

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

SÍNTESE, SINTERIZAÇÃO EM FORNO DE MICRO-ONDAS E
CARACTERIZAÇÃO DA Fe-Ni, PZT E DO SISTEMA MULTIFUNCIONAL
MAGNETOELÉTRICO PZT/Fe-Ni

José Rodrigo Muñoz Hoyos

São Carlos-SP

2012

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

**SÍNTESE, SINTERIZAÇÃO EM FORNO DE MICRO-ONDAS E
CARACTERIZAÇÃO DA Fe-Ni, PZT E DO SISTEMA MULTIFUNCIONAL
MAGNETOELÉTRICO PZT/Fe-Ni**

José Rodrigo Muñoz Hoyos

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

Orientadora: Profa. Dra. Ruth H. G. A. Kiminami

Co-orientadora: Profa. Dra. Ducinei Garcia

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos-SP

2012

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

M967ss

Muñoz Hoyos, José Rodrigo.

Síntese, sinterização em forno de micro-ondas e caracterização da Fe-Ni, PZT e do sistema multifuncional magnetoelétrico PZT/Fe-Ni / José Rodrigo Muñoz Hoyos. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
120 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Sinterização. 2. Síntese. 3. Micro-ondas. 4. Acoplamento magnetoelétrico. 5. Ferroeletricidade. 6. Ferrimagnetismo. I. Título.

CDD: 671.373 (20^a)

DEDICATÓRIA

A minha mãe e minha avó pelo apoio incondicional em todos os momentos de minha vida, e principalmente pelo amor e carinho que tem tido comigo desde sempre.

A cada um dos membros de minha família que apesar da distância sempre estiveram me acompanhando.

VITAE DO CANDIDATO

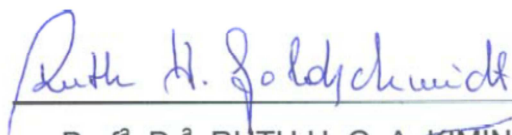
Engenheiro Físico, Universidad del Cauca, Popayán - Colômbia (2009)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE

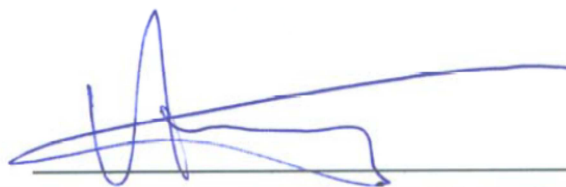
JOSÉ RODRIGO MUÑOZ HOYOS

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 30 DE AGOSTO DE 2012.

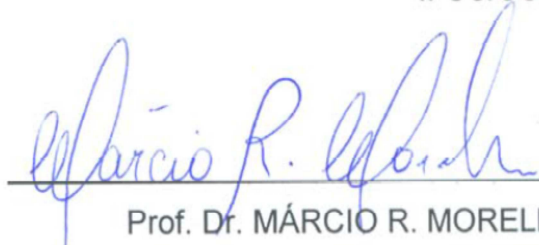
BANCA EXAMINADORA:



Prof.^a. Dr.^a. RUTH H. G. A. KIMINAMI
Orientadora
PPG-CEM/UFSCar



Prof. Dr. VALMOR ROBERTO MASTELARO
IFSC/USP



Prof. Dr. MÁRCIO R. MORELLI
PPG-CEM/UFSCar

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado a vida.

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

A minha orientadora professora Dra. Ruth Kiminami pelo apoio e dedicação durante a orientação deste trabalho. Por todos seus ensinamentos e conselhos que me brindou durante o mestrado, e pelo apoio nos momentos difíceis.

A professora Dra. Ducinei Garcia pela co-orientação e apoio desde o laboratório de cerâmicas ferroelétricas GCFerr do Departamento de Física da UFSCar.

Ao Dr. Fabio Zabotto, por toda a ajuda prestada desde o começo deste trabalho, pelo tempo que dedicou para me treinar nos equipamentos e para realizar as medidas magnetoelétricas e ferroelétricas.

Ao Prof. Dr. Adilson J. A. de Oliveira e ao Mestre Alexandre J. Gualdi, do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo, GSM, do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos pela caracterização magnética.

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

A Dra. Pollyane Souto, ao M.Sc. Rodolfo e ao Guilherme, que me ajudaram incondicionalmente no começo do desenvolvimento deste trabalho e me ensinaram a usar os elementos do laboratório e por sua amizade.

A todo o pessoal do laboratório de Síntese e Processamento de Materiais Cerâmicos, LASP do departamento de engenharia de Materiais DEMA, e do laboratório de Cerâmicas Ferroelétricas GCFerr do departamento de Física da UFSCar, que de um ou outro modo, me ajudaram na execução deste trabalho.

RESUMO

A produção de materiais multifuncionais magnetoelétricos está focada na fabricação de compósitos particulados (conectividade 0-3) ou multicamadas (conectividade 2-2), constituídos por uma fase com propriedades magnéticas e outra com propriedades piezoelétricas. A resposta magnetoelétrica nesse tipo de material depende de fatores como: as propriedades de cada uma das fases presentes no compósito, da microestrutura e da homogeneidade na mistura das fases. Assim, esta dissertação teve como objetivo o estudo da síntese de pós através do método Pechini e da sinterização de corpos cerâmicos em forno de micro-ondas de materiais magnéticos, como a ferrita de níquel (Fe-Ni), e de materiais ferroelétricos, como o titanato zirconato de chumbo (PZT), e avaliação das propriedades ferromagnéticas e ferroelétricas. Além disso, também buscou avaliar a influência sinterização por micro-ondas nas propriedades microestruturais, ferroelétricas e magnetoelétricas de compósitos particulados do sistema PZT/Fe-Ni (80/20) preparados pela mistura mecânica por ultraturrax. A síntese dos pós, pelo método Pechini, foi realizada com soluções em diferentes pHs a fim de se avaliar o efeito desse parâmetro no tamanho médio das partículas. Os resultados das caracterizações estruturais e microestruturais evidenciaram a obtenção de nanopós cristalinos com redução de tamanho médio de partículas com o aumento do pH de síntese. Os corpos cerâmicos densificados de Fe-Ni, de PZT e de PZT/Fe-Ni foram obtidos por sinterização em forno de micro-ondas, obtendo-se amostras com densidades acima de 90 % e próximas das obtidas sinterizando convencionalmente. As amostras sinterizadas por micro-ondas e convencionalmente de Fe-Ni e PZT com boa densidade e integridade foram caracterizadas pelos ciclos de histerese magnética e elétrica, onde se obtiveram respostas típicas dos materiais ferrimagnéticos e ferroelétricos. Nas amostras de compósitos de PZT/Fe-Ni, para o caso de valores de densidade maiores que 90 % e adequada integridade das fases, foi determinado o coeficiente de acoplamento magnetoelétrico, obtendo-se um valor de 0,7 mV/cmOe para a amostra sinterizada por micro-ondas e de 2,2 mV/cmOe para a sinterizada em forno convencional.

Synthesis, Microwave Sintering and Characterization of Fe-Ni, PZT and of the PZT/Fe-Ni Multifunctional Ferroelectromagnetic System

ABSTRACT

The production of multifunctional magnetoelectric materials today is potentiated in the manufacture of particulate (0-3 connectivity) or multilayer (2-2 connectivity) composites comprising a phase with magnetic properties and another with piezoelectric properties. The magnetoelectric response of this type of material depends on factors such as the properties of each of the phases in the composite, the microstructure and the homogeneity of the mixture of phases. The topic of this dissertation is a study of powder synthesis by the Pechini method and of the microwave sintering of ceramic bodies made of magnetic materials such as nickel ferrite and ferroelectric materials such as lead zirconate titanate, as well as an evaluation of their ferromagnetic and ferroelectric properties. This study includes an evaluation of the influence of microwave sintering on the microstructural, ferroelectric and magnetoelectric properties of particulate composites of the PZT/Fe-Ni (80/20) system. To this end, the powders were synthesized by the Pechini method in solutions at different levels of pH in order to evaluate the effect of this parameter on their particle size. The structural and microstructural characterization indicated that crystalline powders of both PZT and Fe-Ni phases were obtained, with nanometric particle sizes which decreased as the pH of synthesis increased. Dense Fe-Ni, PZT and PZT/Fe-Ni ceramic bodies were obtained by microwave and conventional sintering and analyzed by XRD, SEM and EDS. Fe-Ni and PZT samples showing high phase density and integrity were characterized by magnetic and electric hysteresis cycles, which elicited the typical responses of ferroelectric and ferromagnetic materials. The magnetoelectric coupling coefficient of samples of PZT/Fe-Ni composites with densities of >90 % and adequate phase integrity showed a value of 0.7 mV/cmOe for the microwave sintered sample and of 2.2 mV/cmOe for the conventionally sintered sample.

PUBLICAÇÕES

Artigo

- MUÑOZ HOYOS, J. R.; ZABOTTO, F.L.; GARCIA, D.; KIMINAMI, R. H. G. A., (2012). Sinterização convencional e em forno de micro-ondas de NiFe_2O_4 sintetizada pelo método Pechini. Revista Cerâmica (Submetido)

SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xix
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Materiais de Estudo e Suas Propriedades.....	3
2.1.1 Ferrita de níquel.....	3
2.1.2 Ferromagnetismo e magnetostricção.....	4
2.1.3 Zirconato titanato de chumbo.....	7
2.1.4 Ferroeletricidade e piezoeletricidade.....	8
2.1.5 Sistema Multifuncional Magnetoelétrico PZT/Fe-Ni.....	10
2.2 Métodos de Síntese.....	12
2.2.1 Método Pechini.....	12
2.3 Sinterização.....	14
2.3.1 Sinterização por micro-ondas.....	16
2.3.1.1 Aspectos teóricos da sinterização por micro-ondas.....	16
2.3.1.2 Interação das micro-ondas com os materiais.....	18
2.3.1.3 Sinterização híbrida.....	20
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1 Materiais.....	25
3.2 Preparação de Pós Cerâmicos.....	26
3.2.1 Titulação potenciométrica.....	27
3.2.2 Síntese de Fe-Ni.....	27

3.2.3 Síntese de PZT.....	28
3.2.4 Preparação do sistema PZT/Fe-Ni.....	29
3.2.5 Caracterização dos pós cerâmicos.....	30
3.2.5.1 Análise térmica.....	30
3.2.5.2 Difração de raios X.....	30
3.2.5.3 Área superficial.....	31
3.3 Processamento Cerâmico.....	32
3.3.1 Conformação.....	32
3.3.2 Sinterização.....	33
3.3.3 Caracterização dos corpos cerâmicos sinterizados.....	34
3.3.3.1 Densidade aparente e densidade relativa.....	34
3.3.3.2 Caracterização microestrutural.....	35
3.4 Caracterização Magnética, Dielétrica e Magnetolétrica.....	35
3.4.1 Caracterização magnética.....	35
3.4.2 Caracterização dielétrica.....	36
3.4.3 Caracterização magnetoelétrica.....	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
4.1 Ferrita de Níquel Fe-Ni.....	39
4.1.1 Síntese.....	39
4.1.1.1 Titulação potenciométrica.....	39
4.1.1.2 Análise termogravimétrica.....	40
4.1.1.3 Difração de raios X.....	42
4.1.1.4 Área superficial.....	45
4.1.1.5 Microscopia eletrônica de varredura e análise química.....	45
4.1.2 Sinterização.....	49
4.1.2.1 Sinterização em forno de micro-ondas.....	49
4.1.2.2 Sinterização em forno convencional.....	65
4.1.3 Conclusões parciais.....	69
4.2 Zirconato Titanato de Chumbo PZT.....	70
4.2.1 Síntese.....	70
4.2.1.1 Titulação potenciométrica.....	70
4.2.1.2 Análise termogravimétrica.....	71

4.2.1.3 Difração de raios X.....	73
4.2.1.4 Área superficial.....	75
4.2.1.5 Microscopia eletrônica de varredura e análise química.....	75
4.2.2 Sinterização.....	77
4.2.2.1 Sinterização em forno de micro-ondas.....	77
4.2.2.2 Sinterização em forno de convencional.....	85
4.2.3 Conclusões parciais.....	91
4.3 Sistema PZT/Fe-Ni.....	92
4.3.1 Mistura do sistema PZT/Fe-Ni.....	92
4.3.2 Sinterização.....	95
4.3.2.1 Sinterização em forno de micro-ondas.....	95
4.3.2.2 Sinterização em forno convencional.....	98
4.3.3 Conclusões parciais.....	102
4.4 Caracterizações Magnética, e da Resistividade Elétrica, Ferroelétrica e Magnetoelétrica.....	102
4.4.1 Caracterização magnética.....	102
4.4.2 Caracterizações da resistividade elétrica, ferroelétrica magnetoelétrica.....	104
4.4.3 Conclusões parciais.....	109
5. CONCLUSÕES.....	111
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	113
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 – Materiais utilizados na síntese pelo método Pechini dos compostos ferrita de níquel e zirconato titanato de chumbo e aditivos para conformação.....	25
Tabela 4.1 – Tamanho de cristalito calculado pelo método de Scherrer (TCS) dos pós de Fe-Ni sintetizados a pH 0,0; 7,0 e 9,0 e calcinados a 500 e 600 °C.....	44
Tabela 4.2 – Área superficial (AS) e diâmetro médio de partícula (D_{BET}) da Fe-Ni sintetizada a pHs 0,0; 7,0 e 9,0 e calcinados a 500 e 600 °C.....	45
Tabela 4.3 – EDS de Fe-Ni sintetizado a pH 0, 7 e 9 e calcinados a 500 e 600 °C.....	48
Tabela 4.4 – Tamanho médio de grãos das amostras de Fe-Ni obtidas como pó F50, e preparadas pelo método M1.....	52
Tabela 4.5 – Tamanho médio de grão das amostras de Fe-Ni obtidas com Pó F50, preparadas com o método M2.....	54
Tabela 4.6 – Tamanho médio de grão das amostras de Fe-Ni obtidas com pó F59, preparadas com o método M1.....	57
Tabela 4.7 – Tamanho médio de grãos das amostras de Fe-Ni obtidas com pó F59, preparadas com o método M2.....	58
Tabela 4.8 – Tamanho médio de grãos das amostras de Fe-Ni F57M1 e F57M2 sinterizadas a 1150 °C/15min.....	59
Tabela 4.9 – Tamanho médio de grãos das amostras de Fe-Ni F60M2, sinterizadas a 1050 e 1150 °C.....	61
Tabela 4.10 – Densidade aparente e relativa das amostras de Fe-Ni (F60M2) sinterizadas a 1050 °C por 30 min e 60 min, 1150 °C por 30 min e 60 min.....	62
Tabela 4.11 – Tamanho médio de grãos das amostras de Fe-Ni F60M2, sinterizadas a:a) 1050 °C/30min, b) 1050 °C/60min, c) 1150 °C/30min e d) 1150 °C/60min.....	64
Tabela 4.12 – EDS amostras F60M2 sinterizadas a 1150 °C por 30 e 60	

min.....	65
Tabela 4.13 – EDS das amostras obtidas a partir de pó F60M2, sinterizadas em forno convencional, a 1150 °C/60min e taxa aquecimento de 5 °C/min.....	68
Tabela 4.14 – Tamanho de cristalito das amostras de PZT P60, P67 e P69.....	74
Tabela 4.15 – Área superficial e diâmetro médio das partículas de PZTP60, P67 e P69.....	75
Tabela 4.16 – EDS das amostras de PZT.....	78
Tabela 4.17 – Densidade relativa de amostras de PZT P60M1 sinterizadas em forno de micro-ondas a 1150 °C por 15 e 30 min.....	78
Tabela 4.18 – Densidade relativa de amostras de PZT P60M2 sinterizadas a 1150 °C por 15 e 30 min.....	78
Tabela 4.19 – Densidade relativa das amostras de PZT P69M1 e P69M2 sinterizadas em forno de micro-ondas a 1150 °C e 1200 °C, por 15 e 30 min.....	79
Tabela 4.20 – EDS das amostras de PZT P69M2 sinterizadas a 1150 °C e 1200 °C por 15 min.....	80
Tabela 4.21 – Tamanho médio de grãos da amostra de PZT P69M2, sinterizada a 1100, 1150 e 1200 °C, por 15 min, respectivamente.....	83
Tabela 4.22 – Tamanho médio de grãos de amostras de PZT fabricadas com pó PZT9, preparadas com o método M2 e sinterizadas em forno convencional a 1100, 1150 e 1200 °C, por 60 min.....	90
Tabela 4.23 – Densidade relativa das amostras de PZT P69M2 sinterizada em forno convencional a 1100 e 1150 °C, por 120 min.....	91
Tabela 4.24 – Tamanho de cristalito de Fe-Ni e do PZT no pó do sistema PZT/Fe-Ni misturado em álcool isopropílico por ultraturrax.....	93
Tabela 4.25 – EDS do pó do sistema PZT/Fe-Ni.....	94
Tabela 4.26 – Tamanho médio de grão (TMG) e propriedades magnéticas das amostras de ferrita de níquel sinterizadas em forno de micro-ondas e convencional, a 1150 °C: magnetização de saturação	

(Ms), magnetização remanente (Mr) e campo coercitivo(Hc), obtidos a partir do ciclo de histerese, como apresentados na figura 4.47.....	104
Tabela 4.27 – Resistividade elétrica das amostras de PZT e do sistema compósito PZT/Fe-Ni, sinterizadas em forno de micro-ondas (SM) e em forno convencional (SC).....	105

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 – Cella unitária da ferrita de níquel.....	4
Figura 2.2 – Densidade de fluxo magnético em função da força do campo magnético para um material ferromagnético que está sujeito a saturação avante e reversa (Pontos <i>A</i> e <i>E</i>). O ciclo de histerese está representado pela curva contínua; a curva tracejada indica a magnetização inicial. A remanência, <i>Br</i> , e a força coercitiva, <i>Hc</i> , também estão mostradas.....	7
Figura 2.3 – Cella unitária do zirconato titanato de chumbo.....	8
Figura 2.4 – Ciclo de histerese ferroelétrica.....	9
Figura 2.5 – Representação dos tipos de conectividade em materiais compósitos bifásicos.....	11
Figura 2.6 – Formação de um complexo polimérico precursor baseado em uma reação de esterificação entre um complexo metal – ácido cítrico e etilenglicol.....	13
Figura 2.7 – Espectro eletromagnético e frequências usadas em processos com micro-ondas.....	16
Figura 2.8 – Três tipos de materiais de acordo com a interação com as micro-ondas: (a), transparente, (b) opaco (condutor) e (c) absorvente.....	19
Figura 2.9 – Perfil de temperatura no interior da amostra em: (a) aquecimento convencional, (b) aquecimento por micro-ondas e (c) aquecimento por micro-ondas híbrido.....	21
Figura 2.10 – Aquecimento com a utilização de susceptor permanente.....	22
Figura 3.1 – Etapas do Método Pechini para a obtenção de pós cerâmicos de NiFe ₂ O ₄	28
Figura 3.2 – Etapas do método Pechini para a obtenção de pós cerâmicos de PZT.....	29
Figura 3.3 – Esquema do circuito elétrico utilizado para a caracterização dos ciclos de polarização versus campo elétrico dos materiais	

produzidos neste trabalho.....	37
Figura 3.4 – Esquema de montagem experimental para a determinação da constante de acoplamento magnetoelétrico.....	38
Figura 4.1 – Curva de titulação potenciométrica, e a derivada correspondente ao sistema Fe-Ni.....	40
Figura 4.2 – Gráfico termogravimétrico para Fe-Ni com: a) pH 0,0 e b) pH 9,0.....	41
Figura 4.3 – Difratoograma de raios X de Fe-Ni sintetizado a pH 0,0; 7,0 e 9,0 e calcinados a 500 °C por 1 h.....	43
Figura 4.4 – Difratoograma de raios X de Fe-Ni sintetizado a pH 0,0; 7,0 e 9,0 e calcinados a 600 °C por 1 h.....	44
Figura 4.5 – Micrografia por MEV de pó de NiFe_2O_4 sintetizados por Pechini com pH 0,0 e calcinados a 500 °C por 1 hora.....	46
Figura 4.6 – Micrografia por MEV de pó de NiFe_2O_4 sintetizados por Pechini com pH 0,0 e calcinados a 600 °C por 1 hora.....	46
Figura 4.7 – Micrografia por MEV de pó de NiFe_2O_4 sintetizados por Pechini com pH 7,0 e calcinados a 500 °C por 1 hora.....	46
Figura 4.8 – Micrografia por MEV de pó de NiFe_2O_4 sintetizados por Pechini com pH 7,0 e calcinados a 600 °C por 1 hora.....	47
Figura 4.9 – Micrografia por MEV de pó de NiFe_2O_4 sintetizados por Pechini com pH 9,0 e calcinados a 500 °C por 1 hora.....	47
Figura 4.10 – Micrografia por MEV de pó de NiFe_2O_4 sintetizados por Pechini com pH 9,0 e calcinados a 600 °C por 1 hora.....	47
Figura 4.11 – Densidade relativa em função da temperatura de sinterização das amostras preparadas com pó F50 e método M1.....	50
Figura 4.12 – Micrografias de fratura por MEV das amostras de Fe-Ni obtidas com pó F50, preparadas pelo método M1 e sinterizadas a: a) 1050 °C, b) 1150 °C e c) 1250 °C.....	51
Figura 4.13 – Densidade relativa em função da temperatura de sinterização das amostras preparadas com pó F50e método M2.....	53

Figura 4.14 – Micrografias de fratura por MEV das amostras de Fe-Ni obtidas com pó F50, preparadas com o método M2 e temperaturas de sinterização de a)1150 °C, b) 1200 °C e c) 1250 °C.....	54
Figura 4.15 – Densidade aparente em função da temperatura de sinterização das amostras F59 e preparadas com o método M1.....	55
Figura 4.16 – Micrografia de fratura por MEV das amostras de Fe-Ni obtidas com pó F59, preparadas com o método M1 e sinterizadas a: a) 1150 °C e b) 1250 °C.....	56
Figura 4.17 – Micrografia de fratura por MEV das amostras de Fe-Ni obtidas com o pó F59, preparadas com o método M2 e sinterizadas a: a) 1050 °C e b) 1150 °C.....	58
Figura 4.18 – Micrografia da fratura por MEV das amostras de Fe-Ni sinterizadas a 1150 °C, dos pós F57 preparados com o método: a) M1 (F57M1) e b) M2 (F57M2).....	59
Figura 4.19 – Micrografia de fratura por MEV das amostras de Fe-Ni F60M2 sinterizadas a: a) 1050 °C e b) 1150 °C.....	61
Figura 4.20 – Micrografia de fratura por MEV das amostras de Fe-Ni (F60M2) sinterizadas a) 1050 °C/30min, b) 1050 °C/60min, c) 1150 °C/30min e d) 1150 °C/60min.....	63
Figura 4.21 – Micrografias por MEV das amostras de Fe-Ni (F60M2) polidas e atacadas termicamente e sinterizadas a: a) 1150 °C/30 min e b) 1150 °C/60min.....	64
Figura 4.22 – Difratoograma de raios X de amostras F60M2 sinterizadas a 1150 °C por 30 e 60 min.....	65
Figura 4.23 – Curvas de retração linear relativa e sua derivada em função da temperatura das amostras F60M2.....	66
Figura 4.24 – Micrografias por MEV das amostras de Fe-Ni F60M2 sinterizadas em forno convencional a 1150 °C/60min, com taxa de aquecimento de 5 °C/min. a)fratura e b) polida com ataque térmico.....	67
Figura 4.25 – Difratoograma de raios X das amostras sinterizadas em	

forno convencional, a 1150 °C/60min e taxa aquecimento de 5 °C/min...	68
Figura 4.26 – Curva de titulação potenciométrica, e a derivada, correspondente ao sistema PZT.....	70
Figura 4.27 – TG do PZT sintetizado pelo método Pechini a: a) pH 0,0 e b) pH 9,0.....	71
Figura 4.28 – Difrátogramas de raios X dos pós P60, P67 e P69 sintetizados pelo método Pechini.....	73
Figura 4.29 – Micrografias por MEV dos pós de PZT. a) P60, b) P67 e c) P69.....	75
Figura 4.30 – Micrografias por MEV de pastilhas de PZT fabricadas com pó obtido pelo método Pechini a pH 9, preparado com o método M2, e sinterizado a 1200 °C, por 15 min.....	79
Figura 4.31 – Densidade relativa em função da temperatura de sinterização, de amostras de PZT P69M2.....	81
Figura 4.32 – Micrografias por MEV de pastilhas de PZT fabricadas com pó PZT9 e preparado com o método M2. Sinterizadas a: a) 1100 °C, b) 1150 °C e c) 1200 °C, por 15 min.....	83
Figura 4.33 – Difrátograma de raios X da amostra de PZT P69M2 f sinterizada a: a) 1150 °C e b) 1200 °C.....	84
Figura 4.34 – Retração linear em função da temperatura das amostras de PZT P69M2.....	85
Figura 4.35 – Densidade relativa em função da temperatura de amostras de PZT P69M2, sinterizadas em forno convencional a 1100, 1150 e 1200 °C por 60 min.....	86
Figura 4.36 – Difrátograma de raios X das amostras de PZT P69M2 sinterizadas em forno convencional a: a) e b) 1150 °C, e c) e d) 1200 °C	89
Figura 4.37 – Micrografia por MEV da superfície polida da amostra de PZT P69M2 sinterizada em forno convencional a: a) 1100 °C, b) 1150 °C e c) 1200 °C, por 60 min.....	90
Figura 4.38 – Difrátograma de raios X do pó do sistema PZT/Fe-Ni misturado em álcool isopropílico por ultraturrax.....	93
Figura 4.39 – Micrografias por MEV do pó de PZT/Fe-Ni misturado em	

álcool isopropílico por ultraturrax.....	94
Figura 4.40 – Densidade relativa em função da temperatura de sinterização do PZT/Fe-Ni.....	94
Figura 4.41 – Micrografias por MEV de pastilhas do sistema PZT/Fe-Ni sinterizadas a: a)1150 °C e b) 1200 °C, por 15 min.....	96
Figura 4.42 – Difrátogramas de raios X das amostras do PZT/Fe-Ni sinterizadas por micro-ondas a: a)1150 °C e b) 1200 °C, por 15 min.....	97
Figura 4.43 – Retração lineal em função da temperatura das amostras de PZT/Fe-Ni.....	98
Figura 4.44 – Densidade relativa em função da temperatura das amostras de PZT/Fe-Ni sinterizadas em forno convencional.....	99
Figura 4.45 – Micrografias por MEV das amostras de PZT/Fe-Ni sinterizadas em forno convencional a: a)1150 °C e b) 1200 °C, por 60 min.....	100
Figura 4.46 – Difrátograma de raios X de amostras do sistema PZT/Fe-Ni sinterizadas em forno convencional, a 1150 °C por 60 min.....	101
Figura 4.47 – Curvas de histerese magnética das amostras de ferrita de níquel F60M2C, F60M2M1 e F60M2M2. Em destaque, no gráfico, encontram-se os detalhes dos ciclos em campo magnético próximo de zero, para a melhor visualização da polarização remanente e do campo coercitivo.....	103
Figura 4.48 – Histerese ferroelétrica de PZT sinterizado em forno de micro-ondas a 1150 °C por 15 min.....	106
Figura 4.49 – Histerese ferroelétrica de PZT sinterizado em forno convencional a 1150 °C por 60 min.....	107
Figura 4.50 – Histerese ferroelétrica de PZT/Fe-Ni sinterizado em forno de micro-ondas a 1200 °C por 15 min.....	107
Figura 4.51 – Histerese ferroelétrica de PZT/Fe-Ni sinterizado em forno convencional a 1150 °C por 60 min.....	108
Figura 4.52 – Coeficiente de acoplamento magnetoelétrico do compósito PZT/Fe-Ni sinterizado em forno de micro-ondas e em forno convencional.....	109

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

AS	– Área superficial (m ²)
B	– Fluxo magnético (emu/g)
B _s	– Densidade do fluxo de saturação (emu/g)
CFC	– Cella unitária cúbica de face centrada
D	– Profundidade de penetração (cm)
DA	– Densidade aparente (g/cm ³)
D _{BET}	– Diâmetro da partícula calculado a partir da medida da área superficial (nm)
DR	– Densidade relativa (%)
DRX	– Difratoograma de raios X
E _c	– Coercitividade (kV/cm)
F	– Frequência (Hz)
F50	– Pó de Fe-Ni sintetizado a pH 0,0 e calcinado a 500 °C
F50M1	– Amostras de Fe-Ni obtidas como pó F50, e preparadas pelo método M1
F50M2	– Amostras de Fe-Ni obtidas como pó F50, e preparadas pelo método M2
F57	– Pó de Fe-Ni sintetizado a pH 7,0 e calcinado a 500 °C
F57M1	– Amostras de Fe-Ni obtidas como pó F57, e preparadas pelo método M1
F57M2	– Amostras de Fe-Ni obtidas como pó F57, e preparadas pelo método M2
F59	– Pó de Fe-Ni sintetizado a pH 9,0 e calcinado a 500 °C
F59M1	– Amostras de Fe-Ni obtidas como pó F59, e preparadas pelo método M1
F59M2	– Amostras de Fe-Ni obtidas como pó F59, e preparadas pelo método M2
F60	– Pó de Fe-Ni sintetizado a pH 0,0 e calcinado a 600 °C
F60M2	– Amostras de Fe-Ni obtidas como pó F60, e preparadas pelo método M2

- F60M2C – Amostras de Fe-Ni obtidas como pó F60, preparadas pelo método M2 e sinterizadas no forno convencional a 1150 °C por 60 min
- F60M2M1 – Amostras de Fe-Ni obtidas como pó F60, preparadas pelo método M2 e sinterizadas no forno de micro-ondas a 1150 °C por 30 min
- F60M2M2 – Amostras de Fe-Ni obtidas como pó F60, preparadas pelo método M2 e sinterizadas no forno de micro-ondas a 1150 °C por 60 min
- F67 – Pó de Fe-Ni sintetizado a pH 7,0 e calcinado a 600 °C
- F69 – Pó de Fe-Ni sintetizado a pH 9,0 e calcinado a 600 °C
- Fe-Ni – Ferrita de níquel
- GHz – Giga-hertz
- H* – Campo magnético externo (Oe)
- H_c* – Campo magnético coercitivo (Oe)
- M1 – Método de preparação de pós com PVB
- M2 – Método de preparação de pós com PABA e ácido oleico
– por moagem
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- MHz – Mega-hertz
- M_s* – Magnetização de saturação (emu/g)
- Nm – Nanômetro
- Oh – Sítios intersticiais octaédricos
- P* – Potência absorvida (W/m³)
- P/FC – Amostras do sistema compósito PZT/Fe-Ni sinterizadas em forno convencional a 1150 °C por 60 min
- P/FM – Amostras do sistema compósito PZT/Fe-Ni sinterizadas em forno de micro-ondas a 1200 °C por 15 min
- P60 – Pó de PZT sintetizado a pH 0,0 e calcinado a 600 °C
- P60M1 – Amostras de PZT obtidas com pó P60, e preparadas pelo método M1
- P60M2 – Amostras de PZT obtidas com pó P60, e preparadas

	pelo método M2
P67	– Pó de PZT sintetizado a pH 7,0 e calcinado a 600 °C
P69	– Pó de PZT sintetizado a pH 9,0 e calcinado a 600 °C
P69M1	– Amostras de PZT obtidas com pó P69, e preparadas pelo método M1
P69M2	– Amostras de PZT obtidas com pó P69, e preparadas pelo método M2
P69M2C	– Amostras de PZT obtidas com pó P69, preparadas pelo método M2, e sinterizadas em forno de micro-ondas a 1150 °C por 15 min
P69M2M	– Amostras de PZT obtidas com pó P69, preparadas pelo método M2, e sinterizadas em forno convencional a 1150 °C por 60 min
<i>Pr</i>	– Remanência (C/m ²)
<i>Os</i>	– Polarização de saturação (C/m ²)
PZT	– Zirconato titanato de chumbo
PZT/Fe-Ni	– Sistema compósito particulado de PZT e Fe-Ni
tan δ	– Tangente de perdas
TCS	– Tamanho de cristalito calculado pelo método de Scherrer (nm)
Td	– Sítios intersticiais tetraédricos
α_{ij}	– Coeficiente magnetoelétrico (mV/cmOe)
B	– Largura do pico de maior intensidade a meia altura (radianos)
ϵ_0	– Permissividade no vácuo
ϵ'_{eff}	– Fator de perda dielétrica efetivo
ϵ'_r	– Constante dielétrica relativa
Λ	– Comprimento de onda (nm)
Σ	– Condutividade elétrica do material ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$)
μB	– Magnétons de Bohr
Θ	– Ângulo de difração (radianos)
°C	– Graus Celsius

Å – Amstrong

1. INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos compósitos magnetoelétricos, constituídos principalmente por uma fase ferroelétrica e a outra ferromagnética, possuem aplicações potenciais em diferentes dispositivos tecnológicos. A otimização do acoplamento magnetoelétrico, principalmente de compósitos particulados (conectividade 0-3), baseia-se na utilização de métodos de síntese e de processamento que favoreçam altos valores de densidade, adequada homogeneidade sem difusão entre as fases ferroelétrica e ferromagnética, e controle do tamanho médio dos grãos. Contudo, pouco se tem avaliado quanto ao efeito da microestrutura fina (nanométrica e submicrométrica) nas propriedades magnetoelétricas desses sistemas. Neste caso, são necessários métodos de síntese química, por exemplo, que favoreçam a obtenção de pós com partículas nanométricas, e processos de queima que permitam o controle da densificação sem o crescimento de grãos. Nesse contexto, esta dissertação propõe a avaliação da síntese de pós pelo método Pechini e a sinterização de corpos cerâmicos por micro-ondas de compósitos magnetoelétricos particulados do sistema ferroelétrico zirconato titanato de chumbo, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, combinado com um sistema magnético, no caso, ferrita de níquel, Fe_2NiO_4 . Essas fases foram escolhidas por apresentar alta resposta piezoelétrica e magnetostritiva, respectivamente. Quanto ao zirconato titanato de chumbo a estequiometria usada foi $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$, composição onde as propriedades piezoelétricas são superiores. A razão entre a fase ferroelétrica e a ferromagnética utilizada nesta dissertação foi de 80/20 molar, esta proporção foi utilizada já que concentrações da fase ferrita acima de 20 aumentam a condutividade do compósito comprometendo a resposta magnetoelétrica final.

Esta dissertação foi realizada em quatro etapas, as duas primeiras consistiram na síntese, sinterização em forno de micro-ondas e caracterização microestrutural de corpos cerâmicos da Fe-Ni e do PZT. Uma vez determinadas as condições para a síntese dos pós ideais para preparar o compósito PZT/Fe-Ni, foi desenvolvida a etapa 3, que consistiu na preparação por mistura de alta energia em Ultraturrax, sinterização em forno de micro-ondas e caracterização microestrutural do sistema PZT/Fe-Ni. Nessas três

etapas, também foi realizada a sinterização em forno convencional para avaliar a influência do tipo de sinterização na densificação e microestrutura de todas as amostras. Finalmente, na etapa 4, foram realizadas as caracterizações magnéticas, dielétricas e magnetoelétricas da Fe-Ni, do PZT e do compósito PZT/Fe-Ni visando comparar os resultados das propriedades das amostras sinterizadas em forno de micro-ondas e forno convencional.

A estrutura desta dissertação está de acordo com a evolução cronológica da investigação, começando pelas bases teóricas requeridas para seu desenvolvimento. É por isso que o capítulo 2, chamado de revisão da literatura, é dedicado a descrever os aspectos teóricos dos materiais objetivo de estudo e suas propriedades, assim como do método de síntese e do processo de sinterização utilizados para sua obtenção. No capítulo 3, materiais e métodos, são apresentados os reagentes e materiais usados para a obtenção das amostras de Fe-Ni, PZT e do compósito PZT/Fe-Ni, e se descreve detalhadamente como foi realizada a síntese e sinterização desses materiais; os métodos e equipamentos de caracterização. O capítulo 4 apresenta os resultados da síntese, sinterização e caracterização de Fe-Ni, PZT e do compósito PZT/Fe-Ni e os capítulos 5 e 6 as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO DA LITERATURA

As propriedades dos materiais cerâmicos dependem dos elementos que o constituem e das características físicas que apresentam, sendo assim, será feita inicialmente uma abordagem dos materiais cerâmicos específicos desta dissertação e suas propriedades.

2.1 Materiais de Estudo e Suas Propriedades

2.1.1 Ferrita de níquel

A ferrita de níquel (NiFe_2O_4) ou (Fe-Ni) é um material que tem uma estrutura de tipo espinélio A_2BO_4 . A estrutura espinélio está baseada em uma cela unitária cúbica de face centrada (CFC) de íons O^{2-} , com fórmula geral AB_2O_4 , onde A e B são cátions divalentes (A^{2+}) e trivalentes (B^{3+}), respectivamente. Na estrutura espinélio normal, os cátions A^{2+} ocupam 1/8 dos sítios tetraédricos (Td), enquanto os B^{3+} ocupam 16 dos 32 sítios octaédricos disponíveis. Na estrutura espinélio inversa, os cátions B^{3+} estão igualmente distribuídos entre sítios octaédricos e tetraédricos, enquanto os cátions A^{2+} ocupam a outra metade dos sítios octaédricos. Neste caso, a cela unitária é oito vezes maior em relação ao espinélio normal. As duas estruturas podem ser descritas como $[\text{A}]\text{X}[\text{B}_2]\text{YO}_4$ e $[\text{B}]\text{X}[\text{AB}]\text{YO}_4$, onde X e Y indicam os sítios Td e Oh, para as estruturas espinélio normal e inversa, respectivamente [1].

A ferrita de níquel adota a estrutura espinélio inversa com Ni^{2+} nos sítios octaédricos, identificado por Ni(Oh), e o Fe^{3+} igualmente distribuído entre sítios octaédricos Fe(Oh) e tetraédricos Fe(Td) da cela de O^{2-} FCC (figura 2.1). O parâmetro de rede da cela unitária cúbica, determinado por difração de raios X, é $a=8,35 \text{ \AA}$ [1]. A cela contém 56 átomos, dos quais 24 são metais de transição magnéticos. Nesta estrutura, os átomos de oxigênio são coordenados por 4 cátions metálicos num meio pseudotetraédrico. Duas espécies de oxigênio estão presentes no volume: o primeiro, O_{Fe} , está coordenado por três átomos de Fe (dois em sítios Oh e um em sítios Td) e um átomo de Ni; o segundo, O_{Ni} , está coordenado por dois átomos de Fe (um num sítio Oh e o outro num sítio

Td) e dois átomos de Ni. Todos os átomos de oxigênio estão ligados a três cátions metálicos de sítios Oh e a um de sítio Td [1].

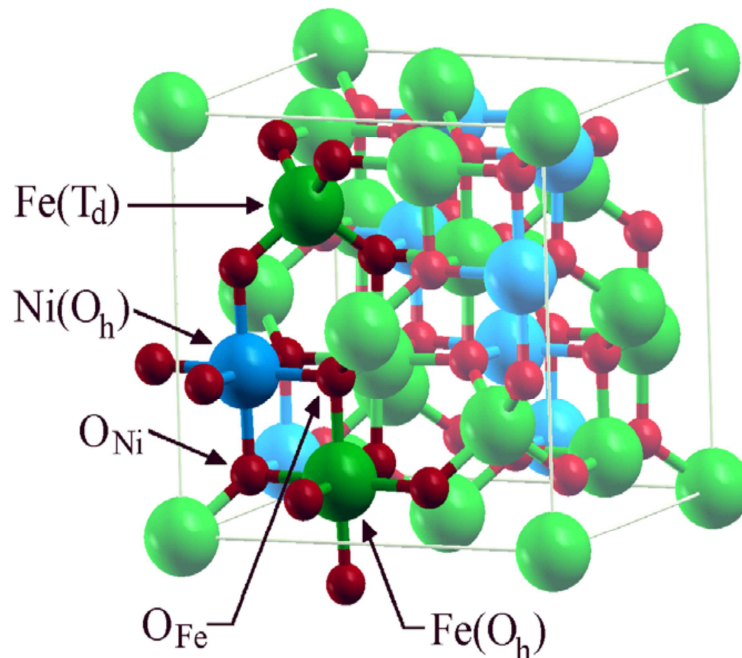


Figura 2.1 Cella unitária da ferrita de níquel [1].

Este composto é considerado como um ferrimagnético, e o seu momento magnético resultante está entre 1,5-2,4 μB (magnétos de Bohr) [1]. As características magnéticas macroscópicas dos materiais ferrimagnéticos são semelhantes às dos materiais ferromagnéticos. A distinção reside na fonte dos momentos magnéticos líquidos, como será discutido a seguir.

2.1.2 Ferromagnetismo e magnetostricção

O ferromagnetismo é um fenômeno físico que apresentam certos materiais, os quais possuem um momento magnético permanente na ausência de um campo externo. Esta característica é exibida pelos metais de transição ferro, cobalto, níquel e alguns dos metais das terras raras, como o gadolínio (Gd) [2]. Os momentos magnéticos permanentes nos materiais ferromagnéticos resultam dos momentos atômicos devidos aos spins dos elétrons (spins de elétrons não cancelados como consequência da estrutura eletrônica). Existe também uma contribuição do momento magnético orbital, a qual é pequena em

comparação ao momento de spin. Além do mais, em um material ferromagnético, o pareamento de interações faz com que os momentos magnéticos de spin líquidos ou globais de átomos adjacentes se alinhem uns com os outros, mesmo na ausência de um campo externo [2]. A origem dessas forças de pareamento não é completamente compreendida, mas se acredita que elas têm sua origem na estrutura eletrônica do metal. Esse alinhamento mútuo de spin existe ao longo de regiões volumétricas relativamente grandes do cristal, conhecidas por domínios [2]. Por outro lado o ferrimagnetismo é uma propriedade semelhante ao ferromagnetismo, na qual também existe uma magnetização permanente na ausência dum campo magnético externo. A diferença principal está em que nem todos os elementos presentes num material ferrimagnético contribuem no momento magnético líquido. Por exemplo, como já foi mencionado, a ferrita de níquel é um material ferrimagnético constituída por íons Ni^{2+} , Fe^{3+} e O^{2-} , nesta ordem, os íons de Ni^{2+} e Fe^{3+} possuem momento magnético, mas os O^{2-} são magneticamente neutros. Na estrutura cristalina da ferrita de níquel a metade dos íons Fe^{3+} está situada em posições octaédricas, enquanto a outra metade encontra-se em posições tetraédricas, e os íons Fe^{2+} estão todos localizados em posições octaédricas. Quanto ao arranjo dos momentos de spin dos íons, os momentos dos íons Fe^{3+} localizados nas posições octaédricas estão alinhados paralelamente uns aos outros; entretanto, eles estão posicionados em direção oposta à dos íons Fe^{3+} localizados nas posições tetraédricas, os quais também estão alinhados. Dessa forma, os momentos de spin de todos os íons Fe^{3+} se anulam uns aos outros, não dando qualquer contribuição líquida para a magnetização do sólido. Todos os íons Ni^{2+} possuem os seus momentos alinhados na mesma direção, cujo momento total é responsável pela magnetização líquida do sólido [2].

O comportamento da densidade de fluxo magnético, B , em função do campo magnético externo, H , em um material ferromagnético ou ferrimagnético, está apresentado na figura 2.2. A curva começa na origem e, à medida que o valor de H aumenta, o campo B começa a aumentar lentamente e, em seguida, mais rapidamente, finalmente nivelando-se e tornando-se

independente do valor de H . Esse valor máximo de B é a densidade do fluxo de saturação, B_s , que é atingido quando se chega à magnetização de saturação, M_s , que é a magnetização que resulta quando todos os dipolos magnéticos em uma peça sólida estão mutuamente alinhados com o campo externo. À medida que um campo H é aplicado, os domínios mudam de forma e de tamanho mediante o movimento das paredes do domínio. Inicialmente, os momentos dos domínios constituintes estão orientados aleatoriamente de tal modo que não existe qualquer campo B líquido. À medida que o campo externo é aplicado, os domínios que estão orientados em direções favoráveis em relação ao campo aplicado crescem à custa daqueles que estão orientados de maneira desfavorável. Esse processo continua com o aumento da intensidade do campo, até que a amostra macroscópica se torne um único domínio, o qual se encontra praticamente alinhado como o campo. A saturação é atingida quando esse domínio, por meio de rotação, fica orientado com o campo H . A partir da saturação, ponto A na Figura 2.2, à medida que o campo H é reduzido pela reversão da direção do campo, a curva não retorna seguindo seu trajeto original. Produz-se um efeito de histerese, onde o campo B se defasa em relação ao campo H que é aplicado, ou diminui a uma taxa mais baixa. No campo H nulo, existe uma densidade de fluxo magnético residual B_r , que é chamado remanente, ou seja, o material permanece magnetizado na ausência de um campo H externo. Para reduzir o campo B no interior da amostra até zero, um campo H de magnitude H_c deve ser aplicado na mesma direção, porém em um sentido oposto à do campo original. H_c é chamado de campo magnético coercitivo. Com o aumento da intensidade do campo aplicado nesse sentido, a saturação é novamente atingida, correspondendo ao ponto E da figura. Uma segunda inversão do campo até o ponto da saturação inicial (Ponto A) completa o ciclo da histerese, e também produz tanto uma remanência negativa ($-B_r$) como uma coercitividade positiva ($+H_c$) [2].

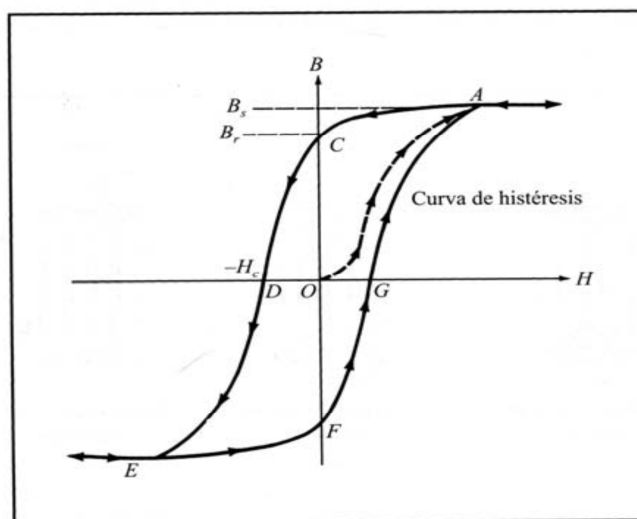


Figura 2.2 Densidade de fluxo magnético em função da força do campo magnético para um material ferromagnético que está sujeito a saturação avante e reversa (Pontos A e E). O ciclo de histerese está representado pela curva contínua; a curva tracejada indica a magnetização inicial. A remanência, B_r , e a força coercitiva, H_c , também estão mostradas [2].

Por outro lado, a magnetostricção é uma propriedade apresentada em materiais magnéticos que consiste na deformação mecânica quando um campo magnético é aplicado, ou, pelo contrário, uma deformação mecânica gera uma magnetização [3,4].

As ferritas, em geral, são usadas extensivamente nos transformadores e indutores para telefonia, nas hastes de antenas, como absorvedores de radiação eletromagnética, em enrolamentos de cabeçotes de gravação, em amplificadores magnéticos, bobinas de convergência para televisão, nos transformadores de potências, recobrimento de superfície de gravação magnética e outros dispositivos [5,6].

2.1.3 Zirconato titanato de chumbo

O zirconato titanato de chumbo (PZT) é um material ferroelétrico de estrutura perovskita que apresenta um considerável efeito piezoelétrico (entre 300 e 600 C/N) [7].

A estrutura perovskita é da forma ABO_3 , e está baseada em uma cela unitária, na qual cátions A^{+2} são combinados com os íons oxigênio para formar a estrutura cúbica de empacotamento fechado, e um cátion, de menor tamanho e maior carga, B^{+4} , fica no interstício tetraédrico [4]. Abaixo de determinada temperatura crítica, T_c , que está próxima aos $360\text{ }^\circ\text{C}$, e depende da composição química do material; a cela unitária se distorce da cúbica (indo para uma simetria tetragonal ou romboédrica ou ortorrômbica), e o material passa de paraelétrico para ferroelétrico. Assim, para a perovskita PZT, de fórmula estequiométrica $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$, como mostra a figura 2.3, os cátions Pb^{+2} ocupam os vértices (sítios A), os ânions oxigênio se encontram nos centros das faces, e os cátions Zr^{+4} ou Ti^{+4} se revezam no centro da cela unitária cúbica (sítios B).

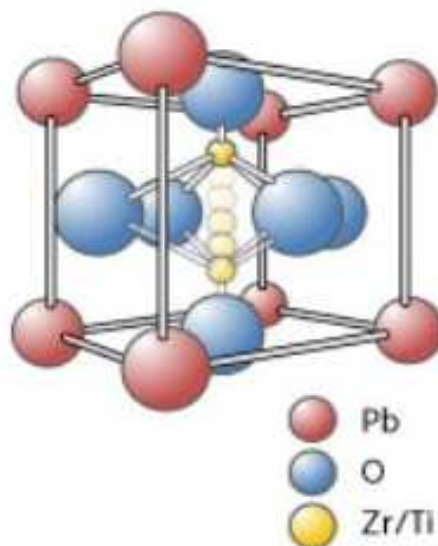


Figura 2.3 Cella unitária do zirconato titanato de chumbo [8].

2.1.4 Ferroeletricidade e piezoeletricidade

A ferroeletricidade é uma propriedade exibida pelos materiais dielétricos não centrossimétricos que possuem ao menos dois estados de polarização termodinamicamente estáveis. Há a possibilidade de reverter a direção de polarização quando um campo elétrico externo é aplicado. A figura 2.4 mostra o ciclo de histerese ferroelétrica associado à orientação de domínios ferroelétricos existentes no material. Na figura, a extrapolação da linha AB

define a polarização de saturação, P_s . A interseção da curva com o eixo y define a remanência P_r , e a interseção com o eixo x , a coercitividade E_c [9].

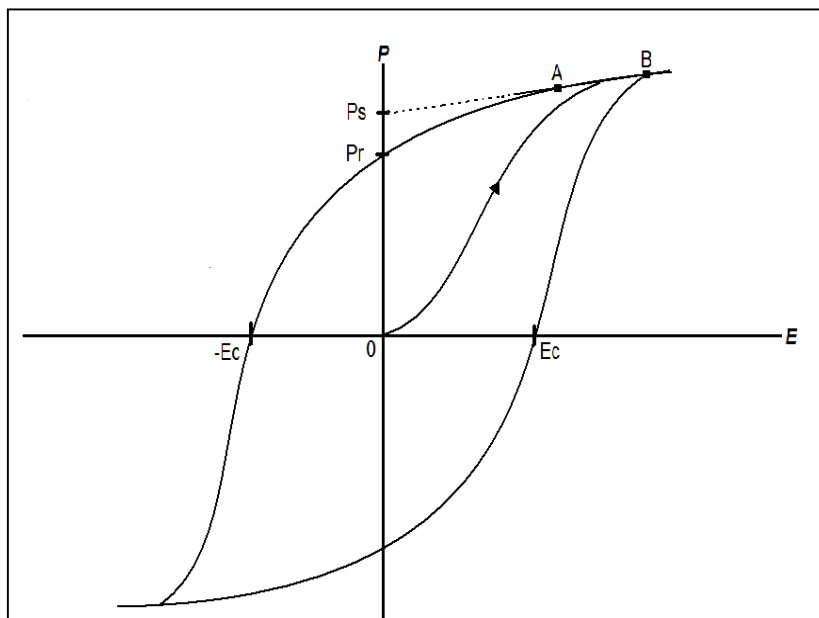


Figura 2.4 Ciclo de histerese ferroelétrica [10].

Por outro lado a piezoelectricidade é uma propriedade de certos materiais dielétricos de se deformarem pela presença de campo elétrico externo, ou o efeito inverso, onde uma deformação do material produz uma polarização elétrica [11]. Jaffe *et al.* [12] publicaram um trabalho sobre as propriedades piezoelectricas do sistema pseudobinário $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ (PZT), no qual se observou que a resposta eletromecânica é máxima perto do limite morfotrópico entre as fases romboédrica-tetragonal. É por isso que, nesta dissertação se decidiu trabalhar PZT com razão $\text{Zr/Ti}=53/47$, já que esta composição está no contorno morfotrópico.

Os significativos coeficientes piezoelectricos, piroelectricos e ferroelectricos fazem que os compostos baseados em PZT sejam uns dos materiais mais utilizados comercialmente para a fabricação de transdutores de ultrassom, de sensores e atuadores, de capacitores cerâmicos de alta permissividade elétrica, etc [13,14]. Contudo, o PZT geralmente não é usado no seu estado puro, mas é dopado com outros elementos, para o controle de certas

propriedades e para maior estabilidade térmica, menores perdas por dissipação elétrica e menor “envelhecimento” (“aging”).

2.1.5 Sistema multifuncional magnetoelétrico PZT/Fe-Ni

Um sistema compósito particulado como o PZT/Fe-Ni é um material constituído de duas fases: uma ferroelétrica com piezoeletricidade ativa¹ (PZT) e outra ferrimagnética (Fe-Ni). Assim, este material pode ser classificado como um multifuncional multiferroico magnetoelétrico, já que apresenta o efeito magnetoelétrico pelo acoplamento das respostas piezoelétrica e ferrimagnética, via deformação mecânica de uma das fases (a ferrimagnética quando o sinal de entrada for um campo magnético, ou a piezoelétrica quando o sinal de entrada for um campo elétrico) [15-17]. Materiais multiferróicos magnetoelétricos têm suas potenciais aplicações em transdutores e sensores de campo magnético quando preparados na forma de compósitos, mas existe uma maior tendência, para o caso de materiais monofásicos, a serem usados na indústria de armazenamento de informações [18].

O parâmetro comumente usado para medir a magnitude do efeito magnetoelétrico é o coeficiente magnetoelétrico, α_{ij} , e, na última década, alguns pesquisadores têm voltado seu interesse para desenvolver compósitos do sistema PZT/Fe-Ni, assim como de outros sistemas, procurando obter um valor de coeficiente magnetoelétrico considerável para aplicações tecnológicas. Deste modo no ano 2005, S. R. Kulkarni et al. [19] discutiram a fabricação de compósitos particulados de PZT/Fe-Ni, dopando a ferrita de níquel com cobre e cobalto e, com isso, conseguiram obter um coeficiente magnetoelétrico de $0,375 \text{ mVcm}^{-1}\text{Oe}^{-1}$, na proporção de 85/15. Posteriormente, no ano 2007, Dandan Wu et al. [20] obtiveram compósitos de PZT/Fe-Ni, na proporção 65/35, usando o processamento in situ pelo método sol-gel, conseguindo um coeficiente magnetoelétrico de $28,5 \text{ Vcm}^{-1}\text{Oe}^{-1}$. Finalmente, no ano 2008, S. Narendra Babu et al. observaram uma resposta magnetoelétrica de 741 mV/cm que corresponde a um coeficiente de $11,6 \text{ mV/cmOe}$, para um compósito

¹ Para que um material cerâmico ferroelétrico apresente a resposta piezoelétrica, é necessário o processo de “poling”. Trata-se da aplicação de um campo elétrico DC em intensidade, tempo e temperatura suficientes e adequados para que o material fique polarizado macroscopicamente, mesmo depois que o campo seja retirado.

PZT/Fe-Ni, na proporção 73/27, onde a ferrita de níquel foi dopada com cobalto e manganês [21].

Nos materiais magnetoelétricos do tipo compósito, é necessário ter em conta o tipo de conectividade entre as fases constituintes, já que compósitos com diferentes conectividades apresentam propriedades magnetoelétricas distintas em consequência da natureza mecânica do acoplamento magnetoelétrico nestes materiais [22,23]. Nesta dissertação foram fabricados compósitos magnetoelétricos bifásicos, por isso os diferentes tipos de conectividade possíveis neste tipo de compósitos são apresentados na figura 2.5.

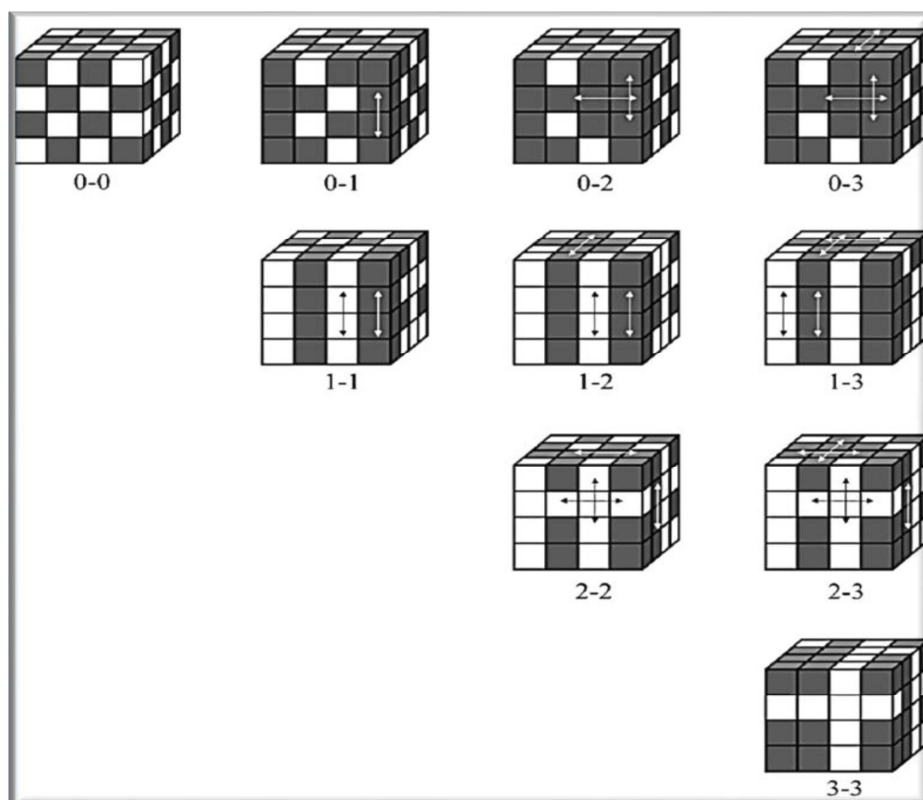


Figura 2.5 Representação dos tipos de conectividade em materiais compósitos bifásicos [24].

Cada tipo de conectividade está identificado com um índice, o qual depende da conexão que existe entre fases presentes no sistema, deste modo o índice 0 significa que regiões da mesma fase não estão interconectadas em nenhuma direção, o índice 1 significa que a fase está percolada em apenas

uma direção, o índice 2 significa que a fase está distribuída em um plano, e, por fim, o índice 3 significa que a fase está percolada nas três direções.

2.2 Métodos de Síntese

As características microestruturais de um corpo cerâmico sinterizado dependem fortemente do pó de partida, é por isso que a escolha do método de síntese é de grande importância no processo de fabricação. Cada método permite a obtenção de pós com determinadas características, os quais podem ser usados como matéria-prima dependendo da aplicação requerida. Uma das metas importantes deste projeto de dissertação é a síntese de PZT e Fe-Ni para conformar o compósito PZT/Fe-Ni, visando, após sinterização, obter nanoestruturas de cada uma das fases e do compósito multifuncional ferroeletr magnético. Portanto, para a síntese foi escolhido um método que permitiu obter pós com tamanho de partícula nanométrico e com outras características como alta pureza e boa homogeneidade na escala atômica.

2.2.1 Método Pechini

O método Pechini requer um médio aquoso formado por um poliálcool e ácido cítrico. Nesta solução, é solúvel uma ampla faixa de sais metálicos. A presença simultânea do poliálcool e do ácido α -hidrocarboxílico no sistema facilita o processo de poliesterificação. Assim, esta técnica está baseada na formação de complexos metálicos a partir de soluções concentradas de ácidos orgânicos polifuncionais, sais ou óxidos dos cátions necessários para a formação de óxidos mistos [25].

O processo consiste na adição de sais, na proporção estequiométrica desejada, sobre uma solução viscosa de ácido cítrico e etilenglicol. Posteriormente, são misturados com agitação contínua, obtendo-se finalmente uma solução líquida transparente. Se no sistema se encontram presentes cátions, é possível que se formem quelatos polibásicos, ácidos que sob aquecimento, polimerizam dando origem a uma resina viscosa. A decomposição dessa resina, comumente amorfa, se realiza por calcinação a temperaturas inferiores a 450 °C.

Com esse método de síntese, os problemas de segregação ou precipitação preferencial na solução normalmente são superados devido à fixação dos cátions à resina. Esse fato facilita ter um maior controle na estequiometria do composto que se deseja obter. Portanto, podem ser sintetizados óxidos mistos multicomponentes com as seguintes características:

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

A ideia geral indicada por Pechini é obter uma resina poliéster compreendida de cadeias macromoleculares nas quais vários íons metálicos podem ser uniformemente distribuídos, tal como esquematizado na figura 2.6. Muitos dos íons metálicos, exceto os cátions monovalentes, formam complexos quelatos muito estáveis com o ácido cítrico, devido a que este tem três grupos ácidos carboxílicos e um grupo alcoólico em uma única molécula. A maioria destes complexos metal – ácido cítrico são solúveis em solventes tais como água e etilenglicol, o que garante uma perfeita mistura de íons metálicos em nível molecular. A esterificação do ácido cítrico ocorre facilmente na presença de etilenglicol, a temperaturas moderadas (próximas a 100 °C), sendo que o aquecimento prolongado da solução promove a poliesterificação da resina polimérica precursora.

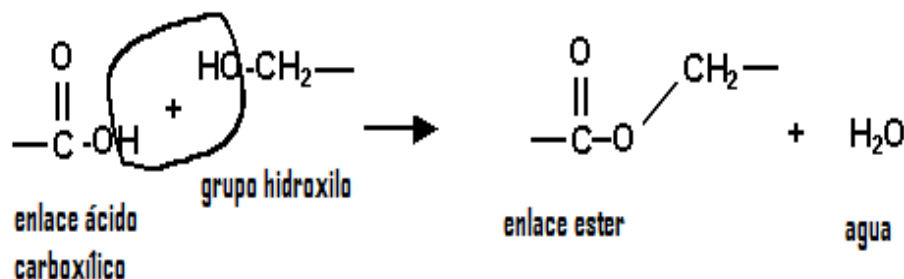


Figura 2.6 Formação de um complexo polimérico precursor baseado em uma reação de esterificação entre um complexo metal – ácido cítrico e etilenglicol [25].

Um ponto de vital importância é obter um precursor polimérico homogêneo com exatamente a mesma estequiometria do produto final desejado, já que, devido à alta estabilidade térmica do complexo metal-ácido cítrico, a temperaturas de operação (tipicamente perto dos 100 °C), os íons metálicos podem ser inativados na malha polimérica, preservando-se a relação estequiométrica da solução de partida.

O aquecimento da resina polimérica em temperaturas mais altas (300 °C) causa a ruptura do polímero e, como consequência, ocorre diminuição na segregação dos cátions. Além disso, devido à existência da malha altamente viscosa, durante a pirólise ocorre uma baixa mobilidade dos cátions na malha. Isso representa uma vantagem do processo de síntese, especialmente quando se trata de sintetizar óxidos multicomponentes complicados, para os quais é muito importante obter um precursor polimérico com elementos bem intercalados. Foi um dos motivos na escolha deste método de síntese para o desenvolvimento deste projeto de dissertação.

Por esse método, vários pesquisadores obtiveram tanto o PZT como a fase Fe-Ni com sucesso. Entre eles, Shaojun Qiu et al. [26] reportam a obtenção de pó de PZT com tamanho médio de cristalito de 29 nm calcinado a 700 °C por 10 horas e Freitas [27] também sintetizou a fase PZT calcinando a 800 °C, por 2 horas, e obtendo pó com tamanho de cristalito de aproximadamente 125 nm. Por outro lado, A. N. Simões et al. reportaram a obtenção de partículas de Ferritas Ni-Zn com tamanho de 33 nm para temperaturas de calcinação de 700 °C, por 1 hora [28].

2.3 Sinterização

O objetivo principal dos tratamentos teóricos de sinterização é determinar os mecanismos de transporte de material e calcular quantitativamente a influência dos parâmetros importantes na sinterização. Estes parâmetros são o tempo e temperatura de sinterização, o tamanho e a distribuição de tamanho de partículas, a área de superfície, a atmosfera (composição e pressão), composição do compacto (incluindo aditivos) e a pressão do processamento para o caso de prensagem isostática. A

sinterização pode ser definida como um processo no qual um pó compactado de um sólido cristalino ou não cristalino é tratado termicamente para formar um sólido único, irreversível e não necessariamente denso.

Os estudos de sinterização estão relacionados com duas áreas principais. A primeira, voltada para a estabilidade da força motriz, mecanismos de transporte, e cinética do processo que conduz a junção das partículas e formação do pescoço. Fortemente suportada no estudo de modelos e limitada principalmente pelos estágios de sinterização “primário” ou “inicial”, nos quais os problemas geométricos são solucionados. A segunda está direcionada para a estabilização de fatores que influencia tempo e temperatura de sinterização e a estrutura do produto final. Nesta área, aditivos, fases líquidas e pressão aplicada durante a sinterização são importantes [29, 30].

Na sinterização convencional, o calor é transferido ao material através dos mecanismos de radiação, condução e ou convecção, diferentemente do aquecimento por micro-ondas, em que os materiais absorvem a energia eletromagnética volumetricamente para ser transformada em calor. No aquecimento convencional, a superfície do material é inicialmente aquecida e o calor, posteriormente, é conduzido ao interior. Isso significa que ocorre um gradiente de temperatura entre a superfície e o interior [29,30]. No caso das micro-ondas, o aquecimento é gerado através da interação das moléculas e átomos com o campo eletromagnético, o que possibilita o aquecimento interno e volumétrico do material, comparativamente ao processo de aquecimento convencional [31]. Esse mecanismo de aquecimento é interessante, pois uma série de vantagens é conseguida: processo de difusão maior; menor consumo de energia; taxas de aquecimento muito rápidas, que reduzem consideravelmente os tempos de processamento; diminuição da temperatura de sinterização; menor crescimento de grãos; e melhoria das propriedades físicas e mecânicas. A sinterização em micro-ondas, processo de estudo nesta dissertação, será descrita a seguir.

2.3.1 Sinterização por micro-ondas

2.3.1.1 Aspectos teóricos da sinterização por micro-ondas

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas que tem uma faixa de frequência no espectro electromagnético de 300 MHz a 300 GHz, com o correspondente intervalo de comprimento de 1mm a 1m conforme ilustrado na figura 2.7. Uma das primeiras aplicações das micro-ondas deve-se ao extensivo uso em telecomunicações tais como radar, televisão e aplicações em satélites [32]. Outra aplicação é o aquecimento por micro-ondas de diferentes materiais. As frequências mais comumente usadas para aquecimento são 915 MHz e 2,45 GHz [33].

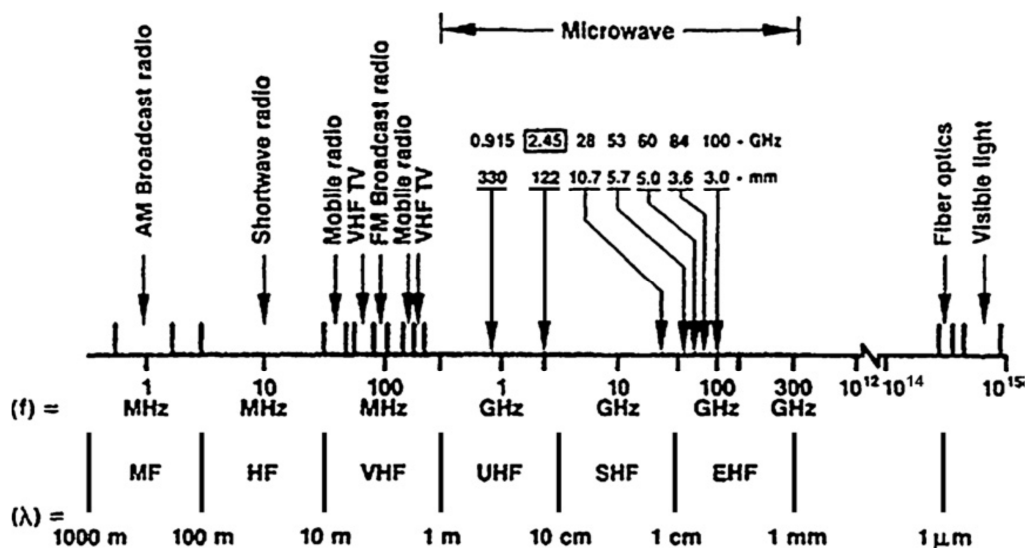


Figura 2.7 Espectro eletromagnético e frequências usadas em processos com micro-ondas [34].

A interação dielétrica dos materiais com as micro-ondas pode ser descrita por dois importantes parâmetros: potencia absorvida (P) e profundidade de penetração das micro-ondas (D). Eles determinam a uniformidade do aquecimento através do material. A potencia média absorvida, P , a qual é absorção volumétrica da energia das micro-ondas (W/m^3) no material, é expressa como a equação 2.2 [35, 36],

$$P = \sigma |E|^2 = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'_{\text{eff}} |E|^2 = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'_r \tan \delta |E|^2 \quad (2.2)$$

Onde:

σ : condutividade elétrica do material

E : campo elétrico interno (V/m)

f : frequência (Hz)

ε_0 : permissividade no vácuo

$\varepsilon'_{\text{eff}}$: fator de perda dielétrica efetivo

ε'_r : constante dielétrica relativa

$\tan \delta$ é a tangente de perdas [37], a qual indica a habilidade do material para ser polarizado e aquecido. Ela pode ser expressa como a equação 2.3,

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.3)$$

A tangente também pode ser referida como fator de dissipação. Todos os mecanismos de polarização são dependentes da frequência e, por conseguinte, do tempo. Um dielétrico real, diferentemente de um dielétrico ideal, levará certo tempo para responder ao estímulo do campo eletromagnético. A tangente de perdas indica o tempo de defasagem entre a aplicação do campo e a polarização do material. Esse tempo provoca uma diferença de fase na corrente induzida no dielétrico, sendo essa diferença definida em termos do ângulo δ . Assim, a tangente de perdas indica uma perda de energia devido ao tempo necessário para a polarização do material e também está relacionada com o armazenamento de carga [37].

O fator de perdas mede a habilidade do material para transformar energia de micro-ondas em calor, e a constante dielétrica mede a habilidade do material para ser polarizado [36]. A potência das micro-ondas absorvida pelo material é convertida em calor e conduz ao incremento da temperatura. O incremento da temperatura pode ser calculado a partir da equação 2.4 [35],

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'_{\text{eff}} |E|^2}{\rho C_p} \quad (2.4)$$

Onde:

T : temperatura

t : tempo

ρ : densidade (Kg/m³)

C_p : capacidade calorífica (J/KgK)

A profundidade de penetração D (m) é outro importante parâmetro que determina a profundidade de penetração, na qual a potência incidente é reduzida à metade exibindo aquecimento uniforme através do material. A profundidade de penetração é expressa como a equação 2.5 [35-36]:

$$D = \frac{3\pi_0}{8,686 \tan \delta (\epsilon_r / \epsilon_0)^{1/2}} = \frac{c}{2\pi f \sqrt{2\epsilon'(\sqrt{1+\tan^2 \delta}-1)^{1/2}}} \quad (2.5)$$

Como se vê na equação 2.5, quanto maiores os valores de $\tan \delta$ e ϵ_r , menor a profundidade de penetração para um comprimento de onda específico. Altas frequências e grandes valores das propriedades dielétricas resultarão em aquecimento superficial, enquanto baixas frequências e pequenos valores das propriedades dielétricas resultarão em aquecimento mais volumétrico [35].

Para um material metálico condutor, uma onda incidente é principalmente refletida, e o resto não pode passar através da camada superficial do metal. A profundidade de penetração das micro-ondas a uma frequência dada " f " depende das propriedades elétricas e magnéticas do material e é um parâmetro muito importante, porque constitui um limite superior para a espessura do material que pode ser aquecido diretamente por micro-ondas. A profundidade da camada externa " d " (m) é definida como a profundidade para o condutor a partir da superfície em que a densidade de corrente é de $1/e$ de seu valor na superfície [38, 39], dado pela equação 2.6,

$$d = \sqrt{\frac{1}{\pi f \sigma \mu_a}} \quad (2.6)$$

Materiais com alta condutividade e permeabilidade apresentam baixa profundidade de penetração, para determinadas frequências, e têm também uma implícita dependência com a temperatura devido às mudanças de σ e μ_a . A maioria dos metais geralmente tem uma profundidade de penetração da ordem dos micrômetros, de modo que o aquecimento direto tende a

permanecer superficial, mas usando-se pós com tamanho de partículas da mesma ordem da profundidade de penetração, é possível aquecê-los diretamente e usar micro-ondas no processo de sinterização [38].

Como se pode observar nas equações, as propriedades dielétricas (ϵ_0 , ϵ'_r e δ) têm um importante papel na extensão da potência absorvida por um material. Não há parâmetros estruturais (atômicos, microestruturais ou outros) nas equações. Assume-se que os aspectos estruturais estão contidos nas mudanças das propriedades (ϵ'_r , ϵ'_{eff} e δ) [29].

2.3.1.2 Interação das micro-ondas com os materiais

Em termos de interação com as micro-ondas, os materiais podem ser categorizados em três grupos principais [34], como é mostrado na figura 2.8: (a) transparentes, que são materiais com baixas perdas dielétricas, através dos quais as micro-ondas passam sem perda significativa de energia; as cerâmicas em geral podem ser classificadas como transparentes, porém, acima de uma temperatura crítica, elas passam a absorver a radiação, (b) materiais opacos que é o caso dos materiais condutores, onde as micro-ondas são refletidas e não podem penetrar (essa propriedade é usada na detecção por radar [34]); e (c) absorventes, que são materiais de altas perdas onde as micro-ondas são absorvidas em função do valor do fator de perdas dielétricas, como NiO, CuO, SiC e outras. Pode haver também um quarto tipo de interação, que é uma mistura de materiais absorvedores ou transparentes às micro-ondas. Esse tipo de interação é observado em materiais compósitos ou multifase, onde uma das fases é um material de alta perda, enquanto a outra é um material de baixa perda. Absorventes mistos tomam proveito de uma das características importantes do processamento por micro-ondas, que é o aquecimento seletivo. O aquecimento híbrido por micro-ondas é o principal exemplo de aquecimento de absorventes mistos [35].

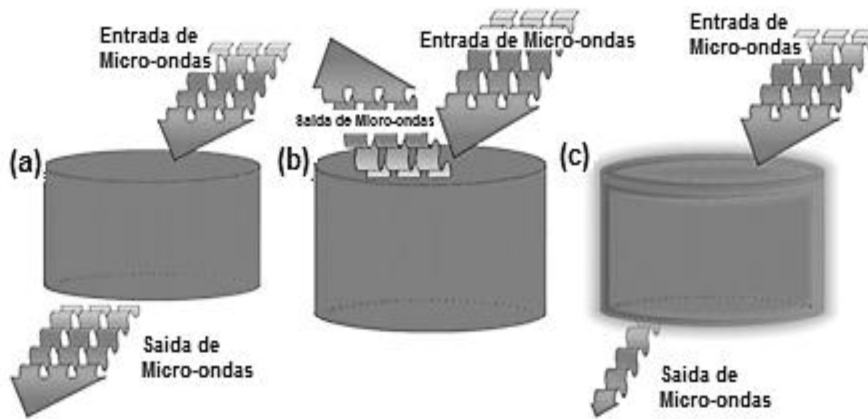


Figura 2.8 Três tipos de materiais de acordo com a interação com as micro-ondas: (a), transparente, (b) opaco (condutor) e (c) absorvente [35].

2.3.1.3 Sinterização híbrida

Durante a sinterização de materiais por aquecimento direto por micro-ondas, vários problemas fundamentais são geralmente encontrados [32,35]. Primeiro, a maioria das pesquisas sobre o processamento de materiais por micro-ondas baseia-se em no uso de uma baixa frequência (2,45 GHz), porém, às vezes, essa frequência não é eficiente para muitos materiais à temperatura ambiente e as características de má absorção de micro-ondas acarretam problemas no aquecimento inicial [34]. Segundo, podem ocorrer instabilidades térmicas, as quais podem conduzir ao fenômeno de “thermal runaway” [32,35]; ou seja, a amostra se aquece de maneira descontrolada. Isso ocorre para uma ampla variedade de materiais cerâmicos incluindo Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_3O_4 , β -alumina, ZrO_2 , etc. [40,41]. Os gradientes inerentes de temperatura apresentados durante o aquecimento volumétrico podem conduzir a temperaturas não uniformes na peça, ocasionando tensões mecânicas e possível aparecimento de trincas ou deformações [42]. Em muitos experimentos de sinterização, isolantes têm sido usados para minimizar esses gradientes. No entanto, o uso do isolamento pode agravar o fenômeno “thermal runaway” [34]. O aquecimento híbrido por micro-ondas é o exemplo mais importante de aquecimento de materiais absorventes mistos que é usado para

sinterizar um material com baixa perda dielétrica em baixas temperaturas e alta perda dielétrica em altas temperaturas [43]. As micro-ondas são absorvidas pelos componentes que têm altas perdas dielétricas, mas passam através dos materiais de baixas perdas com pequena perda de energia [35]. Isso pode ser realizado usando-se um material chamado susceptor, que possui perda dielétrica elevada à temperatura ambiente. No início do aquecimento, o material susceptor absorve as micro-ondas e se aquece. Em seguida, transfere calor para a amostra por meio de mecanismos de aquecimento convencional até que a amostra atinja uma temperatura crítica, na qual ela é capaz de absorver as micro-ondas por se mesma.

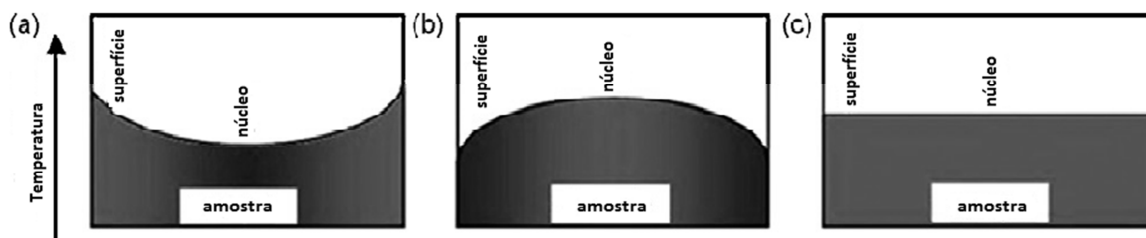


Figura 2.9 Perfil de temperatura no interior da amostra em: (a) aquecimento convencional, (b) aquecimento por micro-ondas e (c) aquecimento por micro-ondas híbrido [34].

Uma ação combinada de micro-ondas e uma fonte de aquecimento externa acoplada às micro-ondas (aquecimento híbrido por micro-ondas) podem ser utilizadas para realizar sinterização rápida a partir de dentro e fora do pó compacto [40]. O perfil de aquecimento neste tipo de sinterização é mostrado na figura 2.9c. O sistema de aquecimento híbrido irá aquecer a amostra mais prontamente a baixas temperaturas, e a altas temperaturas irá reter o perfil de temperatura no interior do corpo da amostra [44].

O aquecimento volumétrico por meio das micro-ondas e o calor fornecido (radiação infravermelha e as decorrentes de convecção, ou condução) pelo susceptor geram uma distribuição mais uniforme de temperatura no volume da peça, a qual reduz as tensões térmicas do processo

de sinterização, bem como produz uma microestrutura mais uniforme. A figura 2.10 ilustra o processo de aquecimento com o uso de susceptores [42].

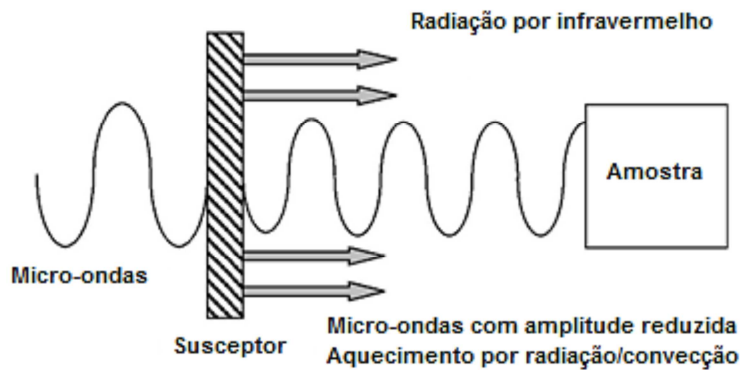


Figura 2.10 Aquecimento com a utilização de susceptor permanente [31].

O grupo de pesquisas da Profa. Dra. Ruth Kiminami, LaDProM/DEMa/UFSCar foi um dos pioneiros no país a estudar o processamento de cerâmicas utilizando energia de micro-ondas, tendo obtido vários sucessos na síntese de nanomateriais e compósitos, bem como na sinterização tais como por exemplo, a mulita Souto *et al.* [45] obtiveram microestruturas mais homogêneas quando comparadas com a sinterização convencional. Menezes *et al.* [46] utilizaram a sinterização híbrida no sistema ZnO-CuO, em ferritas e porcelanas obtendo microestruturas homogêneas sem a ocorrência de “thermal runaways”. Gunnewiek *et al.* [47] sinterizaram o ZnO com tamanho de partícula nanométrico e obtiveram corpos com densidade de 90 % e com tamanhos de grão em torno de 450 nm.

Diante dos aspectos acima abordados, a sinterização assistida em forno de micro-ondas de materiais torna o processo atrativo, já que com ela podem ser atingidas condições como temperaturas elevadas, altas taxas de aquecimento e temperaturas uniformes em toda a amostra. No processo de sinterização de materiais cerâmicos pelo método convencional, o pó é misturado por moagem com ou sem aditivos de processamento, é prensado e sinterizado por aquecimento indireto num forno de resistência elétrica. Esses fornos usam um grande número de elementos de aquecimento de alto custo e materiais refratários que atingem e retêm as altas temperaturas por tempo

longo. Além disso, normalmente consomem muita energia elétrica e requerem maior tempo. Esses tipos de fornos com aquecimento indireto são chamados de fornos de queima convencional, e o mecanismo de aquecimento é chamado aquecimento convencional. A diferença fundamental entre sinterização por micro-ondas e sinterização convencional está no mecanismo de sinterização. O perfil de temperatura para os dois métodos é mostrado na figura 2.8. Para a sinterização convencional, calor é gerado por aquecimento dos elementos e transferido à amostra via radiação, condução, e convecção. Na sinterização por micro-ondas, contudo, os próprios materiais absorvem a energia de micro-ondas, e a transformam em calor [48,49]. O aquecimento por micro-ondas apresenta um potencial econômico na sinterização principalmente pelo tempo necessário ser muito inferior. Esse processo poderá superar muito as deficiências do processo de sinterização convencional [50]. O processamento por micro-ondas tem tido grande aceitação mundial como um novo processo de aquecimento e sinterização de uma variedade de materiais, uma vez que oferece muitas vantagens: menor consumo de energia e tempo de aquecimento, em certas ocasiões, diminuição da temperatura de sinterização, e melhores propriedades físicas e mecânicas, simplicidade, propriedades únicas, novos materiais e produtos, e menores riscos ambientais, que não são observados em processos convencionais [35-38].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

A tabela 3.1 apresenta os materiais precursores utilizados na síntese pelo método Pechini e aditivos de processamento.

Tabela 3.1 Materiais utilizados na síntese pelo método Pechini dos compostos ferrita de níquel e zirconato titanato de chumbo e aditivos de processamento.

Reagente	Fórmula Química	Marca	Pureza (%)
Nitrato de níquel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	99.0
Nitrato de ferro	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Merck	99.0
Nitrato de chumbo	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Merck	99.5
Butóxido de zircônio	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Zr}$	Aldrich	80 (1-butanol)
Tetrabutóxido de titânio	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$	Aldrich	97
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Alpha	27
Ácido nítrico	HNO_3	Merck	65.0
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Merck	99.5
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Merck	99.5
Álcool etílico	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Synth	99.5
Álcool isopropílico	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Synth	99.5
Acetona	$\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$	Synth	99.5
Ácido 4-aminobenzóico (PABA)	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	Merck	99
Butiral de polivinilo (PVB)	$[\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})]_x$ $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}_2\text{CCH}_3)]_y$ $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]_z$	Aldrich	---
Ácido oleico	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	Synth	---

3.2 Preparação de Pós Cerâmicos

Com o objetivo principal de obter a fase ferroelétrica ($\text{Pb}(\text{Ti}_{0,47}\text{Zr}_{0,53})\text{O}_3$) e ferrimagnética (Fe_2NiO_4) com tamanho médio de partícula nanométrico, as duas fases separadas foram sintetizadas pelo método Pechini, pelas vantagens que apresenta com relação à pureza e controle do tamanho de partícula final.

O procedimento geral para a síntese pelo método Pechini já foi explicado no capítulo 2, mas nesta dissertação foi adicionada uma etapa, que consistiu em aumentar o pH da solução resultante depois de ter adicionado a totalidade dos reagentes, isso mediante a adição de uma solução básica. Muitas pesquisas têm demonstrado que o aumento do pH permite modificar as características finais do pó sintetizado [51-54]. Assim, uma parte desta dissertação visou estudar a influência da adição do hidróxido de amônio nas características finais do pó de cada sistema. Para realizar esse estudo, tiveram que ser levantadas as curvas de titulação potenciométrica, as quais permitiram determinar os valores de pH adequados para a síntese dos pós produzidos.

A seguir, serão descritos mais detalhadamente os processos, métodos e caracterização usados na obtenção dos pós cerâmicos.

3.2.1 Titulação potenciométrica

A titulação potenciométrica consiste em determinar o comportamento do pH de uma solução à medida que outra solução ácida ou básica é adicionada. Este procedimento permite determinar e conhecer os vários estágios do processo de síntese e determinar os processos fisicoquímicos que ocorrem à medida que o processo avança. As curvas de titulação potenciométrica foram levantadas tanto para a obtenção do sistema Fe-Ni como para o PZT sintetizados neste trabalho.

Para a construção da curva de titulação de cada sistema foram medidos os valores de pH da solução em função da quantidade de NH_4OH adicionado (pH vs. mL de NH_4OH). Este processo foi realizado começando desde um pH geralmente ácido (pH da solução com a totalidade dos reagentes), até atingir um pH de saturação, que é o ponto a partir do qual não existe mais aumento do pH com a adição de NH_4OH . Uma vez obtidas as curvas, foram determinados

os pHs ou pontos de equivalência. A determinação desses pontos foi importante já que eles indicam a culminação de certas reações e o pH a partir de onde os processos de redispersão são evitados.

A medida dos valores de pH foi realizada manualmente, utilizando-se um pHmetro marca Corning 430, (Laboratório de Síntese e Processamento de Materiais Cerâmicos, LASP/DEMa, UfSCar), e o volume de NH_4OH adicionado foi medido com uma pipeta. Durante o processo de titulação potenciométrica, foram adicionados 0,5 mL a cada 5 segundos.

3.2.2 Síntese de Fe-Ni

Para a síntese da ferrita de níquel, NiFe_2O_4 , inicialmente foi misturado o etilenoglicol com ácido cítrico em uma relação molar 4:1, em 70 °C, até obter-se uma solução transparente. Simultaneamente, em 50 mL de água destilada foram diluídos o nitrato de níquel (Merck) e o nitrato de ferro (Merck) nas quantidades estequiométricas estabelecidas; estas soluções foram adicionadas na solução de ácido cítrico em etilenoglicol e deixadas em agitação. Neste ponto, foi feita a titulação potenciométrica mediante a adição de NH_4OH , para determinar os valores de pH a serem utilizados. Uma vez determinados esses valores, foram preparadas diferentes soluções correspondente a cada um dos valores de pH determinados, e, a seguir, cada solução foi aquecida numa placa com temperatura entre 120 e 140°C, visando eliminar o solvente e formar uma resina polimérica, a qual será précalcina a 250 °C durante 24 horas. O material resultante foi submetido a um processo de desaglomeração usando-se um almofariz de ágata e depois foi realizada uma análise de TG para determinar o tratamento térmico adequado na obtenção da fase desejada. Por fim, uma vez determinado o tratamento térmico adequado, foi feita a calcinação num forno tipo mufla (EDG 3000) em temperaturas de 500 °C e 600 °C durante 1 hora. Os pós cerâmicos obtidos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) num difractômetro Rigaku, radiação $\text{Cu K}\alpha$, medida da área superficial (BET) num equipamento Micromerictis, modelo Gemini – 2370 e por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), num microscópio FEG, marca

Philips, modelo XL30-FEG. O fluxograma que ilustra o procedimento usado para a síntese de NiFe_2O_4 pelo método Pechini está apresentado na figura 3.1.

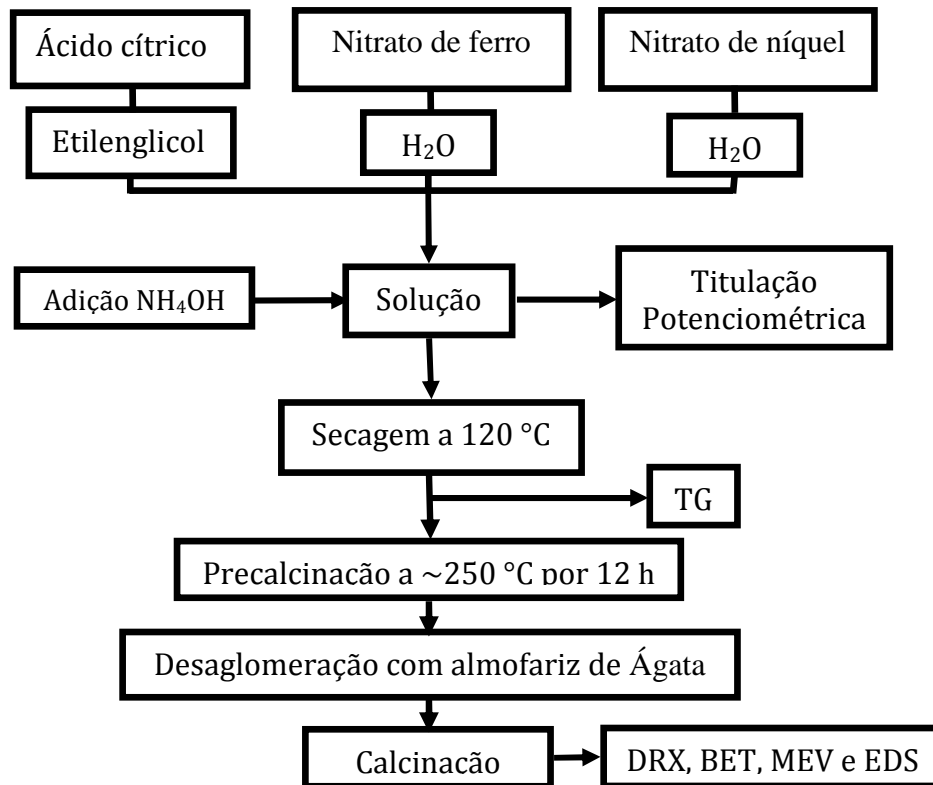


Figura 3.1 Etapas do Método Pechini para a preparação da NiFe_2O_4 .

3.2.3 Síntese de PZT

O processo seguido para sintetizar PZT é similar que o realizado na síntese de Fe-Ni; a alteração, neste caso, é que os reagentes necessários são diferentes e têm que ser dissolvidos em outros solventes. O butóxido de zircônio e o tetrabutóxido de titânio foram dissolvidos em 50 mL de álcool etílico, e o nitrato de chumbo foi dissolvido em 50 mL em uma solução de 7 % de ácido nítrico em água. A figura 3.2 apresenta o fluxograma que descreve este processo. As etapas de formação da resina polimérica, précalcinação e calcinação são similares ao processo descrito anteriormente.

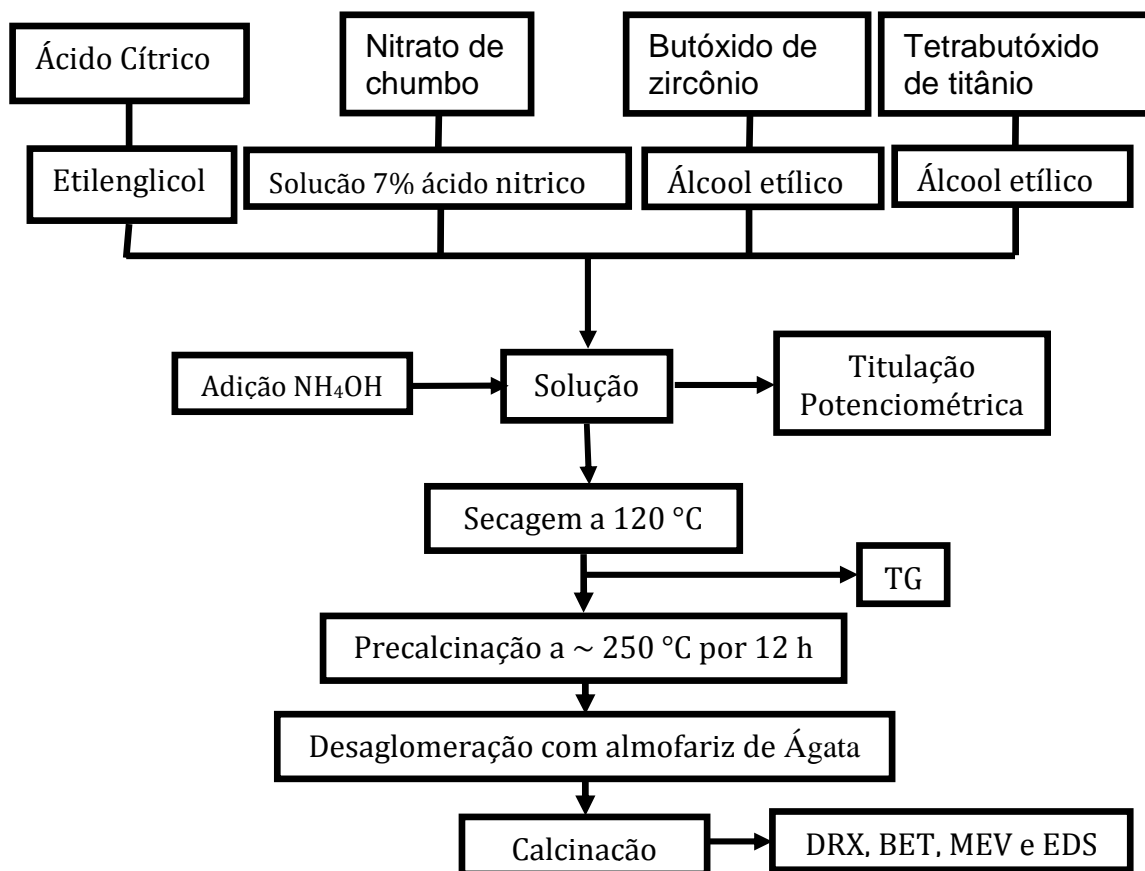


Figura 3.2 Etapas do método Pechini para a obtenção de pós cerâmicos de PZT.

3.2.4 Preparação do sistema PZT/Fe-Ni

A preparação do sistema PZT/Fe-Ni consistiu em fazer uma mistura homogênea dos pós de PZT e Fe-Ni obtidos pelo método Pechini na proporção 80/20 (80% molar de PZT e 20% molar de Fe-Ni). Isso foi feito misturando-se as duas fases num meio líquido usando-se um Ultraturrax da marca IKA. O meio dispersante usado foi o álcool isopropílico.

Para obter 5 g do sistema PZT/Fe-Ni, utilizou-se 100 mL de álcool isopropílico como meio dispersante, que foi colocado num erlenmeyer, e depois foram adicionados 0,76 g de Fe-Ni e 4,24 g de PZT. O sistema foi submetido à agitação pelo Ultraturrax com uma velocidade de 12000 RPM durante 15 minutos. Depois da agitação, o sistema foi seco usando-se ar comprimido.

3.2.5 Caracterização dos pós cerâmicos

A seguir, são descritos as técnicas e os equipamentos utilizados na caracterização dos pós cerâmicos obtidos pelo método Pechini.

3.2.5.1 Análise térmica

Os pós obtidos depois do processo de précalcinação por 12 horas foram submetidos a uma análise termogravimétrica TG, nos equipamentos Netzsch STA 409Cell (Laboratório de Síntese e Processamento de Materiais Cerâmicos, LASP/DEMa, UFSCar) e Netzsch STA 402EP (Laboratório de Cerâmicas Ferroelétricas, DF/UFSCar). Essa análise permitiu determinar as temperaturas de decomposição e formação de fase cristalina durante a síntese.

3.2.5.2 Difração de raios X

Foi feita caracterização por DRX para determinar as fases presentes e o tamanho de cristalito dos pós obtidos pelo método Pechini e da mistura do sistema PZT/Fe-Ni.

Os pós de Fe-Ni foram caracterizados no difratômetro Rigaku Rotaflex RU200B nas condições: varredura do tipo contínua, filtro de Ni, radiação $\text{CuK}\alpha = 1,54051\text{\AA}$, com 2θ entre 10° e 90° , a $2^\circ/\text{min}$, à temperatura ambiente. (Laboratório de Difração de Raios-x, IFSC/USP, sob coordenação da Profa. Dra. Yvonne P. Mascarenhas), e para os pós de PZT e o sistema PZT/Fe-Ni foi utilizado o difratômetro Siemens D5005, radiação $\text{CuK}\alpha = 1,54051\text{\AA}$, com 2θ entre 5° e 90° , a $2^\circ/\text{min}$, à temperatura ambiente (Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE, DEMa/UFSCar).

Para a identificação das fases cristalinas presente em cada pó foi necessário comparar os difratogramas obtidos com as fichas padrão da base de dados, JCPDS-ICDD. Essa base de dados se encontra incluída no programa Crystallographica Search-Match.

O tamanho de cristalito, TCS, de cada pó foi calculado usando-se a equação de Scherrer 3.2, onde os dados correspondem ao pico de maior intensidade de cada fase no difratograma. Sendo k um fator de correção

Scherrer, que tem um valor mínimo de 0,9 quando são consideradas partículas esféricas; λ , o comprimento de onda da radiação usada; β , a largura do pico de maior intensidade a meia altura em radianos; e θ o ângulo de difração.

$$TCS = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.2)$$

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

3.2.5.3 Área superficial

A medida da área superficial foi realizada mediante o método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET). Os pós foram analisados em um equipamento modelo ASAP-2020 Micrometrics (Laboratório de Síntese e Processamento de Materiais Cerâmicos, LASP/DEMa, UfSCar). O tamanho de partícula (diâmetro esférico equivalente, D_{BET}) foi também determinado a partir da área superficial específica segundo a equação 3.3, onde ρ é a densidade teórica do composto (g/cm^3), e A_s (m^2/g), a área superficial específica.

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho \times A_s} \quad (3.3)$$

3.2.5.4 Microscopia eletrônica de varredura e Microanálise.

Características como a morfologia, tamanho de partícula e presença de aglomerados dos pós sintetizados pelo método Pechini foram analisadas por microscópio eletrônico de varredura MEV Philips FEG XL30 (Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE, DEMa/UFSCar). Os pós foram dispersos em acetona com o uso de um ultrassom e depositados sobre porta amostra de alumínio previamente polido. Todas as amostras foram recobertas com Au. que atua como meio condutivo. As pastilhas foram montadas sobre o mesmo suporte e foram recobertas também com Au.

O microscópio MEV Philips FEG XL30 conta com uma sonda acoplada que permite usar a técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios-x

(EDS). Essa técnica permitiu determinar os elementos químicos presentes em cada pó e ter uma estimativa da proporção das fases presentes.

3.3 Processamento Cerâmico

3.3.1 Conformação

A etapa de conformação por prensagem dos corpos cerâmicos consistiu na preparação do pó com ou sem presença de aditivos de processamento, visando obter valores de densidade a verde similares em cada tipo de material. Inicialmente foi testada a conformação dos pós de Fe-Ni e do PZT isoladamente sem a presença de aditivos de conformação, que resultou em densidades muito baixas e sem resistência de manipulação. Assim, tivemos que utilizar ligante, como aditivo de processamento, para aumentar os valores de densidade a verde. Para tanto, dois tipos de metodologias de preparação do pó com a presença de aditivos foram utilizados nesta dissertação, denominados de método 1 e 2.

O primeiro método (M1) consistiu em adicionar um aditivo de processamento, o ligante butiral de polivinilo PVB (0,3% em massa do pó cerâmico). A dispersão do ligante no pó foi feita usando uma pequena quantidade de acetona em um pequeno Becker, depois foram adicionados o pó cerâmico e o aditivo. Essa mistura foi realizada manualmente usando-se uma espátula, até a evaporação da acetona.

No segundo método (M2), foram usados dois aditivos de processamento, o ácido 4-aminobenzóico PABA (0,1 % em massa do pó cerâmico) e o ácido oléico (0,5 % em massa do pó cerâmico). A dispersão dos aditivos no pó foi feita num moinho de bolas, usando-se como meio dispersante o álcool isopropílico. Depois de feita a mistura, o álcool foi eliminado com ar comprimido.

Os pós do sistema PZT/Fe-Ni foram granulados com álcool isopropílico para facilitar a conformação por prensagem.

Uma vez preparados, os pós foram prensados uniaxial e isostaticamente. As pastilhas foram conformadas em formato cilíndrico com um diâmetro de 10 mm. Após prensagem uniaxial, a prensagem isostática foi

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

3.3.2 Sinterização

As amostras conformadas foram submetidas à sinterização em forno micro-ondas e em forno convencional. Para a sinterização por micro-ondas (SM) foram usados os fornos de micro-ondas Cober Electronics, modelo MS6K e da Linn High Therm MKH-48 (Laboratório de Desenvolvimento e Processamento de Materiais em Micro-ondas LADProM/DEMa, UfSCar). As amostras de Fe-Ni foram aquecidas a uma taxa de 100 °C/min com um tempo de patamar de 15 min a temperaturas 1050, 1150, 1200 e 1250 °C; também foram utilizados tempos de 30 e 60 min nas temperaturas de 1050 e 1150 °C para avaliar o efeito desse tempo na microestrutura das amostras sinterizadas. Quanto à sinterização por micro-ondas de PZT e do sistema PZT/Fe-Ni, as amostras foram aquecidas a uma taxa de 50 °C/min com tempo de patamar de 15 min, em temperaturas de 1100, 1150 e 1200 °C. A sinterização em forno convencional (SC) foi feita em um forno de resistência EDG 2500 (Laboratório de Síntese e Processamento de Materiais Cerâmicos, LASP/DEMa, UFSCar). Neste caso, nas amostras de Fe-Ni foi utilizada uma taxa de 5 °C/min, por 1 h a 1150 °C, e para o PZT e o sistema PZT foi utilizada a mesma taxa de aquecimento com tempos de patamar de 1 e 2 horas, em temperaturas de 1100, 1150 e 1200 °C.

Para a determinação da temperatura de sinterização no forno convencional de Fe-Ni, PZT e do sistema PZT/Fe-Ni, foi feita a análise de retração linear relativa. O equipamento utilizado para a análise foi um dilatômetro (marca NETZSCH TASC 414/2- DILATOMETER 402 EP). As amostras tiveram que ser conformadas nas dimensões de 10 mm de comprimento por 3 mm de espessura e 3 mm de altura. A taxa de aquecimento usada para a análise foi de 10 °C/min, atingindo uma temperatura máxima de 1200 °C, aproximadamente.

Na sinterização convencional (SC) do PZT e do sistema PZT/Fe-Ni, foi feito um controle de atmosfera rica em óxido de chumbo, para minimizar a volatilização desse óxido; para isso as pastilhas foram colocadas sobre um suporte de alumina com uma pequena camada PZT, para evitar a reação do PZT com alumina, e, em seguida, cobertas com um cadinho selado com uma mistura úmida de zirconato de chumbo e zircônia (PZ+Z) e PVB.

3.3.3 Caracterização dos corpos cerâmicos sinterizados

3.3.3.1 Densidade aparente e densidade relativa

As medidas de densidade aparente (DA) das amostras sinterizadas foram determinadas pelo método de imersão utilizando-se o princípio de Arquimedes (norma ABNT-NBR6620). Utilizou-se uma balança de precisão de quatro dígitos, na qual foi acoplado um sistema de medida de massa imersa. As densidades aparentes foram calculadas a partir da equação 3.4, onde M_s é a massa seca da amostra, M_u a massa úmida da amostra, M_i a massa imersa em água e $\rho_{água}$ a densidade da água (g/cm^3) na temperatura em que foi realizada a medida. A equação 3.5 foi utilizada para o cálculo da densidade relativa, onde DT é a densidade teórica do material sinterizado.

$$DA = \frac{M_s}{M_u - M_i} \rho_{água} \quad (3.4)$$

$$DR = \frac{DA}{DT} * 100 \quad (3.5)$$

As densidades ideais usadas para calcular a densidade relativa foram $5,369 \text{ g/cm}^3$ para Fe-Ni e $8,006 \text{ g/cm}^3$ para o PZT. A densidade ideal do sistema PZT/Fe-Ni foi calculada por meio da média ponderada (utilizando-se a propriedade soma) entre as densidades de cada fase do material compósito. Para o caso do sistema PZT/Fe-Ni com relação molar 80/20, a densidade calculada foi de $7,479 \text{ g/cm}^3$.

3.3.3.2 Caracterização microestrutural

A análise microestrutural das amostras foi realizada em superfície fraturada e polida. O processo de polimento consistiu inicialmente em cortar a pastilha na direção perpendicular ao diâmetro da pastilha, as amostras foram embutidas em resina epóxi e desbastadas com lixas de carvão de silício, em diferentes granulometrias, de 600 a 2000 mesh. O polimento foi feito com pasta de alumina com diâmetro de partícula de 1 e 0,5 μm , e pasta de diamante 0,25 μm . Após de polimento foi feito um ataque térmico para as pastilhas de Fe-Ni, que consistiu em submeter as amostras polidas a uma temperatura, 50 °C abaixo da temperatura de sinterização por um tempo de 17 minutos, usando-se uma taxa de aquecimento 12 °C/min. As amostras polidas de PZT foram submetidas ao ataque químico utilizando-se uma solução ácida (0,2 mL de HF-40% e 5 mL de HCl-37% em 95 mL de água destilada). As amostras fraturadas ou atacadas (térmica ou quimicamente) foram coladas em porta-amostras e recobertas com ouro e analisadas em microscópio eletrônico de varredura de alta resolução, marca Philips FEG XL30 (Laboratório de Caracterizações, LCE/DEMA, UFSCar).

Imagens obtidas usando-se elétrons retroespalhados (BSE), permitiram diferenciar as fases presentes na amostra, devido à diferença de contrastes. Este tipo de imagens foi usado no caso do compósito PZT/Fe-Ni onde foram identificadas as regiões de Fe-Ni e as do PZT.

As medidas de tamanho e distribuição de tamanho de grãos das amostras sinterizadas foram realizadas com auxílio de um software de análise de imagens (Image Pro Plus Program), utilizando-se as imagens digitalizadas a partir do MEV e a técnica linear dos interceptos.

3.4 Caracterização Magnética, Dielétrica e Magnetolétrica

3.4.1 Caracterização magnética

Amostras de Fe-Ni foram caracterizadas a partir da curva de magnetização em função do campo magnético. As medidas foram feitas num sistema PPMS da marca Quantum Design, modelo 7100, realizada em

colaboração com o Prof. Dr. Adilson J. A. Oliveira, do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo, GSM, do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos. As curvas foram obtidas à temperatura ambiente.

3.4.2 Caracterização dielétrica

As caracterizações elétricas, ferroelétricas e dielétricas foram feitas para amostras de PZT e do sistema compósito PZT/Fe-Ni². Para realizá-las foi necessário depositar eletrodos de Au na superfície das amostras.

Foi feita a medida de resistividade elétrica a partir de curvas de corrente I em função da voltagem aplicada. Essas curvas permitiram obter o valor da resistência elétrica (R), dada por:

$$I = \frac{V}{R} \quad (3.6)$$

E, daí, o da resistividade elétrica ρ , já que:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (3.7)$$

As medidas I versus V foram realizadas com um multímetro marca Keithley 617 (Laboratório de cerâmicas ferroelétricas. –Dep. Física –UFSCar).

Também foram realizadas medidas do ciclo de polarização elétrica em função do campo elétrico. Foi usada uma interface computadorizada, aplicando-se um campo elétrico bipolar de frequência de 10 Hz, a temperatura ambiente, aumentando a intensidade desse campo até atingir-se a polarização de saturação de cada amostra. Os dados foram coletados com base em um circuito do tipo *Sawyer-Tower* [55], representado na figura 3.3. O sistema foi constituído por dois ramos, um capacitivo e outro resistivo, associados em paralelo. No ramo capacitivo ficaram dois capacitores, C_a e C , ligados em série, correspondentes ao capacitor do material dielétrico que estava sendo avaliado e a um capacitor comercial de valor conhecido, respectivamente. O

² Essas medidas foram realizadas pelo Dr. Fábio L. Zabotto, colaborador direto deste trabalho, nos laboratórios do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas do Departamento de Física da UFSCar.

ramo resistivo foi formado por duas resistências comerciais, R e r, de valores conhecidos. Assim, foi possível calcular a polarização elétrica como uma função do campo elétrico, considerando-se que:

$$P = \frac{V_c C}{A} \quad (3.8)$$

onde V_c é a tensão medida no capacitor de capacitância C, e A é a área da amostra.

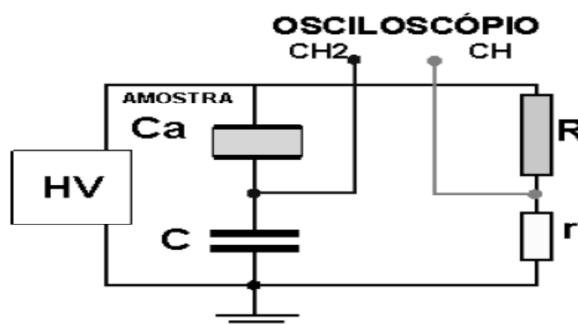


Figura 3.3 Esquema do circuito elétrico utilizado para a caracterização dos ciclos de polarização versus campo elétrico dos materiais produzidos neste trabalho [56].

3.4.3 Caracterização magnetoelétrica

Foram realizadas as medidas do coeficiente de acoplamento magnetoelétrico nas amostras do sistema composto PZT/Fe-Ni³.

O experimento para a determinação do coeficiente magnetoelétrico consistiu em medir o campo elétrico gerado (ou a tensão elétrica) entre os eletrodos da amostra, quando um campo magnético AC, acoplado a um campo magnético bias (que, no caso, variou entre 0 e 0,8 T), era aplicado à amostra. O módulo do campo magnético AC foi de 5 Oe, com uma frequência de 1 kHz. Antes de fazer a caracterização, as amostras foram polarizadas eletricamente com um campo elétrico de 2 kV/m, por 30 min, para que a fase ferroelétrica PZT apresentasse atividade piezoelétrica.

³ Essas medidas também foram realizadas pelo Dr. Fábio L. Zabotto, nos laboratórios do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas do Departamento de Física da UFSCar.

Uma vez realizadas as medidas da voltagem de saída entre os eletrodos da amostra, V_s , o coeficiente magnetoelétrico foi calculado por⁴:

$$\alpha_{ij} = \frac{V_s}{d \cdot H_{AC}} \quad (3.9)$$

onde V_s é o campo elétrico medido, H_{AC} é o módulo do campo magnético AC aplicado e d é a espessura da amostra.

O sistema usado para a caracterização magnetoelétrica dos materiais compósitos é mostrado na figura 3.4.

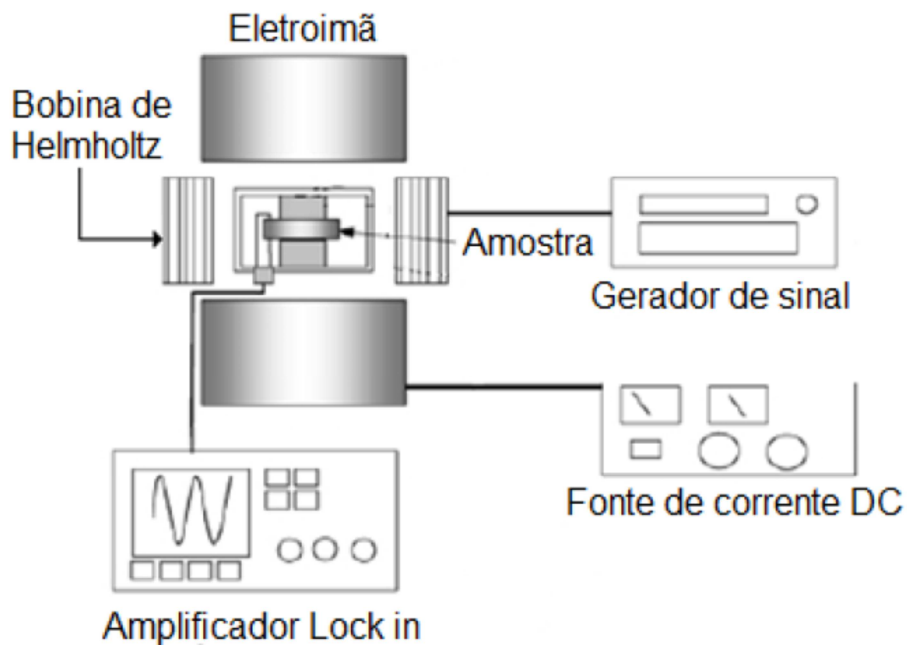


Figura 3.4 Esquema de montagem experimental para a determinação da constante de acoplamento magnetoelétrico [56].

⁴ O coeficiente magnetoelétrico é uma grandeza tensorial e, devido às direções do campo magnético, da polarização da amostra e do campo elétrico medido, o medido neste trabalho pode ser considerado como sendo o elemento α_{33} .

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados no desta dissertação. O capítulo foi dividido em quatro seções principais, das quais as três primeiras são referentes a cada material sintetizado, no caso da Fe-Ni e do PZT e da mistura dos dois PZT/Fe-Ni. Cada uma dessas seções está subdividida em duas subseções, que discutem a síntese e caracterização, e o processamento cerâmico utilizado, tendo como foco principal a comparação dos dois métodos de sinterização, em micro-ondas e convencional. A quarta e última seção se refere à caracterização elétrica, magnética e magnetoelétrica dos materiais obtidos nas condições otimizadas.

4.1 Ferrita de Níquel Fe-Ni

4.1.1 Síntese

O procedimento para a síntese de Fe-Ni pelo método Pechini foi descrito no capítulo 3.2.2 desta dissertação. Nesta seção, serão apresentados os resultados do estudo do efeito do pH e da temperatura nas características finais dos pós obtidos por esse método.

4.1.1.1 Titulação potenciométrica

A curva de titulação potenciométrica (variação de pH em função de volume de NH_4OH) e sua derivada estão apresentadas na figura 4.1. Podem-se identificar 4 regiões principais onde se observam diferentes comportamentos da mudança do pH quando é adicionado o NH_4OH . Na região 1, percebe-se que há uma baixa mudança do pH, que pode indicar um consumo de OH para neutralização do ácido. Na região 2, pode-se observar que há um maior aumento do pH por quantidade de NH_4OH ; isso pode indicar o começo da formação de citratos metálicos pela reação entre o ácido cítrico com os cátions metálicos presentes na solução (Fe^{+3} e Ni^{+2}). Na região 3, espera-se que se deem as reações de esterificação do etilenglicol com o citrato metálico. O pH 8,5 corresponde à saturação do sistema com a base. Na curva, estão presentes 2 pH de equivalência, o primeiro em pH 1,8 na região 2. A partir

desse ponto, se poderia dizer que os citratos metálicos formados são estáveis; o outro pH de equivalência é 6,34 na região 2. Acima deste pH, espera-se que os compostos formados pelas reações de esterificação sejam estáveis nestas condições.

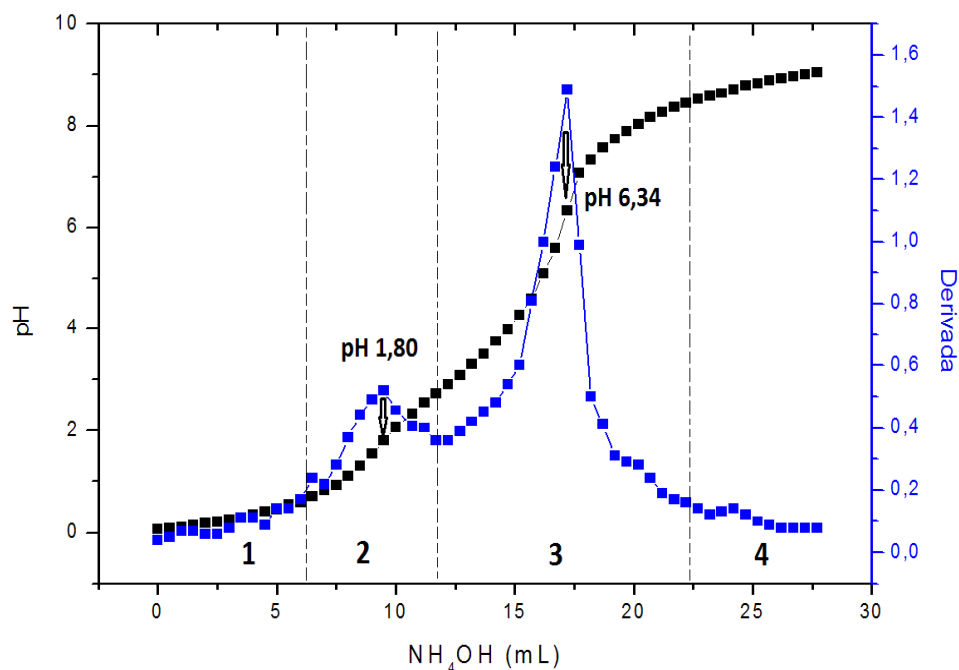


Figura 4.1 Curva de titulação potenciométrica, e a derivada correspondente ao sistema Fe-Ni.

Para a síntese de Fe-Ni, foram escolhidos 3 pH; o primeiro corresponde ao Pechini feito sem adição de NH_4OH , onde o pH é próximo a 0 e daqui para o frente vai ser referido como pH 0. Os outros dois valores de pH escolhidos estão acima do último pH de equivalência, pH 7,0 e pH 9,0.

4.1.1.2 Análise termogravimétrica

Com o objetivo de determinar a temperatura em que ocorrem as principais reações no sistema Fe-Ni, realizou-se a análise termogravimétrica dos pós obtidos após a etapa de précalcinação durante 12 horas, a 250°C nos pH estabelecidos (0,0 e 9,0). A figura 4.2 apresenta os termogramas de TG correspondentes aos pós de Fe-Ni nos dois pH estabelecidos.

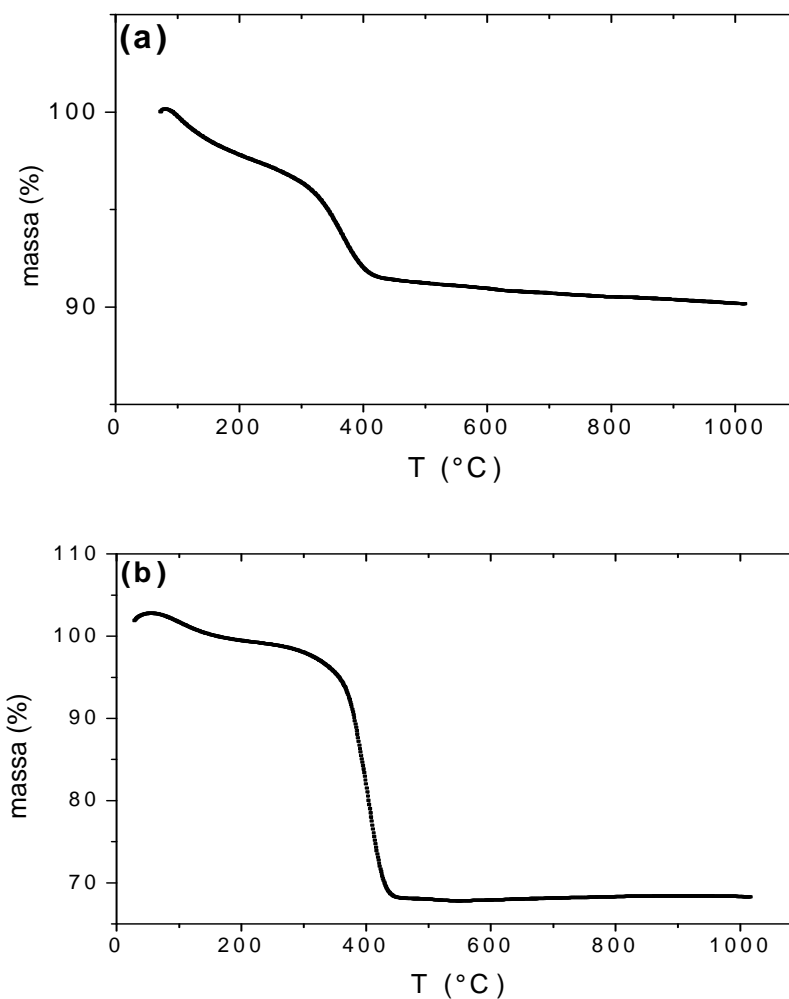


Figura 4.2 Gráfico termogravimétrico para Fe-Ni com: a) pH 0,0 e b) pH 9,0.

No gráfico que corresponde à amostra sintetizada com pH 0,0, pode-se observar a existência de três regiões principais: a primeira corresponde a temperaturas entre 100 e 300 °C com redução de aproximadamente 3,5 % de massa; a segunda, entre 300 e 410 °C, com perda de massa maior em torno de 5,5 %; e a terceira, a partir dos 410 °C, com mínima redução. No gráfico 4.2 b da amostra sintetizada com pH 9,0, foram observadas também três regiões principais: a primeira entre 100 e 320 °C com uma redução de massa de 3 %; a segunda região, entre 320 e 450 °C, onde a redução de massa foi aproximadamente de 29 %; e a terceira, a partir de 450 °C, onde não houve redução de massa; portanto, a redução total de massa foi em torno de 32 %. Em ambos os casos, observa-se, na figura 4.2, que as duas amostras

apresentam uma perda de massa entre 100 e 300 °C, que corresponde à eliminação de água presente no sólido, bem como uma perda de massa significativa entre 300 e 450°C. No caso das amostras com pH 0,0 e 9,0, essa perda se deu devido à eliminação da fase orgânica observada a partir do pico endotérmico da derivada. O primeiro deve estar associado com a eliminação do éster formado entre o ácido cítrico e o etilenglicol; e o segundo, relacionado com a formação do Fe-Ni, conforme já observado também por A. N. Simões *et al.* na síntese de Ferritas Ni-Zn [28]. Após 450°C, ocorre a nucleação de cristais de Fe-Ni.

Pode-se observar, na figura 4.2(b) que a perda é maior na amostra de pH 9,0, e que ela está diretamente relacionada com a quantidade de hidróxido de amônio adicionado à solução, já que a reação de poliesterificação acaba sendo favorecida, o que beneficia a formação de uma malha polimérica de maior tamanho, e resulta na obtenção de menor tamanho de partículas. Na análise por TG da amostra sintetizada com pH 9,0, percebem-se certas perdas de massa até 450 C que deve corresponder à cristalização da fase Fe-Ni. Tendo em conta os resultados de TG da figura 4.2, as amostras sintetizadas nos diferentes pH's (0,0 e 9,0) foram calcinadas a 350°C, com taxa de aquecimento de 3°C/min durante 1h para garantir a eliminação total da fase orgânica, e depois foi avaliada a temperatura final tendo em conta a cristalização das fases num intervalo entre 450 a 600°C, sob taxa de aquecimento de 5°C/min, por 1 hora. Esse mesmo tratamento térmico foi também utilizado na calcinação de amostras sintetizadas com pH 7,0.

4.1.1.3 Difração de raios X

As figuras 4.3 e 4.4 apresentam os resultados de DRX das amostras sintetizadas a partir de diferentes pHs (0,0; 7,0 e 9,0) e calcinadas a 500 e 600°C, por 1 hora. Pode-se observar, a partir desses resultados, que nos três casos (diferentes pHs) a cristalização da fase Fe-Ni ocorreu para os pH 7,0 e 9,0 e, na amostra com pH 0,0 além da fase NiFe_2O_4 a fase hematita foi observada, segundo as bases de dados JCPDS (86-2267) e JCPDS (72-469), respectivamente. Esses resultados indicaram que o método de síntese por

Pechini permitiu a síntese de pós com a formação da fase de Fe-Ni sem a presença de fases secundárias, utilizando-se o pH 7,0 e 9,0. Na figura 4.4, o mesmo resultado foi observado, porém com os picos mais intensos e mais finos. Demonstrando que a formação da fase de Fe-Ni foi favorecida em pHs maiores, no caso 7,0 e 9,0. O incremento da temperatura de calcinação de 500 para 600°C não favoreceu a formação de uma única fase a pH 0,0.

A partir dos difratogramas de raios X das figuras 4.3 e 4.4, foram calculados os valores aproximados de tamanho de cristalito pelo método de Scherrer de cada uma das amostras sintetizadas, conforme descrito no item 3.2.5.2, para os três pHs e nas duas temperaturas de calcinação utilizadas. Os valores estão apresentados na tabela 4.1. Pode-se observar que, com o aumento do pH na síntese, houve uma diminuição no tamanho de cristalito, efeito observado nas duas temperaturas de calcinação de 500 e 600 C, e que, com o aumento da temperatura de calcinação, houve o aumento do tamanho do cristalito.

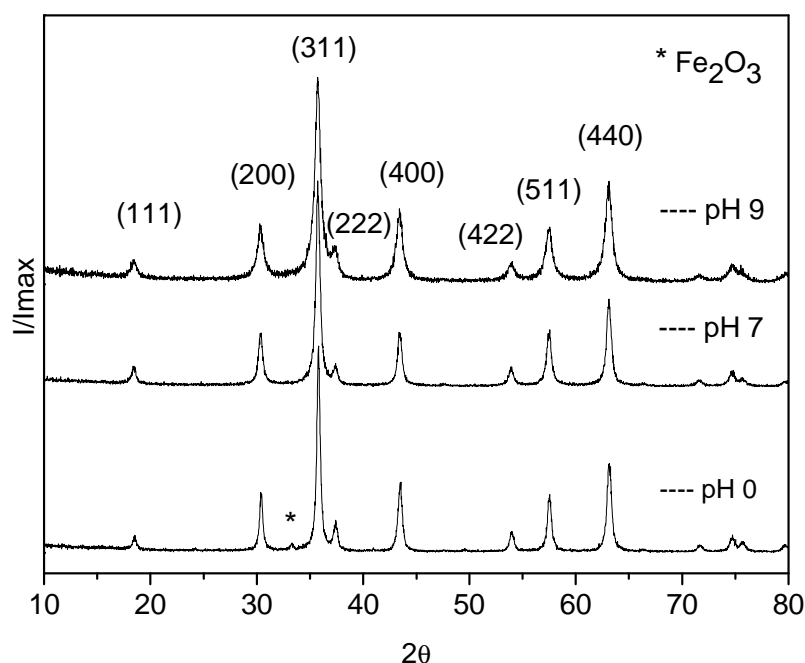


Figura 4.3 Difratograma de raios X de pó de Fe-Ni sintetizado a pH 0,0; 7,0 e 9,0 e calcinados a 500 °C por 1 h.

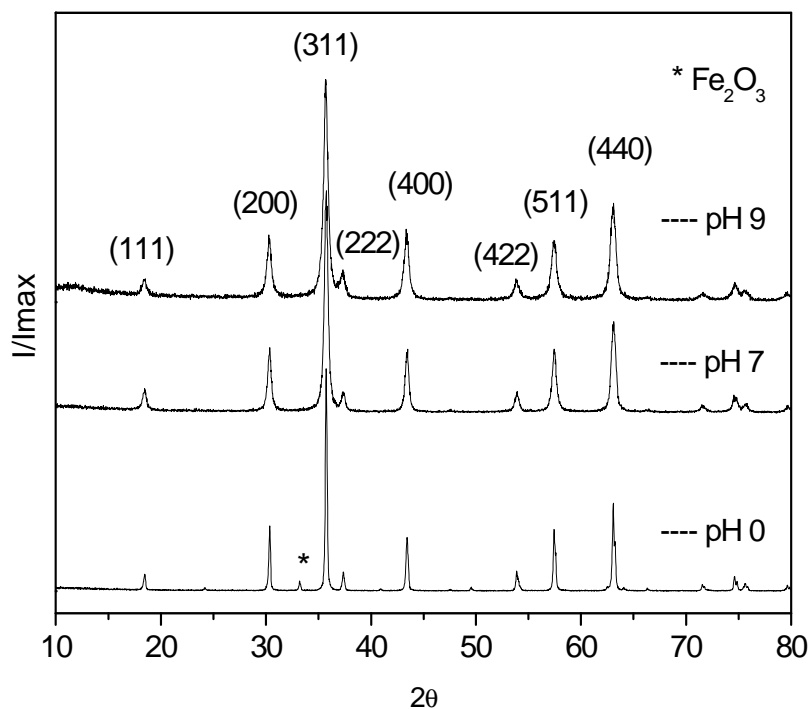


Figura 4.4 Difratoograma de raios X de pó de Fe-Ni sintetizado a pH 0,0; 7,0 e 9,0 e calcinados a 600 °C por 1 h.

Tabela 4.1 Tamanho de cristalito calculado pelo método de Scherrer (TCS) dos pós de Fe-Ni sintetizados a pH 0,0; 7,0 e 9,0 e calcinados a 500 e 600 °C.

Nomenclatura	pH	TCS (nm)
500 °C		
F50	0,0	44
F57	7,0	36
F59	9,0	27
600 °C		
F60	0,0	77
F67	7,0	40
F69	9,0	31

4.1.1.4 Área superficial

A área superficial (AS) foi determinada nas amostras sintetizadas com os três pHs 0,0; 7,0; e 9,0 e nas duas temperaturas de calcinação 500 e 600 °C, acima discutidas. A partir dos valores de área superficial, foi calculado o diâmetro médio da partícula (D_{BET}) para cada amostra. Os valores da área superficial e diâmetro médio da partícula estão apresentados na tabela 4.2. Os resultados mostram a diminuição do diâmetro médio das partículas com o aumento do pH utilizado na síntese nas duas temperaturas de calcinação e que, com o aumento da temperatura de calcinação, houve um aumento do tamanho médio das partículas. Esses resultados corroboram os resultados determinados pelo método de Scherrer.

Tabela 4.2 Área superficial (AS) e diâmetro médio de partícula (D_{BET}) da Fe-Ni sintetizada a pHs 0,0; 7,0 e 9,0 e calcinados a 500 e 600 °C.

Nomenclatura	pH	AS (m ² /g)	D_{BET} (nm)
500 °C			
F50	0,0	22	50
F57	7,0	26	42
F59	9,0	28	40
600 °C			
F60	0,0	11	99
F67	7,0	12	94
F69	9,0	19	59

4.1.1.5 Microscopia eletrônica de varredura e análise química

As figuras 4.5 a 4.10 apresentam os resultados de microscopia eletrônica de varredura dos pós de Fe-Ni obtidos com: pH 0,0 (a), pH 7,0 (b) e pH 9,0 (c), e calcinados a 500 e 600°C.

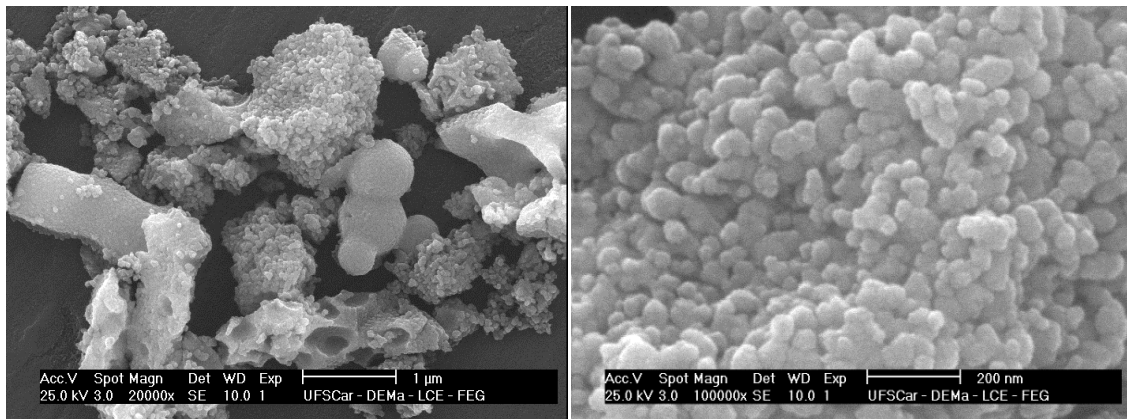


Figura 4.5 Micrografias por MEV de pó de NiFe_2O_4 sintetizado por Pechini com pH 0,0 e calcinados a 500 °C por 1 hora.

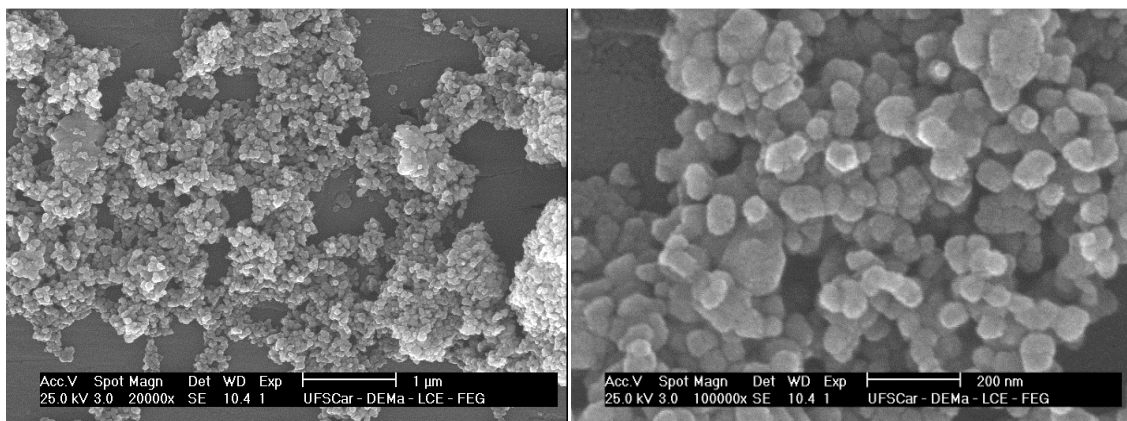


Figura 4.6 Micrografias por MEV de pó de NiFe_2O_4 sintetizado por Pechini com pH 0,0 e calcinados a 600 °C por 1 hora.

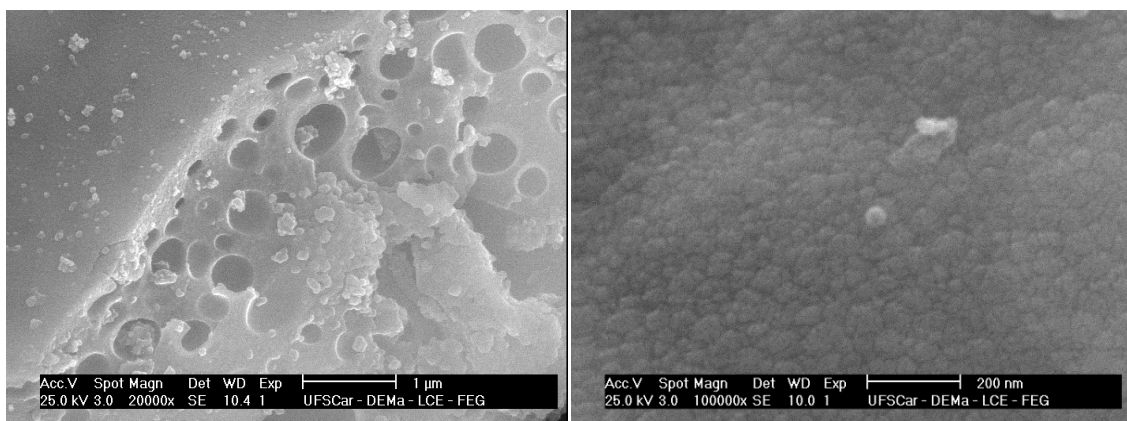


Figura 4.7 Micrografias por MEV de pó de NiFe_2O_4 sintetizado por Pechini com pH 7,0 e calcinados a 500 °C por 1 hora.

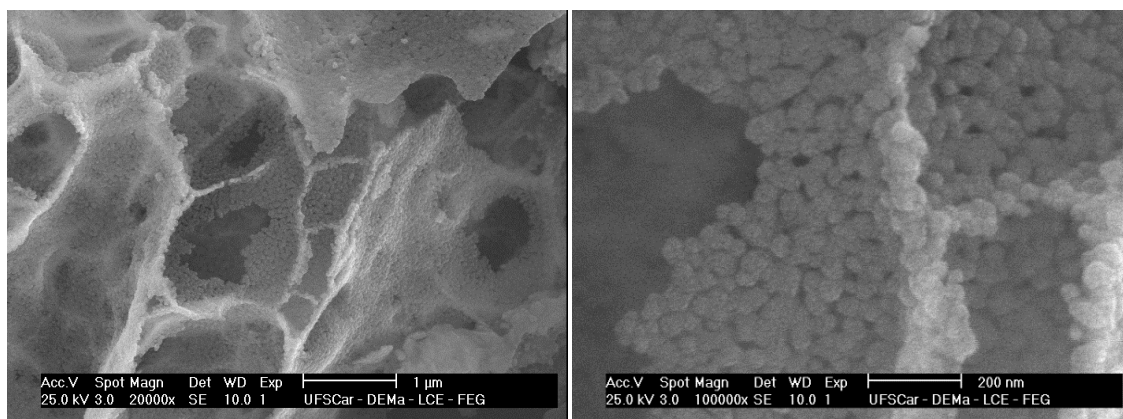


Figura 4.8 Micrografias por MEV de pó de NiFe_2O_4 sintetizado por Pechini com pH 7,0 e calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora.

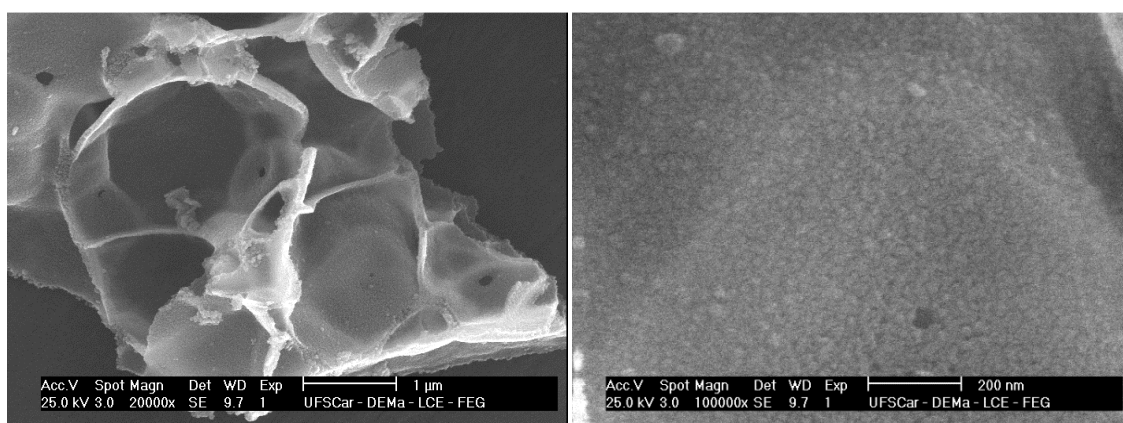


Figura 4.9 Micrografias por MEV de pó de NiFe_2O_4 sintetizado por Pechini com pH 9,0 e calcinados a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora.

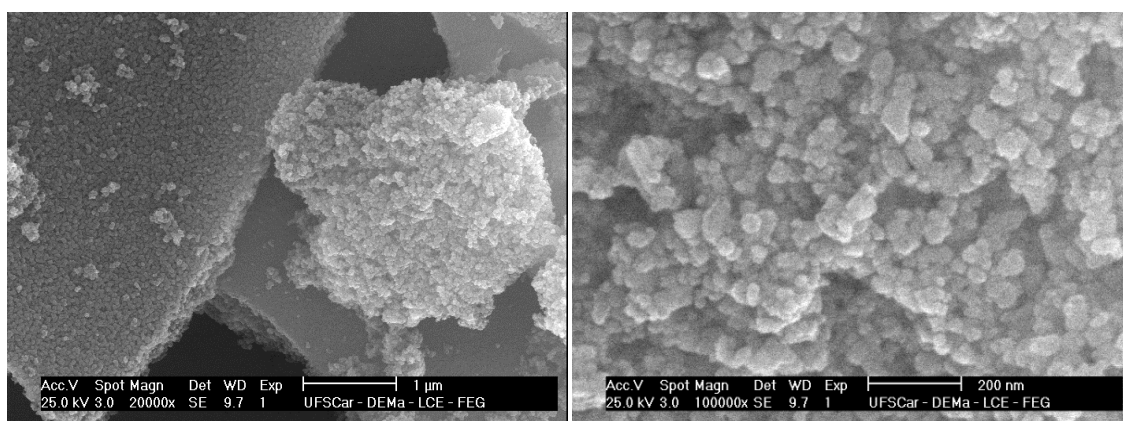


Figura 4.10 Micrografias por MEV de pó de NiFe_2O_4 sintetizado por Pechini com pH 9,0 e calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora.

As micrografias das figuras 4.5 a 4.10 apresentam duas micrografias em diferentes aumentos para cada condição. Pode se notar a formação de

aglomerados moles característicos dos pós obtidos pelo método de síntese por Pechini. Os resultados evidenciaram a obtenção de pós nanométricos em todas as condições de síntese. Comparando-se as figuras 4.5, 4.7 e 4.9, pode se observar a diminuição do tamanho de partícula com o aumento de pH quando se calcina a 500 °C, e comparando as figuras 4.6, 4.8, 4.10, é observado o mesmo comportamento na temperatura de calcinação de 600 °C. Confrontando-se as figuras correspondentes ao mesmo pH de síntese, como 4.5 e 4.6, 4.7 e 4.8 e 4.9. e 4.10, com diferentes temperaturas de calcinação também pode se observar o aumento de tamanho de partícula com o incremento da temperatura de calcinação. Outro fato observado é que, quanto menor tamanho de partícula, maior tendência de aglomeração; por isso, os pós correspondentes a pH 0,0 apresentam menor aglomeração que os outros dois pHs.

Simultaneamente à análise de MEV, foram realizadas as análises químicas por EDS. A tabela 4.3 apresenta os resultados dos pós calcinados a 500 e 600 °C nos pós sintetizados com pHs 0,0; 7,0; e 9,0. Esses resultados mostram que, em todas as amostras sintetizadas com os diferentes parâmetros, uma proporção aproximada de 2 a 1 em quantidade de Fe e Ni foi identificada, o que confirma a quantidade de átomos de Fe e Ni presentes na fórmula química NiFe_2O_4 . Com isso, confirmam-se os resultados de DRX, onde a fase presente em todas as amostras sintetizadas pelo método Pechini corresponde à fase desejada.

Tabela 4.3 EDS de Fe-Ni sintetizado a pH 0, 7 e 9 e calcinados a 500 e 600 °C.

Nomenclatura	pH	Elemento	Atômico %
500 °C			
F50	0	O	47,2
		Fe	34,9
		Ni	17,9
F57	7	O	31,1
		Fe	46,3
		Ni	22,6

F59	9	O	20.9
		Fe	53.3
		Ni	25.8
600 °C			
F60	0	O	52.2
		Fe	31.5
		Ni	16.3
F67	7	O	39.5
		Fe	40.5
		Ni	20.0
F69	9	O	36.7
		Fe	43.5
		Ni	19.8

4.1.2 Sinterização

4.1.2.1 Sinterização em forno de micro-ondas

A sinterização híbrida por micro-ondas foi empregada nesta dissertação. Foram utilizados susceptores desenvolvidos no laboratório de Desenvolvimento e Processamento de Materiais em Micro-ondas, coordenado pela orientadora desta dissertação e patenteados. Como abordado na revisão bibliográfica, item 2.3.1, a maioria dos materiais cerâmicos tem propriedades de permissividade elétrica baixas, tornando-os transparentes às micro-ondas a temperaturas baixas. Assim, a função do susceptor é permitir o aquecimento inicial do material cerâmico, por mecanismos de radiação e convecção, até certa temperatura crítica, quando o material cerâmico, tornando-se nesse instante absorvedor de micro-ondas, aquece-se rapidamente. Para dar início à sinterização dos pós de ferrita de níquel sintetizados pelo método Pechini com pH 0,0, foi feita a escolha da temperatura e tempo de patamar a partir de resultados obtidos por Zabotto [56] em pós obtidos pela mistura de óxidos sinterizados a 1200 °C, por 60 minutos, com taxa de aquecimento de 5 °C/min. Além disso, outras temperaturas foram estudadas, desde 1050 °C até 1250 °C,

com tempo de patamar de 15 minutos e uma taxa de aquecimento de 100 °C/min. Isso decorrente de se tratar de um pó com granulometria na escala nanométrica e queima diferenciada. O pó inicialmente utilizado foi o F50, preparado pelo método M1, conforme descrito na seção 3.3.1. A figura 4.11 mostra a variação da densidade da Fe-Ni sinterizada desde 1050 °C até 1250 °C, com tempo de patamar de 15 minutos e uma taxa de aquecimento de 100 °C/min. Nesta figura observa-se um incremento linear da densidade relativa em função temperatura de sinterização. Nessas condições, o maior valor de densidade relativa de $83,1 \pm 0,3$ % foi obtido nas condições de sinterização estudadas de 1250 °C/15min. Observa-se que os valores obtidos foram inferiores a 90% em relação à densidade teórica.

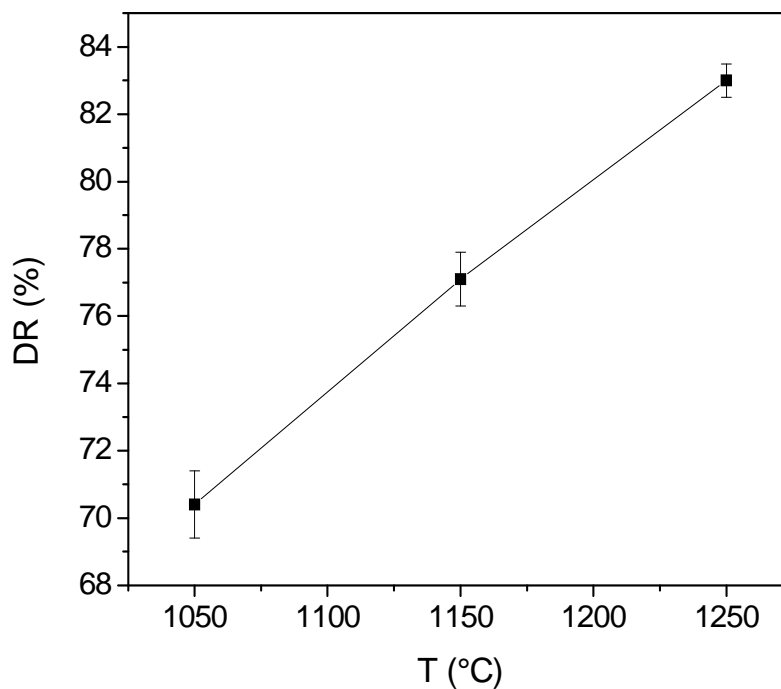


Figura 4.11 Densidade relativa em função da temperatura de sinterização das amostras preparadas com pó F50 e método M1.

A figura 4.12 apresenta os resultados de microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas a 1050 °C, 1150 °C e 1250 °C, com patamar de 60 minutos e taxa de aquecimento de 100 °C/min. A sinterização foi realizada em atmosfera comum.

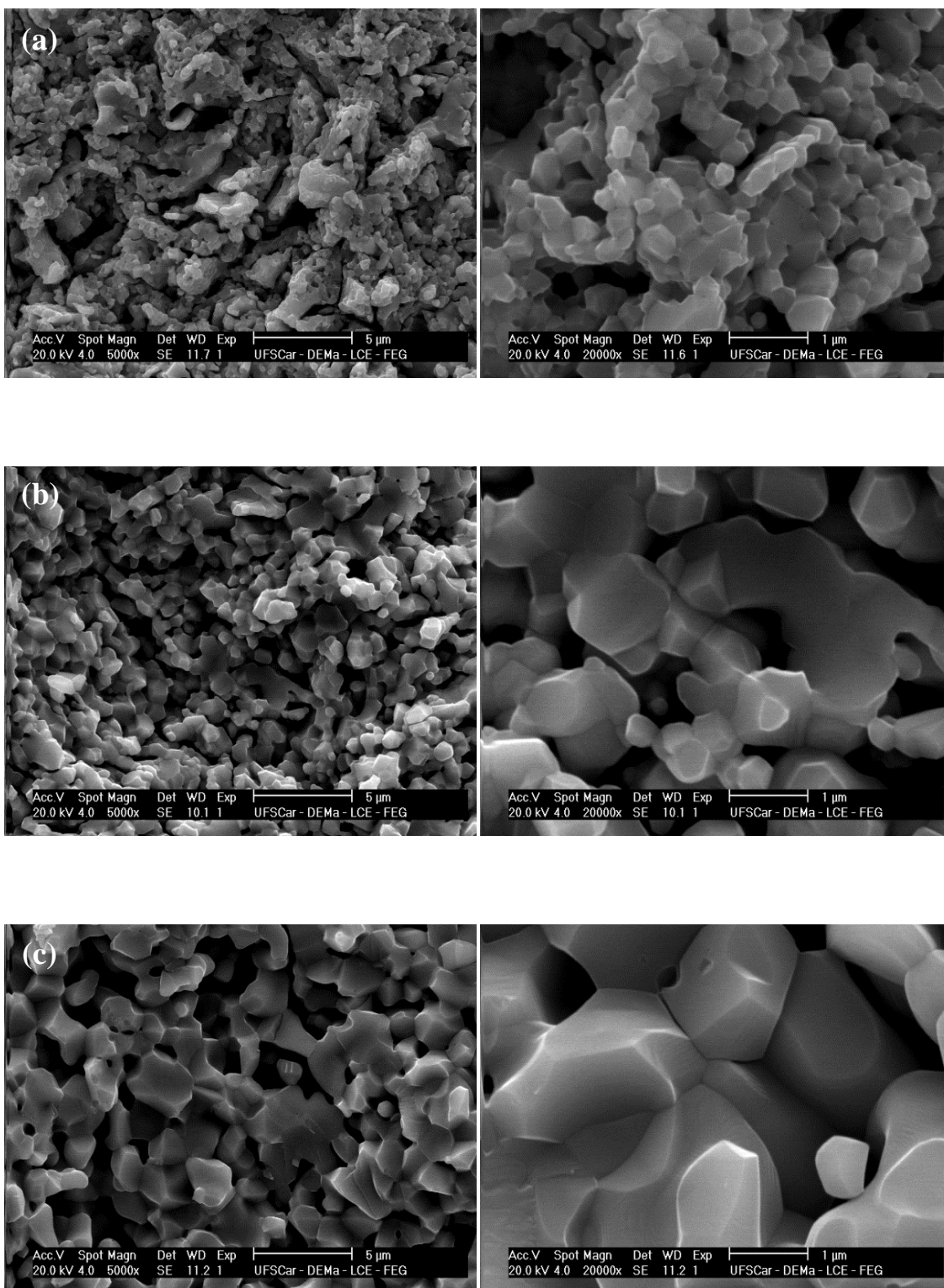


Figura 4.12 Micrografias de fratura por MEV das amostras de Fe-Ni obtidas com pó F50, preparadas pelo método M1 e sinterizadas a: a) 1050 °C, b) 1150 °C e c) 1250 °C.

Observa-se, nos três casos de sinterização, a elevada porosidade e principalmente o elevado crescimento dos grãos, característicos deste sistema, o qual corrobora os resultados de densidade relativa anteriormente discutida. A partir dessas micrografias, foram calculados os valores de tamanho médio de grão, os quais estão apresentados na tabela 4.4. Esses resultados mostram que na temperatura de sinterização de 1050 °C a microestrutura ainda apresenta um tamanho médio de grão na faixa nanométrica, mas, com o aumento da temperatura e mesmo em aquecimento ultrarrápido, houve o crescimento dos grãos da Fe-Ni. Assim, em temperaturas de sinterização superiores a 1150 °C, os grãos são superiores a 1 µm, porém bem inferiores aos reportados na literatura por Costa *et al.* [57] onde são obtidas amostras de Fe-Ni com tamanho de grão de 4,45 µm sintetizado pelo método combustão e sinterizado em forno convencional.

Tabela 4.4 Tamanho médio de grãos das amostras de Fe-Ni obtidas como pó F50, e preparadas pelo método M1.

Amostra	T (°C)	TMG (µm)	Mínimo (µm)	Máximo (µm)
F50M1	1050	0,4 ± 0,1	0,2	0,6
F50M1	1150	1,0 ± 0,3	0,6	1,8
F50M1	1250	1,8 ± 0,4	1,0	2,8

Para melhorar a densificação do material, o mesmo pó F50 foi preparado pelo método M2, descrito no capítulo 3 (seção 3.3.1); neste caso, as amostras foram sinterizadas entre 1150 e 1250 °C. A figura 4.13 apresenta os resultados da densidade relativa das amostras sinterizadas entre 1150 e 1250 °C e taxa de aquecimento de 100 °C/min. Observa-se que houve um aumento nos valores da densidade com a temperatura, comparado com o mesmo pó preparado pelo método M1; neste caso, a 1250 °C a densidade relativa foi de $88,7 \pm 0,3$ %.

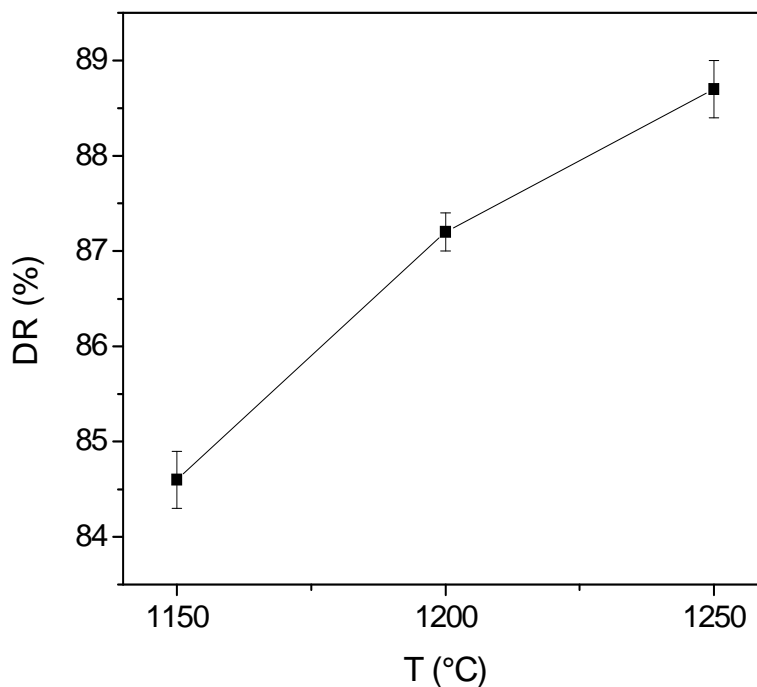
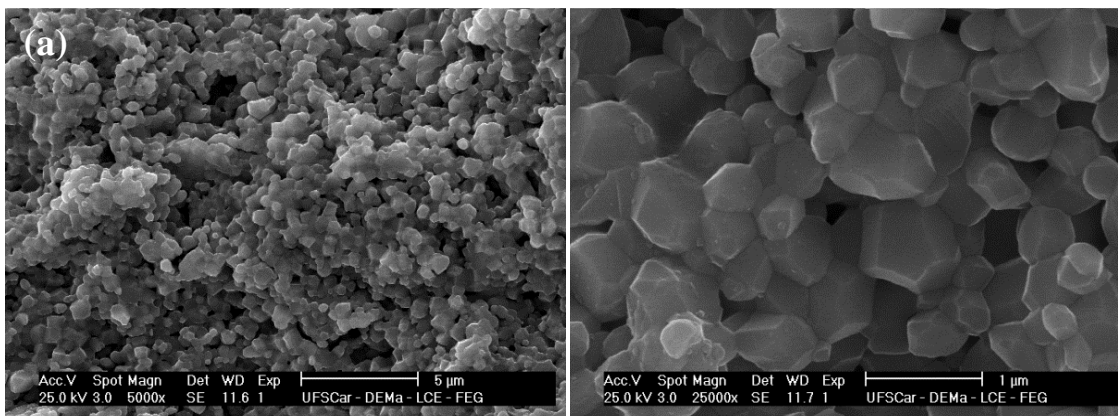


Figura 4.13 Densidade relativa em função da temperatura de sinterização das amostras preparadas com pó F50 e método M2.

A figura 4.14 apresenta os resultados por microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas desde 1150 a 1250 °C, com taxa de aquecimento de 100 °C/min. Observa-se, em todos os casos um aumento da densidade e o crescimento dos grãos, conforme observado nas amostras preparadas pelo método M1, porém mais densas e com valores de tamanho médio de grãos inferiores. A tabela 4.5 apresenta os resultados dos valores do tamanho médio de grão das Fe-Ni preparadas pelo método M2.



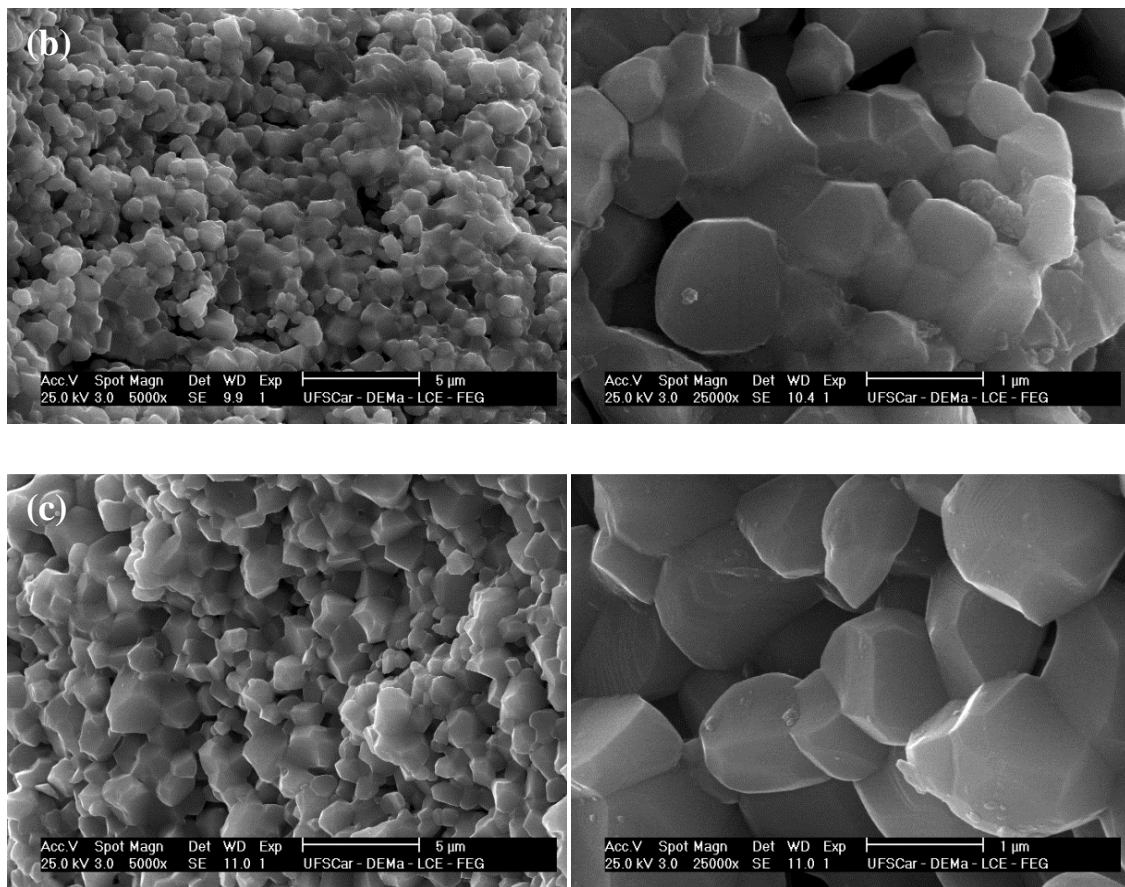


Figura 4.14 Micrografias de fratura por MEV das amostras de Fe-Ni obtidas com pó F50, preparadas com o método M2 e temperaturas de sinterização de a)1150 °C, b) 1200 °C e c) 1250 °C.

Tabela 4.5 Tamanho médio de grão das amostras de Fe-Ni obtidas com pó F50, preparadas com o método M2.

Amostra	T (°C)	TMG (µm)	Mínimo (µm)	Máximo (µm)
F50M2	1150	0,6 ± 0,1	0,3	0,9
F50M2	1200	1,0 ± 0,3	0,6	1,6
F50M2	1250	1,4 ± 0,4	0,8	2,6

Assim, com o uso do método M2 foi possível aumentar a densificação das amostras e obter microestruturas com menor tamanho médio de grãos. Isso foi observado claramente comparando-se os resultados das amostras sinterizadas a 1150 °C com os dois métodos de preparação de pós (M1 e M2), amostras F50M1 e F50M2, com tamanho médio de grãos de 1,0 a 0,6 µm,

respectivamente. É possível que o mecanismo de densificação tenha sido mais expressivo do que mecanismo de crescimento de grão, nas condições de sinterização estudadas, pois provavelmente o método M2 tenha favorecido um maior contato entre as partículas durante a sua preparação. A densidade a verde em ambos os casos, M1 e M2, foi de 46,6 e 48,4 %, respectivamente.

Na tentativa de se obter nanoestruturas cerâmicas de Fe-Ni após sinterização por micro-ondas e convencional, as amostras de Fe-Ni sintetizadas com o pH 9,0 e calcinadas a 500 °C (F59) foram avaliadas. Neste estudo foi utilizado o método M1 e as mesmas temperaturas de sinterização variando de 1150 a 1250°C, com taxas de aquecimento de 100 °C/min.

A figura 4.15 apresenta os resultados da densidade em função da temperatura de sinterização, com patamar de 100 °C/min e taxa de aquecimento de 100 °C/min. Nesta figura observa-se que valores de $86,6 \pm 0,4$ % foram obtidos na temperatura de sinterização de 1250 °C, maior quando comparada com o pó F50M1, mas inferior com o pó F50M2.

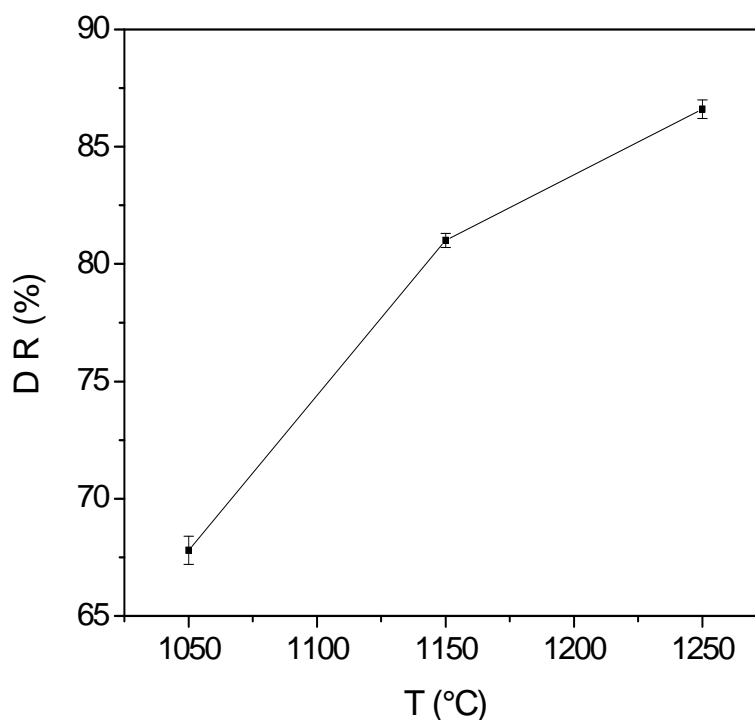


Figura 4.15 Densidade relativa em função da temperatura de sinterização das amostras F59 e preparadas com o método M1.

A figura 4.16 apresenta os resultados de microscopia eletrônica de varredura das amostras obtidas com o pó F59 e preparadas com o método M1 nas temperaturas de sinterização de 1150 e 1250 °C; na tabela 4.6, estão apresentados os valores respectivos do tamanho médio de grãos calculados a partir dessas imagens.

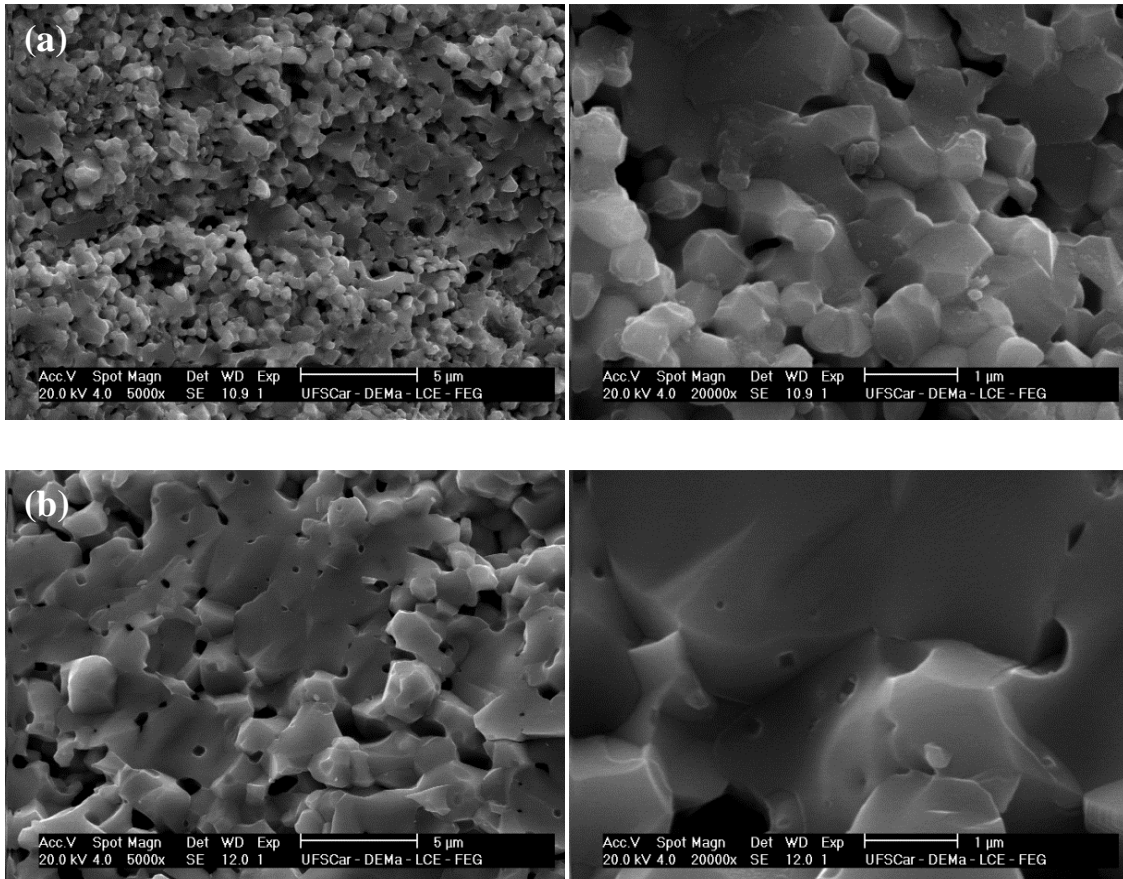


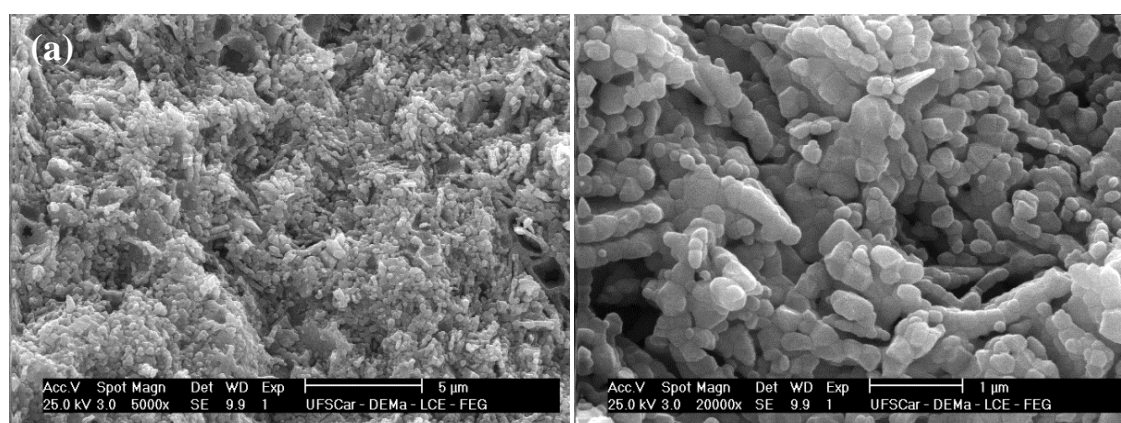
Figura 4.16 Micrografia de fratura por MEV das amostras de Fe-Ni obtidas com pó F59, preparadas com o método M1 e sinterizadas a: a) 1150 °C e b) 1250 °C.

Observa-se um aumento do tamanho médio de grão com o aumento da temperatura de 100 °C. As amostras apresentam uma distribuição uniforme dos grãos, porém com porosidade inter e intragranular. Os valores são semelhantes ao pó F50M1 sinterizado a 1150 °C e maiores do que os obtidos com os pós F50M1 e F50M2 sinterizados a 1250 °C.

Tabela 4.6 Tamanho médio de grão das amostras de Fe-Ni obtidas com pó F59, preparadas com o método M1.

Amostra	T (°C)	TMG (μm)	Mínimo (μm)	Máximo (μm)
F59M1	1150	$0,6 \pm 0,2$	0,4	0,9
F59M1	1250	$2,2 \pm 0,5$	1,4	3,2

Foi verificado anteriormente que o método M2 favoreceu a densificação dos pós F50M2. Assim, amostras de Fe-Ni (F59) foram preparadas pelo método M2, designadas como F59M2. Neste caso, as temperaturas de sinterização utilizadas foram de 1050 e 1150 °C, isto pelo fato de essas amostras apresentarem tamanho médio de partículas menores, tornando-as mais reativas durante a sinterização. A figura 4.17 e tabela 4.7 apresentam resultados da microscopia eletrônica de varredura e do tamanho médio dos grãos do pó de ferrita F59M2. Observa-se, na figura 4.17, um aspecto uniforme do tamanho médio dos grãos e que são relativamente inferiores aos obtidos com os pós F50M2. Neste caso, valores de densidade relativa de $63,7 \pm 1,1$ e $70,9 \pm 0,6$ % nas temperaturas de sinterização a 1050 e 1150 °C foram obtidos. Esses valores são bem inferiores aos obtidos anteriormente, sendo inferiores inclusive aos resultados das amostras F50M2.



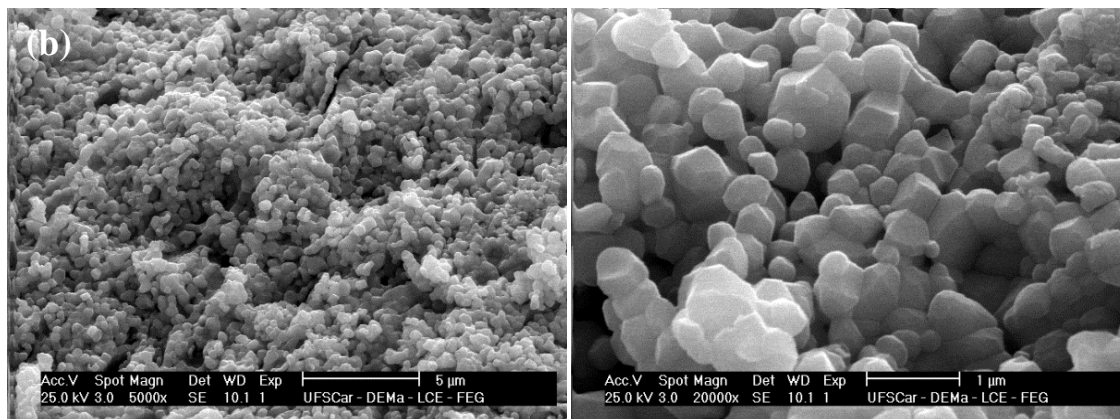


Figura 4.17 Micrografia de fratura por MEV das amostras de Fe-Ni obtidas com o pó F59, preparadas com o método M2 e sinterizadas a: a) 1050 °C e b) 1150 °C.

Tabela 4.7 Tamanho médio de grãos das amostras de Fe-Ni obtidas com pó F59, preparadas com o método M2.

Nome	T(°C)	TMG (µm)	Mínimo (µm)	Máximo (µm)
F59M2	1050	0,2 ± 0,1	0,1	0,4
F59M2	1150	0,5 ± 0,1	0,3	0,8

Diante dos resultados obtidos, optou-se também por avaliar os pós obtidos com o pH 7,0, e calcinados a 500 C. Nessa etapa, foi utilizada a temperatura de sinterização de 1150 °C, patamar de 15min e mesma taxa de aquecimento em amostras preparadas pelos métodos 1 e 2, denominadas F57M1 e F57M2.

A figura 4.18 e tabela 4.8 apresentam os resultados de microscopia eletrônica de varredura das amostras F57M1 e F57M2 sinterizadas no microondas durante 15 min a 1150 °C. Nessas condições de sinterização, densidades relativas das amostras de $85,9 \pm 0,3$ e $81,4 \pm 0,4$ %, respectivamente, foram obtidas. Nesse caso, o método M1 favoreceu a densificação, conforme observado nas amostras F59M1, diferentemente do observado nas amostras F50M2.

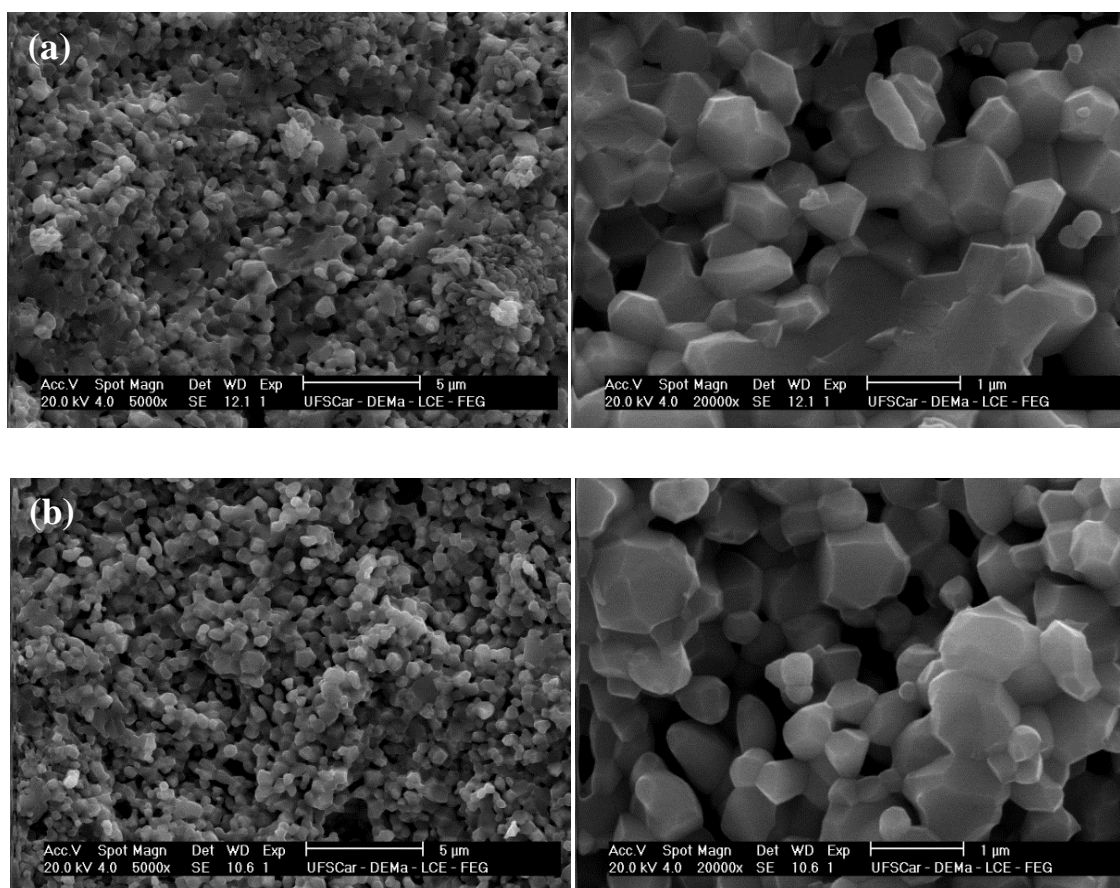


Figura 4.18 Micrografia da fratura por MEV das amostras de Fe-Ni sinterizadas a 1150 °C, dos pós F57 preparados com o método: a) M1 (F57M1) e b) M2 (F57M2).

Na tabela 4.8, observam-se os valores de tamanho médio de grãos nas amostras F57M1 e F57M2. Pode-se observar que esse tamanho obtido com os dois métodos foi similar, em torno de 650 nm.

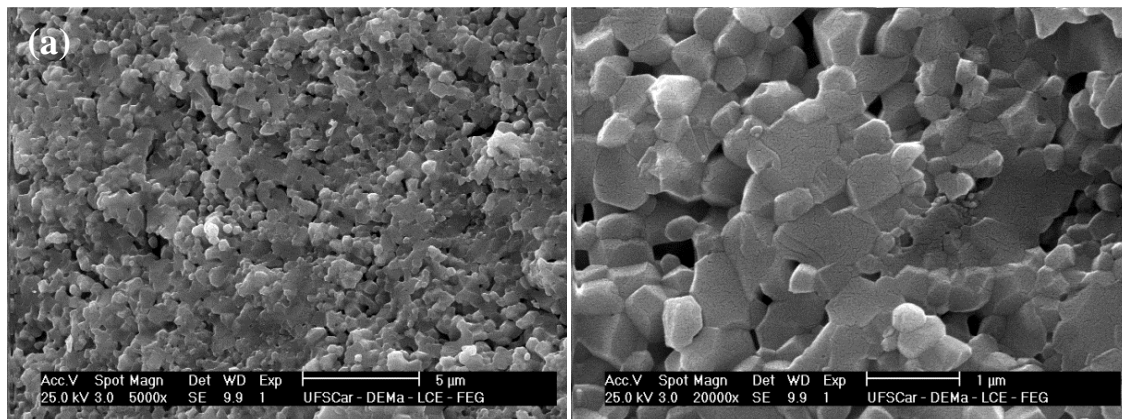
Tabela 4.8 Tamanho médio de grãos das amostras de Fe-Ni F57M1 e F57M2 sinterizadas a 1150 °C/15min.

Amostra	TMG (µm)	Mínimo (µm)	Máximo (µm)
F57M1	0,6 ± 0,2	0,4	1,2
F57M2	0,7 ± 0,2	0,5	1,2

Diante dos resultados obtidos, observou-se que os melhores resultados de densificação foram nas amostras preparadas sem adição de hidróxido de

amônio, pH 0,0, e preparadas, pelo método M2. Assim, decidiu-se continuar o trabalho de pesquisa com esse mesmo pó, porém calcinado a 600 °C, durante 1 h. Nestas condições as amostras foram denominadas de F60M2. As amostras assim preparadas foram sinterizadas no micro-ondas, a 1050 e 1150 °C, com um tempo de patamar de 15 minutos. A escolha dessas temperaturas foi decorrente dos resultados anteriores, em que ficou claro que, em temperaturas acima de 1150 °C ocorre maior crescimento de grão, e um dos desafios desta pesquisa era tentar reter esse crescimento nas amostras sinterizadas. As densidades relativas das amostras F60M2 sinterizadas a 1050 °C e 1150 °C foram de $87,6 \pm 0,6$ e $88,5 \pm 0,7$ %. Esse resultado mostrou que o pó calcinado a 600 °C influenciou no aumento da densificação final das amostras. Os resultados das micrografias dessas amostras e do tamanho médio de grãos estão apresentados na figura 4.19 e tabela 4.9.

Observam-se uma uniformidade nos grãos em ambas as temperaturas de sinterização utilizadas e um crescimento de grãos bem pronunciado com o aumento da temperatura.



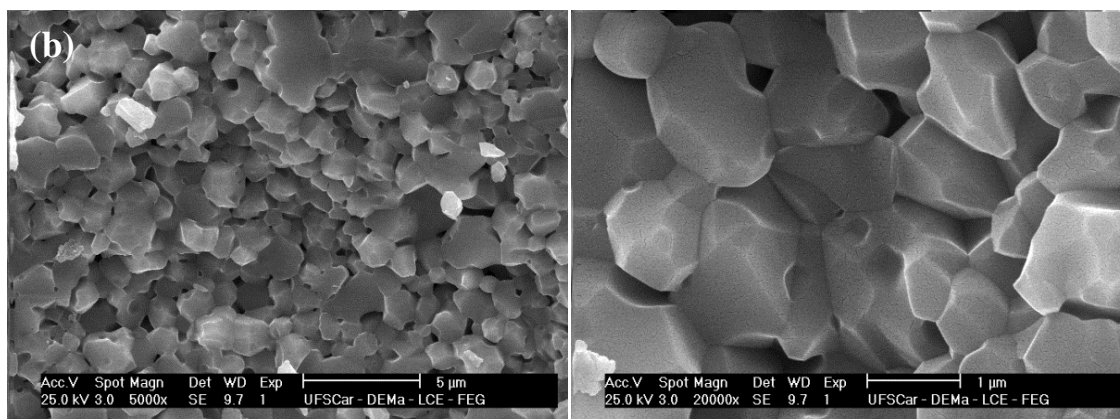


Figura 4.19 Micrografia de fratura por MEV das amostras de Fe-Ni F60M2 sinterizadas a: a) 1050 °C e b) 1150 °C.

Tabela 4.9 Tamanho médio de grãos das amostras de Fe-Ni F60M2, sinterizadas a 1050 e 1150 °C.

Amostra	T (°C)	TMG (µm)	Mínimo (µm)	Máximo (µm)
F60M2	1050	0,7±0,2	0,5	1,2
F60M2	1150	1,7±0,5	1,0	5,5

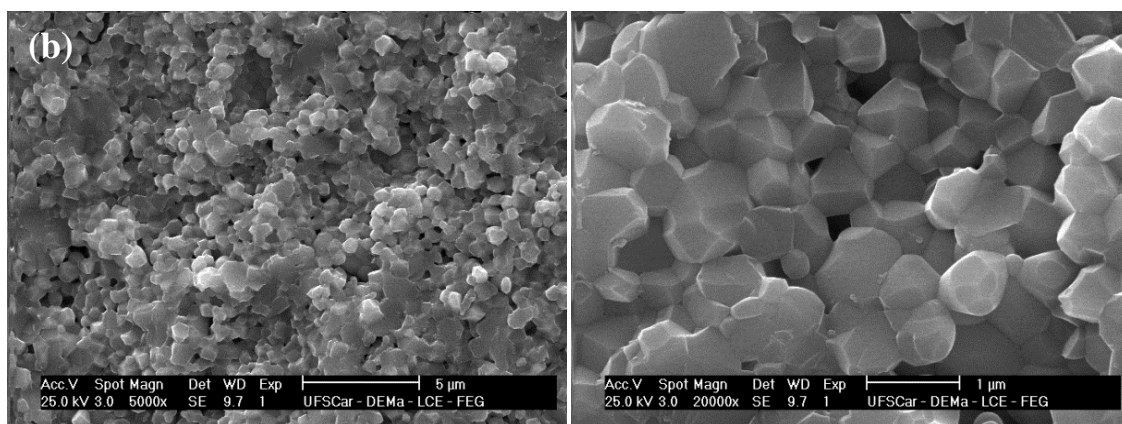
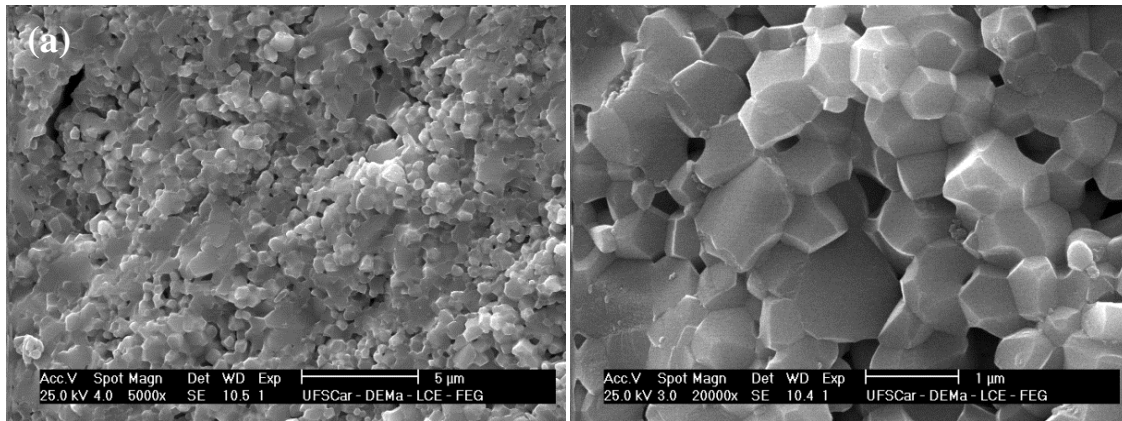
Uma vez que as modificações permitiram obter amostras mais densas, optou-se por avaliar o efeito do tempo de patamar de 30 e 60 minutos, em ambas as temperaturas analisadas, de 1050 e 1150 °C.

A tabela 4.10 e a figura 4.20 apresentam os resultados de densidade relativa, e micrografias dos pós F60M2 sinterizados a 1050 °C durante 30 e 60, e a 1150 C, durante 30 e 60 min.

Comparando-se com os resultados da densidade relativa das amostras sinterizadas durante 15 min, pode-se observar um aumento na densificação de 87,6 a 90,2 %, nas amostras sinterizadas a 1050 °C/30min e de 88,5 para 91,9 % após sinterização a 1150 °C/30min. Além disso, foi observado que o incremento do tempo de patamar de sinterização não teve efeito significativo na densidade final das amostras.

Tabela 4.10 Densidade relativa das amostras de Fe-Ni (F60M2) sinterizadas a 1050 °C por 30 min e 60 min, e 1150 °C por 30 min e 60 min.

Amostra	Tempo de Patamar (min)	DR (%)
F60M2	30	90,2 ± 0,9
F60M2	60	90,7 ± 0,3
F60M2	30	91,9 ± 0,3
F60M2	60	92,0 ± 0,1



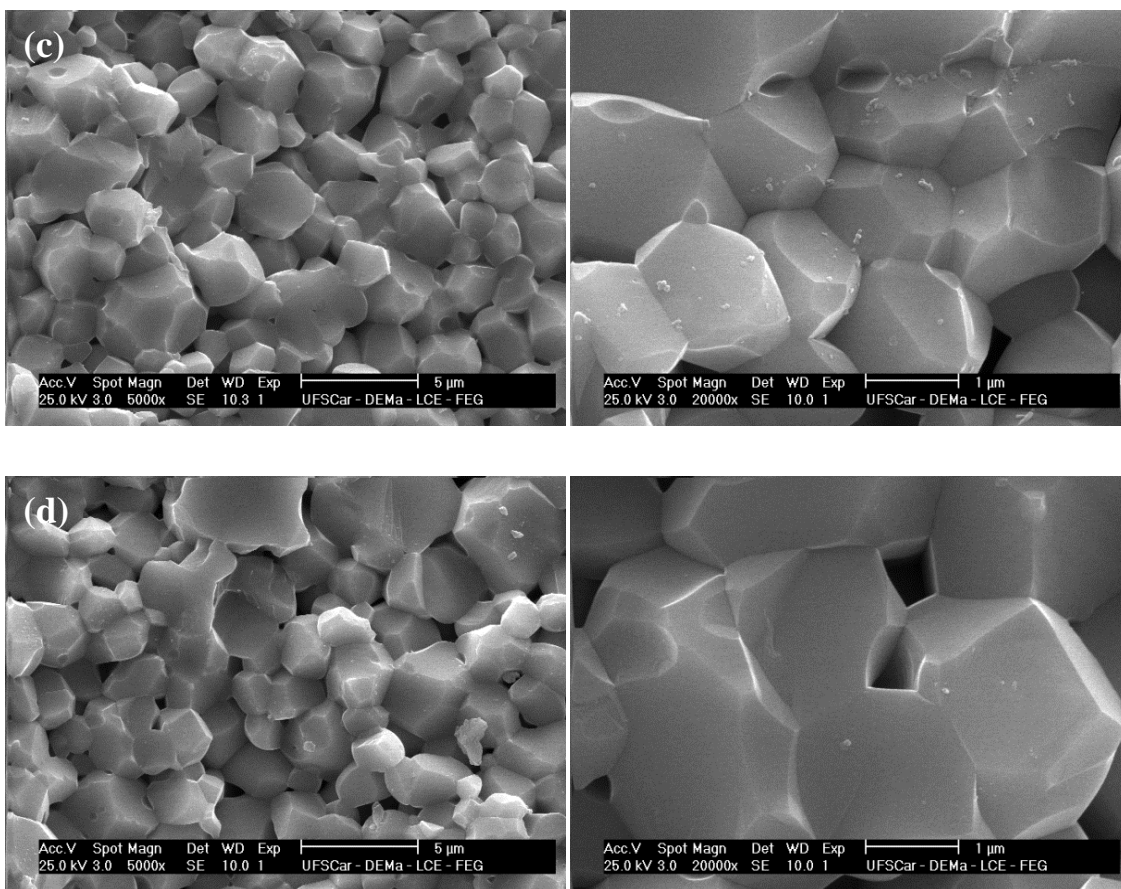
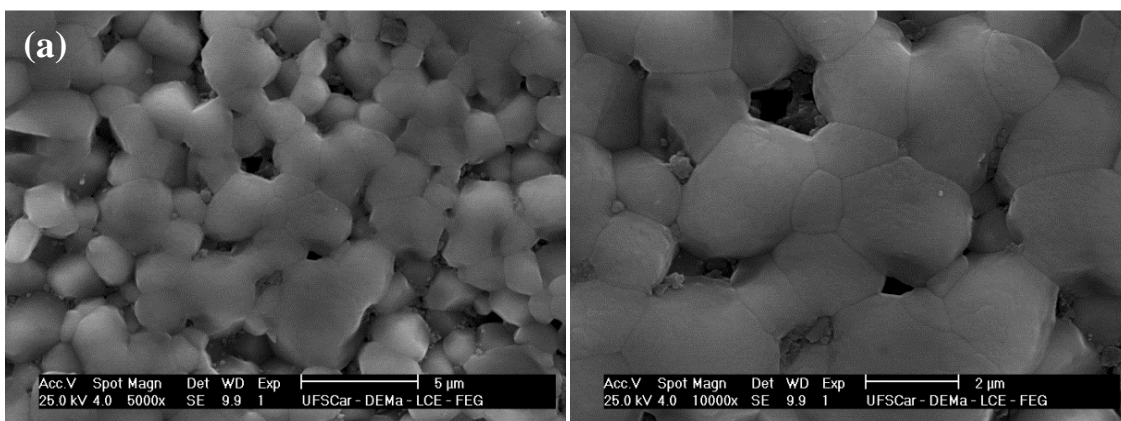


Figura 4.20 Micrografia de fratura das amostras de Fe-Ni (F60M2) sinterizadas a) 1050 °C/30min, b) 1050 °C/60min, c) 1150 °C/30min e d) 1150 °C/60min.

A figura 4.21 apresenta os resultados da superfície das amostras atacadas termicamente. Esta análise foi realizada nas amostras sinterizadas a 1150 °C por 30 e 60 minutos



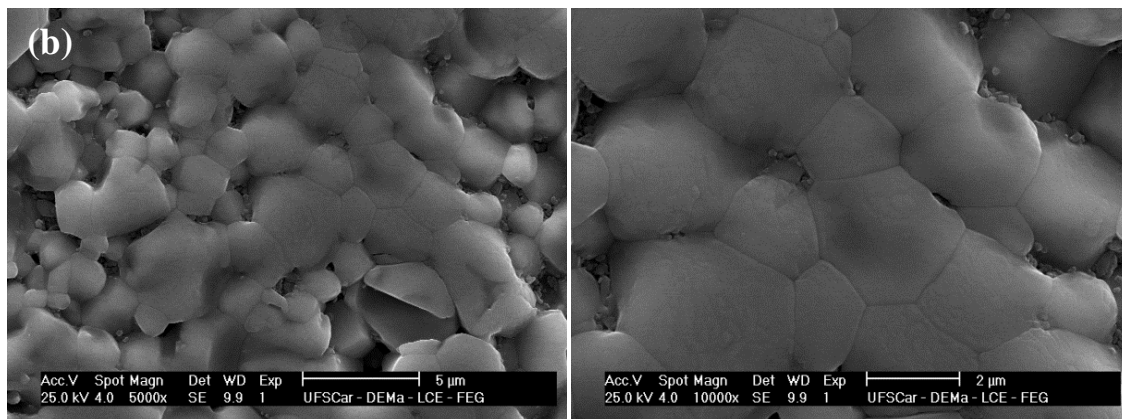


Figura 4.21 Micrografias por MEV das amostras de Fe-Ni (F60M2) polidas e atacadas termicamente e sinterizadas a: a) 1150 °C/30 min e b) 1150 °C/60min.

Observa-se morfologias bem semelhantes em ambas as condições de sinterização (1150 °C/30min e 1150 °C/60min), porém após 60 min de sinterização houve o incremento no crescimento dos grãos, conforme apresentado na tabela 4.11.

Tabela 4.11 Tamanho médio de grãos das amostras de Fe-Ni F60M2, sinterizadas a: a) 1050 °C/30min, b) 1050 °C/60min, c) 1150 °C/30min e d) 1150 °C/60min.

Amostra	TMG (μm)	Mínimo (μm)	Máximo (μm)
F60M2	0,8 ± 0,2	0,5	1,4
F60M2	1,0 ± 0,2	0,6	1,7
F60M2	1,8 ± 0,6	0,6	3,5
F60M2	2,6 ± 0,8	1,5	5,2

Nas amostras F60M2 sinterizadas a 1150 °C/30min e 1150 °C/60min, foram realizadas as análises por DRX e EDS para avaliar a integridade da fase Fe-Ni nas amostras com maior densidade. Os resultados dos difratogramas estão apresentados na figura 4.22, e os resultados de EDS, na tabela 4.12. Pode-se observar que, em ambos os casos apenas a fase NiFe_2O_4 foi observada, e a proporção de 2/1 de Fe/Ni corrobora a estequiometria do sistema avaliado.

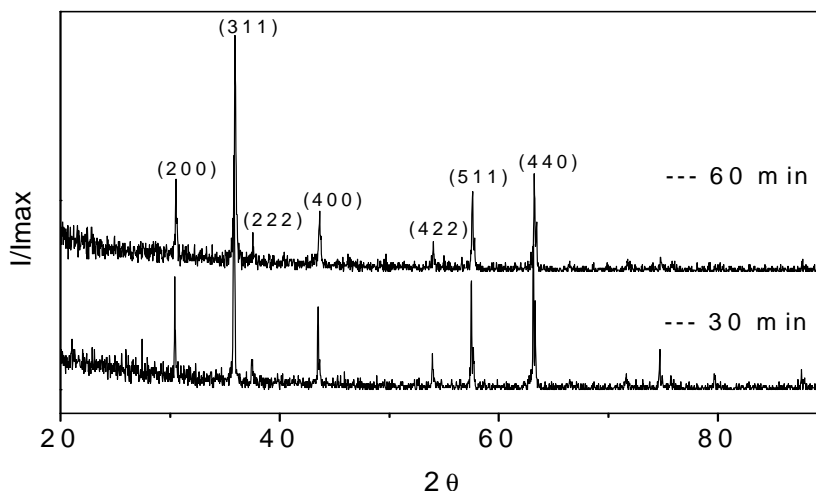


Figura 4.22 Difratoograma de raios X das amostras F60M2 sinterizadas a 1150 °C por 30 e 60 min.

Tabela 4.12 EDS amostras F60M2 sinterizadas a 1150 °C por 30 e 60 min.

Amostra	Tempo (min)	Elemento	Atômico %
F60M2	30	O	29.6
		Fe	47.6
		Ni	22.8
F60M2	60	O	48.9
		Fe	34.2
		Ni	17.0

O pó que permitiu obter melhor densificação em Fe-Ni após sinterizado no forno de micro-ondas foi o sintetizado com pH 0 e calcinado a 600 °C. Quanto ao PZT, o pó que permitiu obter maior densidade foi o sintetizado a pH 9. Nos dois casos, o método de preparação ideal foi o método M2.

4.1.2.2 Sinterização em forno convencional

A sinterização convencional para efeito de comparação foi realizada nas amostras F60M2, recentemente discutidas. Para dar início à sinterização dos pós F60M2 sintetizados pelo método Pechini, foi feita inicialmente uma análise da retração linear desses pós por dilatométrica com aquecimento convencional.

A figura 4.23 apresenta as curvas de retração linear relativa e a taxa de retração em função da temperatura (com taxa de aquecimento de 10 °C/min) para as amostras F60M2.

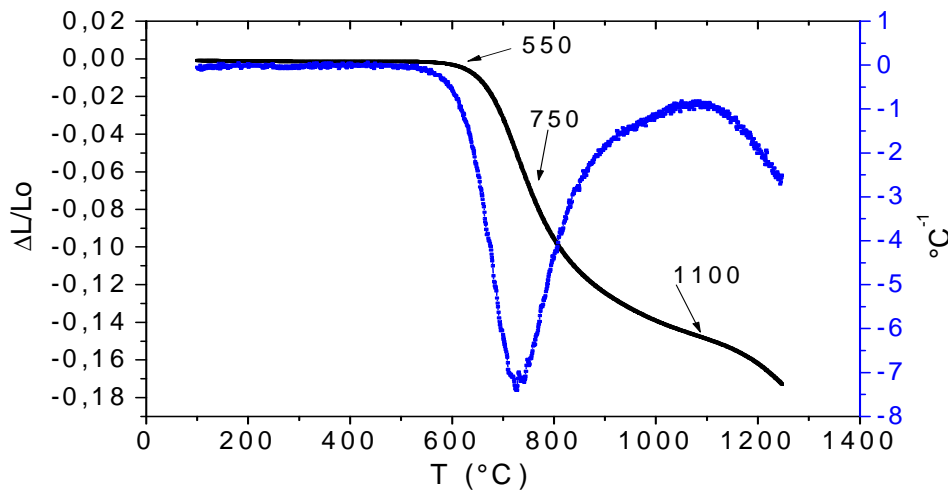


Figura 4.23 Curvas de retração linear relativa e sua derivada em função da temperatura das amostras F60M2.

Observa-se que na faixa de 550 °C ocorreu o início da retração, tendo uma pronunciada retração até uma temperatura de aproximadamente 750 °C. Nessa região a retração foi de aproximadamente 10 %, o que estaria associado ao início da densificação do compacto e à redução acentuada dos poros. Acima dos 750°C, pode-se observar uma segunda região, etapa intermediária, onde a retração ocorre até a temperatura de 1100 °C aproximadamente. A retração, nessa segunda região, foi de aproximadamente 4 %. E, acima dos 1100 °C, observa-se ainda um pouco de retração nas amostras, provavelmente pela densificação das amostras. Uma vez que este análise foi realizada utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, optou-se por usar uma taxa menor de aquecimento que no caso foi de 5 °C/min. Diante desses resultados e para efeito de comparação com as amostras sinterizadas no forno de micro-ondas a 1150 °C/60min, decidiu-se utilizar a mesma temperatura na sinterização convencional e o tempo de patamar de 60 min.

Uma vez sinterizadas as amostras F60M2 a 1150 °C/60min, em forno convencional, a densidade aparente obtida foi de 5,019 g/cm³, que corresponde a uma densidade relativa de 93,5 ± 0,7 %. Valor um pouco

superior ao das densidades das amostras sinterizadas em forno de micro-ondas a 1150 °C/60min, de $92 \pm 0,1 \%$.

A figura 4.24 apresenta os resultados por microscopia eletrônica de varredura das amostras F60M2 sinterizadas a 1150 °C/60min em forno convencional. A partir desses resultados, foi estabelecido o valor do tamanho médio de grãos determinado a partir das imagens da figura 4.24. O resultado foi de $3,9 \pm 0,9 \mu\text{m}$, com um valor mínimo de $2,3 \mu\text{m}$ e um máximo de $6,6 \mu\text{m}$, valores bem superiores aos obtidos na sinterização por micro-ondas a 1150 °C/60min, que foram de $2,6 \pm 0,8 \mu\text{m}$, com um valor mínimo de $1,5 \mu\text{m}$ e um máximo de $5,2 \mu\text{m}$.

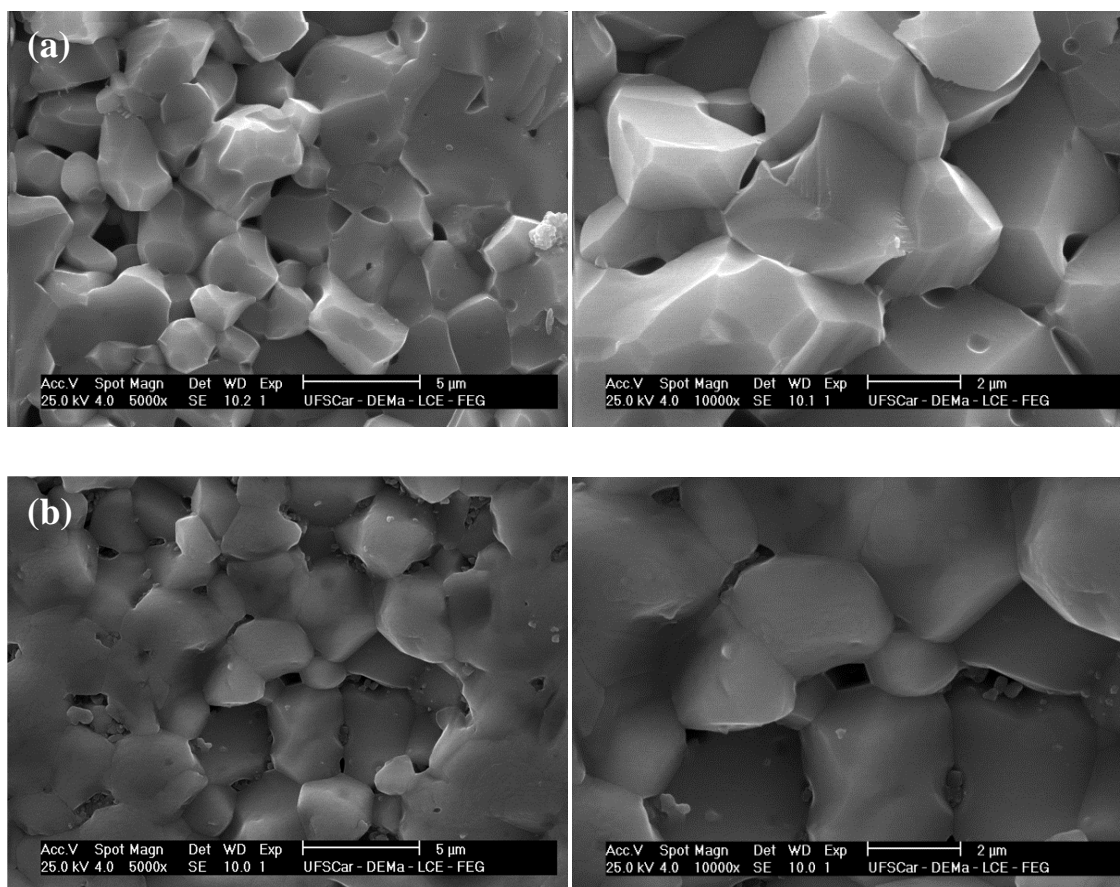


Figura 4.24 Micrografia por MEV das amostras de Fe-Ni F60M2 sinterizadas em forno convencional a 1150 °C/60min, com taxa de aquecimento de 5 °C/min. a) fratura e b) polida com ataque térmico.

Após sinterização convencional, as amostras foram também analisadas por DRX e EDS. A figura 4.25 apresenta o difratograma da amostra sinterizada no forno convencional a 1150 °C/60min e, na tabela 4.13, o resultado da microanálise química, por EDS. Da mesma forma que nas amostras F60M2 sinterizadas em forno de micro-ondas a 1150 °C/60min, todos os picos presentes no difratograma correspondem à fase de NiFe_2O_4 , e a mesma proporção 2/1 de Fe/Ni foi obtida.

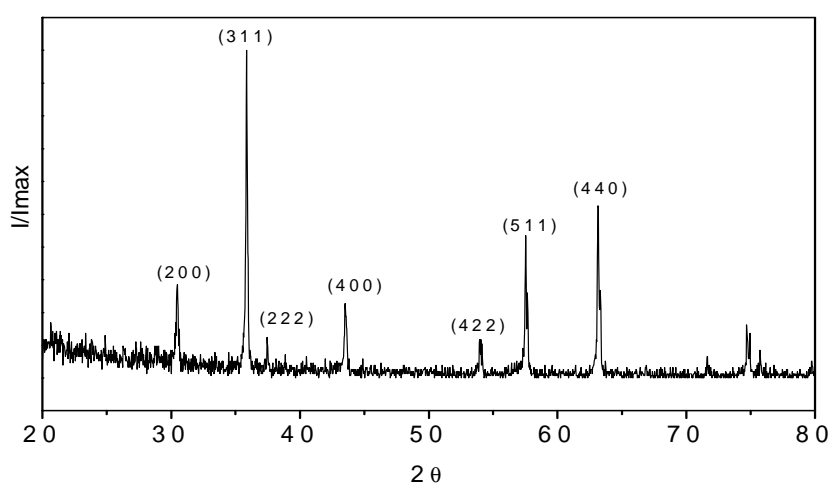


Figura 4.25 Difratograma de raios X da amostra de Fe-Ni sinterizada em forno convencional, a 1150 °C/60min e taxa aquecimento de 5 °C/min.

Tabela 4.13 EDS das amostras obtidas a partir de pó F60M2, sinterizadas em forno convencional, a 1150 °C/60min e taxa aquecimento de 5 °C/min.

Amostra	Tempo (min)	Elemento	Atômico (%)
F60M2	60	O	40,9
		Fe	39,4
		Ni	19,7

Comparando-se os resultados que permitiram obter a maior densidade na sinterização em forno de micro-ondas F60M2 sinterizadas a 1150 °C/60min, com as mesmas amostras sinterizadas no forno convencional F60M2

sinterizadas a 1150 °C/60min, pode-se observar que, apesar de a densidade ser um pouco inferior no forno de micro-ondas, a elevada taxa de aquecimento utilizada no forno permitiu obter microestruturas com tamanho médio de grãos menores do que no forno de convencional e com um gasto de menor tempo no processo de sinterização.

Costa *et al.* [57] sinterizaram em forno convencional amostras de Fe-Ni sintetizadas pelo método combustão. Os autores conseguiram densidades relativas de 97,7 % e tamanho médio de grão de 4,4 µm após sinterização a 1200 °C/2h. Comparando com o resultado anteriormente discutido da amostra F60M2, observou-se, como era esperado, um menor tamanho de grão 3,9 µm e densidade relativa de 93,5 %. Valores menores, provavelmente devido à temperatura e ao tempo de patamar utilizado ter sido inferiores (1150 °C/1h).

A sinterização por micro-ondas permitiu obter amostras de Fe-Ni com densidades próximas das obtidas em forno convencional, e o fato de reduzir o tempo de sinterização também permitiu obter microestruturas com tamanho de grão inferior.

4.1.3 Conclusões parciais

O método de síntese Pechini demonstra a dependência do tamanho médio da partícula final dos pós com o pH da solução, obtendo-se menor tamanho médio de partícula em pH de saturação, sempre próximo a 9,0.

O pó que permitiu obter melhor densificação da Fe-Ni após sinterização por micro-ondas foi o sintetizado com pH 0 e calcinado a 600 °C, utilizando o método de preparação M2.

A maior densificação atingida após sinterização por micro-ondas da Fe-Ni foi de $91,9 \pm 0,3$ e $92,0 \pm 0,1$ %, que correspondem às amostras sinterizadas a 1150 °C por 30 e 60 min, e taxa de 100 °C/min, respectivamente, obtendo-se tamanho médio de grãos de $1,82 \pm 0,64$ e $2,63 \pm 0,85$ µm, respectivamente. Na sinterização convencional, na mesma temperatura e tempo de patamar, e taxa de 5 °C/min, a densidade relativa foi de $93,5 \pm 0,7$ %, e o tamanho médio de grãos de $3,9 \pm 0,9$ µm. Após sinterização por micro-ondas, as amostras de Fe-Ni atingiram densidades próximas às obtidas por sinterização convencional,

porém com tamanho médio de grãos inferior e em menor tempo de sinterização.

4.2 Zirconato Titanato de Chumbo PZT

4.2.1 Síntese

O procedimento para a síntese do PTZ pelo método Pechini foi descrito no item 3.2.3 desta dissertação. Nesta seção, serão apresentados os resultados do estudo do efeito do pH e da temperatura nas características finais dos pós obtidos pelo mesmo método.

4.2.1.1 Titulação potenciométrica

A curva de titulação potenciométrica (variação de pH em função de volume de NH_4OH) e sua derivada estão apresentadas na figura 4.2.6. Essa curva foi importante para a escolha do pH de síntese a ser utilizada no trabalho e avalia a sua influência nas características finais do pó.

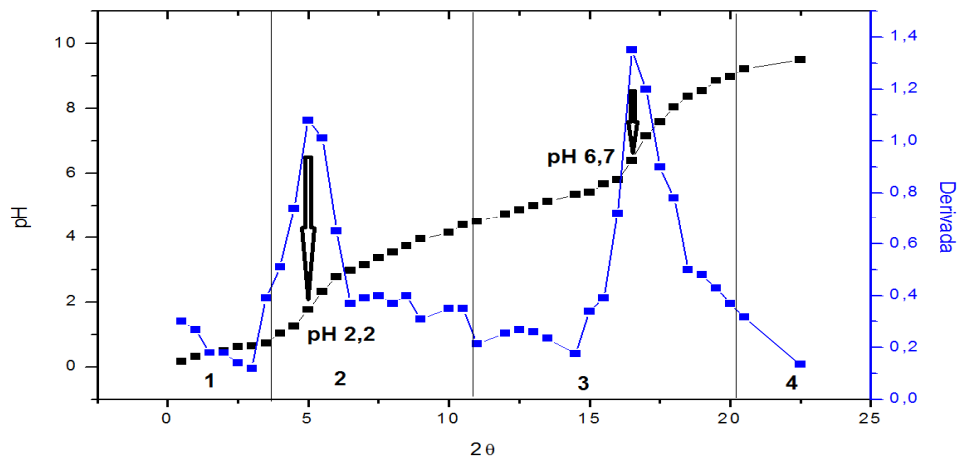


Figura 4.26 Curva de titulação potenciométrica, e a derivada, correspondente ao sistema PZT.

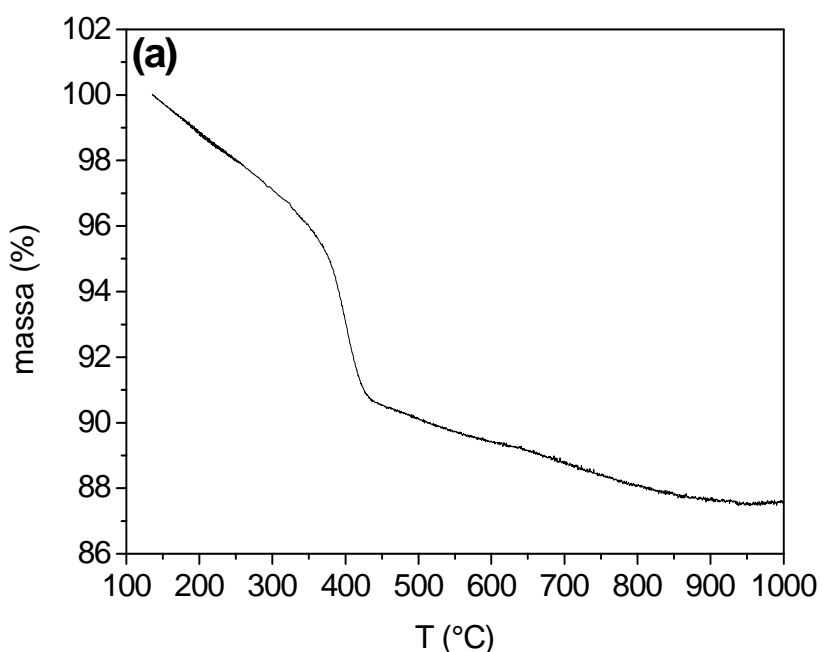
Tal qual na curva de titulação de Fe-Ni, na de titulação de PZT se podem identificar 4 regiões principais. Na região 1, percebe-se que há uma baixa mudança do pH, o qual pode estar relacionado ao consumo de OH^- para a neutralização do ácido. Na região 2, se pode observar que há um maior

aumento de pH por quantidade de NH_4OH ; isso pode indicar o começo da formação de citratos metálicos pela reação do ácido cítrico com os cátions metálicos presentes na solução (Pb^{+2} , Ti^{+2} e Zr^{+4}). Na região 3, espera-se que se deem as reações de esterificação do etilenglicol com o citrato metálico. O pH 9 corresponde à saturação do sistema com a base. Na curva estão presentes 2 pH de equivalência: o primeiro em pH 2,2, na região 2, a partir deste ponto se poderia dizer que os citratos metálicos formados são estáveis; o outro é 6,7, na região 2, acima deste pH se espera que os compostos formados pelas reações de esterificação sejam estáveis.

Para a síntese de PZT, foram escolhidos 3 pH: um deles corresponde ao Pechini feito sem adição de NH_4OH , pH 0, e os outros dois foram escolhidos acima do último pH de equivalência, pH 7,0 e pH 9,0.

4.2.1.2 Análise termogravimétrica

Com o objetivo de determinar a temperatura em que ocorrem as principais reações no sistema PZT, realizou-se a análise termogravimétrica dos pós obtidos após a etapa de précalcinação durante 12 horas, a $250\text{ }^\circ\text{C}$, nos pH estabelecidos (0,0 e 9,0). A figura 4.27 apresenta os termogramas de TG e sua derivada correspondente aos pós de PZT nos dois pH estabelecidos.



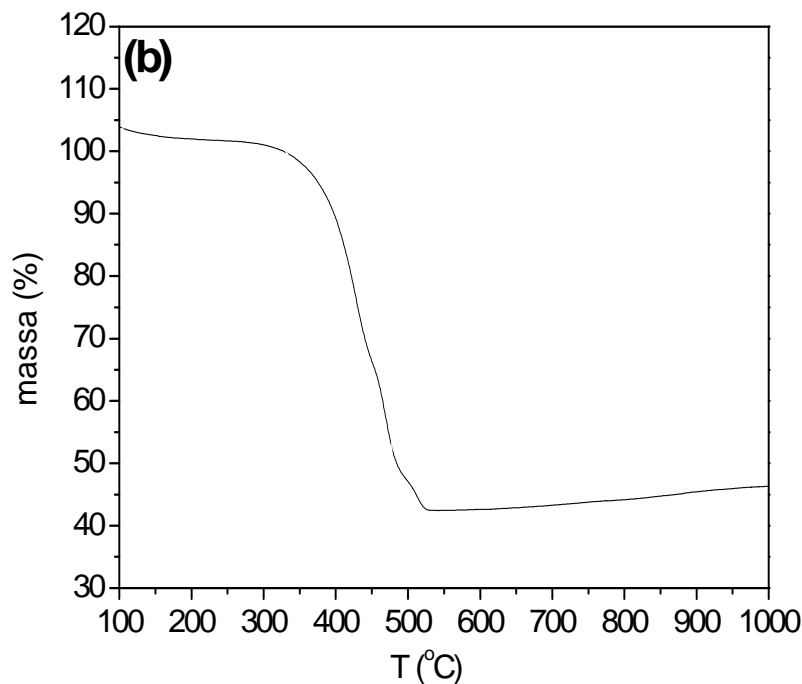


Figura 4.27 TG do PZT sintetizado pelo método Pechini a: a) pH 0,0 e b) pH 9,0.

No gráfico que corresponde à amostra sintetizada com pH 0,0, pode se observar a existência de três regiões principais: a primeira corresponde a temperaturas entre 100 e 380 °C com redução de aproximadamente 4 % de massa; a segunda, entre 380 e 480 °C, com perda de massa maior em torno de 5,5 %, e a terceira região a partir dos 410 °C, com mínima redução. No gráfico 4.27b da amostra sintetizada com pH 9,0, foram observadas também três regiões principais: a primeira entre 100 e 350 °C com uma redução de massa de 2%; a segunda região, entre 320 e 520 °C, onde a redução de massa foi aproximadamente de 60 %; e a terceira, a partir de 450 °C, onde não houve redução de massa. Em ambos os casos, observa-se, na figura 4.27, que as duas amostras apresentam uma perda de massa entre 100 e 300 °C, que corresponde à eliminação de água presente no sólido, bem como uma perda de massa significativa entre 300 e 450 °C. No caso das amostras com pH 0,0 e 9,0, essa perda se deu devido à eliminação da fase orgânica observada a partir do pico endotérmico da derivada. O primeiro deve estar associado com a

eliminação do éster formado entre o ácido cítrico e o etilenoglicol; e o segundo, relacionado com a formação do PZT, conforme já observado também por Shaojun *et. al.* [26] e Freitas *et al.* [27]. Após 450 °C, ocorre a nucleação de cristais de PZT.

Pode-se observar, na figura 4.2b, que a perda é maior na amostra de pH 9,0, e que ela está diretamente relacionada com a quantidade de hidróxido de amônio adicionado à solução, já que a reação de poliesterificação acaba sendo favorecida, o que beneficia a formação de uma malha polimérica de maior tamanho, e resulta na obtenção de menor tamanho de partículas, mesmo efeito observado na síntese da Fe-Ni. Na análise por TG da amostra sintetizada com pH 9,0 percebem-se certas perdas de massa até 480 °C que deve corresponder à cristalização da fase PZT. Tendo em conta os resultados de TG da figura 4.27, as amostras sintetizadas nos diferentes pH's (0,0 e 9,0) foram calcinadas a 500 °C, com taxa de aquecimento de 2°C/min durante 30min para garantir a eliminação total da fase orgânica, e depois foi avaliada a temperatura final tendo em conta a cristalização das fases num intervalo entre 520 a 600°C, sob taxa de aquecimento de 4°C/min por 1 hora. Esse mesmo tratamento térmico foi também utilizado na calcinação de amostras sintetizadas com pH 7,0.

4.2.1.3 Difração de raios X

Após calcinação a 600 C/1h, as amostras de PTZ a diferentes pHs, denominadas como: P60, P67 e P69 foram caracterizadas por DRX. Os difratogramas das amostras de PZT sintetizadas nos três pH diferentes estão apresentados na figura 4.28. Pode-se observar que o tratamento térmico utilizado permitiu obter pós de PZT cristalinos e puros, nos 3 diferentes valores de pH, já que os difratogramas só apresentam picos correspondentes à fase PZT.

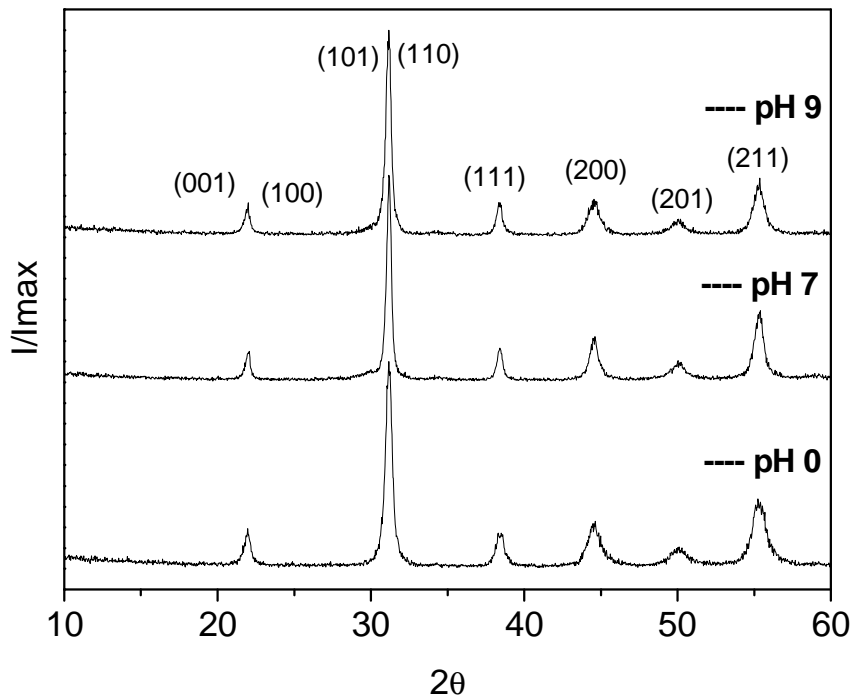


Figura 4.28 Difratoograma de raios X dos pós P60, P67 e P69 sintetizados pelo método Pechini.

O tamanho de cristalito de cada amostra foi calculado com base nos resultados de difratometria de raios X, pelo método de Scherrer. A tabela 4.14 apresenta esses valores. Os resultados mostram que, sintetizando-se o pó com pH maior, o tamanho de cristalito é menor, mesmo efeito do observado na síntese da Fe-Ni.

Tabela 4.14 Tamanho de cristalito das amostras de PZT P60, P67 e P69.

Amostra	pH	TCS (nm)
P60	0	46
P67	7	43
P69	9	33

4.2.1.4 Área superficial

Para estimar o diâmetro médio das partículas das amostras obtidas em diferentes pH, foi medida a área superficial. A tabela 4.15 apresenta os resultados da área superficial e o diâmetro médio das partículas por BET para cada pH de síntese.

Tabela 4.15 Área superficial e diâmetro médio das partículas de PZT P60, P67 e P69.

Amostra	AS (m ² /g)	D _{BET} (nm)
P60	5,88	127
P67	8,05	93
P69	9,13	82

Neste caso, observa-se que os resultados são um pouco mais elevados do que os obtidos pelo cálculo a partir da fórmula de Scherrer. Isso pode ser atribuído ao efeito da aglomeração das partículas.

4.2.1.5 Microscopia eletrônica de varredura e análise química

As micrografias das amostras P60, P67 e P69 sintetizadas pelo método Pechini em diferentes valores de pH estão apresentadas na figura 4.29. Nas micrografias dos pós de PZT, evidencia-se a obtenção de pós nanométricos nos diferentes pHs. Na figura, também pode se observar a diminuição do tamanho da partícula com o aumento do pH de síntese. Outro fato que pode ser observado é que, com o menor tamanho de partícula existe uma tendência de o pó se aglomerar em maior grau. Por isso, os pós correspondentes a pH 0,0 (P60) apresentam menor aglomeração que os outros dois pós (P67 e P69). Pode-se observar morfologia de flocos porosos de tamanho micrométrico, constituídos por partículas nanométricas.

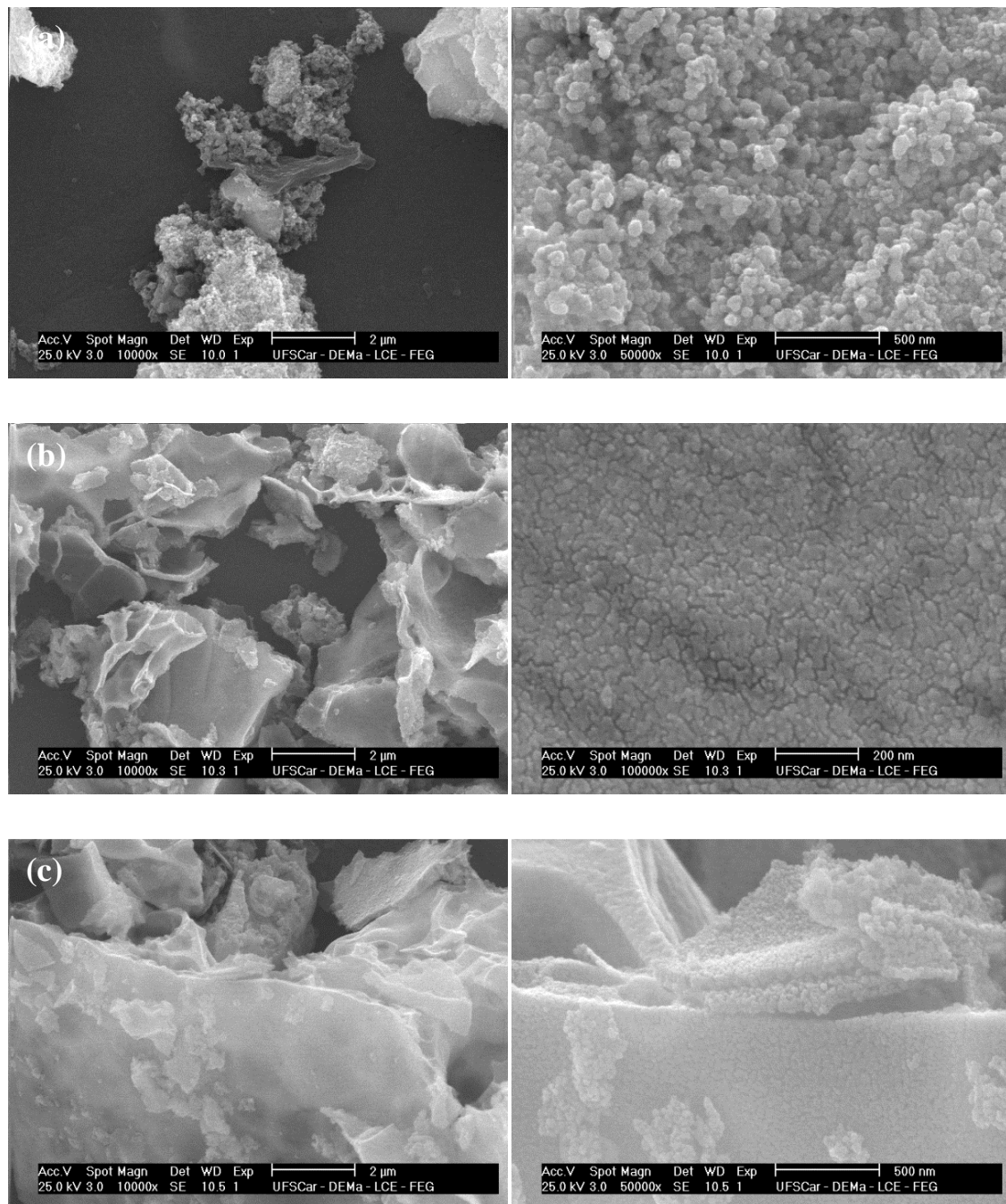


Figura 4.29 Micrografias por MEV dos pós de PZT. a) P60, b) P67 e c) P69.

Observa-se que o tamanho médio das partículas é bem inferior aos obtidos na Fe-Ni em todos os pHs estudados.

A tabela 4.16 apresenta os resultados de EDS das três amostras calcinadas a 600 °C em diferentes pHs, (P60, P67 e P69). Esta análise foi realizada visando estimar quantitativamente os elementos presentes nas amostras.

Tabela 4.16 EDS das amostras de PZT.

Amostra	Elemento	Atômico %
P60	O	86,6
	Pb	5,5
	Ti	3,7
	Zr	4,2
P67	O	73,0
	Pb	13,4
	Ti	6,7
	Zr	6,9
P69	O	75,3
	Pb	10,1
	Ti	6,8
	Zr	7,8

Os resultados mostram que, em todas as amostras sintetizadas com os diferentes pHs, uma proporção aproximada de 2 a 1 em quantidade de Pb e Ti, e, Pb e Zr foi identificada; também se pode observar a presença maior de Zr com relação ao Ti, o que concorda com a quantidade de átomos de Pb, Zr e Ti presentes na fórmula química $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$. Com isso, confirmam-se os resultados de DRX onde a fase presente em todas as amostras sintetizadas pelo método Pechini corresponde à fase desejada.

4.2.2 Sinterização

4.2.2.1 Sinterização em forno de micro-ondas

Para sinterizar as amostras de PZT, foi utilizado o forno de micro-ondas da Linn High Therm MKH-48. Neste estudo foram sinterizadas as amostras P60 e P69, por causa da diferença entre o tamanho das partículas apresentadas em ambos os pós, visando avaliar seu efeito na densificação.

Inicialmente, foram confeccionadas as amostras do pó sintetizado a pH 0,0 (P60). O método de conformação foi o M1. Neste caso, os parâmetros de

sinterização utilizados foram: temperatura de sinterização de 1150 °C, tempo de patamar de 15 minutos e taxa de aquecimento de 50 °C/min. Após a sinterização, foram determinadas as densidades relativas. A tabela 4.17 apresenta esses resultados.

Tabela 4.17 Densidade relativa de amostras de PZT P60M1 sinterizadas em forno de micro-ondas a 1150 °C por 15 e 30 min.

Amostra	Tempo de patamar (min)	DR (%)
P60M1	15	73,6 ± 0,7
P60M1	30	80,2 ± 0,4

Como é observado na tabela, as amostras apresentaram baixas densidades relativas. Assim, visando melhorar a sua densificação, elas foram preparadas pelo método M2 e sinterizadas a 1150 e 1200 °C, com tempos de patamar de 15 e 30 minutos, e taxa de aquecimento de 50 °C/min. Na tabela 4.18, encontram-se os resultados da densidade aparente e relativa. Observa-se que nessas condições houve um aumento da densidade aparente, tanto com o aumento do tempo de sinterização como da temperatura, evidenciando que o método M2 favoreceu na preparação dos pós a serem sintetizados.

Tabela 4.18 Densidade relativa de amostras de PZT P60M2 sinterizadas a 1150 °C por 15 e 30 min, e a 1200 °C por 15 min.

Amostras	T (°C)	Tempo de patamar (min)	DR (%)
P60M2	1150	15	84,2 ± 0,6
P60M2	1150	30	85,8 ± 0,4
P60M2	1200	15	89,4 ± 0,3

As amostras sintetizadas com o pH 9,0 foram preparadas tanto pelo método M1 como pelo M2 e sinterizadas nas mesmas condições utilizadas com as amostras P60. A tabela 4.19 apresenta os resultados das densidades

relativas das amostras P69M1 e P69M2. Eles mostram que ambos os métodos permitiram obter densidades relativas acima de 85%. O método M2 foi o que permitiu resultados melhores em todas as condições analisadas.

Tabela 4.19 Densidade relativa das amostras de PZT (P69M1 e P69M2) sinterizadas em forno de micro-ondas a 1150 °C e 1200 °C, por 15 e 30 min.

Amostra	T (°C)	Tempo de patamar (min)	DR (%)
P69M1	1150	15	85,4 ± 0,5
P69M1	1150	30	86,4 ± 0,4
P69M1	1200	15	88,8 ± 0,4
P69M2	1150	15	88,6 ± 0,3
P69M2	1150	30	88,7 ± 0,3
P69M2	1200	15	90,7 ± 0,4

Assim, somente amostras P69M2 com densidade relativa de 90,7% foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. A figura 4.30 apresenta os resultados da superfície de fratura das amostras P69M2 sinterizadas a 1200 °C/15min.

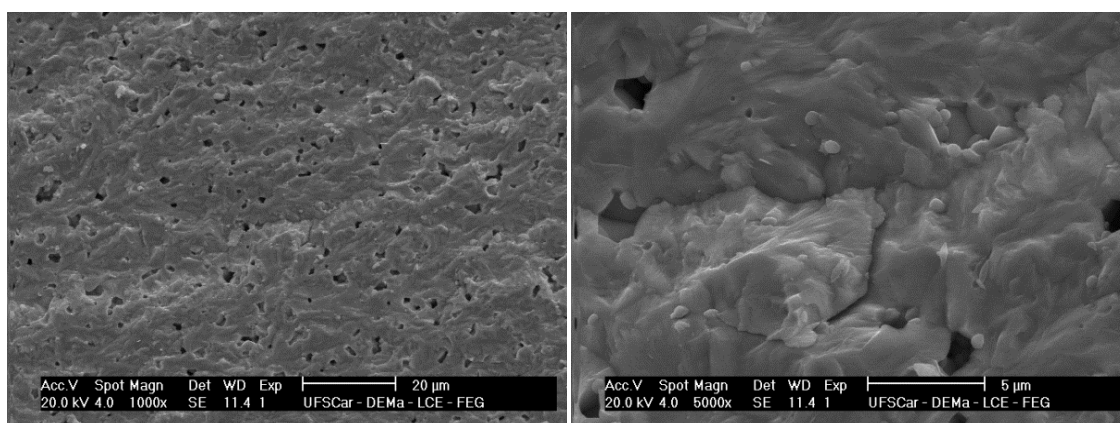


Figura 4.30 Micrografias por MEV de amostras de PZT fabricadas com pó obtido pelo método Pechini a pH 9, preparado com o método M2, e sinterizado a 1200 °C, por 15 min.

Até agora, os parâmetros de sinterização que permitiram obter melhor densificação de PZT foram os usados para sinterizar a amostra P69M2, que correspondem a pós sintetizados a pH 9, método de preparação de pós M2, com temperatura de sinterização 1200 °C, tempo de patamar 15 minutos e taxa de aquecimento de 50 °C/min. Para observar a integridade da fase PZT depois da sinterização, foram feitas as caracterizações por EDS para as amostras P69M2 sinterizadas a 1150 °C e 1200 °C, por 15 min. Os resultados são apresentados na tabela 4.20.

Tabela 4.20 EDS das amostras de PZT P69M2 sinterizado a 1150 °C e 1200 °C por 15 min.

Amostras	Temperatura (°C)	Elemento	Atômico %
P69M2	1150	O	61.3
		Pb	15.7
		Ti	8.1
		Zr	14.9
P69M2	1200	O	70.7
		Pb	11.8
		Ti	5.4
		Zr	12.1

Na tabela 4.21, pode-se observar que, para a amostra P69M2, sinterizada a 1150 e 1200 °C e patamar de 15 min, há em ambos os casos maior porcentagem de Zr que de Ti, o que concorda com a quantidade de moles presentes de cada um desses elementos no PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$), onde se tem mais Zr que Ti. Por outro lado, na amostra sinterizada a 1150 °C/15min, as porcentagens de Zr e Pb estão muito próximas e, na sinterizada a 1200 °C/15min, a quantidade de Zr é maior que a de Pb. Isso pode ser atribuído a que, nessa temperatura esteja ocorrendo volatilização de óxido de chumbo (PbO), o que é característico desse material quando é sinterizado sem controle de atmosfera rica em PbO.

Para dar continuidade à caracterização dessas amostras, mais amostras foram sinterizadas no forno de micro-ondas nas mesmas condições, entretanto, o micro-ondas anteriormente utilizado apresentou problemas e as amostras foram sinterizadas no outro micro-ondas da (Cober Electronics, modelo MS6K), utilizado na sinterização da ferrita de níquel. A pesquisa realizada até aqui permitiu determinar que as condições pH 9 e o método de preparação M2 permitem obter maiores densidades. Por isso, continuou-se usando esses parâmetros.

Os resultados obtidos até o momento possibilitaram estabelecer condições importantes para a continuidade da pesquisa, principalmente na escolha do pó sintetizado a pH 9 e conformado pelo método 2, amostras designadas como P69M2.

As amostras P69M2 foram, então, novamente sinterizadas em forno de micro-ondas com temperaturas entre 1100 e 1200 °C, com tempo de patamar de 15 minutos e taxa de aquecimento de 50 °C/min. A figura 4.31 apresenta os resultados da variação da densidade relativa em função da temperatura de sinterização. O gráfico mostra que a maior densidade foi obtida na temperatura de sinterização de 1200 °C, com densidade relativa de $91,1 \pm 0,5$ %.

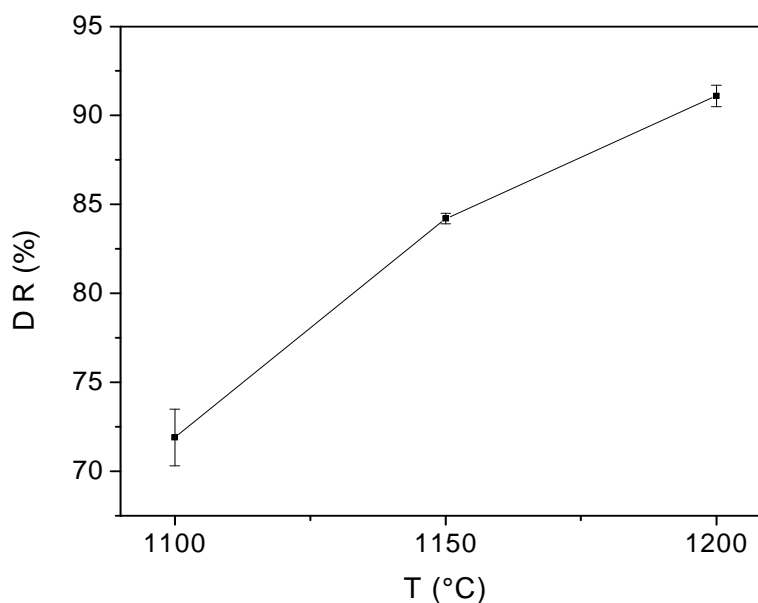
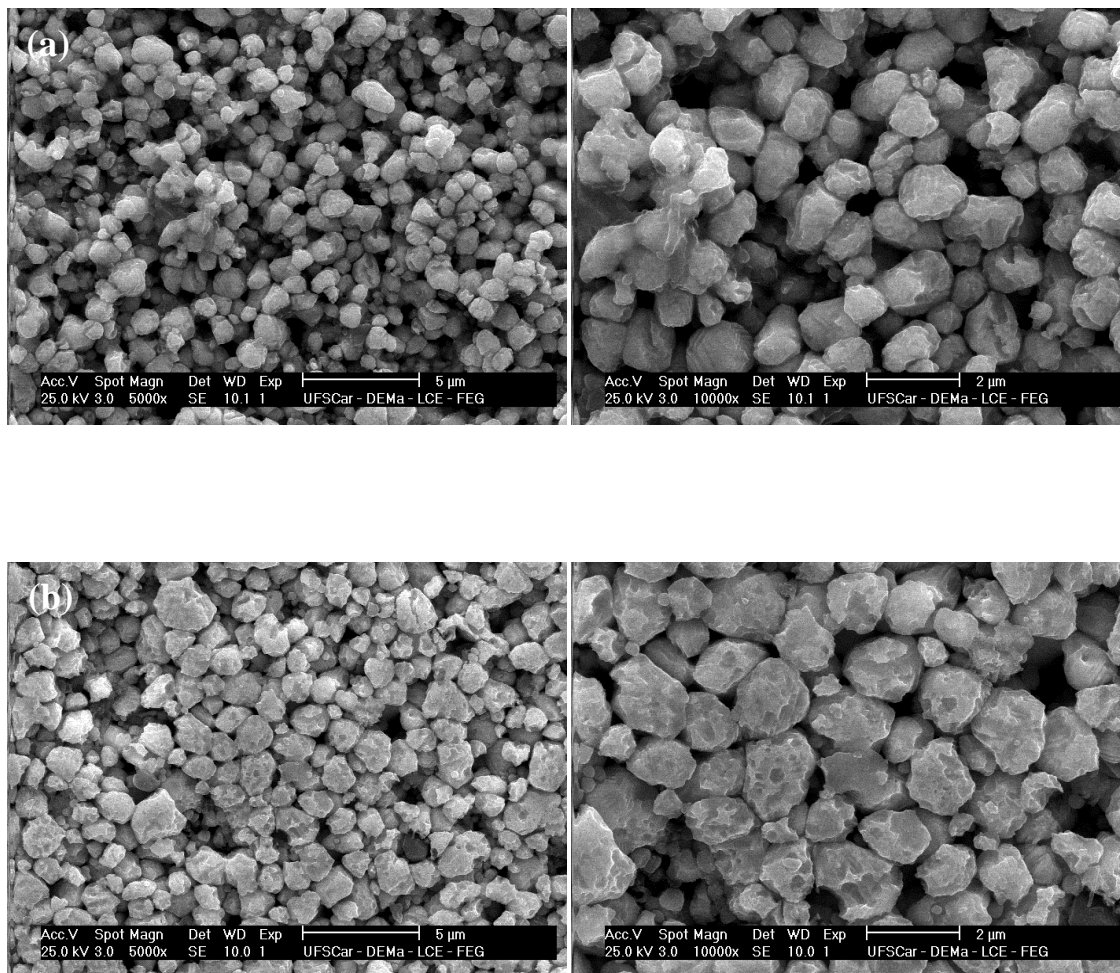


Figura 4.31 Densidade relativa em função da temperatura de sinterização, de amostras de PZT P69M2.

A figura 4.32 apresenta os resultados de microscopia eletrônica de varredura das amostras P69M2 sinterizadas a 1100, 1150 e 1200 °C, com patamar de 15 min e taxa de aquecimento de 50 °C/min. As imagens mostram que, quando a temperatura de sinterização aumenta de 1100 para 1150 °C, ocorre elevada diminuição da porosidade, aumento da densidade, bem como um aumento no tamanho de grão. Com o aumento da temperatura a 1200 °C, observou-se pouco crescimento de tamanho de grãos, em comparação com as amostras sinterizadas a 1150 °C/15min.



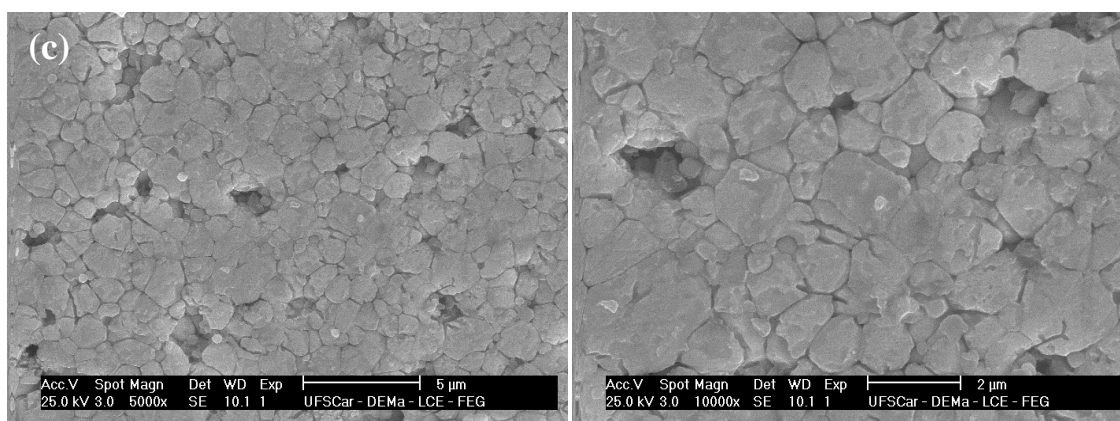


Figura 4.32 Micrografias por MEV de amostras de PZT, fabricadas com pó PZT9 preparado com o método M2. Sinterizadas a: a) 1100, b) 1150 e c) 1200 °C, por 15 min.

Na tabela 4.21 se encontram os valores de tamanho meio de grão calculados a partir das imagens de MEV. Com estes dados se reafirma o crescimento de grão que há quando a temperatura de sinterização é aumentada.

Tabela 4.21 Tamanho médio de grãos de amostras de PZT P69M2, sinterizadas a 1100, 1150 e 1200 °C, por 15 min, respectivamente.

Amostra	Tamanho meio de grão (µm)	Mínimo (µm)	Máximo (µm)
P69M2	1,2 ± 0,2	0,7	1,4
P69M2	1,5 ± 0,3	1,0	2,5
P69M2	1,7 ± 0,4	1,1	2,4

Para avaliar a integridade do PZT nas pastilhas sinterizadas foi feita a caracterização por DRX das amostras sinterizadas a 1150 e 1200 °C. Os resultados estão apresentados na figura 4.33.

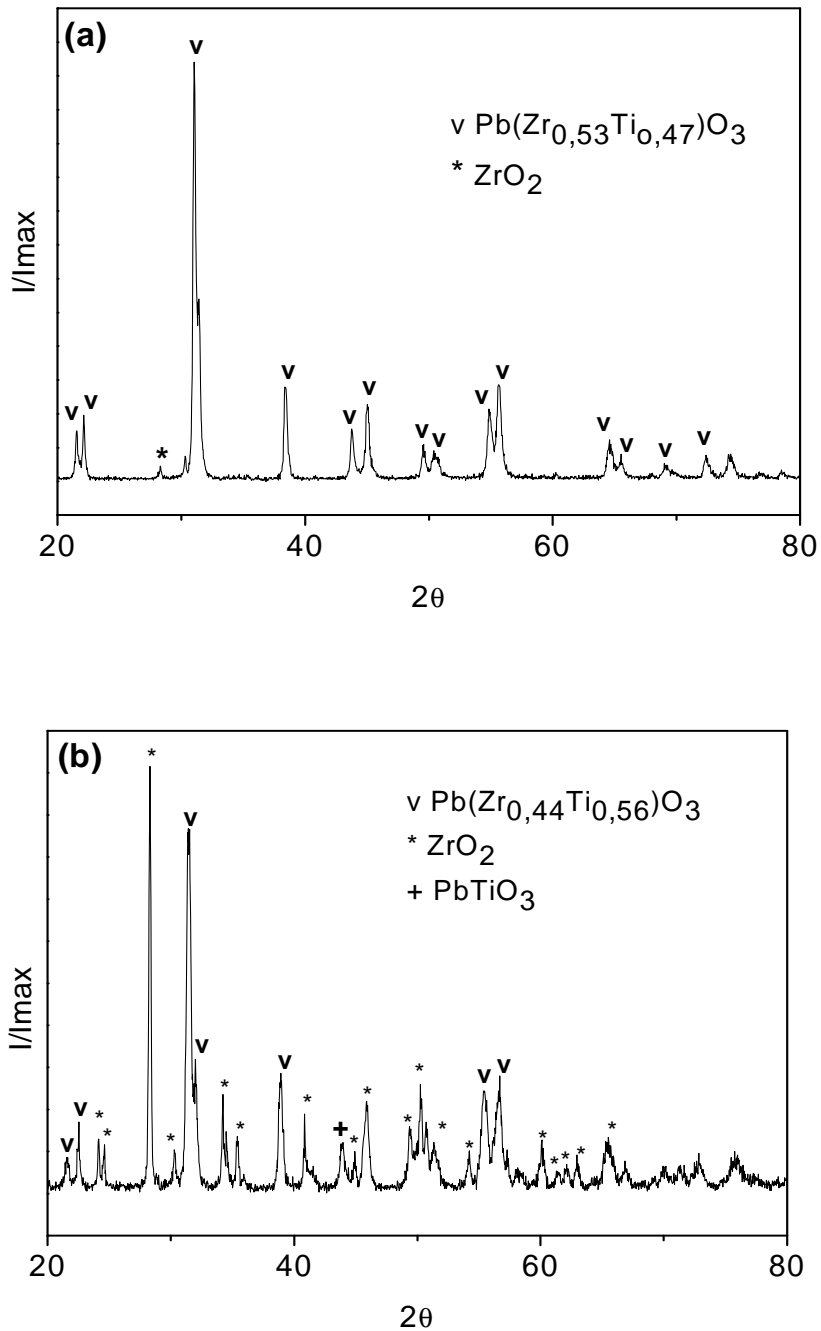


Figura 4.33 Difratoograma de raios X da amostra de PZT P69M2 sinterizada a: a) 1150 °C e b) 1200 °C.

Os difratogramas mostram a presença de traços de zircônia (ZrO_2) a 1150 °C/15min, fato explicado pela evaporação do chumbo; e a 1200 °C/15min, a presença de ZrO_2 e traços de titanato de chumbo PbTiO_3 possibilitando a formação do $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,44}\text{Ti}_{0,56})\text{O}_3$ em lugar do $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$.

Vale a pena ressaltar que na sinterização realizada no micro-ondas, a atmosfera rica em chumbo não foi controlada, metodologia comum adotada na sinterização desses materiais. Esse controle é tema de desenvolvimento de futuros trabalhos.

4.2.2.2 Sinterização em forno de convencional

De forma idêntica à realizada na Fe-Ni, a sinterização convencional no PZT foi realizada visando confrontar os resultados obtidos por sinterização em micro-ondas com a convencional por meio da análise da microestrutura e nas propriedades elétricas.

A figura 4.34 apresenta a curva de retração linear em função da temperatura, realizada para a amostra P69M2.

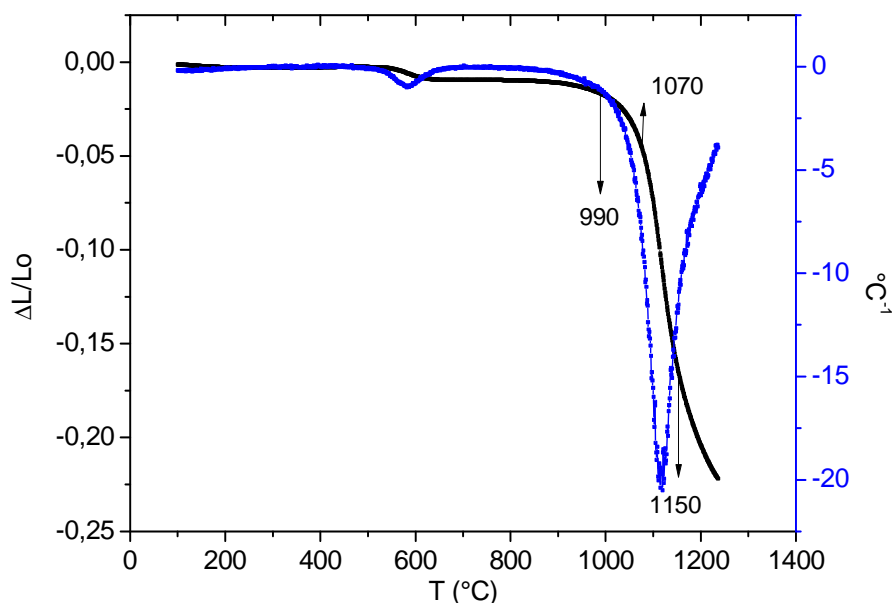


Figura 4.34 Retração linear em função da temperatura das amostras de PZT P69M2.

O gráfico da figura 4.34 mostra que a retração começa a partir dos 990 °C, aproximadamente, o que está associado ao início da densificação. A partir dessa temperatura e até os 1070 °C há uma retração inicial, em torno de 5 %.

A etapa intermediária com maior retração está entre 1070 e 1150 °C como uma retração de 12 % aproximadamente; e, no estágio final da sinterização acima dos 1150 °C observou-se a diminuição na taxa de retração.

A partir desses resultados obtidos por dilatométrica com aquecimento convencional, para a sinterização convencional foram utilizadas temperaturas variando entre 1100°C e 1200°C, de forma similar aos valores utilizados na sinterização por micro-ondas. Fixaram-se a taxa de aquecimento e o patamar em 5°C/min por 60 minutos, na sinterização convencional, que foi realizada com controle de atmosfera rica em PbO. A figura 4.35 apresenta os resultados da densidade relativa em função da temperatura.

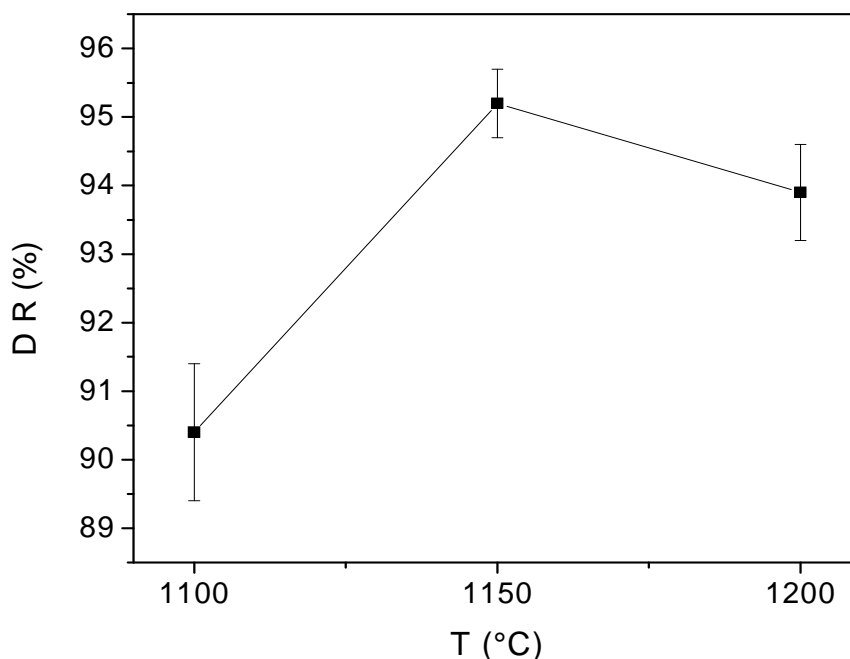
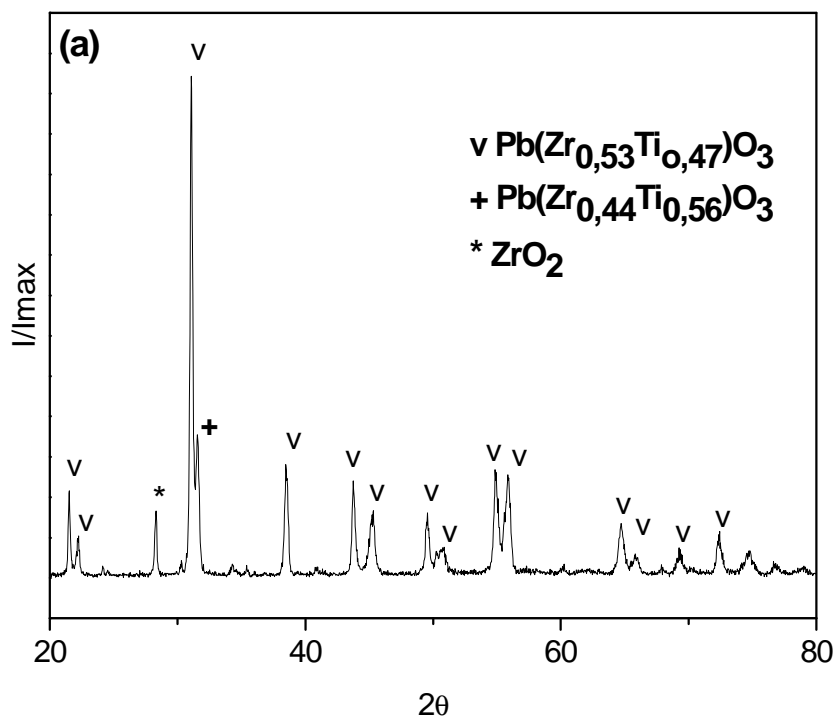
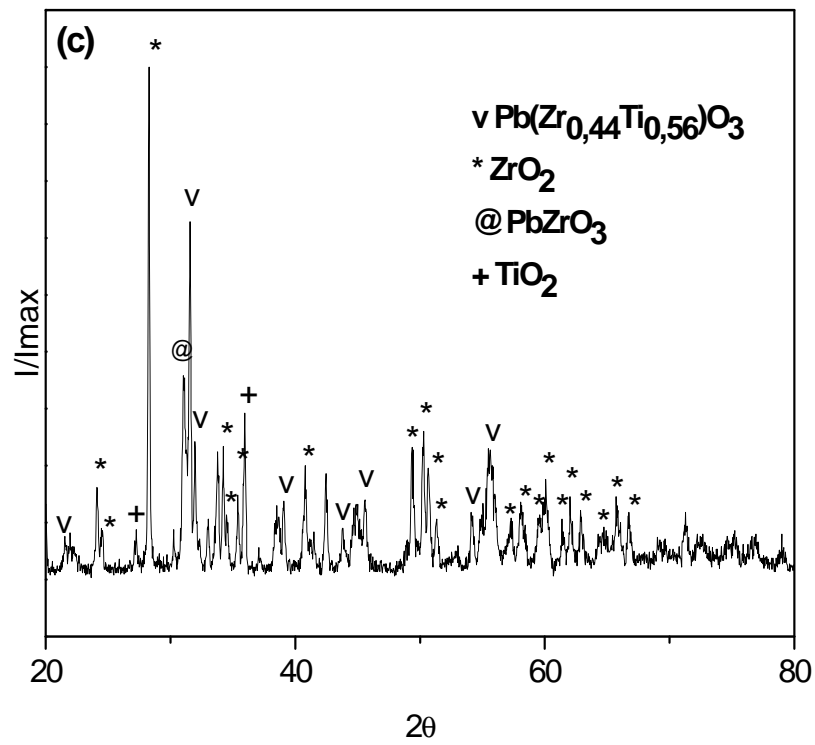
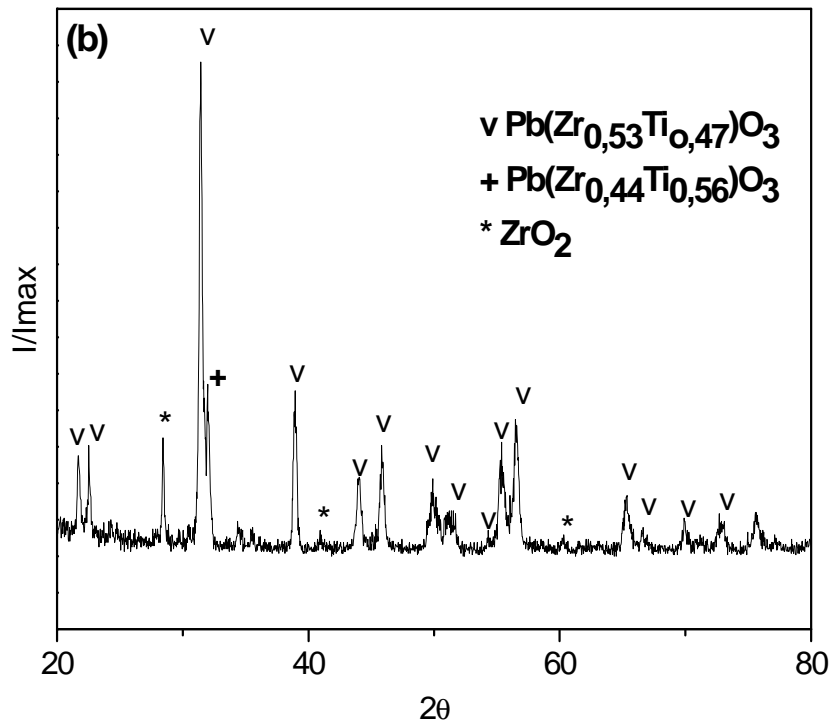


Figura 4.35 Densidade relativa em função da temperatura de amostras de PZT P69M2, sinterizadas em forno convencional a 1100, 1150 e 1200 °C por 60 min.

Pode-se observar que a amostra sinterizada em forno convencional a 1150 °C/60min apresentou maior valor de densidade relativa, $95,2 \pm 0,5$ %. Acima dessa temperatura observa-se, na amostra, que ocorre uma queda na densidade devido à volatilização e perda do PbO. Provavelmente, o controle de atmosfera de chumbo utilizado nesta dissertação não foi suficiente para evitar a

evaporação dele, e isso pode ser confirmado a partir dos resultados dos difratogramas de raios X apresentados na figura 4.36. Esses difratogramas foram tomados para as amostras sinterizadas a 1150 e 1200 °C, nas duas faces circulares das amostras; no caso das sinterizadas a 1150 °C, pode-se observar que, nas duas faces apresentam-se os mesmos picos de difração correspondentes ao PZT com a presença de traços de zircônia, mas, numa das faces, parece que a quantidade de zircônia é maior que na outra. Nas pastilhas sinterizadas a 1200 °C observou-se que uma das faces apresenta uma ampla variedade de picos correspondentes a fases secundárias, devido principalmente a evaporação do chumbo e a outra face só apresenta traços de zircônia. Esse resultado sugere que, na sinterização a 1200 °C existiu forte decomposição de um dos lados da pastilha devido à evaporação de chumbo.





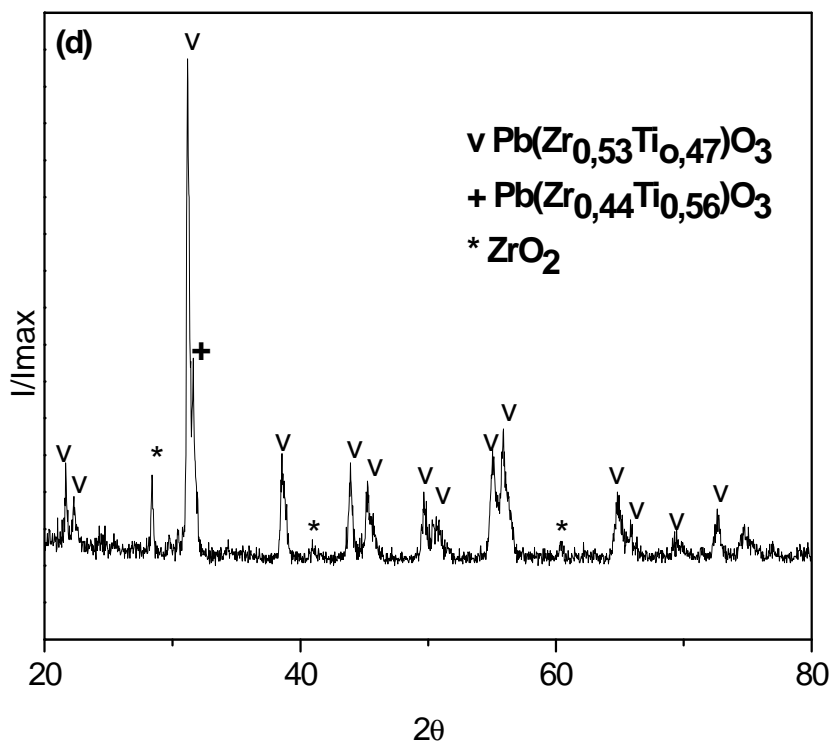
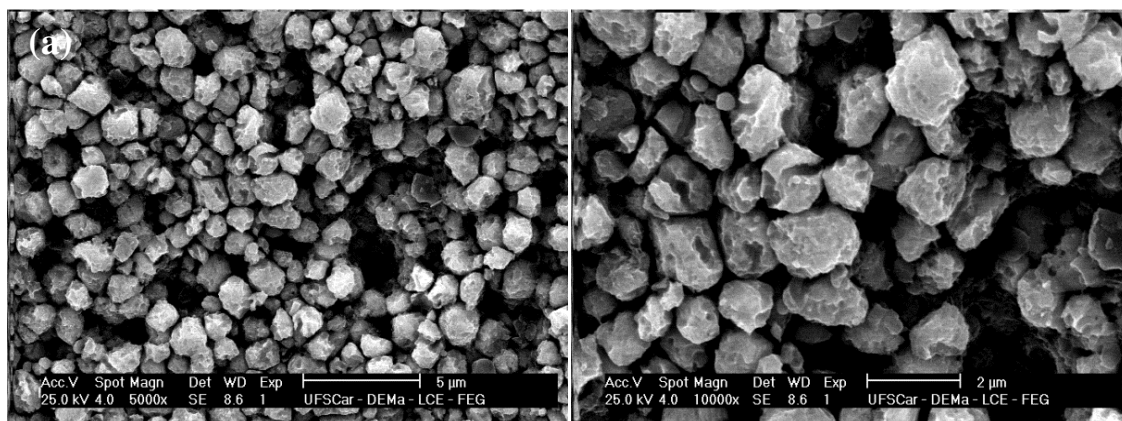


Figura 4.36 Difratomogramas de raios X das amostras de PZT P69M2 sinterizadas em forno convencional a: a) e b) 1150 °C, e c) e d) 1200 °C.

A figura 4.37 apresenta as micrografias MEV das amostras P69M2 sinterizadas em forno convencional a 1100 °C, 1150 °C e 1200 °C, por 60 min.



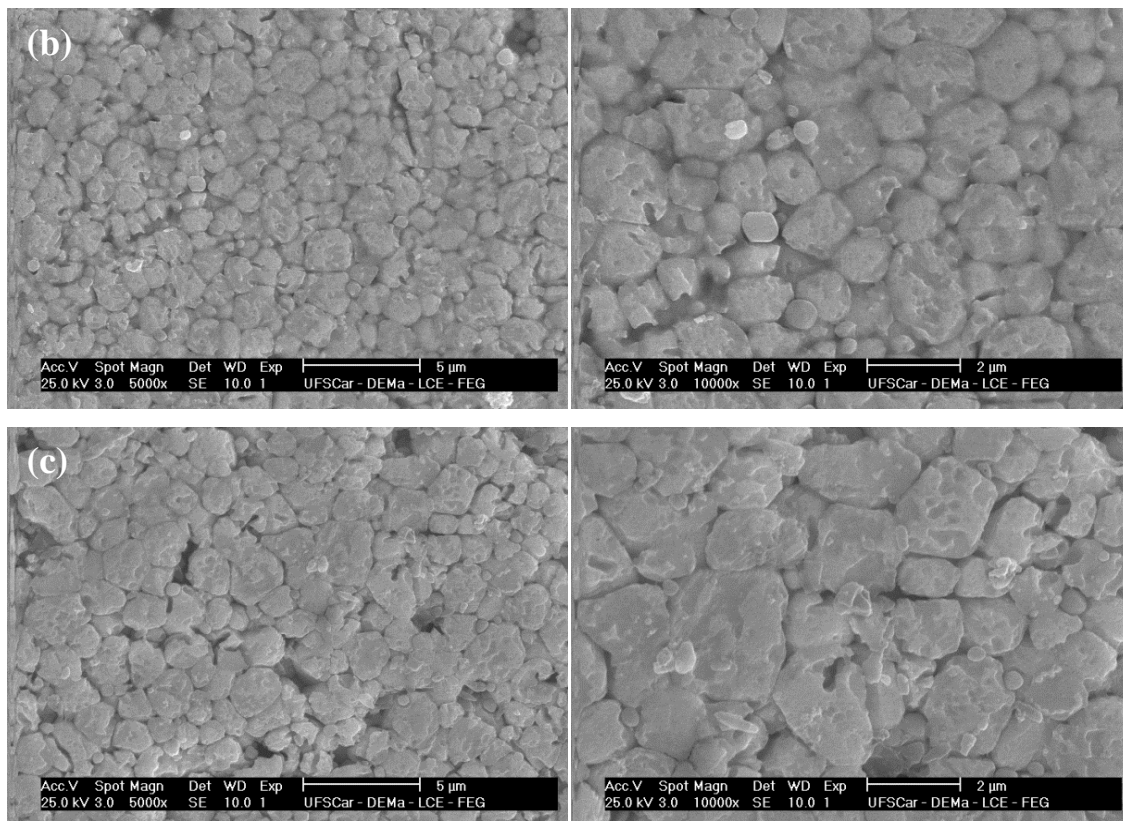


Figura 4.37 Micrografia por MEV da superfície polida da amostra de PZT P69M2 sinterizada em forno convencional a: a) 1100 °C, b) 1150 °C e c) 1200 °C, por 60 min.

Nessas micrografias, pode-se observar uma alta porosidade nas pastilhas sinterizadas a 1100 °C, que diminui com o incremento na temperatura de sinterização a 1150 e 1200 °C, como consequência do aumento da densidade. Também se observa o aumento no tamanho de grão com o incremento da temperatura de sinterização, o que pode ser confrontado com os dados do tamanho médio de grão apresentados na tabela 4.22.

Tabela 4.22 Tamanho médio do grão de amostras de PZT fabricado com pó PZT9, preparadas com o método M2 e sinterizadas em forno convencional a 1100, 1150 e 1200 °C, por 60 min.

Amostra	TMG (µm)	Mínimo (µm)	Máximo (µm)
P69M2	1,4±0,3	0,9	2,6
P69M2	1,5±0,4	0,9	2,6
P69M2	2,0±0,4	1,5	3,2

Visando melhorar a densidade aparente com o aumento do tempo de sinterização em temperaturas inferiores a 1200 °C, a amostra P69M2 foi sinterizada a 1100 e 1150 °C durante 120 minutos. A tabela 4.23 apresenta os valores das densidades aparente e relativa. Observa-se que os valores experimentais obtidos não apresentaram aumento significativo na densidade.

Tabela 4.23 Densidade aparente relativa da amostra de PZT P69M2 sinterizada em forno convencional a 1100 e 1150 °C, por 120 min.

Nome	Temperatura (°C)	DR (%)
P69M2	1100	88,7±0,7
P69M2	1150	94,8±0,4

Relembrando a sinterização por micro-ondas do PZT, a maior densificação atingida foi de 91,1 % que corresponde às amostras sinterizadas a 1200 °C por 15 min, e taxa de 50 °C/min, obtendo-se tamanho médio de grãos de $1,7 \pm 0,4 \mu\text{m}$. Nesse caso, a integridade da fase foi comprometida pela atmosfera rica em PbO não ter sido controlada. Na sinterização convencional, a maior densificação foi atingida na temperatura de 1150 °C, com tempo de patamar de 60 min, e taxa de 5 °C/min, a densidade relativa foi de 95,2 % e o tamanho médio de grãos de $1,5 \pm 0,4 \mu\text{m}$. Nesse caso, o controle da atmosfera rica em PbO foi realizado favorecendo a densificação e integridade da fase após sinterização convencional.

4.2.3 Conclusões parciais

O método Pechini favoreceu a formação de partículas nanométricas de PZT, e o efeito do pH foi observado, sendo o tamanho reduzido com o aumento do pH de saturação, próximo a 9,0.

O pó sintetizado a pH 9, calcinado a 600 °C e preparado pelo método M2 favoreceu a densificação do PZT após sinterização no forno de micro-ondas e convencional.

A maior densificação atingida após sinterização por micro-ondas do PTZ foi de $91,1 \pm 0,6$ % que corresponde às amostras sinterizadas a 1200 °C por 15 min, e taxa de 50 °C/min, e o tamanho médio de grão obtido foi de $1,7 \pm 0,4$. Nesse caso, a integridade da fase foi comprometida pela falta de controle da atmosfera rica em PbO. Na sinterização convencional, a maior densificação foi atingida na temperatura de 1150 °C, com tempo de patamar de 60 min, e taxa de aquecimento de 5 °C/min, a densidade relativa foi de $95,2 \pm 0,5$ % e o tamanho médio de grãos de $1,5 \pm 0,4$ μm . Nesse caso, o controle da atmosfera rica em PbO foi realizado favorecendo a densificação e integridade da fase após sinterização convencional.

4.3 Sistema PZT/Fe-Ni

4.3.1 Mistura do sistema PZT/Fe-Ni

A mistura das duas fases sintetizadas através do método Pechini foi realizada por método de mistura com Ultraturax. A mistura estudada nesta dissertação foi de acordo com os melhores resultados existentes da literatura na proporção molar de 80/20. Resultados de pesquisa de Sheikh *et al.* [58] e Islan *et al.* [59] sobre mistura de fases, demonstram que a presença de proporções acima de 20% da fase ferrita, gera fases secundárias e aumenta a condutividade *bulk* dificultando a polarização do material, além de aumentar a difusão dos íons Fe^{+3} e Ni^{+2} na rede do PZT.

Assim, levando-se em conta o objetivo desta dissertação em relação à obtenção de nanoestruturas, as fases constituintes do compósito PZT/Fe-Co escolhidas para a mistura foram as que apresentaram maior densificação em cada um dos sistemas, que foram os pós F60M2 e P69M2.

Esses pós foram, então, misturados de acordo com o descrito na seção 3.3.3 desta dissertação, utilizando-se o equipamento Ultraturax. Uma vez obtido o pó do sistema PZT/Fe-Ni na proporção 80/20 molar, foram feitas as caracterizações por DRX, BET, MEV e EDS.

Na figura 4.38, é apresentado o difratograma de raios X do sistema PZT/Fe-Ni. Observa-se que os picos correspondem às fases PZT e Fe-Ni, apresentando-se maior intensidade para os picos correspondentes ao PZT, por

ser a fase com maior proporção. Na tabela 4.24, aparecem os valores do tamanho de cristalito calculados a partir do difratograma, utilizando-se a fórmula de Scherrer.

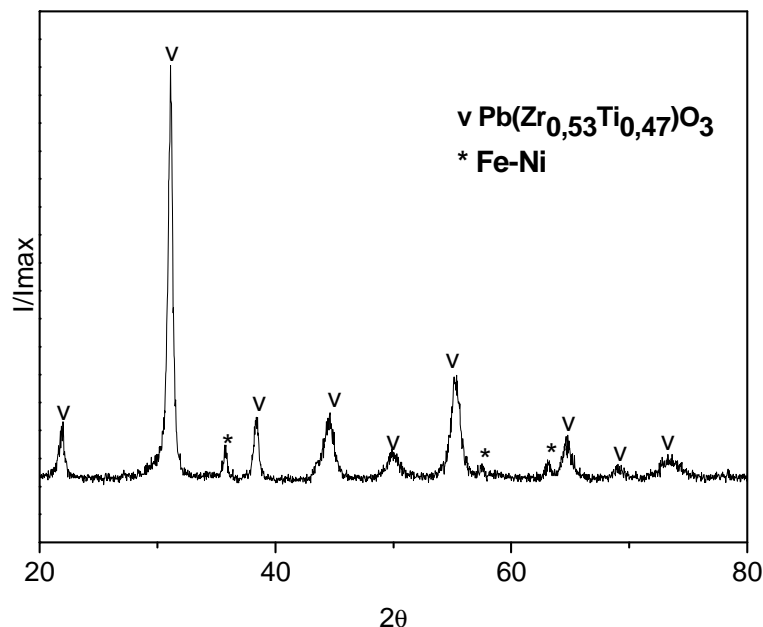


Figura 4.38 Difratograma de raios X do pó do sistema PZT/Fe-Ni misturado em álcool isopropílico por Ultraturrax.

Tabela 4.24 Tamanho de cristalito de Fe-Ni e do PZT no pó do sistema PZT/Fe-Ni misturado em álcool isopropílico por Ultraturrax.

T (°C)	TCS (nm)
Fe-Ni	56
PZT	36

A figura 4.39 apresenta os resultados de microscopia eletrônica de varredura do pó do sistema PZT/Fe-Ni. As imagens permitem ver a existência das duas fases, que podem ser diferenciadas pela cor. E, com os resultados de EDS, apresentados na tabela 4.25, foi possível determinar que as pequenas regiões com cor mais escura (cinza) correspondem a Fe-Ni, já que os átomos que se encontram em maior proporção nesta região são Fe e Ni, e as regiões

de cor branca correspondem ao PZT, já que neste caso foram encontrados os átomos de Pb, Zr e Ti em maior proporção.

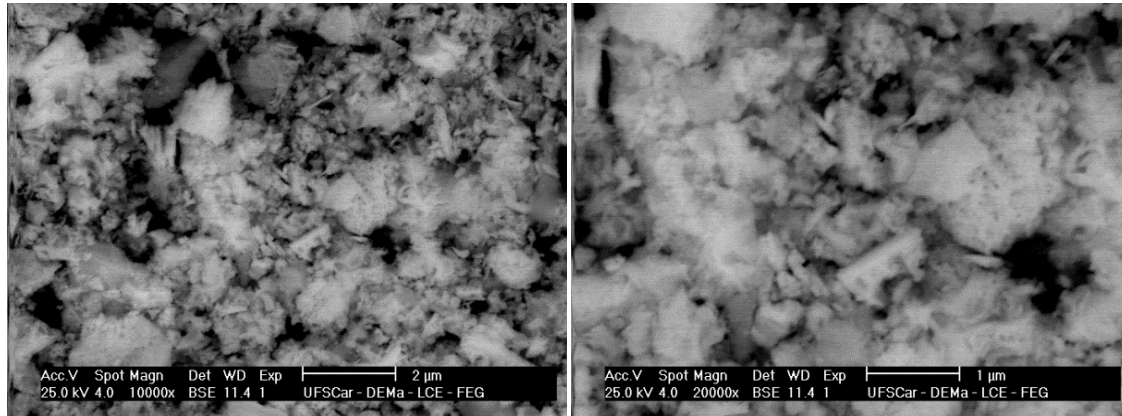


Figura 4.39 Micrografias por MEV do pó de PZT/Fe-Ni misturado em álcool isopropílico por Ultraturrax.

Tabela 4.25 EDS do pó do sistema PZT/Fe-Ni.

Região	Elemento	Atômico %
Clara	O	75,5
	Fe	2,4
	Ni	1,1
	Pb	10,2
	Ti	5,4
	Zr	5,6
Escura	O	84,1
	Fe	6,8
	Ni	3,4
	Pb	2,8
	Ti	1,2
	Zr	1,7

Com os resultados observados nos DRX, MEV e EDS, pode-se observar que a mistura no Ultraturrax permitiu obter pós de PZT/Fe-Ni, com boa

distribuição da fase Fe-Ni na fase PZT, conservando-se a integridade de cada uma das fases.

4.3.2 Sinterização em forno de micro-ondas

As amostras de PZT/Fe-Ni foram prensadas a 190 MPa e sinterizadas no forno de micro-ondas Cober Electronics, modelo MS6K.

Foram usadas as temperaturas de sinterização de 1100, 1150 e 1200 °C, com uma taxa de aquecimento de 50 °C/min. Inicialmente, foi usado um tempo de patamar de 15 min e os resultados de densidade relativa estão apresentados na figura 4.40.

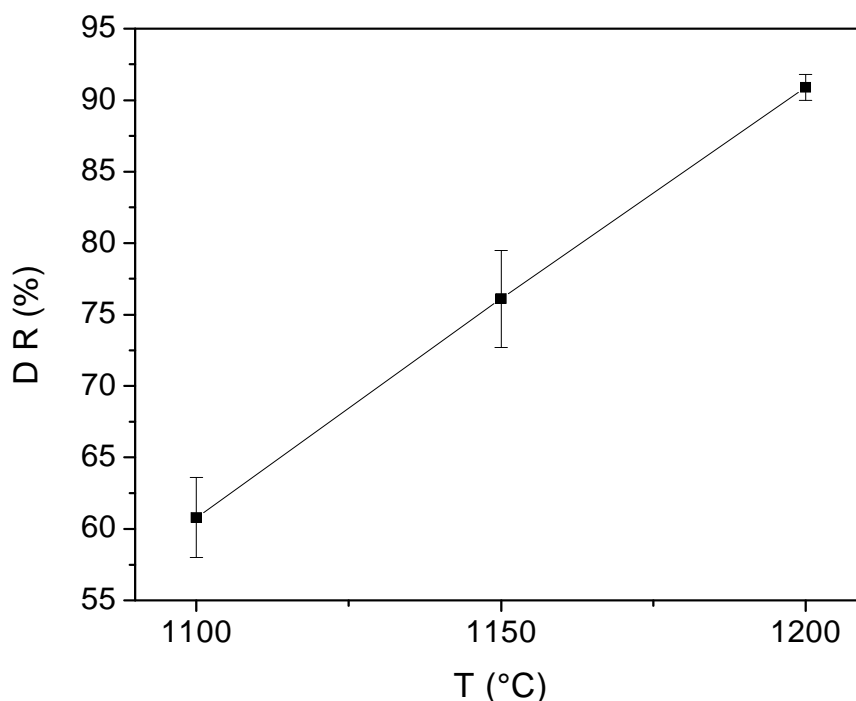


Figura 4.40 Densidade relativa em função da temperatura de sinterização do PZT/Fe-Ni.

No gráfico, pode-se observar um comportamento linear da densidade em função da temperatura, sendo atingida a máxima densidade na temperatura de sinterização de 1200 °C/15min, que corresponde a $90,9 \pm 0,9$ %.

As micrografias deste sistema, sinterizado a 1150 e 1200 °C/15min, estão apresentadas na figura 4.41. Para a análise por MEV, as amostras foram

polidas e atacadas quimicamente. O ataque não foi tão satisfatório, pois houve dificuldade para calcular o tamanho médio dos grãos das fases presentes nas amostras. Aparentemente, nas amostras que foram sinterizadas a 1150 °C/15 min os grãos têm tamanho inferior a 1 µm nas duas fases (PZT e Fe-Ni). Nas amostras sinterizadas a 1200 °C/15min, apenas foi possível calcular o tamanho médio de grãos na fase Fe-Ni obtendo-se um valor de $1,9 \pm 1,0 \mu\text{m}$.

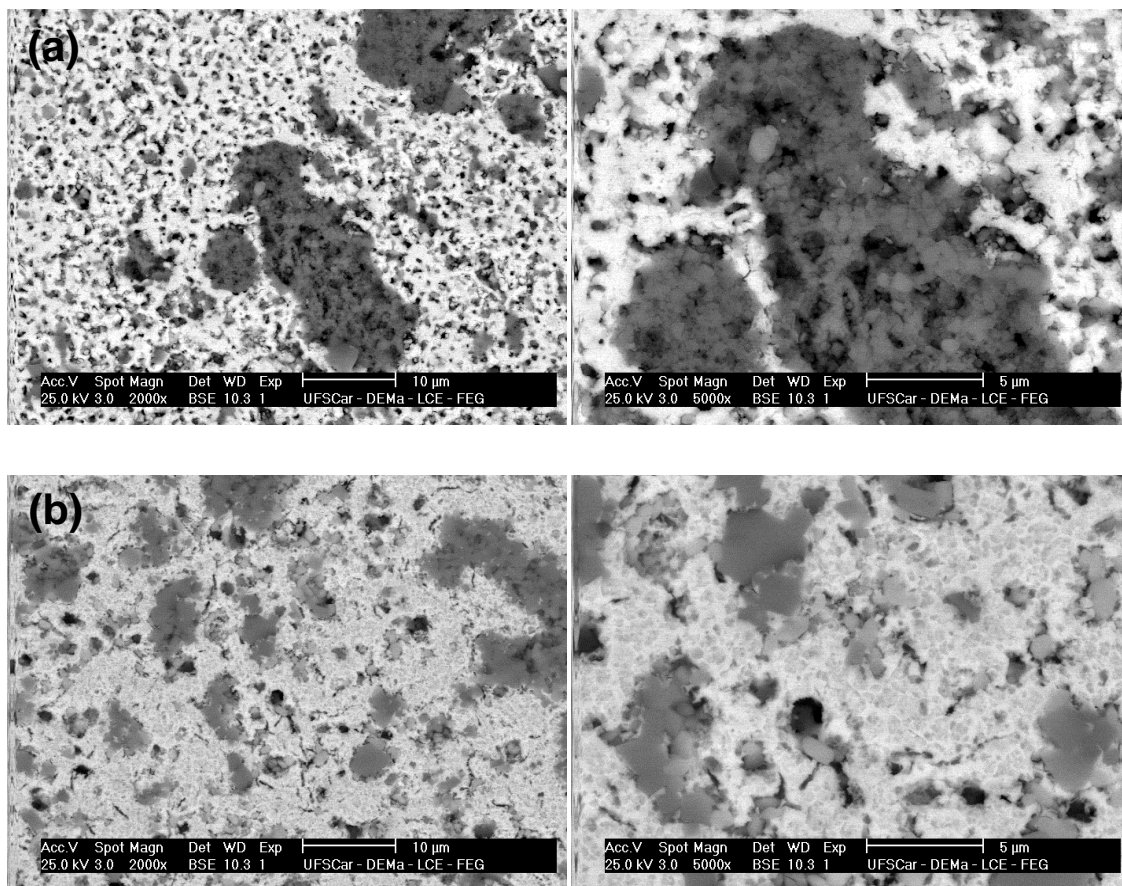


Figura 4.41 Micrografias por MEV de amostras do sistema PZT/Fe-Ni sinterizadas a: a) 1150 °C e b) 1200 °C, por 15 min.

As amostras foram analisadas por DRX para avaliar a integridade das fases após de sinterização. Na figura 4.42 estão apresentados os difratogramas das amostras sinterizadas a 1150 e 1200 °C. Nos difratogramas da amostra sinterizada a 1150 °C observa-se que os picos presentes correspondem à fase PZT; sem presença de fases secundárias decorrentes da volatilização do óxido de chumbo, e a fase Fe-Ni também foi detectada. Por

outro lado, quando a sinterização foi realizada a 1200 °C, a densificação foi melhorada, mas houve presença de zircônia, ZrO_2 , o que é indício da perda de chumbo pela sua evaporação, isto pode levar a formação da fase $Pb(Zr_{0.44}Ti_{0.56})O_3$, diferente da fase esperada, $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.57})O_3$.

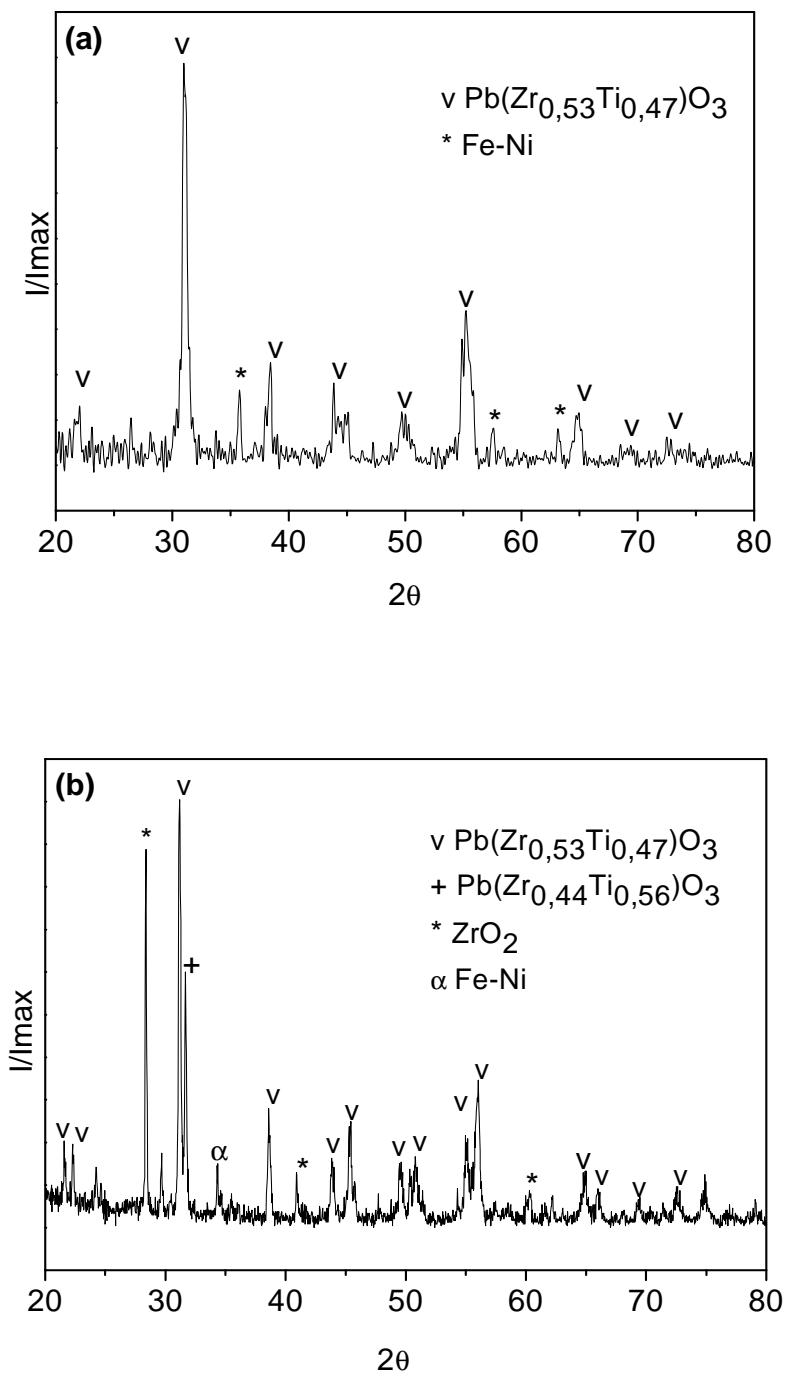


Figura 4.42 Difratoograma de raios X das amostras do PZT/Fe-Ni sinterizadas por micro-ondas a: a) 1150 °C e b) 1200 °C, por 15 min.

4.3.3 Sinterização em forno convencional

Da mesma forma, as amostras foram sinterizadas em forno convencional. Neste caso foi controlada a atmosfera rica em óxido de chumbo. Também foi feita a análise de retração lineal em função da temperatura.

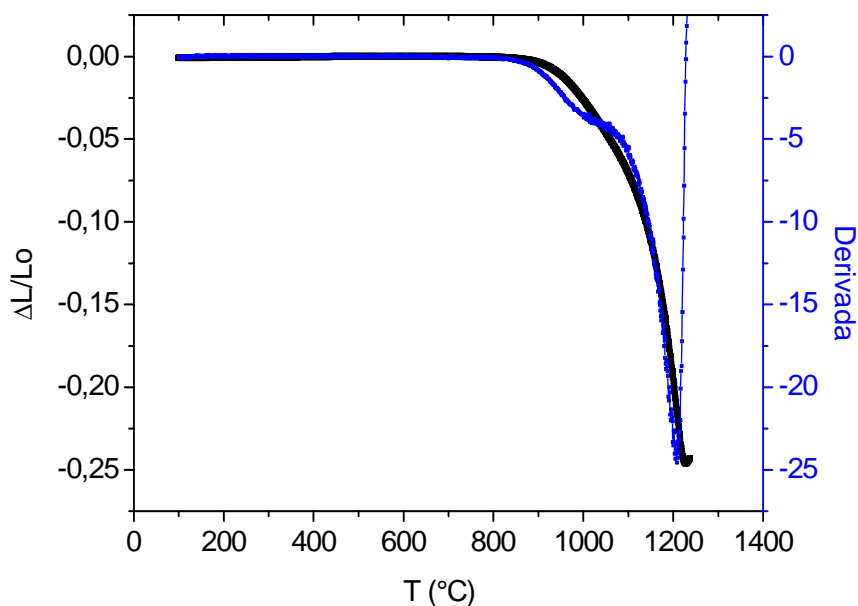


Figura 4.43 Retração lineal em função da temperatura das amostras de PZT/Fe-Ni.

O gráfico da figura 4.43 mostra que a retração começa a partir dos 900 °C, aproximadamente, e a maior retração ocorre entre os 1100 e 1210 °C. Com estes dados pode-se ver que as temperaturas utilizadas na sinterização por micro-ondas podem ser usadas na sinterização convencional, porque esses valores se encontram na região onde a amostra sofre a máxima retração. Assim, as temperaturas de sinterização usadas para sinterizar no forno convencional foram 1100, 1150 e 1200 °C igual às sinterizadas em forno de micro-ondas. O tempo de patamar foi de 60 minutos e a taxa de aquecimento foi de 5 °C/min. A figura 4.44 mostra a variação da densidade em função da temperatura.

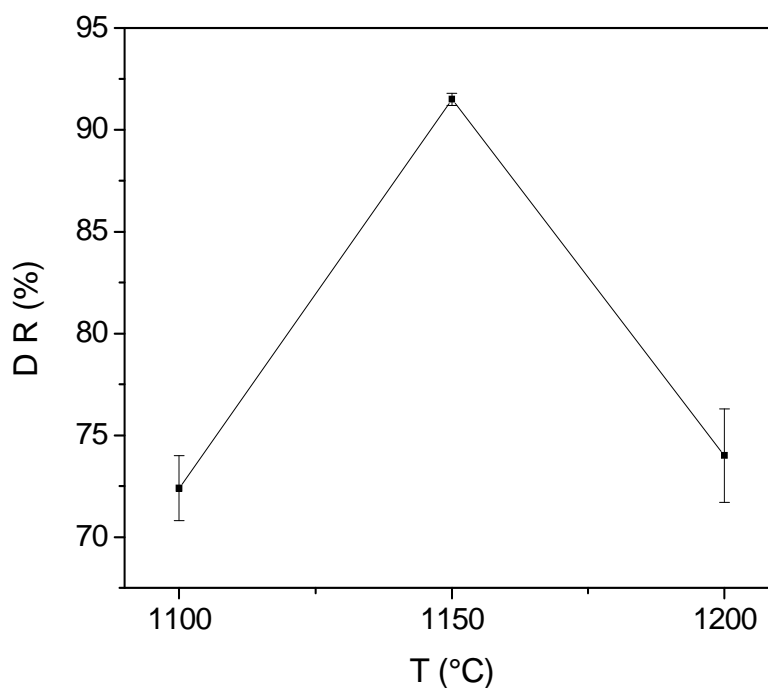


Figura 4.44 Densidade relativa em função da temperatura das amostras de PZT/Fe-Ni sinterizadas em forno convencional.

Os resultados mostram um aumento na densidade quando a temperatura de sinterização foi acrescentada de 1100 °C para 1150 °C, entanto, com o aumento para 1200 °C, a amostra sofreu forte redução da densidade. Esse resultado pode ser um indicativo de que a amostra nessa temperatura, além de apresentar volatilização de óxido de chumbo, começa a se decompor. As micrografias MEV dessas amostras estão apresentadas na figura 4.45.

Nas micrografias, pode-se observar que o ataque químico foi eficiente, pois os grãos de PZT na amostra sinterizada a 1150 °C estão bem revelados. Com respeito às partes escuras, que correspondem a fase Fe-Ni, pode-se observar a presença de grãos com diferentes tamanhos, encontrando-se alguns deles com tamanhos entre os 2 e 5 μm , e em outras regiões grãos de tamanho inferior a 1 μm . Para as imagens que correspondem às pastilhas sinterizadas a 1150 °C o tamanho meio de grão calculado de Fe-Ni foi de $3,6 \pm 1,1$; e para o PZT foi de $0,8 \pm 0,2$ μm . Por outro lado, nas amostras sinterizadas

a 1200 °C, o ataque químico não foi eficiente para revelar os grãos de PZT, mas foi possível observar-se a fase Fe-Ni com maior tamanho de grão, quando se compara com as amostras sinterizadas a 1150 °C. Nessas figuras, também é possível observar a presença de poros.

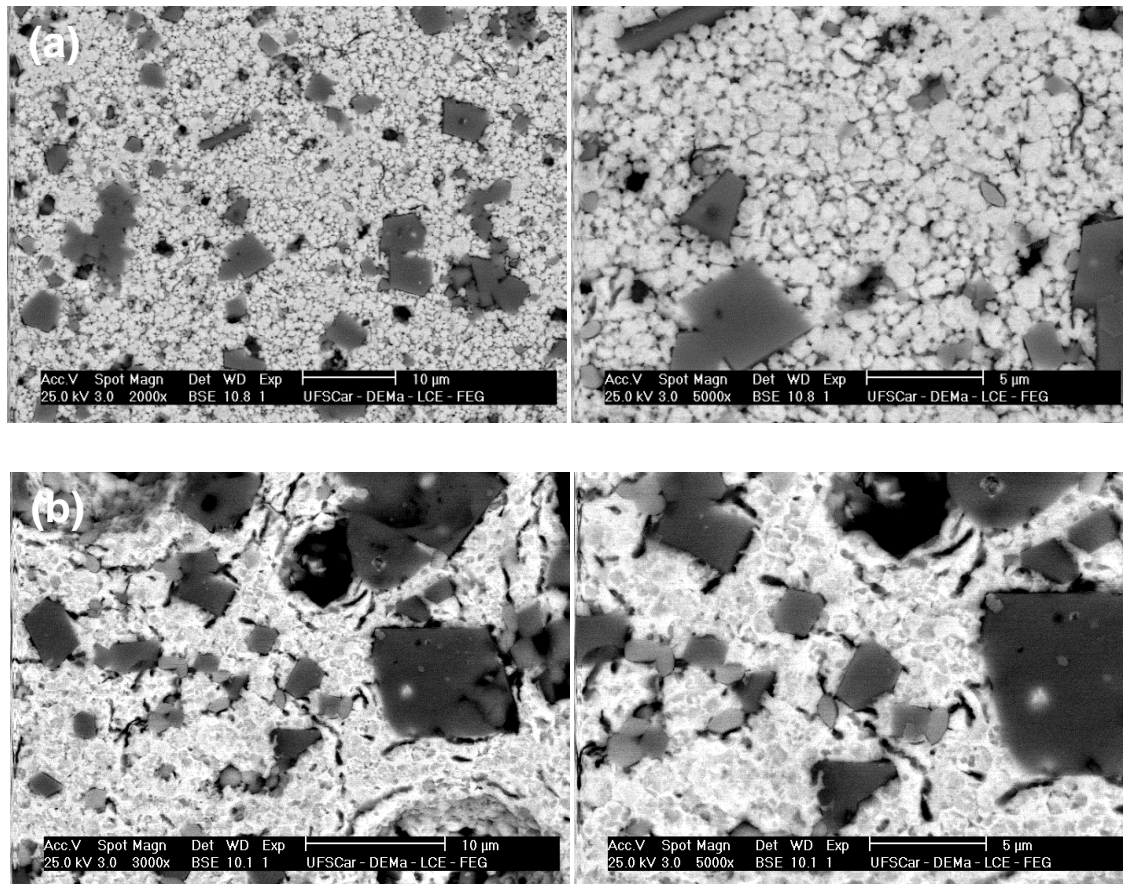


Figura 4.45 MEV das amostras de PZT/Fe-Ni sinterizadas em forno convencional a: a) 1150 °C e b) 1200 °C, por 60 min.

Foi avaliada a integridade das fases das amostras que apresentaram maior densidade por DRX. Os resultados apresentados na figura 4.46. Observam-se picos correspondentes às fases PZT e Fe-Ni, confirmando-se, assim, a integridade das fases na amostra sinterizada a 1150 °C/60min.

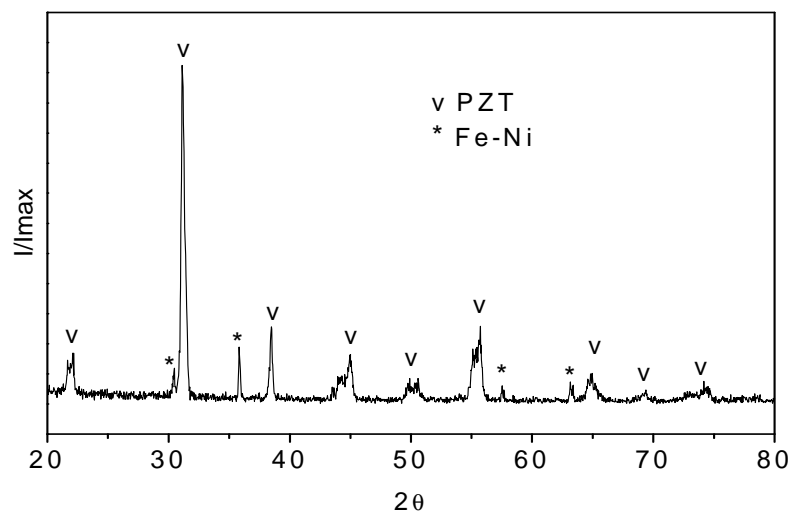


Figura 4.46 Difratoograma de raios X de amostras do sistema PZT/Fe-Ni sinterizadas em forno convencional, a 1150 °C por 60 min.

Comparando-se a sinterização em forno convencional com a sinterização em forno de micro-ondas, pode-se observar que, na sinterização do PZT/Fe-Ni em forno convencional, as amostras ficaram mais densas e com melhor integridade das fases. Por outro lado, a sinterização em forno de micro-ondas permitiu obter amostras com menor tamanho de grãos.

Os compósitos sinterizados por forno convencional na temperatura de 1150 °C atingiram densidades em torno de $91,5 \pm 0,3 \%$, diferentemente dos sinterizados por micro-ondas, os quais atingiram densidades relativas em torno de $78,1 \pm 3,4\%$. Para conseguir aumentar a densificação nas amostras sinterizadas no forno de micro-ondas foi necessário elevar a temperatura de sinterização para 1200 °C, obtendo-se uma densidade de $90,8 \pm 0,9\%$, valor ainda inferior ao obtido na sinterização convencional em temperaturas menores. Essa redução de densidade pode estar associada ao fato de não ter realizado o controle da atmosfera rica em PbO durante a sinterização por micro-ondas. Decorrente desse fato, todos os compósitos particulados obtidos pela mistura das duas fases avaliados nesta seção, sinterizados por micro-ondas apresentaram formação de ZrO_2 .

Os compósitos sinterizados, tanto convencionalmente como por micro-ondas, apresentaram boa distribuição da fase ferrita na matriz de PZT. Em ambos casos se apresentaram microestruturas com conectividades 0-3.

4.3.3 Conclusões parciais

A mistura de fases por Ultraturax foi efetiva na obtenção de compósitos do sistema PZT/Fe-Ni com boa integridade das fases Fe-Ni e PZT.

A maior densificação atingida após sinterização por micro-ondas do sistema multifuncional PZT/Fe-Ni foi de $90,9 \pm 0,9$ % que correspondem às amostras sinterizadas a 1200 °C por 15 min, e taxa de 50 °C/min, respectivamente, e tamanho médio de grãos de $1,9 \pm 1,0$ µm na fase Fe-Ni. Neste caso a densidade e integridade da fase PZT foi comprometida por falta de atmosfera rica em PbO. Na sinterização convencional, com controle de atmosfera rica em PbO, a 1150 °C e tempo de patamar de 60 min, e taxa de 5 °C/min, a densidade relativa foi de $91,5 \pm 0,3$ % e o tamanho médio de grãos de $3,6 \pm 1,1$ µm na fase Fe-Ni, e de $0,9 \pm 0,2$ µm no PZT. A sinterização por micro-ondas do PZT/Fe-Ni favoreceu a formação de tamanho de grãos da fase Fe-Ni inferior comparado com a obtida por sinterização convencional devido ao menor tempo necessário para a sua sinterização.

4.4 Caracterizações Magnética, e da Resistividade Elétrica, Ferroelétrica, e Magnetoelétrica

4.4.1 Caracterização magnética

A caracterização magnética por ciclo de histerese foi realizada nas amostras de Fe-Ni, à temperatura ambiente. As amostras escolhidas para essa caracterização foram as que apresentaram valores de densidade acima de 90% e correspondem às pastilhas sinterizadas em forno de micro-ondas com pó sintetizado a pH 0, preparado pelo método M2, e sinterizadas com uma taxa de aquecimento de 100 °C/min a 1150 °C, por 30 e 60 min, F60M2M1 e F60M2M2; e a sinterizada em forno convencional, com as mesmas

características do pó e o mesmo método de preparação, porém sinterizada com uma taxa de 5 °C/min a 1150 °C, por 60 min, ou seja a F60M2C.

A figura 4.47 apresenta o ciclo de histerese das amostras de Fe-Ni e a tabela 4.26 apresentam os valores das propriedades magnéticas obtidos a partir do ciclo de histerese.

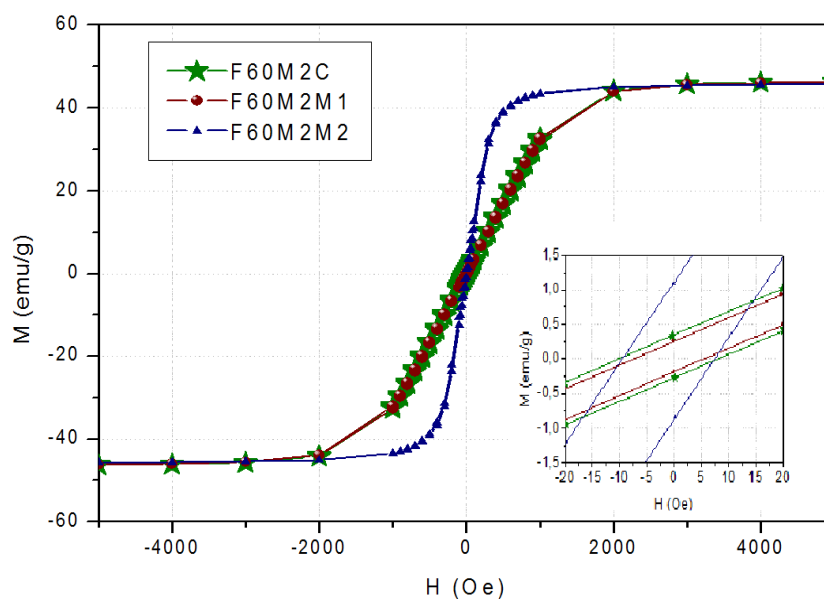


Figura 4.47 Curvas de histerese magnética das amostras de ferrita de níquel F60M2C, F60M2M1 e F60M2M2. Em destaque, no gráfico, encontram-se os detalhes dos ciclos em campo magnético próximo de zero, para a melhor visualização da polarização remanente e do campo coercitivo.

Dos dados da tabela 4.26, pode-se observar que a sinterização por micro-ondas permitiu a obtenção de valores da magnetização de saturação, M_s , muito semelhantes aos obtidos com a sinterização convencional. Esses resultados estão de acordo com os resultados reportados por Dixit *et al.* [60], $M_s = 45$ emu/g, em amostras sintetizadas por mistura de óxidos e sinterizadas em forno convencional, e superiores aos reportados por Costa *et al.* [57], em amostras sintetizadas por combustão e sinterizadas em forno convencional, $M_s = 32$ emu/g. Os valores da magnetização remanente, tanto nas amostras sinterizadas em forno convencional como em micro-ondas, foram bem

inferiores a 1 emu/g e aos reportados pelos mesmos autores acima citados, de $M_r = 3,46$ emu/g e $M_r = 19,70$ emu/g, respectivamente. Observou-se que, com o aumento do tempo de sinterização por micro-ondas de 30 para 60 min, houve um aumento significativo desse valor, passando de $M_r = 0,22$ a $M_r = 0,98$ emu/g. Sugerindo que ele possa estar relacionado ao aumento do tamanho médio de grão. Esse efeito pode ser observado na figura de histerese 4.47. Observa-se um efeito semelhante nas amostras sinterizadas por micro-ondas em apenas 30 min e de modo convencional por 1 h, que apresentam tamanhos de grãos diferentes. Tanto as amostras sinterizadas por micro-ondas como as sinterizadas em forno convencional apresentaram valores baixos de campo coercitivo, o que é característico de materiais ferrimagnéticos moles, mas pode-se observar que, para as amostras por micro-ondas, o valor do campo coercitivo foi inferior, quando comparadas com as amostras preparadas pelo método convencional.

Tabela 4.26 Tamanho médio de grão (TMG) e propriedades magnéticas das amostras de ferrita de níquel sinterizadas em forno de micro-ondas e convencional, a 1150 °C: magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_r) e campo coercitivo (H_c), obtidos a partir do ciclo de histerese, como apresentados na Figura 4.47.

NOME	TMG (μm)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
F60M2C	$3,9 \pm 0,9$	46,5	0,3	9,2
F60M2M1	$1,8 \pm 0,6$	46,4	0,2	6,5
F60M2M2	$2,6 \pm 0,8$	45,8	1,0	8,4

4.4.2 Caracterização da resistividade elétrica, ferroelétrica e magnetoelétrica

A caracterização da resistividade elétrica assim como a ferroelétrica e magnetoelétrica, foram realizadas nas amostras de PZT e do sistema

compósito PZT/Fe-Ni que apresentaram maior densificação e integridade das fases, tanto na sinterização em forno de micro-ondas como na sinterização em forno convencional. No caso do PZT, foram caracterizadas as pastilhas obtidas com pó sintetizado a pH 9, preparado pelo método M2 e sinterizado em forno convencional a 1150 °C/60 min, P69M2C, e sinterizado em forno de micro-ondas a 1150 °C, por 15 min, P69M2M. As amostras caracterizadas do compósito PZT/Fe-Ni foram a sinterizada em forno convencional a 1150 °C, por 60 min, denominada PZT/Fe-NiC; e a sinterizada em forno de micro-ondas a 1200 °C, por 15 min, PZT/Fe-NiM.

Os valores de resistividade elétrica à temperatura ambiente das amostras de PZT e do sistema compósito PZT/Fe-Ni, sinterizadas em forno convencional e em forno de micro-ondas, são apresentados na tabela 4.27. Embora o processamento convencional tenha permitido a obtenção de amostras com valores de resistividade três ordens de grandeza superiores aos observados para as amostras preparadas por micro-ondas, em ambos os casos, podem-se aplicar campos elétricos com intensidade alta o suficiente para a análise do ciclo de histerese (figuras 4.48 e 4.49) e para o processo de polarização (ativação da resposta piezoelétrica da fase ferroelétrica de PZT quando no sistema compósito). A diferença entre os dois casos se dá pelo fato de que amostras menos densas (caso das preparadas por micro-ondas) serem mais condutivas.

Tabela 4.27 Resistividade elétrica das amostras de PZT e do sistema compósito PZT/Fe-Ni, sinterizadas em forno de micro-ondas (SM) e em forno convencional (SC).

Amostra	Sinterização	DR (%)	Resistividade (Ωm)
P69M2M	SM	84,2±0,3	2,5 x 10 ⁸
P69M2C	SC	95,2±0,5	2,5 x 10 ¹¹
P/FM	SM	90,9±0,9	6,9 x 10 ⁸
P/FC	SC	91,5±0,3	8,6 x 10 ⁹

A partir dos ciclos de histerese ferroelétrica das figuras 4.48 e 4.49, os quais são para as amostras de PZT sinterizadas em forno de micro-ondas e em forno convencional, respectivamente, foram determinados os valores da polarização remanente, P_r , e do campo coercitivo, E_c . Para o PZT sinterizado no forno de micro-ondas os valores foram de $P_r=0,08 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $E_c=13,3 \text{ kV}/\text{cm}$, e, para o sinterizado em forno convencional, foram $P_r=1,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $E_c=14,4 \text{ kV}/\text{cm}$. Os resultados mostram que a polarização remanente aumenta em mais de 20 vezes quando se sinteriza em forno convencional.

Zabotto [56] caracterizou pelo ciclo de histerese ferroelétrica amostras de PZT preparadas com pó sintetizado por mistura de óxidos e sinterizadas convencionalmente a $1245 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3,5 horas, e com taxa de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Essas amostras com densidade de $96,3 \pm 0,3 \%$, apresentaram valores de $P_r=21 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $E_c=14 \text{ kV}/\text{cm}$. Quando comparadas com os resultados de polarização remanente das amostras de PZT desta dissertação, obtidas por sinterização convencional observou-se uma diferença de uma ordem de grandeza, o que pode estar associado ao tamanho médio de grão ser inferior nas amostras sintetizadas pelo método Pechini e pelo fato da perda do óxido de chumbo na sinterização, reduzindo a densidade e favorecendo à presença da fase ZrO_2 .

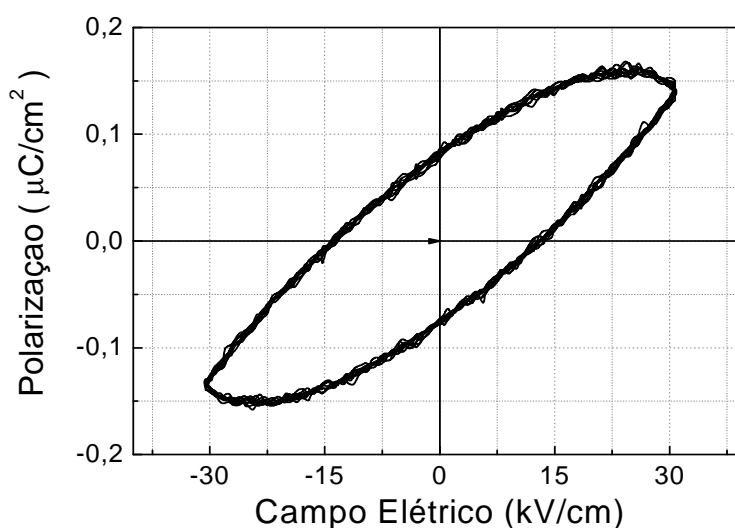


Figura 4.48 Histerese ferroelétrica de PZT sinterizado em forno de micro-ondas a $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 min.

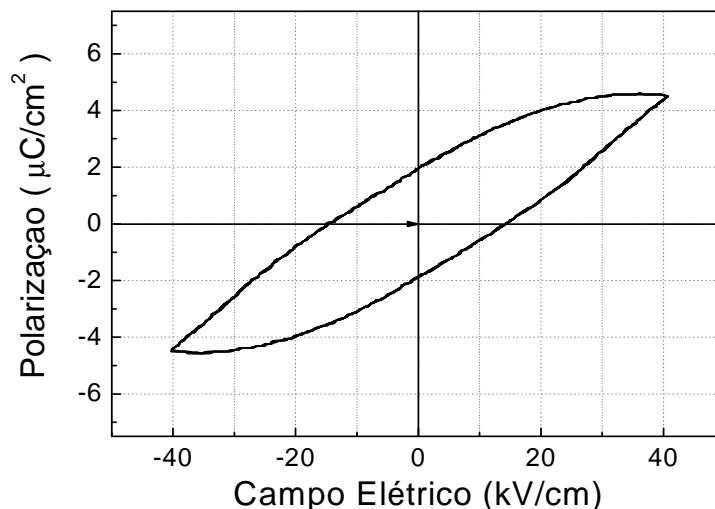


Figura 4.49 Histerese ferroelétrica de PZT sinterizado em forno convencional a 1150 °C por 60 min.

A figura 4.50 e a figura 4.51 apresentam os ciclos de histerese das amostras do sistema compósito PZT/Fe-Ni, sinterizadas em forno de micro-ondas e em forno convencional, respectivamente. Para o PZT/Fe-Ni sinterizado no forno de micro-ondas, os valores foram de $P_r=0,4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $E_c=7,2 \text{ kV}/\text{cm}$, e, para o sinterizado em forno convencional, foram $P_r=0,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $E_c=9,8 \text{ kV}/\text{cm}$. Como no caso das amostras de PZT, a sinterização no forno convencional permitiu obter maiores valores de polarização remanente.

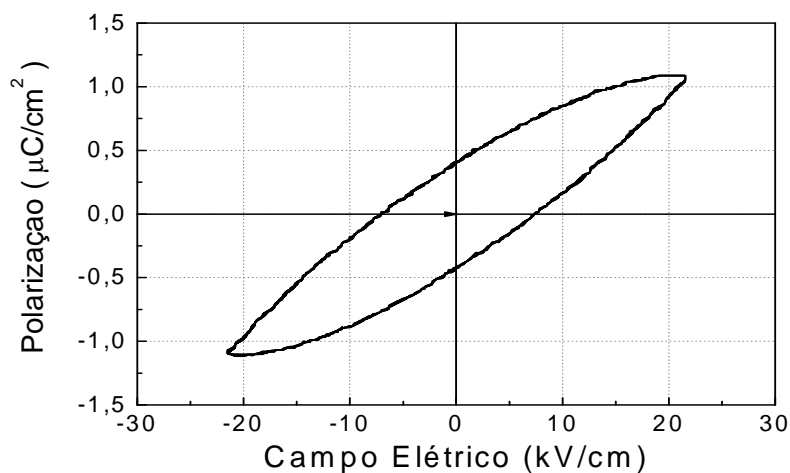


Figura 4.50 Histerese ferroelétrica de PZT/Fe-Ni sinterizado em forno de micro-ondas a 1200 °C por 15 min.

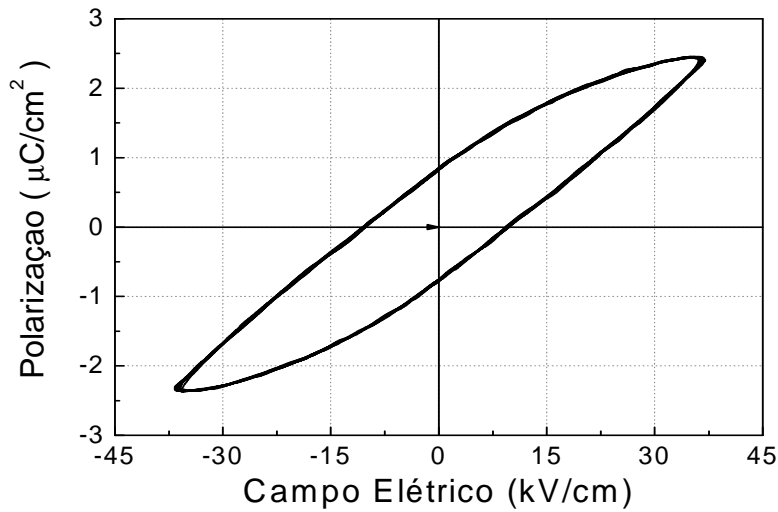


Figura 4.51 Histerese ferroelétrica de PZT/Fe-Ni sinterizado em forno convencional a 1150 °C por 60 min.

A figura 4.52 apresenta resultados da medida do coeficiente magnetoelétrico em função do campo magnético aplicado na temperatura ambiente. Nessa figura pode-se observar que, na amostra sinterizada em forno de micro-ondas, o valor máximo de coeficiente magnetoelétrico foi de 0,7 mV/cmOe, para um campo magnético de 1050 Oe; já para a amostra sinterizada em forno convencional, α_{33} , foi de 2,2 mV/cmOe, para um campo magnético de 990 Oe. Os valores do coeficiente magnetoelétrico quando comparados com resultados da literatura são, em alguns casos, superiores como com os resultados de Kulkarni et al. [19] que obtiveram α_{33} de 0,4 mV/cmOe, em compósitos PZT/Fe-Ni na proporção 85/15, e, em outros casos, inferiores quando comparados com os resultados de Narendra Babu et al. [21], 11,6 mV/cmOe, em compósitos PZT/Fe-Ni na proporção 73/27, podendo, contudo, ser melhorados. Porém, o material processado apresenta o acoplamento magnetoelétrico pelo cumprimento da exigência de certas características mínimas, tais como: relativamente alta resistividade elétrica e integridade de fases, mostrando a viabilidade de se adotar as técnicas aplicadas neste trabalho, principalmente a sinterização por micro-ondas pela redução de tempo de processamento.

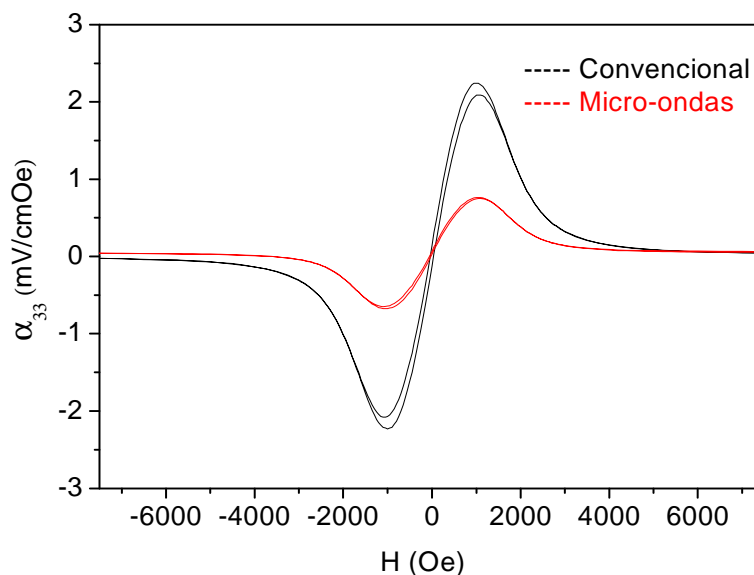


Figura 4.52 Coeficiente de acoplamento magnetoelétrico do compósito PZT/Fe-Ni sinterizado em forno de micro-ondas e em forno convencional.

4.4.3 Conclusões parciais

As amostras de Fe-Ni sinterizadas em forno de micro-ondas a 1150 °C, com taxa de 100 °C/min e patamares de 30 a 60 min apresentaram diferentes resultados de magnetização remanente, ***Mr***, onde os valores variam de 0,22 a 0,98 emu/g, respectivamente. Uma vez que as densidades atingidas, em ambos os casos, foram quase as mesmas, a mudança na magnetização remanente pode ser atribuída ao tamanho médio de grãos ser diferente, e evidenciar que quanto maior o tamanho de grãos, maior magnetização remanente. Os valores de saturação, ***Ms***, e campo coercitivo, ***Ec***, foram similares nas duas amostras. Por outro lado a sinterização da Fe-Ni em forno convencional, a uma taxa de aquecimento de 5 C/min permitiu atingir densidades superiores e tamanho médio de grão maiores quando comparado com as amostra sinterizadas por micro-ondas, e a magnetização remanente, ***Mr***, foi 0,3 emu/g, valor semelhante ao obtido na amostra sinterizada em forno de micro-ondas com tempo de patamar de 30 min.

A caracterização dielétricas e ferroelétricas foram realizadas na amostra de PZT sinterizada a 1150 °C, com taxa de 50 °C/min e patamar de 60 min. A densidade relativa foi inferior a 90 % porém apresentou integridade da fase PZT. Nas amostra sinterizadas convencionalmente a caracterização foi realizada na amostra sinterizada a 1150 °C com taxa de 5 °C/min, por 60 min. O resultado de resistividade foi de $2,46 \times 10^8 \Omega\text{m}$ na sinterizada por micro-ondas e de $2,49 \times 10^{11}$ na sinterizada convencionalmente. O ciclo de histerese permitiu verificar uma diferença na polarização remanente, ***Pr***, sendo ele 20 vezes maior na amostra sinterizada em forno convencional, o qual se explica pela maior resistividade apresentada por essa amostra. O campo coercitivo, ***Ec***, também foi maior na amostra sinterizada convencionalmente, mas neste caso a diferença não foi tão considerável.

Os valores de resistividade das amostras PZT/Fe-Ni foram de $6,87 \times 10^8 \Omega\text{m}$ na amostra sinterizada por micro-ondas e de $8,62 \times 10^9$ sinterizada convencionalmente. Neste caso a maior densificação foi obtida por sinterização convencional, quando comparada com a sinterização por micro-ondas, mas a diferença não foi tão considerável como no caso do PZT, por isso a menor resistividade da amostra sinterizada por micro-ondas é explicada pelo fato de não ter sido conservada a integridade das fases nessa amostra. O ciclo de histerese permitiu verificar a diferença na polarização remanente, ***Pr***, e no campo coercitivo, ***Ec***, sendo ambos maiores na amostra sinterizada em forno convencional.

O máximo coeficiente de acoplamento magnetoelétrico para a amostra PZT/Fe-Ni sinterizada no forno de micro-ondas foi de 0,7 mV/cmOe, e para a amostra sinterizada em forno convencional foi de 2,2 mV/cmOe. Essa diferença pode estar relacionada com baixa integridade das fases (PZT e Fe-Ni) e pelo tamanho médio de grãos da fase Fe-Ni, ser menores nas amostras sinterizadas em forno de micro-ondas.

5. CONCLUSÕES

A proposta da presente dissertação visou estudar a síntese, a sinterização em forno de micro-ondas e a caracterização microestrutural, elétrica, magnética e magnetoelétrica da Fe-Ni, PZT e do sistema multifuncional ferroelectromagnético PZT/Fe-Ni 80/20. Diante disso, as principais conclusões são:

O método de síntese Pechini permitiu obter partículas nanométricas de Fe-Ni e PZT usando três diferentes pH de síntese (0, 7 e 9), obtendo-se menor tamanho de partícula no pH 9 em cada fase.

O pó que permitiu atingir maior densidade na sinterização por micro-ondas de Fe-Ni foi o sintetizado a pH 0, e para o PZT foi o sintetizado a pH 9,0. Em ambos os casos o método de preparação das amostras por prensagem mais eficiente foi o M2.

A sinterização por micro-ondas permitiu obter amostras de Fe-Ni com densidades relativas de 91,9 e 92,0 %, na temperatura de sinterização de 1150 °C com uma taxa de aquecimento de 100 °C/min e 30 e 60 min de patamar. O incremento do tempo de patamar não afetou significativamente a densificação final, mas afetou no crescimento do tamanho médio de grãos, sendo maiores no tempo de patamar de 60 min. Foram obtidos diferentes valores de magnetização remanente nas amostras, sendo superior nas amostras com maior tamanho de grão. Os valores de magnetização de saturação e campo coercitivo foram semelhantes, nos dois tempos de patamar. Por outro lado a sinterização da Fe-Ni em forno convencional, na mesma temperatura, com patamar de 60 min, e uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, permitiu atingir uma densidade superior e tamanho médio de grão maior quando comparado com as amostra sinterizadas por micro-ondas, e suas propriedades magnéticas foram semelhantes às obtidas na amostras sinterizada em forno de micro-ondas com tempo de patamar de 30 min.

Amostras de PZT com densidades acima de 90 % foram obtidas após sinterização em forno de micro-ondas com atmosfera pobre em PbO. Na sinterização convencional, com atmosfera rica em PbO, densidades acima de 95 % foram obtidas e com controle da integridade da fase. Os dois tipos de

sinterização não apresentaram diferença significativa no tamanho médio de grãos. A amostra sinterizada convencionalmente, com densidade relativa de 95,2 % apresentou maior valor de resistividade elétrica ($2,5 \times 10^{11} \Omega\text{m}$) e de polarização remanente ($1,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Valores semelhantes de campo coercitivo foram obtidos nas amostras sinterizadas por micro-ondas e convencional de 13,3 kV/cm e 14,4 kV/cm, respectivamente.

A mistura de fases por Ultraturrax foi efetiva na obtenção de compósitos do sistema PZT/Fe-Ni, com boa dispersão da fase Fe-Ni na fase PZT.

Valores de densidade próximos foram obtidos em amostras do compósito PZT/Fe-Ni sinterizados em forno de micro-ondas e convencionalmente. A sinterização em forno convencional foi rica em PbO favorecendo a integridade das fases. Como consequência os valores de resistividade elétrica, polarização remanente e coeficiente magnetoelétrico foram superiores do que nas amostras sinterizadas em forno de micro-ondas.

A sinterização por micro-ondas, além de permitir a obtenção de microestruturas homogêneas, com tamanhos de grãos semelhantes ou inferiores aos obtidos por sinterização convencional e aos reportados na literatura, reduziu o tempo total de queima em até 90%.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Síntese via *in situ* pelo método Pechini do sistema PZT/Fe-Ni.

Estudo do efeito da velocidade do Ultraturrax na mistura do sistema PZT/Fe-Ni.

Estudo do efeito do tamanho das partículas das fases PZT e/ou Fe-Ni na sinterização em forno de micro-ondas e em forno convencional.

Controle da atmosfera de chumbo na sinterização por micro-ondas de PZT, e PZT/Fe-Ni. Estudos de sinterização por dilatométrica assistida em micro-ondas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PERRON, H.; MELLIER, MELLIER, T.; DOMAIN, C.; ROQUES, J.; SIMONI, E.; DROTAND, R.; CATALETTE, H. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, p. 1-10, 2007.
- [2] WILLIAM D.; CALLISTER JR. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [3] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Material**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [4] MOULSON, A.J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics**. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [5] ZHENXING, Y.; LONGTU, L.; ZHOU L.; HONGGUO Z.; ZHILUN, G. **Material Science Engineering: B**, v. 64, p. 68-72, 1999.
- [6] AKTHER HOSSAIN, A. K. M.; MAHMUD, S. T.; SEKI, M.; KAWAI, T.; TABATA H. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 312, p. 210-219, 2007.
- [7] JAFFE, B.; COOK, W. R.; JAFFE, H. **Piezoelectric Ceramics**, London: Academic Press, 1971.
- [8] Computational Materials Science. **First-principles study of piezoelectricity in PZT**. Disponível em: <http://electronicstructure.wikidot.com/first-principles-study-of-piezoelectricity-in-PZT> (acessado em 04/02/2011)
- [9] ASHCROFT, W.; MERMIN, N. **Solid State Physics**, College Edition, USA, 1978.
- [10] MUÑOZ J. R.; **Obtención y Caracterización de Polvos Cerámicos del Sistema $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN)**. Trabajo de grado (Engenheiro Físico), Universidad del Cauca, Popayán – Colombia, 2009.

- [11] EERENSTEIN, W.; MATHUR N. D.; SCOTT, J. F. **Nature**, v. 442, p.p 759, 2006.
- [12] JAFFE, B.; ROTH, R.S.; MARZULLO S. **Journal of Applied Physics**, v. 25, p. 809-810, 1954.
- [13] ROUQUETTE, J.; HAINES, J.; BORNAND, V.; PINTARD, M.; PAPET, PH.; BOUSQUET, C.; KONCZEWICZ, L.; GORELLI, F. A.; HULL, S. **Physical Review B (American Physical Society)**, v. 70 (1): pp. 1, 2004.
- [14] LIU, W.; JIANG, B.; ZHU, W. **Applied Physics Letters (American Institute of Physics)**, v. 77 (7): p.p. 1047, 2000.
- [15] NAN, C. W.; CAI, N.; LIU, L.; ZHAI, J.; YE, Y.; LIN, Y. **Journal of Applied Physics**, v. 94, p.p. 5930, 2003.
- [16] DONG, S. X.; ZHAI, J. Y.; LI, J. F.; VIEHLAND, D.; SUMMERS, E. **Journal of Applied Physics**, v. 101, 124102, 2007.
- [17] SRINIVASAN, G.; RASMUSSEN, E. T.; GALLEGOS, J.; SRINIVASAN, R.; BOKHAN, Y. I.; LALETIN, V. M. **Physical Review B**, v. 64, 214408, 2001.
- [18] LIU, M.; OBI, O.; LOU, J.; STOUTE, S.; HUANG, J. Y.; CAI, Z.; ZIEMER, K. S.; SUN, N. X. **Applied Physics Letters**, v. 92, 152504, 2008.
- [19] KULKARNI, S. R.; KANAMADI, C. M.; CHOUGULE, B. K. **Materials Research Bulletin**, v. 40, p.p. 2064, 2005.
- [20] DANDAN WU, WEIHUA GONG, HAIJIN DENG AND MING LI; **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, p.p. 5002, 2007.
- [21] NARENDRA BABU, S.; SURYANARAYANA, S.V.; BHIMASANKARAM, T. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 473, p.p 418, 2009.
- [22] NAN, C. W.; BICHURIN, M. I.; DONG, S.; VIEHLAND, D.; SRINIVASAN, G. **Journal of Applied Physics**, v. 103 (3), p. p.031101, 2008.

- [23] NEWNHAM, R. E., SKINNER, D. P.; CROSS, L.E. **Materials Research Bulletin**, v. 13 (5), p. 525-536, 1978.
- [24] GROSSINGER, R.; DOUNG, G. V.; SATO-TURTELLI, R. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 320, p. 1972-1977, 2008.
- [25] PECHINI, M. P. “**Barium Titanium Citrate, barium titanate and processes for producing some**”, US: Patent, 3, 231, pp. 218, January 25, 1966.
- [26] QIU, S.; GAO, C.; ZHENG, X.; CHEN, J.; YANG, C.; GAN, X.; FAN, H. **Journal of Materials Science**, v. 43, p.p. 3094, 2008.
- [27] FREITAS, O. C. **Caracterização Estrutural e Microestrutural de Cerâmicas PZT Dopadas com Nióbio**. 1998. 102 p. Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Química de Araraquara - UNESP, 1998.
- [28] SIMÕES, A. N.; VIEIRA, D. A.; SILVA, M. C.; GAMA, L.; COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4.2, p.p. 26, 2009.
- [29] REED, J.S. **Principles of Ceramic Processing**, John Wiley and Sons Inc., 1995.
- [30] RAHAMAN M. N. **Ceramic Processing and Sintering**, Marcel Dekker Inc., 1995.
- [31] MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. **Cerâmica**, v. 53, p. 1-10, 2007.
- [32] THOSTENSON, E. T.; CHOU, T. W. **Composites: Part A**, v. 30, 10551071, 1999.
- [33] HAQUE, K. E. **International Journal of Mineral Processing**, v. 57 (1), p. 124, 1999.

- [34] OGHBAEI, M.; MIRZAEI, O. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 494, p. 175–189, 2010.
- [35] CLARK, D. E.; FOLZ, D. C.; WEST, J. K. **Materials Science and Engineering A**, v. 287, p. 153–158, 2000.
- [36] SUTTON, W. H. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 68 (2), p. 376–386, 1989.
- [37] MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. **Cerâmica**, v. 53, p. 218-226, 2007.
- [38] MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 190, p. 223–229, 2007.
- [39] MEREDITH, R. J. **Engineers' Handbook of Industrial Microwave Heating**. IEE Power Series 25, ISBN 0852969163, The Institution of Electrical Engineers, London, UK, pp. 1–55, 1998.
- [40] YADOJI, P.; PEELAMEDU, R.; AGRAWAL, D.; ROY, R. **Materials Science and Engineering B**, v. 98, p. 269-278, 2003.
- [41] PANNEERSELVAM, M.; RAO, K. J. **Materials Research Bulletin**, v. 38, p. 663-674, 2003.
- [42] HAO, H.; XU, L.; HUANG, Y.; ZHANG, X.; XIE, Z. **Science China Technological Sciences Series E**, v. 52, p. 2727-2731, 2009.
- [43] JANNEY, M. A.; CALHOUN, C. L.; KIMREY, H. D. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, p. 341–346, 1992.
- [44] BROSNAN, K. H.; MESSING, G. L.; AGRAWAL, D. K. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86 (8), p. 1307–1312, 2003.
- [45] SOUTO, P.M.; MENEZES, R. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 86, p. 9201-9206, 2007.

- [46] MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 190, p. 223–229, 2007.
- [47] GUNNEWIEK R. F. K.; KIMINAMI R. H. G. A. **Metastable and nanostructured materials IV**, trans tech publications, p. 65-71, 2009.
- [48] GOLDSTEIN, A.; TRAVITZKY, N.; SINGURINDI, A.; KRAVCHIK, M. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19 (12), 2067–2072, 1999.
- [49] TSAKALOUDI, V.; PAPAZOGLU, E.; ZASPALIS, V. T. **Materials Science and Engineering B**, v. 106, p. 289–294, 2004.
- [50] YANG, J. H.; SONG, K. W.; LEE, Y. W.; KIM, J. H.; KANG, K. W.; KIM, K. S.; JUNG, Y. H. **Journal of Nuclear Materials**, v. 325, p. 210–216, 2004.
- [51] RODRÍGUEZ, M. S., **Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Titanato de Bario, BaTiO₃**, monografía de trabajo de grado. Universidad del Cauca, 2004.
- [52] COBO, Q. J., **Estudio de la Síntesis de Alúmina por el Método de Precipitación Controlada (MPC)**, monografía de trabajo de grado. Universidad del Cauca, 2005.
- [53] SANDOVAL, C. D. M., **Estudio de los Parámetros Para la Optimización del Proceso de Síntesis de Hexaferritas de Bario**, monografía de trabajo de grado. Universidad del Cauca, 2006.
- [54] FERNÁNDEZ, P. C. P., **Síntese, Sinterização e Caracterização de Nanocompósitos Magnetoelétricos particulados de PZT/Fe-Co. 2011**. 180 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)- Coordenação de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- [55] SAWER, C. B.; TOWER C. H. **Physics Review**, v. 35, p. 269–275, 1930.

- [56] ZABOTTO, F., **Síntese e Caracterização de Compósitos Magnetoelétricos Particulados de Ferritas de Co e Ni e Ferroelétricos no CFM**. 2010. 137 p. Tese (Doutorado em Física)- Coordenação de Pós-Graduação em Física. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- [57] COSTA, A. C. F. M.; GAMA, L.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. **Materials Science Forum**, v. 498-499, p. 618-623, 2005.
- [58] SHEIKH, A. D.; MATHE, V. L. **Smart Materials and Structure**, 18, p. 065014-9, 2009.
- [59] ISLAM, R. A.; PRIYA, S. **Journal Materials of Science**, 43, p. 3560-3568, 2008.
- [60] DIXIT, G.; SINGH J. P.; SRIVASTAVA R. C.; AGRAWAL H. M.; CHOUDHARY R. J.; GUPTA A. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, v. 48, p. 287-291, 2010.