na figura 5.3.

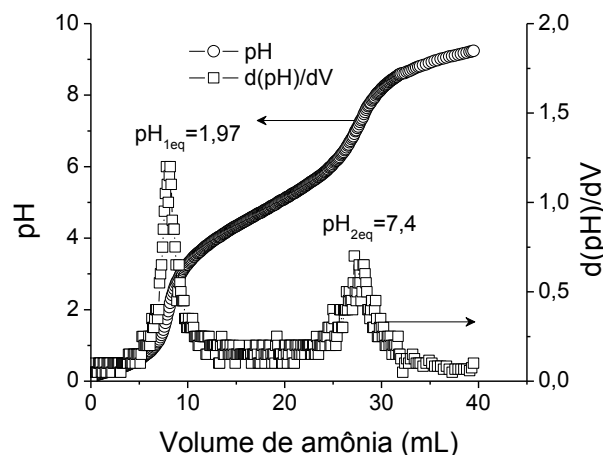


Figura 5.3 – Curva de titulação da amostra C5, do composto  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Observa-se, na curva acima, a derivada do pH apresentando duas retas com inclinação aproximadamente igual e separadas por uma inflexão. Nesse caso, cada reta representada por um pH equivalência. De acordo com a literatura, curvas de titulação realizadas por Arnold [73], em ácidos poliméricos, demonstraram que tais inflexão pode ser provocada pela redução do efeito do ácido ou ionização dos grupos ácidos, que pode acontecer pelo aumento na distância entre estes grupos ácidos presentes na molécula orgânica, neste caso os grupos carboxílicos. Além disso, conforme Elliott et. al. [74], foi comprovado que estes grupos carboxílicos presentes na cadeia polimérica do ácido são rapidamente ionizáveis e sensíveis a efeitos das variações do pH e à força iônica da solução aquosa. Assim, diante desses resultados e da literatura pode-se perceber que, inicialmente, ocorre uma alta taxa de ionização dos grupos carboxílicos, e que, conforme o pH continua aumentando, ela é mais lenta. Para efeito de comprovação desse resultado, uma outra curva de titulação foi feita, nesse caso, considerando apenas o ácido poliacrílico (PAA) puro, conforme resultado apresentado na figura 5.4. Neste caso, foi preparada a solução 0,1M de PAA em água destilada. Observa-se, na figura 5.4, que o mesmo comportamento da curva de titulação da figura 5.3, e os pHs de equivalência coincidentemente correspondem às mesmas taxas de ionização dos grupos carboxílicos presentes na cadeia polimérica do ácido orgânico.

Diante disso, o valor de pH escolhido para a síntese dos compósitos foi um que garanta a ionização de todos ou da maioria dos grupos carboxílicos presentes na cadeia do agente quelante, e que fosse maior que o segundo pH de equivalência apresentado pelas curvas de titulação, no caso foi um  $\text{pH} \geq 9,5$ . Com esse controle do pH pode-se garantir a ionização dos grupos carboxílicos e a formação da resina polimérica, além da formação de complexos intermediários provenientes dos grupos nitratos e acetatos dos reagentes utilizados, que podem se decompor facilmente através da calcinação.

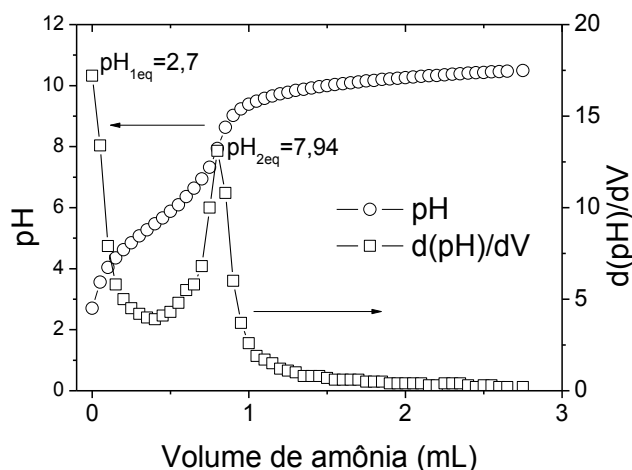


Figura 5.4 – Curva de titulação do ácido poliacrílico (PAA). Tomou-se como referência uma solução 0,1M de PAA em água destilada.

### 5.1.2.2. Caracterização estrutural: difração de raios X

Diante dos resultados obtidos das amostras C3 (com pH ácido) e C5 (com pH básico) após calcinação a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}/60\text{ min}$ , os pós cerâmicos obtidos foram posteriormente caracterizados estruturalmente por difratometria de raios X para identificação das fases cristalinas presentes. Na figura 5.5 estão apresentados esses difratogramas.

Os resultados da figura 5.5 revelaram a existência das duas fases de interesse, o titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) e a ferrita de níquel-cobalto ( $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ ).



$x)Fe_2O_4$ ) e a redução expressiva do carbonato de bário ( $BaCO_3$ ) na amostra C5, constatando-se o efeito do pH durante a síntese sol-gel *in situ* dos compósitos.

A formação do carbonato de bário ( $BaCO_3$ ) evidencia a existência de compostos orgânicos durante a síntese do material, como já discutido anteriormente, e a sua quantidade está relacionada à quantidade de compostos orgânicos provenientes dos reagentes utilizados como do agente quelante. Por outro lado, em pHs ácidos a força iônica baixa da solução é refletida na pouca ou nenhuma ionização dos grupos ácidos (carboxílicos) do ácido poliacrílico (PAA), provocando pouca ou nenhuma ligação dos cátions metálicos com a cadeia polimérica do agente quelante, evitando-se desta forma a complexação dos cátions metálicos. Desse modo, a formação e a cristalização de fases secundárias pela interação direta dos cátions metálicos em solução, é liderada. Esses fatos corroboram estudos realizados por Lessing, P. A. [43], que concluíram que a função do agente quelante é favorecer distribuição atomística dos cátions em solução, em presença dos grupos carboxílicos existentes no PAA ionizados pela adição de uma base ( $NH_4OH$ ). Dessa forma o pH da solução aumenta e os cátions  $Ti^{4+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  são incorporados e ligados à cadeia polimérica promovendo a formação de uma resina polimérica com ligações cruzadas. Quimicamente, um acréscimo no pH causa um incremento da força iônica da solução precursora promovendo reações de desprotonação dos grupos carboxilas ( $COOH \rightarrow COO^- + H^+$ ) presentes na estrutura do PAA, deixando esses grupos funcionais disponíveis para que os cátions metálicos presentes em solução se liguem originando a formação de complexos. Quando a resina polimérica, produto da incorporação dos cátions em solução, é submetida à secagem, a mobilidade desses átomos é reduzida até um mínimo, e, por efeito da decomposição térmica em ar, resulta numa mistura íntima entre os óxidos.

Diante disso, estes resultados indicam que o pH básico deve ser mantido para a síntese dos sistemas compósitos  $BaTiO_3/Co_xNi_{(1-x)}Fe_2O_4$ , que serão sintetizados neste trabalho.

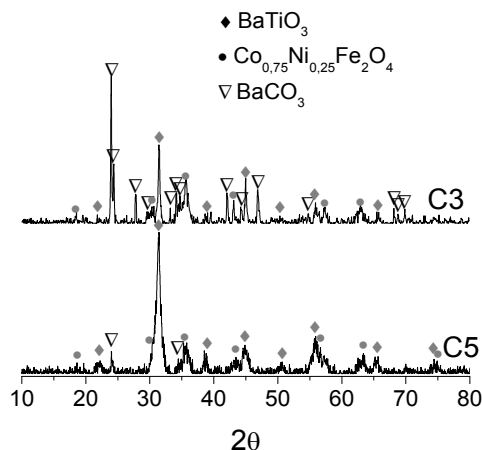


Figura 5.5 – Difratoogramas de raios X das amostras C3 e C5.

Assim, as amostras C6, C7, C8 e C9 variando a relação molar de níquel e cobalto da fase ferrita ( $Co_xNi_{(1-x)}Fe_2O_4$ ) foram sintetizadas com o agente quelante PAA e com o controle do pH básico durante a formação do gel precursor. A tabela 5.4 apresenta os parâmetros das amostras sintetizadas.

Tabela 5.4 – Parâmetros dos compósitos.

Amostra	Raço molar PAA e número de cátions metálicos	Raço molar cobalto/níquel
C6	0,5	0,50/0,50
C7	0,5	0,25/0,75
C8	0,5	0,00/1,00
C9	0,5	1,00/0,00

Observa-se nessa tabela a variação da relação molar cobalto e níquel nos compósitos  $0,5BaTiO_3/0,5Co_xNi_{(1-x)}Fe_2O_4$ . Essas amostras, após sua síntese com os parâmetros definidos, conforme anteriormente discutidos foram caracterizadas por difratometria de raios X e determinação da área superficial por BET.

A figura 5.6 apresenta os resultados da difratometria de raios X das amostras C6, C7, C8 e C9. Todas as amostras sintetizadas *in situ* pelo processo sol-gel apresentaram a presença das fases desejadas de  $BaTiO_3$  e  $Co_xNi_{(1-x)}Fe_2O_4$  com traços de  $BaCO_3$ .

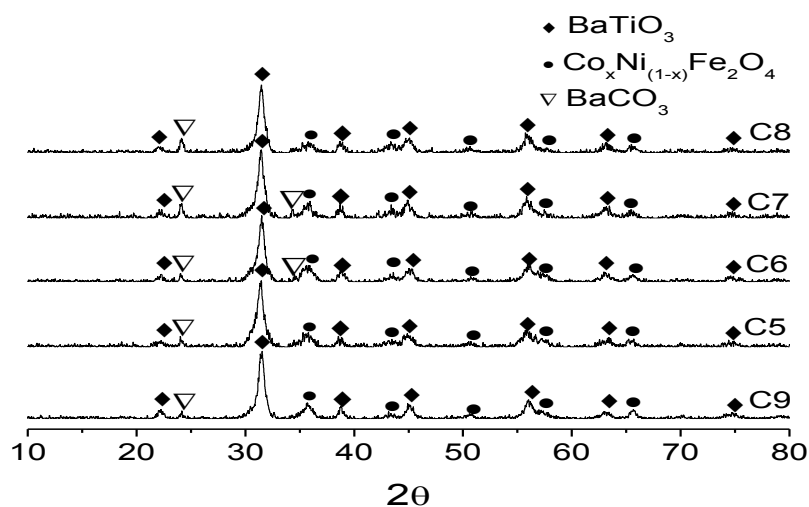


Figura 5.6 – Difratoogramas de raios X das amostras C8, C7, C6, C5, e C9.

### 5.1.2.3. Medida da área superficial específica dos pós e o efeito do pH

Outro efeito do pH estudado foi em relação à área superficial das partículas. Assim, essas mesmas composições apresentadas na tabela 5.4 foram sintetizadas em pH ácido. Os resultados da área superficial dessas amostras estão apresentados na figura 5.7.

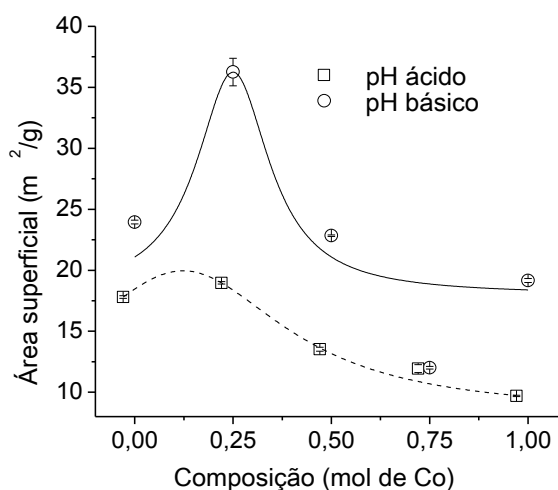


Figura 5.7 – Área superficial dos compósitos  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , ( $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$  e  $1$ ) sintetizados em pHs básico e ácido.

Observa-se nitidamente na figura 5.7 que os pós sintetizados em pH ácido apresentaram valores da área superficial maiores em todas as

composições analisadas. Assim, ficou evidenciado que o efeito do pH, além de conferir a formação das duas fases cristalinas desejadas simultaneamente, auxílio na diminuição da quantidade de  $\text{BaCO}_3$  como fase secundária, foi importante também na formação de pós compósitos com maior área superficial, em todas as composições analisadas. Possivelmente, o aumento da área superficial junto, com o aumento do pH da solução estejam relacionados com a dispersão dos cátions metálicos e formação de complexos na rede polimérica do agente quelante. Segundo Brinker [42], os mecanismos de desprotonação e as reações de condensação que criam a diminuição da força iônica da solução estão relacionados com a formação de partículas menores.

Os resultados do estudo sistemático da formação das fases dos sistemas puros  $\text{BaTiO}_3$  e  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  estão apresentados no apêndice 1 desta tese. A síntese foi realizada com o uso do agente quelante PAA e pH básico, conforme discutido e caracterizado por difratometria de raios X e análise térmica.

### **5.1.3. Síntese in situ dos compósitos $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$**

Com os parâmetros de síntese já estabelecidos, e seguindo o fluxograma descrito no capítulo 4, procedeu-se à síntese das amostras variando as proporções molares entre as fases de titanato de bário e ferrita de níquel-cobalto, de 80/20, 70/30 e 50/50, conforme apresentado na tabela 4.2, visando avaliar o efeito do aumento da fase ferrita no compósito.

Após a síntese todos os pós foram caracterizados por difratometria de raios X, BET e por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados dessas análises serão apresentados e discutidos a seguir. A Figura 5.8 apresenta os resultados da difratometria de raios X dos compósitos sintetizados por sol-gel *in situ*.

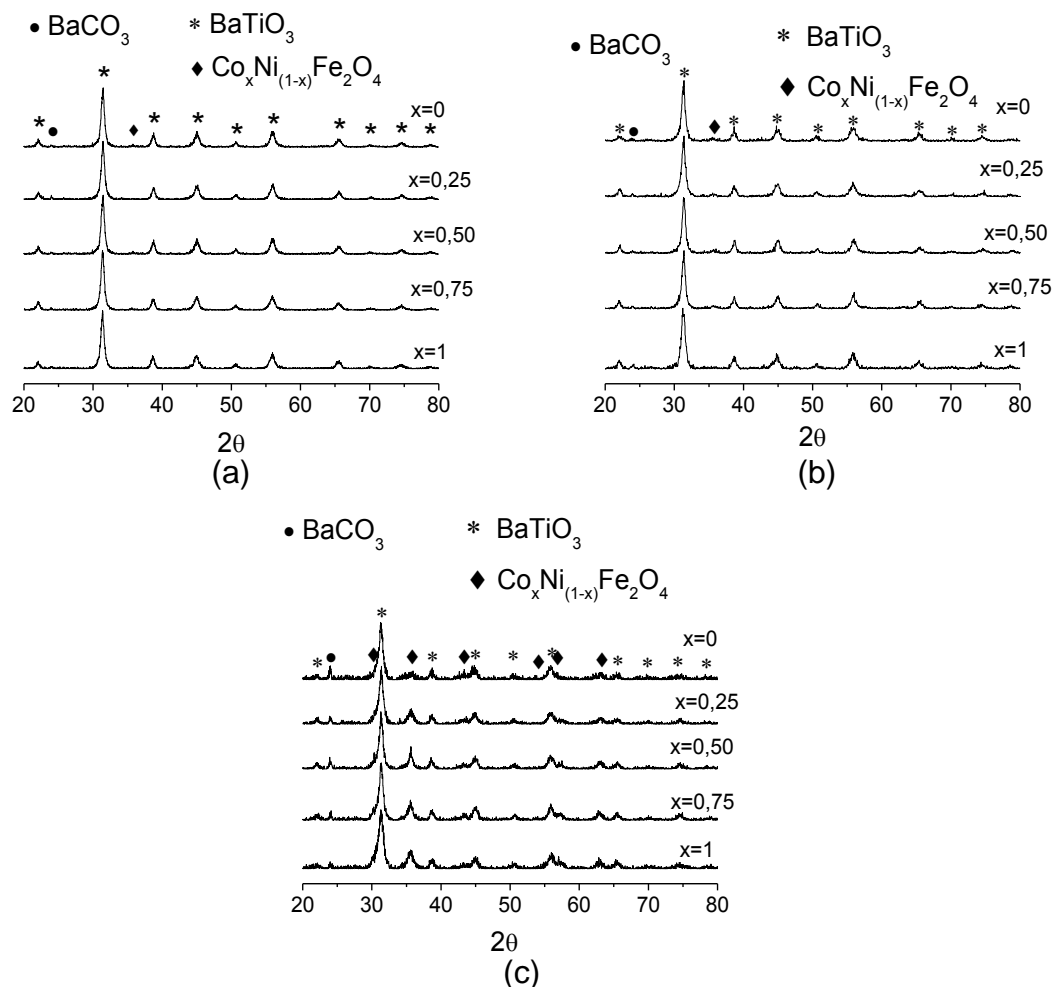


Figura 5.8 – Perfil de difração de raios-X dos dos compósitos (a)  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; (b)  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e (c)  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Observa-se em todos os difratogramas das quinze amostras a presença de  $\text{BaTiO}_3$  e da  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  como fases maioritárias, e em alguns casos, a presença de traços de carbonato de bário. Esses resultados corroboram que a escolha dos parâmetros de síntese *in situ* por sol-gel: pH e do agente quelante ácido poliacrílico (PAA), discutidos anteriormente, foi um sucesso. Observou-se que, com o aumento da fase de ferrita, houve um incremento dessa fase nos difratogramas, conforme já era esperado. O carbonato de bário foi eliminado pela lixiviação ácida em uma solução 0,1M de ácido acético. Essa lavagem foi inicialmente testada numa amostra de titanato de bário sintetizada nas mesmas condições de pH e com o mesmo agente quelante, e o resultado desse estudo

está apresentado no apêndice 1 desta tese, obtendo-se excelentes resultados na eliminação desta fase.

A análise das características físicas dos pós discutidos anteriormente obtidos através da síntese por sol-gel *in situ* foi avaliada em função das proporções entre as duas fases e da razão molar entre níquel-cobalto da fase ferrita. A Figura 5.9 apresenta os resultados da área superficial dos compósitos BaTiO<sub>3</sub>/Co<sub>x</sub>Ni<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x=0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1) nas proporções molares de 80/20, 70/30 e 50/50. Observa-se a forte dependência do valor de área superficial com a proporção de fase ferrita no compósito. Essa dependência é claramente observada na figura, pelo aumento gradativo da área superficial com o aumento molar de ferrita no compósito.

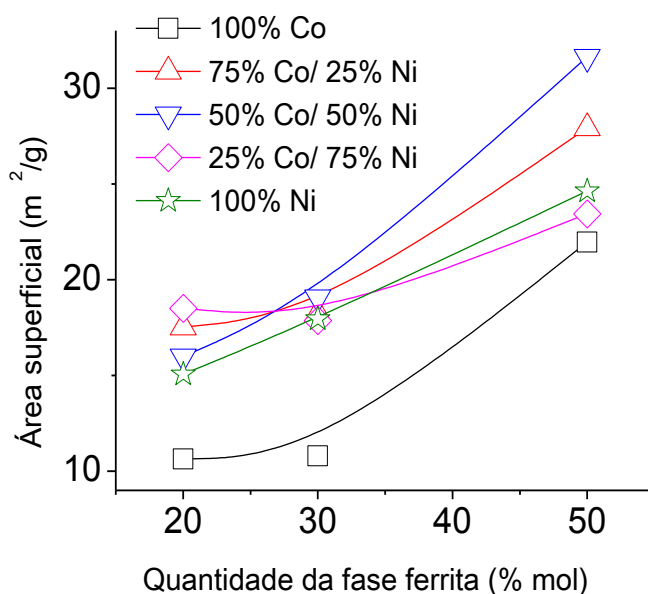


Figura 5.9 – Área superficial dos compósitos de BaTiO<sub>3</sub>/Co<sub>x</sub>Ni<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x=0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1) nas proporções molares de 80/20, 70/30 e 50/50.

Foi feito o cálculo aproximado da determinação do tamanho das partículas a partir dos dados da área superficial, conforme apresentado no capítulo IV desta tese. Esses resultados aparecem na tabela 5.5. Claramente pode ser observada a tendência da redução do tamanho das partículas com o

incremento da porcentagem molar da fase ferrita no compósito em todos os sistemas estudados.

Tabela 5.5 – Tamanho de partícula dos compósitos de  $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0$ ; 0,25; 0,5; 0,75 e 1) nas proporções molares de 80/20, 70/30 e 50/50.

Compósito	Tamanho de partícula (nm)		
	80/20	70/30	50/50
$\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	66,31	74,59	51,35
$\text{BaTiO}_3/\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	29,73	27,53	16,72
$\text{BaTiO}_3/\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	30,73	24,20	13,02
$\text{BaTiO}_3/\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	27,68	27,43	19,23
$\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$	33,16	26,32	17,31

Com esses dados foi possível observar que, para as composições do compósito com a fase ferrita de cobalto, os tamanhos de partícula calculados são maiores que para os compósitos sintetizados pela fase ferrita de níquel, o que possibilitou relacionar um efeito induzido pela natureza química da fase ferrita no tamanho e partícula do compósito. Por outro lado, as composições intermediárias ( $x=0,25$  e  $0,75$ ) da razão molar entre níquel e cobalto na fase ferrita apresentaram um comportamento semelhante, e os valores de tamanho de partícula são aproximadamente iguais.

Finalmente, para determinar a composição química elementar das amostras sintetizadas, foi realizada uma caracterização por fluorescência de raios X para todos os compósitos  $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (com  $x=0$ ; 0,25; 0,50; 0,75 e 1) nas proporções molares de 80/20, 70/30 e 50/50 sintetizados por sol-gel *in situ*. Esses resultados foram comparados com os cálculos estequiométricos teóricos e estão apresentados nas tabelas 5.5, 5.6 e 5.7.

Tabela 5.6 – Caracterização elemental por fluorescência de raios X do compósito  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Elemento	Composição x (mol)									
	1		0,75		0,5		0,25		0	
	% mol RE	% mol RT.	% mol RE	% mol RT.	% mol RE	% mol RT.	% mol RE	% mol RT.	% mol RE	% mol RT.
Ba	56,70	60,27	56,97	60,28	57,61	60,28	56,12	60,28	56,97	60,29
Ti	22,34	21,01	21,84	21,01	21,44	21,01	23,12	21,01	21,53	21,01
Co	7,08	6,47	5,37	4,85	3,54	3,23	0,75	1,62	--	--
Ni	--	--	1,89	1,61	3,75	3,22	5,74	4,83	7,66	6,44
Fe	13,89	12,25	13,94	12,26	13,65	12,26	14,26	12,26	13,84	12,26

Tabela 5.7 – Caracterização elemental por fluorescência de Raios X do compósito  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Elemento	Composição x (mol)									
	1		0,75		0,5		0,25		0	
	% mol RE	% mol RT.	% mol RE	% mol RT.	% mol RE	% mol RT.	% mol RE	% mol RT.	% mol RE	% mol RT.
Ba	55,23	53,16	57,68	53,17	48,40	53,17	50,23	53,18	56,84	53,18
Ti	15,74	18,53	16,65	18,53	20,23	18,53	18,80	18,53	16,77	18,54
Co	9,52	9,78	6,21	7,33	4,96	4,89	0,00	2,45	--	--
Ni	--	--	2,27	2,43	5,67	4,87	8,74	7,31	8,60	9,74
Fe	19,50	18,53	17,19	18,53	20,74	18,53	22,22	18,54	17,80	18,54

Tabela 5.8 – Caracterização elemental por fluorescência de Raios X do compósito  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Elemento	Composição x (mol)									
	1		0,75		0,5		0,25		0	
	% mol RE	% mol RT.	% mol RE	% mol RT.	% mol RE	% mol RT.	% mol RE	% mol RT.	% mol RE	% mol RT.
Ba	38,13	38,60	34,95	38,60	33,29	38,61	35,77	38,62	35,71	38,62
Ti	10,89	13,45	13,40	13,45	13,26	13,46	12,72	13,46	11,61	13,46
Co	16,41	16,56	12,34	12,42	8,08	8,28	1,51	4,14	--	--
Ni	--	--	4,48	4,12	9,60	8,25	14,40	12,38	18,70	16,51
Fe	34,56	31,39	34,83	31,39	35,76	31,40	35,60	31,41	33,98	31,41

RE = relação experimental

RT = relação teórica



A partir desses resultados, foi verificado que os valores entre a relação molar experimental com a teórica foram semelhantes em todas as amostras sintetizadas, corroborando o êxito da síntese *in situ* por sol-gel, desenvolvida neste trabalho de tese, de forma inédita, para estes materiais multiferroicos, especificamente sem presença de chumbo. O controle do pH, assim como do agente quelante, foi fundamental para o êxito da obtenção das duas fases cristalinas ( $\text{BaTiO}_3$ ) e ( $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) em uma única etapa de síntese.

Assim, os pós sintetizados pelo método de sol-gel *in situ* foram caracterizados microestruturalmente por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, em função da composição entre as fases e da razão molar níquel-cobalto na fase ferrita.

As micrografias dos pós apresentadas na figura 5.10 pertencem ao compósito  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e mostram a formação de aglomerados com tamanhos maiores a  $10\ \mu\text{m}$ , com formato de tipo flocos visivelmente ocos e macios apresentando grande quantidade de poros. Esses flocos são clusters de aglomerados menores que se apresentam na figura 5.10b. Esses aglomerados têm formatos esferoidais alargados numa direção preferencial com dimensões aproximadas de  $568\pm 30\ \text{nm}$  de comprimento e  $394\pm 46\ \text{nm}$  de largura. Sobre a superfície desses aglomerados podem-se observar pequenas partículas, como se apresenta na figura 5.10c, com formatos esferoidais com diâmetro médio de  $42\pm 11\ \text{nm}$ .

Procurando identificar as fases cristalinas e a sua distribuição no pó cerâmico sintetizado, através do contraste químico entre os elementos mediante o detector de elétrons retro-espalhados (BSE, Back Scattering Electrons) foram caracterizadas as amostras e as micrografias estão apresentadas na figura 5.11d. Pela informação dada pela micrografia, é possível afirmar que não existe diferença de contraste entre as duas fases do compósito nas partículas que compõem esta microestrutura. Uma possível explicação desse resultado pode ser a cristalização do titanato de bário sobre a superfície das partículas da fase ferrita, provavelmente devido à cristalização

da fase ferrita em menor temperatura, segundo estudo apresentado no apêndice 1.

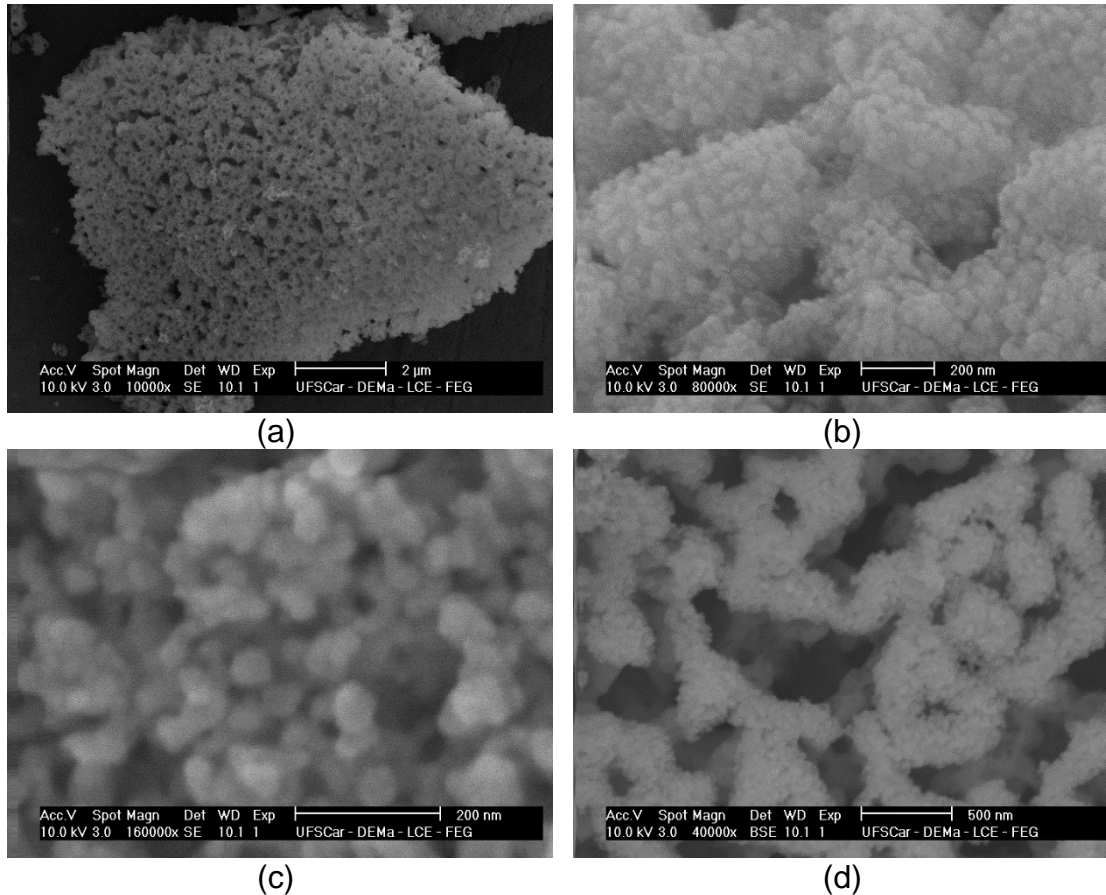


Figura 5.10 – Micrografias obtidas por MEV mostrando morfologia dos aglomerados porosos após síntese e posterior calcinação dos pós, sintetizados por sol-gel in situ, do compósito  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Posterior análise EDS da superfície do pó comprovou a existência dos elementos Ti, Ba, Fe e Co como se observa no espectro EDS da Figura 5.11 que pertence ao compósito  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Na análise elemental apresentada na tabela 5.8, se compara a quantificação obtida por EDS e FRX do pó do compósito, em que se observa que as composições elementares são aproximadamente as mesmas (ver tabela 5.6, 5.7 e 5.8), confirmando que existe a possibilidade de haver estruturas em que partículas da fase ferrita estejam homogeneamente dispersas e recobertas pela fase titanato de bário. Esse comportamento foi geral para todos os compósitos sintetizados. Os

estudos por detector EDS são apresentados no apêndice 1, e, da mesma forma para cada composição, os elementos Ti, Ba, Fe, Co e Ni foram detectados e quantificados com valores muito próximos aos encontrados com a fluorescência de raios X (FRX) (ver tabelas 5.6, 5.7 e 5.8).

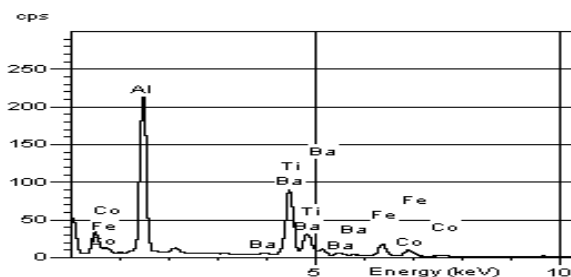
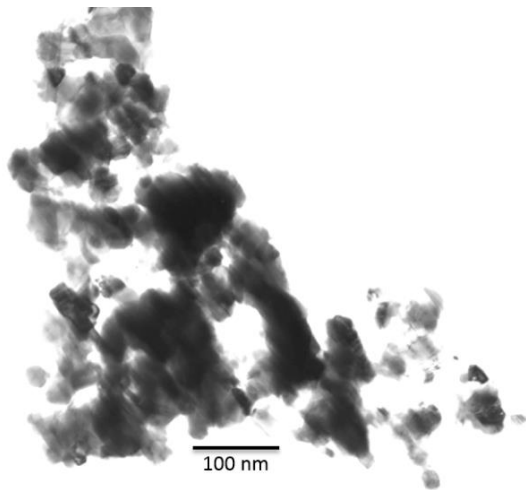


Figura 5.11 – Análise por detector EDS do composto  $0,8\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

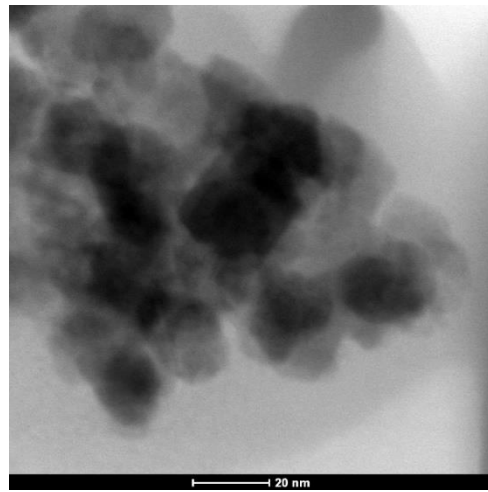
Tabela 5.9 – Análise química elemental por EDS da superfície do composto  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , e comparação da quantificação elemental por EDS e por FRX.

Elemento	Quantificação elemental por EDS (mol%)	Quantificação elemental por FRX (mol%) (tabela 5.6)
Ba	57,17	56,70
Ti	21,35	22,34
Fe	14,04	13,89
Co	7,44	7,08

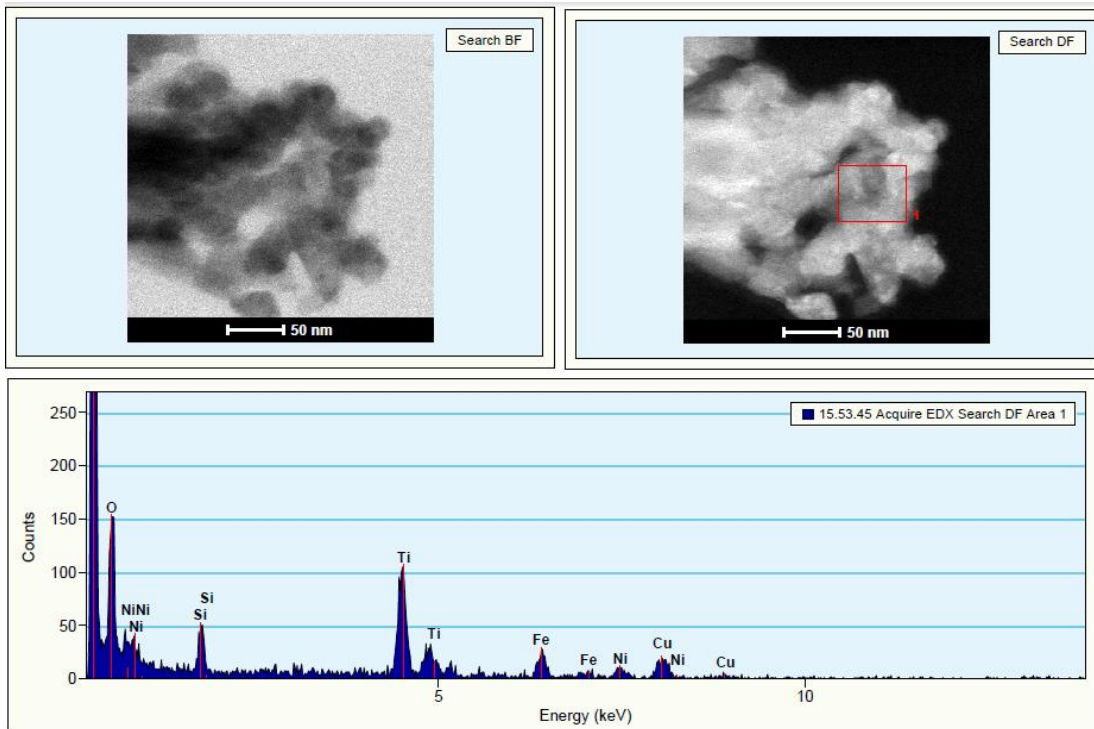
Um esforço para entender melhor as microestruturas dos pós sintetizados, micrografias realizadas com ajuda do microscópio eletrônico de transmissão (MET) é mostrado na Figura 5.12 de amostras selecionadas. Estas micrografias pertencem aos compostos  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , figuras 5.13a e 5.13b, respectivamente, em que se pode observar com maior detalhe a microestrutura dos aglomerados observados anteriormente. Algumas partículas são reconhecíveis com formatos esferoidais e tamanho meio de  $23,2 \pm 4,8$  e  $20,7 \pm 3,9$  nm, para as amostras  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , respectivamente. Uma análise por EDX de uma pequena área no aglomerado da micrografia da figura 5.13b como se observa na figura 5.13c, mostra a existência de todos os elementos, Ba, Ti, Ni, e Fe, o que reforça a ideia da obtenção de estruturas de tipo core-shell.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.12 – Micrografia da amostra (a)  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (b)  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{NiFe}_2\text{O}_4$  que mostra a constituição dos pequenos aglomerados de partículas primárias, e (c) análise EDX da amostra  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

Micrografias dos compósitos  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (com  $x=0,75$ ;  $0,5$ ;  $0,25$  e  $0$ ) são mostradas na figura 5.13, 5.14 e 5.15, onde se observam as diferentes composições estudadas.

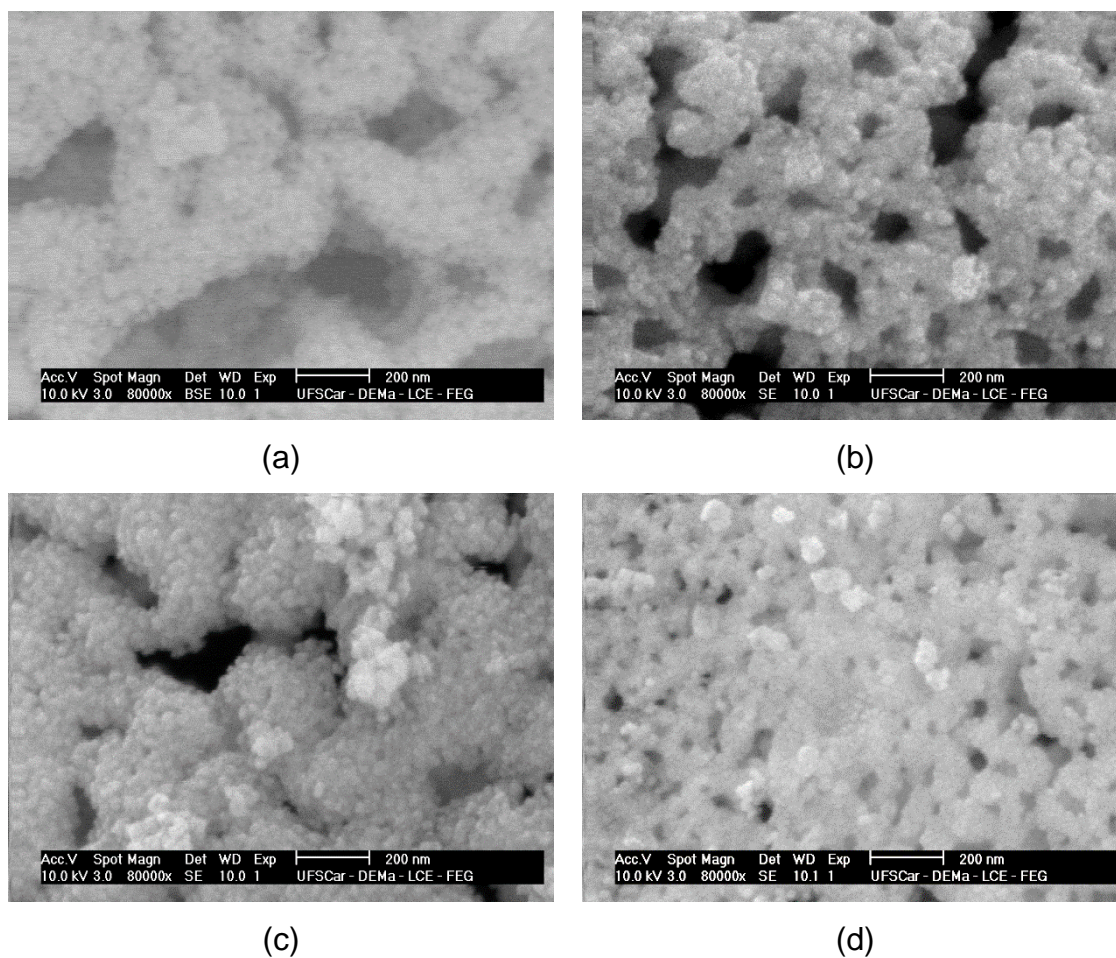
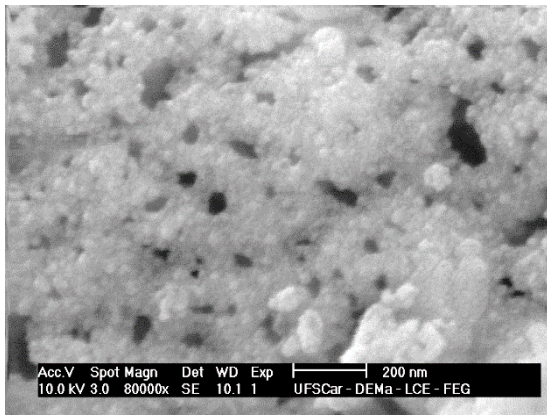
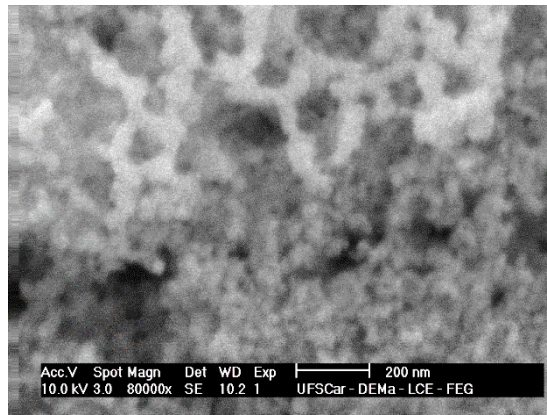


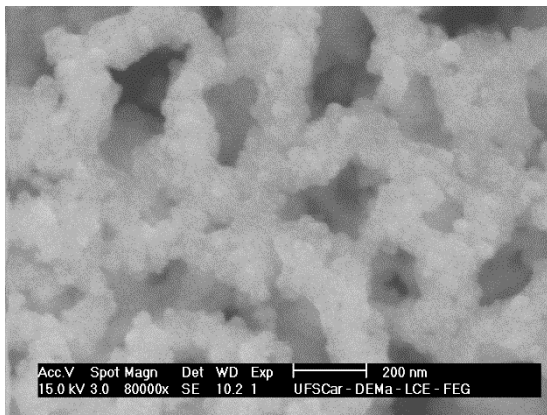
Figura 5.13 – Micrografias dos pós sintetizados por sol-gel in situ (a)  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; (b)  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; (c)  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e (d)  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .



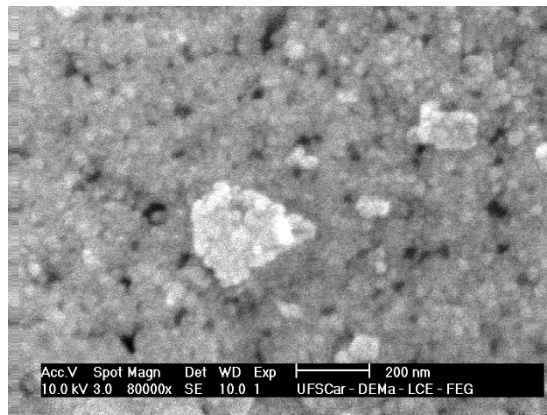
(a)



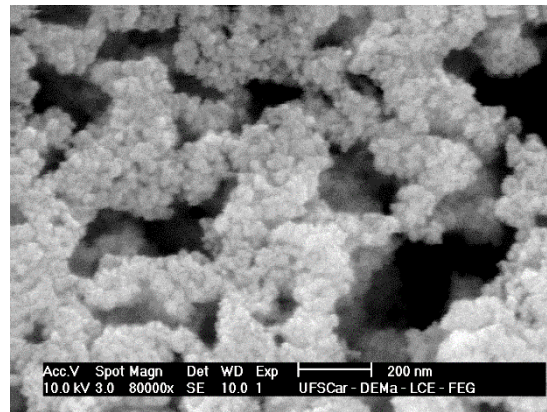
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 5.14 – Micrografias dos pós sintetizados por sol-gel in situ (a)  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; (b)  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; (c)  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; (d)  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e (e)  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

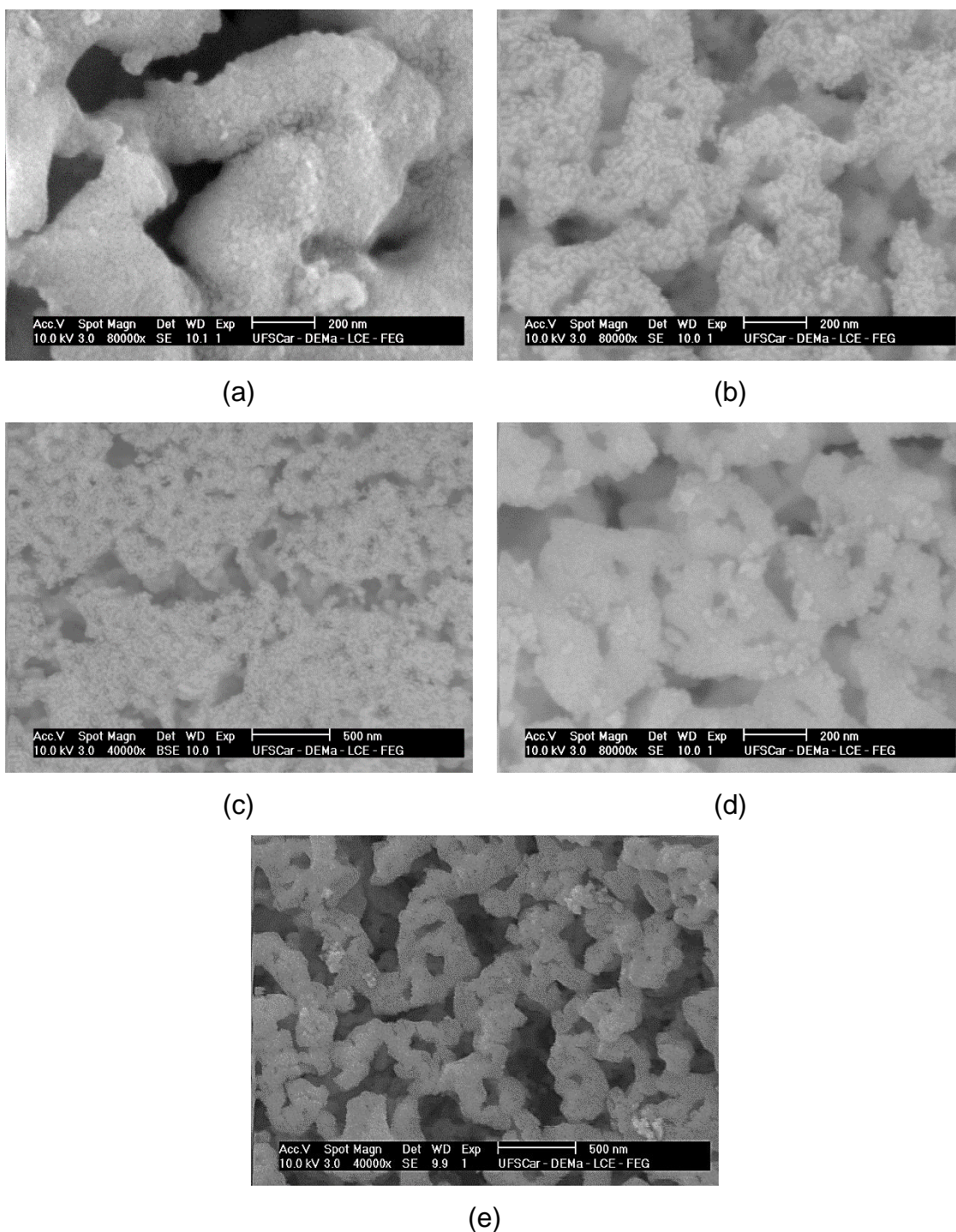


Figura 5.15 – Micrografias dos pós sintetizados por sol-gel in situ  
 (a)  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (b)  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ;  
 (c)  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; (d)  
 $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e (e)  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

Dos resultados apresentados nas figuras 5.13; 5.14 e 5.15 pode-se observar em todas as amostras o mesmo padrão de aglomeração. Clusters de

pequenos aglomerados macios e ocos, com formatos esferoidais constituídos por partículas minúsculas em escala nanométrica. Isso demonstra que o mesmo efeito apresenta-se em cada composição do compósito e que a conformação dos aglomerados estaria sendo influenciada pela presença do agente quelante. Segundo Lessing [48], utilizar agentes quelantes influencia a formatação e tamanho dos aglomerados, pois estaria estritamente relacionado ao tamanho e formatação dos pedaços de gel precursor que são decompostos termicamente. Por outro lado, o calor de combustão durante a decomposição térmica do gel precursor está estreitamente ligado com a formação de aglomerados de partículas; portanto, o uso excessivo de grandes quantidades de agentes quelantes poderia incrementar a temperatura de decomposição térmica do gel gerando agregação das partículas.

Diante disso, e após a caracterização dos pós-cerâmicos obtidos pelo método sol-gel *in situ* – desenvolvidos nesta tese para os materiais bifásicos multiferroicos – além do controle do pH, como a escolha cuidadosa do agente quelante foram ambos, parâmetros fundamentais para o êxito da obtenção das duas fases cristalinas ( $\text{BaTiO}_3$ ) e ( $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) em uma única etapa de síntese.

Para o estudo da cinética de sinterização por dilatometria assistida por micro-ondas e convencional, os pós foram cuidadosamente prensados e, após prensagem, a densidade a verde foi sempre controlada, conforme discutido no item 4.2.2 do capítulo 4 desta tese.

Assim, na sequência serão apresentados os resultados do estudo da cinética de sinterização por dilatometria por micro-ondas.

#### **5.1.4. Aspectos gerais da síntese *in situ* pelo método sol-gel do compósito $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .**

Um resumo dos resultados da síntese *in situ* pelo método sol-gel é apresentado a seguir:



- Foi possível comprovar experimentalmente que, durante a síntese *in situ* por sol-gel, a fase ferrita necessita uma menor energia para a cristalização que a fase titanato de bário, fato baseado na observação da formação da fase ferrita após obter-se o xerogel sem precisar calcinação deste. Desse modo, foi possível formar as duas fases, havendo um estrito controle da estequiometria das fases cristalinas sem formar fases secundárias.
- Para todos os sistemas compósitos sintetizados, traços da fase secundária  $\text{BaCO}_3$  foram observados nos padrões de difração. Esta fase esteve presente como fase de partida, após decomposição térmica do gel precursor, como foi apresentado no apêndice 1, para posterior formação da fase perovskita  $\text{BaTiO}_3$  através da calcinação do pó. Uma lixiviação ácida com tempos e acidez controlados ajudou na eliminação dessa fase, como foi observado na lavagem realizada para a fase  $\text{BaTiO}_3$  pura (apêndice 1).
- A obtenção das duas fases na co-síntese desenvolvida foi realizada em menor temperatura, tendo em conta que este material já foi sintetizado através do método de mistura de óxidos [75], em que se alcançam temperaturas de 1000 °C por 3 horas para a obtenção das fases cristalinas.
- A possibilidade de obter uma dispersão muito homogênea de partículas da fase ferrita encapsuladas pela fase titanato de bário foi sugerido através da análise por microscopia eletrônica de varredura e transmissão, podendo observar-se a existência de clusters de aglomerados macios e ocos, com aparência de flocos compostos por aglomerados menores, com tamanhos girando em torno de 50-100 nm, onde se nota a presença da fase perovskita  $\text{BaTiO}_3$  recobrando a fase espinélio  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Essa possível formação é consequência da síntese *in situ* das duas fases, em que a fase espinélio  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  se forma em temperaturas inferiores, atuando como “semente” para a posterior cristalização da fase perovskita, em temperaturas superiores,

sobre a superfície. Essas estruturas foram também observadas por Leonel e colaboradores [76].

## 5.2. ESTUDO DA CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO POR MICRO-ONDAS DE MATERIAIS CERÂMICOS

Para o estudo dos mecanismos e cálculo de parâmetros cinéticos da sinterização por aquecimento por micro-ondas de compactos de materiais multiferroicos, como discutido anteriormente, e com a utilização do dilatômetro por micro-ondas, desenvolvido nesta tese, conforme discutido no capítulo 3.

Com a finalidade de comparar os resultados de cinética de sinterização por dilatometria das amostras, os mesmos parâmetros de sinterização foram efetuados também num dilatômetro por aquecimento convencional, e as curvas dilatométricas foram comparadas. Com essas condições, os parâmetros da cinética de sinterização, como a energia de ativação de densificação, foram estabelecidos utilizando-se técnicas não isotérmicas de sinterização, como foi descrito no capítulo 2 da revisão bibliográfica.

Assim, seguem algumas variáveis e símbolos adotados nesta tese, para a descrição e compreensão dos parâmetros estudados durante a sinterização por micro-ondas e convencional das amostras.

$\Delta T$ .....	Intervalo de temperatura	[°C]
$T_{inicial}$ .....	Temperatura de início da retração linear	[°C]
$T_{max}$ .....	Temperatura no ponto máximo da taxa de retração linear	[°C]
$\Delta L/L_0$ .....	Retração linear	[%]
$\left[ \frac{\Delta L}{L_0} \right]_{MAX}$ .....	Máxima retração linear no ponto máximo de taxa de retração linear	[%]
$\left[ \frac{\Delta L}{L_0} \right]_{final}$ .....	Máxima retração linear na temperatura final do ensaio	[%]

$d\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)/dt$ .....	Taxa de retração linear	[min <sup>-1</sup> ]
$\left[ d\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)/dt \right]_{MAX}$ .....	Máxima taxa de retração linear	[min <sup>-1</sup> ]
Q.....	Energia de ativação	[kJ/mol]
n.....	Coeficiente de sinterização	

### 5.2.1. Cinética de sinterização por micro-ondas e convencional dos compósitos BaTiO<sub>3</sub>/Co<sub>x</sub>Ni<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Para o estudo da cinética de sinterização, foram utilizadas duas taxas de aquecimento de 10 e 20 °C/min para viabilizar a comparação entre os valores obtidos por dilatométrica convencional e, assim, poder verificar o efeito das micro-ondas durante a sinterização. A Figura 5.16 apresenta os resultados da retração linear ( $\Delta L/L_0$ ) em função da temperatura com taxas de aquecimento de 10 e 20 °C/min dos compósitos multiferroicos 0,8BaTiO<sub>3</sub>/0,2Co<sub>x</sub>Ni<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (com x = 1; 0,75; 0,5; 0,25; 0) com aquecimento por micro-ondas.

Nessas figuras, pode se observar moderada expansão com o aumento da temperatura até um determinado grau, quando claramente é verificado o início da retração até o final, demonstrando que os processos densificantes das amostras seguem o mesmo perfil, com pequena faixa de variação, dependendo da sua composição.

Da mesma forma, a Figura 5.17 apresenta os resultados da retração linear em função da temperatura com taxa de aquecimento de 10 e 20 °C/min por dilatométrica convencional dos mesmos compósitos 0,8BaTiO<sub>3</sub>/0,2Co<sub>x</sub>Ni<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (com x= 1; 0,75;0,5; 0,25; 0) acima apresentados. Todas as curvas apresentadas seguem o mesmo perfil de variação, alternando-se de acordo com a composição da amostra. Mas, por limitação do dilatômetro convencional, é possível observar uma descontinuidade na base produzida, no final da retração, porque a retração das amostras na realidade é maior que faixa de

medida do equipamento. Nesse caso, a faixa de medida do dilatômetro utilizado em retração é de 0 a  $-2500 \mu\text{m}$ , e a retração total obtida em cada amostra foi na ordem de  $-2800 \mu\text{m}$ , gerando uma interrupção na medida da retração e, portanto, apresentando-se uma porção reta na base da curva, final da retração. A retração significativa das amostras é principalmente devida aos pós serem tão finos. Estudos orientados neste sentido mostram que o processo de sinterização está influenciado diretamente pelas características, como tamanho e distribuição das partículas iniciais do pó compacto, promovendo fortemente altas taxas de retração, assim como melhores densidades finais nas amostras sinterizadas [77]. Dessa forma, pós com pequenos e estreitos tamanhos de partícula podem afetar diretamente a cinética de sinterização, devido que partículas menores podem aumentar o número de caminhos de difusão entre as partículas em contato, diminuindo assim, tanto a temperatura de sinterização em que se atinge uma densidade máxima e aumentando a retração linear das amostras [77,78].

Por outro lado, observa-se que a taxas de aquecimento mais lentas,  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , em algumas composições, o início da retração foi em temperaturas bem inferiores, o mesmo fato evidenciado na dilatometria por micro-ondas. Observou-se também uma tendência da retração ocorrer em temperaturas inferiores nos compósitos multiferroicos com maior teor de cobalto do que nos com maior teor de níquel, lembrando-se que, nesses sistemas, temos apenas  $20\% \text{ mol}$  de ferrita.

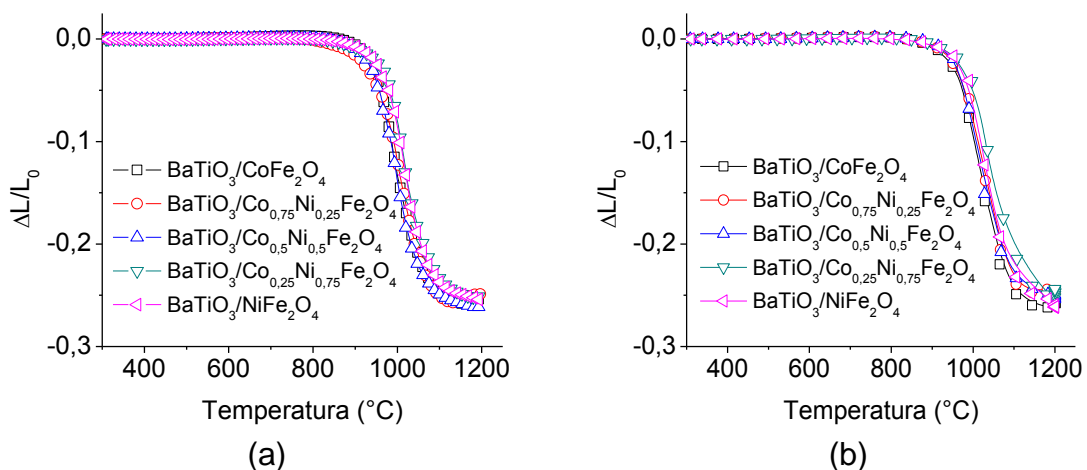


Figura 5.16 – Variação da retração linear com a temperatura de sinterização por micro-ondas para as taxas de aquecimento de (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min dos diferentes sistemas  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (com  $x = 1; 0,75; 0,5; 0,25; 0$ ).

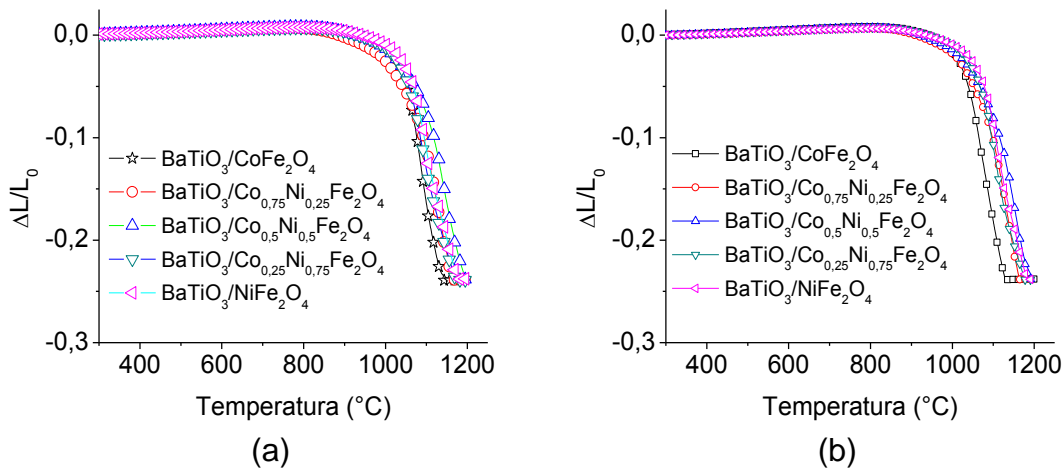


Figura 5.17 – Variação da retração linear em função da temperatura de sinterização por convencional com taxas de aquecimento constantes de (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min, para os compósitos  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (com  $x = 1; 0,75; 0,5; 0,25; 0$ ).

As tabelas 5.10 e 5.11 apresentam os dados obtidos das figuras 5.16 e 5.17 para melhor compará-los.

Comparando-se as curvas de retração das amostras apresentadas nas figuras 5.16 e 5.17, foi possível observar que a sinterização por dilatometria assistida por micro-ondas ofereceu claras mudanças nos parâmetros do processo de sinterização. Claramente foi observado que o efeito do calor por micro-ondas conseguiu diminuir a temperatura de início da retração da peça em torno de 80–100 °C, como se pode observar na Figura 5.18, em todos esses sistemas estudados. Essa redução na temperatura de início da retração pode estar associada com a existência de forças motrizes adicionais favorecidas pela interação do campo eletromagnético com as amostras. Alguns autores [11,79] identificaram esta força motriz adicional como o efeitos *não térmicos*. Tais efeitos podem-se diferenciar do convencional, tendo em vista

que, no processamento via micro-ondas, um campo eletromagnético pode gerar um movimento oscilatório de cargas como o principal mecanismo de absorção das micro-ondas pela matéria onde a oscilação dos elétrons na frequência das micro-ondas permite a absorção de energia através da conversão das vibrações da rede, e no caso da sinterização via convencional o principal mecanismo de intercambio de energia entre o forno e o material é fornecido por transferência de calor por convecção e condução, além de apresentar radiação eletromagnética termicamente quase em equilíbrio que tem um espectro contínuo predominantemente no infravermelho, nesse caso a absorção da radiação é visto como um processo de excitação ondulatório que ocorre pelo aumento da temperatura desde a superfície para ao interior da amostra por condução térmica [79]. Em princípio, o termo denominado como “*não térmico*” corresponde à interação do campo elétrico e magnético com o material, induzindo uma força motriz adicional que aprimora os mecanismos de difusão de volume ou contorno de grão em baixas temperaturas. Wroe e Rowley [11] associam esta força adicional com o acúmulo de cargas espaciais nos contornos dos grãos geradas por ação da intensidade do campo eletromagnético das micro-ondas, podendo assim incrementar o fluxo de vacâncias dentro dos contornos dos grãos, promovendo uma diminuição geral da temperatura de sinterização dos materiais. Por outro lado, Ribakov et. al. [79] sugere que os efeitos não térmicos gerados no material são excitações fora do equilíbrio; isso significa que a radiação eletromagnética que penetra no sólido é absorvida no volume permitindo principalmente, a oscilação dos elétrons na frequência das micro-ondas. Essa energia absorvida provoca modos de oscilação fora do equilíbrio por um período de tempo que gera um *espectro de vibrações* na rede atômica do material. No entanto, essas vibrações da rede atômica, induzem distorções periódicas do potencial da rede atômica modificando o equilíbrio interno do material. Em seguida o espectro de vibrações da rede atômica é equilibrado devido às interações não lineares entre os átomos da rede, onde uma fração da energia armazenada das excitações fora do equilíbrio esta determinada pela constante de tempo do último processo, que para sólidos cristalinos perfeitos seria geralmente

desprezível. De outro modo, a presença de defeitos na rede atômica do material pode incrementar o tempo das oscilações fora do equilíbrio, assim, por exemplo, a difusão de vacâncias que pode converter parte da energia do campo das micro-ondas em energia oscilatória de migração de íons na rede, em especial a rotação de dipolos de bivações é um mecanismo que modifica a absorção das micro-ondas em cerâmicas [80]. Partindo disso e do resultado obtido através da retração das peças dos compósitos  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (com  $x = 1; 0,75; 0,5; 0,25; 0$ ), é uma prova da existência de uma força motriz adicional favorecida pelas micro-ondas durante o aquecimento da amostra.

Tabela 5.10 – Comparação dos resultados obtidos do compósito  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

	Composição x (mol)									
	1		0,75		0,5		0,25		0	
	MW*	CV**	MW	CV	MW	CV	MW	CV	MW	CV
$T_{inicial}(^\circ\text{C})$	936	1041	945	1047	951	1072	975	1039	973	1050
$T_{max}(^\circ\text{C})$	985	1086	1006	1136	1007	1145	1015	1092	1025	1095
$[d(\Delta L/L_0)/dt]_{max} \times 10^2 (\text{min}^{-1})$	3,11	3,12	1,78	2,32	2,59	2,36	2,62	2,42	2,63	2,58
$(\Delta L/L_0)_{max} (\%)$	9,4	12,9	13,5	18,2	15,2	15,5	11,7	10,7	14,7	10,8
$(\Delta L/L_0)_{final} (\%)$	26,1	23,9	21,9	23,9	26,5	23,8	25,5	23,9	26,1	23,8

\*MW: micro-ondas, \*\* CV: convencional

Tabela 5.11 – Comparação dos resultados obtidos do compósito  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  com taxa de aquecimento de  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

	Composição x (mol)									
	1		0,75		0,5		0,25		0	
	MW*	CV*	MW	CV	MW	CV	MW	CV	MW	CV
$T_{inicial}(^\circ\text{C})$	954	1019	960	1056	958	1074	986	1053	977	1062
$T_{max}(^\circ\text{C})$	1014	1075	1015	1138	1010	1150	1032	1106	1017	1109
$[d(\Delta L/L_0)/dt]_{max} \times 10^2 (\text{min}^{-1})$	4,55	4,94	5,13	4,94	5,03	4,84	5,60	5,32	5,05	5,18
$(\Delta L/L_0)_{max} (\%)$	13,0	11,2	10,6	18,5	11,4	17,2	9,9	12,4	9,6	11,0
$(\Delta L/L_0)_{final} (\%)$	26,5	23,9	25,3	23,8	25,7	23,8	25,5	23,8	26,4	23,8

\*MW: micro-ondas, \*\* CV: convencional

Foi verificado que a temperatura de início de retração também pode estar influenciada pela razão molar entre cobalto-níquel da fase ferrita, como



pode ser observado nos gráficos da figura 5.18. Para os compósitos  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , a temperatura de início de retração é menor para  $x=1$ , ou seja, na ausência de níquel na fase ferrita de cobalto, e à medida que aumenta a concentração de níquel e diminui a concentração de cobalto, essa temperatura tende a aumentar, na sinterização por micro-ondas. Esse resultado sugere a probabilidade de que o compósito que possui a componente ferrita com maior concentração molar de cobalto interage melhor com as micro-ondas, permitindo uma menor temperatura de início da retração. Perdas magnéticas por ressonância pode ser uma possibilidade de maior interação de uma das fases magnéticas [81]. Por outro lado o efeito gerado pelo acoplamento dos dipolos magnéticos com o campo das micro-ondas pode estar influenciado diretamente pelas propriedades intrínsecas de cada uma das fases magnéticas presentes no compósito. Sabe-se que a ferrita de níquel é classificada como um material magnético mole (soft) e a ferrita de cobalto como uma ferrita dura (hard) [69] e que suas propriedades são bem diferenciadas pela resposta histerética do material num campo magnético externamente aplicado, portanto, considerando que o campo oscilante do componente magnético do campo das micro-ondas pode liderar gera um aquecimento análogo ao efeito provocado por um campo elétrico na reorientação de um dipolo elétrico, exercendo um torque polarizante e oscilante sobre os dipolos magnéticos, induzindo efeitos de reorientação dos dipolos tanto nas ferritas moles como as duras. Embora, no caso das ferritas duras se envolve outra importante reorientação de dipolos, próximos às paredes dos domínios magnéticos. Dessa forma, se promove o deslocamento das paredes de domínio na presença de imperfeições cristalinas e finalmente, lidera-se uma forma irreversível de transferência de energia associada com a histerese magnética do material [82].

De outro lado, isso não foi observado na sinterização por convencional, onde o comportamento não corresponde ao padrão mostrado pela sinterização por micro-ondas, mostrando que o compósito com a fase ferrita  $0,5\text{Ni}/0,5\text{Co}$  apresenta a temperatura máxima de início de sinterização e o compósito com ferrita de Co apresenta a menor temperatura de início de sinterização.

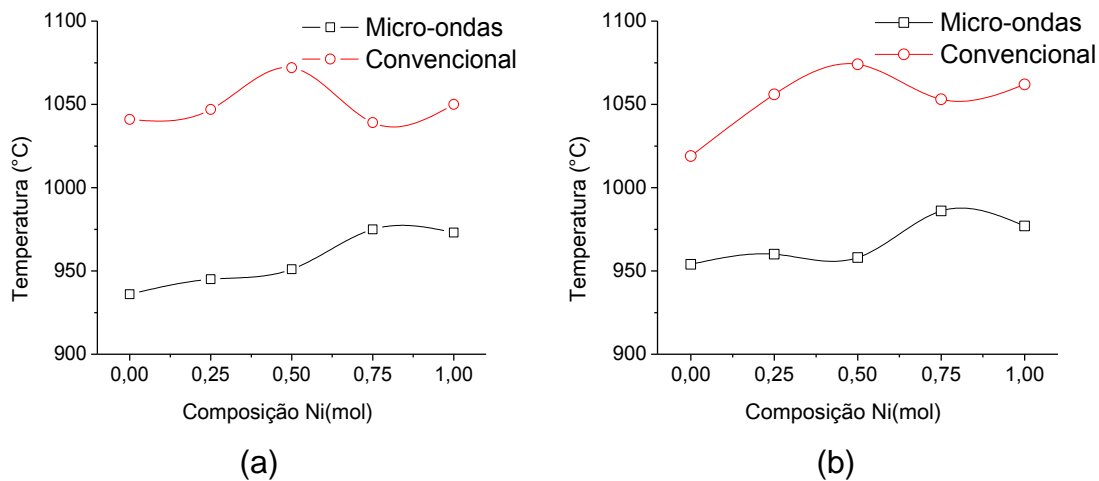


Figura 5.18 – Comparação da temperatura de início da retração nas taxas de aquecimento de (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min na sinterização por micro-ondas e convencional dos compósitos  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (com  $x = 1; 0,75; 0,5; 0,25; 0$ ).

Também foi observada uma possível evidência do aumento da interação das micro-ondas quando a quantidade de fase ferrita aumenta no compósito, confirmado pela diminuição gradativa do início da temperatura de retração, como apresentado na Figura 5.19. Um incremento no conteúdo da fase magnética pode gerar maiores perdas magnéticas para o compósito, que em combinação com as perdas dielétricas, geradas pela fase titanato de bário, podem aumentar a interação com as micro-ondas e influenciar a temperatura de sinterização. Assim, segundo Booske et. al. [82] a presença de fases magnéticas como ferritas moles (soft) ou duras (hard) podem aumentar a dissipação de energia das micro-ondas por efeitos de polarização dos dipolos magnéticos com o campo oscilante do componente magnético das micro-ondas.

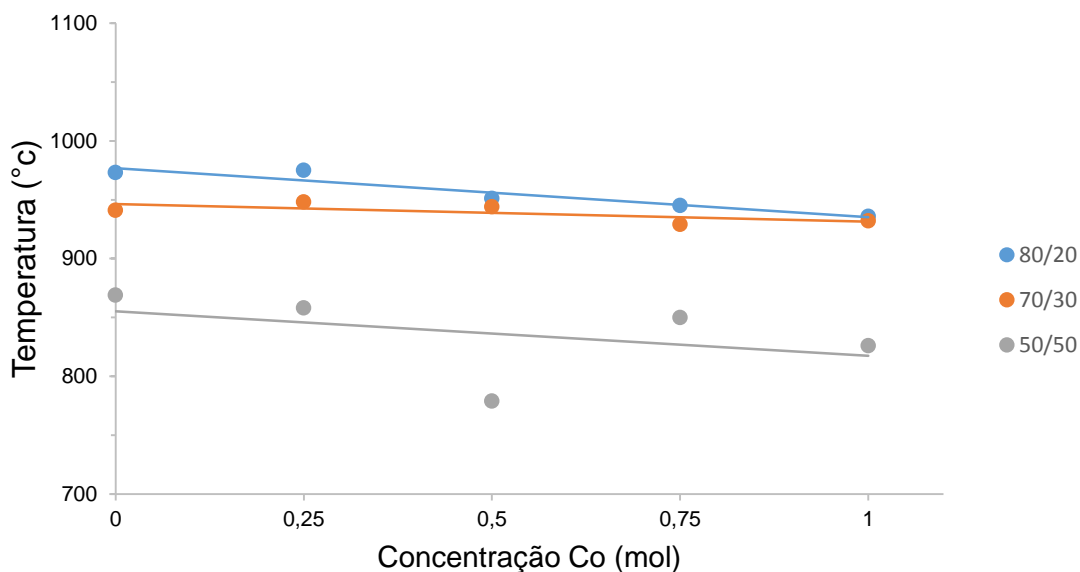


Figura 5.19 – Comparação entre a temperatura de início da retração com o incremento da quantidade de ferrita no compósito, na sinterização por micro-ondas em taxas de 10 °C/min do sistema  $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nas proporções molares de 80/20, 70/30 e 50/50.

Do mesmo modo que a temperatura de início da retração linear, a temperatura do máximo ponto da taxa de retração linear também foi afetada pelo campo eletromagnético durante a sinterização. Isso significa que, da mesma forma como os efeitos não térmicos induzidos pelas micro-ondas influenciam na diminuição da temperatura de início da retração, a temperatura do máximo ponto da taxa de retração também é reduzida quando comparada com a sinterização convencional dos compósitos.

As figuras 5.20 e 5.21 apresentam as taxas de retração linear em função da temperatura dos compósitos  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (com  $x = 1; 0,75; 0,5; 0,25; 0$ ) para a sinterização por dilatométrica por micro-ondas e convencional, com taxas de aquecimento de 10 e 20 C/min, respectivamente.

A taxa de retração linear das amostras sinterizadas por micro-ondas e por via convencional mostra um deslocamento do pico de máxima taxa de retração a temperaturas inferiores para amostras sinterizadas por micro-ondas,

fato este também observado na figura 5.22, com taxas de aquecimento de 10 °C/min e 20 °C/min para os compósitos  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . No caso da sinterização convencional, quando aquecida a 10 °C/min, o pico máximo da taxa de sinterização ocorreu a 1087 °C, com um pico menor ao redor de 1120 °C; na mesma amostra sinterizada por micro-ondas, este pico foi deslocado para a esquerda a 986 °C e o segundo pico de sinterização não foi visível. Para o caso da mesma amostra sinterizada convencionalmente com taxa de aquecimento de 20 °C/min, o pico máximo apareceu em 1070 °C e o pico inferior, em a 1103 °C em comparação com a sinterização por micro-ondas, o pico máximo foi deslocado para a temperatura de 1012 °C, e o pico inferior não apareceu. Esses fatos sugerem que efeitos não térmicos estão relacionados ao deslocar a taxa de retração para uma temperatura inferior.

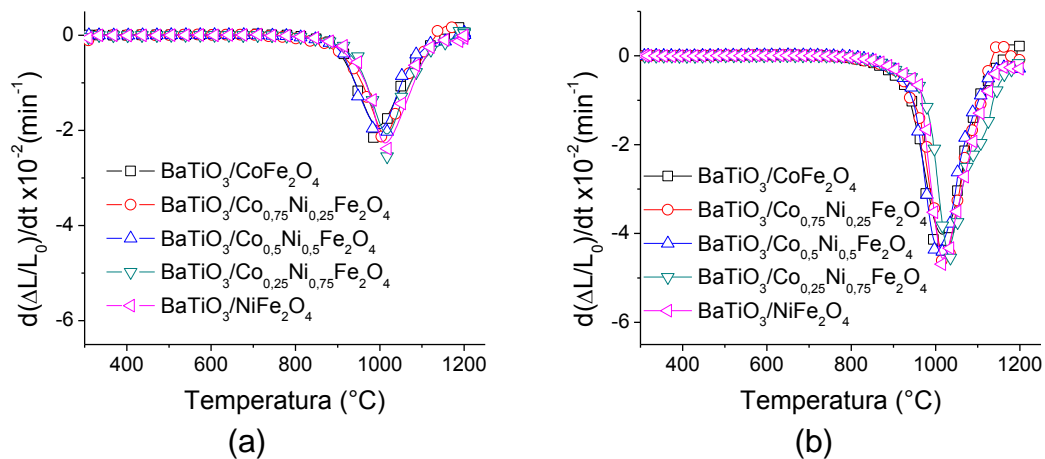


Figura 5.20 – Variação da taxa de retração linear com a temperatura de sinterização por micro-ondas para as taxas de (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min dos compósitos  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

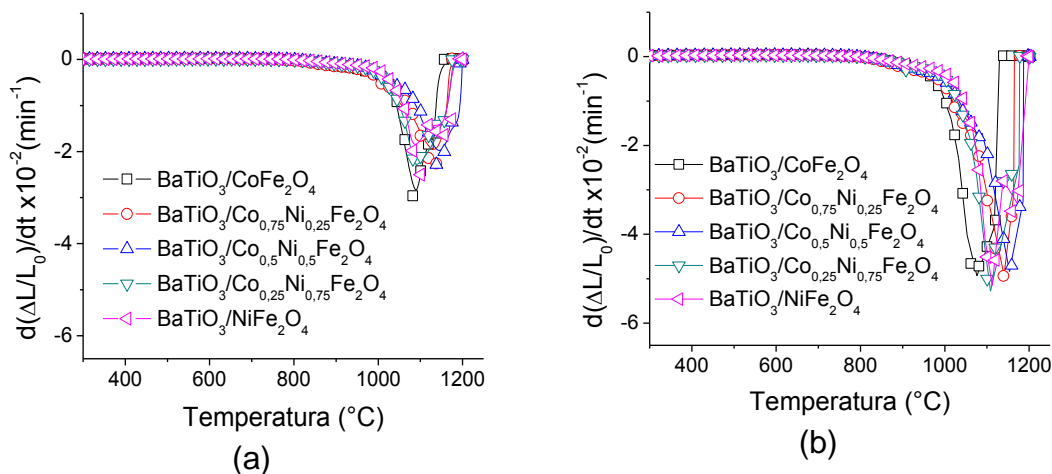


Figura 5.21 – Variação da taxa de retração linear com a temperatura de sinterização por via convencional para as taxas de (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min dos compósitos  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

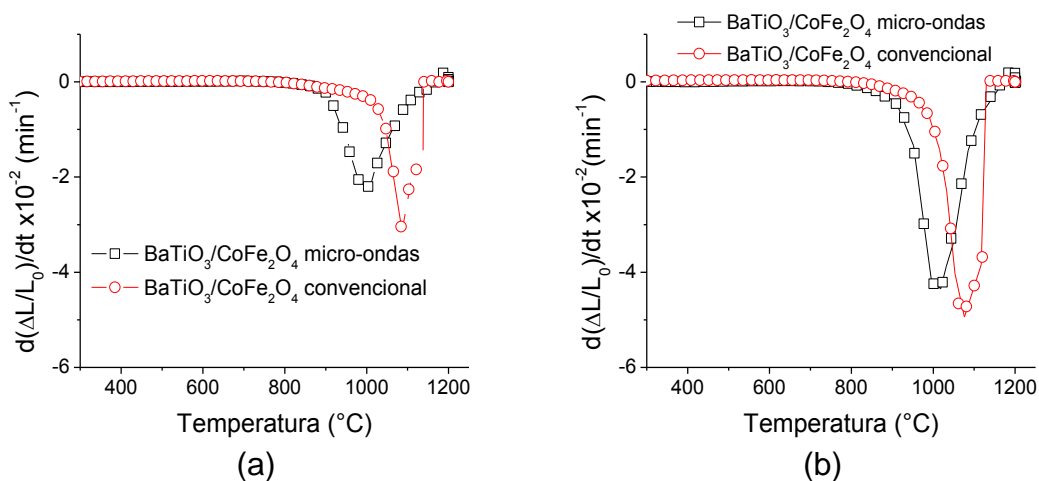


Figura 5.22 – Taxa de retração linear da amostra  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{CoFe}_2\text{O}_4$  em função da temperatura para as taxas de aquecimento de (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min, sinterizadas por micro-ondas e convencional.

Esse comportamento é genérico para as amostras com as diferentes composições desenvolvidas neste trabalho, e a comparação dos gráficos da taxa de retração em função da temperatura de sinterização pode ser encontrada no apêndice 2 (figuras A2.16 – A2.29). Nos gráficos das figuras 5.23, 5.24 e 5.25, estão apresentados os resultados da temperatura no ponto

máximo da taxa de retração linear para as diferentes composições:  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , respectivamente, sinterizadas por micro-ondas e por via convencional. Claramente, pode-se observar que, em todas as amostras, o ponto máximo da taxa de retração ocorreu em temperaturas menores para as amostras sinterizadas por micro-ondas. Esse fato certifica que a taxa de densificação das amostras sinterizadas por micro-ondas ocorre em temperaturas menores, demonstrando assim, de novo, a evidência de que existe uma força motriz adicional induzida pela interação do campo eletromagnético com a amostra.

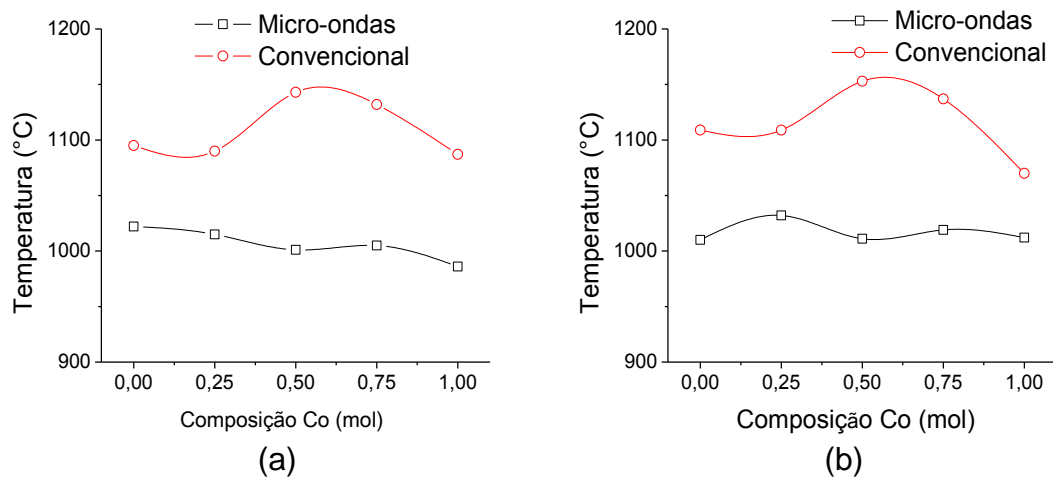


Figura 5.23 – Comparação da temperatura no máximo ponto da taxa de retração linear na sinterização por micro-ondas e convencional com taxas de aquecimento de (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min dos compósitos  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (com  $x = 1; 0,75; 0,5; 0,25; 0$ ).

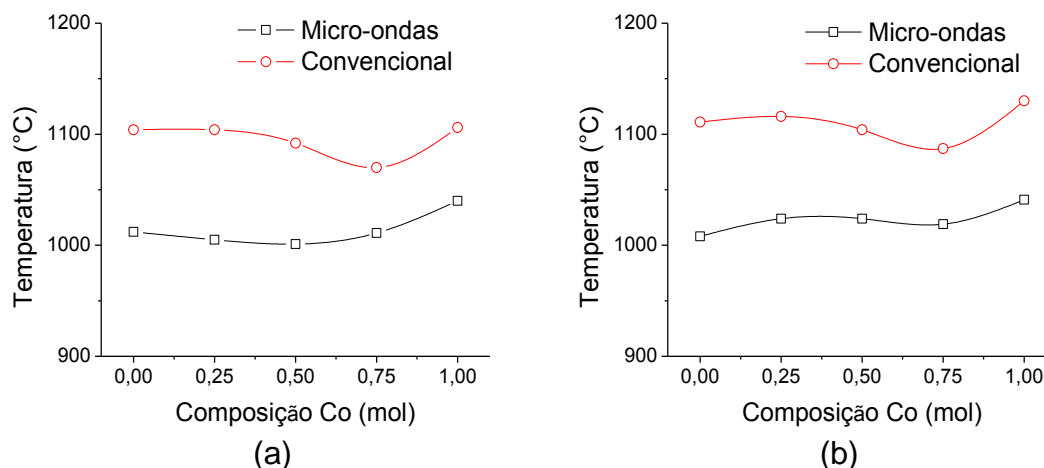


Figura 5.24 – Comparação do ponto máximo da taxa de retração no máximo ponto da taxa de retração linear na sinterização por micro-ondas e convencional com taxas de aquecimento de (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min dos compósitos  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (com  $x = 1; 0,75; 0,5; 0,25; 0$ ).

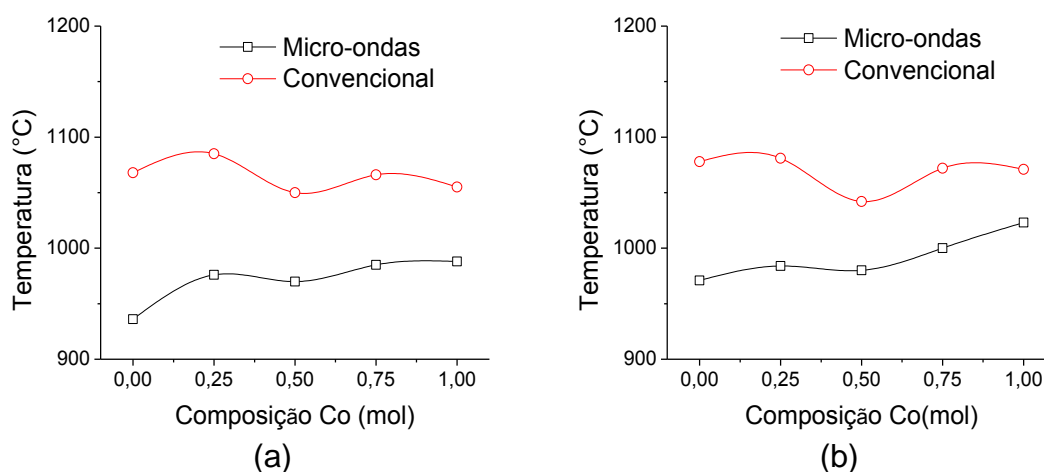


Figura 5.25 – Comparação do ponto máximo da taxa de retração no máximo ponto da taxa de retração linear na sinterização por micro-ondas e convencional com taxas de aquecimento de (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min dos compósitos  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (com  $x = 1; 0,75; 0,5; 0,25; 0$ ).

Por outro lado, as curvas apresentadas na figura 5.21 mostram alterações nas curvaturas, antes e após o ponto máximo de taxa de retração, as quais podem sugerir a formação de novas fases ou até transformações de

fase. Segundo os gráficos das figuras apresentadas no apêndice 2 desta tese (figuras A2.16-A2.19) para os compósitos  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , alguns apresentam esse tipo de comportamento na sinterização via micro-ondas e/ou convencional. Essas alterações foram observadas especificamente para algumas composições de níquel-cobalto na fase ferrita do compósito.

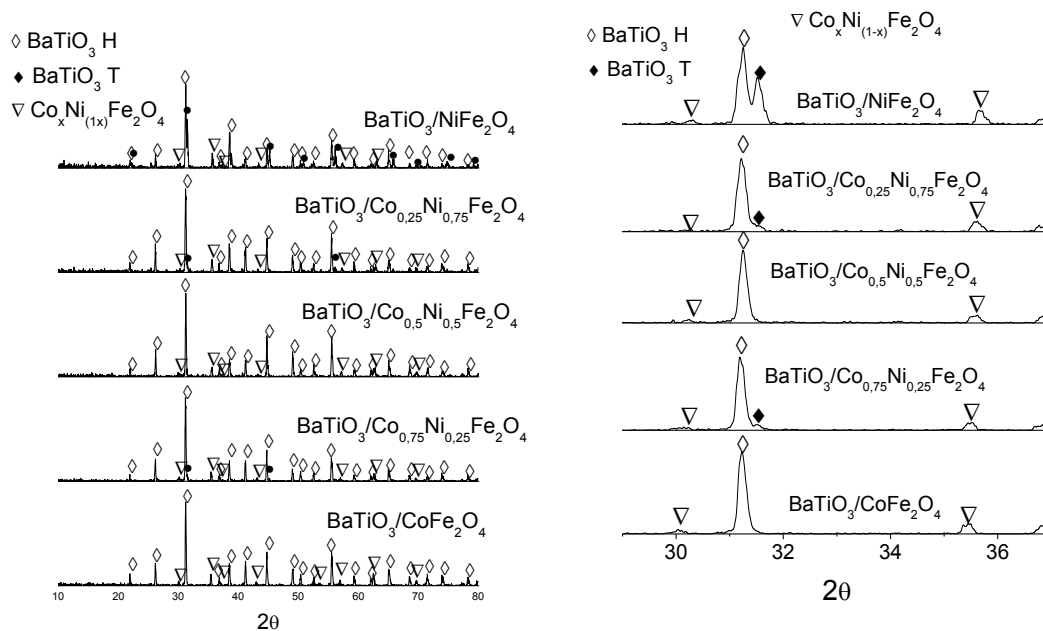


Figura 5.26 – Difractometria de raios X dos compósitos  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  com taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  sinterizados em micro-ondas.

Para confirmar tal observação, a difratometria de raios X foi realizada para as amostras sinterizadas por micro-ondas com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Os resultados dessa difratometria estão apresentados na figura 5.26. Eles confirmam que, nas amostras em que ocorre a mudança na curvatura no gráfico da taxa de retração, conforme discutido na figura 5.22, aparece a fase tetragonal de titanato de bário ( $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ). Nas amostras em que a curvatura não muda, como é o caso de algumas das composições das amostras aquecidas por micro-ondas, só a fase hexagonal de titanato de bário foi obtida como fase única. Entretanto, de acordo com os difratogramas analisados da figura 5.26, observa-se que, além da fase



hexagonal, aparece em todos os casos a fase tetragonal, aumentando essa fase à medida que o níquel aumenta na composição.

Possivelmente, a formação de um máximo secundário (figuras A2.17, A2.18 e A2.19) nas curvas da taxa de retração em função da temperatura esteja associada à cristalização da fase tetragonal do titanato de bário, pois comparando-se os resultados dos padrões de difração com as curvas da taxa de retração das amostras sinterizadas com taxa de aquecimento de 10 °C/min em forno convencional, este mínimo secundário foi visível completamente só para as composições onde a fase ferrita contém menos cobalto. Esse fato pode indicar que a estabilidade da fase titanato de bário hexagonal em temperatura ambiente após sinterização esteja relacionada com a presença de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  da fase ferrita, que podem gerar uma dopagem sobre o titanato de bário, ocasionando esta estabilização do titanato de bário hexagonal.

A fase hexagonal do titanato de bário é uma das fases polimórficas e só é estável em temperaturas superiores a 1400 °C. Em temperatura ambiente, essa fase é possível de estabilização, sinterizando-se o titanato de bário sob atmosferas redutoras ou dopando-o com metais de transição como o Fe, Ni e Co, segundo resultados da literatura, principalmente os de Keith et. al. [83]. A possibilidade de estabilizar essa fase em temperatura ambiente pode ser possível através da geração de vacâncias de oxigênio pela presença dos cátions metálicos, causando um incremento na direção cristalográfica c. Segundo essa informação, é possível que esteja acontecendo difusão de Fe e/ou Co, principalmente, desde a fase ferrita durante a sinterização dos compósitos, permitindo assim a formação desta fase após sinterização do material. Esse comportamento também foi observado nos compósitos  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  sinterizados por micro-ondas e por via convencional, que estão apresentados nas figuras 5.27, 5.28, 5.29 e 5.30.

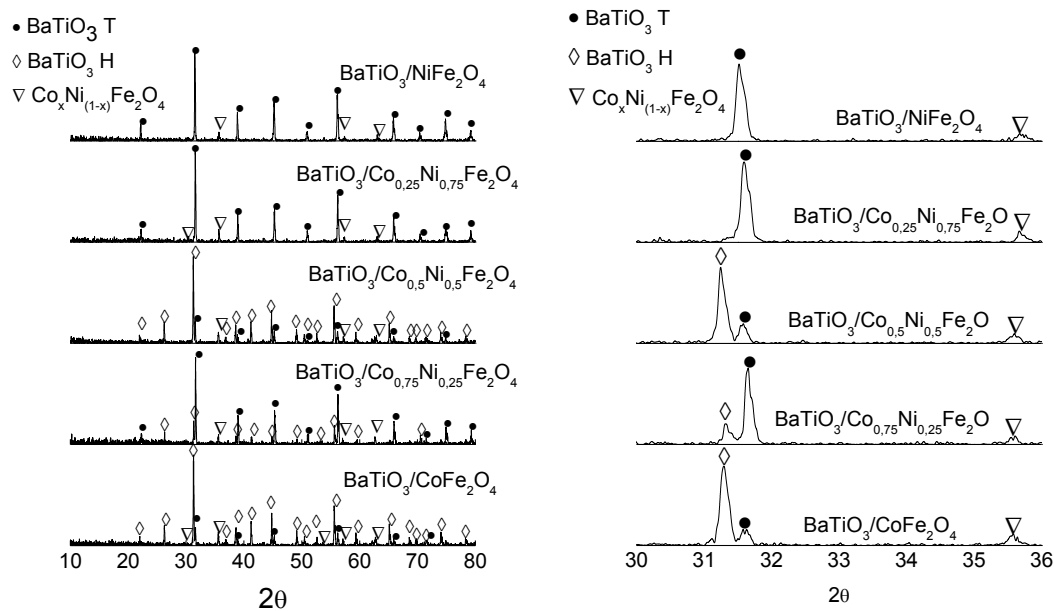


Figura 5.27 – Difractometria de raios X dos compósitos  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  sinterizados com taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  em convencional.

As curvas que relacionam a taxa de retração com a temperatura na sinterização dos compósitos por micro-ondas e convencional (figuras A2.20 – A2.24 para os compósitos  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e A2.25 – A2.29 para os compósitos  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) apresentam também variações nas curvaturas provocadas pela formação das fases de titanato de bário hexagonal e tetragonal, conforme discutido anteriormente. De novo, a formação da fase hexagonal foi favorecida com a presença de cobalto na fase ferrita. Da mesma forma, a presença de um máximo secundário foi observado nas amostras sinterizadas convencionalmente com a redução do cobalto na ferrita; isto confirma que a formação das duas fases polimórficas do titanato de bário depende da presença de cobalto na ferrita.

Por outro lado, os resultados por difratometria de raios X mostram uma diferença na formação das fases após sinterização dos compósitos. Se compararmos as figuras 5.26 e 5.27, pode-se observar que são as mesmas amostras, sob os mesmos parâmetros de sinterização. Apenas o tipo de aquecimento muda, por micro-ondas ou convencional, e as diferenças estruturais das amostras são diferentes. Na sinterização por micro-ondas,

observou-se que, com a redução de cobalto e um aumento de níquel na fase ferrita, apenas a fase tetragonal do titanato de bário aparece significativamente na ferrita, que só tem níquel, e nas outras observa-se também a presença da fase hexagonal. Esse fato não variou com o aumento da fase ferrita em proporção à fase de titanato de bário, de 80/20 para 70/30 e 50/50, e sempre a fase tetragonal foi formada, sem presença da fase hexagonal, nas amostras que contêm apenas a ferrita de níquel. Isso corrobora que o efeito foi realmente estrutural e de acordo com o que era esperado. Interessante foi também poder determinar esse mesmo efeito nas amostras sinterizadas por micro-ondas.

Outro evento observado durante a caracterização estrutural dos compósitos  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  sinterizados por micro-ondas e convencionalmente foi a interdifusão entre das fases de titanato de bário e ferrita como se mostra na figura 5.30, produzindo picos de difração característicos de fases de óxidos Ba-Ti-Fe-Co. Efetivamente, a formação dessas fases secundárias aconteceu quando as amostras foram sinterizadas tanto por micro-ondas como por via convencional. Esses resultados indicam que a fase ferrita de níquel favorece a formação da fase tetragonal do titanato de bário, além de evitar a formação de fases secundárias gerada pela presença do cobalto na fase magnética do compósito. Assim, a formação dessas fases secundárias está mais relacionada com a presença de cobalto na fase ferrita e não com alguma mudança nas curvaturas das curvas da taxa de retração.

Nesse caso, então, as alterações observadas nas curvaturas dos gráficos da taxa de retração em função da temperatura de sinterização não devem ser associadas com a formação dessas fases secundárias. As curvas da taxa de retração apresentadas nas figuras A2.25, A2.26, A2.27, A2.28 e A2.29 do apêndice 2, correspondentes às amostras sinterizadas por micro-ondas apresentam variações nas curvaturas com a presença de vários máximos. Essas variações estão associadas com a possibilidade de que as amostras com maior teor de fase ferrita (figura 5.29 até 5.31) poderiam interagir mais facilmente com o campo eletromagnético provocando um aquecimento maior da amostra, graças à propriedade inerente da ferrita de ser um

absorvedor de micro-ondas. Por outro lado, nos gráficos da taxa de retração das amostras sinterizadas convencionalmente não foi possível encontrar mudanças significativas nas curvaturas que demonstrem a formação dessas fases secundárias; a presença do máximo secundário está associada com a formação da fase tetragonal do titanato de bário, conforme discutido anteriormente.

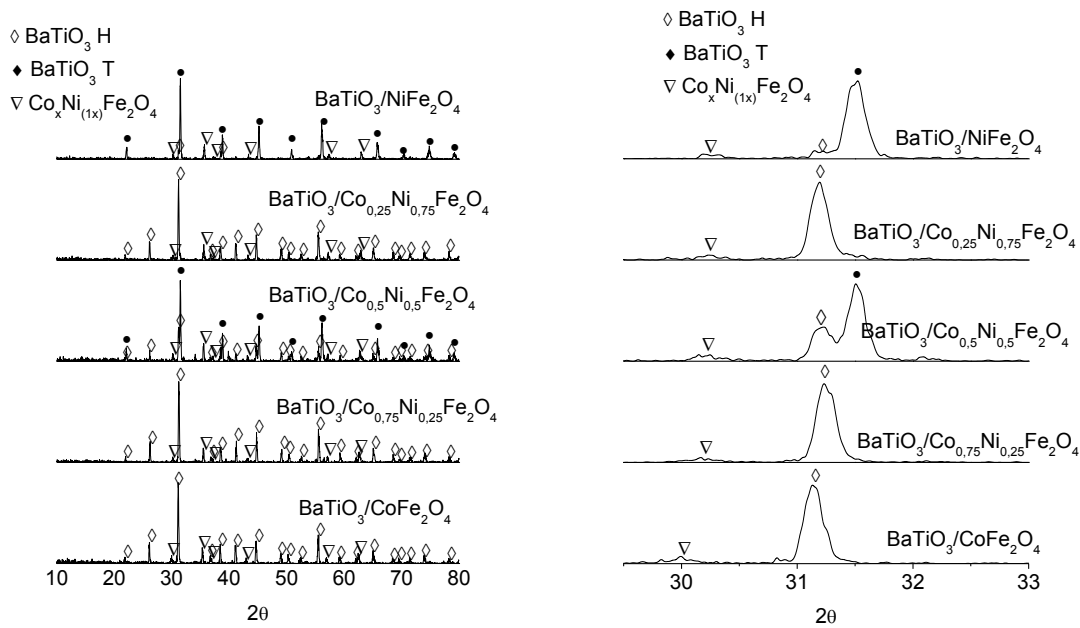


Figura 5.28 – Difractometria de raios X dos compósitos  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  sinterizados com taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  em micro-ondas.

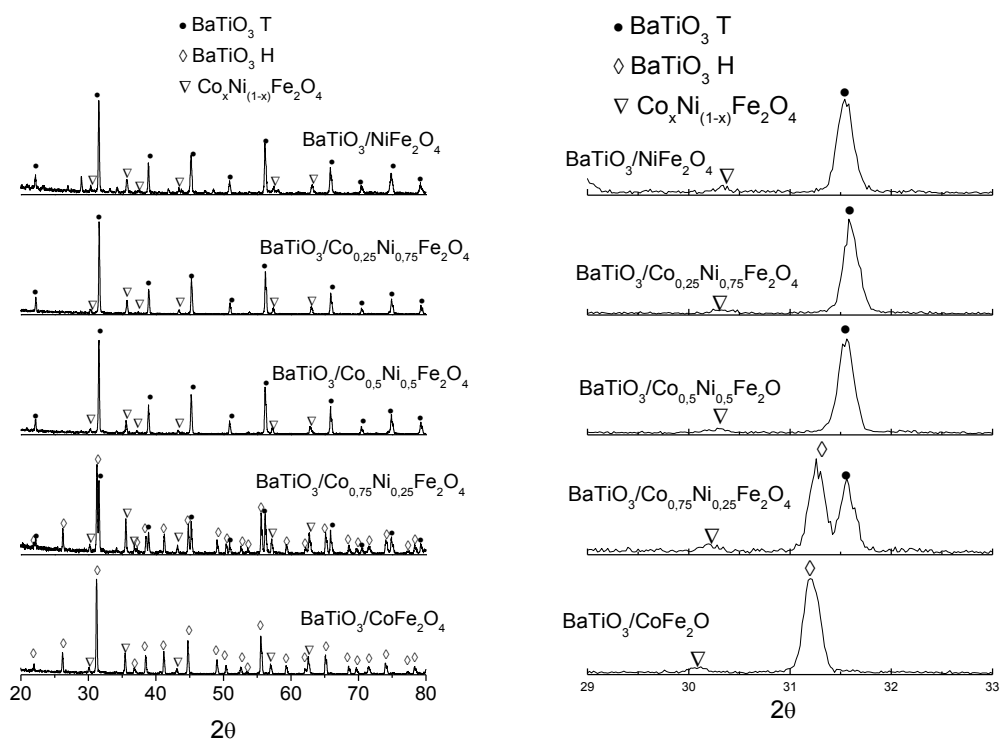


Figura 5.29 – Difractometria de raios X dos compósitos 0,7BaTiO<sub>3</sub>/0,3Co<sub>x</sub>Ni<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sinterizados com taxa de 10 °C/min convencionalmente.

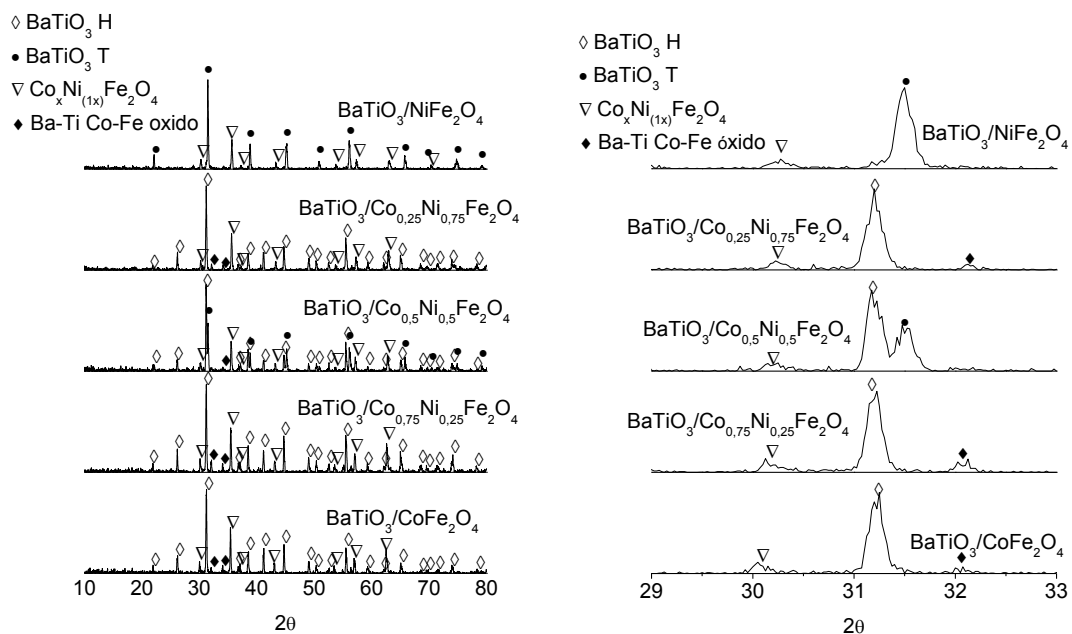


Figura 5.30 – Difractometria de raios X dos compósitos 0,5BaTiO<sub>3</sub>/0,5Co<sub>x</sub>Ni<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sinterizados com taxa de 10 °C/min em micro-ondas.

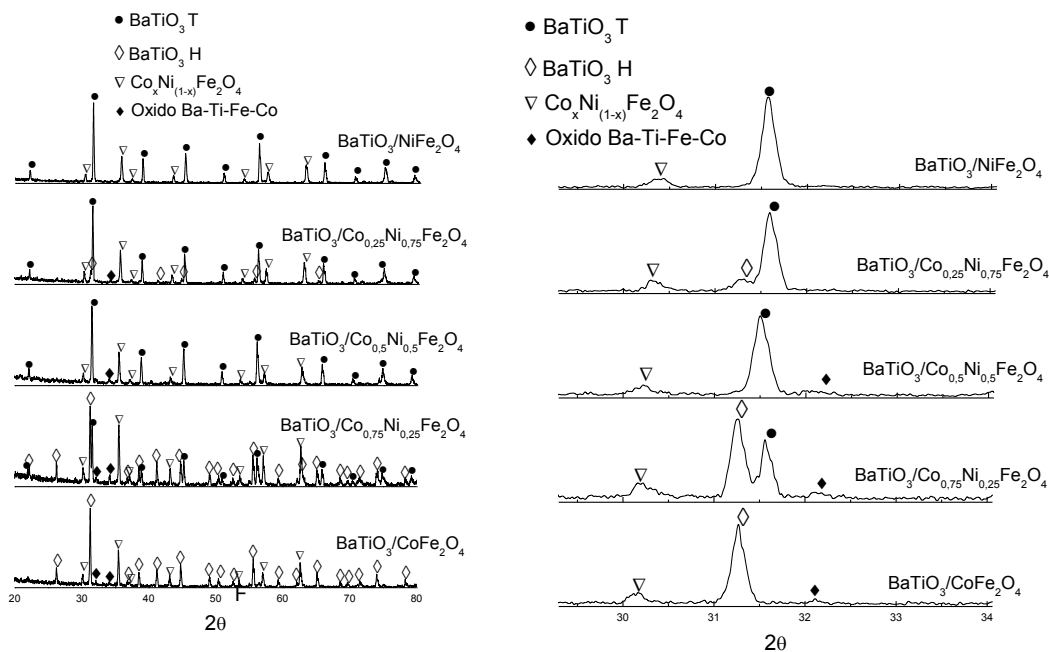


Figura 5.31 – Difractometria de raios X dos compósitos  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  sinterizados com taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  convencionalmente.

Assim, após a caracterização por difratometria de raios X e discussão dos resultados, as amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura. Para as figuras 5.32 a 5.35 a fase ferrita se apresenta com grãos escuros e a fase de titanato de bário se apresenta com grãos claros, para o caso dos poros se apresentam como zonas pretas nas microestruturas.

A figura 5.32 apresenta as microestruturas das amostras polidas do compósito  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sinterizado por micro-ondas e convencionalmente, a  $1200^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Observam-se microestruturas com uma fase particulada de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (elemento cinza) homoganeamente dispersa na matriz de  $\text{BaTiO}_3$  (elemento claro), com baixa concentração de poros (elemento preto) e com densidades aparentes de  $5,26$  e  $5,64\text{ g/cm}^3$ , para a amostra sinterizada por micro-ondas e convencional, respectivamente. O valor do tamanho médio de grãos pode ser comparado na tabela 5.12, para ambos tipos de sinterização.

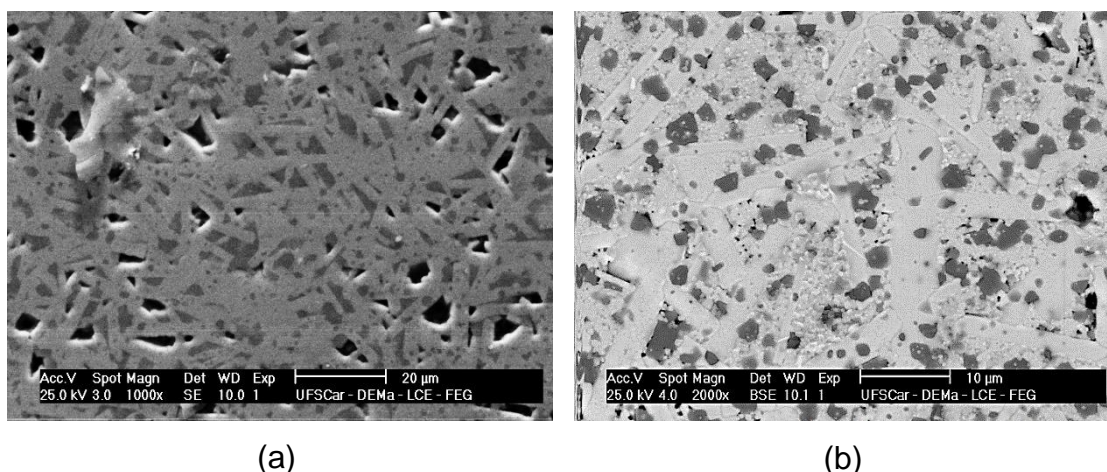


Figura 5.32 – Microestruturas do compósito  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sinterizado em dilatômetro por: (a) micro-ondas e (b) convencionalmente, a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Parte escura corresponde à fase ferrita, parte clara corresponde à fase titanato de bário.

Tabela 5.12 – Tamanhos de grão calculados a partir das micrografias para cada uma das fases presentes para o compósito  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Fase	Tamanho de grão ( $\mu\text{m}$ )	
	Micro-ondas	Convencional
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	$3,5\pm 1,7$	$1,4\pm 0,6$
$\text{BaTiO}_3$ H	$11,8\pm 5,7^*$	$6,3\pm 1,3^*$
$\text{BaTiO}_3$ T	Não observado	$0,6\pm 0,1$

\*Tamanho da direção preferencial de crescimento da fase  $\text{BaTiO}_3$  H

Observa-se, em ambas as micrografias, que a fase hexagonal do titanato de bário teve um crescimento exagerado numa direção preferencial com morfologia de placas. Segundo Lin et. al. [84] esse crescimento é habitual na direção de seu eixo  $(0001)_h$  e a estabilização desta fase metaestável depende das espécies dopantesceptoras. De um lado o tratamento térmico realizado nas amostras sinterizadas a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  está abaixo da temperatura de transformação de fase, cuja existência, segundo o diagrama de fase, encontra-se em temperaturas entre  $1430\text{-}1460\text{ }^\circ\text{C}$  [85], revelando que a temperatura não

é um fator crítico na cristalização e retenção dessa fase e sim a presença de dopantes aceptores como  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , resultado dos difratogramas das amostras, conforme discutido anteriormente. Os mecanismos que provavelmente acontecem para a estabilização dessa fase metaestável estariam relacionados com a criação de vacâncias de oxigênio durante a incorporação desses dopantes dentro de sítios octaédricos.

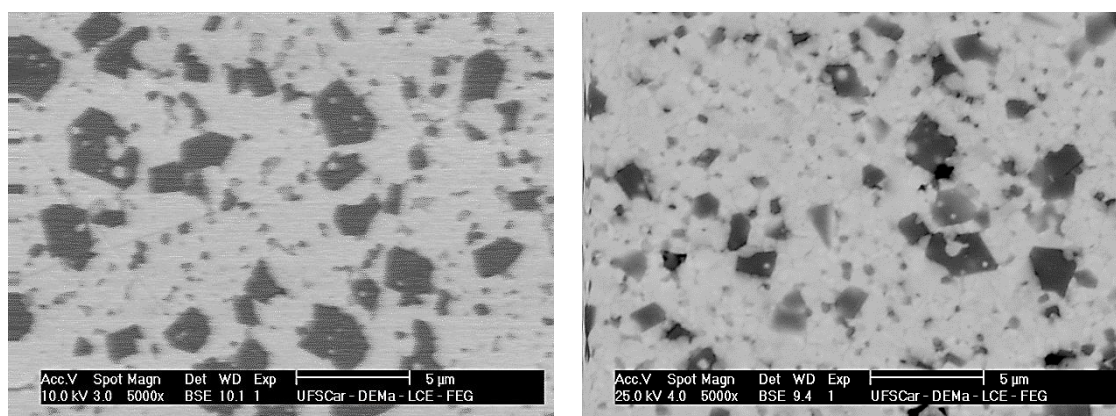
Na amostra sinterizada por micro-ondas (figura 5.32a), percebem-se estruturas de placas com maiores comprimentos e com regiões muito densas onde não se percebem contornos entre estes grãos; de outro modo, a fase ferrita foi localizada entre as placas da matriz de titanato de bário adquirindo formatos triangulares e quadriláteros. Esse crescimento em placa do titanato de bário tem gerado poros intergranulares com tamanho médio de  $3,7 \pm 1,1 \mu\text{m}$ .

Por outro lado, a microestrutura gerada pela sinterização convencional (figura 5.32b) do mesmo compósito consistiu de grãos de ferrita com um amplo tamanho e morfologia poligonal. Foi percebido que pequenos grãos de ferrita ficaram presos dentro das estruturas formadas pela fase hexagonal do titanato de bário, que provavelmente impediu o crescimento destes grãos. De outro modo, as fases tetragonal e hexagonal do titanato de bário estão presentes e são distinguidas na micrografia, pois adquirem formatos poligonais e de placas, respectivamente; a fase tetragonal foi localizada entre placas da fase hexagonal com a fase ferrita dispersa homoganeamente entre toda a matriz de titanato de bário. Essa microestrutura tem uma aparência bastante densa com pouca quantidade de poros intergranulares e tamanho médio de  $3,3 \pm 1,3 \mu\text{m}$ . Pela tabela 5.12, pode-se perceber um maior crescimento dos grãos de ferrita durante a sinterização via micro-ondas, cujo crescimento esteja relacionado com a interação dessa fase magnética talvez com o componente magnético do campo das micro-ondas, favorecendo esse crescimento. A interação de fases magnéticas com as micro-ondas radica na existência natural de dipolos magnéticos que podem tolerar tensões induzidas por torques de polaridade oscilante que geram efeitos de reorientação destes dipolos. Para o caso de ferritas moles, por exemplo, a ferrita de níquel  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , o aquecimento ocorre



por reorientação dos dipolos magnéticos envolvendo o movimento localizado ou coletivo de dipolos (acoplamento de fônons). No caso de ferritas duras, por exemplo, ferrita de cobalto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , a reorientação dos dipolos ocorre nas paredes dos domínios magnéticos, dessa forma se promove um deslocamento do domínio na presença de defeitos da rede cristalina e fundamentalmente uma forma irreversível de transferência de energia associada com a histerese [82].

A figura 5.33 apresenta as micrografias do compósito  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sinterizado por micro-ondas e convencionalmente com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . É possível observar microestruturas muito densas com densidades aparentes de  $5,5$  e  $5,7\text{ g/cm}^3$  para as amostras sinterizadas por micro-ondas e por via convencional, respectivamente; além disso, a dispersão da fase ferrita foi bastante homogênea na matriz de titanato de bário.



(a)

(b)

Figura 5.33 – Microestruturas do compósito  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sinterizada em dilatômetro (a) por micro-ondas e (b) por via convencional, com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ .

Na figura 5.33a, apresenta-se a amostra sinterizada por dilatômetro por micro-ondas. Observam-se, nesse caso, as duas fases de titanato de bário, hexagonal e tetragonal (ver figura 5.26). Na micrografia é possível observar uma larga dispersão de tamanho de grão da fase ferrita, possivelmente gerada pela grande interação com as micro-ondas causando um crescimento

exagerado dos grãos nessa temperatura. Essa diferença de tamanhos gerou uma dispersão larga como é possível observar na tabela 5.12, onde se apresenta um desvio-padrão quase igual ao tamanho médio do grão. De outro modo, a fase titanato de bário se mostra como placas muito densas sem diferença aparente entre as duas fases, delimitadas pelo que aparenta ser contornos retos e compridos entre cada placa, impedindo o cálculo do tamanho dos grãos. As microestruturas apresentadas na figura 5.33 apresentam uma distribuição bimodal de tamanho dos grãos da fase ferrita, esse crescimento anormal de alguns grãos de ferrita é consequência de uma possível distribuição não uniforme desta fase no pó cerâmico, ou seja, a aglomeração de partículas da fase ferrita durante a síntese, que é típico de pós produzidos a partir de métodos químicos.

Essa microestrutura se apresenta muito densa com densidade aparente de  $5,46 \text{ g/cm}^3$  (densidade aparente relativa de 94% calculada a partir dos dados apresentados no capítulo 4).

Tabela 5.13 – Tamanhos de grão calculados a partir das micrografias para cada uma das fases presentes do compósito  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

Fase	Tamanho de grão ( $\mu\text{m}$ )	
	Micro-ondas	Convencional
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	$0,9\pm 0,7$	$1,2\pm 0,6$
$\text{BaTiO}_3$ T	*	$0,6\pm 0,2$
$\text{BaTiO}_3$ H	*	Não observado

\*Não foi possível calcular o tamanho médio dos grãos

A amostra sinterizada com o dilatômetro convencional, figura 5.32b, apresentou uma dispersão mais estreita do tamanho do grão da fase ferrita, obtendo-se quase o mesmo tamanho médio do tamanho médio de grão da ferrita da mesma amostra sinterizada por micro-ondas. Segundo o desvio-padrão, foi possível concluir que se conseguiu obter uma distribuição estreita de tamanho médio de grão. Por outro lado, o tamanho médio de grão da fase

titanato de bário foi submicrométrico, 600 nm com formas poligonais. Essa microestrutura revela a existência de poucos poros com tamanho médio de  $0,7 \pm 0,3 \mu\text{m}$  com morfologia esferoidal.

As microestruturas conseguidas para a composição  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{CoFe}_2\text{O}_4$  são apresentadas nas figuras 5.34.

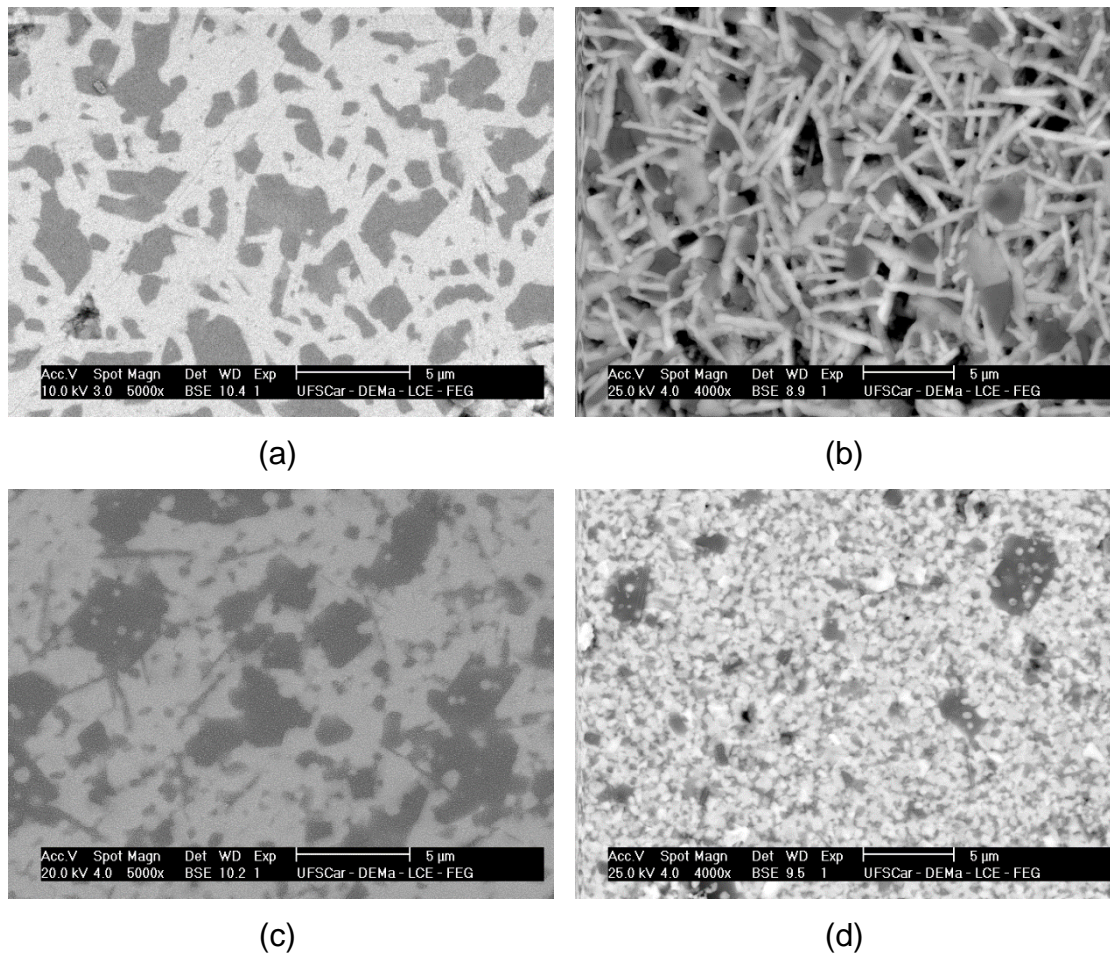


Figura 5.34 – Microestruturas dos compósitos (a)  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sinterizado em dilatômetro micro-ondas; (b)  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sinterizado em dilatômetro convencional; (c)  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sinterizado em dilatômetro micro-ondas e (d)  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sinterizado em dilatômetro convencional, todas com taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

As micrografias das figuras 5.34a e 5.34b mostram as microestruturas do compósito  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sinterizado por dilatômetro de micro-ondas e por via convencional, respectivamente. O compósito sinterizado por micro-ondas apresenta uma microestrutura mais densa, com presença da fase hexagonal de titanato de bário e da fase ferrita de cobalto. Observa-se percolação de grãos da fase ferrita em algumas regiões e crescimento exagerado em outras, com dispersão aparentemente homogênea na matriz de titanato de bário. Observa-se que o crescimento da fase hexagonal do titanato de bário foi em sentido preferencial, com grãos em formato de placas e alargados, não permitindo a visualização de contornos de grãos e, sim, a possível formação de uma só placa formada pela fase. O tamanho médio de grão da fase ferrita dos grãos não percolados foi de  $1,1 \pm 0,3 \mu\text{m}$ , e na fase de titanato de bário não foi possível calcular o tamanho médio, pois os grãos parecem não apresentar contornos entre os grãos. A densidade aparente medida nessa microestrutura foi de  $5,65 \text{ g/cm}^3$  representando 98% da densidade relativa aparente calculada a partir dos dados obtidos e descritos no capítulo 4 desta tese.

Em outro âmbito, a mesma amostra sinterizada sob os mesmos parâmetros, mas em dilatômetro convencional, apresentou as mesmas fases cristalinas, mas com microestruturas bem diferentes. É possível observar que a microestrutura é menos densa e, pela presença de poros decorrentes da fase de titanato de bário arranjada no compósito, com densidade aparente calculada de  $5,20 \text{ g/cm}^3$ , significando uma densidade relativa aparente de 90% (calculada a partir dos dados obtidos no capítulo 4 desta tese). Essa fase teve o mesmo fenômeno de crescimento, permitindo o crescimento de placas orientadas preferencialmente, sem a mesma compactação produzida quando foi sinterizada por micro-ondas. Essa configuração produz maior concentração de poros abertos entre as placas, onde, em alguns desses poros, localizam-se grãos de ferrita de cobalto. Os tamanhos dos grãos de titanato de bário (direção preferencial de crescimento) e ferrita registram valores em torno de  $2,5 \pm 0,9 \mu\text{m}$  e  $1,4 \pm 0,7 \mu\text{m}$ , respectivamente.

Para as micrografias apresentadas nas figuras 5.34c e 5.34d, foi possível comparar as microestruturas do sistema composto  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sinterizado por dilatômetro por micro-ondas e por via convencional, respectivamente. A amostra  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sinterizada por micro-ondas apresentou as fases titanato de bário tetragonal e ferrita de níquel, em que a microestrutura está caracterizada pelo crescimento anormal dos grãos da fase ferrita de níquel com tamanho médio de  $5,6 \pm 1,1 \mu\text{m}$ . Em algumas regiões, esses grãos apresentam inclusões da fase titanato de bário, com formatos de quadrilátero regular, que, possivelmente, tenham origem na estrutura aglomerada dos pós nanométricos utilizados como matéria-prima. Para essa amostra, o crescimento anormal de grãos de ferrita pode estar relacionado à interação direta dessa fase com as micro-ondas, o que segundo alguns autores [86], pode ser explicado por meio do aumento da mobilidade de difusão de espécies através dos contornos dos grãos, e dessa forma favorecendo a taxa de crescimento. No caso do titanato de bário, o tamanho médio de grão foi de  $0,7 \pm 0,2 \mu\text{m}$ . Esta amostra apresentou uma densidade aparente de  $5,51 \text{ g/cm}^3$ , representando uma densidade relativa de 96%.

A micrografia dessa mesma amostra sinterizada pelo dilatômetro convencional mostra a produção das mesmas estruturas em forma de quadrilátero pertencentes à fase ferrita, como observado na figura 5.34d, com tamanho médio de grão de  $1,3 \pm 0,2 \mu\text{m}$ . Além disso, foi possível observar uma estrutura mais fina composta por grãos das duas fases distribuídos homogeneamente; a fase de titanato de bário é a fase tetragonal com grãos com formato poligonal com tamanho médio de  $0,6 \pm 0,2 \mu\text{m}$ . Essa amostra apresentou uma densidade aparente de  $5,43 \text{ g/cm}^3$ , representando uma densidade relativa aparente de 94% (densidade relativa verificada a partir dos dados teóricos calculados no capítulo 4 desta tese).

Finalmente, a figura 5.35 apresenta as micrografias dos compósitos  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sinterizados por dilatômetro de micro-ondas e convencionalmente.

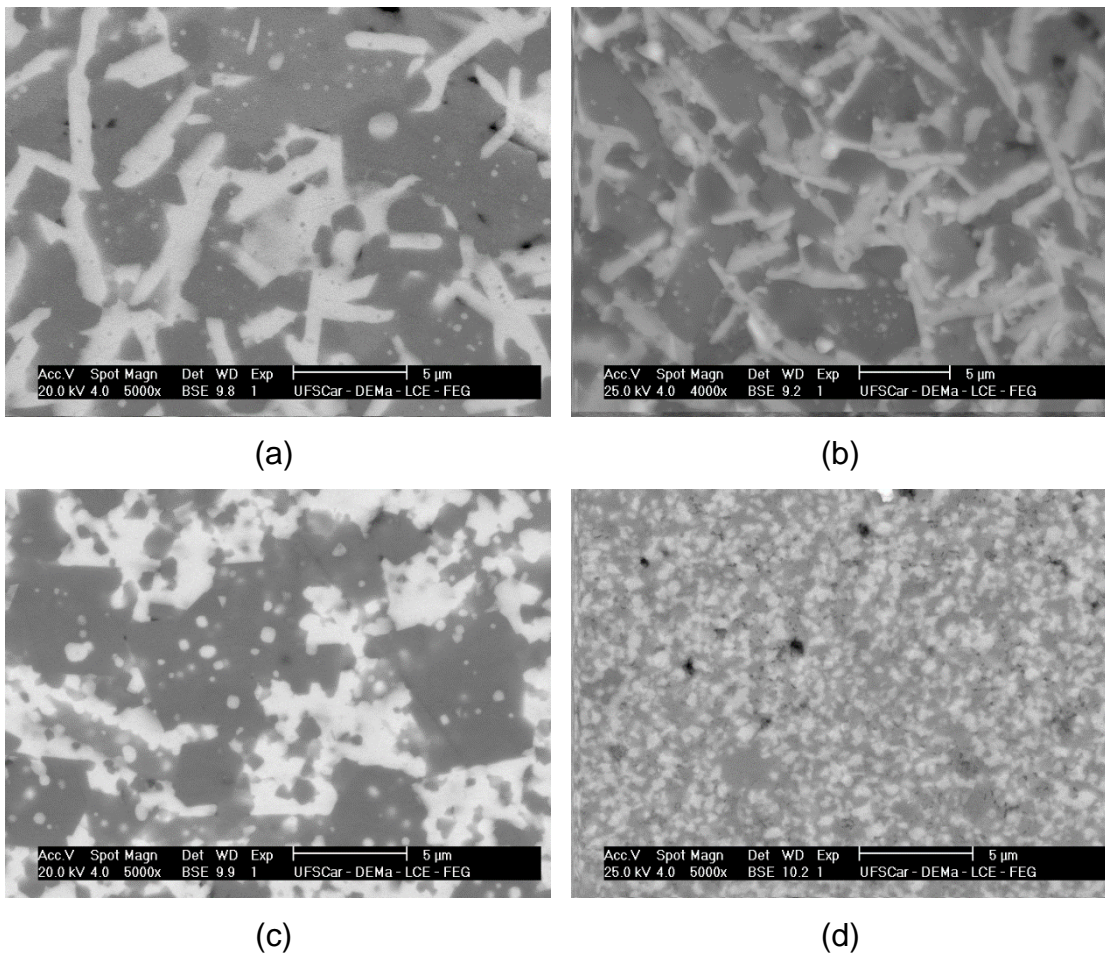


Figura 5.35 – Microestruturas dos compósitos (a)  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sinterizado em dilatômetro micro-ondas; (b)  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sinterizado em dilatômetro convencional; (c)  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sinterizado em dilatômetro micro-ondas e (d)  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sinterizado em dilatômetro convencional, todas com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ .

As figuras 5.35a e 5.35b apresentam micrografias da amostra  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sinterizada por micro-ondas e por via convencional respectivamente. As microestruturas observadas apresentam como característica geral um incremento na percolação da fase ferrita com tamanhos de grão diferenciados para as duas amostras, por outro lado, a amostra processada por micro-ondas teve um crescimento aparentemente maior dos grãos da fase ferrita, com tamanho médio de  $2,7 \pm 1,3\text{ }\mu\text{m}$ , que mostra um

alargamento na distribuição do tamanho dos grãos refletindo o papel das micro-ondas durante a sinterização até 1200 °C. Como já foi dito anteriormente, esse crescimento excessivo dos grãos da ferrita está ligado à interação permanente desta fase magnética com o campo eletromagnético, alterando de maneira significativa os mecanismos de difusão presentes durante a sinterização. Esse compósito apresentou uma densidade aparente de 5,28 g/cm<sup>3</sup>, representando uma densidade relativa de 94%. Na amostra sinterizada convencionalmente, o tamanho médio da fase ferrita foi  $1,5 \pm 0,7 \mu\text{m}$ , mostrando de novo uma ampla faixa de tamanhos de grãos. Por outro lado, a fase hexagonal do titanato bário apresenta grãos com tamanho médio, na direção preferencial de crescimento, de  $2,6 \pm 1,1 \mu\text{m}$  na amostra sinterizadas por micro-ondas e de  $2,7 \pm 1 \mu\text{m}$ , na amostra sinterizadas convencionalmente, aparentemente, as fases seguem o mesmo comportamento no crescimento. Uma densidade de 5,27 g/cm<sup>3</sup> foi atingida para essa amostra, que representa o 94% da densidade aparente relativa. Nas microestruturas apresentadas nas figuras 5.35a e b pode-se observar de forma comum um alargamento na distribuição do tamanho dos grãos da fase ferrita, devido ao incremento desta fase no compósito que para estas amostras é de 50 mol%, incrementando a percolação dos grãos e, portanto promovendo um maior crescimento durante a sinterização. Na amostra sinterizada por micro-ondas pode-se observar um maior tamanho meio dos grãos, como consequência da possível interação desta fase com as micro-ondas incrementando o crescimento dos grãos.

Nas microestruturas das figuras 5.35c e 5.35d, observam-se as microestruturas das amostras sinterizadas, do compósito 0,5BaTiO<sub>3</sub>/0,5NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, por micro-ondas e convencionalmente. A microestrutura do compósito sinterizado por micro-ondas (figura 5.35c) apresenta percolação da fase ferrita, além de um crescimento anormal dos grãos. Esse crescimento anormal do grão gerou inclusões da fase titanato de bário no seu interior como é possível observar na micrografia. A fase de titanato de bário apresentou um tamanho médio de grão de  $0,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$  para a amostra sinterizada por micro-ondas e de  $0,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$ , para a amostra sinterizada convencionalmente,

revelando que as fases têm aproximadamente os mesmos tamanhos de grão. Da mesma forma, percebe-se claramente um crescimento anormal dos grãos da fase ferrita com tamanho médio de  $4,5 \pm 1,9 \mu\text{m}$  e grãos menores geralmente inseridos como inclusões em regiões onde a fase de titanato de bário está percolada com tamanhos médio de  $0,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$ . Isto é uma característica que tem sido geral para todas as amostras sinterizadas por micro-ondas, e tudo indica que foi causada pela interação desta fase magnética com as micro-ondas nas temperaturas analisadas, cujo componente magnético de campo foi responsável pela interação com a fase ferrita. A amostra sinterizada por micro-ondas apresentou uma densidade aparente de  $5,27 \text{ g/cm}^3$ , representando uma densidade aparente relativa de aproximadamente 94%, e a mesma amostra sinterizada por convencional apresentou uma densidade aparente de  $5,31 \text{ g/cm}^3$  representando uma densidade de 94%.



### 5.2.2. Cinética e cálculo da energia de ativação para o compósito $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Para esta parte de análise dos resultados da cinética e do cálculo da energia de ativação do compósito  $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , foram escolhidas apenas as amostras de ferrita de cobalto e ferrita de níquel no compósito, nas diferentes proporções 80/20; 70/30 e 50/50. Essas amostras foram escolhidas por apresentar apenas as fases de titanato de bário hexagonal ou titanato de bário tetragonal, quando misturadas com ferrita de cobalto e de níquel, respectivamente.

Como foi descrito no capítulo II, na revisão bibliográfica, o cálculo da energia de ativação e do coeficiente de sinterização é obtido a partir do modelo de sinterização proposto por Woolfrey-Bannister [22] para o estágio inicial de sinterização. Cabe lembrar que, a partir dos resultados de retração linear das amostras dos compósitos  $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  apresentados nos quesitos anteriores, pode ser realizada a avaliação dos valores da energia de ativação,  $Q$ , seguindo o seguinte roteiro:

1. Determinação da energia de ativação,  $Q$ , através do método Dorn,
2. Utilizando-se este valor obtido dos gráficos  $T^2 d(\Delta L/L_0)/dt$  vs.  $\Delta L/L_0$  para cada composição, os estágios de sinterização foram identificados para cada uma das composições estudadas nesta seção.

De acordo com a equação 2.4, que descreve o método de Dorn, descrita no capítulo 2 desta tese, o cálculo da energia de ativação para a etapa inicial de sinterização foi realizado segundo a proposta no trabalho desenvolvido por Woolfrey-Bannister [22] com os dados de retração linear das amostras. Segundo os dados obtidos das energias de ativação,  $Q$ , apresentados na tabela 5.14, é possível observar uma aparente diminuição da energia de ativação quando as amostras são sinterizadas via micro-ondas. Segundo alguns trabalhos [11,79,82,87], acredita-se que um favorecimento dos fenômenos difusivos é causado pela interação do componente de campo

elétrico e magnético com a amostra, diminuindo a energia de ativação para a sinterização. Segundo os dados apresentados no gráfico da figura 5.36, é possível observar diminuição nas energias calculadas através do método Dorn quando as amostras foram sinterizadas por micro-ondas, embora se apresente em algumas amostras energias aproximadas quando comparadas com as amostras sinterizadas convencionalmente.

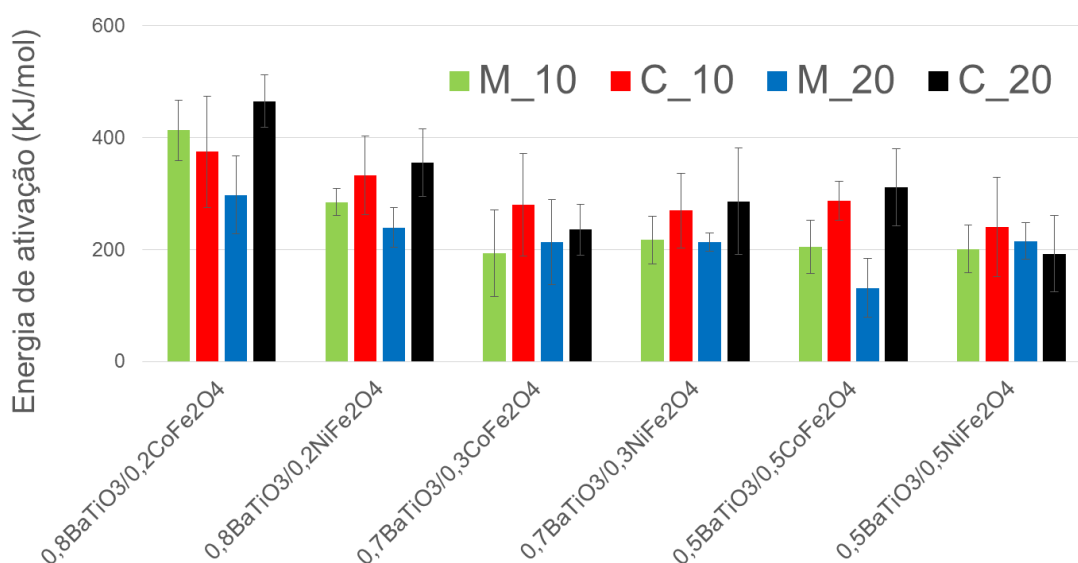


Figura 5.36 – Comparação da energia de ativação de densificação para o estágio inicial de sinterização determinada a partir de método de aquecimento com taxa constante, de 10 e 20 °C/min, para o compósito BaTiO<sub>3</sub>/Co<sub>x</sub>Ni<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x=0 e 1) sinterizado por micro-ondas (M\_10 e M\_20) e convencionalmente (C\_10 e C\_20).

Embora o modelo utilizado para o estudo da cinética de sinterização das amostras possa não ser o indicado para entender os processos que acontecem durante a sinterização por micro-ondas, os resultados de retração obtidos a partir do dilatômetro exibem informação confiável, tendo em conta que a temperatura, principal grandeza e de maior dificuldade de controle num processo térmico, foi satisfatoriamente resolvida pelo sistema pirométrico adaptado no formo de micro-ondas, como foi mostrado no capítulo 3. Diferentes trabalhos [11,14] reportam esta grandeza como uma fonte principal de

incerteza quando se sinteriza via micro-ondas, pois empregar sensores de contato dentro do forno pode inserir maior incerteza na medição da temperatura, devido à interação desses corpos com as micro-ondas.

Uma possível causa da redução na energia de ativação durante a sinterização por micro-ondas do compósito pode estar relacionada com a presença de uma fase magnética dentro da composição, neste caso  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ou  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Esse acople de materiais – com dipolos magnéticos presentes – com as micro-ondas pode influenciar diretamente na diminuição da energia de ativação da sinterização. Pesquisas deste tipo – interação entre materiais magnéticos e micro-ondas – são inexistentes na literatura, mas acredita-se que a probabilidade de se obter um aprimoramento nos mecanismos de difusão favorecidos pela alteração cíclica natural do componente de campo magnético das micro-ondas pode influenciar na diminuição da energia de ativação de retração. Fica claro que a potência absorvida está representada pela expressão [31]

$$P = 2\pi f_0 (\varepsilon_0 \varepsilon'' E^2 + \mu_0 \mu'' H^2) \quad (5.1)$$

Onde E e H são as intensidades das componentes do campo elétrico e magnético respectivamente,  $f_0$  é a frequência,  $\varepsilon''$  e  $\mu''$  são os fatores de perda dielétrica e magnética, respectivamente. Dessa maneira, pode-se explicar que a potência absorvida convertida em calor mediante a interação do material com as micro-ondas é diretamente proporcional aos fatores de perda e, neste caso, as perdas magnéticas são significativas devido à presença da fase magnética. É um fato, observado a partir dos dados obtidos que, quando as perdas dielétricas e magnéticas aumentam, a energia aparente de transporte de material pode diminuir o valor típico para a difusão de espécies no material enquanto é aquecido; dessa maneira, uma alta perda dielétrica e/ou magnética aumenta proporcionalmente a potência absorvida.

Essa diminuição da energia de ativação é também observada em outros materiais cerâmicos sinterizados através das micro-ondas como é caso do

trabalho de Thridandapani [15,16], que demonstrou que uma alteração da energia de ativação da sinterização está estreitamente ligada com a intensidade do componente de campo elétrico aplicado. Experimentos realizados com diferentes intensidades de campo elétrico durante a sinterização de zircônia (8YZ Tosoh Corporation) com área superficial de 16 m<sup>2</sup>/g, demonstraram que a energia de ativação diminuiu enquanto a intensidade de campo elétrico aumentou. Foi comprovado que a taxa de sinterização é limitada pela presença de espécies que difundem mais lentas que outras. Nesse caso, ânions (O<sup>-2</sup>) difundem mais rapidamente que os cátions (Zr<sup>+4</sup> ou Y<sup>+3</sup>) e, entre estes cátions, Zr<sup>+4</sup> é a espécie mais lenta em difundir. Dessa maneira, a taxa de sinterização estaria influenciada pela difusão da Zr<sup>+4</sup> e, assim, o valor da energia de ativação registrada durante a sinterização de 8YZ, provavelmente, representou a difusão de íons Zr<sup>+4</sup>.

Estudos realizados por Janey et. al. [88] sobre safira, relaciona um aumento na difusão de oxigênio quando aquecido por micro-ondas, com frequências de 28 GHz, comparado com o aquecimento convencional. Neste estudo verificara-se a diminuição da energia de ativação associada à interação do componente de campo elétrico, pois, dado que um fóton de micro-ondas não tem energia suficiente para a criação de defeitos, pode, sim, sua energia ser suficientemente forte para mudar as condições da difusão de espécies, de tal forma que esse evento se torna mais fácil.

Para elucidar possíveis respostas às nossas questões, amostras de compactos das fases puras de BaTiO<sub>3</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foram sinterizadas sob os mesmos parâmetros tanto pelo dilatômetro por micro-ondas como pelo convencional. O cálculo das energias de ativação foi realizado através do método Dorn, e os resultados estão apresentados na figura 5.37.

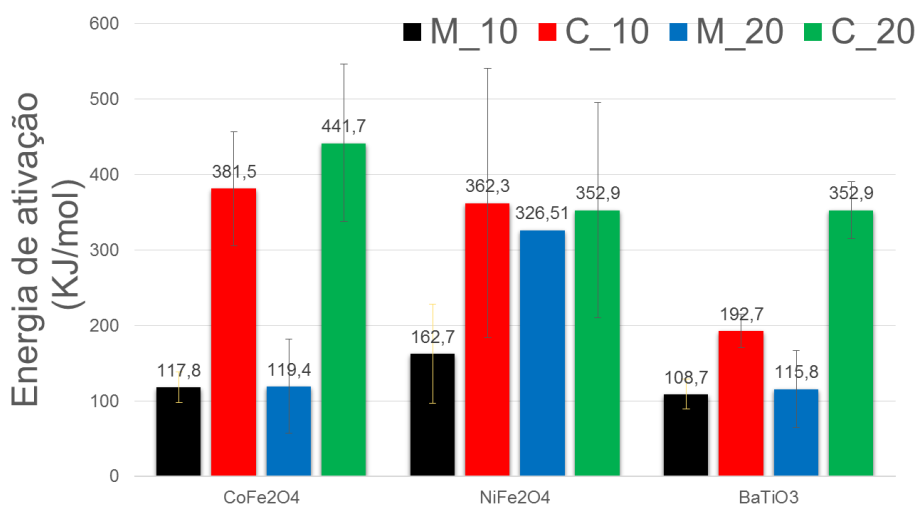


Figura 5.37 – Energias de ativação calculadas para as fases puras de ferrita de níquel e ferrita de cobalto.

A partir dos valores apresentados no gráfico da figura 5.37 afirma-se a existência de efeitos não térmicos, relacionados com a interação energia das micro-ondas e matéria, vinculado com a diminuição da energia de ativação para o estágio inicial de sinterização das amostras BaTiO<sub>3</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Esses valores revelam a interação das micro-ondas, mas não se pode desvelar o mecanismo de interação. É possível que a perovskita, BaTiO<sub>3</sub>, tenha uma maior interação com o componente elétrico devido às perdas dielétricas serem relevantes neste caso. No caso das fases espinélio, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, talvez o componente magnético da onda eletromagnética seja mais relevante na interação, porém as perdas magnéticas pelo acoplamento magnético sejam mais significativas. Apesar da natureza de cada mecanismo, os dois levam à interação das amostras com as micro-ondas.

Os dados obtidos anteriormente através do dilatômetro por micro-ondas demonstram ser confiáveis conforme o programa de temperatura apresentado na figura 5.36, que mostra ter uma fidelidade com os parâmetros programados no forno.

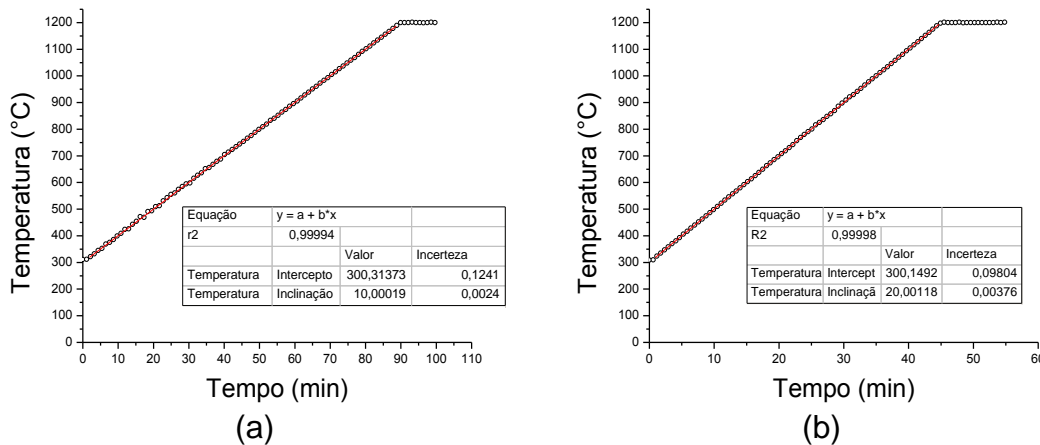


Figura 5.38 – Gráfico da regressão linear dos dados de temperatura de (a) ferrita de cobalto e (b) ferrita de níquel sinterizados por micro-ondas com taxa de 10 e 20 °C/min respectivamente.

Por meio dos dados obtidos neste trabalho, é difícil elucidar exatamente os mecanismos pelos quais essas fases magnéticas interagem em maior ou menor proporção com as micro-ondas, mas fica claro, que de alguma forma, os dipolos magnéticos presentes nos materiais influenciaram a sinterização desse tipo de materiais multiferroicos. Apesar de haver trabalhos que consideram esta diminuição da energia de ativação durante a sinterização por micro-ondas de outros materiais cerâmicos, é difícil encontrar trabalhos que discorram a respeito de materiais especificamente com propriedades magnéticas. Mas, de fato, a diminuição da energia de ativação sugere a existência de efeitos não térmicos acontecendo durante a sinterização desses materiais.

Na literatura alguns trabalhos, como o de Yadoji et. al. [86], estudaram por exemplo a sinterização da ferrita de Ni-Zn por micro-ondas e relacionam o processo densificante pelo incremento dos mecanismos de difusão das espécies através do contorno do grão, favorecendo a taxa de crescimento dos grãos e redução da energia de ativação de sinterização. O mesmo efeito observado nos resultados discutidos anteriormente: crescimento de grãos de ferritas nas microestruturas dos compósitos e redução da energia de ativação.

Saita et. al. [89] sinterizaram ferrita de Ni-Cu-Zn por micro-ondas, e as energias de ativação calculadas a partir do modelo de Young e Cutler [24]

foram diferentes quando comparadas com as mesmas amostras sinterizadas convencionalmente. Apesar de não ter sido possível identificar também os mecanismos de difusão com os dados obtidos, a diferença entre os valores dessas energias efetivas, micro-ondas e convencional, os autores sugeriram que efeito foi devido à existência do denominado “efeito *micro-ondas*” que promove a interação da radiação das micro-ondas com a amostra.

Embora se tenham encontrado trabalhos com fases espinélios, foi difícil encontrar trabalhos que trataram a perovskita  $\text{BaTiO}_3$  na sua sinterização através de micro-ondas. Yun et. al. [87] apresentam um estudo do efeito do tamanho de partícula de pós de  $\text{BaTiO}_3$  por meio de sinterização assistida por micro-ondas utilizando suscepter de SiC com potencia de 2 kW. Foi encontrada a existência de uma dependência crítica do tamanho de partícula inicial na densificação nas amostras processadas por micro-ondas quando comparadas com amostras sinterizadas por convencional. Este aprimoramento na densificação foi relacionado aos efeitos não térmicos atribuídos à força ponderomotiva atuando muito próximo da superfície. Segundo alguns autores [90,91] correntes iônicas excitadas por radiação de micro-ondas se tornam localmente retificadas próxima da superfície e a força da componente do campo elétrico das micro-ondas se aumenta notavelmente atuando como uma força motriz adicional no transporte de massa. Dessa forma uma variação na área superficial das partículas do pó de partida deve estar relacionada com a absorção da energia das micro-ondas durante a sinterização. Por outro lado foi estimada a energia de ativação de crescimento de grão para as amostras sinterizadas tanto por micro-ondas como convencional, mostrando que as amostras sinterizadas por micro-ondas, partindo de pós com tamanho de partícula de 50 nm, possuem uma menor energia de ativação ( $407 \pm 35$  kJ/mol) que as amostras sinterizadas por convencional ( $691 \pm 23$  kJ/mol). A comparação das energias de ativação determinadas para diferentes tempos em alta temperatura mostrou que o processamento por micro-ondas, afeta o movimento dos átomos próximos à superfície das partículas resultando numa contribuição à densificação durante o estágio inicial de sinterização. Essa sugestão foi comprovada nesta tese, em que a energia de ativação de

densificação calculada para o estágio inicial de sinterização de pós nanométricos de BaTiO<sub>3</sub> diminui para a sinterização assistida por micro-ondas.

O trabalho de Dorner-Reisel et. al. [92] compara a sinterização por micro-ondas e convencional dessa fase perovskita e permitiu encontrar que microestruturalmente, o material obteve uma marcada diferença, entendendo-se que a interação com as micro-ondas permite obter microestruturas diferenciadas frente as obtidas por via convencional. Por outro lado, Gong et. al. [93] encontrou que pós produzidos de BaTiO<sub>3</sub> através de métodos de síntese químicos, permitem obter melhor sinterabilidade diminuindo, assim, a temperatura de início de retração, característica que foi detectada neste trabalho durante a sinterização via micro-ondas e convencionalmente. Estudos cinéticos de sinterização através de métodos de aquecimento em taxa constante e utilizando dilatométrica por micro-ondas não puderam ser encontrados, o que permite dar como inéditos os valores da energia de ativação para o estágio inicial de sinterização na fase perovskita de BaTiO<sub>3</sub>.

Para a identificação da contribuição da difusão superficial que ocorre inicialmente a baixas temperaturas, curvas diferenciais  $T^2 d(\Delta L/L_0)/dt$  vs.  $\Delta L/L_0$  são plotadas e caracterizadas por traços retos separados por regiões curvas dentro de diferentes faixas de temperaturas. Esses traços retos correspondem aos estágios de sinterização, onde cada estágio está caracterizado por um mecanismo de transporte de material associado com os valores dos parâmetros  $Q$  (energia de ativação), e  $n$  (coeficiente de sinterização). Na prática, esses gráficos mostram-se geralmente muito variáveis para permitir uma identificação positiva de uma mudança na inclinação da reta, e de fato seria de grande ajuda combina-los com os gráficos  $\ln(\Delta L/L_0)$  vs.  $T^{-1}$  relatados por Young-Cutler [18] em seu trabalho. Segundo esses autores, esses gráficos são muito usados para determinar se há uma significativa contribuição para a difusão superficial que ocorre inicialmente em baixas temperaturas.

Aplicando-se o modelo reportado para a sinterização por aquecimento em taxa constante seguindo o modelo de aquecimento com taxa constante de



Woolfrey-Bannister, foram obtidas as curvas  $-T^2d(\Delta L/L_0)/dt$  vs.  $-\Delta L/L_0$  a partir dos dados de retração linear de amostras  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , tal como apresentado na figura 5.39. Esses gráficos têm como característica duas ou mais porções retas separadas por seções curvas que sinalam dois ou mais estágios de sinterização que podem existir em diferentes faixas de temperaturas, e cada um destes estágios está restringido por uma taxa de sinterização controlada pelo seu próprio mecanismo, que tem associado um valor de  $Q$  e  $n$ .

As curvas  $-T^2d(\Delta L/L_0)/dt$  vs.  $-\Delta L/L_0$  da figura 5.39 para o compósito  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sinterizado por micro-ondas (figura 5.39a) e por via convencional (figura 5.39b) apresentam características semelhantes. Nestes gráficos foi possível observar que o estágio inicial de sinterização para as amostras sinterizadas com taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  termina em aproximadamente 2% da retração linear das amostras, tanto para micro-ondas e convencional. As amostras sinterizadas com taxa de  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  em micro-ondas apresenta o final do estágio inicial em aproximadamente 2%, mas na amostra sinterizada por via convencional não está claro. Os estágios intermediários partem de 2,5% até aproximadamente 8,0% da retração linear e, o estágio final estendeu-se após atingir o ponto máximo da taxa de retração linear partindo desde 9,0% até a retração linear final a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  para as amostras sinterizadas por micro-ondas. Nas amostras sinterizadas convencionalmente o estágio intermediário fica entre 3% até 10% da retração linear, e o estágio final estendeu-se após do máximo ponto da taxa de retração linear - de 10 a 12% - até o final a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ .

Da mesma forma, nos gráficos  $-T^2d(\Delta L/L_0)/dt$  vs.  $-\Delta L/L_0$  obtidos através do modelo de Woolfray-Bannister [22] para os sistemas para as amostras  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , podem-se observar aproximadamente as mesmas condições de retração para cada um dos estágios de sinterização tal como apresentado na tabela 5.14. Os dados apresentados na tabela 5.14 foram determinados a partir das curvas -

$T^2 d(\Delta L/L_0)/dt$  vs.  $-\Delta L/L_0$  em que cada estágio de sinterização está determinado pela presença de uma mudança na curvatura em cada uma das porções retas.

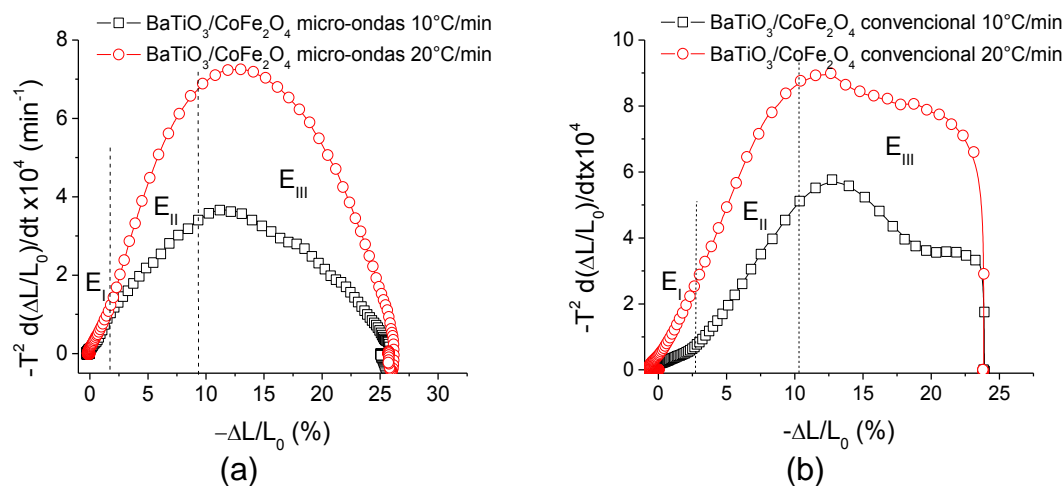


Figura 5.39 – Curvas  $-T^2 d(\Delta L/L_0)/dt$  vs.  $-\Delta L/L_0$  determinadas a partir dos dados de retração linear do composto  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , seguindo o modelo de aquecimento constante de Woolfrey-Bannister [22], com taxas de 10 e 20 °C/min sinterizados por (a) micro-ondas e (b) convencionalmente.

Tabela 5.14 - Estágio de sinterização para as amostras  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

Amostra	Taxa	Sinterização	Etapa inicial (%)	Etapa intermediária (%)	Etapa final (%)
$0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{NiFe}_2\text{O}_4$	10	Micro-ondas	2	3 – 8	9 – final
		Convencional	1	1,5 – 8	9 – final
	20	Micro-ondas	2	3 – 7	8 – final
		Convencional	1	3 – 8	9 – final
$0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{CoFe}_2\text{O}_4$	10	Micro-ondas	2	5-12	15 - final
		Convencional	1,5	3 – 7,5	8 – final
	20	Micro-ondas	2,1	3 - 10	9 - final
		Convencional	2	3,5 – 8	9 – final
$0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{NiFe}_2\text{O}_4$	10	Micro-ondas	2,5	3 – 6,5	8,5 - final
		Convencional	1,5	3 - 8	9 - final
	20	Micro-ondas	2	2,5 - 7	8,5 - final
		Convencional	1,5	2 - 5	7 - final
$0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{CoFe}_2\text{O}_4$	10	Micro-ondas	3,5	4 - 8	10 - final
		Convencional	2	3 – 8	10 - final
	20	Micro-ondas	3	3 – 9	11 - final
		Convencional	2	3 – 9	11 - final
$0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{NiFe}_2\text{O}_4$	10	Micro-ondas	2	2,5 - 4	5 - final

		Convencional	2	3 – 8,5	9 – final
	20	Micro-ondas	1,5	2 - 5	6 - final
		Convencional	2,5	3 – 9	10 – final

Observando-se o comportamento inicial das curvas de retração das amostras do compósito  $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e, segundo informação dos trabalhos de Young e Cutler [24] e Woolfrey e Bannister [22], curvas de  $\ln(\Delta L/L_0)$  vs.  $1/T$  foram obtidas desde os dados de retração da amostra  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , como apresentadas na figura 5.38.

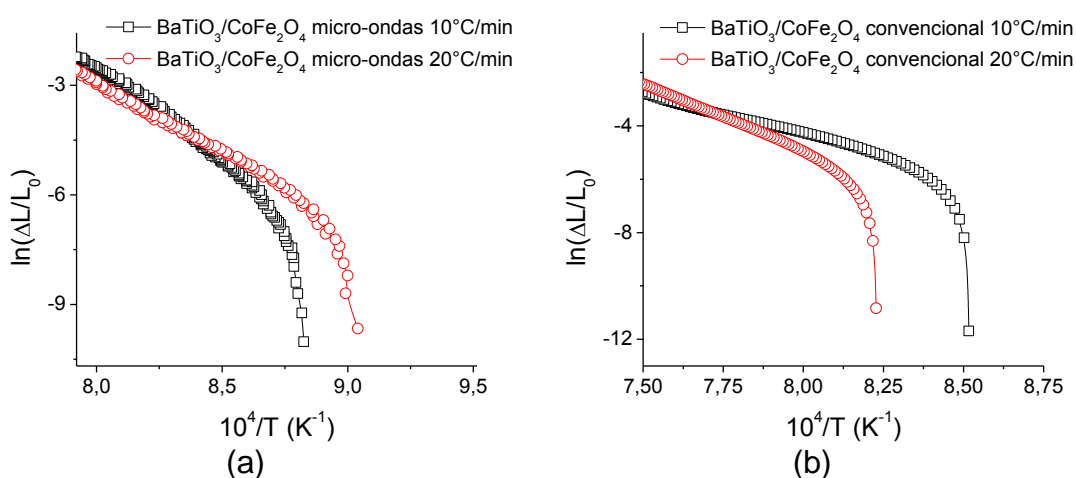


Figura 5.40 – Gráfico de  $\ln(\Delta L/L_0)$  vs.  $1/T$ , e identificação de possíveis mecanismos de difusão superficial em baixa temperatura da amostra  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

A partir dessas curvas, é possível encontrar um possível mecanismo de difusão superficial em baixa temperatura, o que pode ser comparado com a informação dada no trabalho de Young e Cutler [24], em que relatam a possibilidade desse fenômeno acontecer e que o efeito é observado na grande inclinação da curva no início. Nesse caso, acredita-se que, se o pescoço é formado por difusão superficial, o fluxo do material desde o contorno de grão, o que deveria contribuir na formação do pescoço, seria dificultado até alcançar a temperatura em que predomina o fluxo de matéria desde o volume até o contorno de grão [24]. Para todas as demais amostras, também foi observado esse fenômeno, o que pode estar associado ao tamanho de partícula dos pós

obtidos através do método usado para a síntese nesta tese. Possivelmente o estado aglomerado dos pós também pode estar influenciando este mecanismo.

Diante disso, podemos concluir que apesar dos resultados pela dilatometria por micro-ondas terem sido bem satisfatórios, o cenário atual em relação ao entendimento *in situ* do efeito das micro-ondas durante a sinterização é uma temática que entusiasma os pesquisadores em novos trabalhos e novos modelos para o seu entendimento real. Por isso, até o momento, o que todos afirmam, e o que nós também podemos afirmar, é que efeitos não mensuráveis das micro-ondas com o material e ferramentas até hoje existentes não existem. A dilatometria por micro-ondas foi realizada com sucesso e o equipamento desenvolvido neste trabalho de tese foi sensível o suficiente para indicar o início da retração e efeitos dos diferentes sistemas analisados. Vale a pena destacar que é o primeiro dilatômetro aquecido por micro-ondas no Brasil, e que se encontra atualmente no Laboratório de Desenvolvimento e Processamento de Materiais por Micro-ondas do DEMa, UFSCar.

### 5.2.3. Resumo do estudo da cinética de sinterização

Uma síntese dos resultados do estudo da cinética de sinterização do compósito  $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  pelo método da taxa constante de aquecimento é apresentada a seguir

- De modo geral, uma diminuição da energia de ativação para o estágio inicial de sinterização foi observada para os compósitos sinterizados por micro-ondas. Segundo alguns trabalhos, a diminuição está relacionada com a interação dos componentes elétrico e magnético das micro-ondas com as amostras. Para alguns materiais, se reporta a interação do componente elétrico [15,16] como principal fator de diminuição da energia de ativação, gerada pela criação de carga espacial sobre os contornos de grão que atua como força motriz adicional na sinterização; em materiais magnéticos, é possível a interação do componente

magnético das micro-ondas pela presença de ferritas moles ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) e duras ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) em que se apresenta um tensão provocada pela oscilação do componente magnético do campo das micro-ondas [82].

- Verificou-se a interação da fase ferrita com as micro-ondas devido à natureza magnética dela relacionada à diminuição da energia de ativação para o estágio inicial de sinterização. As energias de ativação para o estágio inicial calculadas para a ferrita pura sinterizada por via convencional girou em torno de 350–450 kJ/mol, que são coerentes com os valores reportados por Saita et. al. [89] obtidos para ferrita Ni-Zn-Cu e Figueiredo et. al. [28] para ferrita de Ni-Zn. Para os valores calculados da energia de ativação para o estágio inicial das amostras de ferrita de Ni e ferrita de Co sinterizadas por micro-ondas, apresentam coerência com os valores calculados para a ferrita Ni-Zn-Cu [89] que girou entre 120 – 180 kJ/mol.
- Da mesma forma, a energia de ativação calculada através do método Dorn para a fase pura de  $\text{BaTiO}_3$  esteve na faixa de 190–350 kJ/mol, para as amostras sinterizadas por dilatômetro convencional, o que estaria de acordo com os dados oferecidos por Genuist et. al. [94] que reportam dados de energia de ativação aparente, para o estágio inicial de sinterização calculado pelo modelo de Coble [95], na faixa de 200–335 kJ/mol. Da mesma forma que a fase ferrita, o  $\text{BaTiO}_3$  sinterizado por micro-ondas teve uma diminuição na energia de ativação da fase inicial de sinterização com valores na faixa entre 108–116 kJ/mol, o que pode-se afirmar uma coerência tendo em conta que a sinterização micro-ondas provoca diminuição da energia de ativação para o estágio inicial.
- Para as medidas de retração dos sistemas sinterizados por micro-ondas, notou-se que os dados foram confiáveis, e que o dilatômetro desenvolvido permite medir a retração de uma amostra dependendo da temperatura, com menor incerteza e maior confiabilidade, pois a medição desta grandeza foi realizada por métodos sem contato, eliminando deste modo os problemas inseridos pela interação de elementos sensores com as micro-ondas.



## 6. CONCLUSÕES

A proposta do projeto de tese teve como objetivo o desenvolvimento de um dilatômetro aquecido por micro-ondas; e o estudo da cinética de sinterização por método não isotérmico de materiais multiferroicos  $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$  e  $1$ ) sintetizados pelo método sol-gel *in situ* nas proporções molares de 80/20, 70/30 e 50/50.

Um método inédito de síntese por meio do processo sol-gel, utilizando ácido poliacrílico (PAA) como agente quelante e pH básico, possibilitou a formação das duas fases cristalinas simultaneamente ( $\text{BaTiO}_3$  e  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) com partículas nanométricas, morfologias esferoidais, estequiometria controlada e alta pureza. O estudo do agente quelante ajudou a concluir que o melhor composto orgânico para a síntese do material estudado nesta tese foi o ácido poliacrílico (PAA) permitindo assim uma evidente diminuição da fase secundária  $\text{BaCO}_3$  e apenas traços desta fase foram identificados.

O dilatômetro por micro-ondas foi desenvolvido com sucesso.

O uso da dilatometria por micro-ondas na sinterização dessas amostras permitiu observar claros efeitos não térmicos cuja natureza está relacionada com a interação dos componentes de campo elétrico e magnético, e da radiação com as amostras. Esses efeitos foram estabelecidos graças às medidas de retração, realizadas no dilatômetro desenvolvido, e refletidos na diminuição das temperaturas de sinterização quando comparados com as medidas de retração realizadas no dilatômetro convencional. Essa redução nas temperaturas de sinterização foi em torno de 80–100 °C em média para todas as amostras.

A presença da fase magnética  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  evidenciou maior interação com as micro-ondas. Essa interação foi claramente detectada devido à diminuição da temperatura de início da retração, com o aumento dessa fase no compósito, e, além disso, a energia de ativação calculada para esse estágio inicial de sinterização foi aparentemente menor. A comprovação da interação

da fase magnética dessas fases puras permitiu comprovar que a fase apresenta grande interação com as micro-ondas devido à natureza magnética.

A partir das microestruturas após a sinterização por micro-ondas e convencional, ficou claro que a presença de íons como  $\text{Fe}^{+3}$  e/ou  $\text{Co}^{+2}$  favoreceram a estabilização da fase metaestável de  $\text{BaTiO}_3$  hexagonal em temperatura ambiente, o que revelou que estes tipos de íons podem ser utilizados para a estabilização desta fase. Além disso, a sinterização assistida por micro-ondas parece favorecer a estabilização dessa fase.

O desenvolvimento do dilatômetro aquecido por micro-ondas permitiu de forma inédita resultados de dilatométrica confiáveis e reproduzíveis e os pós de  $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  sintetizados *in situ* por sol-gel permitiram o estudo sistemático da cinética de sinterização pelo método não isotérmico desse material, abrindo excelentes perspectivas para o uso dessa técnica em outros materiais.



## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Determinação de temperaturas críticas  $T_c$  de absorção de micro-ondas dos compósitos  $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (com  $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$  e  $1$ ) e das duas fases puras,  $\text{BaTiO}_3$  e  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , através de medidas de constante dielétrica em frequências de micro-ondas.

Sinterizar os compósitos  $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  deixando a potencia do forno de micro-ondas fixa e fazer medidas dilatometricas nas mesmas condições, permitindo assim obter medidas de retração linear e temperatura.

Utilizar a técnica de dilatometria por micro-ondas em diferentes materiais cerâmicos, para simplificar o estudo da sinterização por micro-ondas visando sempre a otimização dos parâmetros para a obtenção de nanoestruturas.

Utilizar o modelo “*master sintering curve*”, por meio de medições dilatométricas por micro-ondas para os diferentes sistemas cerâmicos do compósito  $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (com  $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$  e  $1$ ) e confrontar os resultados com os obtidos nesta tese.

Caracterização magnética das amostras  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (com  $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$  e  $1$ ) sinterizadas por micro-ondas e convencional.

Caracterização e estudo das propriedades magnetoelétricas dos compósitos  $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , (com  $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$  e  $1$ ) obtidos pela síntese *in situ* por sol-gel desenvolvidos nesta tese.

Utilizar o método de síntese *in situ* por sol-gel desenvolvido nesta tese para outros compósitos cerâmicos.



## 8.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] POLKING, M. J.; ALIVISATOS, A. P.; RAMESH, R. Synthesis, physics, and applications of ferroelectric nanomaterials. **MRS Communications**, v. 5, p. 27-44, 2015.
- [2] SUTTON, W. H. Microwave processing of ceramic materials. **Ceramic Bulletin**, v. 68, n. 2, p. 376-386, 1989.
- [3] CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chemical reviews**, v. 104, n. 9, p. 3893-946, sep 2004.
- [4] LIVAGE, J.; HENRY, M.; C., S. Sol--Gel Chemistry of Transition Metal Oxides. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 18, p. 259-341, 1988.
- [5] MACA, K.; POUCHLY, V.; BOCCACCINI, A. R. Sintering densification curve – a practical approach for its construction from dilatometric shrinkage data. **Science of sintering**, v. 40, p. 117-122, 2008.
- [6] RAHAMAN, M. N. **Sintering of ceramics**. New York: CRC Press, 2008.
- [7] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. 2nd edition. ed. [S.I.]: Jhon Wiley & Sons, 1975.
- [8] SPEYER, R. F. **Thermal analysis of materials**. New York: Marcel Dekker Inc., 1994. ISBN: 0-8247-8963-6.
- [9] KARMAZSIN, E. **Thermodilatometre à micro-ondes**. FR2565348-A1, 6 Dezembro 1985.
- [10] KIMREY, H. D.; JANEY, M. A.; FERBER, M. K. **Microwave furnace having microwave compatible dilatometer**. US005099096A, 24 Março 1992.
- [11] WROE, F.; ROWLEY, A. Microwave enhanced sintering of ceramics. In:

- CLARK, D. E., et al. **Microwave: Theory and Application**. Cincinnati: The American Ceramic Society, v. 59, 1995. p. 69-78. ISBN 1-57498-002-5.
- [12] BOSSERT, J.; LUDWIG, C.; OPFERMANN, J. R. In Situ determination of shrinkage under microwave conditions. In: WILLERT-PORADA, M. **Advances in microwave and radio frequencies processing**. Berlin: Springer-Verlag, 2006. p. 514-520.
- [13] BOSSERT, J.; LUDWIG, C. Microwave-Sintering of Titania. **Key Engineering Materials**, v. 132-136, p. 1022-1026, April 1997.
- [14] LINK, G.; RHEE, S.; TUHMM, M. Dilatometer measurement in a mm-wave oven. In: WILLERT-PORADA, M. **Advances in microwave and radio frequencies processing**. Berlin: Springer-Verlag, 2006. p. 506-513.
- [15] THRIDANDAPANI, R. R.; FOLZ, D. C.; CLARK, D. E. Development of a microwave dilatometer for generating master sintering curves. **Measurement Science and Technology**, v. 22, n. 10, 2011.
- [16] THRIDANDAPANI, R. R. **The effect of microwave energy on sintering**. Faculty of the Virginia Polytechnic institute and State University. [S.I.]. 2011.
- [17] GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice**. [S.I.]: JohnWiley, 1996.
- [18] KANG, S.-J. L. **Sintering. Densification, Grain Growth, and Microstructure**. London: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- [19] BARSOU, M. W. **Fundamentals of ceramics**. New York: Taylor & Francis Group, 2003.
- [20] FRENKEL, Y. I. Viscous flow of crystalline bodies under action of surface tension. **Journal of Physics**, v. 9, n. 5, p. 385-391, 1945.
- [21] RISTIC, M. M.; MILOSEVIC, S. D. Frenkel's Theory of Sintering. **Science**

- of Sintering**, v. 38, p. 7-11, 2006.
- [22] WOOLFREY, J. L.; BANNISTER, M. J. Nonisothermal techniques for studying initial-stage sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 55, n. 8, p. 390-394, 1972.
- [23] BACMANN, J. J.; CIZERON, G. Dorn method in the study of initial phase of uranium dioxide sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 51, n. 4, p. 209-212, 1968.
- [24] YOUNG, W.; CUTLER, I. Initial sintering with constant rates of heating. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 53, n. 12, p. 659–663, 1970.
- [25] DORN, J. E. Creep and Recovery. Cleveland - Ohio: American Society for Metals. 1957. p. 255-283.
- [26] WANG, J.; RAJ, R. Estimate of the Activation Energies for Boundary Diffusion from Rate-Controlled Sintering of Pure Alumina, and Alumina Doped with Zirconia or Titania. **Journal of American Ceramic Society**, v. 73, n. 5, p. 1172-1175, Mayo 1990.
- [27] FIGUEIREDO, A. C. **Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferrita Ni-Zn**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 202. 2002.
- [28] FIGUEIREDO, A. C. et al. Sintering of Ni-Zn ferrite nanopowders by the constant heating rate (CHR) Method. **Materials Research**, v. 7, n. 4, p. 523-528, 2004.
- [29] BANNISTER, M. J. Shape sensitivity of initial sintering equations. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 51, n. 10, p. 548-553, 1968.
- [30] ATWATER, H. A.. **Introduction to microwave theory**. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1962.

- [31] CLARK, D. F.; FOLZ, D. C. What is microwave processing? In: CLARK, D. E., et al. **Microwave solutions for ceramic engineers**. Cincinnati: The American Ceramic Society, v. 35, 2005. p. 1-32.
- [32] SCHIFFMANN, R. F. Principles of industrial microwave and RF heating. In: CLARK, D. E., et al. **Microwave solutions for ceramic engineers**. Cincinnati: The American Ceramic Society, v. 35, 2005. p. 67-86.
- [33] LEVINSON, M. L. **Method of firing ceramic articles utilizing microwave energy**. US3585258, 15 Junho 1971.
- [34] AGRAWAL, D. Microwave processing of ceramics. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, p. 480-485, 1998.
- [35] CLARK, D. E.; FOLZ, D. C.; WEST, J. K. Processing materials with microwave energy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 287, n. 2, p. 153 –158, 2000.
- [36] QINGHUI, Y. et al. Electromagnetic properties of microwave sintered ferromagnetic-ferroelectric composites for application in low temperature co-fired ceramic devices. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 7, 2011.
- [37] MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. Sinterização de cerâmicas em micro-ondas. Parte I: aspectos fundamentais. **Cerâmica**, v. 53, p. 1-10, 2007.
- [38] AGRAWAL, D. Latest global developments in microwave materials processing. **Materials Research Innovations**, v. 14, n. 1, p. 3–8, 2010.
- [39] NEWNHAM, R. E. et al. Fundamental interaction mechanism between microwaves and matter. In: CLARK, D. E., et al. **Microwave solutions for ceramic engineers**. Cincinnati: The American Ceramic Society, 2005. p. 87-104.
- [40] OGHBAEI, M.; MIRZAEI, O. Microwave versus conventional sintering: A

- review of fundamentals, advantages and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 494, n. 175–189, 2010.
- [41] MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte II: sinterização de varistores ZnO-CuO, ferrita e porcelanas. **Cerâmica**, v. 53, p. 108-115, 2007.
- [42] MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. Parte III : Sinterização de zircônia , mulita e alumina. **Cerâmica**, v. 53, p. 218-226, 2007.
- [43] GUNNEWIEK, R. F. K. **Sinterização ultrarrápida em micro-ondas de sistemas multicomponentes de ZnO**. Departamento de Materiais, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos SP. 2013.
- [44] FERNANDEZ, C. P. **Síntese, sinterização e caracterização de nanoestruturas magnéticas a base de nanoferritas de cobalto**. Departamento de Materiais, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos SP. 2011.
- [45] MUÑOZ, J. R. **Síntese, sinterização em forno de micro-ondas e caracterização da Fe-Ni, PZT e do sistema multifuncional magnetoelétrico PZT/Fe-Ni**. Departamento de Materiais, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2012.
- [46] SEAGAL, D. **Chemical synthesis of advanced ceramic materials**. Cambridge University Press, 1989.
- [47] BRINKER, C. J. . W. G. **Sol gel science: the physics and chemistry of sol gel processing**. Academic Press Inc, 1990.
- [48] LESSING, P. A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. **Ceramic Bulletin**, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, 1989.

- [49] SANPO, N.; WANG, J.; BERNDT, C. C. Influence of Chelating Agents on the Microstructure and Antibacterial Property of Cobalt Ferrite Nanopowders. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 49, n. 1, p. 84 – 91, 2013.
- [50] ABDULLAH, N. A. et al. The Effect of Various Chelating Agents on the Thermal Decomposition of Cerate-Zirconate Ceramics Powder. **APCBEE Procedia**, v. 3, p. 28-32, 2012.
- [51] CHEN, D. H.; HE, X. R. Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel. **Materials Research Bulletin**, v. 36, p. 1369-1377, 2001.
- [52] LEE, J.; PARK, J.; KIM, C. Growth of ultra-fine cobalt ferrite particles by a sol-gel method and their magnetic properties. **Journal of Materials Science**, v. 3, p. 3965-3968, 1998.
- [53] HANKARE, P. P. et al. Synthesis and characterization of nickel substituted cobalt ferrite nanoparticles by sol-gel auto-combustion method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 553, p. 383–388, 2013.
- [54] HASHIM, M. et al. Synthesis and characterizations of Ni<sup>2+</sup> substituted cobalt ferrite nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 139, n. 2-3, p. 364–337, 2013.
- [55] MICHELI, A. Synthesis of ceramic powders using an aqueous organic polymer precursor. **Ceramics International**, v. 15, p. 131-139, 1989.
- [56] SUN, Y. K.; OH, I. H.; KIM, K. Y. Synthesis of Spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by the sol-gel method for a cathode-active material in lithium secondary batteries. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, p. 4839-4846, 1997.
- [57] SUN, Y.; OH, I.; HONG, S. Synthesis of ultrafine LiCoO<sub>2</sub> powders by the sol-gel method. **Journal of materials science**, v. 31, p. 3617–3621, 1996.



- [58] XIONG, G. et al. Characterization of perovskite-type  $\text{LaCoO}_3$  nanocrystals prepared by a stearic acid sol–gel process. **Journal of Materials Science Letters**, v. 16, p. 1064–1068, 1997.
- [59] SHEN, X. et al. Synthesis and magnetic properties of nanocomposite  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$  fibers by organic gel-thermal decomposition process. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 53, n. 2, p. 405-411, 2010.
- [60] LEONEL, L. V. **Síntese e caracterização de compósitos de titanato de bário-ferrita de cobalto preparados a partir de método sol-gel.** Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2010.
- [61] ZHENG, L. **Cobalt Ferrite-barium titanate sol-gel biferroics.** Department of Materials Science, University of Maryland. Maryland, USA 2006.
- [62] RYU, J. et al. Magnetolectric effect in composites of magnetostrictive and piezoelectric materials. **Journal of Electroceramics**, v. 8, n. 2, p. 107-119, 2002.
- [63] NAN, C. W. Magnetolectric effect in composites of piezoelectric and piezomagnetic phases. **Physical Review B**, v. 50, n. 9, p. 6082-6088, 1994.
- [64] FIEBIG, M. Revival of the magnetolectric effect. **Journal Physics D**, v. 38, p. 138-152, 2005.
- [65] CORRAL-FLORES, V.; BUENO-BAQUÉS, D.; ZIOLO, R. F. Synthesis and characterization of novel  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--BaTiO}_3$  multiferroic core–shell-type nanostructures. **Acta Materialia**, v. 58, n. 3, p. 764–769, 2010.
- [66] PERT, E.; CARMEL, Y. Temperature measurements during microwave processing: the significance of thermocouple effects. **Journal of the**

- American Ceramic Society**, v. 84, n. 9, p. 1981–1986, 2001.
- [67] MENEZES, R. R. **Desenvolvimento de sistemas susceptores para sinterização de cerâmicas em micro-ondas**. Departamento de Materiais, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2005.
- [68] Linseis Mesgeräte GMBH. Manual de instruções do **Horizontal Dilatometer platinum series L75HX1000/1400/1600**.
- [69] SMIT, J.; WIJN, H. **Ferrites**: physical properties of ferrimagnetic oxides in relation to their technical application. Eindhoven: Philips Technical Library, 1959.
- [70] GRIFFITHS, R.; RADFORD, C. **Calculations in ceramics**. England: Livesey Ltd, 1965.
- [71] FREY, M. H.; PAYNE, D. A. Synthesis and processing of barium titanate ceramics from alkoxide solutions and monolithic gels. **Chemistry of Materials**, v. 7, n. 1, p. 123–129, 1995.
- [72] GEILER, A. L. et al. BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> thin films grown at the atomic scale from BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> targets. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 16, p. -, 2007.
- [73] ARNOLD, R. The titration of polymeric acids. **Journal of Colloid Science**, v. 12, p. 549-556, 1957.
- [74] ELLIOTT, J. E. et al. Structure and swelling of poly(acrylic acid) hydrogels: effect of pH, ionic strength, and dilution on the crosslinked polymer structure. **Polymer**, v. 45, n. 5, p. 1503–1510, 2004.
- [75] MAZUMDER, S.; BHATTACHARYYA, G. S. Synthesis and characterization of in situ grown magnetoelectric composites in the BaO–TiO–FeO–CoO system. **Ceramics International**, v. 30, n. 3, p. 389–392,

2004.

- [76] LEONEL, L. V. et al. Structural characterization of barium titanate–cobalt ferrite composite powders. **Ceramics International**, v. 37, n. 4, p. 1259–1264, 2011.
- [77] WOLF, D. E. et al. Nanopowder sintering. In: LORKE, A., et al. **Nanoparticles from the Gasphase. Formation, Structure, Properties**. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2012. Cap. 7, p. 160-183.
- [78] MA, J.; LIM, L. C. Effect of particle size distribution on sintering of agglomerate-free submicron alumina powder compacts. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 2197–2208, 2002.
- [79] RYBAKOV, K. I.; OLEVSKY, E. A.; KRIKUN, E. V. Microwave sintering: Fundamentals and modeling. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 4, p. 1003-1020, 2013.
- [80] ENDICOTT, M. R.; KENKRE, V. M.; KUS, M. Theory of a Confinement Effect of Dipole Rotations Resulting in Saturation in Microwave Heating of Ceramics. **physica status solidi (b)**, v. 184, n. 1, p. 99-111, 1994.
- [81] AGRAWAL, D. Microwave sintering of ceramics, composites and metallic materials, and melting of glasses. **Transactions of the Indian Ceramic Society**, v. 65, n. 3, p. 129–144, 2006.
- [82] BOOSKE, J. H.; COOPER, R. F. How the coupling of microwave and RF energy in materials. In: WILLERT-PORADA, M. **Advances in Microwave and Radio Frequency Processing**. Netherlands: Springer Berlin Heidelberg, 2006. Cap. Part VII: Fundamentals of microwave application to materials processing, p. 461-471.
- [83] KEITH, G. M. et al. Synthesis and characterisation of doped 6H-BaTiO<sub>3</sub> ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 1721–

1724, 2004.

- [84] LIN, M.-H.; LU, H.-Y. Hexagonal-phase retention in pressureless-sintered barium titanate. **Philosophical Magazine A**, v. 81, n. 1, p. 181–196, 2009.
- [85] RASE, D. E.; ROY, R. Phase Equilibria in the System BaO-TiO<sub>2</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 38, n. 3, p. 102-113, 1955.
- [86] YADOJI, P. et al. Microwave sintering of Ni-Zn ferrites: Comparison with conventional sintering. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 98, p. 269–278, 2003.
- [87] YUN, H.-S. et al. Effects of Initial Powder Size on the Densification of Barium Titanate. **Journal of American Ceramic Society**, v. 98, n. 4, p. 1087–1094, 2015.
- [88] JANNEY, M. A. et al. Enhanced diffusion in sapphire during microwave heating. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 1347–1355, 1997.
- [89] SAITA, H. et al. Microwave sintering study of NiCuZn ferrite ceramics and devices. **Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers**, v. 41, p. 86–92, 2002.
- [90] RYBAKOV, K. I. et al. Dynamics of Microwave-Induced Currents in Ionic Crystals. **Physiscal Review B**, v. 55, p. 3559–3567, 1997.
- [91] BOOSKE, J. H. et al. Microwave Ponderomotive Forces in Solid-State Ionic Plasmas. **Physics of Plasmas**, v. 5, p. 1664–1670, 1998.
- [92] DORNER-REISEL, A. et al. Microstructural Comparison of Conventional and Microwave Sintered BaTiO<sub>3</sub>. **Advanced Engineering Materials**, v. 9, n. 5, p. 400–405, 2007.
- [93] GONG, H.; WANG, X.; ZHANG, S. Sintering behavior and reliability characteristics of BaTiO<sub>3</sub>-based ceramics prepared by different methods.

**Journal of materials Science**, v. 50, p. 3523–3530, 2015.

[94] GENUIST, C.; HAUSSONNE, F. J. M. Sintering of BaTiO<sub>3</sub>: Dilatometric analysis of diffusion models and microstructure control. **Ceramics International**, v. 14, n. 3, p. 169-179, 1988.

[95] COBLE, R. L. Initial sintering of alumina and hematite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 41, n. 2, p. 55 – 62, 1958.



## APENDICE 1

### A1.1 Processo de síntese e formação das fases do compósito $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ e $1$ ).

Nesta seção será apresentado o estudo da síntese das fases puras que compõem o compósito, titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) e ferrita níquel-cobalto ( $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) ( $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$  e  $1$ ), visando o entendimento da cristalização dessas fases sintetizadas através do método sol-gel com os mesmos parâmetros de síntese discutidos e descritos no capítulo IV e V desta tese. Além disso, este estudo serviu de suporte experimental para o entendimento simultâneo da formação das fases cristalinas simultaneamente quando sintetizadas *in situ* pelo método sol-gel desenvolvido neste trabalho, em sistemas multiferroicos

Inicialmente, amostras das fases puras de titanato de bário e ferrita de níquel-cobalto foram sintetizadas sob os mesmos parâmetros estudados no capítulo IV e V desta tese. Portanto, o agente quelante escolhido para a síntese foi ácido poliacrílico (PAA), e o pH de síntese foi básico,  $pH \geq 9,5$ . Da mesma forma, como descrito na figura 4.1 do capítulo IV desta tese, os pós de cada amostra foram obtidos e caracterizados termicamente por termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura, estruturalmente, por difração de raios X e área superficial.

Após decomposição térmica do gel precursor, os pós foram caracterizados termicamente por termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC), e as curvas obtidas estão apresentadas na figura A1.

Na figura A1.1a podem-se observar as curvas de termogravimetria e de calorimetria diferencial de varredura (TG/DSC) para a amostra de  $\text{BaTiO}_3$ . Segundo se observa na curva termogravimétrica, a amostra apresenta claramente três perdas de massa de 1%, 4,6% e 4,4%, caracterizadas pela

presença de um evento exotérmico a 500 °C e dois eventos endotérmicos a 640 e 810 °C, respectivamente. O primeiro evento exotérmico pode estar relacionado com a presença de matéria orgânica proveniente da resina polimérica ainda presente, e portanto apresenta uma perda de massa muito pequena. O evento endotérmico a 640 °C pode ser atribuído à formação de fases intermediárias, além da formação da fase perovskita de BaTiO<sub>3</sub>. Por último, o evento endotérmico a 810 °C estaria relacionado com a decomposição de fases secundárias ainda presentes em altas temperaturas.

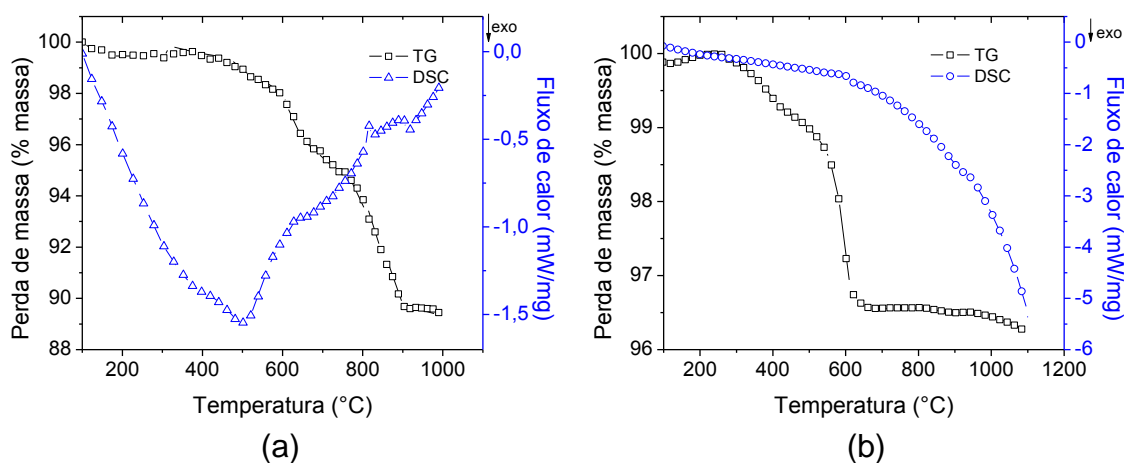


Figura A1.1 – Caracterização térmica dos pós de (a) titanato de bário e (b) ferrita de níquel-cobalto (75-25).

Por outro lado, a caracterização térmica da amostra de ferrita (figura A1b) revela uma perda generalizada de massa de 3,4% sem presença característica de eventos exotérmicos ou endotérmicos, o que pode significar ausência de transformações ativadas termicamente; e a mínima perda de massa possivelmente esteja relacionada com a presença de resíduos orgânicos presentes após a decomposição térmica do gel precursor.

Uma varredura em diferentes temperaturas dos pós obtidos após decomposição térmica do gel precursor foi realizada para cada uma das amostras sintetizadas. No caso do titanato de bário, o pó obtido foi calcinado a 450, 550, 650, 750 e 800 °C com uma taxa de 5 °C/min, com patamar de uma hora. Para cada temperatura de calcinação do pó, a caracterização estrutural por difração de raios X foi realizada conforme apresentado na figura A1.2.



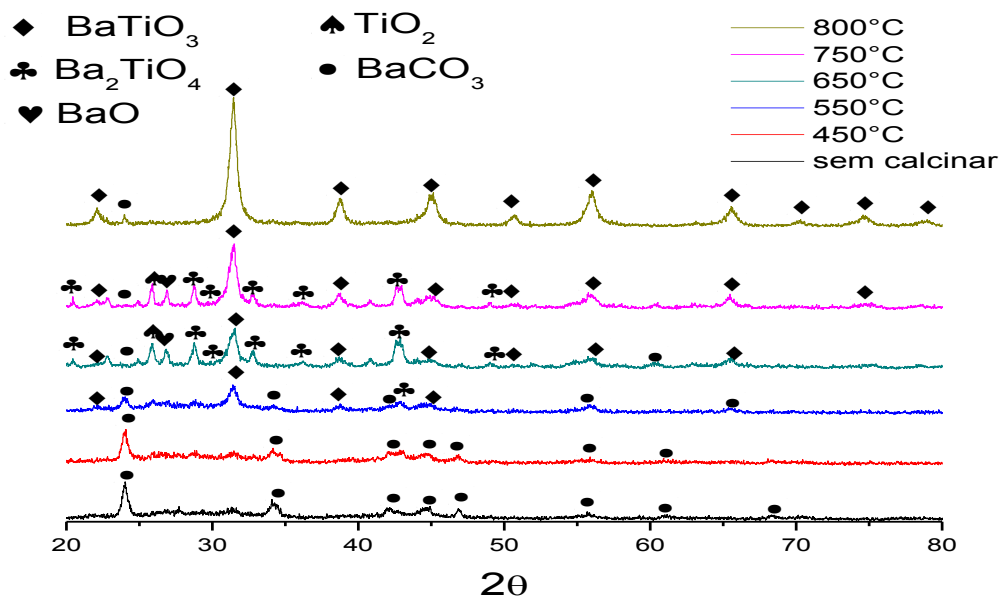


Figura A1.2 – Difração de raios X de  $\text{BaTiO}_3$  calcinado a diferentes temperaturas

Foi possível observar a formação de carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$ ) após a decomposição do gel precursor. Diante disso, pode-se afirmar que o ponto de partida para a formação da fase perovskita foi o carbonato de bário. A amostra calcinada a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  ainda apresenta a presença do carbonato de bário sem, ainda, existência de outras fases cristalinas. Aumentando a temperatura de calcinação a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , aparecem os primeiros picos de difração do titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ), e os picos de carbonato de bário diminuem em intensidade. Continuando com o incremento da temperatura de calcinação a  $650$  e  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , os picos de difração do titanato de bário são mais evidentes junto com picos de difração de fases intermediárias de óxido de bário-titânio e a diminuição da presença do carbonato de bário. Finalmente, a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  observam-se só os picos característicos da fase  $\text{BaTiO}_3$ , com traços de carbonato de bário que persistem nessa temperatura.

Por outro lado, da mesma maneira o pó de ferrita, após decomposição térmica de seu gel precursor, foi submetido a diferentes tratamentos térmicos, e os difratogramas de raios X estão apresentados na figura A1.3.

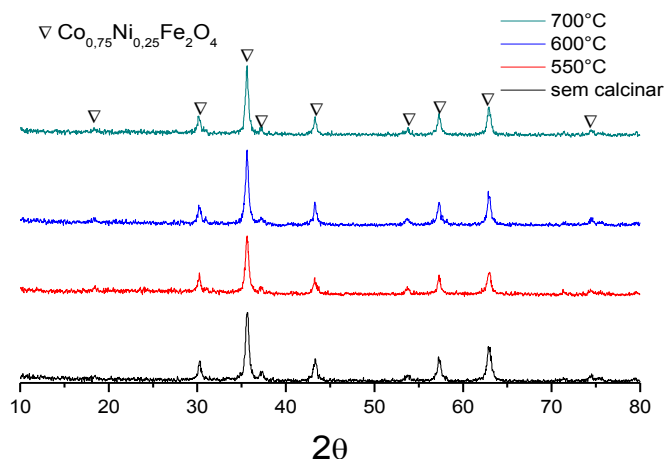


Figura A1.3 – Difração de raios X do (a) titanato de bário e (b) ferrita de níquel-cobalto (25-75), sintetizadas por sol-gel.

Pode-se observar que, no caso da ferrita de níquel-cobalto (25%-75%), a energia térmica da decomposição do gel precursor foi suficiente para a cristalização desta fase, conforme apresentado no difratograma da figura A1.3. O pó sem calcinar e o calcinado a diferentes temperaturas, 550, 600 e 700 °C, apresentam a fase totalmente cristalizada em todos os casos. Assim, esses resultados foram extremamente interessantes, pois permitem afirmar que esta fase precisa menor temperatura e energia para cristalizar-se, quando comparada com o titanato de bário. Assim, pode-se corroborar que, no caso do compósito, a formação das fases ocorra da mesma forma e que a fase ferrita, seja a primeira fase a cristalizar, permitindo na sequência a formação do titanato de bário em temperaturas maiores. Essas evidências encontradas neste estudo dão uma resposta sobre a formação das fases de interesse na síntese *in situ* do compósito pelo método sol-gel.

Finalmente, com a finalidade de testar a lixiviação ácida para a eliminação de carbonato de bário, a amostra calcinada a 800 °C foi lavada em banho ácido de 0,1M de ácido acético, tal qual como se descreve no capítulo IV desta tese. O padrão de difração da amostra após a lixiviação ácida está apresentado na figura A1.4, onde só foi possível observar a presença da fase de titanato de bário cúbica (JCPDS No. 31-174).

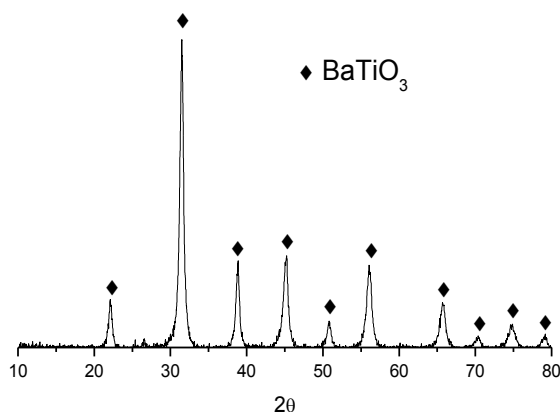


Figura A1.4. Difração de raios X da amostra de titanato de bário após lixiviação ácida.

### A1.2 Análise por EDS dos pós sintetizados por sol-gel in situ das amostras $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $x=0$ ; 0,25; 0,5; 0,75 e 1).

Tabela A1.1 – Análise química elemental realizada por detector EDS no microscópio eletrônico de varredura para os compósitos  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Compósito Elemento	Quantificação elemental por EDS (mol%)			
	$x=0,75$	$x=0,5$	$x=0,25$	$x=0$
Ba	60,19	62,51	59,65	60,10
Ti	19,73	17,97	20,03	19,69
Fe	13,31	12,96	13,56	13,42
Co	5,20	3,40	1,40	---
Ni	1,57	3,16	5,35	6,79

Tabela A1.2 – Análise química elemental realizada por detector EDS no microscópio eletrônico de varredura para os compósitos  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Compósito Elemento	Quantificação elemental por EDS (mol%)				
	$x=1$	$x=0,75$	$x=0,5$	$x=0,25$	$x=0$
Ba	54,03	51,90	52,49	52,26	51,18
Ti	16,36	16,86	17,66	17,02	17,42

Fe	19,27	20,45	19,40	20,22	20,39
Co	10,34	8,09	4,82	2,63	---
Ni	---	2,69	5,64	7,87	11,01

Tabela A1.3 – Análise química elementar realizada por detector EDS no microscópio eletrônico de varredura para os compósitos  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Compósito Elemento	Quantificação elementar por EDS (mol%)				
	x=1	x=0,75	x=0,5	x=0,25	x=0
Ba	37,36	---	36,41	36,00	34,76
Ti	12,09	---	11,99	11,63	11,49
Fe	33,25	---	33,20	33,64	34,67
Co	17,30	---	9,28	14,18	---
Ni	---	---	9,12	5,35	19,07

## APÊNDICE 2

Neste apêndice se mostram os gráficos correspondentes aos testes dilatométricos por micro-ondas e por via convencional das amostras descritas no capítulo V desta tese.

As figuras A2.1, A2.2, A2.3, A2.4 e A2.5 apresentam as comparações dos gráficos da retração linear em função da temperatura, realizados no dilatômetro por micro-ondas e convencionalmente, com taxas de aquecimento de 10 °C/min e 20 °C/min das amostras  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  com  $x=1$ ; 0,75; 0,5; 0,25 e 0, respectivamente.

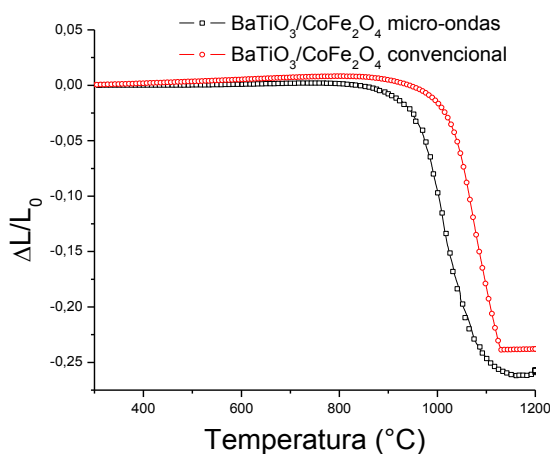


Figura A2.1 – Comparação da curva de retração linear em função da temperatura com taxa de aquecimento de 20 °C/min para a amostra  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

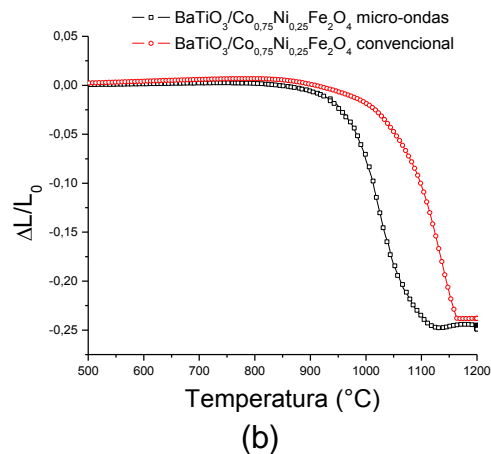
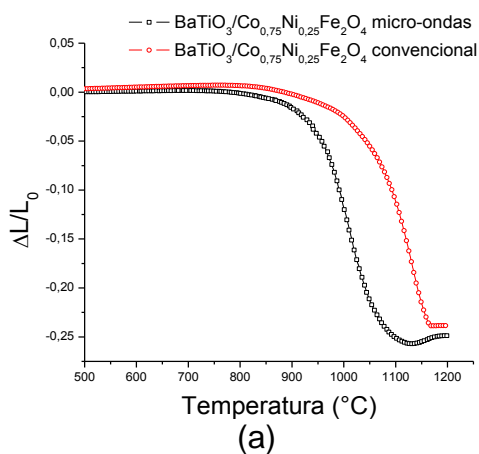


Figura A2.2 – Comparação da retração linear em função da temperatura com taxa de aquecimento de (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min para a amostra  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

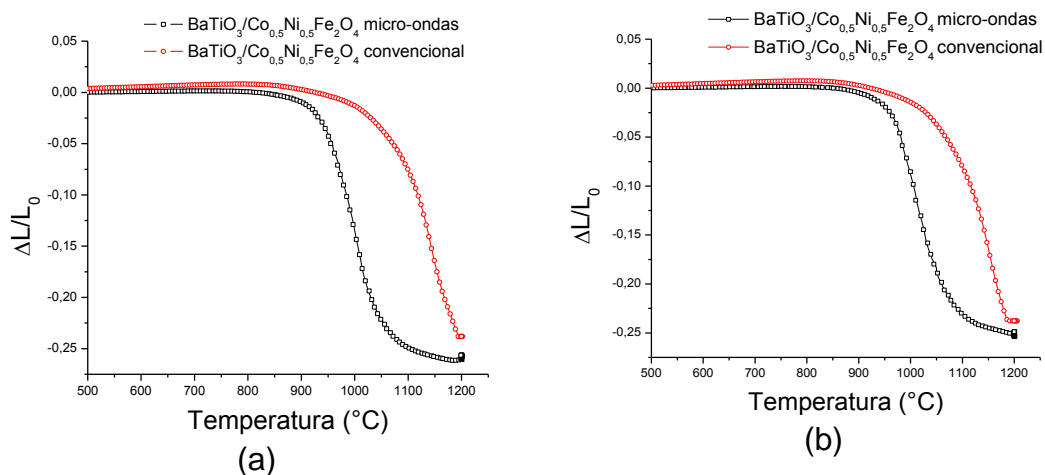


Figura A2.3 – Comparação da retração linear em função da temperatura com taxa de aquecimento de (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min para a amostra  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

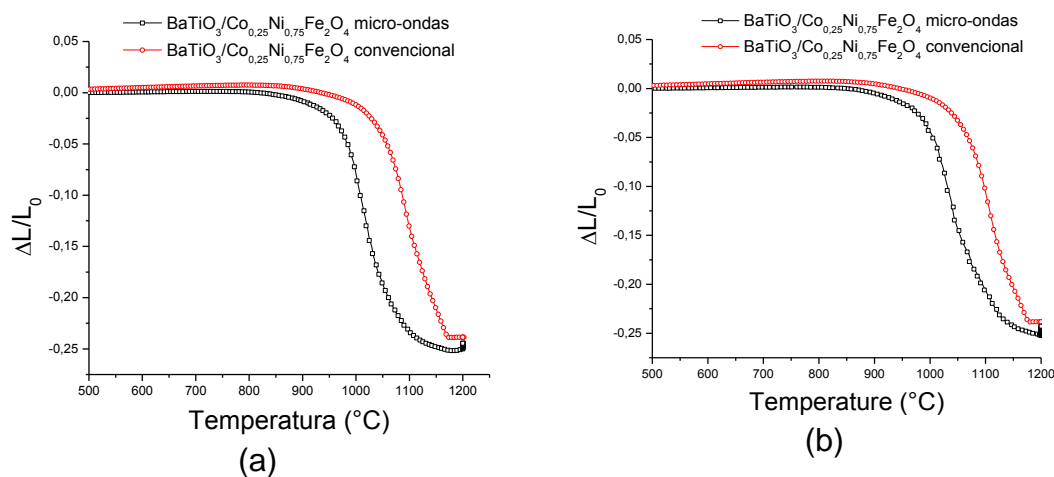


Figura A2.4 – Comparação da retração linear em função da temperatura com taxa de aquecimento de (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min para a amostra  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

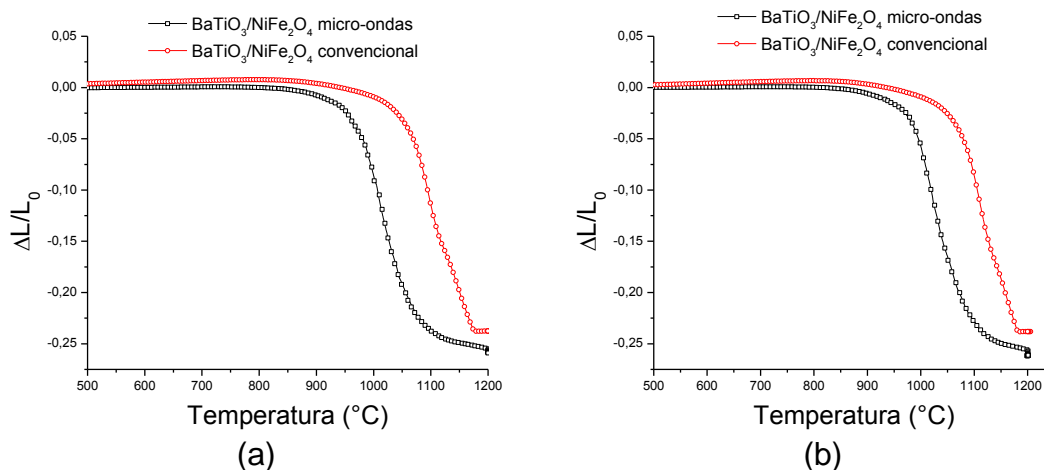


Figura A2.5 – Comparação da retração linear em função da temperatura com taxa de aquecimento de (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min para a amostra  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

Nas figuras A2.6, A2.7, A2.8, A2.9 e A2.10 se apresentam as comparações dos gráficos da retração linear em função da temperatura realizados no dilatômetro por micro-ondas e convencionalmente, com taxas de aquecimento de 10 °C/min e 20 °C/min das amostras  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  com  $x=1; 0,75; 0,5; 0,25$  e 0, respectivamente.

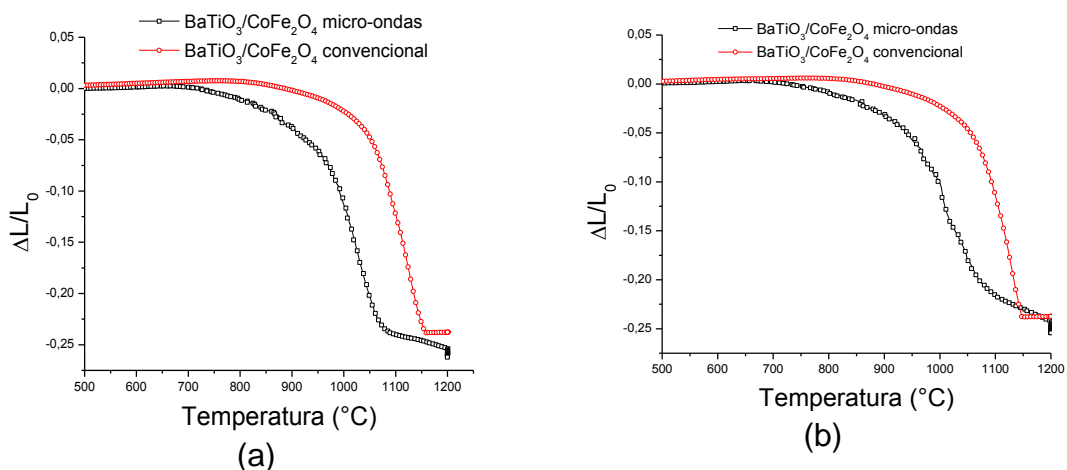


Figura A2.6 – Comparação da retração linear em função da temperatura com taxa de aquecimento de (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min para a amostra  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

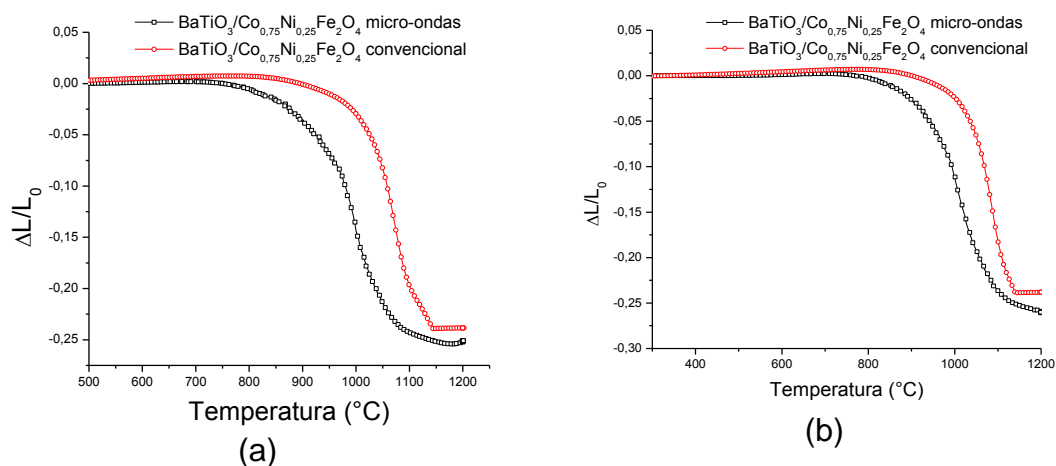


Figura A2.7 – Comparação da retração linear em função da temperatura com taxa de aquecimento de (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min para a amostra  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

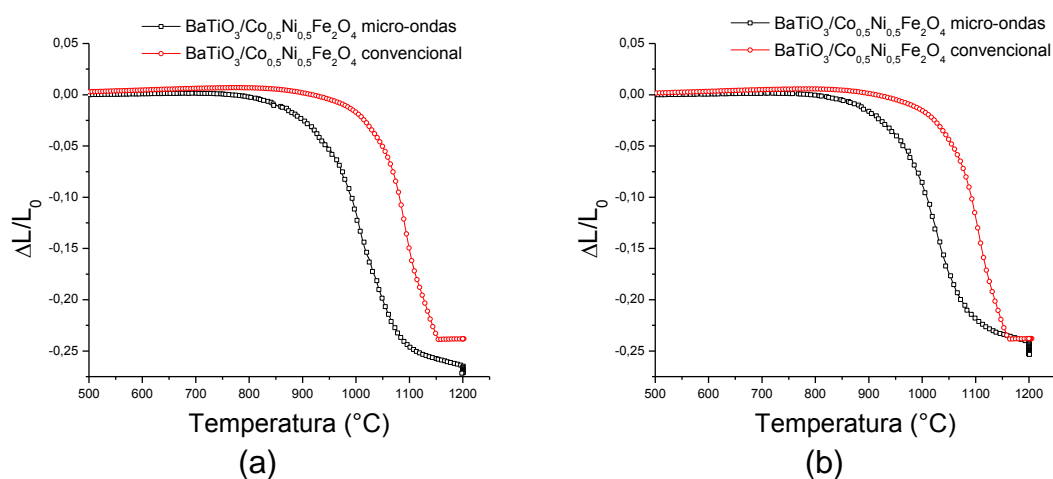


Figura A2.8 – Comparação da retração linear em função da temperatura com taxa de aquecimento de (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min para a amostra  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .



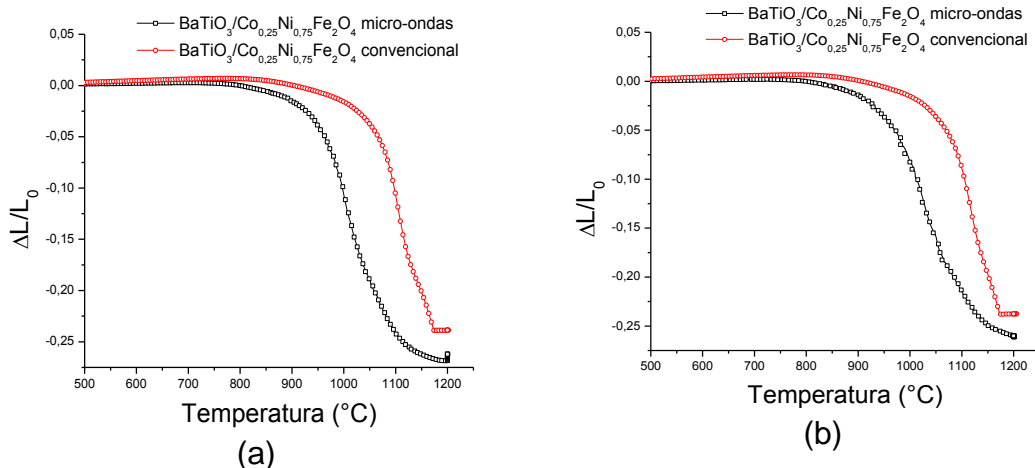


Figura A2.9 – Comparação da retração linear em função da temperatura com taxa de aquecimento de (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min para a amostra  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

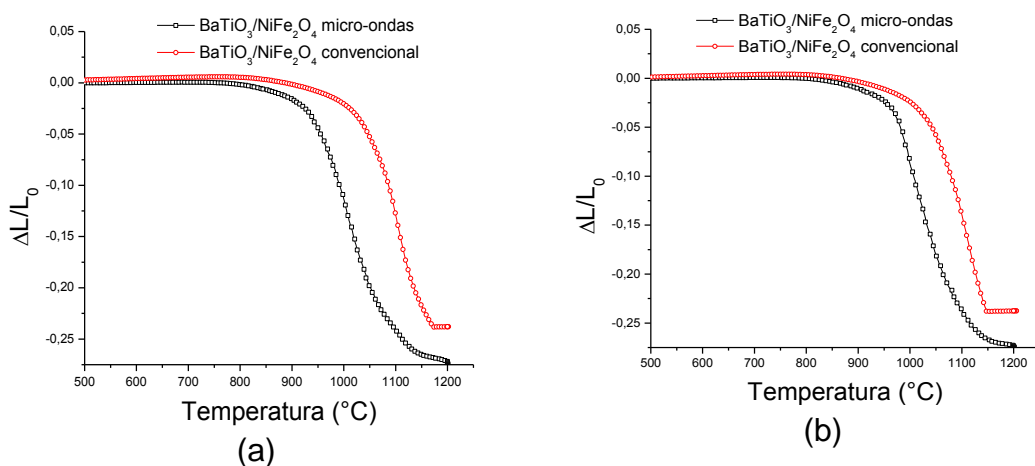


Figura A2.10 – Comparação da retração linear em função da temperatura com taxa de aquecimento de (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min para a amostra  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

Nas figuras A2.11, A2.12, A2.13, A2.14 e A2.15 se apresentam as comparações dos gráficos da retração linear em função da temperatura realizados no dilatômetro por micro-ondas e convencionalmente, com taxas de aquecimento de 10 °C/min e 20 °C/min das amostras  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  com  $x=1; 0,75; 0,5; 0,25$  e  $0$ , respectivamente.

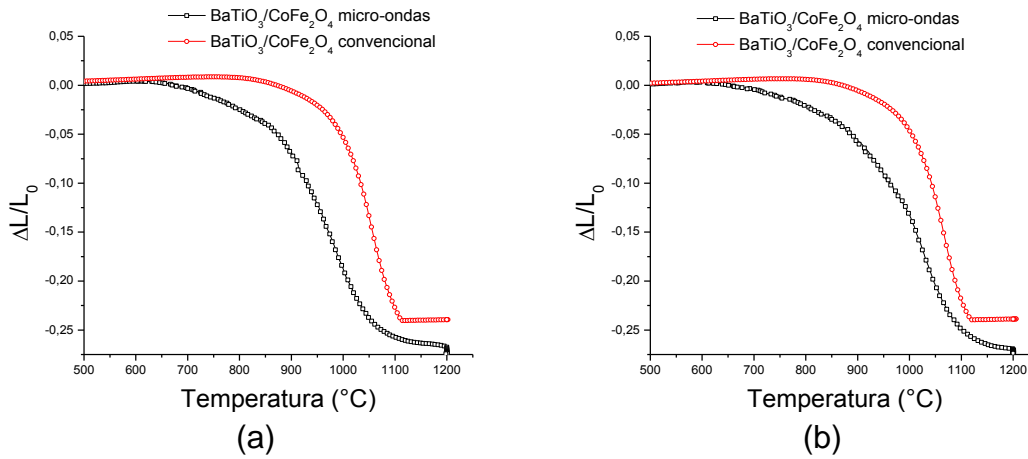


Figura A2.11 – Comparação da retração linear em função da temperatura com taxa de aquecimento de (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min para a amostra  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

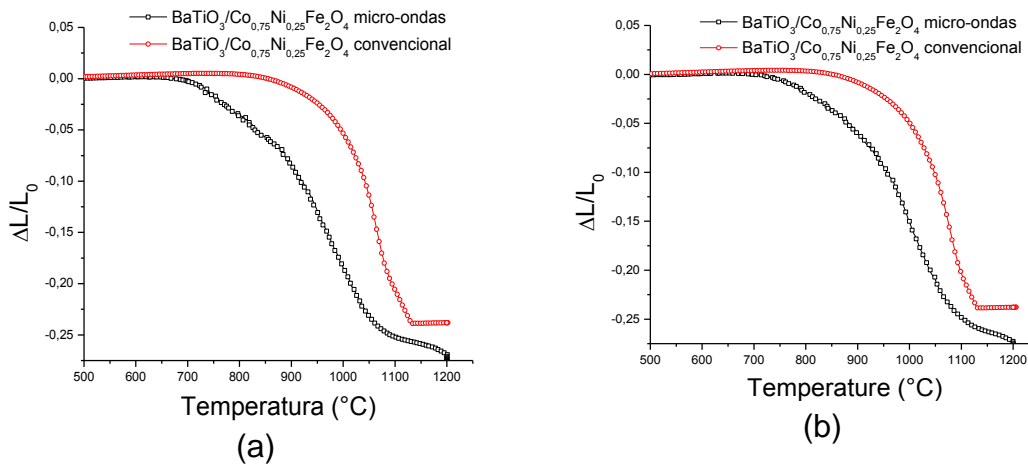


Figura A2.12 – Comparação da retração linear em função da temperatura com taxa de aquecimento de (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min para a amostra  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

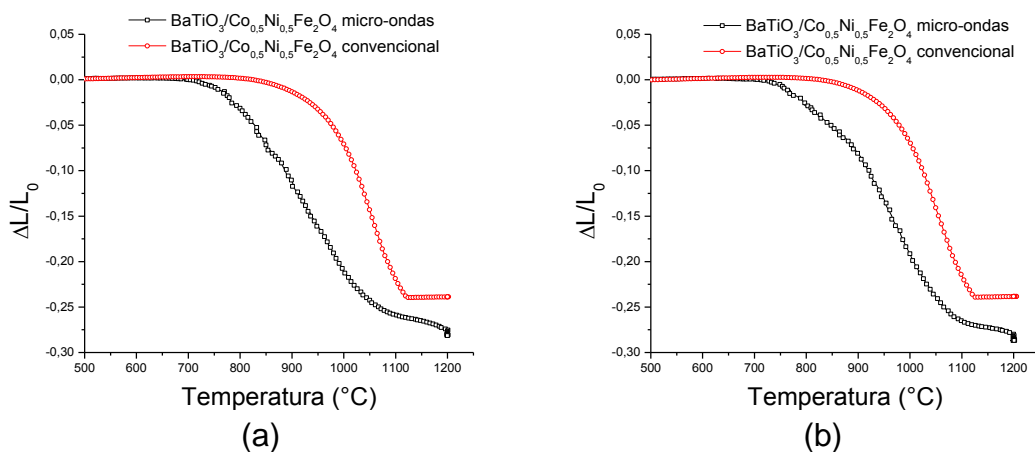


Figura A2.13 – Comparação da retração linear em função da temperatura com taxa de aquecimento de (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min para a amostra  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

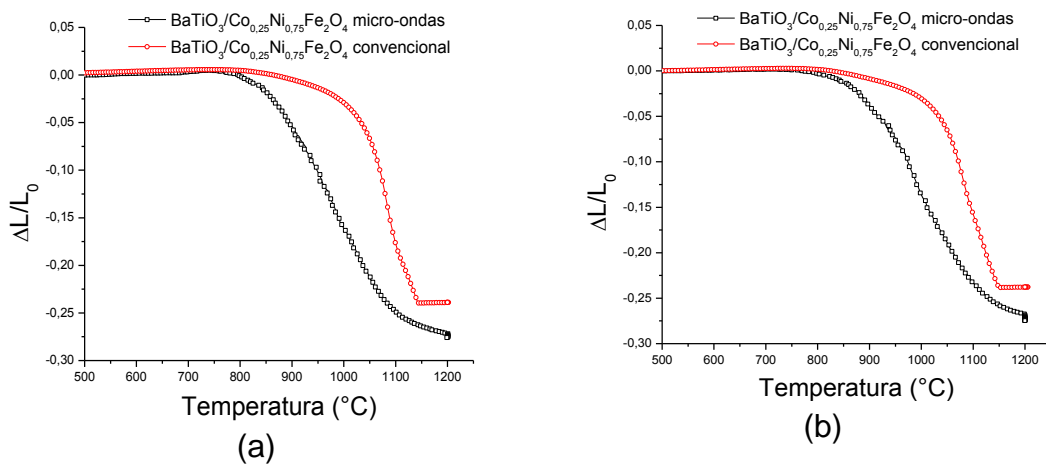


Figura A2.14 – Comparação da retração linear em função da temperatura com taxa de aquecimento de (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min para a amostra  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

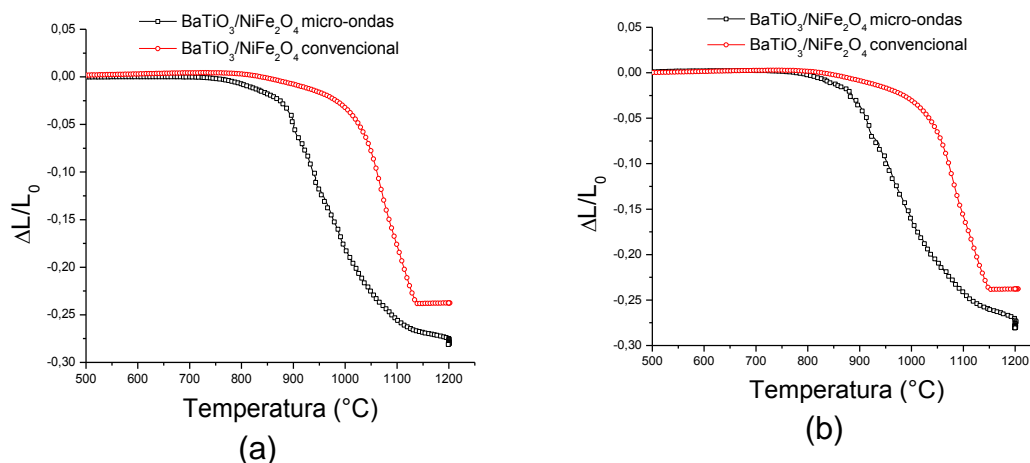


Figura A2.15 – Comparação da retração linear em função da temperatura com taxa de aquecimento de (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min para a amostra  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

Nas figuras A2.16, A2.17, A2.18 e A2.19 se apresentam as comparações dos gráficos da taxa de retração linear em função da temperatura realizados no dilatômetro por micro-ondas e por via convencional, com taxas de aquecimento de 10 °C/min e 20 °C/min das amostras  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  com  $x=1; 0,75; 0,5; 0,25$  e 0, respectivamente.

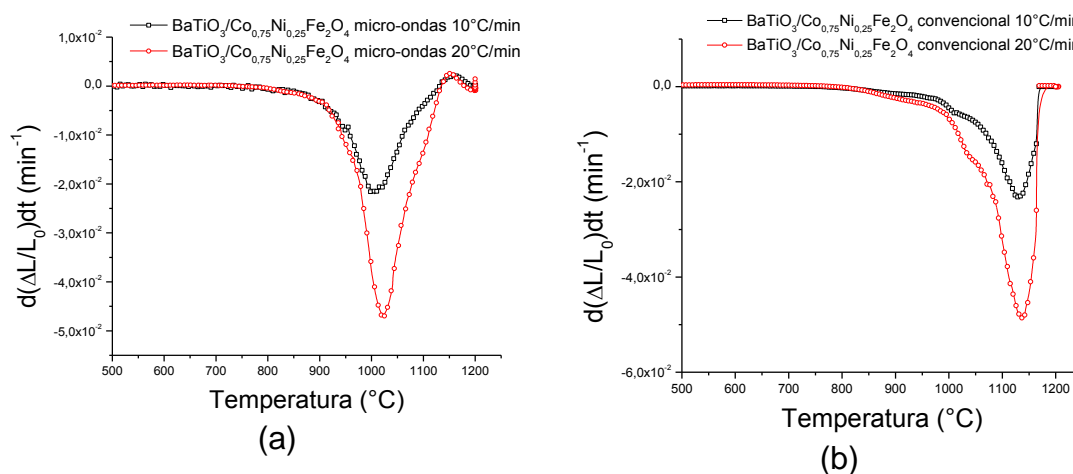


Figura A2.16 – Comparação da taxa de retração linear em função da temperatura da sinterização por (a) micro-ondas e (b) por via convencional com taxas de aquecimento de 10 e 20 °C/min para a amostra  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

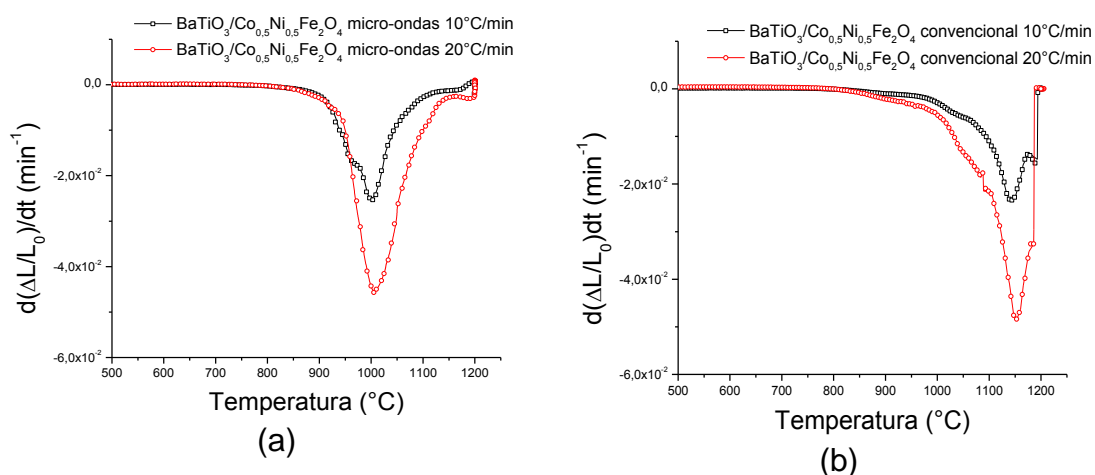


Figura A2.17 – Comparação da taxa de retração linear em função da temperatura da sinterização por (a) micro-ondas e (b) por via convencional com taxas de aquecimento de 10 e 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para a amostra  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

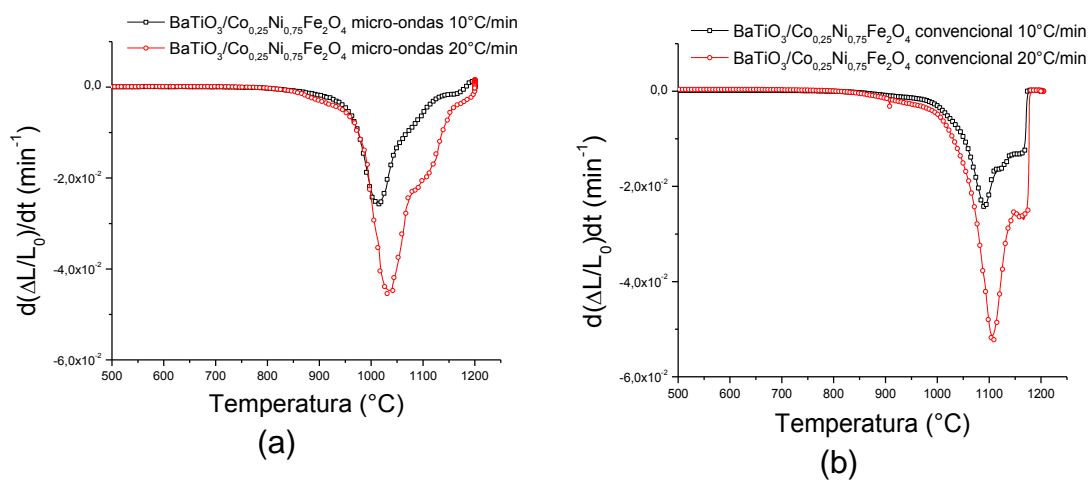


Figura A2.18 – Comparação da taxa de retração linear em função da temperatura da sinterização por (a) micro-ondas e (b) por via convencional com taxas de aquecimento de 10 e 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para a amostra  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

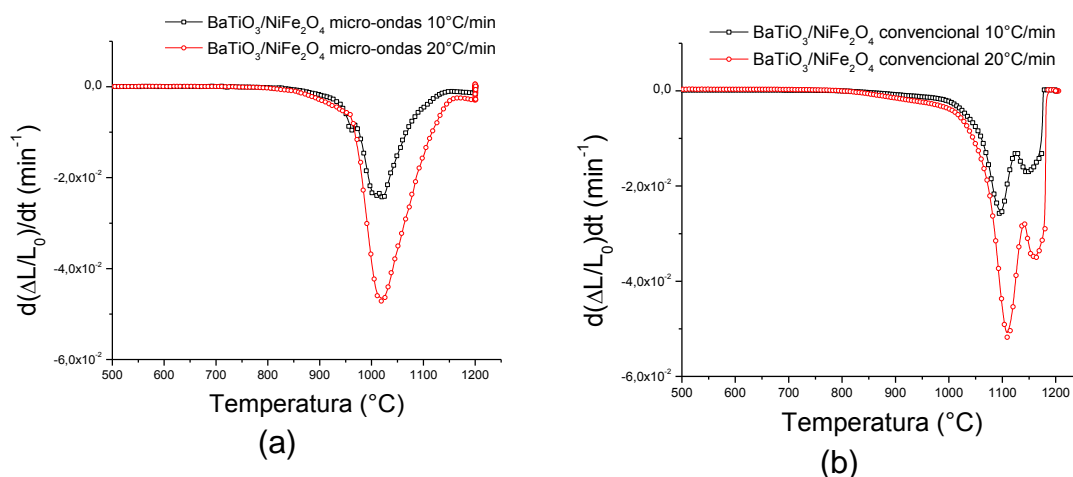


Figura A2.19 – Comparação da taxa de retração linear em função da temperatura da sinterização por (a) micro-ondas e (b) por via convencional com taxas de aquecimento de 10 e 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para a amostra  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

Nas figuras A2.20, A2.21, A2.22, A2.23 e A2.24 se apresentam as comparações dos gráficos da taxa de retração linear em função da temperatura realizados no dilatômetro por micro-ondas e convencional, com taxas de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  das amostras  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  com  $x=1; 0,75; 0,5; 0,25$  e 0, respectivamente.

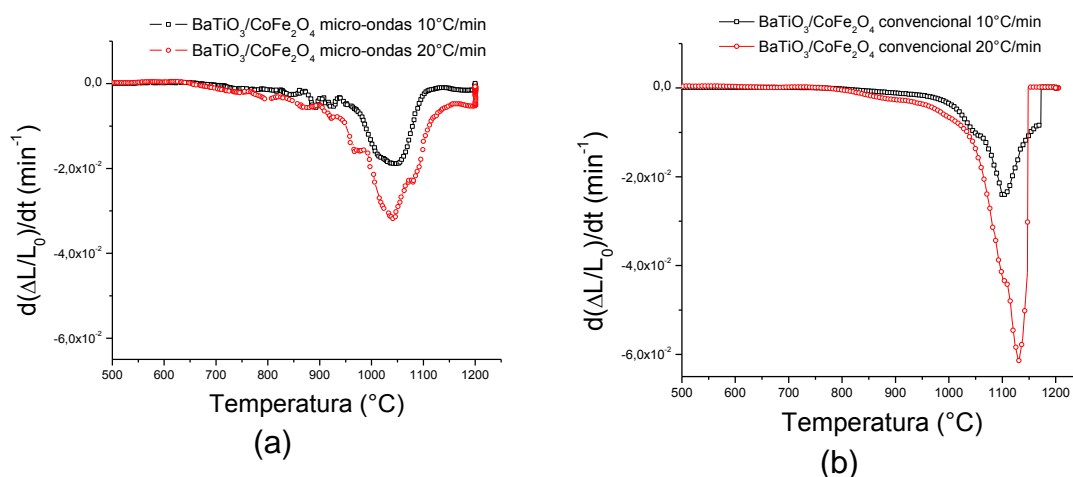


Figura A2.20 – Comparação da taxa de retração linear em função da temperatura da sinterização por (a) micro-ondas e (b) por via convencional com

taxas de aquecimento de 10 e 20 °C/min para a amostra  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

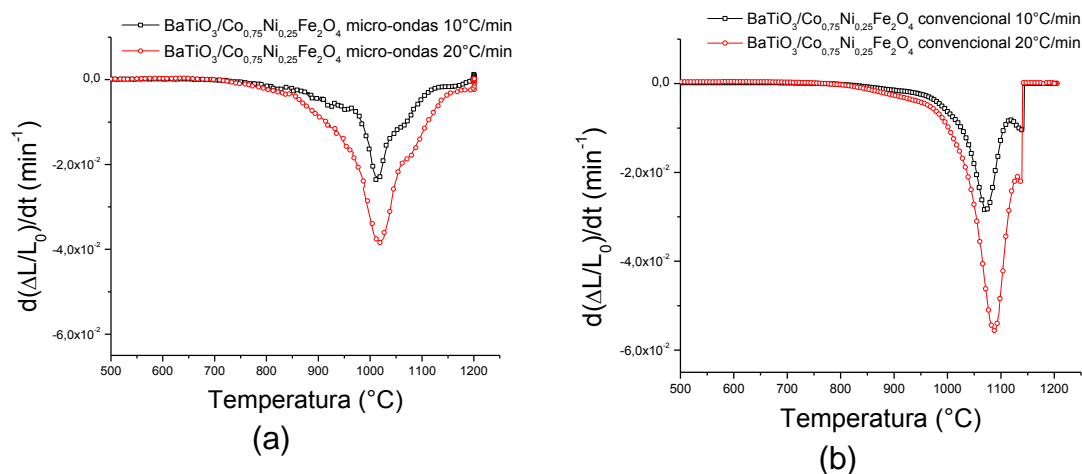


Figura A2.21 – Comparação da taxa de retração linear em função da temperatura da sinterização por (a) micro-ondas e (b) por via convencional com taxas de aquecimento de 10 e 20 °C/min para a amostra  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

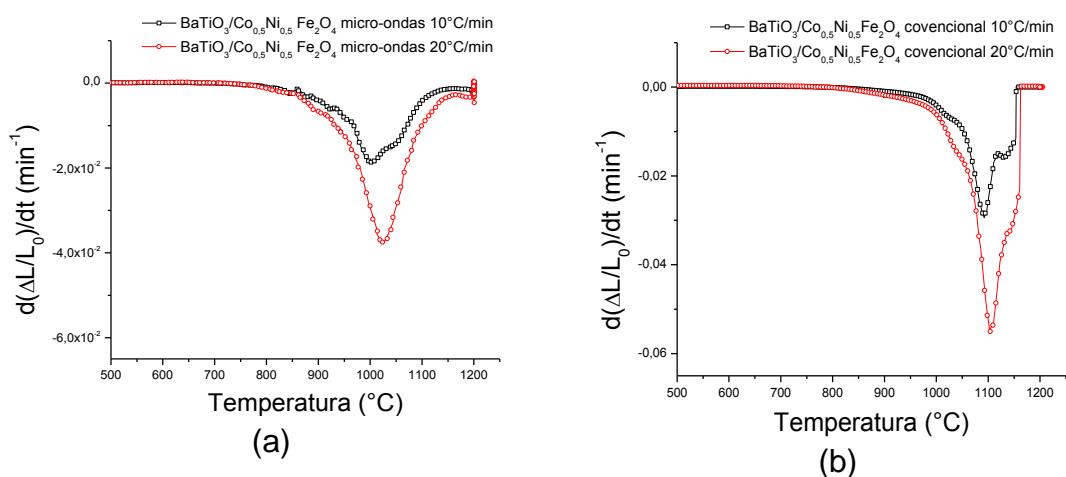


Figura A2.22 – Comparação da taxa de retração linear em função da temperatura da sinterização por (a) micro-ondas e (b) por via convencional com taxas de aquecimento de 10 e 20 °C/min para a amostra  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

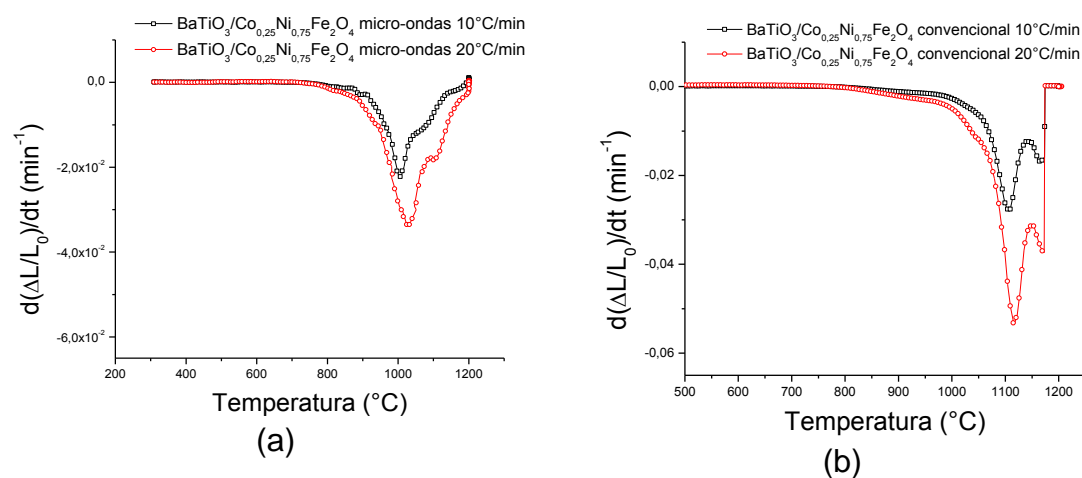


Figura A2.23 – Comparação da taxa de retração linear em função da temperatura da sinterização por (a) micro-ondas e (b) por via convencional com taxas de aquecimento de 10 e 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para a amostra  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

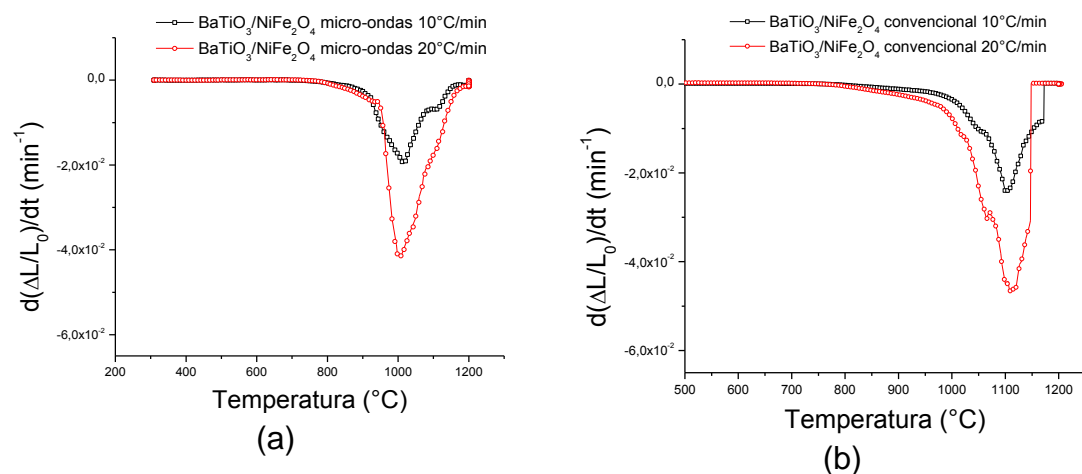


Figura A2.24 – Comparação da taxa de retração linear em função da temperatura da sinterização por (a) micro-ondas e (b) por via convencional com taxas de aquecimento de 10 e 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para a amostra  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

Nas figuras A2.25, A2.26, A2.27, A2.28 e A2.29 se apresentam as comparações dos gráficos da taxa de retração linear em função da temperatura, dos testes realizados no dilatômetro por micro-ondas e por via



convencional, com taxas de aquecimento de 10 °C/min e 20 °C/min das amostras  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  com  $x=1$ ; 0,75; 0,5; 0,25 e 0, respectivamente.

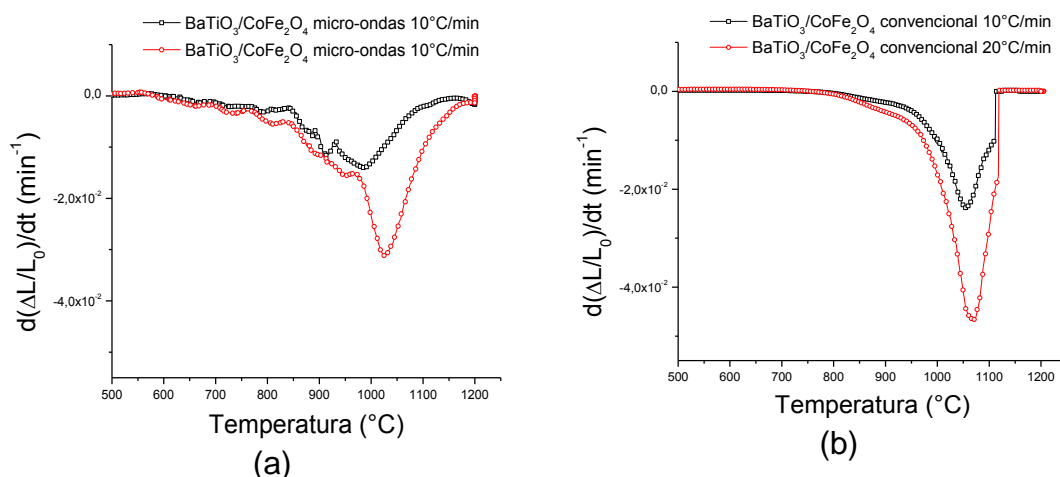


Figura A2.25 – Comparação da taxa de retração linear em função da temperatura da sinterização por (a) micro-ondas e (b) por via convencional com taxas de aquecimento de 10 e 20 °C/min para a amostra  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

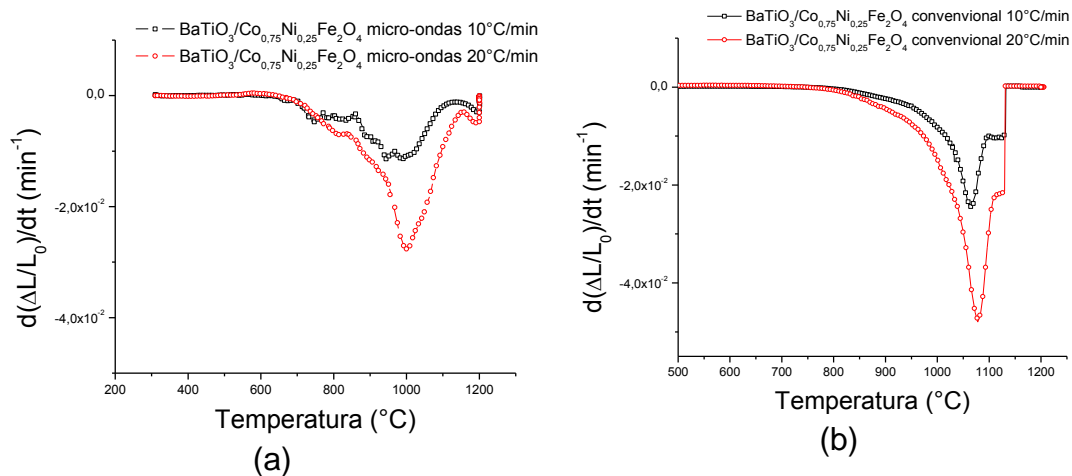


Figura A2.26 – Comparação da taxa de retração linear em função da temperatura da sinterização por (a) micro-ondas e (b) por via convencional com taxas de aquecimento de 10 e 20 °C/min para a amostra  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

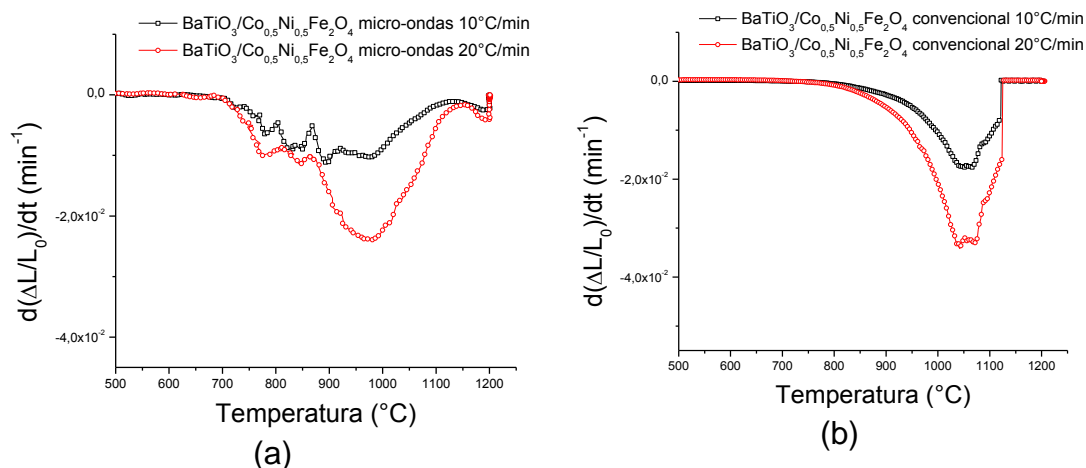


Figura A2.27 – Comparação da taxa de retração linear em função da temperatura da sinterização por (a) micro-ondas e (b) por via convencional com taxas de aquecimento de 10 e 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para a amostra  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

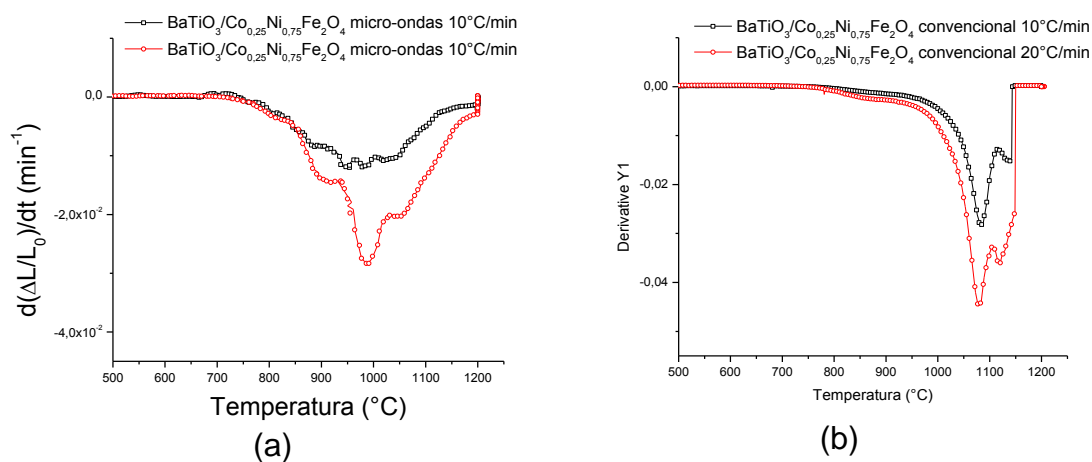


Figura A2.28 – Comparação da taxa de retração linear em função da temperatura da sinterização por (a) micro-ondas e (b) por via convencional com taxas de aquecimento de 10 e 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para a amostra  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

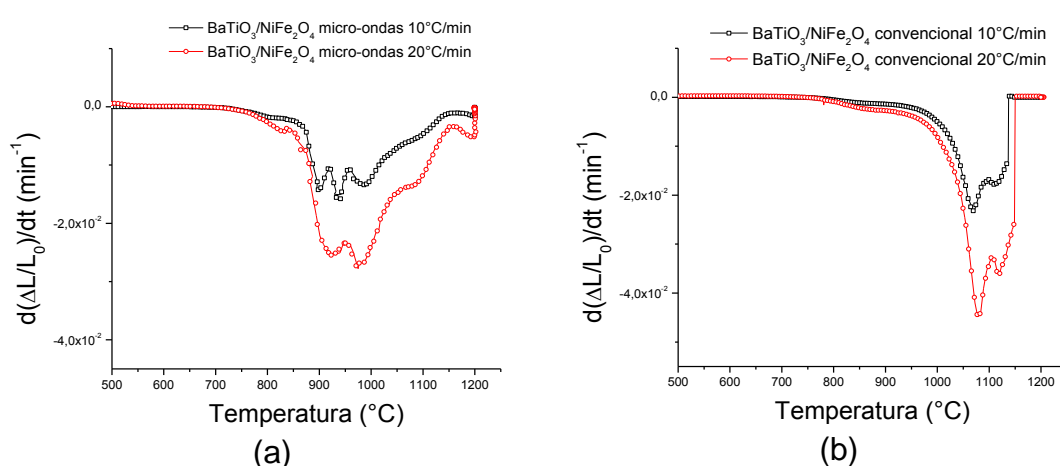


Figura A2.29 – Comparação da taxa de retração linear em função da temperatura da sinterização por (a) micro-ondas e (b) por via convencional com taxas de aquecimento de 10 e 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para a amostra  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

As figuras A2.30 – A2.34 se apresentam as curvas de  $T^2 d(\Delta L/L_0)/dt$  vs.  $\Delta L/L_0$  obtidas a partir do modelo de Woolfray–Bannister [16] para as amostras selecionadas para a análise.

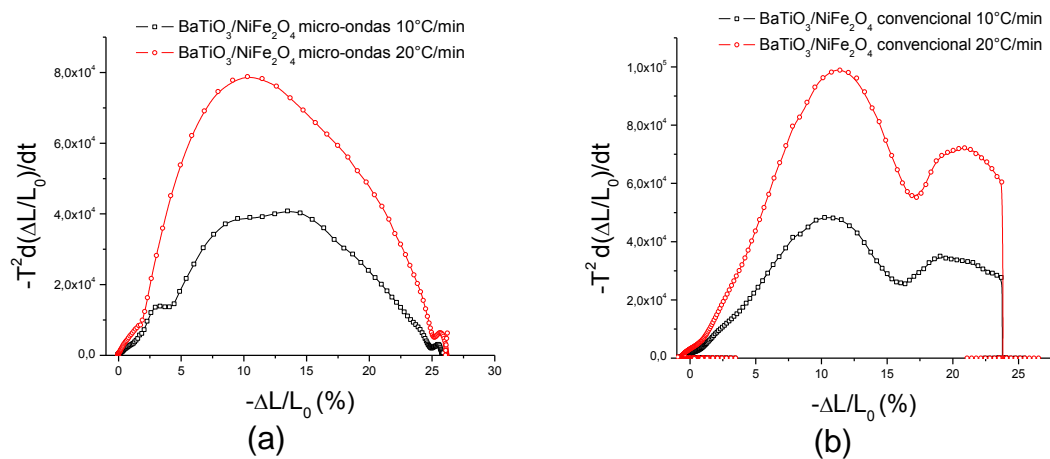


Figura A2.30 – curvas de  $T^2 d(\Delta L/L_0)/dt$  vs.  $\Delta L/L_0$  obtidos a partir dos dados de retração da amostra  $0,8\text{BaTiO}_3/0,2\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sinterizada por (a) micro-ondas e (b) convencionalmente.

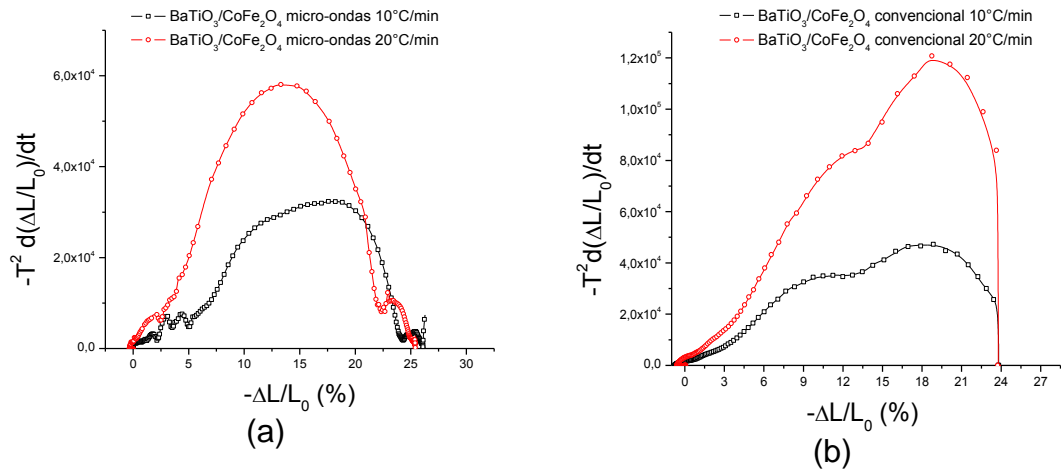


Figura A2.31 – curvas de  $T^2 d(\Delta L/L_0)/dt$  vs.  $\Delta L/L_0$  obtidos a partir dos dados de retração da amostra  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sinterizada por (a) micro-ondas e (b) por via convencional.

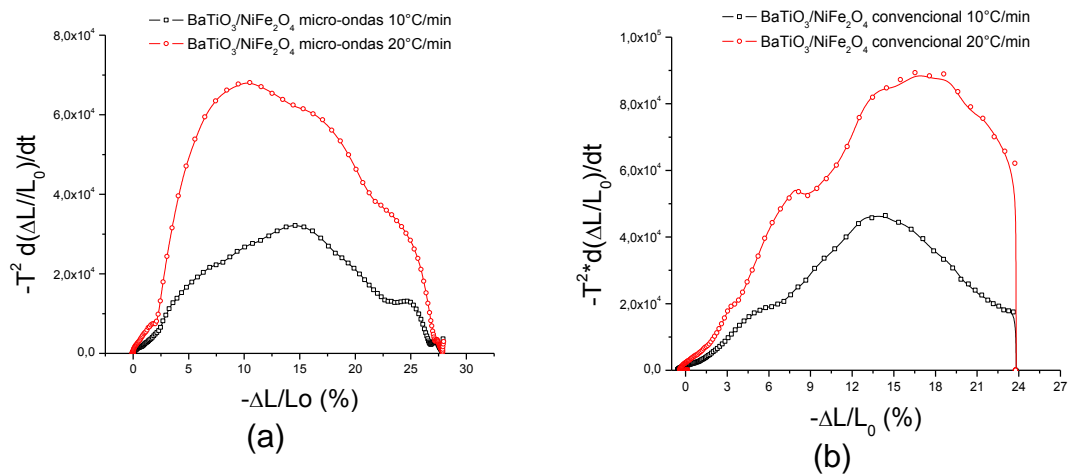


Figura A2.32 – curvas de  $T^2 d(\Delta L/L_0)/dt$  vs.  $\Delta L/L_0$  obtidos a partir dos dados de retração da amostra  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sinterizada por (a) micro-ondas e (b) por via convencional.

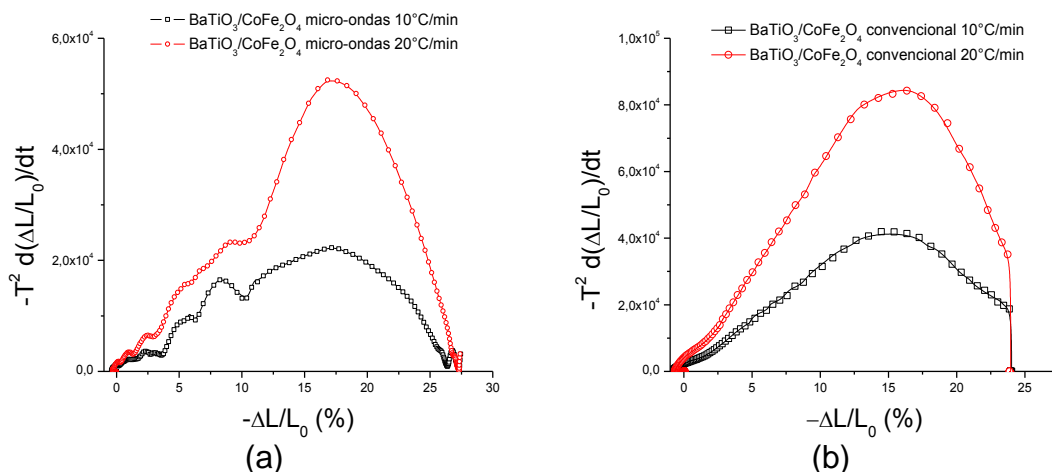


Figura A2.33 – curvas de  $T^2 d(\Delta L/L_0)/dt$  vs.  $\Delta L/L_0$  obtidos a partir dos dados de retração da amostra  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sinterizada por (a) micro-ondas e (b) convencionalmente.

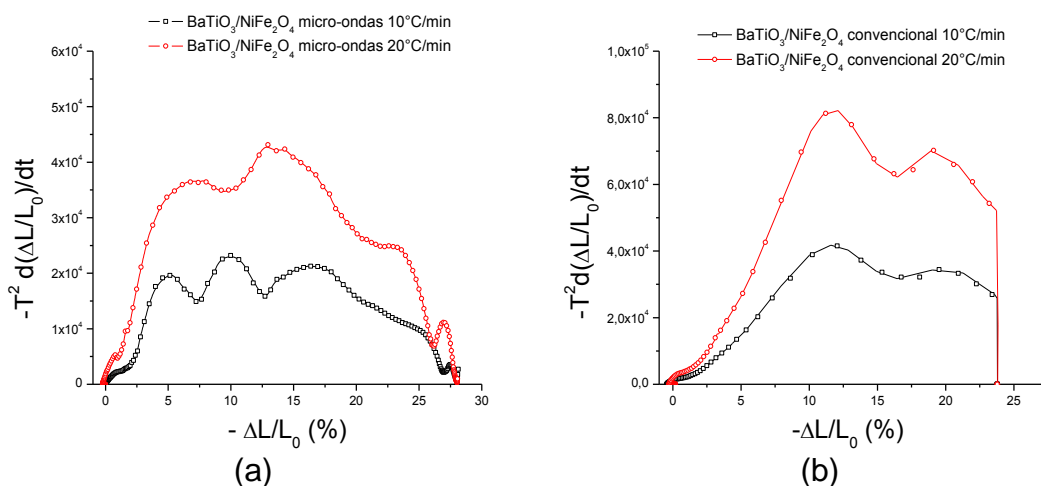


Figura A2.34 – curvas de  $T^2 d(\Delta L/L_0)/dt$  vs.  $\Delta L/L_0$  obtidos a partir dos dados de retração da amostra  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sinterizada por (a) micro-ondas e (b) convencionalmente.

Nesta seção se apresentam as informações gerais dos gráficos de retração linear realizados no dilatômetro por micro-ondas e convencional dos compostos  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Tabela A2.1 Características das curvas dilatométricas do compósito  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sinterizado em dilatômetro convencional e micro-ondas com taxas de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  e  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

	Taxa de aquecimento ( $^\circ\text{C}/\text{min}$ )			
	10		20	
	Micro-ondas	Convencional	Micro-ondas	Convencional
$T_{\text{início}}\text{ (}^\circ\text{C)}.$	932	1039	912	1059
$T_{\text{max}}\text{ (}^\circ\text{C)}$	1068	1153	1093	1147
$d(\Delta L/L_0)/dt\text{ (min}^{-1}\text{)}$	$1,98 \times 10^{-2}$	$2,58 \times 10^{-2}$	$4,92 \times 10^{-2}$	$6,18 \times 10^{-2}$
$(\Delta L/L_0)_{\text{max}}\text{ (}\%\text{)}$	16,49	19,09	10,39	19,21
$(\Delta L/L_0)\text{ a }1200\text{ }^\circ\text{C (}\%\text{)}$	26,21	--	25,49	--

Tabela A2.2 Características das curvas dilatométricas do compósito  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  sinterizado em dilatômetro convencional e micro-ondas com taxas de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  e  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

	Taxa de aquecimento ( $^\circ\text{C}/\text{min}$ )			
	10		20	
	Micro-ondas	Convencional	Micro-ondas	Convencional
$T_{\text{início}}\text{ (}^\circ\text{C)}.$	929	1019	928	1029
$T_{\text{max}}\text{ (}^\circ\text{C)}$	1054	1101	1071	1120
$d(\Delta L/L_0)/dt\text{ (min}^{-1}\text{)}$	$2,66 \times 10^{-2}$	$2,84 \times 10^{-2}$	$4,14 \times 10^{-2}$	$5,58 \times 10^{-2}$
$(\Delta L/L_0)_{\text{max}}\text{ (}\%\text{)}$	13,29	13,37	13,56	14,72
$(\Delta L/L_0)\text{ a }1200\text{ }^\circ\text{C (}\%\text{)}$	25,42	--	26,07	--

Tabela A2.3 Características das curvas dilatométricas do compósito  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  sinterizado em dilatômetro convencional e micro-ondas com taxas de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  e  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

	Taxa de aquecimento ( $^\circ\text{C}/\text{min}$ )			
	10		20	
	Micro-ondas	Convencional	Micro-ondas	Convencional
$T_{\text{início}}\text{ (}^\circ\text{C)}.$	944	1036	958	1047
$T_{\text{max}}\text{ (}^\circ\text{C)}$	1077	1136	1075	1148
$d(\Delta L/L_0)/dt\text{ (min}^{-1}\text{)}$	$1,98 \times 10^{-2}$	$2,94 \times 10^{-2}$	$3,92 \times 10^{-2}$	$5,50 \times 10^{-2}$
$(\Delta L/L_0)_{\text{max}}\text{ (}\%\text{)}$	12,09	12,99	14,70	13,12
$(\Delta L/L_0)\text{ a }1200\text{ }^\circ\text{C (}\%\text{)}$	27,17	--	25,40	--

Tabela A2.4 Características das curvas dilatométricas do compósito  $0,7\text{BaTiO}_3/0,3\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$  sinterizado em dilatômetro convencional e micro-ondas com taxas de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  e  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

	Taxa de aquecimento ( $^\circ\text{C}/\text{min}$ )	
	10	20

	Micro-ondas	Convencional	Micro-ondas	Convencional
T <sub>início</sub> (°C).	948	1057	958	1055
T <sub>max</sub> (°C)	1079	1120	1094	1164
d(ΔL/L <sub>0</sub> )/dt (min <sup>-1</sup> )	2,39x10 <sup>-2</sup>	2,82x10 <sup>-2</sup>	4,13x10 <sup>-2</sup>	5,36x10 <sup>-2</sup>
(ΔL/L <sub>0</sub> ) <sub>max</sub> (%)	12,23	12,76	16,32	12,79
(ΔL/L <sub>0</sub> ) a 1200 °C (%)	26,85	--	26,11	--

Tabela A2.5 Características das curvas dilatométricas do compósito 0,7BaTiO<sub>3</sub>/0,3NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sinterizado em dilatômetro convencional e micro-ondas com taxas de 10 °C/min e 20 °C/min.

	Taxa de aquecimento (°C/min)			
	10		20	
	Micro-ondas	Convencional	Micro-ondas	Convencional
T <sub>início</sub> (°C).	941	1040	962	1033
T <sub>max</sub> (°C)	1079	1137	1086	1144
d(ΔL/L <sub>0</sub> )/dt (min <sup>-1</sup> )	2,15x10 <sup>-2</sup>	2,44 x10 <sup>-2</sup>	4,48x10 <sup>-2</sup>	4,68x10 <sup>-2</sup>
(ΔL/L <sub>0</sub> ) <sub>max</sub> (%)	15,55	13,36	6,82	17,11
(ΔL/L <sub>0</sub> ) a 1200 °C (%)	27,87	--	27,92	--

Tabela A2.6 Características das curvas dilatométricas do compósito 0,5BaTiO<sub>3</sub>/0,5CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sinterizado em dilatômetro convencional e micro-ondas com taxas de 10 °C/min e 20 °C/min.

	Taxa de aquecimento (°C/min)			
	10		20	
	Micro-ondas	Convencional	Micro-ondas	Convencional
T <sub>início</sub> (°C).	826	986	827	997
T <sub>max</sub> (°C)	1058	1092	1084	1130
d(ΔL/L <sub>0</sub> )/dt (min <sup>-1</sup> )	1,45x10 <sup>-2</sup>	2,38x10 <sup>-2</sup>	3,22x10 <sup>-2</sup>	4,72x10 <sup>-2</sup>
(ΔL/L <sub>0</sub> ) <sub>max</sub> (%)	16,92	14,54	16,82	16,01
(ΔL/L <sub>0</sub> ) a 1200 °C (%)	27,43	--	27,39	--

Tabela A2.7 Características das curvas dilatométricas do compósito 0,5BaTiO<sub>3</sub>/0,5Co<sub>0,75</sub>Ni<sub>0,25</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sinterizado em dilatômetro convencional e micro-ondas com taxas de 10 °C/min e 20 °C/min.

	Taxa de aquecimento (°C/min)			
	10		20	
	Micro-ondas	Convencional	Micro-ondas	Convencional
T <sub>início</sub> (°C).	850	999	869	1005
T <sub>max</sub> (°C)	1059	1082	1075	1106
d(ΔL/L <sub>0</sub> )/dt (min <sup>-1</sup> )	1,73x10 <sup>-2</sup>	2,46x10 <sup>-2</sup>	2,92x10 <sup>-2</sup>	4,80x10 <sup>-2</sup>
(ΔL/L <sub>0</sub> ) <sub>max</sub> (%)	12,58	14,63	14,06	15,83
(ΔL/L <sub>0</sub> ) a 1200 °C (%)	27,74	--	28,09	--

Tabela A2.8 Características das curvas dilatométricas do compósito  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  sinterizado em dilatômetro convencional e micro-ondas com taxas de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  e  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

	Taxa de aquecimento ( $^\circ\text{C}/\text{min}$ )			
	10		20	
	Micro-ondas	Convencional	Micro-ondas	Convencional
$T_{\text{início}}\text{ (}^\circ\text{C)}.$	779	969	826	962
$T_{\text{max}}\text{ (}^\circ\text{C)}$	1044	1107	1061	1109
$d(\Delta L/L_0)/dt\text{ (min}^{-1}\text{)}$	$2,19 \times 10^{-2}$	$1,76 \times 10^{-2}$	$3,18 \times 10^{-2}$	$3,42 \times 10^{-2}$
$(\Delta L/L_0)_{\text{max}}\text{ (}\%\text{)}$	9,95	17,26	14,61	12,76
$(\Delta L/L_0)\text{ a }1200\text{ }^\circ\text{C}\text{ (}\%\text{)}$	28,14	--	28,67	--

Tabela A2.9 Características das curvas dilatométricas do compósito  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$  sinterizado em dilatômetro convencional e micro-ondas com taxas de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  e  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

	Taxa de aquecimento ( $^\circ\text{C}/\text{min}$ )			
	10		20	
	Micro-ondas	Convencional	Micro-ondas	Convencional
$T_{\text{início}}\text{ (}^\circ\text{C)}.$	858	1032	907	1041
$T_{\text{max}}\text{ (}^\circ\text{C)}$	1088	1098	1085	1130
$d(\Delta L/L_0)/dt\text{ (min}^{-1}\text{)}$	$1,61 \times 10^{-2}$	$2,84 \times 10^{-2}$	$3,15 \times 10^{-2}$	$4,48 \times 10^{-2}$
$(\Delta L/L_0)_{\text{max}}\text{ (}\%\text{)}$	13,71	14,22	11,50	12,11
$(\Delta L/L_0)\text{ a }1200\text{ }^\circ\text{C}\text{ (}\%\text{)}$	27,58	--	27,51	--

Tabela A2.10 Características das curvas dilatométricas do compósito  $0,5\text{BaTiO}_3/0,5\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sinterizado em dilatômetro convencional e micro-ondas com taxas de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  e  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

	Taxa de aquecimento ( $^\circ\text{C}/\text{min}$ )			
	10		20	
	Micro-ondas	Convencional	Micro-ondas	Convencional
$T_{\text{início}}\text{ (}^\circ\text{C)}.$	869	1007	873	1018
$T_{\text{max}}\text{ (}^\circ\text{C)}$	1067	1130	1069	1142
$d(\Delta L/L_0)/dt\text{ (min}^{-1}\text{)}$	$1,40 \times 10^{-2}$	$2,32 \times 10^{-2}$	$3,01 \times 10^{-2}$	$4,48 \times 10^{-2}$
$(\Delta L/L_0)_{\text{max}}\text{ (}\%\text{)}$	16,13	11,82	13,61	12,11
$(\Delta L/L_0)\text{ a }1200\text{ }^\circ\text{C}\text{ (}\%\text{)}$	28,07	--	28,12	--