



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ

Otávio Augusto Protzek

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MONÓLITOS
NANOESTRUTURADOS DE $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$**

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Tese de doutorado apresentada à Universidade
Estadual de Maringá para a obtenção do título
de doutor em Física.

Maringá, Junho/2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

P967o Protzek, Otávio Augusto
Obtenção e caracterização de monólitos
nanoestruturados de BiFeO₃-PbTiO₃ / Otávio Augusto
Protzek. -- Maringá, 2015.
xiv, 83 f. : figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-
Graduação em Física, 2015.

1. Multiferróico. 2. Spark Plasma. 3.
Micromoagem. 4. Monólitos Cerâmicos
Nanoestruturados. I. Santos, Ivair Aparecido dos,
orient. II. Universidade Estadual de Maringá.
Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 21.ed. 530.413

GVS-002663

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha Mãe

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer a Deus

A meus pais que sempre me apoiaram e me incentivaram nas minhas escolhas.

A minha esposa Aline, que esteve ao meu lado me apoiando e me ajudando em todos os momentos.

A minha irmã Yarê pelos bolos de chocolate e pelas doses de tequila.

Ao professor Dr. Ivair Aparecido dos Santos pela orientação, pelos conselhos e acima de tudo pela paciência durante todos esses anos.

Ao professor Dr. Wilson Ricardo Weinand por todo o conhecimento transmitido dentro e fora do laboratório.

Aos meus companheiros de laboratório GDDM, em especial ao Valdirlei Fernandes Freitas (jovem) pelo grande conhecimento transmitido ao Diogo Zampieri Montanher (Tuiú) e ao Daniel Matos Silva pela ajuda nas caracterizações elétricas e magnética, ao Luiz Gustavo Davanse da Silveira (Jesus) pela ajuda nas caracterizações dielétricas.

Agradeço também ao professor Dr José Antônio Eiras e à professora Dra. Ducinei Garcia por ter cedido às instalações do GCFerr para a sinterização das amostras por SPS.

Aos meus amigos do Diego Seiti (Japoneis) e William Junior do Nascimento (Peixe) pela ajuda na sinterização por SPS.

Ao meu grande amigo Wilson T.R. que sempre esteve ao meu lado me apoiando

Aos funcionários do DFI, especialmente ao Marcio e o Jurandir da oficina.

Ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa – COMCAP.

As instituições de fomento, CAPES, CNPq e Fundação Araucária, pelo suporte financeiro.

“A melhor coisa de ser cientista é que não precisa deixar de ser criança nunca”

Carl Sagan

RESUMO

Neste trabalho foram estudados processos para a obtenção de amostras cerâmicas nanoestruturadas de $(0.6)\text{BiFeO}_3-(0.4)\text{PbTiO}_3$, dopados com 3% de La (BFPT-3L), via moagem em altas energias e subseqüentes remoagens e micromoagens. O estudo de materiais com melhores propriedades físicas e mecânicas para aplicações práticas está se tornando cada vez mais frequente nas indústrias de alta tecnologia, em especial os materiais nanoestruturados, pois algumas propriedades mudam em escala nanométrica, permitindo aplicações absolutamente únicas. Buscando a diminuição do tamanho médio de grãos do material, até a ordem de nanômetro com o intuito de obter pós cerâmicos nanoestruturados com estequiometria homogênea, esses pós foram submetidos à sucessivas moagens até atingirem o limite inferior para os tamanhos de partículas, em torno de 90 nm e depois foram sinterizados por descarga de plasma com o intuito de se inibir o crescimento de grãos durante a sinterização, que apresentou resultados satisfatórios pois manteve os tamanhos de grãos do pó de partida, em torno de 90 nm. Após esse procedimento foram estudadas as propriedades estruturais, microestruturais, elétricas e magnéticas com essas análises foi verificado que as amostras apresentavam-se condutoras de corrente elétrica devido à passagem de corrente elétrica a qual foi exposta durante a sinterização e assim foi necessária a realização de tratamentos térmicos para a reoxidação dos materiais sinterizados por descarga de plasma. Foram realizados diversos testes para o tratamento térmico, buscando a reoxidação do material e ao mesmo tempo inibir o crescimento de grãos durante o processo, porém verificou-se que as amostras apresentaram-se em estado metaestável, e que com a menor elevação da temperatura ocorre o crescimento dos grãos. Foram realizadas análises de resistividade elétrica em função do tempo com as quais foi possível verificar que os tratamentos térmicos para a reoxidação, apesar de provocar um acréscimo considerável nos tamanhos de grão, são eficientes quanto à reoxidação do material, pois as amostras reoxidadas apresentaram altas resistividades elétricas, da ordem de $G\Omega.m$. Deste modo, foi possível concluir que é possível obter monólitos cerâmicos nanoestruturados altamente densos via métodos físicos e sinterizados por descarga de plasma, contudo não foi possível reoxidar as amostras sem que houvesse crescimento considerável nos tamanhos de grão.

ABSTRACT

In this work we studied processes to obtain nanostructured ceramic samples (0.6) BiFeO₃-(0.4)PbTiO₃, doped with 3% of La (BFPT-3L) by high energy ball milling at and milled again and micromilling. The study of materials with better physical and mechanical properties for practical applications is becoming increasingly common in high-tech industries, especially nanostructured materials because some properties change at the nanoscale, allowing absolutely unique applications. Searching the decrease of the average grain size of the material until the nanometer order in order to obtain nanostructured ceramic powders with homogeneous stoichiometry. These powders were subjected to successive grindings until reaching the lower limit for the particle sizes around 90 nm and then were sintered by discharge plasma in order to inhibit grain growth during sintering, which showed satisfactory results because it kept the grains sizes of the starting powder, around 90 nm. After this procedure were studied structural, microstructure, electrical and magnetic properties. We verified that the samples are electrically conductive due to the passage of electrical current which was exposed during sintering and thus it was necessary to perform heat treatment for reoxidation of the sintered material by plasma discharge. Several tests for heat treatment were performed, searching the reoxidation of the samples and in the same time inhibiting grain growth during the process, but it was found that the samples showed up in the metastable state and that with the lowest temperature rise occurs grain growth. Electrical resistivity analyzes were performed as a function of time in which it can be seen that the heat treatment for reoxidation is effective to the reoxidation of the material despite causing a considerable increase in grain, because the reoxidized samples had high electrical resistivity, in GΩ.m order. We have concluded that it is possible to obtain highly dense nanostructured ceramic monoliths by way of physical methods and sintered by discharge plasma, but it has not been possible to reoxidize the samples without a significant growth in grain size.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: ILUSTRAÇÃO DE UMA COLISÃO BOLA-PÓ-BOLA DURANTE UM PROCESSO DE MOAGEM EM ALTAS ENERGIAS [43].	8
FIGURA 2: EVOLUÇÃO DA MICROESTRUTURA DOS PÓS NO PROCESSAMENTO VIA MOAGEM EM ALTAS ENERGIAS [43]	9
FIGURA 3: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA (A) DA REDE CRISTALINA DO MATERIAL (B) DOS RAIOS-X PENETRANDO NA REDE CRISTALINA DO MATERIAL.	10
FIGURA 4: MONTAGEM EXPERIMENTAL UTILIZADA PARA SE MEDIR PERMISSIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. NA MONTAGEM A AMOSTRA É COLOCADA EM CONTATO ELÉTRICO COM DUAS HASTES METÁLICAS, QUE ESTÃO CONECTADAS COM A PONTE DE IMPEDÂNCIAS. A AMOSTRA ESTÁ CONTIDA DENTRO DE UM CRIOSTATO, PARA SE OBTER A VARIAÇÃO E TEMPERATURA DESEJADA.	11
FIGURA 5: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM MAGNETOMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE.	13
FIGURA 6: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS COMPONENTES DO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA	14
FIGURA 7: REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DE UM EQUIPAMENTO DE SPARK PLASMA	15
FIGURA 8: CORRENTE ELÉTRICA PASSANDO PELAS PARTÍCULAS DO PÓ DURANTE A SINTERIZAÇÃO [1].	15
FIGURA 9: COLUNA DE DESCARGA DE PLASMA GERANDO DIFUSÃO DE MATÉRIA E FORMAÇÃO DE PESCOÇO [26,27].	16
FIGURA 10: ILUSTRAÇÃO DA MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA A REALIZAÇÃO DAS MEDIDAS DE RESISTIVIDADE, SENDO A, A ÁREA DA AMOSTRA E L, A DISTÂNCIA ENTRE AS DUAS FACES.	17
FIGURA 11: MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV, DAS ESFERAS DE ZIRCÔNIA UTILIZADAS PARA A MICROMOAGEM.	20
FIGURA 12: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA AMOSTRA ENCAPSULADA COM CeO_2 .	21
FIGURA 13: FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO DE OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS.	23
FIGURA 14: MICROGRAFIA DO PÓ, HISTOGRAMA DOS TAMANHOS DE PARTÍCULA E DISTRIBUIÇÃO LOG NORMAL DOS TAMANHOS DE PARTÍCULA COM MAIOR INCIDÊNCIA DE PARTÍCULAS EM 2,9 μm , PARA A AMOSTRA DE 1M-BFPT-3L.	26
FIGURA 15: MICROGRAFIA DE PÓ, HISTOGRAMA DOS TAMANHOS DE PARTÍCULA E DISTRIBUIÇÃO LOG NORMAL DOS TAMANHOS DE PARTÍCULA, COM MAIOR CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS EM 580 nm , PARA A AMOSTRA DE 2M-BFPT-3L.	27
FIGURA 16: MICROGRAFIA DE PÓ, HISTOGRAMA DOS TAMANHOS DE PARTÍCULA E DISTRIBUIÇÃO LOG NORMAL DOS TAMANHOS DE PARTÍCULA, COM MAIOR CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS EM DE 400 nm , PARA A AMOSTRA DE 2M-BFPT-3L, SUBMETIDA À MICROMOAGEM POR 24H.	30
FIGURA 17: MICROGRAFIA DE PÓ, HISTOGRAMA DOS TAMANHOS DE PARTÍCULA E DISTRIBUIÇÃO LOG NORMAL DOS TAMANHOS DE PARTÍCULA COM MAIOR CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS EM DE 86 nm , PARA A AMOSTRA DE 2M-BFPT-3L, SUBMETIDA A MICROMOAGEM POR 48H.	31
FIGURA 18: MICROGRAFIA DE PÓ, HISTOGRAMA DOS TAMANHOS DE PARTÍCULA E DISTRIBUIÇÃO LOG NORMAL DOS TAMANHOS DE PARTÍCULA COM MAIOR CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS EM DE 90 nm , PARA A AMOSTRA DE 2M-BFPT-3L, SUBMETIDA À MICROMOAGEM POR 72H.	32
FIGURA 19: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA DE BFPT-3L, SUBMETIDA À PRIMEIRA ETAPA DE MOAGEM EM ALTAS ENERGIAS E CALCINADA À 1065 °C POR 1 H, COM OS RESPECTIVOS ÍNDICES DE MILLER PARA CADA PICO DE DIFRAÇÃO IDENTIFICADO.	33

FIGURA 20: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA AS AMOSTRAS DE BFPT-3L, SUBMETIDAS A SEGUNDA ETAPA DE MOAGEM EM ALTAS ENERGIAS, E PARA AS AMOSTRAS SUBMETIDAS A 24, 48 E 72 HORAS DE MICROMOAGEM.	34
FIGURA 21: MICROGRAFIA DE FRATURA, HISTOGRAMA DOS TAMANHOS DE GRÃO E DISTRIBUIÇÃO LOG NORMAL DE TAMANHOS DE GRÃO, COM MAIOR CONCENTRAÇÃO DE TAMANHOS DE GRÃO EM 750 NM PARA A AMOSTRA DE 2M-BFPT-3L SINTERIZADA EM FORNO CONVENCIONAL POR 1H EM 1065 °C.	37
FIGURA 22: MICROGRAFIA DE FRATURA, HISTOGRAMA E DISTRIBUIÇÃO LOG NORMAL DOS TAMANHOS DE GRÃO, COM MAIOR OCORRÊNCIA DE TAMANHOS DE GRÃO EM 1114 NM, PARA A AMOSTRA DE 2M-BFPT-3L SINTERIZADA POR SPS A 900 °C POR 5 MIN, E TRATADA TERMICAMENTE POR 1 H À 700 °C EM FLUXO DE O ₂	39
FIGURA 23: MICROGRAFIA DE FRATURA, HISTOGRAMA E DISTRIBUIÇÃO LOG NORMAL DOS TAMANHOS DE GRÃO, COM MAIOR OCORRÊNCIA DE TAMANHOS GRÃO EM 1025 NM, PARA A AMOSTRA DE 2M-BFPT-3L SINTERIZADA POR SPS A 900 °C, POR 5 MIN E TRATADA TERMICAMENTE POR 1 H A 650 °C EM FLUXO DE O ₂	40
FIGURA 24: MICROGRAFIA DE FRATURA, HISTOGRAMA E DISTRIBUIÇÃO LOG NORMAL DOS TAMANHOS DE GRÃO, COM MAIOR OCORRÊNCIA DE TAMANHOS GRÃO EM 575 NM, PARA A AMOSTRA DE 2M- BFPT-3L SINTERIZADA POR SPS A 900 °C POR 5 MIN E TRATADA TERMICAMENTE POR 1 H A 450 °C EM FLUXO DE O ₂	41
FIGURA 25: MICROGRAFIA DE FRATURA, HISTOGRAMA E DISTRIBUIÇÃO LOG NORMAL DOS TAMANHOS DE GRÃO, COM MAIOR OCORRÊNCIA DOS TAMANHOS DE GRÃO EM 576 NM, PARA A AMOSTRA 2M-BFPT-3L SUBMETIDA À MICRO MOAGEM POR 48 H E SINTERIZADA EM FORNO CONVENCIONAL A 1065 °C POR 1H.	42
FIGURA 26: MICROGRAFIA DE FRATURA, HISTOGRAMA DOS TAMANHOS DE GRÃO E DISTRIBUIÇÃO LOG NORMAL DOS TAMANHOS DE GRÃO, COM MAIOR OCORRÊNCIA DOS TAMANHOS DE GRÃO EM 517 NM), PARA A AMOSTRA DE 2M-BFPT-3L SUBMETIDA A MICRO MOAGEM POR 48 H E SINTERIZADA POR SPS À 830 °C POR 5 MIN.....	44
FIGURA 27: MICROGRAFIA DE FRATURA, HISTOGRAMA DO TAMANHO DE GRÃO E DISTRIBUIÇÃO LOG NORMAL DOS TAMANHOS DE GRÃO, COM MAIOR OCORRÊNCIA DOS TAMANHOS DE GRÃO EM 609 NM, PARA A AMOSTRA DE 2M-BFPT-3L SUBMETIDA A MICRO MOAGEM POR 48 H, SINTERIZADA POR SPS A 830 °C POR 5 MIN E TRATADA TERMICAMENTE POR 2 H EM 650 °C EM FLUXO DE O ₂	45
FIGURA 28: MICROGRAFIA DE FRATURA, HISTOGRAMA DO TAMANHO DE GRÃO E DISTRIBUIÇÃO LOG NORMAL DOS TAMANHOS DE GRÃO, PARA A AMOSTRA DE 2M-BFPT-3L SUBMETIDA A MICRO MOAGEM POR 48 H, SINTERIZADA POR SPS A 830 °C POR 5 MIN E TRATADA TERMICAMENTE POR 2 H EM 550 °C EM FLUXO DE O ₂	46
FIGURA 29: MICROGRAFIA DE FRATURA, HISTOGRAMA DOS TAMANHOS DE GRÃO E DISTRIBUIÇÃO LOG NORMAL DOS TAMANHOS DE GRÃO, PARA A AMOSTRA DE 2M-BFPT-3L SUBMETIDA A MICRO MOAGEM POR 48 H, SINTERIZADA POR SPS A 830 °C POR 5 MIN E TRATADA TERMICAMENTE POR 2 H EM 450 °C EM FLUXO DE O ₂	47
FIGURA 30: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CAMINHO PERCORRIDO PELA CORRENTE ELÉTRICA NO INTERIOR DO MATERIAL. (A) PARA A AMOSTRA NÃO PENSADA UNIAXIALMENTE. (B) PARA A AMOSTRA PENSADA ISOSTATICAMENTE.	49
FIGURA 31: MICROGRAFIA DE FRATURA, HISTOGRAMA DO TAMANHO DE GRÃO E DISTRIBUIÇÃO LOG NORMAL DOS TAMANHOS DE GRÃO, COM MAIOR OCORRÊNCIA DOS TAMANHOS DE GRÃO EM 92 NM, PARA A AMOSTRA DE 2M-BFPT-3L SUBMETIDA A MICRO MOAGEM POR 48 H, PENSADA ISOSTATICAMENTE (148 MPa) ENVOLVIDA COM CeO ₂ E SINTERIZADA POR SPS A 830 °C POR 5 MIN.....	50

FIGURA 32: MICROGRAFIA DE FRATURA, HISTOGRAMA DO TAMANHO DE GRÃO E DISTRIBUIÇÃO LOG NORMAL DOS TAMANHOS DE GRÃO, COM MAIOR OCORRÊNCIA DOS TAMANHOS DE GRÃO EM 125NM, PARA A AMOSTRA DE 2M-BFPT-3L SUBMETIDA A MICRO MOAGEM POR 48 H, Prensada isostaticamente (148 MPa,) e sinterizada por SPS a 830 °C por 5 min.....	51
FIGURA 33: MICROGRAFIA DE FRATURA, HISTOGRAMA DO TAMANHO DE GRÃO E DISTRIBUIÇÃO LOG NORMAL DOS TAMANHOS DE GRÃO, COM MAIOR OCORRÊNCIA DOS TAMANHOS DE GRÃO EM 199 NM, PARA A AMOSTRA DE 2M-BFPT-3L SUBMETIDA A MICRO MOAGEM POR 48 H, Prensada isostaticamente (148 MPa) envolvida com CeO ₂ e sinterizada por SPS a 830 °C por 5 min. Colocando e retirando a pressão lentamente durante a sinterização.	53
FIGURA 34: MICROGRAFIA DE FRATURA, HISTOGRAMA DO TAMANHO DE GRÃO E DISTRIBUIÇÃO LOG NORMAL DOS TAMANHOS DE GRÃO, COM MAIOR OCORRÊNCIA DOS TAMANHOS DE GRÃO EM 286 NM, PARA A AMOSTRA DE 2M-BFPT-3L SUBMETIDA A MICRO MOAGEM POR 48 H, Prensada isostaticamente (148 MPa) envolvida com CeO ₂ e sinterizada por SPS a 830 °C por 5 min. e tratada termicamente por 350 °C por 2 h em fluxo de O ₂	54
FIGURA 35: MICROGRAFIA DE FRATURA, HISTOGRAMA DO TAMANHO DE GRÃO E DISTRIBUIÇÃO LOG NORMAL DOS TAMANHOS DE GRÃO, COM MAIOR OCORRÊNCIA DOS TAMANHOS DE GRÃO EM 177 NM, PARA A AMOSTRA DE 2M-BFPT-3L SUBMETIDA A MICRO MOAGEM POR 48 H, Prensada isostaticamente (148 MPa) envolvida com CeO ₂ e sinterizada por SPS a 830 °C por 5 min. e tratada termicamente com pressão positiva de 17 atm de O ₂ em 200 °C por 2 h.....	55
FIGURA 36: MICROGRAFIA DE FRATURA, HISTOGRAMA DO TAMANHO DE GRÃO E DISTRIBUIÇÃO LOG NORMAL DOS TAMANHOS DE GRÃO, COM MAIOR OCORRÊNCIA DOS TAMANHOS DE GRÃO EM 189 NM, PARA A AMOSTRA DE 2M-BFPT-3L SUBMETIDA A MICRO MOAGEM POR 48 H, Prensada isostaticamente (148 MPa) envolvida com CeO ₂ e sinterizada por SPS a 830 °C por 5 min. e tratada termicamente com pressão positiva 2 atm de O ₂ em 200 °C por 2 h.	56
FIGURA 37: MICROGRAFIA DE FRATURA, HISTOGRAMA DO TAMANHO DE GRÃO E DISTRIBUIÇÃO LOG NORMAL DOS TAMANHOS DE GRÃO, COM MAIOR OCORRÊNCIA DOS TAMANHOS DE GRÃO EM 200 NM, PARA A AMOSTRA DE 2M-BFPT-3L SUBMETIDA A MICRO MOAGEM POR 48 H, Prensada isostaticamente (148 MPa) envolvida com CeO ₂ e sinterizada por SPS a 830 °C por 5 min. com pressão positiva de 17 atm de O ₂ em 100 °C por 2 h.	57
FIGURA 38: MICROGRAFIA DE FRATURA, HISTOGRAMA DO TAMANHO DE GRÃO E DISTRIBUIÇÃO LOG NORMAL DOS TAMANHOS DE GRÃO, COM MAIOR OCORRÊNCIA DOS TAMANHOS DE GRÃO EM 184 NM, PARA A AMOSTRA DE 2M-BFPT-3L SUBMETIDA A MICRO MOAGEM POR 48 H, Prensada isostaticamente (148 MPa) envolvida com CeO ₂ e sinterizada por SPS a 830 °C por 5 min. e tratada termicamente com pressão positiva de 2 atm de O ₂ em 100 °C por 2 h.....	58
FIGURA 39: DIFRATOGRAFAS DE RAIOS X PARA AS AMOSTRAS DE BFPT-3L SUBMETIDAS A SEGUNDA ETAPA DE MOAGEM EM ALTAS ENERGIAS, E SINTERIZADA EM FORNO CONVENCIONAL A 1065 °C POR 1H, PARA AMOSTRAS SINTERIZADAS EM SPS POR 900 °C, NÃO TRATADA TERMICAMENTE, TRATADA POR 700 °C, 650 °C, E 450 °C, RESPECTIVAMENTE, POR 2 H EM FLUXO DE O ₂	60
FIGURA 40: DIFRATOGRAFAS DE RAIOS X PARA AS AMOSTRAS DE BFPT-3L SUBMETIDAS MM, SINTERIZADA EM FORNO CONVENCIONAL A 1065 °C POR 1H, SINTERIZADA POR SPS 830 °C E SINTERIZADA POR SPS 830 °C ENCAPSULADA COM CeO ₂	62
FIGURA 41: RESISTIVIDADE ELÉTRICA DC À TEMPERATURA AMBIENTE PARA AS AMOSTRAS SUBMETIDAS ÀS RESPECTIVAS ETAPAS DE MOAGEM E SINTERIZADAS EM FORNO CONVENCIONAL À 1065 °C POR 1 H.....	66
FIGURA 42: RESISTIVIDADE ELÉTRICA DC À TEMPERATURA AMBIENTE PARA AS AMOSTRAS SUBMETIDAS À SEGUNDA ETAPA DE MAE, SINTERIZADA EM SPS POR 900 °C POR 5 MIN E TRATADAS TERMICAMENTE POR 2 H EM FLUXO DE O ₂ , NAS RESPECTIVAS TEMPERATURAS.	68

FIGURA 43: RESISTIVIDADE ELÉTRICA DC À TEMPERATURA AMBIENTE PARA AS AMOSTRAS SUBMETIDAS À MM, SINTERIZADA EM SPS POR 830 °C POR 5 MIN.....	69
FIGURA 44: CONSTANTE ELÉTRICA REAL (ϵ') E IMAGINÁRIA (ϵ'') EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DA FREQUÊNCIA PARA A AMOSTRA DE BFPT-3L SUBMETIDA A MM (A) SINTERIZADA EM FORNO CONVENCIONAL A 1065 °C POR 1 H (B) SINTERIZADA POR SPS À 830 °C POR 5 MIN.	72
FIGURA 45 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA E À 300 K, PARA A AMOSTRA DE BFPT-3L SUBMETIDA A MM (A) SINTERIZADA EM FORNO CONVENCIONAL A 1065 °C POR 1 H (B) SINTERIZADA POR SPS À 830 °C POR 5 MIN.	73
FIGURA 46 CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO PARA AMOSTRAS DE BFPT-3L SUBMETIDA A MM (A) SINTERIZADA EM FORNO CONVENCIONAL A 1065 °C (B) SINTERIZADA POR SPS À 830 °C POR 5 MIN.....	75

SUMÁRIO

Agradecimentos	II
Resumo	IV
Abstract.....	V
Lista de figuras	VI
Capítulo 1	1
1 Introdução.....	1
1.1 Objetivos.....	3
Capítulo 2	4
2 Revisão Bibliográfica	4
2.1 O Composto Óxido de Ferro e Bismuto - BiFeO ₃	4
2.2 Composto Titanato de Chumbo - PbTiO ₃	5
2.3 A Solução Sólida (1-x)BiFeO ₃ - (x)PbTiO ₃	6
Capítulo 3	8
3 Técnicas Experimentais	8
3.1 Moagem em Altas Energias	8
3.2 Difratomia de Raios X.....	9
3.3 Permissividade Dielétrica em Função da Frequência e da Temperatura	10
3.4 Magnetometria de Amostra Vibrante VSM.....	12
3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	13
3.6 Sinterização por Spark Plasma (SPS)	14
3.7 Resistividade Elétrica DC em Função do Tempo	16
Capítulo 4	18
4 Procedimento Experimental	18
4.1 Obtenção dos Pós de BFPT-3L.....	18

4.2	Moagem	18
4.2.1	Moagem em Altas Energias (MAE)	18
4.2.2	Segunda Etapa de MAE.....	19
4.2.3	Micromoagem.....	19
4.3	Conformação e Compactação	20
4.4	Sinterização.....	21
4.4.1	Sinterização em Forno Convencional.....	21
4.4.2	Sinterização por Spark Plasma	21
4.4.3	Tratamento Térmico em Atmosfera de O ₂	21
4.4.4	Determinação de Tamanhos de Grão e de Partícula.....	22
4.5	Difratometria de Raios X.....	23
4.6	Resistividade Elétrica em Função do Tempo	24
4.7	Permissividade Dielétrica em Função da Temperatura	24
Capítulo 5		25
5	Resultados.....	25
5.1	Obtenção dos Pós Cerâmicos Nanoestruturados	25
5.1.1	Análise Granulométrica.....	25
5.1.2	Caracterização Estrutural dos Pós Obtidos.....	32
5.2	Obtenção dos Monólitos Cerâmicos Nanoestruturados.....	34
5.2.1	Análise Granulométrica e Microestrutural	34
5.2.2	Caracterização Estrutural das Cerâmicas de BF-PT 60/40.....	59
5.3	Caracterizações Elétricas	64
5.3.1	Resistividade Elétrica em Corrente Contínua (ρ_{dc})	64
5.3.2	Caracterizações Dielétricas.....	69
5.4	Caracterizações Magnéticas.....	74
Capítulo 6		76
6	Conclusão	76

Capítulo 7	78
7 Perspectivas	78
Capítulo 8	79
8 Referências	79

Capítulo 1

1 INTRODUÇÃO

O interesse na obtenção de materiais com melhores propriedades físicas e mecânicas para aplicações práticas está se tornando cada vez mais frequente nas indústrias de alta tecnologia, tais como a metal-mecânica, cerâmica, química, eletrônica, entre outras. Dentre estes materiais destacam-se os materiais nanoestruturados.

O estudo e a caracterização de materiais nanoestruturados tem sido um dos temas mais atraentes da pesquisa fundamental e tecnológica nas últimas duas décadas devido às possibilidades de melhoria das diversas propriedades que os materiais nanoestruturados apresentam em comparação aos materiais obtidos por processos convencionais, e que apresentam tamanhos fora da escala nano [1,2,3].

Os materiais considerados nanoestruturados são todos aqueles que se apresentam, pelo menos em uma dimensão, com tamanho na ordem de nanômetros (10^{-9} m), geralmente menores que 100 nm [4,5]. Materiais nanoestruturados são caracterizados por uma estrutura com tamanho em dimensões nanométricas, que podem ser obtidos por diversos processos, tais como, solidificação rápida, processamento químico, moagem em altas energias, entre outros. No entanto, não se trata apenas de dimensão de escala. O mais interessante, e tecnologicamente desafiante, é que as propriedades de alguns materiais mudam nessa escala nanométrica, permitindo aplicações absolutamente únicas.

Em escala nanométrica os efeitos quânticos tornam-se importantes e as propriedades eletrônicas dos sólidos são alteradas devido à redução das suas dimensões. Macroscopicamente as propriedades de qualquer material são a média de um comportamento quântico que afeta todos os átomos. À medida que se reduzem as dimensões, há um ponto a partir do qual o comportamento deixa de ser médio e, passa a ser ditado por interações a nível individual, atômico ou molecular, que pode ser muito diferente do comportamento desses materiais quando em dimensão macro. Os efeitos quânticos tornam-se significativos para dimensões iguais ou inferiores a 100 nanômetros, devido à maior concentração de átomos na região de contorno de grão [1,2].

Assim, pontos de fusão, fluorescência, condutividade elétrica, permeabilidade magnética, reatividade química, entre outras propriedades, podem mudar quando esses materiais apresentam escala nanométrica.

Os materiais nanoestruturados podem ser divididos em três categorias:

- A primeira compreende materiais com dimensões reduzidas e ou dimensionalmente na forma de nanopartículas, fios, fitas ou filmes finos.
- A segunda categoria compreende materiais em que a estrutura é limitada por uma região superficial fina (nanométrica) do volume do material. Por exemplo, “nanoclusters” de grafite recobertos com uma camada de partículas de cobalto.
- A terceira categoria consiste de sólidos volumétricos com microestrutura na escala de nanômetros.

A habilidade em preparar pós cerâmicos em escala nanométrica viabiliza a obtenção de corpos cerâmicos com diferentes propriedades, quando comparadas aos materiais convencionais. Os pós nanométricos possuem tamanho médio de partículas muito reduzido e, por consequência, elevada área superficial, a qual favorece a sinterização à temperaturas mais baixas, podendo ainda apresentar elevada porosidade, que aumenta as chances de aplicação em diversos processos industriais, tais como a catalise. No entanto, a consolidação de pós nanométricos em cerâmicas densas sem significativo crescimento de grão ainda é um grande desafio tanto do ponto de vista científico quanto de engenharia de materiais. De fato, a sinterização desses pós, a densificação é frequentemente acompanhada de um grande crescimento de grãos. Na maioria das vezes é difícil alcançar altas densidades com tamanho médios de grãos nanométricos, utilizando o processo de sinterização convencional.

Nesse sentido uma alternativa para a obtenção de corpos cerâmicos nanoestruturados é a sinterização dos mesmos utilizando-se um forno de sinterização rápida por descarga de plasma (*Spark Plasma Sintering*, SPS). Em uma sinterização em SPS é possível a obtenção de altas taxas de aquecimento e resfriamento e tempos de sinterização relativamente curtos, o que contribui significativamente para a inibição do crescimento de grãos durante o processo de sinterização. Esse protocolo possibilita assim a obtenção de corpos cerâmicos com grãos nanométricos, partindo-se de pós também nanométricos.

Deste modo se torna altamente significativo o estudo do processo de sinterização via SPS, para materiais com grande potencial em aplicações tecnológicas. Um dos materiais mais promissores para aplicações tecnológicas é o composto multiferrítico magnetoelétrico $(1-x)\text{BiFeO}_3 - (x)\text{PbTiO}_3$ (BFPT) Esse composto é um promissor candidato ao estudo de materiais

nanoestruturados por apresentar propriedades ferroelétricas-ferromagnéticas-piezoelétricas e piezomagnética, além de apresentar um contorno morfotrópico de fases que vem sendo estudado desde a década de 1960 [6]. Outro ponto positivo para a escolha do BFPT para o material de estudo nesse trabalho é que esse composto já foi produzido e caracterizado por uma vasta quantidade de técnicas de preparo, entre elas, métodos físicos, como moagem em altas energias, [7,8] produção de filmes finos [9] e via métodos químicos, como sol-gel [10], possuindo assim uma vasta gama bibliográfica que serve de fonte de comparação das vantagens e desvantagens do material produzido neste trabalho em relação à outros produzidos por métodos distintos.

1.1 Objetivos

- ✓ *Sintetizar pós nanoestruturados do composto $0.60\text{BiFeO}_3\text{-}0.40\text{PbTiO}_3$ dopado com 3% de La por moagem em altas energias e subsequente micromoagem.*
- ✓ *Obter monólitos cerâmicos nanoestruturados via sinterização por spark plasma (SPS).*
- ✓ *Caracterizar as propriedades estruturais e microestruturais dos monólitos obtidos por meio das técnicas de difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV).*
- ✓ *Caracterizar as propriedades elétricas e dielétricas das amostras obtidas.*

Capítulo 2

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O Composto Óxido de Ferro e Bismuto - BiFeO_3

Materiais multiferróicos magnetoelétricos são materiais em que o ferromagnetismo ou outra ordem magnética podem coexistir simultaneamente na mesma fase, esses materiais são potenciais candidatos à aplicações tecnológicas como dispositivos multifuncionais tais como memórias ferroelétricas, spintrônica e dispositivos magnetoelétricos. Dentre eles, o BiFeO_3 é o material mais amplamente estudado por apresentar acoplamento magnetoelétrico próximo à temperatura ambiente [11,12].

Esse composto apresenta altas temperaturas de transição de fase paraelétrica-ferroelétrica, $T_C \sim 830$ K, como reportado por Teague e colaboradores [13], para amostras produzidas por sol-gel e também possui altas temperaturas de transição de fase paramagnética-antiferromagnética, temperatura de Néel ($T_N \sim 625$ K) [13,14]. Sendo assim, esse material apresenta propriedades antiferromagnéticas e ferroelétricas à temperatura ambiente o que possibilita ao mesmo algumas aplicações promissoras e potenciais para as aplicações tecnológicas mencionadas acima.

Quanto às caracterizações estruturais, estudos realizados por I. Sosnowska e colaboradores [15], usando difração de nêutrons, revelaram que o BiFeO_3 apresenta estrutura perovskita (ABO_3) distorcida, com simetria romboedral e grupo espacial ($R3c$). Essa simetria permite deslocamentos atômicos que originam a ferroeletricidade.

As propriedades dielétricas do BiFeO_3 , foram estudadas por Hunpratub e colaboradores [16], encontraram uma alta constante dielétrica ≈ 103 , para uma amostra preparada por método cerâmico.

No que diz respeito à fabricação, quando é aplicado método cerâmico convencional, dificilmente o composto BiFeO_3 é obtido livre de fases secundárias, como descrito por Wua Jhieh e colaboradores [17], que reportaram a existência de duas fases secundárias, Bi_2O_3 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Tais fases espúrias podem estar ocorrendo devido à temperatura de volatilização, 825 °C, do precursor Bi_2O_3 utilizado na síntese do BiFeO_3 [17]. Assim, quando o composto é

submetido a tratamentos térmicos a temperaturas superiores a 825 °C o precursor Bi_2O_3 volatiliza, resultando na perda da estequiometria da amostra. Essas fases espúrias geralmente apresentam íons Fe_2 , tornando as amostras condutoras de corrente elétrica e dificultando a realização de caracterizações elétricas. Desta forma, rotas alternativas para a obtenção de BiFeO_3 puro vêm sendo estudadas, tais como mecanossíntese [19,20], métodos químicos como sol gel e Pechini [20], e ainda foram estudados métodos alternativos para sinterização, como sinterização por descarga de plasma (SPS) [22,23] e em forno de micro ondas [23]. Além de estudos com o intuito de se obter compostos monofásicos, a comunidade científica tem focado sua atenção para a obtenção de nanopartículas de BiFeO_3 tendo em vista que as propriedades estruturais e magnéticas de BiFeO_3 nanopartículas dependem muito do tamanho de partícula, morfologia, a dopagem etc, que pode ser controlada pelo procedimento de síntese.

I. Szafraniak e colaboradores [19], estudaram amostras nanométricas de BiFeO_3 obtidas via moagem em altas energias e obtiveram amostras com tamanhos de partícula entre 30 e 45 nm, Qinghui e colaboradores [24], estudaram amostras de BiFeO_3 produzidas por moagem em altas energias (MAE) e sinterizadas por SPS. Nesse trabalho eles obtiveram amostras com densidades aproximadamente 90 % e com tamanhos de grão de aproximadamente 40 nm. Essas amostras apresentaram altos campos elétricos coercitivos da ordem de 14 KV.cm⁻¹. Esse acréscimo no campo coercitivo foi atribuído pelos autores como sendo devido a efeitos de contorno de grão e a possíveis monodomínios existentes no grão. Wang e colaboradores [25] obtiveram amostras nanométricas de BiFeO_3 via sol gel e realizaram a sinterização dessas amostras em SPS, após a sinterização verificaram um elevado crescimento de grãos das mesmas, com maior concentração de tamanhos de grão em torno de 3 μm .

2.2 Composto Titanato de Chumbo - PbTiO_3

O composto Titanato de Chumbo, PbTiO_3 (PT), é um dos materiais ferroelétricos mais estudados devido às suas propriedades dielétricas, piroelétricas e piezoelétricas, que são de grande interesse científico e tecnológico. Devido a isso o PT apresenta grande tendência para ser utilizado como piroelétrico estável para aplicações em altas frequências ou temperaturas, sendo muito utilizado como transdutor ultrassônico, em aplicações médicas e sonares, e também é bastante usado como material dielétrico em capacitores. Filmes finos de PT apresentam alto índice de refração podendo assim ser usados como componentes eletro-ópticos [26].

O composto PT, apresenta estrutura perovskita tetragonal e é muito difícil de ser obtido em forma de *bulk* por apresentar um grande fator de tetragonalidade, $c/a \sim 1,063$, tornando assim o material muito frágil e difícil de sintetizar, como apresentado por Zhang e colaboradores [27], este material também apresenta uma elevada temperatura de Curie (em torno de $490\text{ }^{\circ}\text{C}$ [28]), e uma constante dielétrica, em torno de 200, segundo Lee e colaboradores [28], o que o torna atraente para aplicações tecnológicas, como em transdutores de alta temperatura. Suwen Liu e colaboradores [29] estudaram a obtenção de nanopartículas de PbTiO_3 produzidas por sol gel e obtiveram amostras com microestrutura homogênea e com tamanhos de partícula entre 30 e 40 nm. Y.J. Wu e colaboradores [30], estudaram a densificação de amostras de PbTiO_3 obtidas via reação de estado sólido e sinterizadas por SPS. Nesse trabalho, eles obtiveram amostras com tamanhos de grão em torno de 400 nm e mostraram que as descargas elétricas ocorridas durante a sinterização por plasma contribuem substancialmente para a densificação dos corpos cerâmicos.

2.3 A Solução Sólida $(1-x)\text{BiFeO}_3$ - $(x)\text{PbTiO}_3$

A solução sólida $(1-x)\text{BiFeO}_3$ - $(x)\text{PbTiO}_3$, (BFPT) vem sendo alvo de estudos desde o início da década de 60 por apresentar altas temperaturas de transição ferroelétrica, o que é ideal para aplicações que necessitem de estabilidade em altas temperaturas e com alto grau de polarização. S.A. Fedulov e colaboradores [6], em 1964, foram os primeiros a construir um diagrama de fases para os compostos BFPT. Eles observaram que o BFPT apresenta um contorno de fases morfotrópico (MPB) entre as simetrias romboédrica e tetragonal para valores de $x \sim 0,3$. Estudos publicados por W. M. Zhu e colaboradores [31], fazendo a deconvolução de picos em resultados de DRX, observaram na região do MPB a coexistência de uma terceira fase, com simetria ortorrômbica. Nesse trabalho também foram realizadas medidas magnéticas em função da temperatura. Assim, foi possível determinar a temperatura de Néel, que foi de $357\text{ }^{\circ}\text{C}$, para a amostra com $x = 0,31$. S. Bhattachajee e colaboradores [32] verificaram, com uso do refinamento estrutural Rietveld, que na região do contorno de fases morfotrópico há uma grande tetragonalidade para a amostra com $x = 0,3$ ($c/a = 1,187$), a qual se deve ao caráter covalente das ligações Fe/Ti-O e Bi/Pb-O. Outra característica importante desses materiais é que eles possuem uma alta temperatura de Curie T_c , em torno de $632\text{ }^{\circ}\text{C}$, como reportado por Jin-Rong Cheng e colaboradores [33], que investigaram a consequência da substituição de átomos de Fe por Ga nos compostos de BFPT com 60 % de PT e mostraram que as substituições atômicas aumentam a resistividade e a rigidez dielétrica dos compostos estudados. A

substituição do Bi por La também é descrita na literatura, por Anupinder Singh e colaboradores [34], que observaram o comportamento do coeficiente de acoplamento magnetoelétrico (α) e da capacitância (C) em função do campo magnético aplicado para compostos BFPT substituídos com La. Nesse trabalho verificou-se que α e C diminuíram com o aumento do campo magnético. Outro trabalho relevante com a substituição de Bi por La foi publicado por Naigang Wang e colaboradores [35]. Além do acréscimo de La, também foi substituído Ga por Fe, e observando-se um aumento considerável na polarização remanescente e no campo coercitivo, em comparação com o BFPT sem modificante. L. F Cótica e colaboradores [36], investigaram a mudança de simetria para amostras de BFPT com 60 % de PT dopadas com La, de tetragonal ($P4mm$), para ($R3c$), romboedral com o acréscimo de La.

W.M. Zhu e colaboradores [22,23] investigaram a substituição de Fe por Ti e verificaram que com o aumento da concentração de Ti não há uma variação muito expressiva no valor de c/a . No entanto, há um acréscimo significativo no valor do campo coercitivo. T.P. Comyn e colaboradores [39] realizaram medidas de permissividade elétrica e a partir dessas medidas, observaram a temperatura de Curie em torno de 650 °C.

Covadonga e colaboradores [40] realizaram um estudo para a otimização das condições de síntese de diversas composições de BFPT por duas rotas distintas, MAE e reação de estado sólido e verificou que para MAE, obtiveram amostras com tamanhos médios de partícula em torno de 30 nm, no entanto após a sinterização os tamanhos médios de grão ficaram em torno de 1 μ m.

T. P. Comyn e colaboradores [41] sintetizaram nanopartículas de BFPT via coprecipitação química e obtiveram partículas com tamanhos da ordem de 20 a 75 nm, a partir desse pó os autores obtiveram cerâmicas sinterizadas com densidades relativas de 95 %. No entanto após a sinterização, os tamanhos amostras apresentaram acréscimo de várias ordens de grandeza alcançando a casa de 1 μ m. M. Kham e colaboradores [42] obtiveram amostras de BFPT via MAE com tamanhos de grão entre 40 e 600 nm, com maior incidência de tamanhos de grão em 140 nm.

Capítulo 3

3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1 Moagem em Altas Energias

A Moagem em Altas Energias (MAE) é uma técnica de processamento de pós que permite a produção de materiais partindo da mistura de pós precursores [43]. Essa técnica tem sido empregada desde a década de 1960, e vem sendo utilizada para obter materiais nanoestruturados, reações do estado sólido, materiais amorfos e soluções sólidas [43].

O processo de moagem em altas energias (MAE) submete as partículas de um determinado material a sucessivos processos de deformação, soldagem e fratura. Esses processos ocorrem devido aos constantes choques sofridos pelo material com as esferas e com as paredes do recipiente de moagem, como ilustrado na Figura 1. Esses choques submetem as partículas do material a uma série de quebras e soldas como ilustrado na Figura 2.

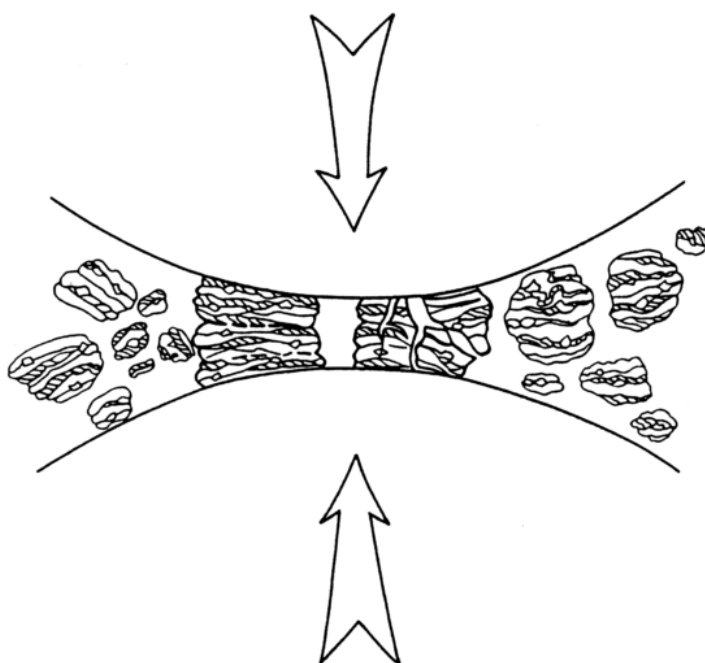


Figura 1: Ilustração de uma colisão bola-pó-bola durante um processo de moagem em altas energias [43].

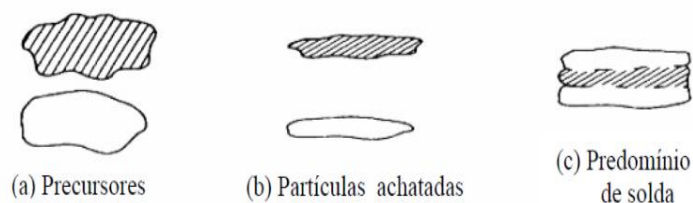


Figura 2: Evolução da microestrutura dos pós no processamento via moagem em altas energias [43].

No início do processo de moagem, as partículas são fragmentadas e tornam-se laminadas (Figura 2(b)). Na sequência, essas partículas sofrem um processo de solda a frio e com isso há um aumento no tamanho das partículas, como se observa na (Figura 2(c)). Em um segundo estágio do processo a fratura torna-se mais comum que a soldagem das partículas. Com o decorrer da moagem, ambos os fenômenos, soldagem e fratura, entram em equilíbrio e o tamanho de partícula segue um processo de redução até estabilizar-se com o tamanho médio das partículas, chegando a uma saturação em relação ao seu tamanho, que depende das variáveis de moagem como tamanho de esfera, tempo de moagem e velocidade de moagem.

A energia contida nesses materiais, decorrente do processamento, pode ser liberada por meio de aquecimento, podendo ocorrer ou não a formação de novas fases.

3.2 Difratometria de Raios X

A difração de raios X (DRX) é uma poderosa técnica de análise de materiais, podendo gerar informações importantes sobre as características da estrutura de um composto, observando-se a posição a intensidade e o perfil das reflexões de Bragg. É possível, a partir do uso das análises de DRX, obter informações sobre a estrutura do composto, pois os raios X têm comprimento de onda menor do que o comprimento de onda da luz visível, da ordem do espaçamento interatômico, e cada uma das componentes citadas acima está relacionada com informações sobre a estrutura cristalina do material, as propriedades da amostra e os parâmetros instrumentais o que possibilita a obtenção de informações a respeito do material, como posição dos átomos na célula unitária e cristalinidade. Essas informações são geradas pelo fenômeno físico da difração e também da interferência, ou seja, quando os raios incidem sobre um cristal, ocorre a penetração do raio na rede cristalina, como este comprimento de onda é da ordem do espaçamento interatômico, os átomos numa amostra funcionam como obstáculos para a radiação, como ilustrado na Figura 3.

Uma amostra cristalina tem sua estrutura composta por células unitárias, que se repetem ao longo da amostra. A interação da radiação com esta amostra causa o fenômeno de difração, então utilizando a lei de Bragg, que relaciona o comprimento de onda, a distância interatômica e o ângulo de incidência. Assim, sabendo-se a medida dos ângulos destes raios difratados é possível utiliza-los para calcular a distância entre os átomos nos materiais, ou seja, deste modo podemos obter a estrutura cristalina do material.

Para analisar a difração é necessário colocar um dispositivo capaz de captar os raios difratados e traçar o espalhamento, e assim obter o ângulo de difração, que depende do comprimento de onda dos raios X (em torno de 10^{-10} m), e da distância entre os planos, de acordo com a lei de Bragg, Equação 1. Para a condição de interferência construtiva, isto é, produção de pico de difração devido à radiação, temos:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad 1$$

Sendo n a ordem de difração e d a distância entre os planos cristalinos. Como na maioria dos casos utiliza-se difração de primeira ordem, pode-se adotar $n = 1$. De posse dos ângulos de Bragg e das intensidades relativas do pico, temos condições de determinar a estrutura cristalina e até mesmo identificar o material, consultando-se os arquivos cristalográficos existentes na literatura.

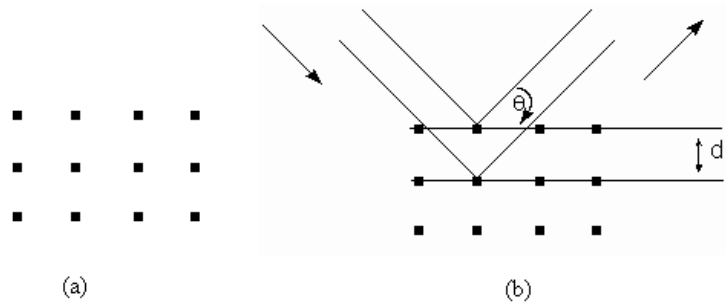


Figura 3: Representação esquemática (a) da rede cristalina do material (b) dos raios-X penetrando na rede cristalina do material.

3.3 Permissividade Dielétrica em Função da Frequência e da Temperatura

A permissividade de um determinado material é determinada pela habilidade que este possui de se polarizar em resposta a um campo elétrico aplicado e, dessa forma, cancelar parcialmente o campo dentro do material.

A permissividade dielétrica em função da temperatura é obtida indiretamente dos valores de G e B , que são respectivamente a condutância e a susceptância. Essas grandezas são obtidas

por um sistema contendo uma ponte de impedância acoplada a um criostato e a um controlador de temperatura, como ilustrado na Figura 4.

Para a realização dessas medidas é necessário que a amostra esteja na forma de capacitor de placas paralelas, pois considerando a amostra como um circuito RC, podemos considerar a admitância Y como sendo:

$$Y = G + jB \quad 2$$

Sabendo-se que a parte real da permissividade dielétrica ϵ' é dada por:

$$\epsilon' = \frac{Bd}{\omega S \epsilon_0} \quad 3$$

E a parte imaginária ϵ'' é dada por:

$$\epsilon'' = \frac{Gd}{\omega S \epsilon_0} \quad 4$$

Sendo ϵ_0 a permissividade elétrica no vácuo, S a área dos eletrodos, d a espessura da amostra e ω a frequência angular do campo elétrico externo aplicado.

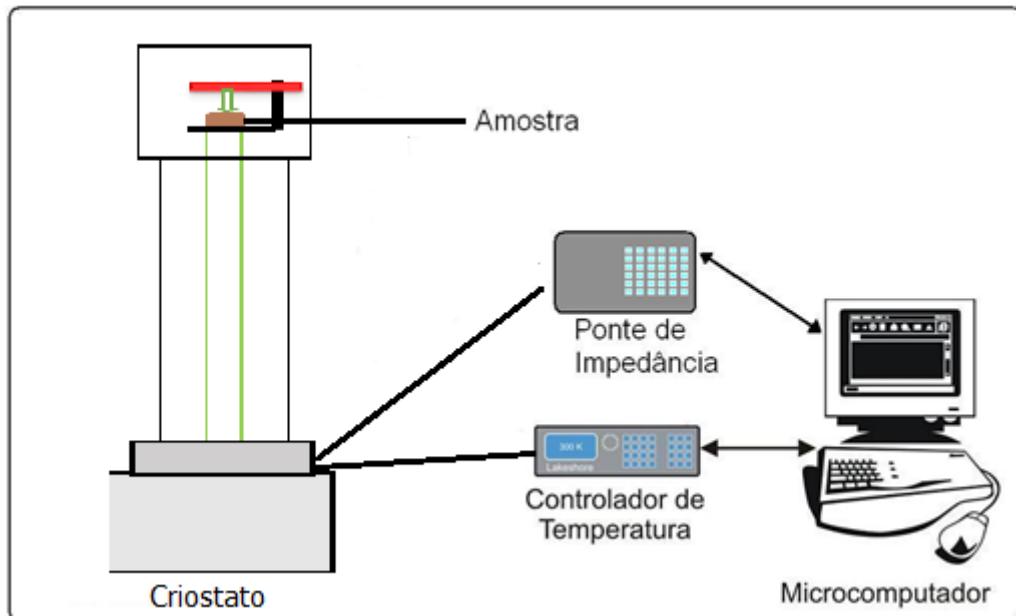


Figura 4: Montagem experimental utilizada para se medir permissividade elétrica em função da temperatura. Na montagem a amostra é colocada em contato elétrico com duas hastas metálicas, que estão conectadas com a ponte de impedâncias. A amostra está contida dentro de um criostato, para se obter a variação e temperatura desejada.

As medidas de permissividade elétrica em função da temperatura são de grande importância para determinar as temperaturas de transição de fase, por apresentarem uma variação nas curvas de G e B durante as transições de fase.

A partir das medidas de G e B também é possível obter os valores da perda dielétrica, que são obtidos com a equação 5.

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{G}{B} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

5

3.4 Magnetometria de Amostra Vibrante VSM

A magnetometria de amostra vibrante é uma técnica utilizada para caracterização magnética de amostras, na qual se obtém o momento magnético em função da temperatura e do campo magnético aplicado.

Essa técnica consiste em colocar a amostra entre dois eletroímãs, presa a uma haste rígida, que vibra em uma determinada frequência, Figura 5. Essa vibração induz uma variação no fluxo magnético, o qual induz uma tensão nas bobinas leitoras. A tensão induzida será proporcional ao momento magnético instantâneo da amostra. De acordo com a lei da indução eletromagnética de Faraday, que estabelece que o campo eletromagnético induzido em um circuito é igual a taxa de variação do fluxo ligando o circuito.

$$V = -N d\Phi/dt$$

6

Sendo A a área de secção reta da bobina e N é o número de voltas, a indução magnética é então $B=\Phi/A$, e:

$$V = -NA dB/dt$$

7

O campo magnético oscilante produzido pela vibração da amostra induzirá um campo eletromagnético nas bobinas de detecção dado por:

$$E = \sigma G A 2 \pi f \cos(2 \pi f t)$$

8

Sendo σ é o momento magnético da amostra, G é função da geometria das bobinas de detecção, f a frequência de vibração da amostra e A é a amplitude de vibração.

Essa técnica é comumente utilizada para obter curvas de histerese magnética e também pode ser acoplada a um forno ou um criostato ao equipamento a fim de obter-se o momento magnético em função da temperatura.

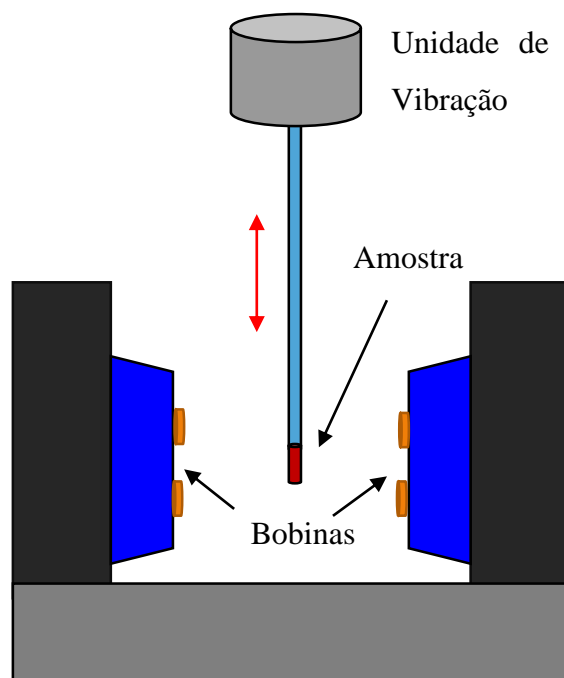


Figura 5: Representação esquemática de um magnetômetro de amostra vibrante.

3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na microscopia eletrônica de varredura a área a ser analisada é irradiada por um fino feixe de elétrons. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra uma série de radiações são emitidas, tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, fótons, etc. Essas radiações quando, captadas corretamente, irão fornecer informações características da amostra (topografia da superfície, composição, etc.).

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são aqueles provenientes dos elétrons secundários e dos retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra os sinais sofrem modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, enquanto os retroespalhados fornecem imagens características de variação de composição.

O MEV, conforme pode ser observado na Figura 6, consiste basicamente da coluna optico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem.

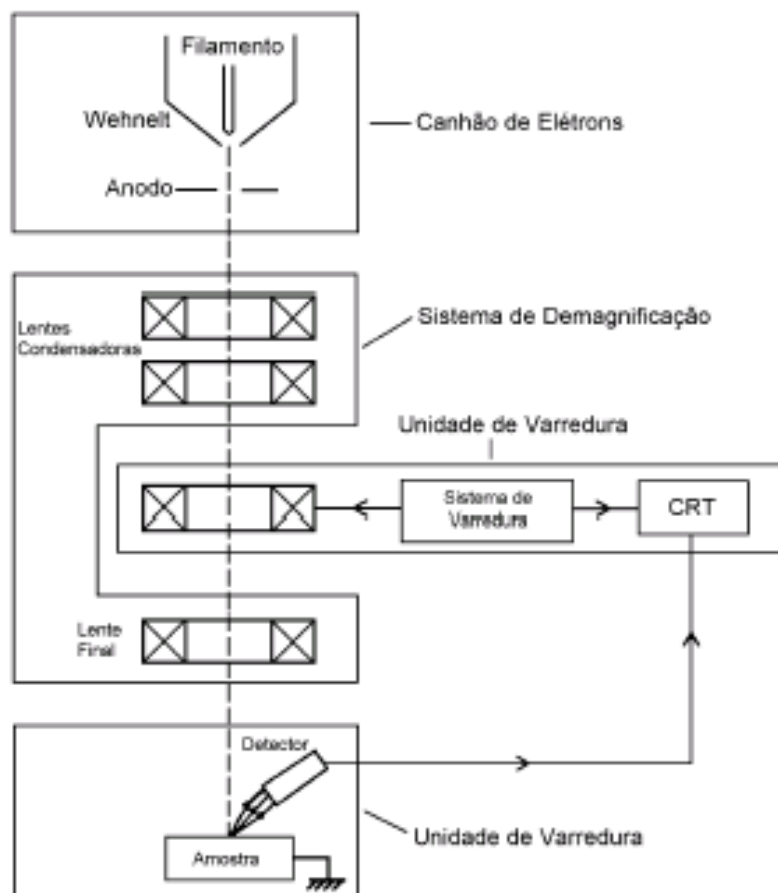


Figura 6: Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura

3.6 Sinterização por Spark Plasma (SPS)

A sinterização por Spark Plasma é uma técnica que permite a utilização de temperaturas mais baixas e tempos muito menores, comparado com a sinterização convencional, resultando na obtenção de amostras com alta densificação e com pequeno crescimento de grãos.

Um forno de SPS é constituído basicamente por dois eletrodos verticais de compressão mecânica, que possibilita que o material a ser sinterizado seja prensado uniaxialmente durante a sinterização, um molde de grafite onde é colocada a amostra, uma câmara de atmosfera inerte e um gerador de pulsos de corrente [44]. Uma representação simplificada do sistema do SPS, está ilustrada na Figura 7.

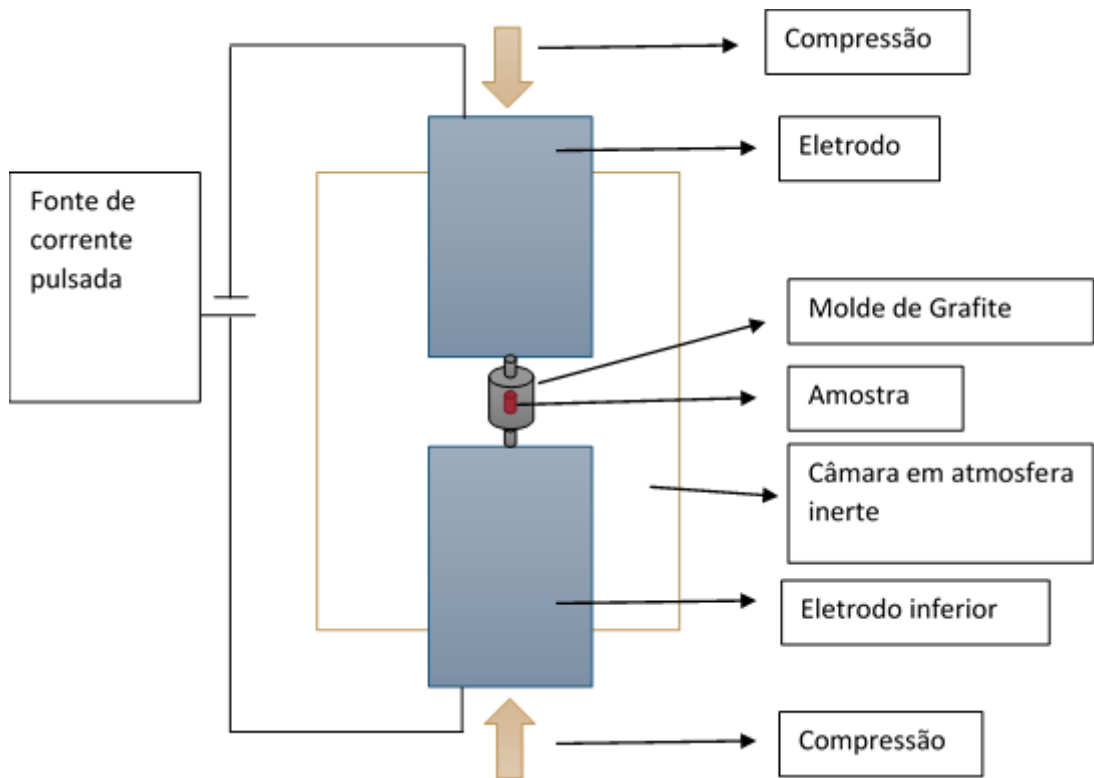


Figura 7: Representação simplificada de um equipamento de Spark Plasma

Em um forno de SPS o material a ser sinterizado é prensado uniaxialmente em um molde de grafite e pulsos de tensão com altas correntes elétricas são aplicados diretamente no molde e no pó. A passagem de corrente provoca um aquecimento no molde e no pó devido ao efeito Joule. Esse aumento da temperatura alcança taxas entre 100 e 600 °C/min, que fazem com que a amostra atinja rapidamente a temperatura de sinterização, favorecendo mecanismos de densificação e inibindo crescimento de grão. Devido às descargas, as superfícies das partículas são ativadas e purificadas, e um fenômeno de auto-aquecimento é gerado entre as partículas. Assim, a transferência de calor e de massa ocorre rapidamente.

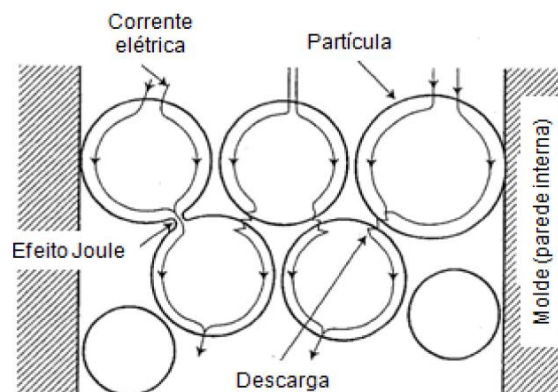


Figura 8: Corrente elétrica passando pelas partículas do pó durante a sinterização [1].

Quando a descarga elétrica ocorre entre duas partículas separadas por uma pequena distância, na ordem de nanômetros, ocorre a descarga de plasma que causa uma elevação local da temperatura que pode chegar à milhares de graus [45]. Essa elevação da temperatura, provoca a fusão da superfície das partículas, resultando na formação de pescoços, como ilustrado na Figura 9.

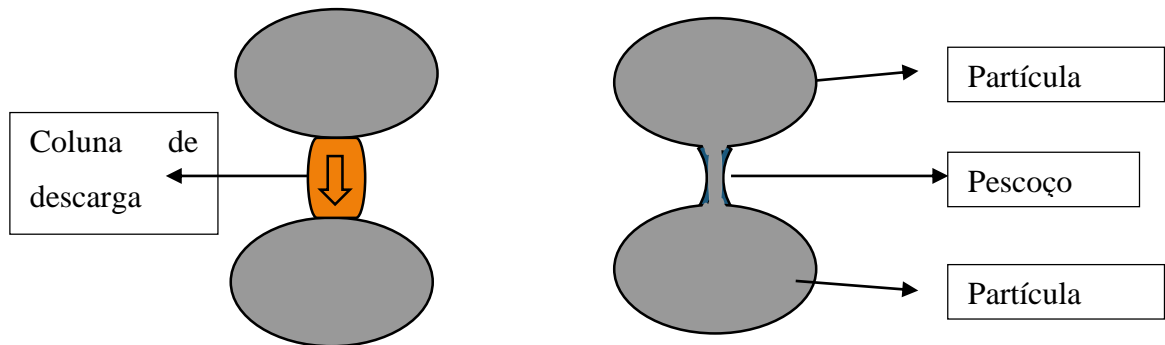


Figura 9: Coluna de descarga de plasma gerando difusão de matéria e formação de pesçoço [26,27].

3.7 Resistividade Elétrica DC em Função do Tempo

A resistividade elétrica DC é uma técnica que consiste em aplicar uma determinada tensão (V) constante na amostra e medir a corrente elétrica (i) no circuito, como ilustrado Figura 10, considerando a amostra como sendo um capacitor de placas paralelas e conhecendo-se a tensão aplicada e medindo-se a corrente elétrica em determinados intervalos de tempo, e possível, com o auxílio da equação a seguir, obter uma curva da resistividade do material com passar do tempo.

$$\rho = \frac{AV}{Li} \quad 9$$

É necessário ressaltar que para que a medida seja confiável, a amostra deve estar contida em uma câmara de isolamento acústico e eletromagnética e com sistema antivibração, para evitar que fatores externos influenciem nas medidas.

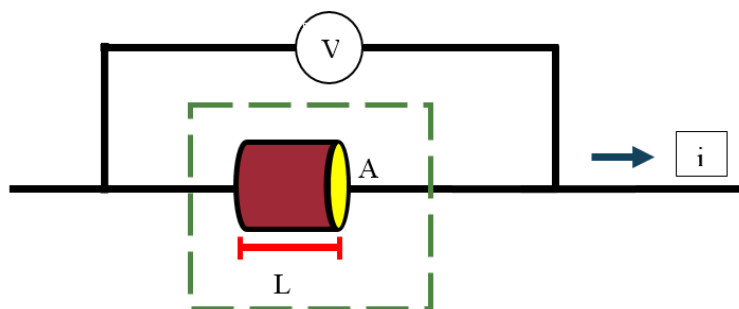


Figura 10: Ilustração da montagem experimental para a realização das medidas de resistividade, sendo A , a área da amostra e L , a distância entre as duas faces.

Capítulo 4

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Obtenção dos Pós de BFPT-3L

4.2 Moagem

Com o objetivo de se obter pós cerâmicos nanoestruturados, as amostras de BFPT-3L foram submetidas a diversos protocolos de moagem em altas energias (MAE) e subsequente micromoagem (MM), afim de se diminuir sistematicamente o tamanho médio de partículas dos pós cerâmicos.

4.2.1 Moagem em Altas Energias (MAE)

Inicialmente as amostras de composição nominal $(0,6)\text{BiFeO}_3\text{-(}0,4\text{)PbTiO}_3$ foram estequiometricamente preparadas a partir dos precursores óxido de bismuto (Bi_2O_3), óxido de ferro (Fe_2O_3), óxido de chumbo (PbO) e óxido de titânio (TiO_2), todos de pureza analítica. A massa dos precursores foi medida em uma balança analítica com precisão de 10^{-5}g (Shimadzu AUW220D) e homogêneos manualmente em almofariz de ágata por 20 min. Após a homogeneização, os pós foram submetidos à moagem em altas energias realizada em atmosfera livre (atmosfera de ar) utilizando-se um moinho planetário Retsch PM 100. O vaso de moagem utilizado, assim como as esferas, são de aço/carbono endurecido VC – 131, e as esferas pesavam em média 4 g e mediam cerca de 1 cm de diâmetro. Os parâmetros de moagem foram mantidos os mesmos para todas as amostras, sendo o tempo de moagem de 1 h, com velocidade de moagem de 300 RPM e com uma razão massa de amostra e massa de esferas de 1:30. Esses parâmetros de moagem, foram estudados em trabalhos anteriores [33,34] e tomados como padrão para a obtenção deste material. Após a moagem, foi adicionado ao pó moído 3% de massa de óxido de Lantânio (La_2O_3), e a mistura foi homogeneizada em almofariz de ágata, por 20 minutos, a fim de se obter uma mistura homogênea com o objetivo de obter-se uma maior eficiência na dopagem do BFPT com La_2O_3 . Na sequência os pós foram calcinados à

temperatura de 1065 °C por uma hora, em atmosfera de ar, com taxa de aquecimento de 2 °C/min. O procedimento descrito acima doravante será chamando de primeira etapa de MAE.

4.2.2 Segunda Etapa de MAE

Após a MAE, as amostras foram calcinadas à 1065 °C com o intuito de formar a fase desejada, na sequencia as amostras foram submetidas novamente à MAE, no entanto em condições menos energéticas, com esferas de menor massa e com menor velocidade de moagem

A segunda etapa do processo de MAE foi realizada no mesmo moinho e no mesmo vaso de moagem da primeira etapa, porém, utilizando-se esferas de 2,6 mm de diâmetro e com velocidade de moagem de 200 RPM por 1 h. A diminuição da energia fornecida às amostras durante as colisões, buscou a diminuição da incidência de soldas frias durante o processo de moagem, que são responsáveis pelo aumento dos tamanhos de partícula do material.

Os parâmetros para a segunda etapa do processo de moagem em altas energias foram otimizados, ou seja, foram realizados testes de moagens variando o tempo de moagem de 0,5 h até 48 h a velocidade de moagem também foi variada de 100 RPM até 400 RPM e ainda foram realizados testes com esferas de 2,6 mm de diâmetro e com esferas de 3,6 mm de diâmetro. Após cada etapa da moagem as amostras foram analisadas por MEV e adotou-se como padrão para os parâmetros de moagem a amostra que apresentou menor tamanho de partículas e maior homogeneidade. O padrão adotado foi de 1 h com velocidade de moagem de 200 RPM.

4.2.3 Micromoagem

A micromoagem (MM), diferentemente da MAE, foi realizada em moinho de baixa energia em um moinho de bolas, que consiste de um recipiente cilíndrico horizontal, contendo bolas e o material a ser moído. À medida que a jarra é rotacionada, as bolas colidem com o material a ser moído causando quebras e consequentemente a diminuição dos tamanhos de partícula do material.

Essa etapa do processo de moagem teve como função principal a diminuição dos tamanhos de partícula do material tendo, em vista que a quantidade de energia aplicada nas amostras é reduzida durante o processo, pois a moagem é realizada com velocidade menor, 25 RPM, com esferas menores e com menos massa, buscando assim a ocorrência apenas de fraturas e não da solda das partículas durante o processo de moagem. A micromoagem ocorreu da seguinte forma:

Os pós obtidos na segunda etapa de moagem em altas energias foram submetidos à micromoagem em moinho de baixa energia, em um recipiente de 100 ml de volume, utilizando-se esferas de zircônia de 0,5 mm de diâmetro, com razão massa bola 1:30. A moagem foi realizada em meio líquido, com 50% do volume do recipiente de moagem preenchido com álcool isopropílico o tempo de moagem foi variado de 24 até 72 h, e foi otimizado e adotado como padrão em 48 h. Após a moagem, a amostra obtida foi separada das esferas e colocada para secar em uma estufa a 60° C por aproximadamente 48 h. Essas configurações dos parâmetros de micromoagem são parâmetros previamente otimizados, buscando a obtenção do menor tamanho de partícula possível com o auxílio desta técnica.

Na Figura 11 são ilustradas as esferas de zircônia utilizadas durante a micromoagem.

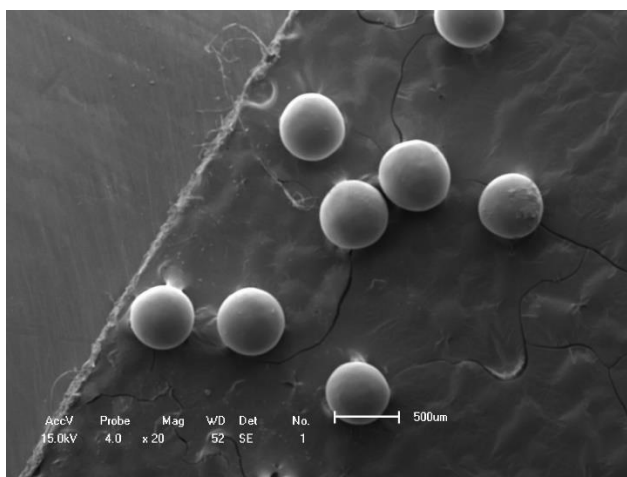


Figura 11: Micrografia obtida por MEV, das esferas de zircônia utilizadas para a micromoagem.

4.3 Conformação e Compactação

Os pós cerâmicos obtidos na moagem foram compactados em forma de discos de aproximadamente 10 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, para as amostras submetidas à sinterização convencional e 3,5 mm de diâmetro e 1mm de espessura, para as amostras encapsuladas com Oxido de Cério e sinterização por SPS, como ilustrado na Figura 12.

Para ambos os processos de compactação, os pós foram moldados em uma prensa uniaxial e posteriormente prensados isostaticamente com uma pressão de 148 MPa por 30 minutos, em uma prensa isostática.

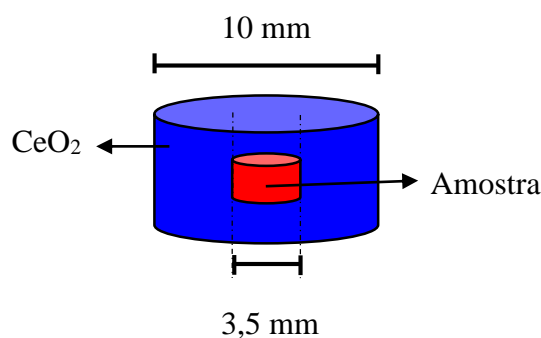


Figura 12: Representação esquemática da amostra encapsulada com CeO_2

4.4 Sinterização

4.4.1 Sinterização em Forno Convencional

A sinterização das amostras em forno convencional, foi realizada em um forno tipo mufla construído pelo Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM-UEM). As amostras foram sinterizadas em atmosfera livre e a temperatura de sinterização utilizada foi de 1065 °C por 1 h, com rampa de aquecimento de 2 °C/min. Às condições de sinterização foram otimizadas em trabalhos anteriores [33,34].

4.4.2 Sinterização por Spark Plasma

A sinterização via SPS foi efetuada utilizando um equipamento Dr. Sinter Spark Plasma Sintering (Fuji Electronic Industrial), pertencente ao Grupo de Materiais Ferrosos do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (GMF-UFSCar). A sinterização foi realizada em um molde de grafite de 10 mm de diâmetro. A pressão aplicada na amostra durante a sinterização foi de 50 MPa a uma taxa de aquecimento de 220 °C/min até o patamar de 830 °C, permanecendo nesta temperatura por 5 min. A taxa de resfriamento foi de aproximadamente 100 °C/min, e a sinterização ocorreu em atmosfera de Argônio.

4.4.3 Tratamento Térmico em Atmosfera de O_2

O tratamento térmico foi realizado nas amostras sinterizadas via SPS com o intuito de reoxidar as amostras, pois às condições necessárias para a realização da sinterização em forno de SPS são altamente redutoras, devido à elevada corrente elétrica que atravessa a amostra durante a sinterização, contribuindo assim para uma grande perda de O_2 durante o processo.

O tratamento térmico foi realizado em um forno tubular construído no GDDM, e a câmara utilizada para os tratamentos com pressão positiva de O_2 foi projetada e construída no GDDM.

Os parâmetros de tratamento foram otimizados, buscando minimizar o crescimento de grãos do material, para tanto foram realizados testes com condições variadas de temperatura e de pressão de O₂, que serão discutidos nos resultados.

4.4.4 Determinação de Tamanhos de Grão e de Partícula

Após cada etapa do processo de produção das amostras, moagens, calcinação, sinterização e tratamento térmico, as mesmas foram submetidas a análise por MEV com o intuito de acompanhar a evolução dos tamanhos de partícula ou de grão com o decorrer de cada etapa do processo de fabricação.

Com as imagens de MEV e com o auxílio de um programa de computador próprio para análise de micrografias, que permite a comparação dos diâmetros dos grãos com a barra de tamanhos fornecida pelo MEV, chamado *Image J*. Desta maneira, para cada amostra foram realizadas cerca de 300 medidas de diâmetros, a fim de se obter uma distribuição de tamanhos de grão para cada amostra. Esses dados foram plotados em forma de gráfico de barras e ajustados por uma distribuição log-normal que melhor descreve o comportamento de tamanhos de partícula/grão para materiais submetidos à processos de moagem.

Os procedimentos para a obtenção das amostras podem ser visualizados no fluxograma da Figura 13.

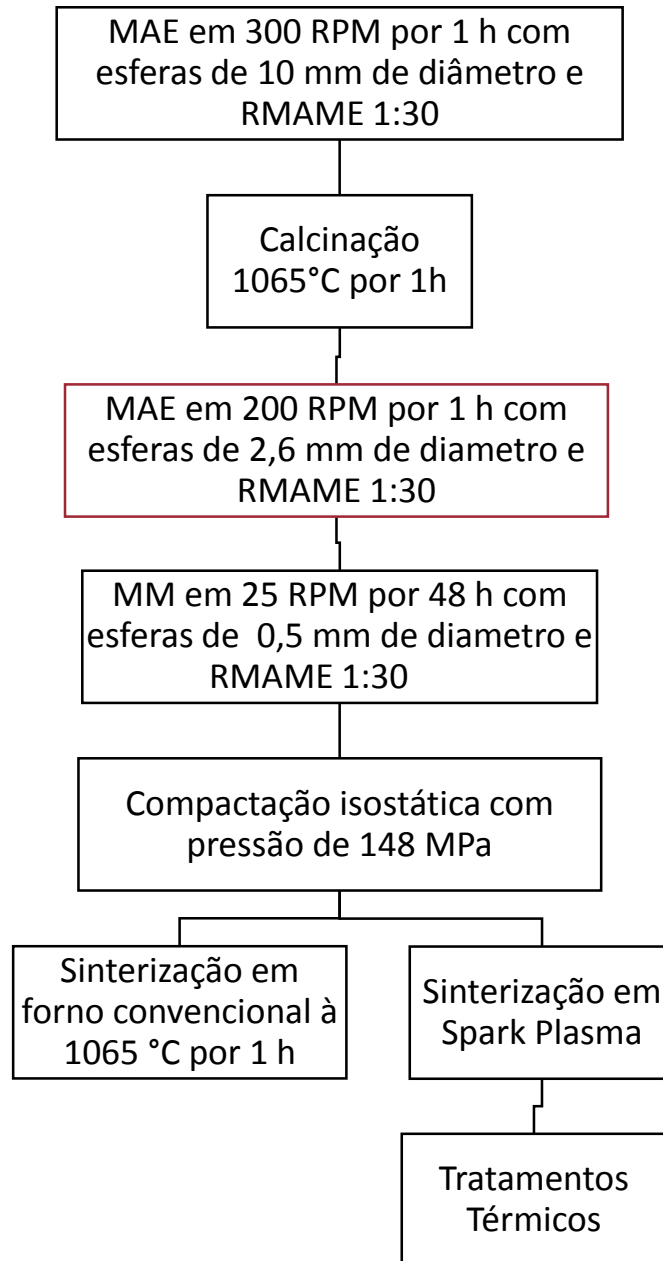


Figura 13: Fluxograma do procedimento de obtenção das amostras.

4.5 Difratomia de Raios X

As análises por difratometria de raios X foram realizadas utilizando um difratometro Shimadzu modelo XRD-7000. As medidas foram realizadas para identificação de fases com uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$, de 10° até 90° , em modo contínuo.

Os difratogramas obtidos foram utilizados para o cálculo das densidades teóricas das amostras utilizando-se os índices de Miller e a equação de Bragg para o cálculo das distâncias interplanares e assim o volume da célula unitária.

4.6 Resistividade Elétrica em Função do Tempo

As medidas de resistividade elétrica foram realizadas com o auxílio de um eletrômetro Keithley 6514 no Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM/UEM). Para a realização das medidas a amostra foi colocada em uma câmara de isolamento acústico e eletromagnético e com sistema antivibração. Foi utilizado um gerador de funções Agilent E33210A configurado no modo DC para fornecer uma tensão de 1 V, o intervalo de tempo de aquisição foi de 10 s por ponto e o tempo total da medida foi de 3000 s. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

4.7 Permissividade Dielétrica em Função da Temperatura

As medidas de permissividade dielétrica foram realizadas utilizando uma ponte RLC Agilent E4980. Essas medidas foram realizadas para frequências de 20 Hz até 2 MHz, com uma rampa de temperaturas de 0,5 °C/min, tanto para o aquecimento quanto para o resfriamento. Para tais medidas foram depositados filmes de ouro sobre as superfícies das amostras.

Capítulo 5

5 RESULTADOS

5.1 Obtenção dos Pós Cerâmicos Nanoestruturados

5.1.1 Análise Granulométrica

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos por MEV, assim como os relativos à distribuição dos tamanhos de partículas dos pós cerâmicos obtidos após cada etapa do processo de moagem.

A Figura 14 ilustra a micrografia de MEV para a amostra obtida na primeira etapa do processo de MAE por 1 h em 300 RPM, após a calcinação, e o histograma dos tamanhos de partícula (com ajuste matemático usando uma distribuição Log normal). Nessa figura, observa-se que a amostra apresenta uma ampla distribuição de tamanhos de partícula, variando de 0 a 8 μm , que é característica do método de preparo [29,30]. Como a forma da distribuição pôde ser aproximada por uma distribuição Log normal, nota-se uma quantidade maior de partículas com diâmetro em torno de 3 μm . Esses valores de tamanho médio de partículas estão de acordo com os valores apresentados por Freitas [50], e por Correias e colaboradores [51] para amostras cerâmicas de BFPT obtidas via MAE e sinterizadas em forno convencional.

Com o intuito de obter partículas ainda menores, após essa primeira etapa de MAE os pós calcinados foram submetidos a um segundo processo de MAE. Essas amostras serão rotuladas a partir desse ponto como 2M-BFPT-3L. Nessa segunda etapa foram realizados testes variando-se os parâmetros de moagem (tempo, velocidade de moagem, a razão entre a massa da amostra e a massa das esferas, tamanho e massa das esferas) com o objetivo de otimizar cada parâmetro, e obter pós monofásicos altamente reativos com tamanhos de partículas reduzidos e com uma morfologia favorável ao bom empacotamento dos pós cerâmicos, para a posterior confecção dos corpos cerâmicos nanoestruturados. As condições de otimizadas foram para amostras moídas por 1 h em 200 RPM, com razão massa bola 1:30.

A distribuição de tamanhos de partícula após a segunda etapa MAE e a micrografia de MEV para essa amostra estão ilustradas na Figura 15. Na figura verifica-se que as partículas

possuem morfologia homogênea e apresentam uma distribuição de tamanhos de partícula ampla, entre 200 e 1700 nm, com uma maior quantidade de partículas com tamanhos em torno de 600 nm, que representa uma diminuição considerável dos tamanhos médios de partícula em relação ao primeiro estágio de moagem. Com base nessas análises, verificamos assim a eficiência do processo de moagem na diminuição dos tamanhos de partícula do material moído.

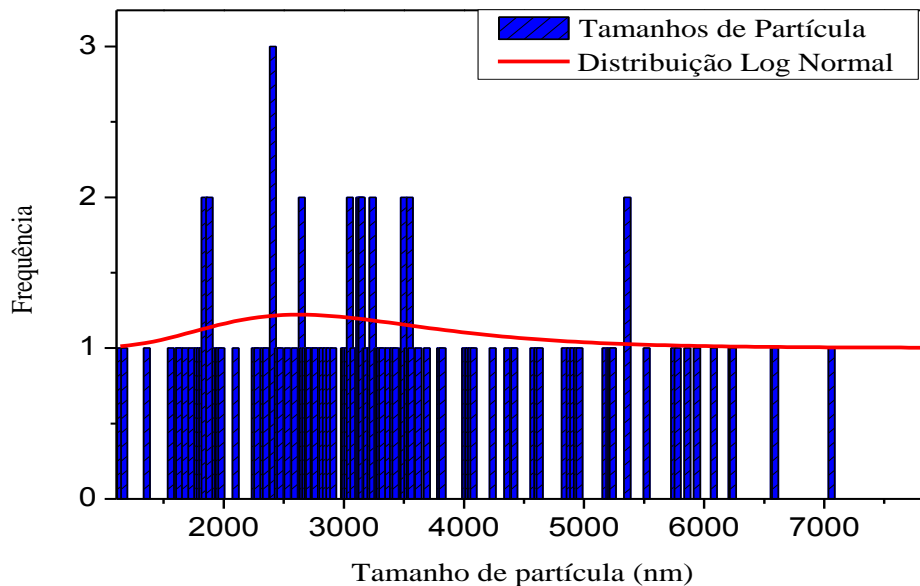
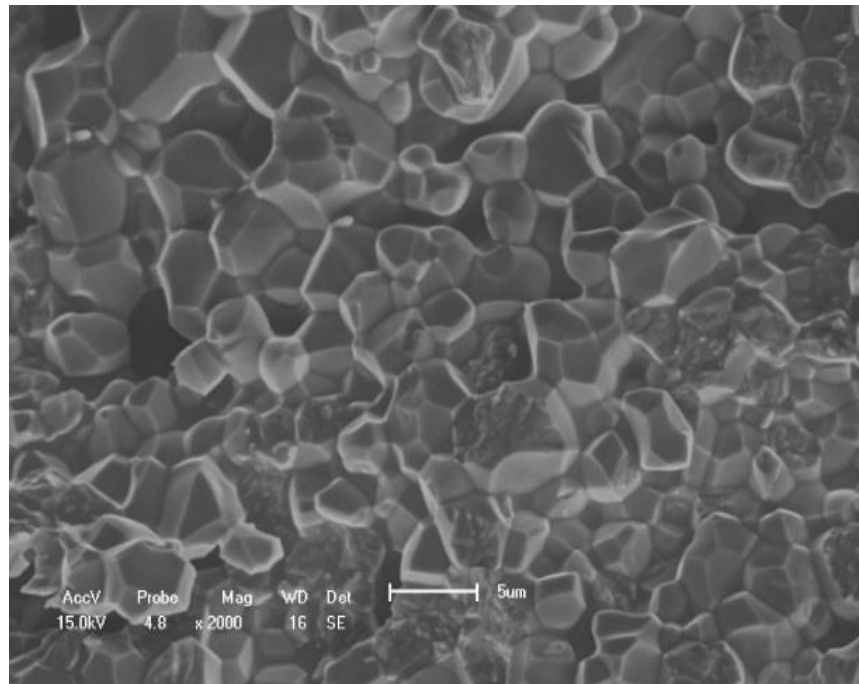


Figura 14: Micrografia do pó, histograma dos tamanhos de partícula e distribuição Log Normal dos tamanhos de partícula com maior incidência de partículas em 2,9 µm, para a amostra de 1M- BFPT-3L.

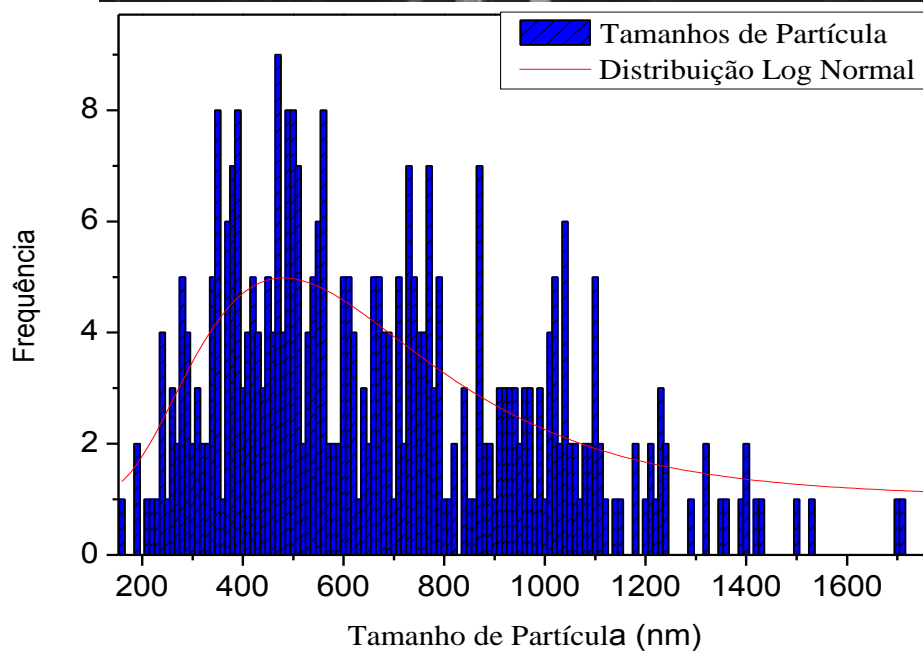
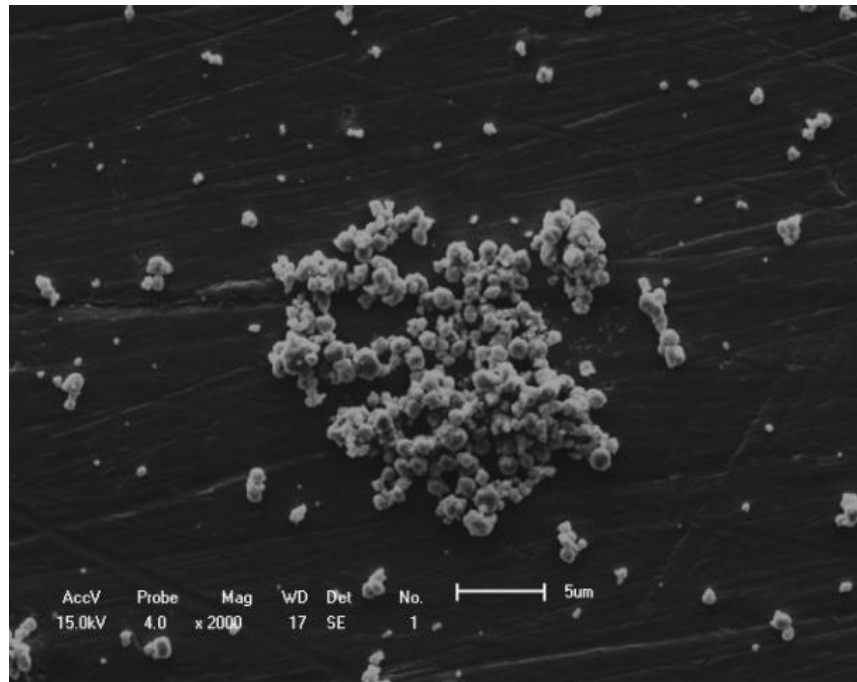


Figura 15: Micrografia de pó, histograma dos tamanhos de partícula e distribuição Log Normal dos tamanhos de partícula, com maior concentração de partículas em 580 nm, para a amostra de 2M-BFPT-3L.

Os pós obtidos após o segundo processo de MAE foram submetidos à micromoagem (MM) com o intuito de produzir-se amostras com tamanhos de partículas ainda menores e com uma distribuição de tamanhos ainda mais estreita, lembrando que a quantidade de energia fornecida às partículas durante a micromoagem é muito menor do que durante a MAE, pois a velocidade de moagem é menor e às esferas apresentam massa reduzida e as paredes do vaso de moagem são de polietileno, que é maleável. Ou seja, quando a esfera tomba sobre o pó em contato com o vaso de moagem o efeito faz com que a parede do recipiente se deforme absorvendo energia, diferente do que ocorre na MAE, na qual as esferas se chocam contra

paredes do vaso de moagem que sempre deve ser mais duro do que o material que se deseja moer. Contudo, quando uma esfera tomba sobre outra esfera, e tem pó no meio, essa pressão/fricção faz desaglomerar e talvez quebrar os grãos do material e como a energia nesse processo é reduzida, não há energia suficiente para a ocorrência de solda, evitando assim o aumento nos tamanhos de grão.

Por outro lado, a quantidade de esferas nessa etapa é consideravelmente maior, o que faz com que ocorra uma maior incidência de colisões com as partículas do material proporcionando assim uma maior homogeneidade tanto nos tamanhos como na morfologia das partículas.

Para otimizar os parâmetros da MM realizamos um estudo similar ao realizado para a segunda etapa de MAE. Para tanto, a micromoagem foi realizada com esferas de zircônia de 500 µm de diâmetro, com razão entre massa de esferas para a massa de amostra foi de 30:1, com velocidade de 25 RPM, esses parâmetros foram fixados e foram realizados testes variando-se o tempo de MM de 24 a 72 h.

Para a amostra submetida à MM por 24 h, verificou-se uma pequena diminuição na distribuição dos tamanhos de partícula em relação à amostra 2M-BFPT-3L, que ficaram entre 100 e 1000 nm, com maior ocorrência de partículas em 400 nm, como observado na Figura 16. Para a amostra submetida a 48 h de MM observamos uma diminuição considerável nos tamanhos de partícula, como ilustrado na Figura 17, na qual observa-se uma distribuição de tamanhos de partícula situada entre 45 e 150 nm, centrada em 86 nm, representando uma diminuição considerável em relação à distribuição obtida para a amostra submetida à MM por 24 h.

No histograma para a amostra submetida a MM por 72 h, ilustrado na Figura 18, observa-se uma distribuição de tamanhos de partícula situada entre 45 e 150 nm, com maior concentração de partículas em torno de 90 nm. Esses valores de tamanhos de partícula não apresentaram redução em relação aos tamanhos de partícula apresentados para a amostra submetida à micromoagem por 48 h. Ou seja, verificamos que o tamanho médio de partícula permanece estável após 48 h de MM.

Com base nesses resultados concluímos que, a partir do procedimento de sucessivas moagens em altas energias, seguido de micromoagem, atingimos o limite para a redução dos tamanhos de partícula para amostras de BFPT-3L, via método físico (moagem), em 48 horas de MM, pois esse método apresentou resultados para tamanhos de partículas da mesma ordem de

materiais obtidos via rotas químicas, como apresentado por Wang e colaboradores [52], por exemplo.

Ou seja, alcançamos o limite do que se pode obter para a obtenção de partículas nanométricas para os métodos mecânicos utilizados nesse trabalho. A obtenção de partículas ainda menores por métodos físicos só seria possível com a utilização de equipamentos específicos de desbaste, geralmente acoplados a microscópios, como por exemplo em microscópios com feixe de íons polarizados (FEG-FIB). Concluimos assim que o processo de MM foi fundamental e indispensável na obtenção de pós cerâmicos nanoestruturados.

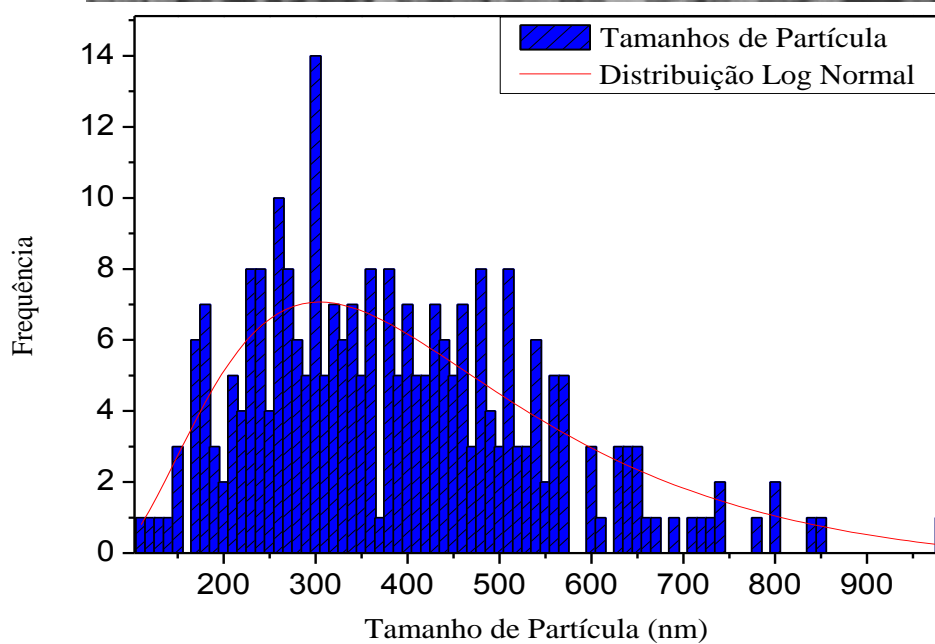
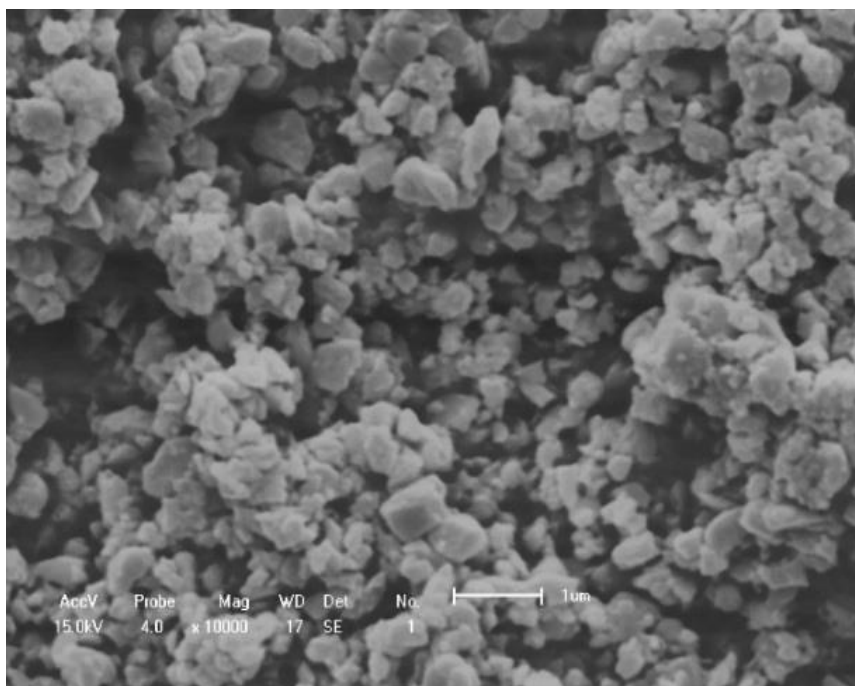


Figura 16: Micrografia de pó, histograma dos tamanhos de partícula e distribuição Log Normal dos tamanhos de partícula, com maior concentração de partículas em de 400 nm, para a amostra de 2M-BFPT-3L, submetida à micromagem por 24h.

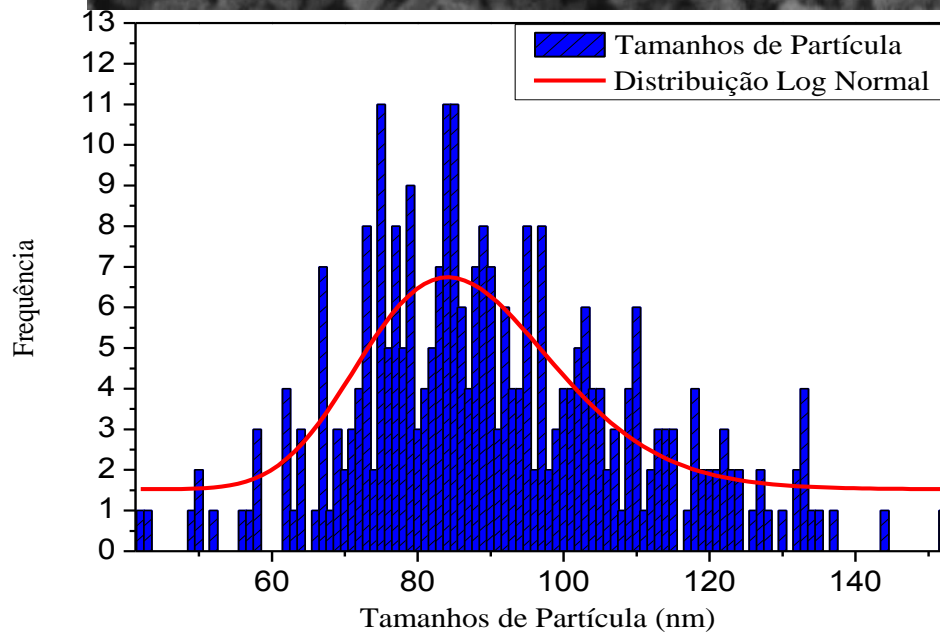
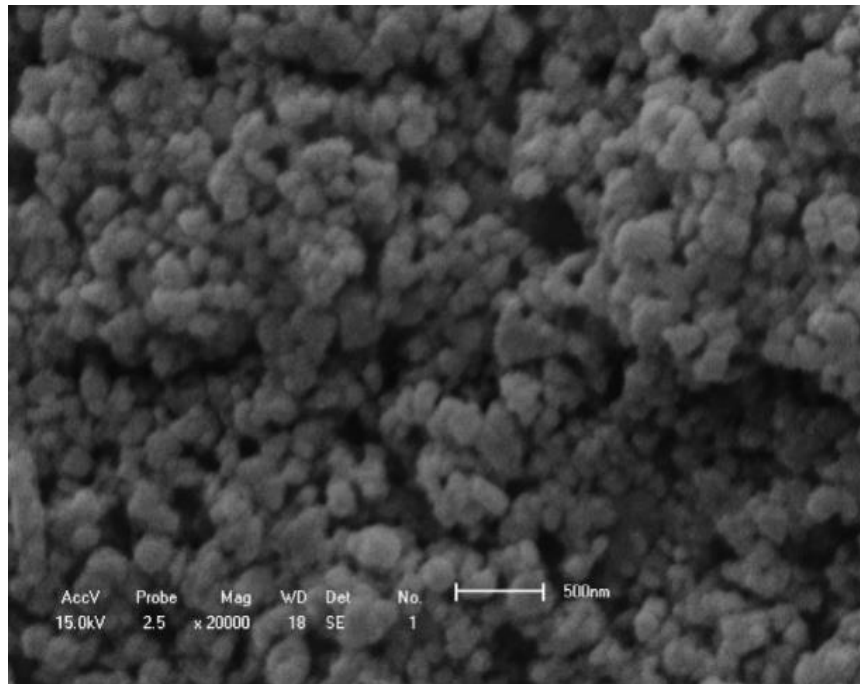


Figura 17: Micrografia de pó, histograma dos tamanhos de partícula e distribuição Log Normal dos tamanhos de partícula com maior concentração de partículas em de 86 nm, para a amostra de 2M-BFPT-3L, submetida a micromoagem por 48h.

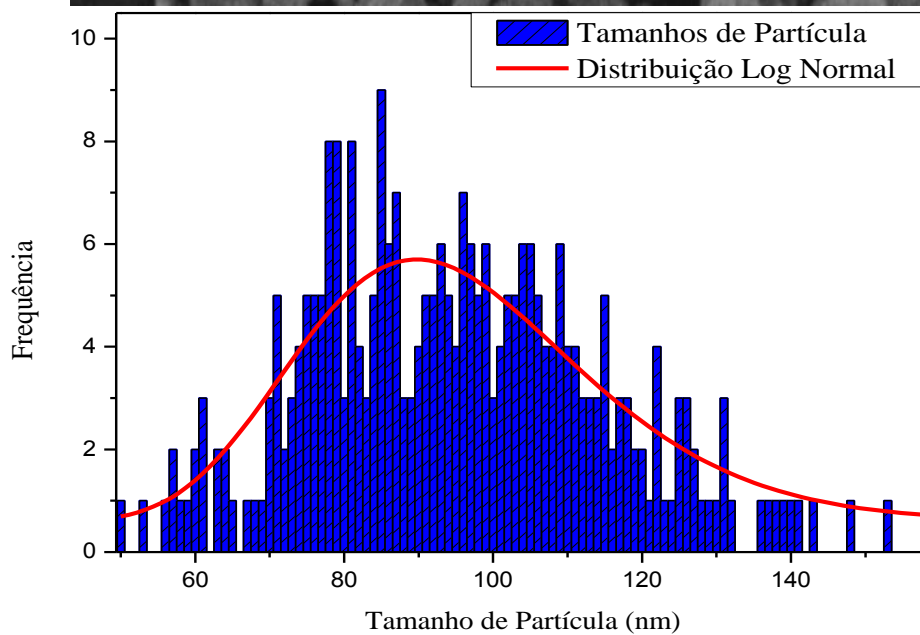
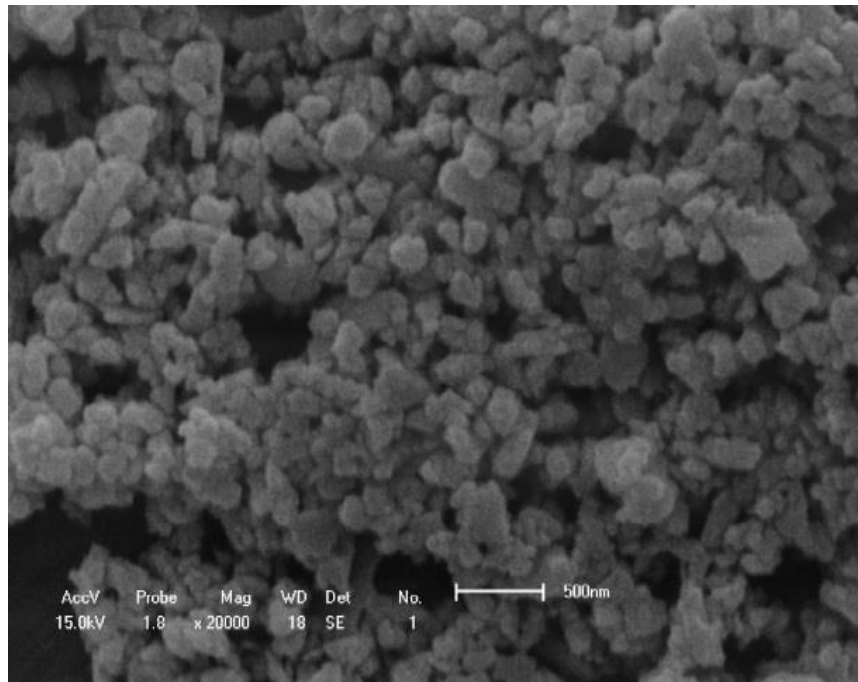


Figura 18: Micrografia de pó, histograma dos tamanhos de partícula e distribuição Log Normal dos tamanhos de partícula com maior concentração de partículas em de 90 nm, para a amostra de 2M-BFPT-3L, submetida à micromoagem por 72h.

5.1.2 Caracterização Estrutural dos Pós Obtidos.

Com a finalidade de verificar se após os sucessivos processos de moagem, aos quais o material foi submetido, o mesmo ainda preserva as características estruturais desejadas, ou seja, para verificar se os mesmos não sofreram modificações em sua estrutura e que não houve nenhum tipo de contaminação das amostras devido ao contato com as esferas e o recipiente utilizado durante a moagem e nem durante a calcinação das amostras, foram realizadas análises

de difratometria de raios X (DRX), à temperatura ambiente, para as diversas etapas de moagem em altas energias e micromoagem.

Os padrões de difração de raios X para as amostras produzidas foram indexados com o auxílio do software *PANalytical X'Pert HighScore*, tendo como banco de dados as fichas cristalográficas da base *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

O padrão de difração de raios X para a amostra BFPT-3L está ilustrado na Figura 19. A presença simultânea das simetrias romboedral ($R3c$ -ICSD n° 1611) e tetragonal ($P4mm$ -ICSD n°28625), assim como as direções dos planos cristalográficos (índices de Miller, hkl) para cada pico de difração identificado estão indicados na figura. Também é possível verificar que não há ocorrência de fases espúrias no material dentro do limite de detecção do equipamento. Esse resultado está de acordo com os resultados apresentados na literatura [32,33,34].

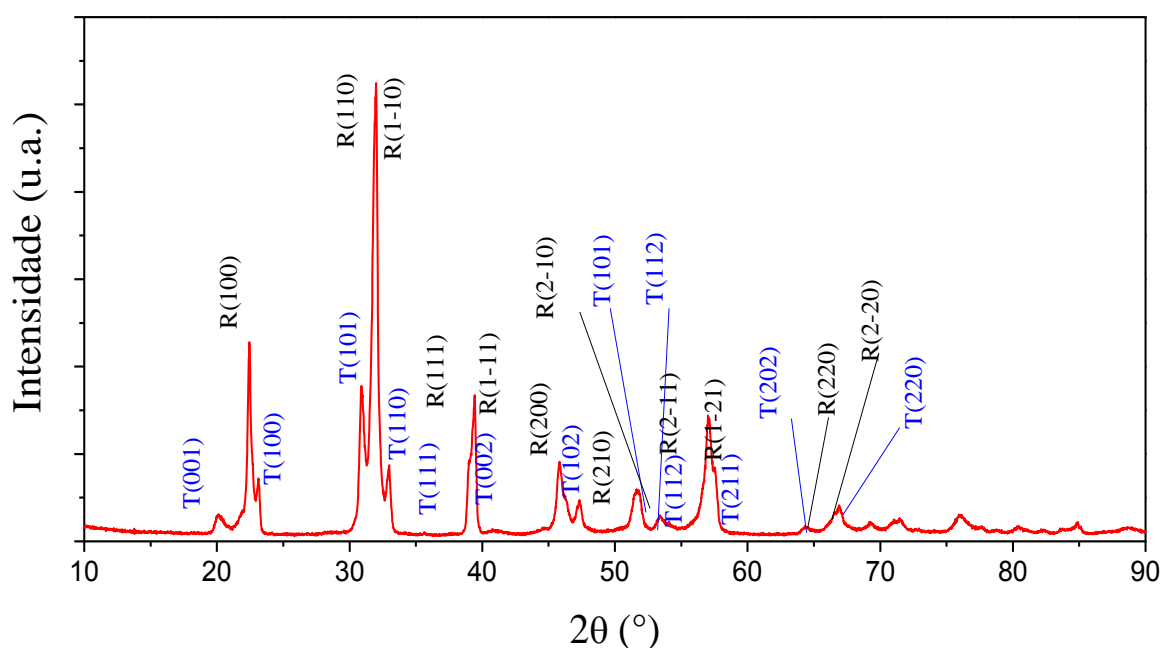


Figura 19: Difratograma de Raios X da amostra de BFPT-3L, submetida à primeira etapa de moagem em altas energias e calcinada à 1065 °C por 1 h, com os respectivos índices de Miller para cada pico de difração identificado.

Tanto para a amostra submetida à segunda etapa de MAE, quanto para as amostras submetidas à micromoagem, verificamos que não houve alteração quanto à posição dos picos de difração, nem foi possível encontrar indícios de contaminações devido ao processo de moagem. No entanto, observamos que houve um alargamento dos picos de difração conforme o material era submetido à etapa seguinte de moagem, como ilustrado na Figura 20. O alargamento dos picos de difração está provavelmente relacionado à tensão residual

incorporada durante o processo de moagem e também à diminuição dos tamanhos de cristalito do material, essa diminuição dos tamanhos de cristalito também indica que as partículas do material estão diminuindo, o que está de acordo com as análises obtidas por MEV

Outro fator que pode estar contribuindo para o alargamento dos picos é que devido à nanoestruturação das partículas, as mesmas apresentam-se com mesma ordem de tamanhos do comprimento de onda dos raios X, inibindo assim a condição de difração necessária para que ocorra o pico de difração, diminuindo assim a intensidade dos mesmos.

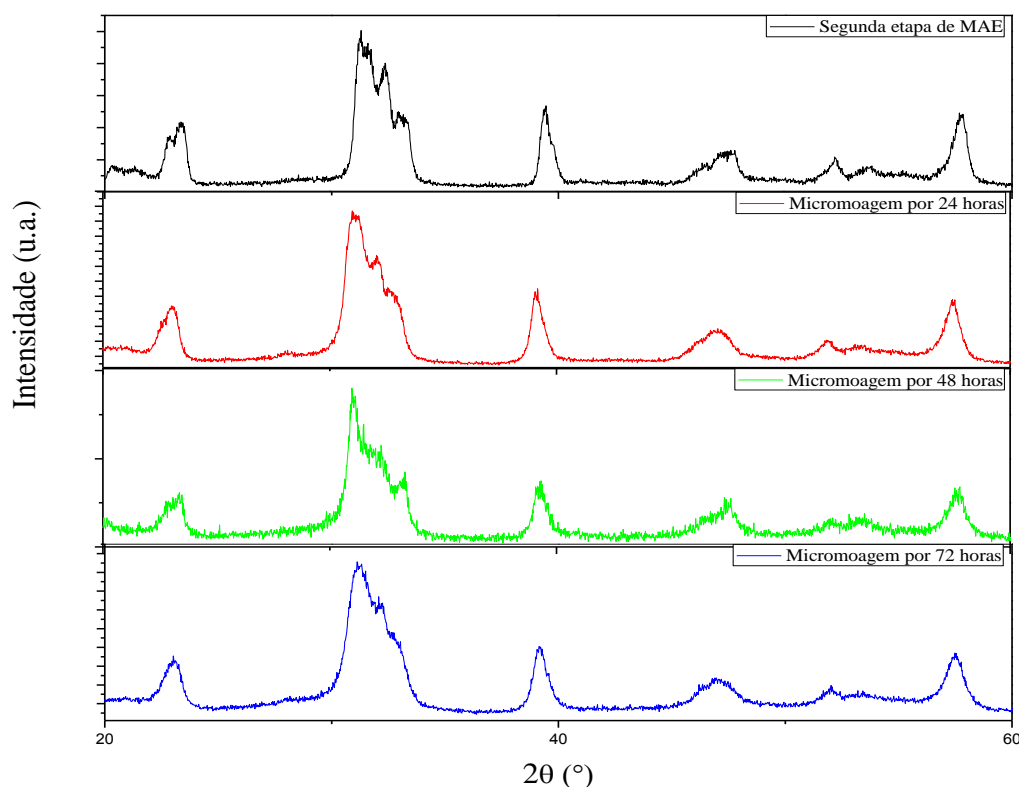


Figura 20: Difratogramas de Raios X para as amostras de BFPT-3L, submetidas a segunda etapa de moagem em altas energias, e para as amostras submetidas a 24, 48 e 72 horas de micromoagem.

5.2 Obtenção dos Monólitos Cerâmicos Nanoestruturados

5.2.1 Análise Granulométrica e Microestrutural

Nesta seção serão apresentados os resultados relativos ao estudo dos processos de sinterização e tratamentos térmicos pós-sinterização, com o objetivo de avaliar a influência do processo de moagem sobre a evolução microestrutural dos materiais sinterizados. Para tanto, serão apresentadas análises de MEV, que possibilitarão assim a realização de uma análise

qualitativa para a distribuição dos tamanhos de grão. A partir dessas análises obteve-se o histograma de tamanhos de grão para cada etapa do processo de sinterização e também para os respectivos tratamentos térmicos realizados após a sinterização tanto para amostras sinterizadas por SPS, quanto para amostras submetidas a sinterização em forno convencional.

Nas micrografias de MEV, as fraturas transgranulares estão destacadas por retângulos, às fraturas intergranulares estão destacadas por retângulos tracejados e os poros internos estão destacadas por círculos.

Para a escolha da temperatura de sinterização das amostras em forno convencional foi adotado como padrão a temperatura de 1065 °C, que foi previamente otimizada por Freitas [46] em um estudo de dilatometria, no qual obteve a máxima contração para amostra de BFPT-3L. Visando a obtenção de amostras mais densas, as amostras sinterizadas convencionalmente foram previamente compactadas em forma de discos de 10 mm de diâmetro e posteriormente prensadas isostaticamente com o intuito de obter uma densificação mais homogênea. A prensagem foi realizada a uma pressão de 148 MPa por 30 minutos, em uma prensa isostática.

Para as amostras submetidas à sinterização assistida por descarga de plasma (SPS), a temperatura adotada para a sinterização das amostras foi obtida por meio de análise dilatométrica, que é realizada simultaneamente à sinterização por SPS. A temperatura escolhida foi àquela próxima ao pico de máxima contração do material, buscando-se inibir o crescimento dos grãos, pois a máxima contração indica o término do estágio intermediário da sinterização, que é aquele em que ocorre a maior densificação do material. Deve-se ressaltar que o estágio final da sinterização ocorre após o pico de máxima contração, em cujo prevalecem os mecanismos de coalescência, no qual ocorre a maior incidência de crescimento de grão [55]. A pressão aplicada nas amostras durante o processo de sinterização foi de 50 MPa, que é a máxima pressão suportada pelo molde de grafite do equipamento de SPS. A taxa de aquecimento e resfriamento foi de 200 °C/min.

A Figura 21 ilustra a micrografia de MEV de fratura e o histograma dos tamanhos de grão para a amostra submetida à segunda etapa de MAE e sinterizada convencionalmente por 1 hora a 1065 °C em atmosfera de ar. Na micrografia da Figura 21 é possível observar que a amostra apresenta poros relativamente grandes, em torno de 4 µm, o que se deve, provavelmente, à alta aglomeração dos pós. A presença desses poros tende a prejudicar significativamente o processo de densificação do material. Não foi verificada a presença de fraturas transgranulares, ou seja, fraturas que ocorrem no interior do grão, somente foram verificadas a presença de fraturas intergranulares, ou seja, aquelas que ocorrem no contorno de grão, quando um grão se

desprende do outro, isso indica que houve somente processos superficial de troca de massa entre os grãos, o que implica em uma baixa densificação do material, sua ausência pode indicar que não houve transporte de massa com conseqüente crescimento de grão. A ocorrência de fraturas intergranulares também pode estar relacionada com existência de fases espúrias presentes nos contornos de grão.

Quanto aos tamanhos de grão, observa-se tamanhos entre 200 e 1900 nm, com maior concentração de tamanhos de grão em torno de 750 nm, que indica um crescimento de tamanhos de grão em relação ao pó de partida, que apresentava tamanhos de grão em torno 580 nm antes da sinterização.

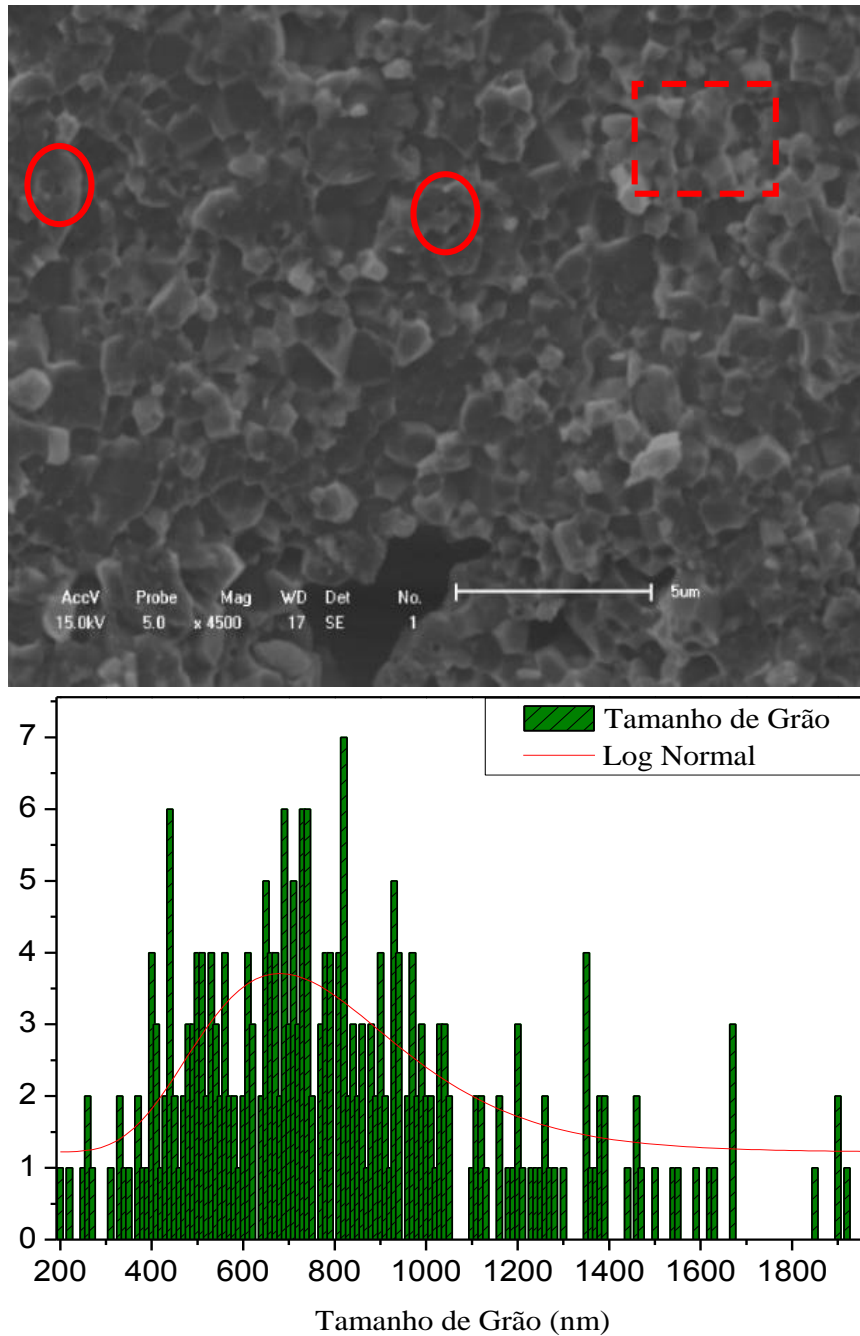


Figura 21: Micrografia de fratura, histograma dos tamanhos de grão e distribuição Log Normal de tamanhos de grão, com maior concentração de tamanhos de grão em 750 nm para a amostra de 2M-BFPT-3L sinterizada em forno convencional por 1h em 1065 °C.

As amostras submetidas à sinterização por SPS, tendem a sofrer oxirredução, o que ocorre devido à alta corrente elétrica que atravessa a amostra durante o processo de sinterização como reportado por Muccillo e colaboradores [55]. Esse processo faz com que o oxigênio seja extraído das amostras durante a sinterização causando assim a formação de vacâncias de oxigênio, que contribui para tornar as amostras altamente condutoras de eletricidade. Essa redução também foi reportada por Zhong e colaboradores [21] para amostras de BiFeO₃ e por

Y. J. Wu e colaboradores [30] para amostras de PbTiO_3 , ambas submetidas à sinterização por SPS.

Devido a essa redução as amostras têm que ser submetidas a um tratamento térmico após a sinterização a fim de eliminar as vacâncias de oxigênio e aumentar a resistividades elétrica por meio do preenchimento das vacâncias de oxigênio. A temperatura de tratamento térmico para a oxidação deve ser escolhida de modo a não contribuir para o crescimento dos grãos do material sinterizado durante o tratamento térmico. Assim, escolhemos a temperatura de início da contração do material para efetuar o tratamento térmico, que para o caso da amostra sinterizada a $900\text{ }^\circ\text{C}$ foi em torno de $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Desta forma, a amostra sinterizada a $900\text{ }^\circ\text{C}$ foi inicialmente tratada termicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h em fluxo de oxigênio. As micrografias obtidas por MEV e o histograma de tamanhos de grão estão ilustrados na Figura 22, na qual é possível observar que a amostra apresenta uma fratura predominantemente intergranular. Fraturas intergranulares ocorrem ao longo dos contornos de grão, e indicam que as forças de coesão que mantêm ligados os átomos superficiais de cada grão em contato contribuindo para formar pescoços, privilegiando assim o crescimento de grãos no estágio intermediário da sinterização. Os poros observados nessa amostra são poros internos e apresentam-se relativamente menores do que os observados para a amostra não submetida ao tratamento térmico. Eles são também mais arredondados, indicando assim que a amostra atingiu o estágio final da sinterização. O estágio final da sinterização não é desejado, pois é nesse estágio que ocorre o maior acréscimo dos tamanhos de grão do material. O histograma obtido revela que houve um aumento considerável dos tamanhos de grão do material, em relação ao pó de partida, ficando entre 200 e 2800 nm, com maior ocorrência de grãos com tamanhos em torno de 1.114 nm, representando praticamente o dobro do tamanho de grãos do pó de partida e também consideravelmente maiores do que os observados na amostra submetida a sinterização convencional.

Acréscimos nos tamanhos de grão durante tratamentos térmicos também foram reportados na literatura, como por exemplo no trabalho de Z Dai e colaboradores [56] para amostras de BiFeO_3 sinterizadas por SPS, que obtiveram amostras com tamanhos de grão superiores à $5\text{ }\mu\text{m}$ para amostra tratadas termicamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h em atmosfera de O_2 .

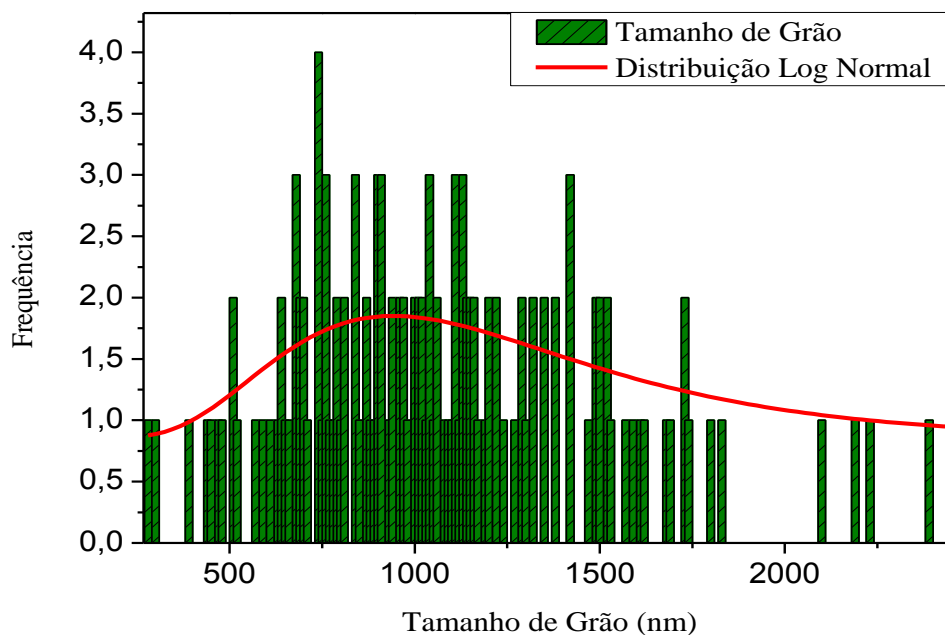
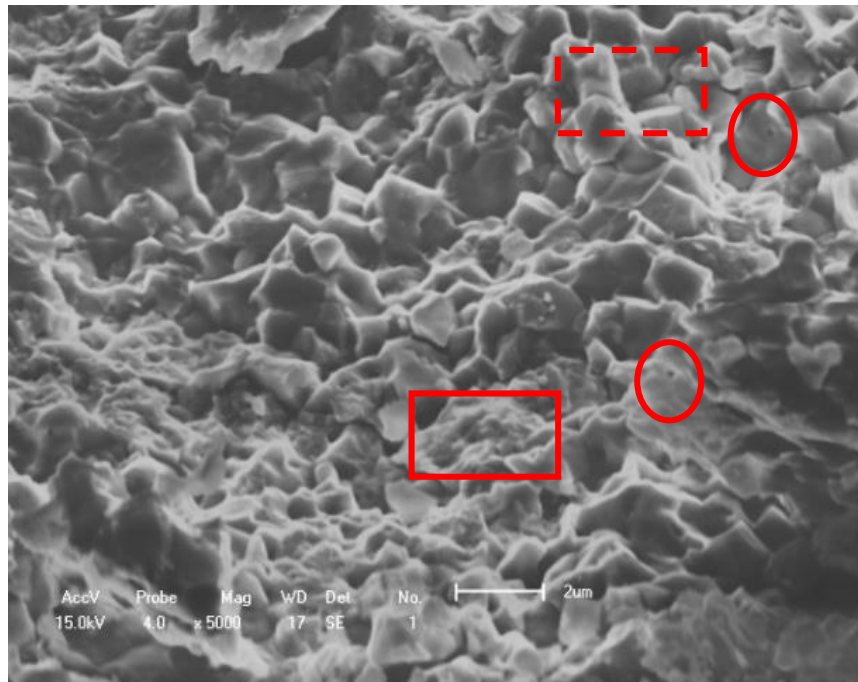


Figura 22: Micrografia de fratura, histograma e distribuição Log Normal dos tamanhos de grão, com maior ocorrência de tamanhos de grão em 1114 nm, para a amostra de 2M-BFPT-3L sinterizada por SPS a 900 °C por 5 min, e tratada termicamente por 1 h à 700 °C em fluxo de O₂.

Para verificarmos a influência dos tratamentos térmicos na cinética de crescimento de grãos, foram realizados tratamentos térmicos à temperaturas de 650 e 450 °C. Para a amostra tratada à 650 °C verificou-se que a distribuição de tamanhos de grão apresenta uma maior concentração de grãos com tamanhos de 1025 nm, que também é relativamente alta quando comparada com os tamanhos de partícula do pó de partida, como pode ser observado na Figura 23. Já para a amostra submetida ao tratamento a 450° C verificamos que não houve aumento significativo dos tamanhos de grão durante o tratamento térmico, pois obtivemos uma

distribuição com maior incidência de tamanhos de grão em 575 nm, que é praticamente a mesma distribuição de tamanhos do material não submetido ao tratamento térmico, apesar de apresentar uma incidência de tamanhos de grão da ordem do material somente sinterizado. De fato, essa amostra, apresenta uma distribuição de tamanhos de grão mais ampla e possui uma grande quantidade de grãos com tamanhos em torno de 1000 nm, diferentemente da amostra somente sinterizada, que apresenta uma distribuição mais estreita.

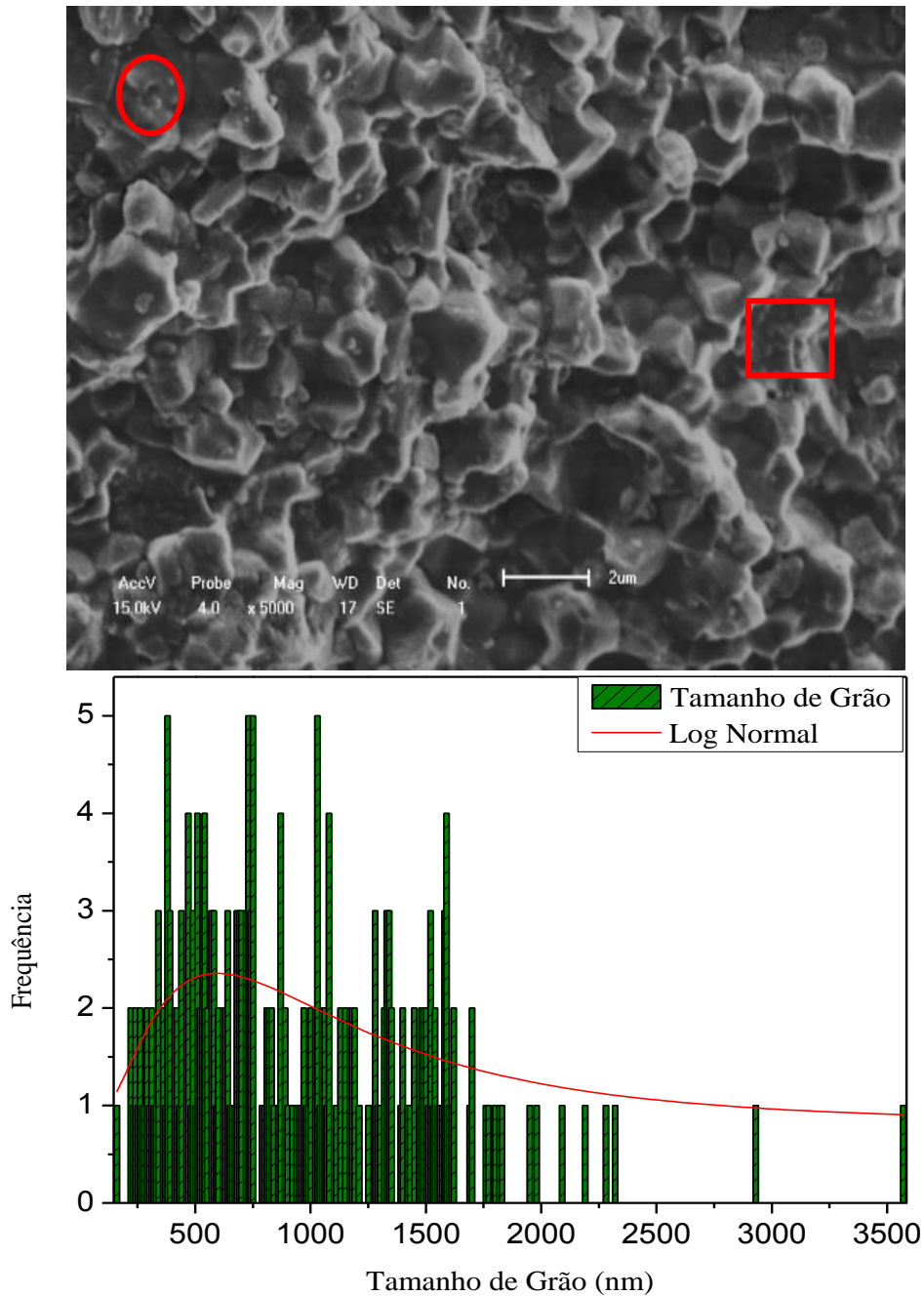


Figura 23: Micrografia de fratura, histograma e distribuição Log Normal dos tamanhos de grão, com maior ocorrência de tamanhos grão em 1025 nm, para a amostra de 2M-BFPT-3L sinterizada por SPS a 900 °C, por 5 min e tratada termicamente por 1 h a 650 °C em fluxo de O₂.

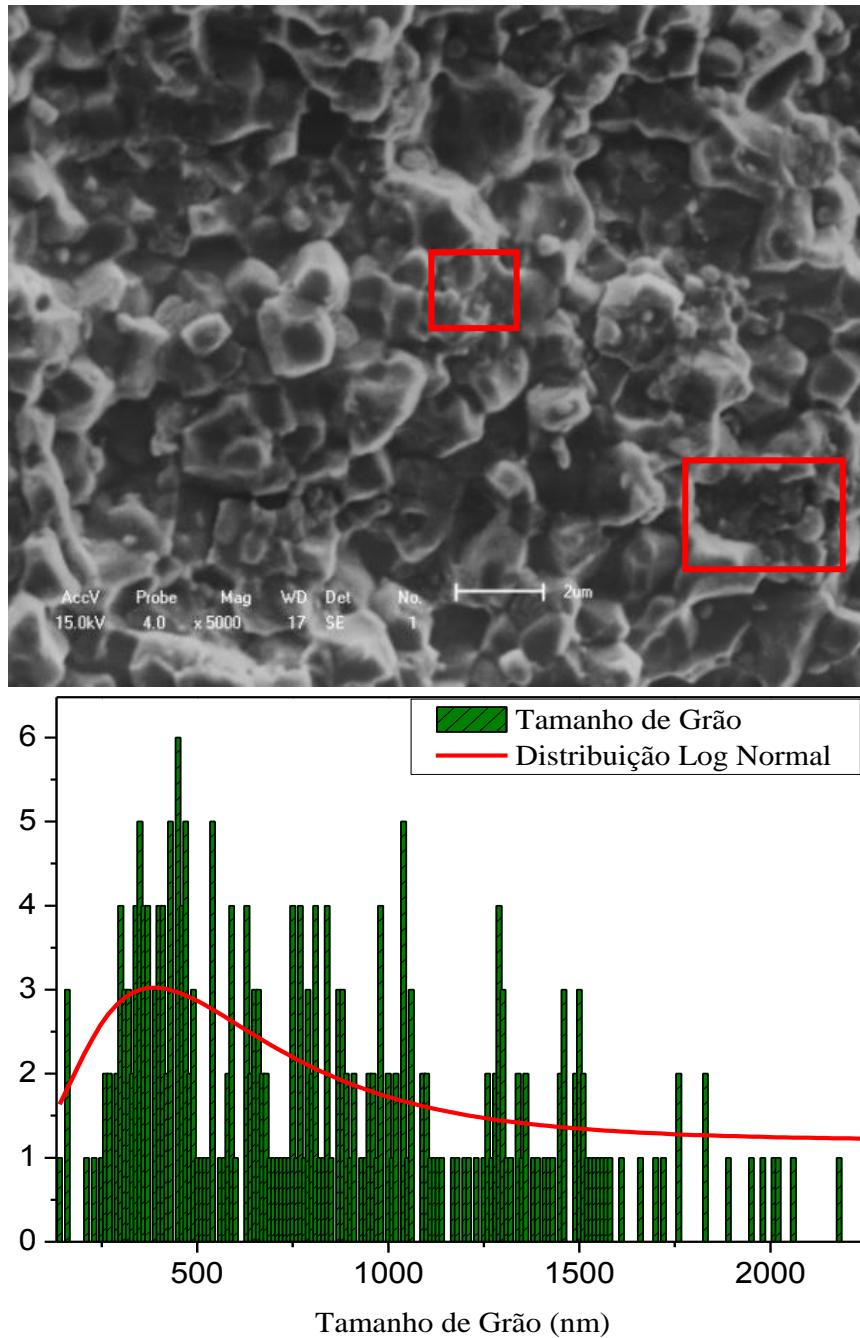


Figura 24: Micrografia de fratura, histograma e distribuição Log Normal dos tamanhos de grão, com maior ocorrência de tamanhos grão em 575 nm, para a amostra de 2M- BFPT-3L sinterizada por SPS a 900 °C por 5 min e tratada termicamente por 1 h a 450 °C em fluxo de O₂.

Como o intuito do trabalho é obter monolitos nanoestruturados, realizamos testes de sinterização com amostras submetidas à micromoagem por 48 h, pois esses pós apresentaram a menor distribuição de tamanhos de partícula, como ilustrado na seção anterior.

O primeiro teste realizado com as amostras submetidas a micromoagem foi a sinterização em forno convencional a 1065 °C, por 1 h, de uma amostra submetida à MM por 48 h e prensada isostaticamente a 148 MPa por 0,5 h. Os resultados das análises de MEV e o histograma dos tamanhos de grão para essa amostra estão ilustrados na Figura 25, na qual

verifica-se que a amostra não apresenta poros, o que indica que houve uma boa densificação, 91,7 %, que será melhor discutida posteriormente. Quanto à distribuição de tamanhos de grão, verificou-se um crescimento considerável em relação ao tamanho do pó de partida, ficando entre 100 e 1200 nm, com maior quantidade de grãos com tamanhos de grão em torno de 576 nm.

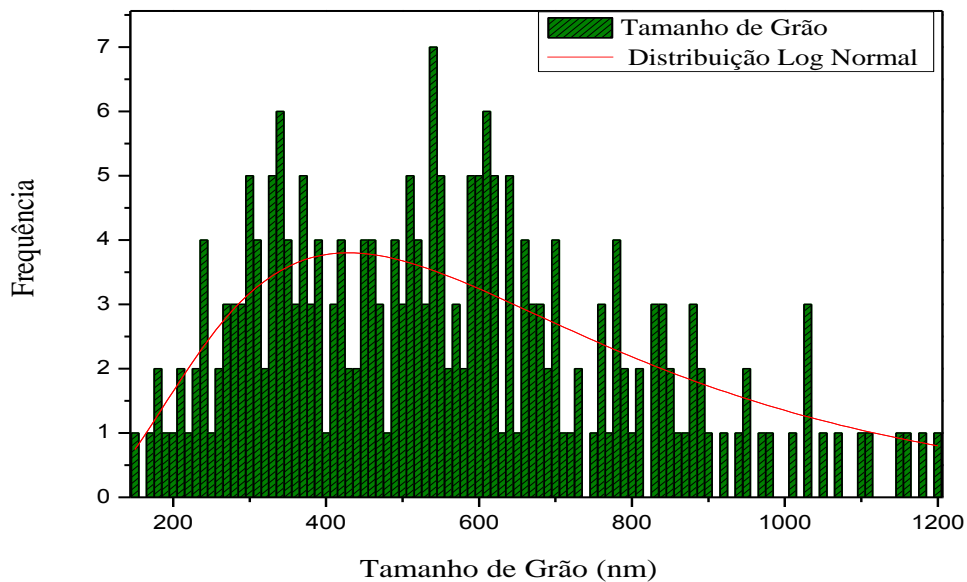
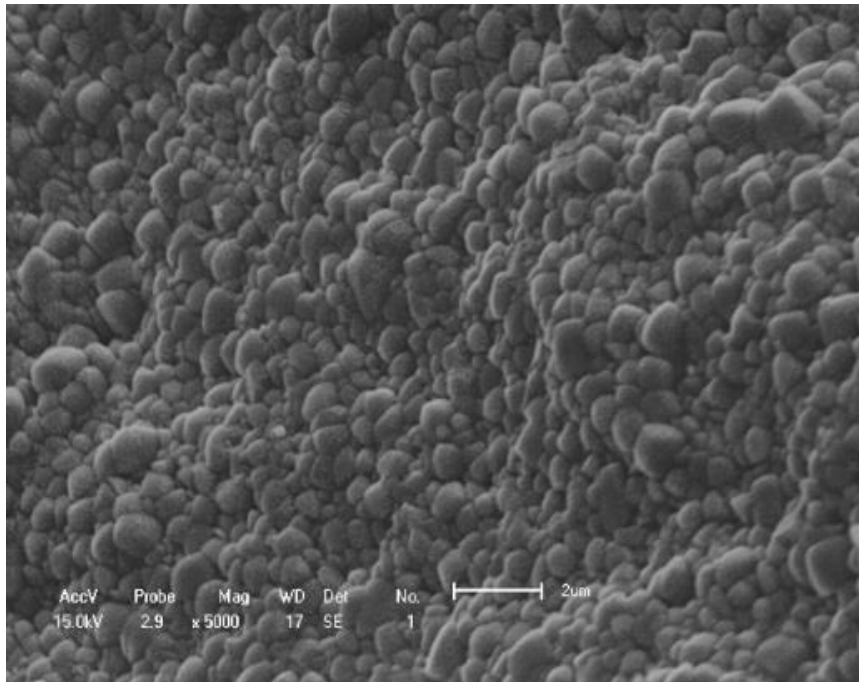


Figura 25: Micrografia de fratura, histograma e distribuição Log Normal dos tamanhos de grão, com maior ocorrência dos tamanhos de grão em 576 nm, para a amostra 2M-BFPT-3L submetida à micro moagem por 48 h e sinterizada em forno convencional a 1065 °C por 1h.

Para a determinar a temperatura de sinterização em forno de SPS, utilizou-se novamente a curva de dilatométrica obtida durante o processo de sinterização, buscando-se evitar o estágio

final da sinterização, com o objetivo de inibir o crescimento de grão. Para tanto, a temperatura escolhida para a sinterização foi a que indicou a máxima contração na curva de dilatométrica obtida durante o processo de sinterização. Neste caso, a temperatura obtida foi de 830 °C.

Na Figura 26, observa-se a micrografia de MEV e o histograma de tamanhos de grão obtidos para a amostra submetida a 48 h de MM e sinterizada por SPS a uma temperatura de 830 °C, com tempo de patamar de 5 min, taxa de aquecimento de 200 °C por min e pressão constante de 50 MPa. Nessa figura observa-se também que a amostra apresenta distribuição de tamanhos de grão entre 70 e 1000 nm, que representa um grande acréscimo em relação aos tamanhos médios obtidos para o pó de partida e que estão na mesma ordem dos tamanhos de grão para a amostra processada da mesma forma e sinterizada em forno convencional.

Essa amostra também apresentou fraturas transgranulares e poros internos, isso indica que a amostra atingiu o estágio final de sinterização, que aquele no qual ocorre a maior acréscimo nos tamanhos de grão. Deste modo, devemos nos ater a alcançar o estágio intermediário da sinterização, no qual ocorre a maior taxa de densificação, buscando assim a obtenção de menores tamanhos de grão e amostras mais densas.

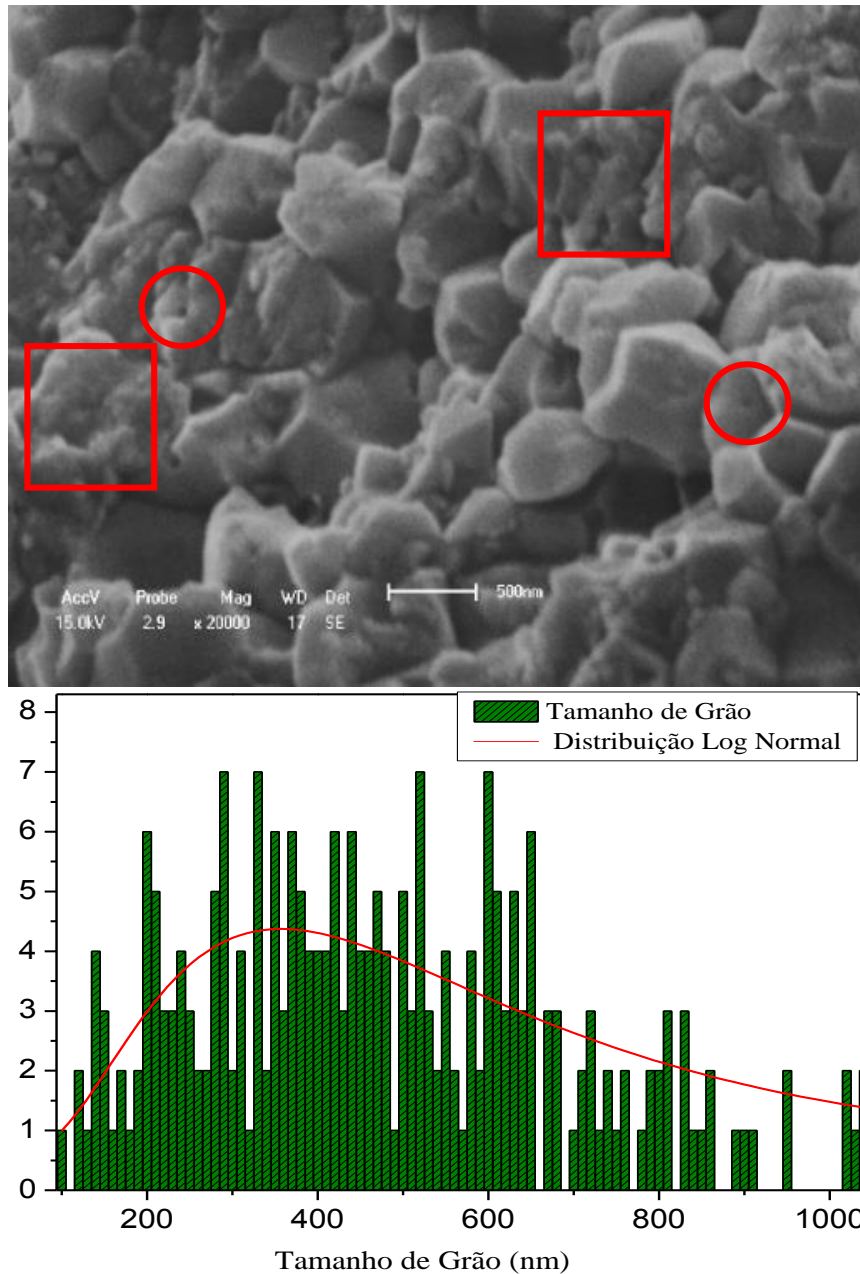


Figura 26: Micrografia de fratura, histograma dos tamanhos de grão e distribuição Log Normal dos tamanhos de grão, com maior ocorrência dos tamanhos de grão em 517 nm), para a amostra de 2M-BFPT-3L submetida a micro moagem por 48 h e sinterizada por SPS à 830 °C por 5 min.

Essas amostras foram submetidas a tratamentos térmicos, com fluxo de oxigênio, com o objetivo de oxidar o material. Para tanto, essas amostras foram tratadas à temperatura na qual se observou o início da contração do material. A Figura 27 ilustra o MEV da amostra submetida à tratamento térmico por 2 h à 650 °C em fluxo de oxigênio, na qual podemos observar uma distribuição de tamanhos de grão entre 100 e 1300 nm, com maior ocorrência de tamanhos em 609 nm. Ou seja, verificamos um pequeno aumento nos tamanhos de grão quando comparada com a amostra não submetida a tratamento térmico.

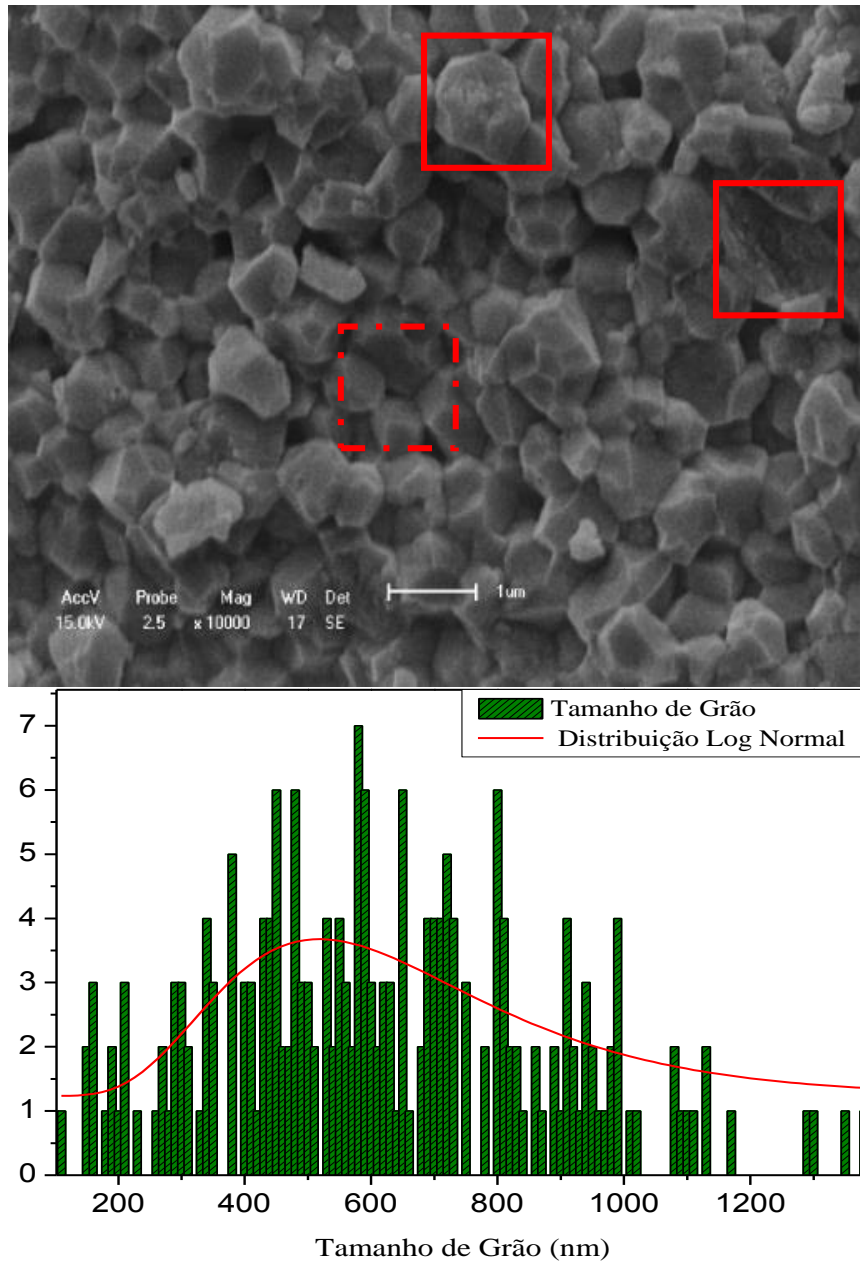


Figura 27: Micrografia de fratura, histograma do tamanho de grão e distribuição Log Normal dos tamanhos de grão, com maior ocorrência dos tamanhos de grão em 609 nm, para a amostra de 2M-BFPT-3L submetida a micro moagem por 48 h, sinterizada por SPS a 830 °C por 5 min e tratada termicamente por 2 h em 650 °C em fluxo de O₂.

Deste modo, sujeitamos a amostra a uma temperatura de tratamento térmico menor do que no caso anterior, com o objetivo de inibir o máximo possível o crescimento do grão. Sendo assim, realizamos tratamentos térmicos à temperaturas de 550 e 450 °C, ambas por 2 h e em fluxo de oxigênio.

Verificou-se para ambas as amostras que a distribuição dos tamanhos de grão apresentou um ligeiro aumento nos tamanhos obtidos em relação à amostra não tratada termicamente como pode ser verificado nas Figura 28 e Figura 29. O aumento do tamanho médio de grãos com o tratamento térmico, também foi observado por Buscaglia e colaboradores [57] para amostras

de SrTiO₃, sinterizadas em SPS. Também foram observadas em ambas as figuras, grandes quantidades de fraturas transgranulares o aumento dos tamanhos dos poros em relação à amostra não tratada termicamente, isso indica que os tratamentos proporcionaram transporte de matéria por difusão, fazendo com que os grãos aumentassem de tamanho e os poros

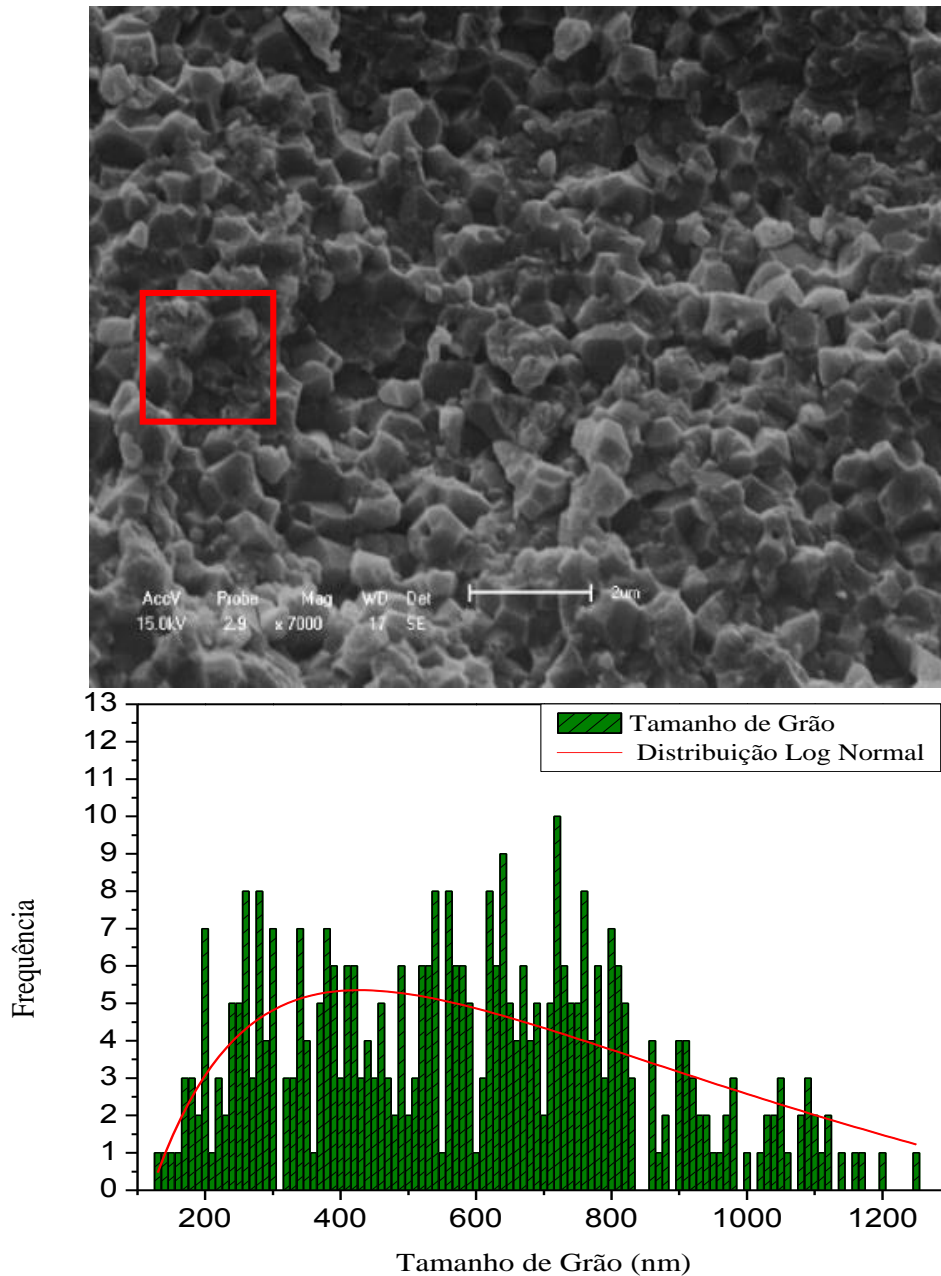


Figura 28: Micrografia de fratura, histograma do tamanho de grão e distribuição Log Normal dos tamanhos de grão, para a amostra de 2M-BFPT-3L submetida a micro moagem por 48 h, sinterizada por SPS a 830 °C por 5 min e tratada termicamente por 2 h em 550 °C em fluxo de O₂.

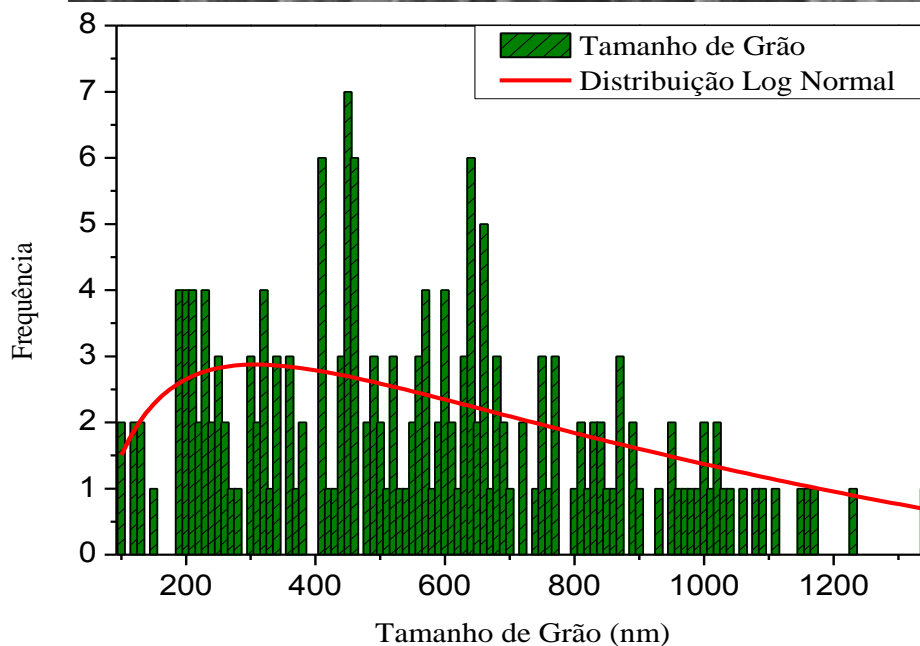
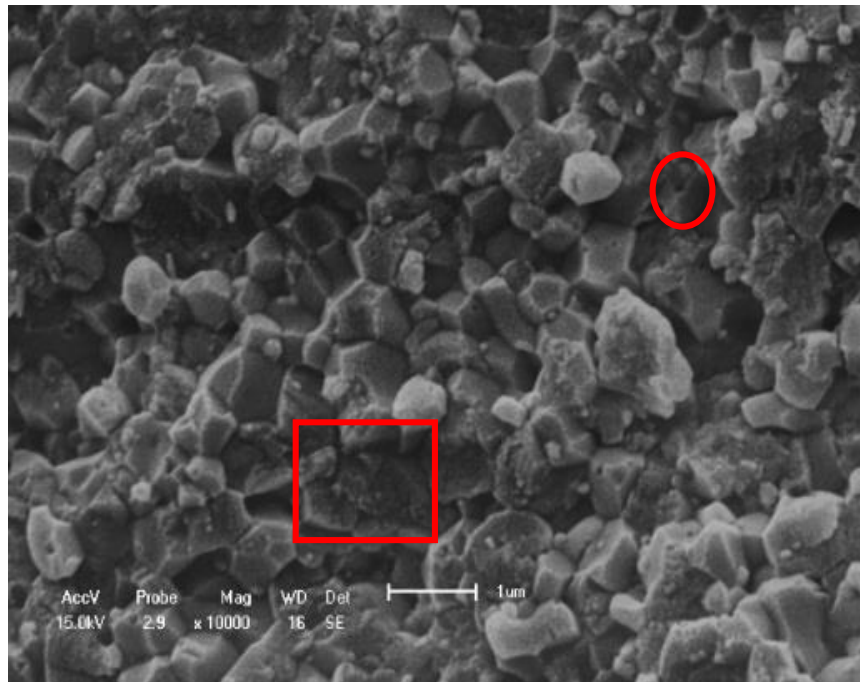


Figura 29: Micrografia de fratura, histograma dos tamanhos de grão e distribuição Log Normal dos tamanhos de grão, para a amostra de 2M-BFPT-3L submetida a micro moagem por 48 h, sinterizada por SPS a 830 °C por 5 min e tratada termicamente por 2 h em 450 °C em fluxo de O₂.

Com o objetivo de evitar que a amostra sofresse oxirredução durante o processo de sinterização, tornando-as condutoras de corrente elétrica, foram realizados testes de sinterização para amostras encapsuladas com CeO₂, buscando assim que o CeO₂, fosse reduzido para inibir assim a redução da amostra. Deste modo não seria necessário o tratamento de oxidação após a sinterização, eliminando assim os problemas com crescimento de grão durante o tratamento térmico.

Inicialmente, a amostra de BFPT-3L submetida a MM por 48 h foi prensada isostaticamente e encapsulada com CeO₂. A sinterização do material foi realizada a uma temperatura de 830 °C por 5 min, com taxa de aquecimento de 200 °C por min. Em um primeiro instante, verificou-se que o material continuou apresentando redução durante o processo de sinterização, pois isso foi verificado por meio de medidas de resistividade DC, que serão discutidas posteriormente. Ou seja, verificamos que o encapsulamento com CeO₂ não causou o efeito desejado, pois não impediu que o material sofresse redução durante a sinterização.

No entanto, ao realizarmos as análises de MEV para as amostras obtidas com esse procedimento, verificamos que as amostras apresentam microestrutura homogênea com distribuição de tamanhos de grão entre 20 e 190 nm, com maior ocorrência de tamanhos de grão em 92 nm, como ilustrado na Figura 31. Ou seja, obtivemos uma distribuição de tamanhos de grão, muito próxima a do pó de partida, o que indica que o crescimento de grão foi inibido durante a sinterização. É importante ressaltar que até o presente momento não foi verificado na literatura a ocorrência de um monólito que apresente distribuição de tamanho de grão tão reduzida quanto a obtida neste trabalho.

Para verificarmos a real influência do encapsulamento com CeO₂ no protocolo de SPS, realizamos um teste de sinterização para uma amostra prensada isostaticamente não encapsulada com CeO₂, na qual foi possível verificar que não houve diferença considerável em relação à amostra encapsulada, como se observa na Figura 32, na qual observamos uma distribuição com maior ocorrência de tamanhos de grão em 125 nm. Com base nesses resultados, concluímos que o encapsulamento com CeO₂, não foi o fator principal que contribuiu para a inibição do crescimento de grãos do material submetido à SPS.

A inibição do crescimento de grãos pode ser atribuída à prensagem isostática realizada na amostra, pois as amostras previamente prensadas apresentam maior densidade à verde, proporcionando assim um contato mais homogêneo entre os grãos, o que levaria também à um aquecimento mais homogêneo, acompanhado somente com difusão de massa durante a sinterização, isso se deve, provavelmente ao aquecimento homogêneo da amostra, que evita os pontos de fraturas transgranulares, onde ocorre uma descarga mais intensa com formação de fase líquida e ainda diminui a incidência de poros, que contribuiu para inibir as descargas de plasma no interior da amostra durante a sinterização. De fato, espaços vazios entre duas partículas favorecem o acúmulo de cargas na região possibilitando assim que ocorra uma descarga de plasma no poro, fazendo com que ocorra uma rápida difusão de massa neste local, favorecendo assim o crescimento de grão, como ilustrado na Figura 30.

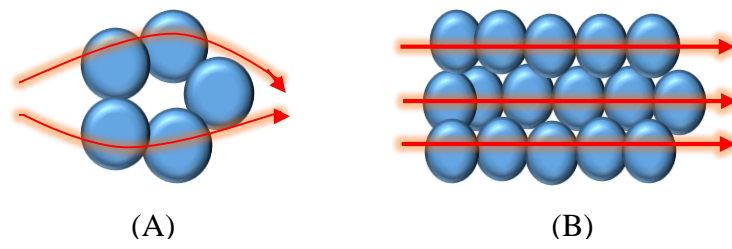


Figura 30: Representação esquemática do caminho percorrido pela corrente elétrica no interior do material. (A) Para a amostra não prensada uniaxialmente. (B) Para a amostra prensada isostaticamente.

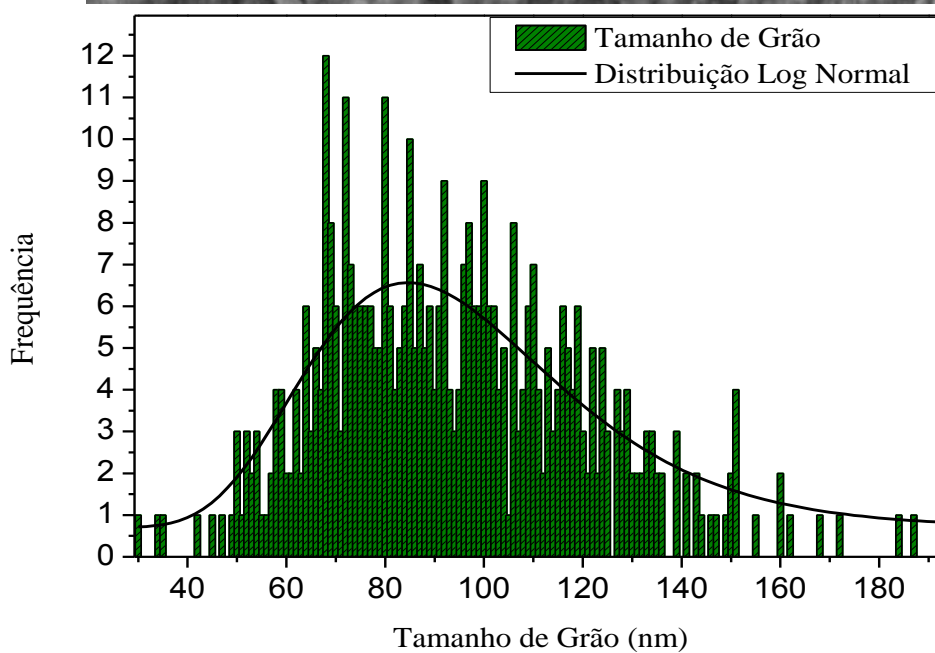
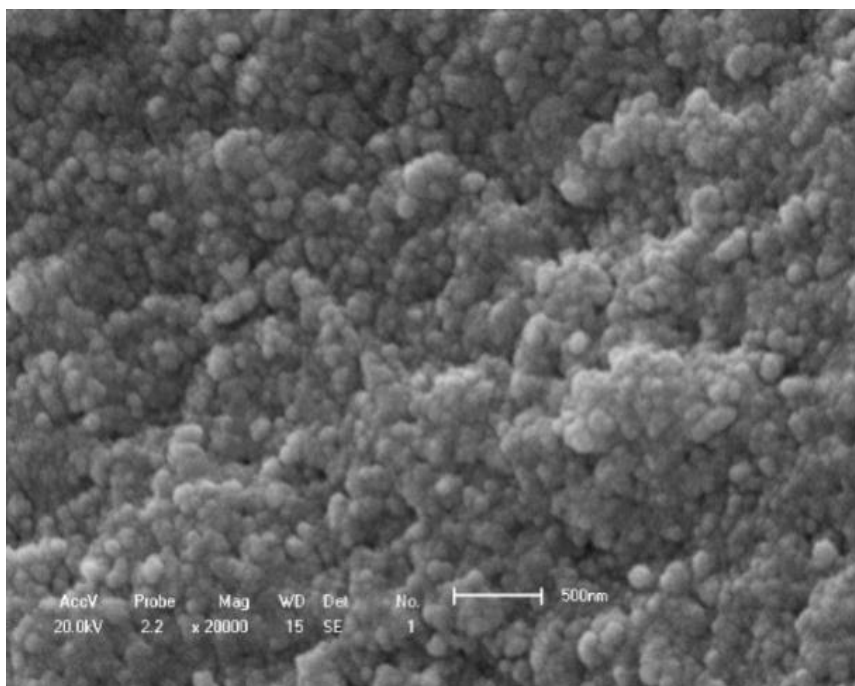


Figura 31: Micrografia de fratura, histograma do tamanho de grão e distribuição Log Normal dos tamanhos de grão, com maior ocorrência dos tamanhos de grão em 92 nm, para a amostra de 2M-BFPT-3L submetida a micro moagem por 48 h, prensada isostaticamente (148 MPa) envolvida com CeO₂ e sinterizada por SPS a 830 °C por 5 min.

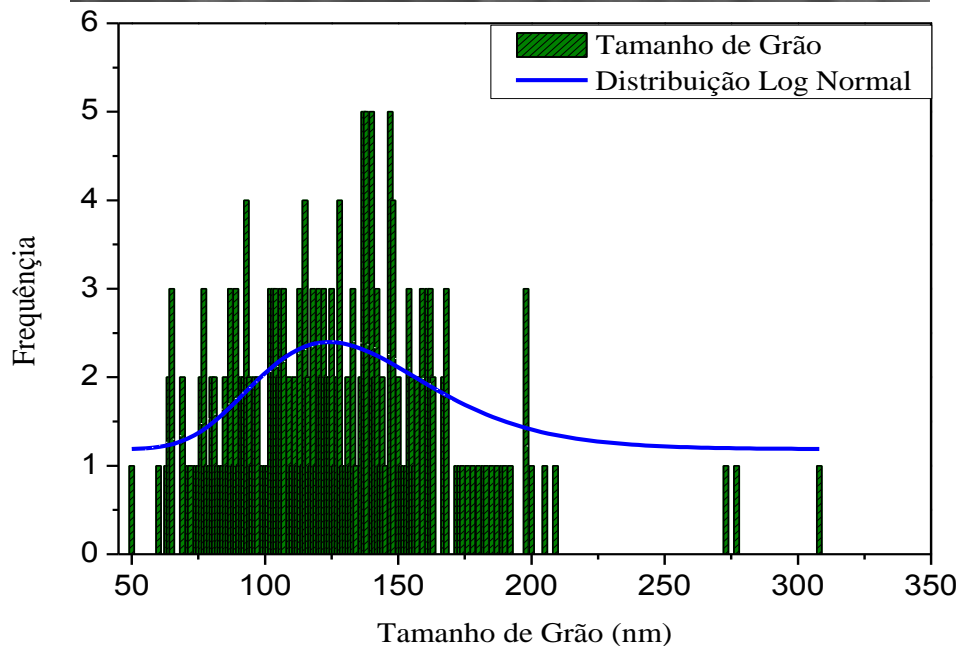
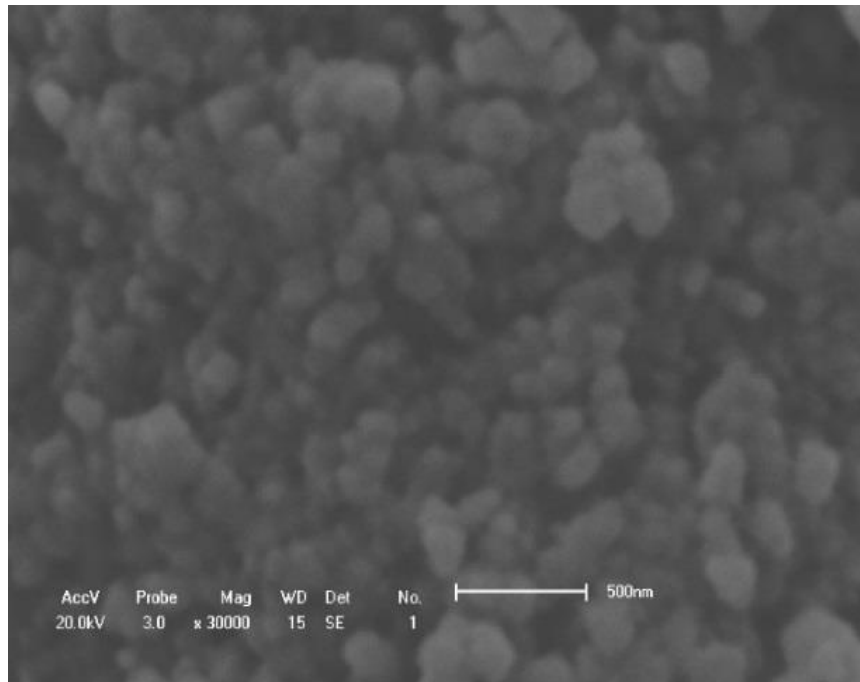


Figura 32: Micrografia de fratura, histograma do tamanho de grão e distribuição Log Normal dos tamanhos de grão, com maior ocorrência dos tamanhos de grão em 125nm, para a amostra de 2M-BFPT-3L submetida a micro moagem por 48 h, prensada isostaticamente (148 MPa,) e sinterizada por SPS a 830 °C por 5 min.

Para avaliar a influência da pressão durante a sinterização realizamos um teste de sinterização, para uma amostra encapsulada com CeO₂. Esse teste foi realizado, aumentando-se a pressão gradativamente durante o aquecimento da amostra, até a temperatura de sinterização (830 °C). Tendo em vista que o equipamento SPS necessita de uma pressão mínima para proporcionar o contato elétrico e dar início ao processo de aquecimento. Neste caso, a pressão mínima para o equipamento utilizado é de 25 MPa, e a pressão foi aumentada a uma

taxa constante juntamente com o aumento da temperatura, até um patamar de 50 MPa, mantendo essa pressão constante durante todo o tempo do patamar de temperatura.

As análises de MEV e o histograma de tamanhos de grão para essa amostra estão ilustrados na Figura 33, na qual observa-se que houve um acréscimo considerável nos tamanhos de grão, em relação ao material que foi sinterizado com pressão constante. Esses resultados comprovam que o aumento gradativo da pressão não contribui para a inibição do crescimento de grãos das amostras. E que pressões mais elevadas contribuem com o empacotamento das partículas, auxilia na remoção dos poros, além de intensificar os processos de difusão do material.

Com base nesses resultados concluímos que a prensagem isostática previa, da amostra antes da sinterização e a aplicação de uma pressão relativamente alta e constante durante a sinterização, contribui significativamente para a inibição do crescimento de grão durante a sinterização. Esses resultados, podem ser explicados pelo princípio de funcionamento do SPS, que afirma que ocorrem descargas de plasma entre as partículas no interior do material.

Essas descargas elevam a temperatura local em milhares de graus, causando difusão de matéria, resultando em uma formação de pescoços entre as partículas de forma praticamente instantânea. Com prensagem isostática previa, obtemos um melhor empacotamento do material, proporcionando assim uma menor distância entre as partículas do material com menor incidência de poro, inibindo a formação de plasma no interior do mesmo, proporcionando aquecimento somente por meio de efeito Joule e por difusão, resultando assim em uma menor incidência de formação de pescoços formados por descarga de plasma, desta forma contribuindo para a obtenção de materiais que apresentem menor tamanho de grão.

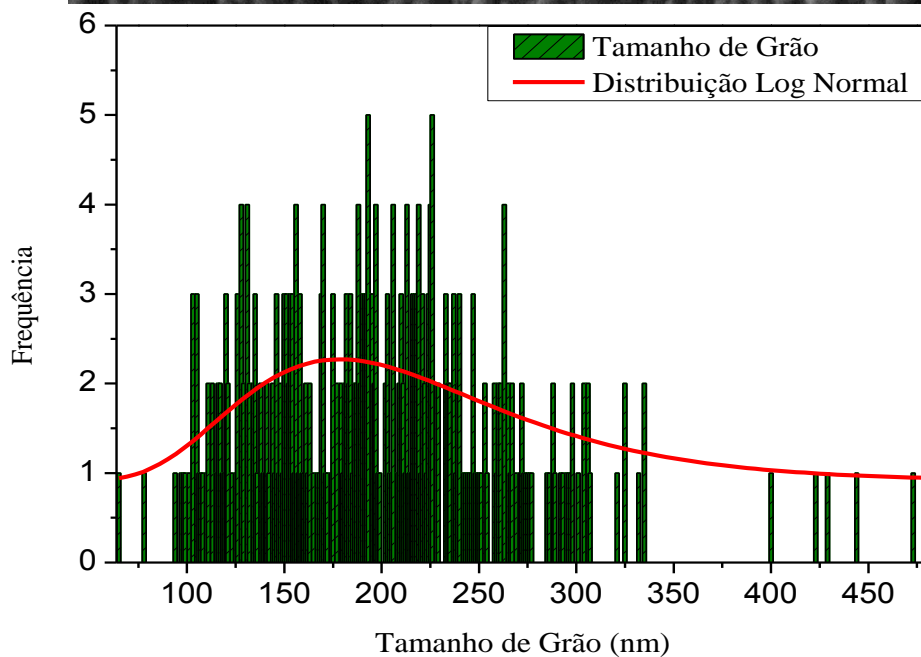
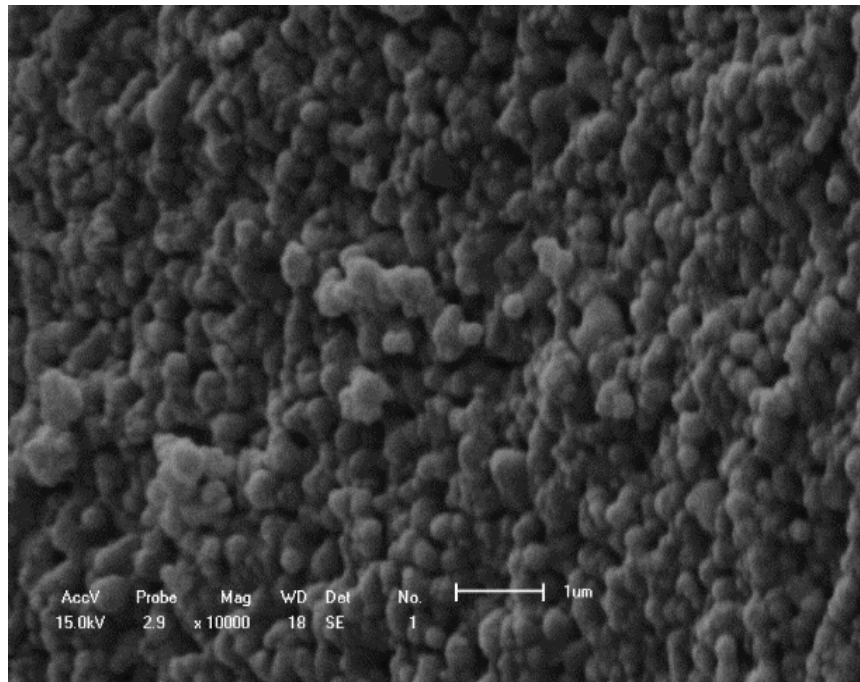


Figura 33: Micrografia de fratura, histograma do tamanho de grão e distribuição Log Normal dos tamanhos de grão, com maior ocorrência dos tamanhos de grão em 199 nm, para a amostra de 2M-BFPT-3L submetida a micro moagem por 48 h, prensada isostaticamente (148 MPa) envolvida com CeO_2 e sinterizada por SPS a 830 °C por 5 min. colocando e retirando a pressão lentamente durante a sinterização.

Como dito anteriormente o empacotamento com CeO_2 não surtiu o efeito desejado em termos de evitar que a amostra sofresse redução. Nesse sentido, tornou-se necessário o tratamento térmico para a oxidação da mesma. O primeiro tratamento térmico foi realizado à temperatura de 350 °C em fluxo de oxigênio, na qual foi possível observar, Figura 34, um aumento considerável dos tamanhos de grão do material, ficando em torno de 286 nm, ou seja, mais de três vezes o valor obtido para a amostra não tratada termicamente.

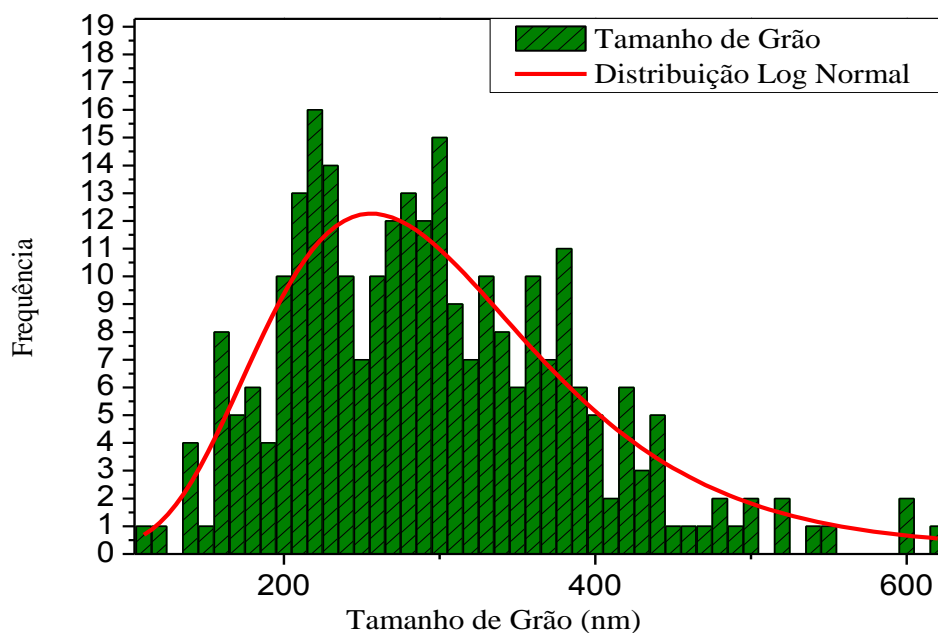
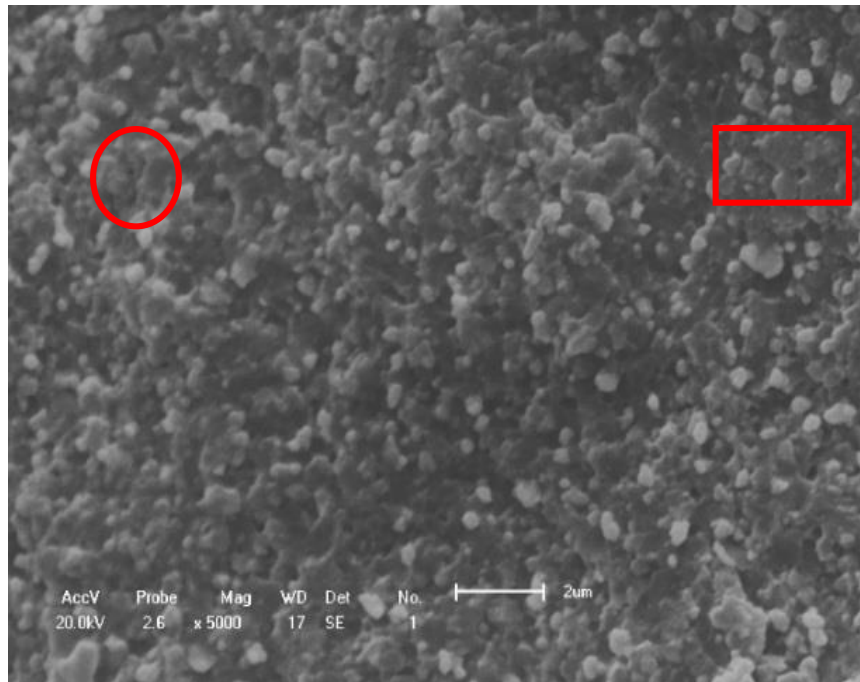


Figura 34: Micrografia de fratura, histograma do tamanho de grão e distribuição Log Normal dos tamanhos de grão, com maior ocorrência dos tamanhos de grão em 286 nm, para a amostra de 2M-BFPT-3L submetida a micro moagem por 48 h, prensada isostaticamente (148 MPa) envolvida com CeO₂ e sinterizada por SPS a 830 °C por 5 min.e tratada termicamente por 350 °C por 2 h em fluxo de O₂.

Como visto anteriormente, os tratamentos térmicos com fluxo de oxigênio ocasionaram um acréscimo nos tamanhos de grão do material. Nesse sentido foi adotada uma nova estratégia de tratamento térmico na qual as amostras foram submetidas ao tratamento com pressão positiva de oxigênio, a temperaturas inferiores às temperaturas dos tratamentos térmicos anteriores.

Foram realizados dois testes utilizando pressões positivas de 17 atm de 2 atm de oxigênio, à 200 °C por 2 h. Os resultados de MEV e o histograma de tamanhos de grão após

esses tratamentos estão ilustrados, respectivamente nas Figura 35 e Figura 36. Nas quais é possível verificar que mesmo com a temperatura de tratamento relativamente baixa ocorreu um aumento substancial dos tamanhos de grão do material, ficando em torno de 177 nm para a amostra tratada com 17 atm de pressão, e 189 nm para amostra submetida a um tratamento em 2 atm de pressão.

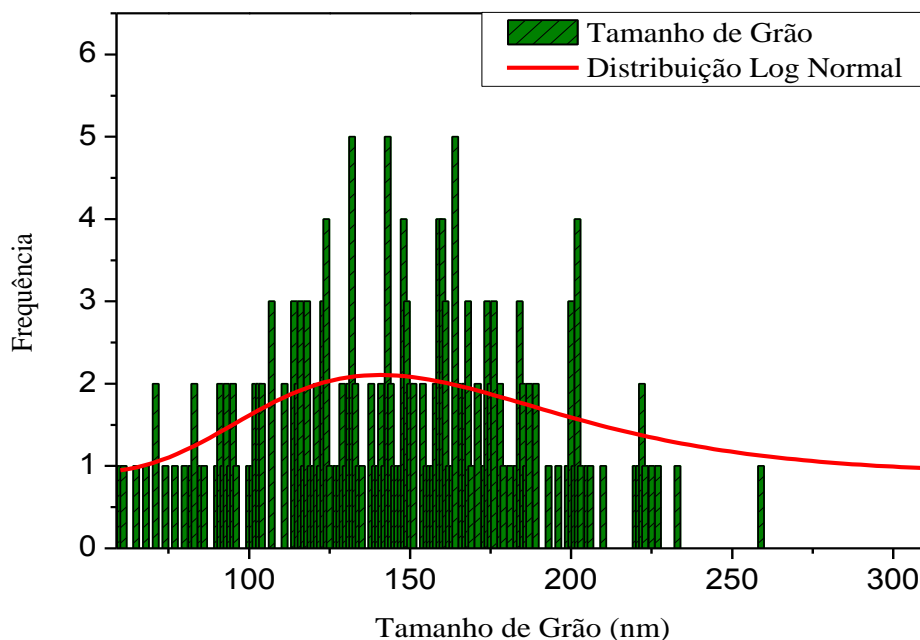
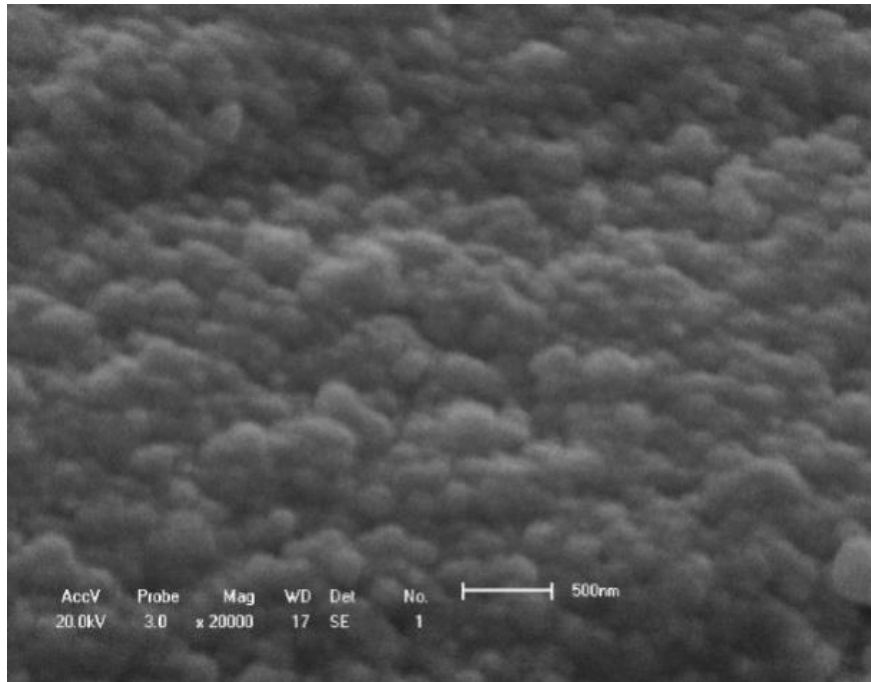


Figura 35: Micrografia de fratura, histograma do tamanho de grão e distribuição Log Normal dos tamanhos de grão, com maior ocorrência dos tamanhos de grão em 177 nm, para a amostra de 2M-BFPT-3L submetida a micro moagem por 48 h, prensada isostaticamente (148 MPa) envolvida com CeO₂ e sinterizada por SPS a 830 °C por 5 min. e tratada termicamente com pressão positiva de 17 atm de O₂ em 200 °C por 2 h..

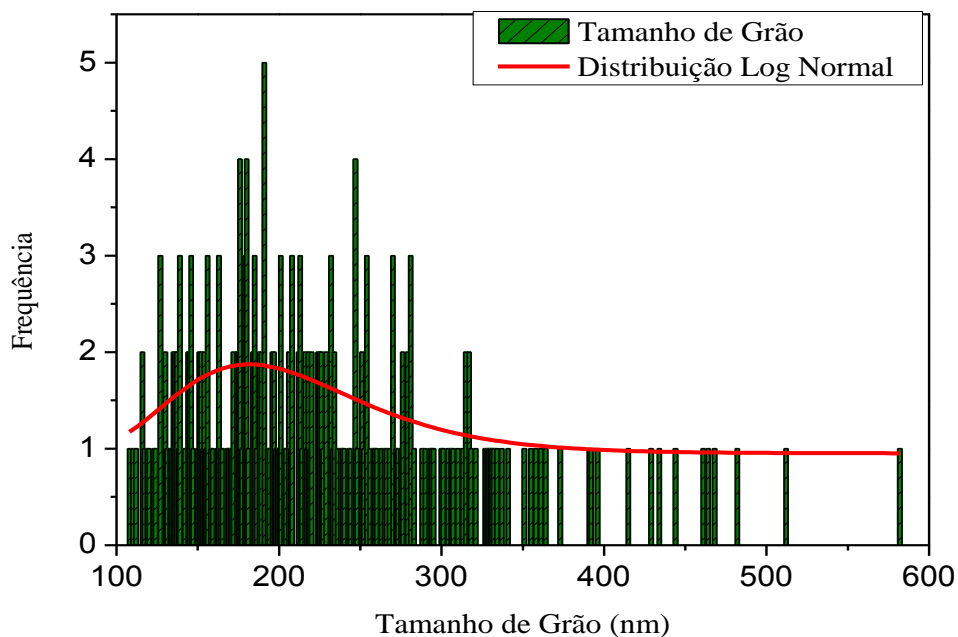
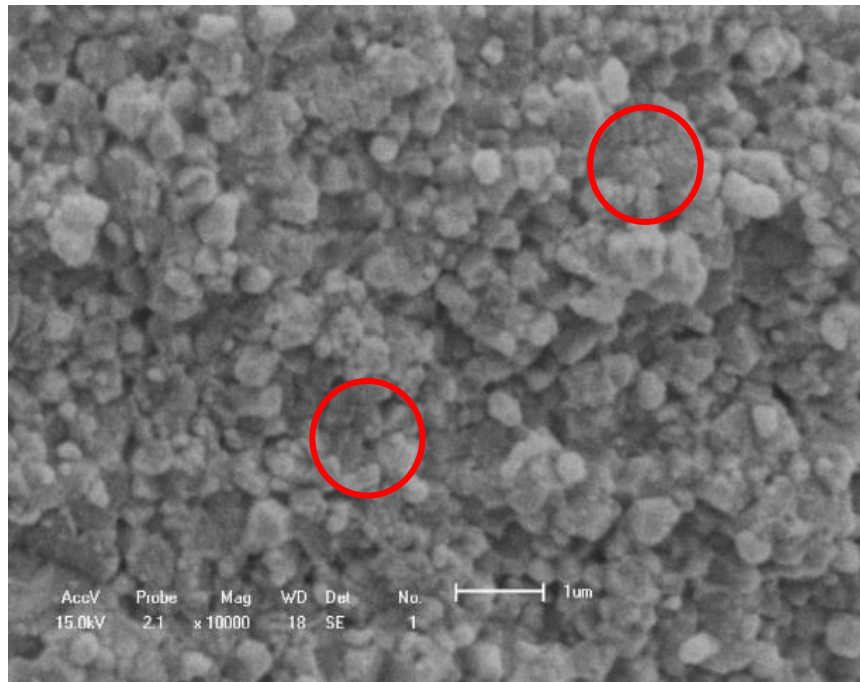


Figura 36: Micrografia de fratura, histograma do tamanho de grão e distribuição Log Normal dos tamanhos de grão, com maior ocorrência dos tamanhos de grão em 189 nm, para a amostra de 2M-BFPT-3L submetida a micro moagem por 48 h, prensada isostaticamente (148 MPa) envolvida com CeO₂ e sinterizada por SPS a 830 °C por 5 min. e tratada termicamente com pressão positiva 2 atm de O₂ em 200 °C por 2 h.

Como mostrado anteriormente, mesmo com tratamentos à 200 °C a amostra continua apresentando acréscimo considerável nos tamanhos de grão. Desse modo, realizamos tratamentos térmicos nas mesmas condições de pressão usados anteriormente, porém com temperatura de tratamento de 100 °C. Os resultados para este caso estão ilustrados, respectivamente nas Figura 37 e Figura 38, nas quais é possível observar que o tratamento térmico, mesmo a temperaturas muito baixas, em relação à temperatura de sinterização,

continua a apresentar acréscimo considerável nos tamanhos de grão do material, Apresentando maior incidência de tamanhos de grão em 200 nm para a amostra tratada com pressão positiva de 17 atm e em 180 nm para a amostra tratada com pressão de 2 atm.

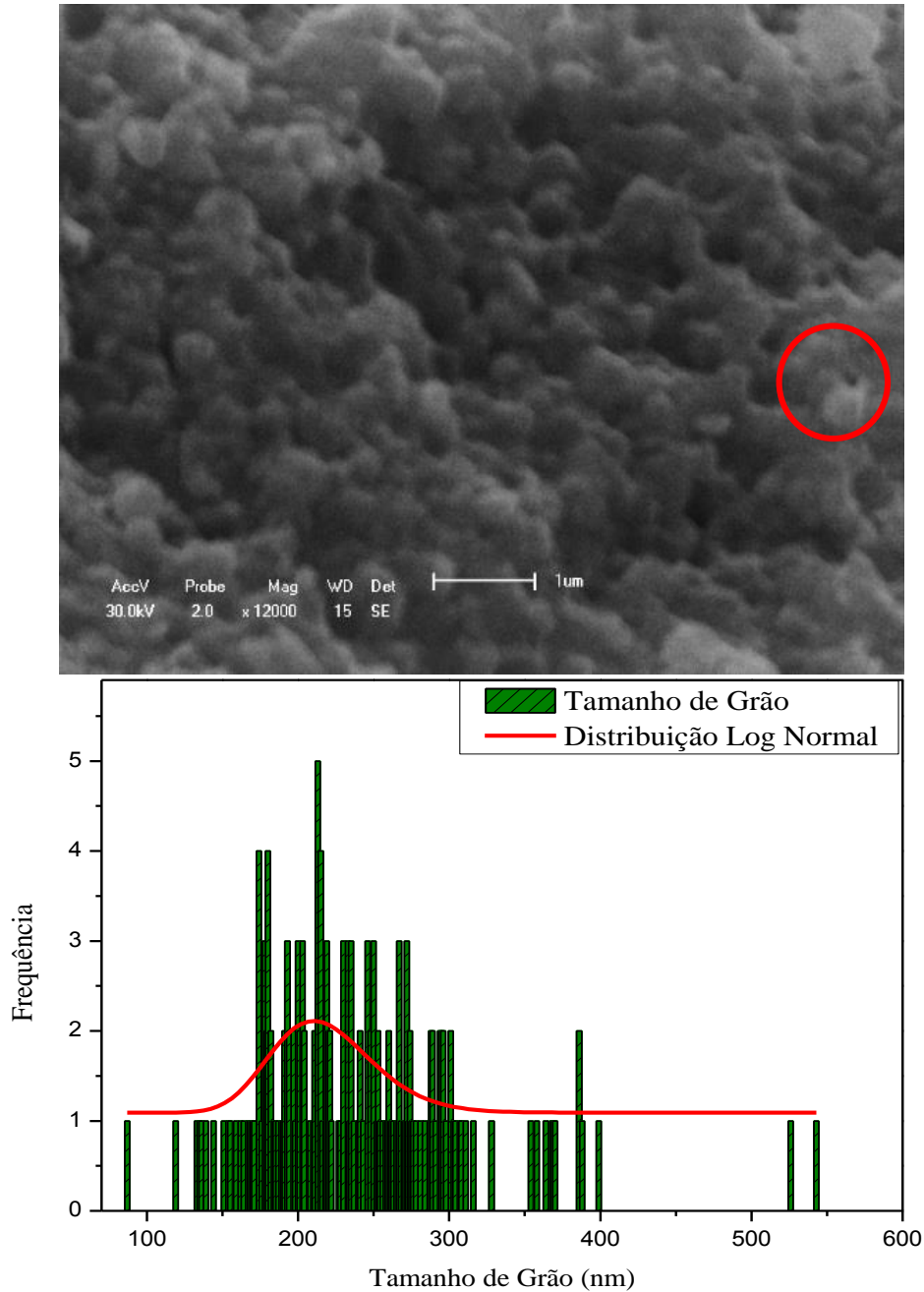


Figura 37: Micrografia de fratura, histograma do tamanho de grão e distribuição Log Normal dos tamanhos de grão, com maior ocorrência dos tamanhos de grão em 200 nm, para a amostra de 2M-BFPT-3L submetida a micro moagem por 48 h, prensada isostaticamente (148 MPa) envolvida com CeO₂ e sinterizada por SPS a 830 °C por 5 min.com pressão positiva de 17 atm de O₂ em 100 °C por 2 h.

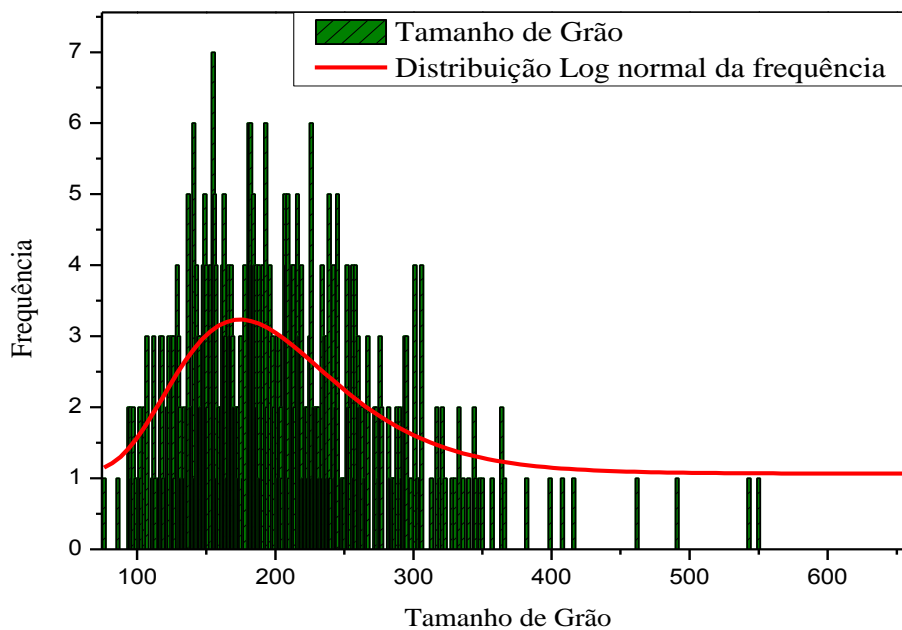
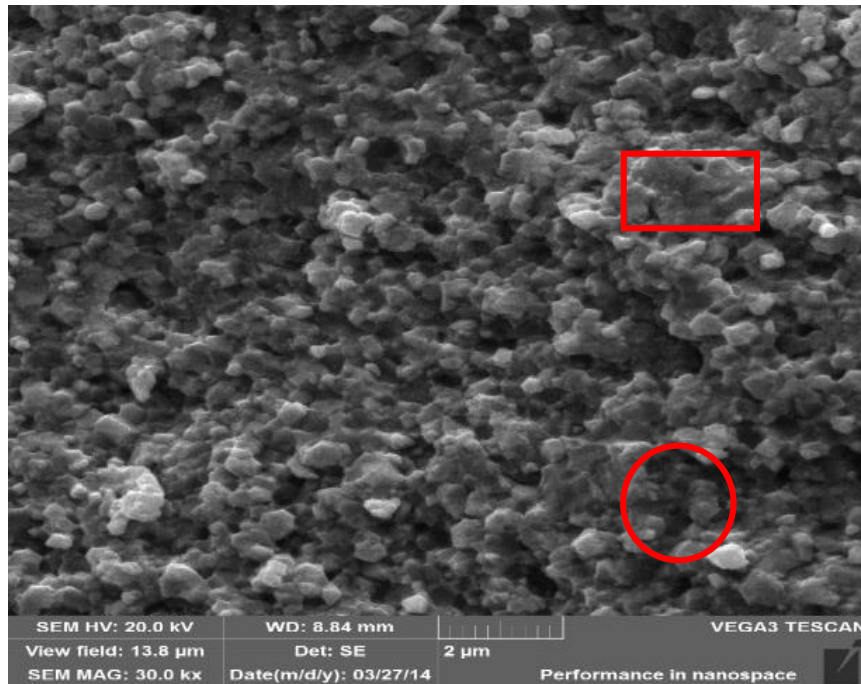


Figura 38: Micrografia de fratura, histograma do tamanho de grão e distribuição Log Normal dos tamanhos de grão, com maior ocorrência dos tamanhos de grão em 184 nm, para a amostra de 2M-BFPT-3L submetida a micro moagem por 48 h, prensada isostaticamente (148 MPa) envolvida com CeO_2 e sinterizada por SPS a 830 °C por 5 min. e tratada termicamente com pressão positiva de 2 atm de O_2 em 100 °C por 2 h.

Com base nos resultados obtidos nessa seção podemos concluir que é possível obter monólitos nanoestruturados, partindo-se de pós nanométricos e utilizando-se forno de SPS, para tanto, verifica-se a importância do processo de prensagem isostática, que foi de fundamental importância para a inibição do crescimento de grãos durante a sinterização. No entanto verifica-se também que é extremamente difícil à oxidação das amostras obtidas, sem que haja acréscimo considerável no tamanho de grão do material, pois materiais nanométricos apresentam grande

área superficial e portanto mais regiões de contornos de grão, necessitando assim de menos energia para que ocorra o transporte de matéria e assim o crescimento dos grãos, além de os materiais após a sinterização por SPS apresentam-se em estado metaestável em que na presença de O₂ há um grande fluxo de massa, propiciando assim o crescimento dos grãos do material.

5.2.2 Caracterização Estrutural das Cerâmicas de BFPT-3L

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos por DRX para as amostras sinterizadas. Estas análises foram realizadas com a finalidade de verificar se as mesmas, após os processos de sinterização e subseqüente tratamentos térmicos aos quais os materiais foram submetidos, ainda preservam a estrutura desejada, para calcular a densidade teórica dos corpos cerâmicos e também para verificar se ocorreu algum tipo de contaminação das amostras provenientes dos fornos utilizados para a sinterização e tratamentos térmicos.

Na Figura 39 estão ilustrados os difratogramas de raios X para as amostras de BFPT-3L, submetidas à segunda etapa de MAE e sinterizadas em forno convencional à 1065 °C por 1h, para amostras sinterizadas por SPS à 900 °C, não submetida a tratamento térmico, e submetidas à tratamentos térmicos, à 700 °C, à 650 °C, e à 450 °C, respectivamente, por 2 h em fluxo de O₂. Nesses difratogramas observa-se que não ocorreram mudanças nas posições dos picos de difração, o que indica que não houve mudança na estrutura durante o processo de sinterização e tratamento térmico. Ou seja, o contorno de fases morfotrópico entre as simetrias *P4mm* e *R3c* foi preservado em todos os casos.

No entanto, observa-se a presença de uma fase espúria de Bi metálico (ICSD n° 64703), que pode estar relacionada com a redução sofrida pelo material durante a sinterização por SPS, pois não foi verificada a presença dessa fase espúria para a amostra sinterizada em forno convencional. Verificou-se, também, que a quantidade da fase espúria de Bi diminui com aumento da temperatura de tratamento térmico realizado para a oxidação do material, formando Bi₂O₃. Em contrapartida, para as amostras tratadas termicamente é possível identificar fases espúrias de Fe₃O₄ (ICSD n° 65339), e de Bi₂O₃ (ICSD n° 38436). Essas fases espúrias indicam que o tratamento para a reoxidação foi bem-sucedido quanto ao preenchimento das vacâncias de O no sítio A como será discutido posteriormente com o auxílio das medidas de resistividade elétrica, além de o Bi metálico que se apresentava como fase espúria no difratograma da amostra não tratada, após o tratamento apresenta-se como ligado ao O. Por outro lado o tratamento térmico também contribuiu para a formação de fases espúrias de Bi₂O₃ e Fe₃O₄.

Quanto à fase espúria de Fe₃O₄, não foi verificada a presença de Fe metálico no difratograma da amostra não tratada termicamente, no entanto acredita-se que esta fase espúria

também exista, porém não foi possível identificá-la, pois o pico principal de difração do Fe metálico encontra-se na mesma posição de um dos picos característicos do material, em 2θ $45,78^\circ$ (ICSD n° 041506).

Quanto ao alargamento dos picos, verificou-se que houve uma diminuição dos mesmos, em relação aos observados para o pó de partida. Essa diminuição pode estar relacionada com a relaxação da tensão residual induzidas no material durante os processos de moagem, e também com o aumento dos tamanhos de cristalito do material provocado pelo aumento da temperatura e consequentemente acréscimo nos tamanhos de grão.

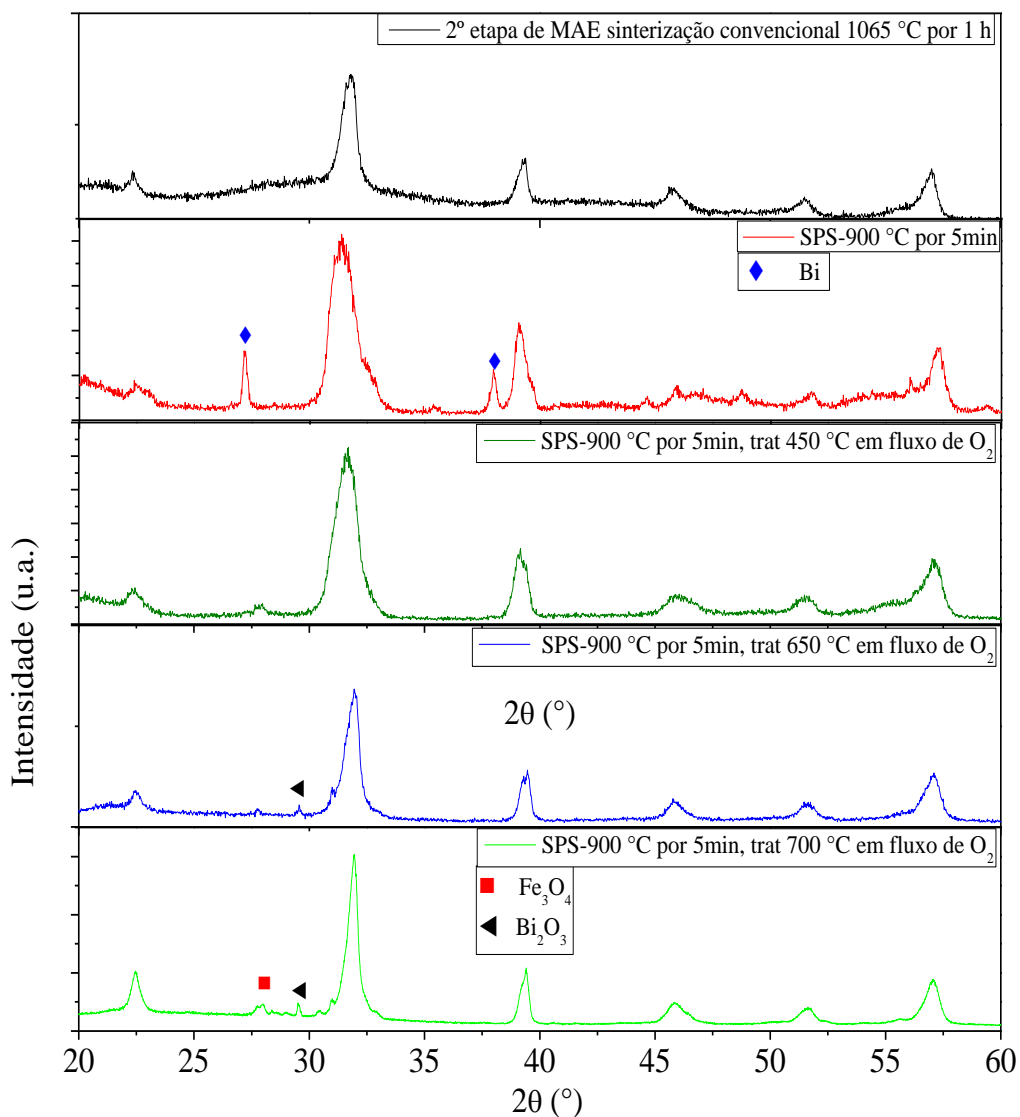


Figura 39: Difratoformas de Raios X para as amostras de BFPT-3L submetidas a segunda etapa de moagem em altas energias, e sinterizada em forno convencional a 1065°C por 1h, para amostras sinterizadas em SPS por 900°C , não tratada termicamente, tratada por 700°C , 650°C , e 450°C , respectivamente, por 2 h em fluxo de O_2 .

Os difratogramas de raios X, para as amostras de BFPT-3L submetidas à MM por 48 h e sinterizadas em forno convencional e em forno de SPS previamente prensada isostaticamente e encapsulada com CeO_2 , estão ilustrados na Figura 40.

Nessa figura, observa-se que as amostras não sofreram mudanças estruturais durante o processo de sinterização, pois as mesmas preservaram os picos de difração em relação ao pó de partida. Verifica-se, também, que as amostras sinterizadas em SPS apresentaram a fase espúria de Bi metálico, que não foi observada para a amostra sinterizada em forno convencional. A partir dos difratogramas não foram verificadas ocorrências de contaminação das amostras pelo contato com o molde de grafite utilizado na sinterização nem pelo CeO_2 utilizado para encapsular as amostras.

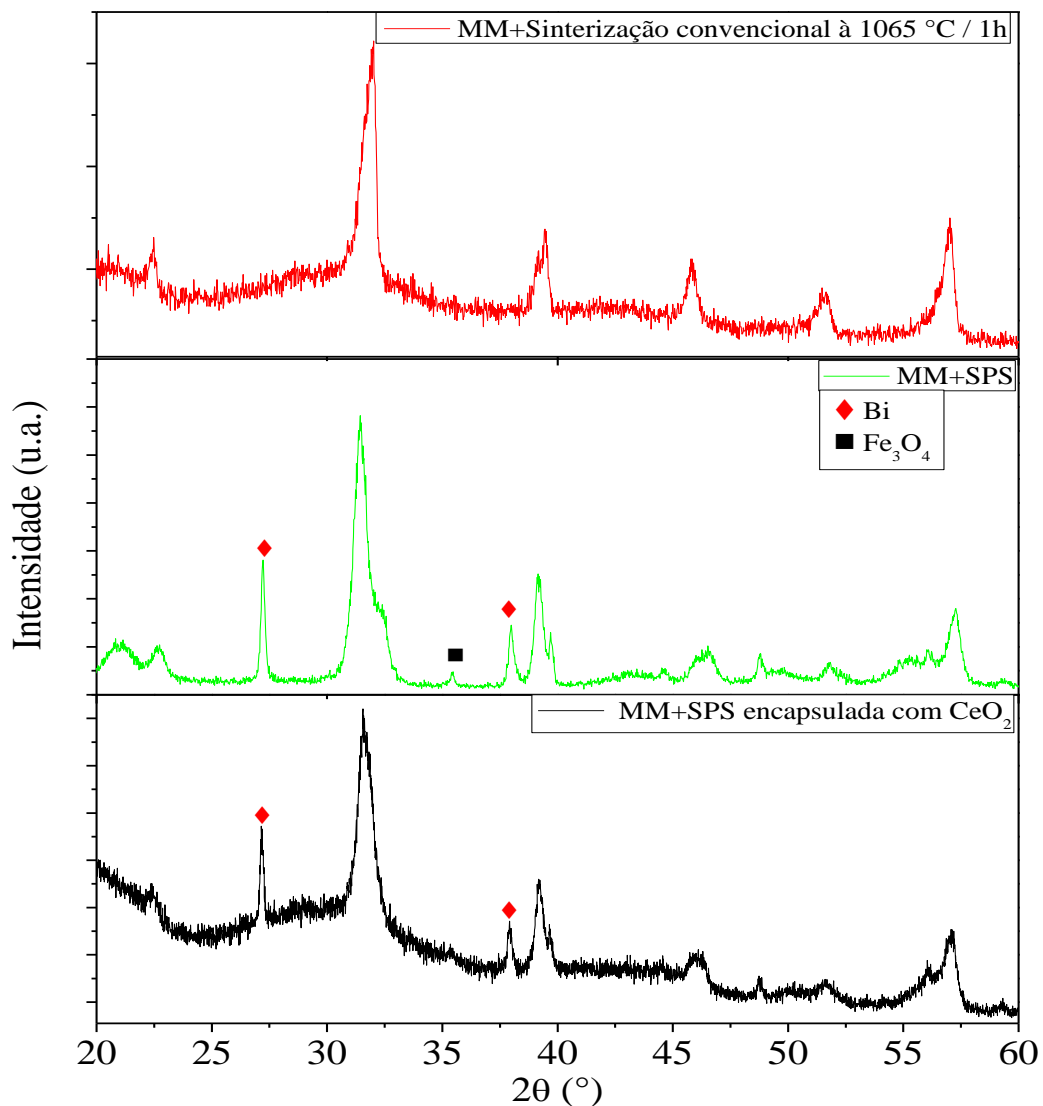


Figura 40: Difrátogramas de Raios X para as amostras de BFPT-3L submetidas MM, sinterizada em forno convencional a 1065 °C por 1h, sinterizada por SPS 830 °C e sinterizada por SPS 830 °C encapsulada com CeO_2 .

A partir dos resultados obtidos por difração de raios X, calculou-se as densidades teóricas para as amostras estudadas. Esses dados, assim como os dados para as densidades obtidos experimentalmente pelo método de Arquimedes, estão ilustrados na Tabela 1. Observa-se que as sucessivas moagens contribuem substancialmente para o aumento da densidade das cerâmicas obtidas. Observa-se, também, um aumento na densidade relativa de quase 9 % quando comparada à das amostras submetidas somente à primeira etapa de MAE, em comparação à amostra submetida a MM por 48 nas amostras submetidas aos primeiros estágios da moagem e esses poros apresentaram diminuição de quantidades e de tamanhos para as

moagens subsequentes. Esses valores obtidos para densidade estão de acordo com os dados da literatura reportado por Zhu [37] para amostras de BFPT produzidas por MAE e também estão próximos de valores obtidos para outros materiais sinterizados por SPS, com apresentados por Silveira [58] para amostras de BaTiO₃.

Um resultado importante refere-se ao fato que a sinterização por SPS exerce grande influência na densificação das amostras, pois todas as amostras sinterizadas por SPS apresentaram densidades superiores à aquelas sinterizadas em forno convencional. De fato, observamos densidades relativas em torno de 95 % para todas as amostras sinterizadas em SPS, independentemente do processo de moagem que a amostra tenha sido submetida anteriormente. Esses resultados estão em concordância com a literatura, na qual encontram-se inúmeras citações de cerâmicas obtidas por SPS com densidades superiores à 90 %, como reportado por Alves [59] para amostras de BaTiO₃ e por Zhong [21] para cerâmicas de BiFeO₃.

Tabela 1: Densidade aparente total ρ_{apa} , densidade teórica ρ_t , desvio padrão $\pm \delta_p$, densidade relativa ρ_{apa}/ρ_{teo} , Maior incidência de tamanhos de grão, para as amostras de BFPT-3L sintetizadas neste trabalho.

Amostra	ρ_{apa} (g/cm ³)	ρ_{teo} (g/cm ³)	ρ_{apa}/ρ_{teo} (%)	Maior incidência de tamanhos de grão (nm)
MAE-Sint-Conv	6,85 ± 0,03	8,27	82,8	-
2° MAE-Sint-Conv	7,28 ± 0,04	8,27	88,0	750
MM-Sint-Conv	7,59 ± 0,04	8,27	91,7	576
2° MAE-SPS	7,86 ± 0,06	8,27	95,0	-
2° MAE-SPS+700 °C	8,00 ± 0,09	8,27	96,7	1114
2° MAE-SPS+650C°	7,95 ± 0,09	8,27	96,1	1025
2° MAE-SPS+450 C°	7,88 ± 0,10	8,27	95,2	575
MM-SPS	7,85 ± 0,10	8,27	94,9	517
MM-SPS com CeO ₂	7,90 ± 0,14	8,27	95,5	92

Os resultados dessa seção indicam que os processos de sinterização e tratamentos térmicos pós sinterização não alteraram às características estruturais das amostras obtidas. Concluimos, também, que os tratamentos térmicos com fluxo de O₂, apesar de contribuir para o acréscimo nos tamanhos de grão e para a formação de fases espúrias de Bi₂O₃ e Fe₃O₄, foram eficientes no sentido de reoxidar as amostras, preenchendo às vacâncias de O. Concluimos também que as amostras obtidas por SPS apresentaram densidades superiores às amostras

obtidas via sinterização convencional, mostrando assim que a técnica de SPS é viável para a obtenção de amostras de BFPT-3L com altas densidades.

5.3 Caracterizações Elétricas

5.3.1 Resistividade Elétrica em Corrente Contínua (ρ_{dc})

Nesta seção, serão apresentados dados obtidos para determinação da resistividade elétrica com corrente contínua (ρ_{dc}), em função do tempo, para as amostras sinterizadas, comparando os diferentes estágios de obtenção das amostras com os diferentes estágios de moagem, de sinterização e de tratamentos térmicos.

De fato, a resistividade elétrica é uma característica ou propriedade física de cada material ou elemento específico e o conhecimento das propriedades elétricas da matéria é de extrema importância, principalmente para suas aplicações em materiais eletrônicos. A determinação de resistência e resistividade elétrica tem sua importância, por exemplo, para caracterizar semicondutores. Assim, pode ser tomada como padrão de qualidade para possíveis materiais que poderão ser aplicados/analísados com o intuito de verificar a eficiência dos tratamentos térmicos realizados, no sentido de eliminar as vacâncias de oxigênio provenientes do processo de sinterização em SPS.

A curva de ρ_{dc} em função do tempo foi determinada para um tempo fixo de 3000 s, à temperatura ambiente, com o intuito de obter o estado de equilíbrio elétrico das amostras nesse caso tomamos como estado de equilíbrio elétrico o estado no qual o campo elétrico de prova fornece energia para que todos os mecanismos de condução elétrica possam ser ativados e o valor de resistividade elétrica dc se torna constante.

Na Figura 41 estão ilustradas as curvas de ρ_{dc} em função do tempo, para três amostras de BFPT-3L submetidas à diferentes etapas de moagem. Uma submetida a MAE, outra submetida a segunda etapa de MAE e outra submetida a micromoagem por 48 h. Todas as amostras foram prensadas isostaticamente e sinterizadas à 1065 °C por 1 h em forno convencional.

Nessa figura observa-se que os processos de moagem aos quais o material foi submetido exercem papel fundamental na resistividade final do corpo cerâmico. Essa afirmação fica bem clara quando comparamos a amostra submetida a micromoagem por 48 h, que apresentou uma resistividade da ordem de 7 G Ω .m, com a amostra submetida somente ao primeiro estágio de MAE, que apresentou resistividade na casa dos 6 M Ω .m. Essa diferença de três ordens de grandeza no valor de ρ pode ser atribuída à maior densidade apresentada pela amostra

submetida à MM, que pode ser atribuída a um melhor empacotamento provocado por uma distribuição de tamanhos de grão mais ampla como observado nas análises de MEV, outro fator que contribui para o acréscimo de ρ é que por apresentar tamanhos de grãos menores, apresenta também maior quantidade de contornos de grãos, dificultando assim a passagem da corrente elétrica através do material. Esses valores de resistividade estão próximos aos reportados na literatura, que estão na ordem de $10^6 \Omega.m$ para amostras de BFPT produzidas por reação de estado sólido e sinterizadas em forno convencional, como reportado por T.P. Comyn e colaboradores [39], e também para amostras de BFPT+3L obtidas por MAE, como reportado por Freitas [53], que obteve amostras com resistividades de aproximadamente $35 M\Omega.m$.

Quanto aos tempos de saturação, podemos observar que a amostra submetida à MM rapidamente satura, apresentando uma resistividade praticamente constante com o decorrer do tempo. Isso indica que o campo elétrico de prova forneceu energia para que todos os mecanismos de condução elétrica pudessem ser ativados e o valor de resistividade elétrica se tornasse praticamente constante após 3000 s. No entanto, às demais amostras não saturam, tendendo a aumentar os valores de ρ com o passar do tempo. Isso pode ser atribuído à estratégia de moagem que está diretamente ligada à distribuição e aos tamanhos de grão e à morfologia dos mesmos, pois as amostras submetidas a MM apresentam morfologia mais homogênea, tamanhos de grãos menores, que apresentam maiores quantidades de contornos de grão facilitando assim à ativação dos mecanismos de condução por contorno de grão por exemplo.

Para verificar se para tempos muito grandes essas amostras apresentariam saturação, foi realizada uma medida de ρ_{dc} por 12 h e verificou-se o mesmo comportamento das medidas anteriores, tendendo a aumentar os valores de ρ com o passar do tempo.

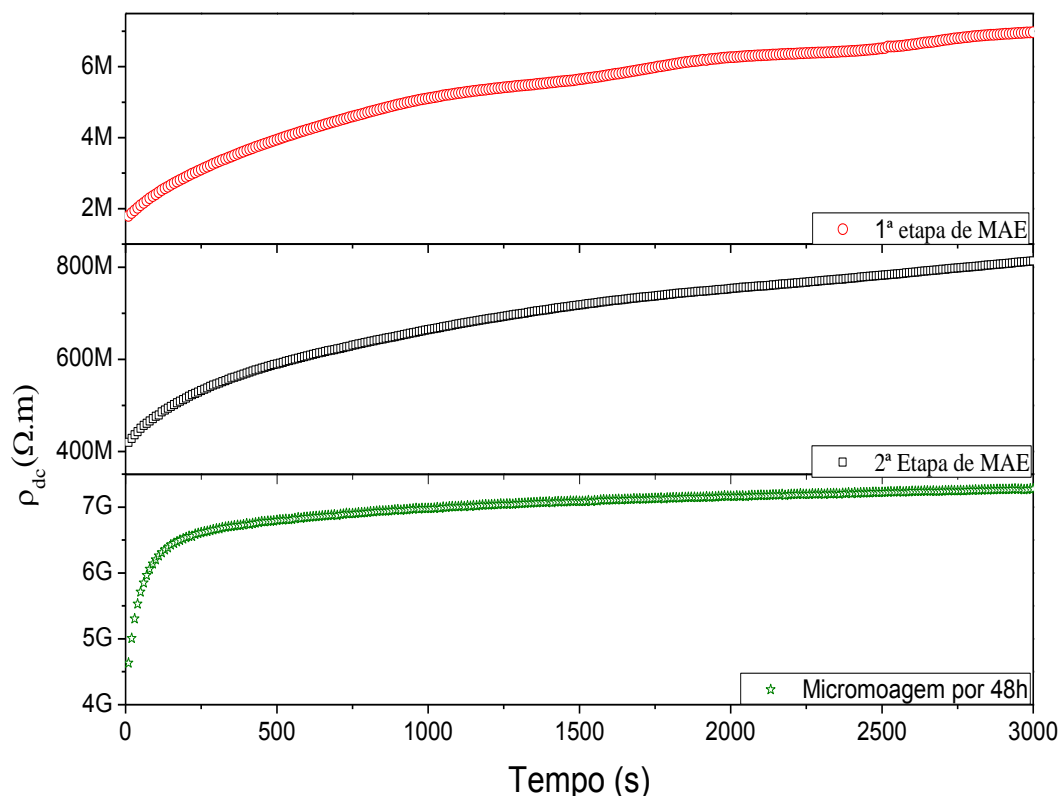


Figura 41: Resistividade elétrica dc à temperatura ambiente para as amostras submetidas às respectivas etapas de moagem e sinterizadas em forno convencional à 1065 °C por 1 h.

Na Figura 42 estão ilustradas as curvas ρ_{dc} em função do tempo, para as amostras submetidas à segunda etapa de MAE, e sinterizadas em SPS e posteriormente submetidas à tratamentos térmicos. Observa-se que a amostra sinterizada por SPS e não submetida ao tratamento térmico apresentou resistividade em torno de 350 k Ω .m, que é bem inferior à resistividade apresentada pela amostra sinterizada em forno convencional, a despeito da amostra sinterizada por SPS ter apresentado maior densidade aparente. Isso se deve à redução das amostras causadas pela passagem de corrente elétrica durante a sinterização. Essa redução causa vacâncias de O no sitio A tornando à amostra pouco resistiva. Provavelmente, esse acréscimo de ρ também pode ser atribuído à presença de Bi metálico e possivelmente de Fe metálico, como observado nas análises de DRX.

No que se refere às amostras tratadas termicamente, podemos observar que para a amostra tratada termicamente a 450 °C observa-se uma ρ em torno de 225 K Ω .m, que indica que a amostra necessita de maiores temperaturas para preencher as vacâncias de O adquiridas durante a sinterização, ou para oxidar completamente as fases expúrias de Bi ou Fe metálicos.

Já para as amostras tratadas termicamente à 650 °C ou 700 °C, é possível verificar um acréscimo considerável nos valores de resistividade dc em relação à amostra não tratada, apresentando valores da ordem de 3 GΩ.m. Isso indica que durante o tratamento das mesmas ocorreu a reoxidação das amostras, preenchendo as vacâncias no sítio A provenientes do processo de sinterização assim como a eliminação de fases espúrias metálicas de Bi e Fe, como foi comprovado nas análises de DRX.

No que se refere ao tempo de saturação, não foram observadas diferenças entre a amostra não tratada e as amostras tratadas. Isso pode ser atribuído ao processo de produção das mesmas, tendo em vista que ambas as amostras foram submetidas ao mesmo processo de moagem, de sinterização por SPS, apresentando assim a mesma morfologia, e apresentarão tamanhos do grão semelhantes, como discutido anteriormente nas análises de MEV. Assim podemos concluir que os processos de moagem são predominantes no que se refere a saturação dos valores de ρ .

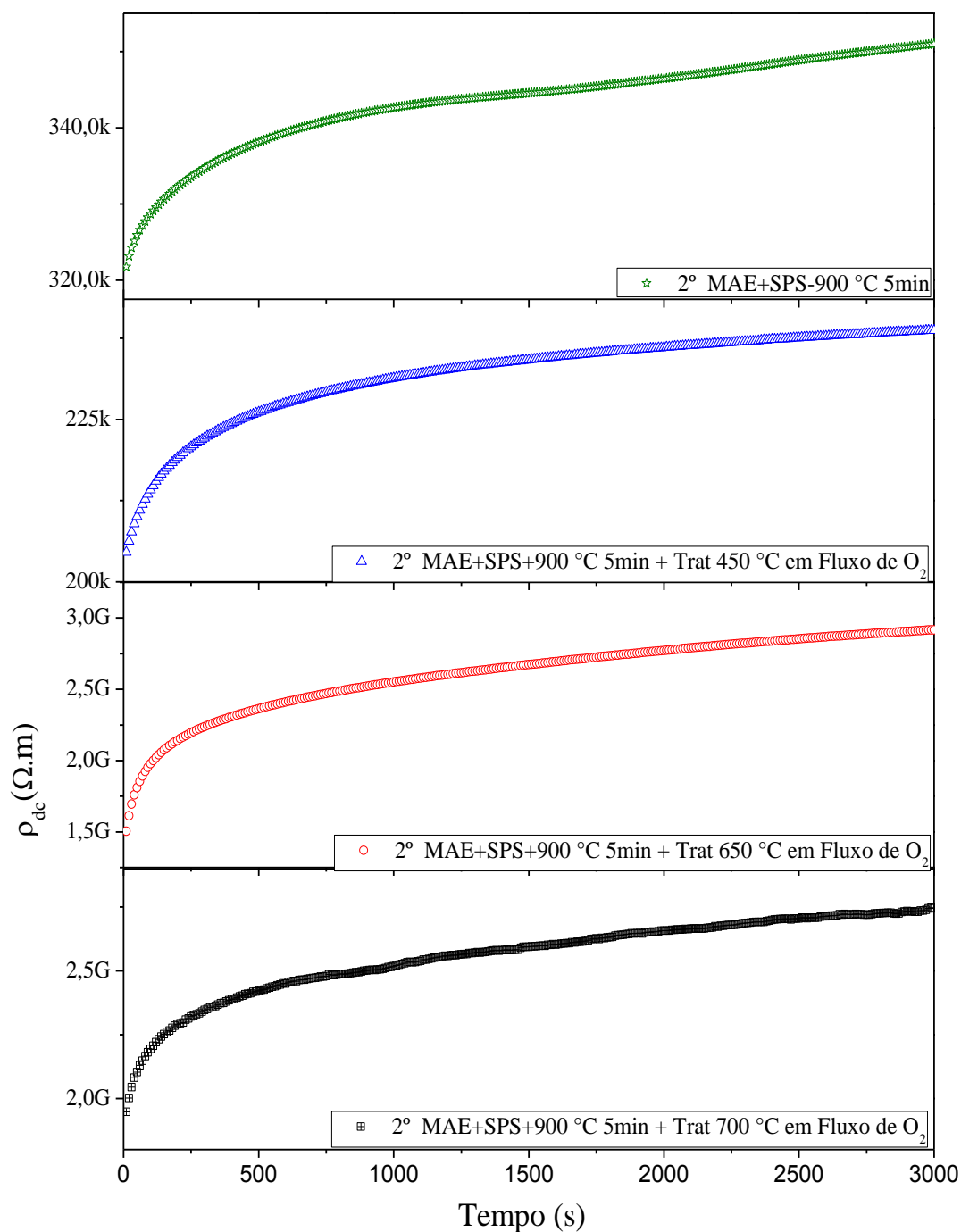


Figura 42: Resistividade elétrica dc à temperatura ambiente para as amostras submetidas à segunda etapa de MAE, sinterizada em SPS por 900 °C por 5 min e tratadas termicamente por 2 h em fluxo de O_2 , nas respectivas temperaturas.

Na Figura 43 estão ilustradas as curvas de ρ_{dc} em função do tempo, para as amostras submetidas MM e submetidas a sinterização por SPS a 830 °C, encapsulada com CeO_2 e não encapsulada com CeO_2 .

No entanto, apesar de a amostra encapsulada apresentar valores de resistividade superiores à amostra não encapsulada, entorno de 440 $\Omega.m$, contra 87 $\Omega.m$ para a não

encapsulada, esses valores de resistividade ainda estão muito abaixo dos obtidos para amostras submetidas à tratamentos térmicos. Como as análises de DRX não apontaram a contaminação com CeO_2 para a amostra encapsulada, e devido ao fato que ambas as amostras apresentaram presença de fases espúrias de Bi e Fe metálicos, podemos afirmar que o encapsulamento com CeO_2 não apresentou contribuição significativa quanto a evitar que a amostra sofresse redução durante o processo de sinterização, não eliminando assim a necessidades de tratamento térmico após a sinterização.

Quanto aos tempos de saturação, não foram observadas diferenças entre as amostras, pois ambas apresentaram distribuições de tamanhos de grão próximas, mesma morfologia e presenças de fases espúrias de Bi e provavelmente de Fe metálicos.

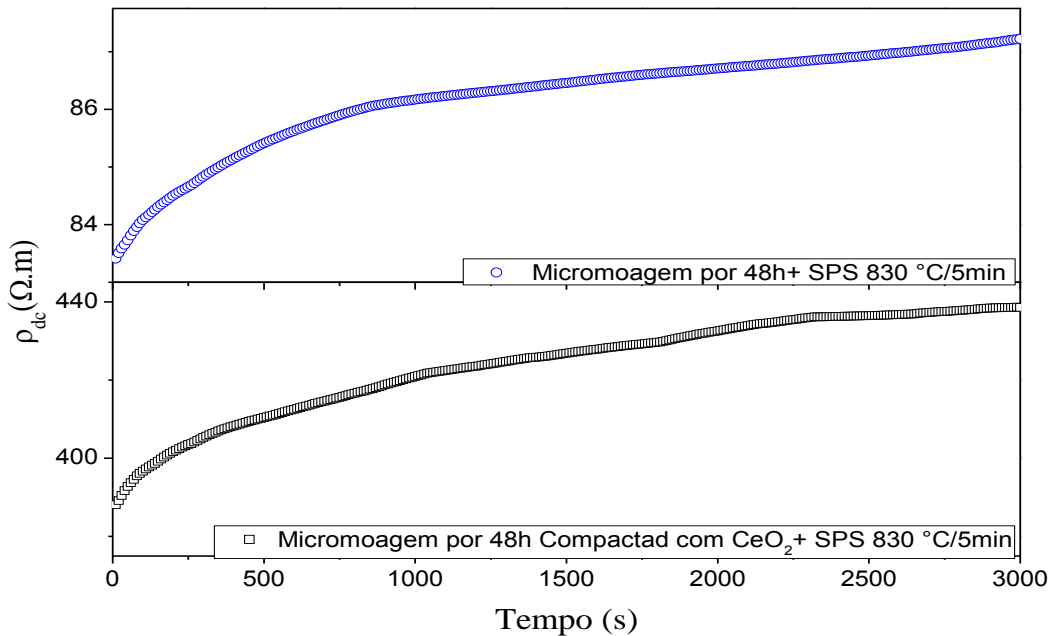


Figura 43: Resistividade elétrica dc à temperatura ambiente para as amostras submetidas à MM, sinterizada em SPS por 830 °C por 5 min.

Os resultados apresentados nessa seção mostraram que o do tratamento térmico, apesar de causar crescimento de grãos, é necessário para a obtenção de amostras sinterizadas por SPS com altas resistividades. Verificamos também que a tentativa de encapsular as amostras para evitar que elas sofressem redução evitando assim a necessidades de tratamento térmico pós sinterização não foi bem sucedida.

5.3.2 Caracterizações Dielétricas

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para as caracterizações dielétricas das amostras submetidas à micro-ondas por 48 h e sinterizada em forno convencional, e para

a amostra submetida à micromoagem por 48 h e sinterizada por SPS. Essas amostras foram escolhidas para a realização dessas medidas pois o objetivo desse trabalho é obter amostras com menores tamanhos de grão possíveis (amostras nanoestruturadas). Essas amostras foram às que apresentaram os melhores resultados com maior ocorrência de tamanhos de grão em torno de 125 nm, para a amostra submetida à sinterização por SPS e de 576 nm para a amostra sinterizada em forno convencional, e apresentando densidades de, respectivamente, 95,5 % e 95 %. Nesse sentido, levando em consideração as amostras sinterizadas em forno convencional e as sinterizadas por SPS.

As medidas de constante dielétrica das cerâmicas de BFPT-3L em função da temperatura são apresentadas a seguir. Para todas as medidas, variou-se também a frequência, efetuando-se medidas em 100 Hz, 1 kHz, 5 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz. As Figura 44 (A) e (B) ilustram, respectivamente, o comportamento das constantes dielétricas real (ϵ') e imaginária (ϵ'') das amostras BFPT-3L, submetidas a MM por 48 h, sinterizada em forno convencional a 1065 °C e sinterizada por SPS à 830 °C. Nessa figura, não foram observados picos em nenhuma das amostras indicando que não ocorreram transições de fase nesses intervalos de temperatura, o que concorda com resultados apresentados na literatura [53]. Podemos observar também que tanto a amostra sinterizada em forno convencional quanto a amostra sinterizada por SPS as constantes dielétricas tendem a aumentar com o acréscimo da temperatura. No entanto, observando-se os valores de constante dielétrica nota-se que os valores para a amostra sinterizada por SPS apresentam-se em torno de uma ordem de grandeza maior do que os observados para a amostra sinterizada convencionalmente. Esse comportamento também foi verificado por Song e colaboradores [60], para amostras de BiFeO₃ sinterizadas convencionalmente e por SPS.

Tal comportamento pode ser atribuído pela diferença entre os tamanhos de grão para cada material, como reportado por G. Arlt e colaboradores [61] em um estudo da influência dos tamanhos de grão nas propriedades dielétricas do BaTiO₃. Nesse trabalho, os autores mostraram que cerâmicas apresentam paredes de domínio com ângulos distintos e que as paredes de domínio que possuem ângulos menores entre si possuem mais facilidade em ser polarizadas. Normalmente, o número de paredes de domínio com ângulos baixos aumenta com a diminuição dos tamanhos de grão e, conseqüentemente, o material apresentará uma maior quantidade de paredes que são mais fáceis de polarizar, causando assim um acréscimo na constante dielétrica

do material. Note que a resposta dielétrica é uma visão de como os dipolos ou domínios se movimentam com a passagem da onda do campo elétrico.

A curva obtida para a amostra sinterizada por SPS, lembra um processo de relaxação que pode ser atribuído aos muitos defeitos da amostra, sendo as vacâncias de O_2 os mais prováveis. Como há uma quantidade grande de contornos de grão, isso pode influenciar nesse processo também, tendo em vista que a amostra sinterizada por SPS apresenta tamanhos de grão em torno de 4 vezes menor do que a amostra sinterizada em forno convencional, apresentando assim maior quantidade de contornos de grão.

Na Figura 45 estão ilustradas as curvas da condutividade elétrica em função da frequência obtidos em temperatura ambiente para as amostras de BFPT-3L submetidas à MM por 48 h e sinterizadas, respectivamente, em forno convencional e por SPS. Nessa figura observamos que a amostra sinterizada em forno convencional apresenta menor condutividade elétrica em função da frequência do que a amostra sinterizada em SPS. Esse comportamento se deve, em maior grau, à ocorrência de vacâncias de O_2 induzidas durante a sinterização por SPS.

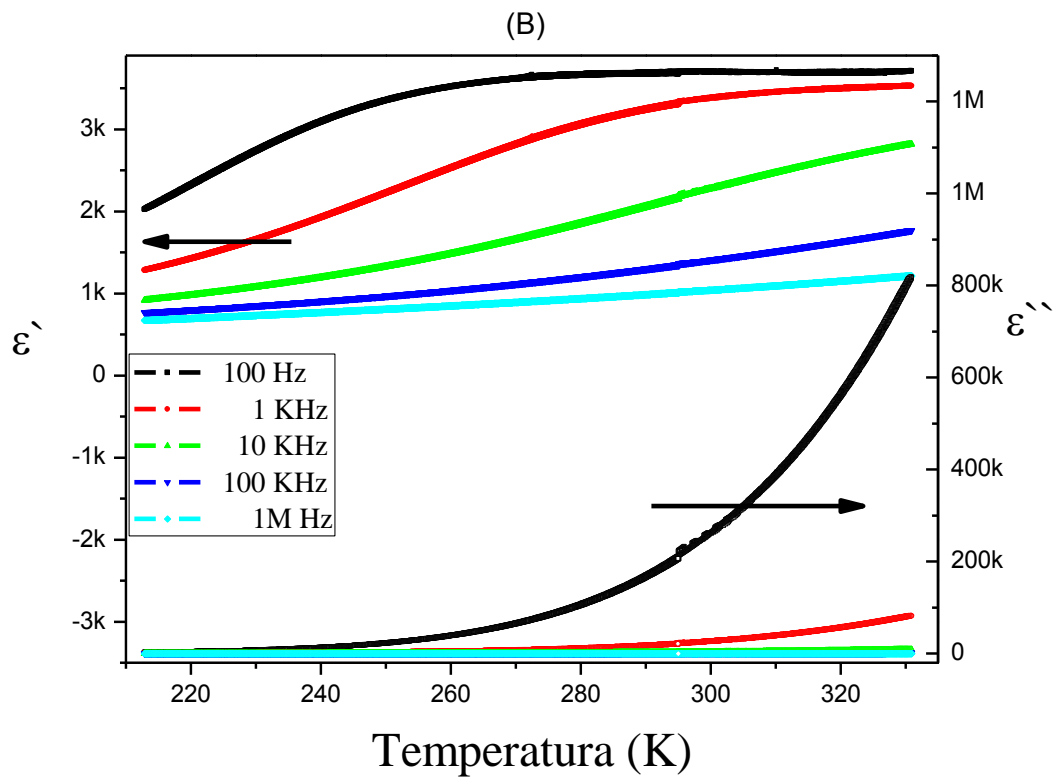
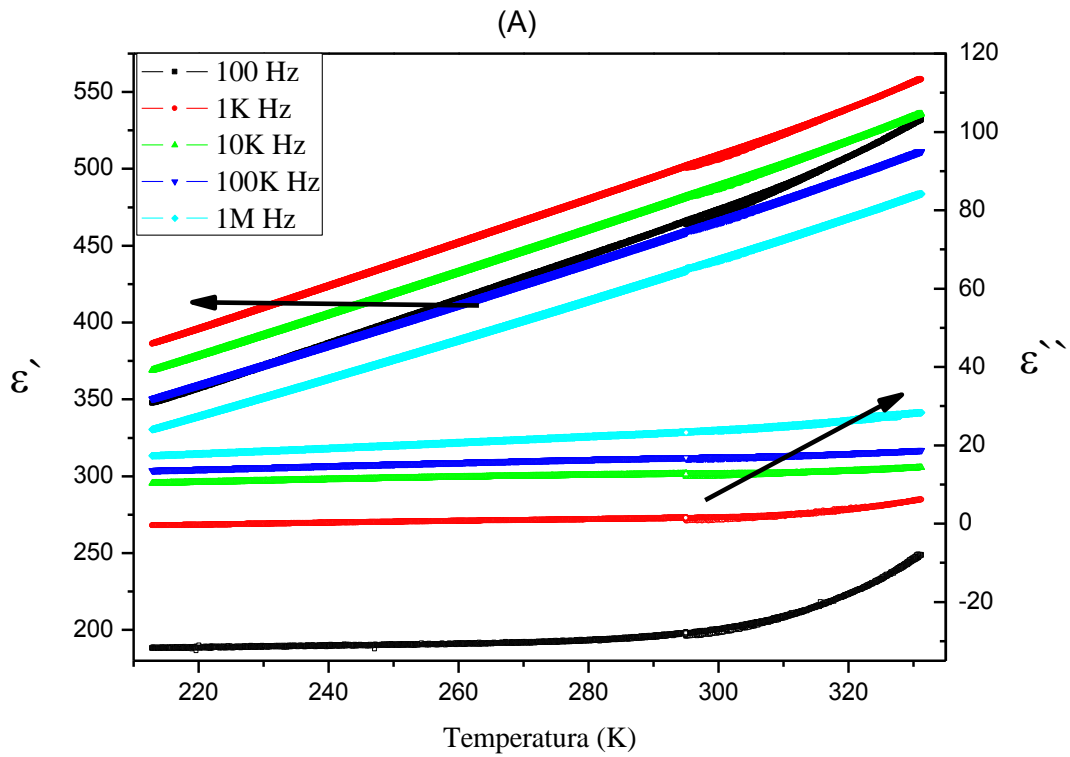


Figura 44: Constante elétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da temperatura e da frequência para a amostra de BFPT-3L submetida a MM (A) sinterizada em forno convencional a 1065 °C por 1 h (B) sinterizada por SPS à 830 °C por 5 min.

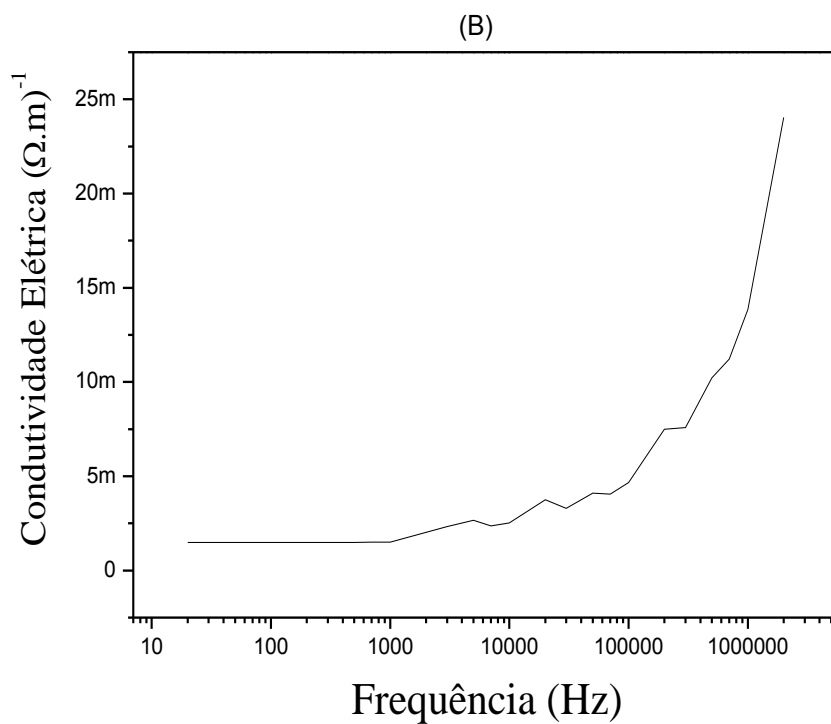
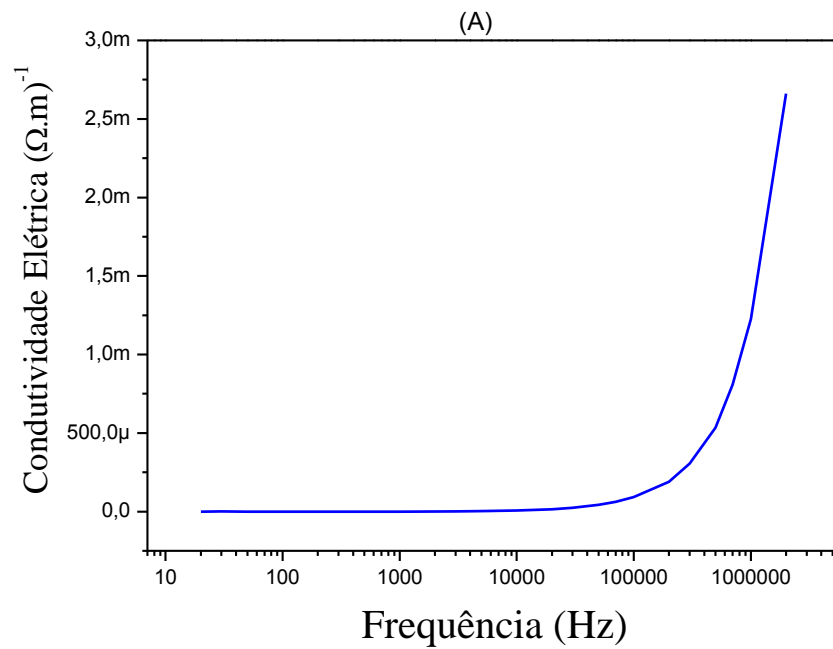


Figura 45 Condutividade elétrica em função da frequência e à 300 K, para a amostra de BFPT-3L submetida a MM (A) sinterizada em forno convencional a 1065 °C por 1 h (B) sinterizada por SPS à 830 °C por 5 min.

5.4 Caracterizações Magnéticas

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para às curvas de histerese magnética para as amostras de BFPT-3L submetidas a MM (A) sinterizada em forno convencional a 1065 °C por 1 h (B) sinterizada por SPS à 830 °C por 5 min.

A Figura 46 ilustra o comportamento das amostras em resposta a um campo magnético externo. Nessa figura, observamos que tanto a amostra sinterizada em forno convencional quanto à sinterizada por SPS apresentaram comportamento muito próximo de um material paramagnético, devido à curvatura na região de baixos campos, no entanto como reportado por Cotica e colaboradores [62] ao estudarem a influência da adição de La no BFPT, obtiveram curvas de histerese magnética semelhantes às apresentadas nesse trabalho, no entanto com auxílio de difração de nêutrons, concluíram a partir de 5 % de La a ordem paramagnética começa a ser quebrada, fazendo com que o material se torne ferromagnético fraco.

Nesta figura também podemos obter o campo coercitivo e a magnetização remanescente que é respectivamente 65 Oe e $1,8 \times 10^{-3}$ emu/g para a amostra sinterizada por SPS, e de 3,2 Oe e $0,5 \times 10^{-3}$ emu/g para a amostra sinterizada convencionalmente. Song e colaboradores [60] também observaram valores e campo coercitivo e magnetização remanescente maiores para amostras produzidas pro SPS em comparação com a mesma amostra sinterizada convencionalmente. Esses valores, apesar de pequenos, que são consideravelmente maiores para a amostra sinterizada por SPS, se deve ao fato de essas amostras apresentarem maior densidade e menores tamanhos de partícula.

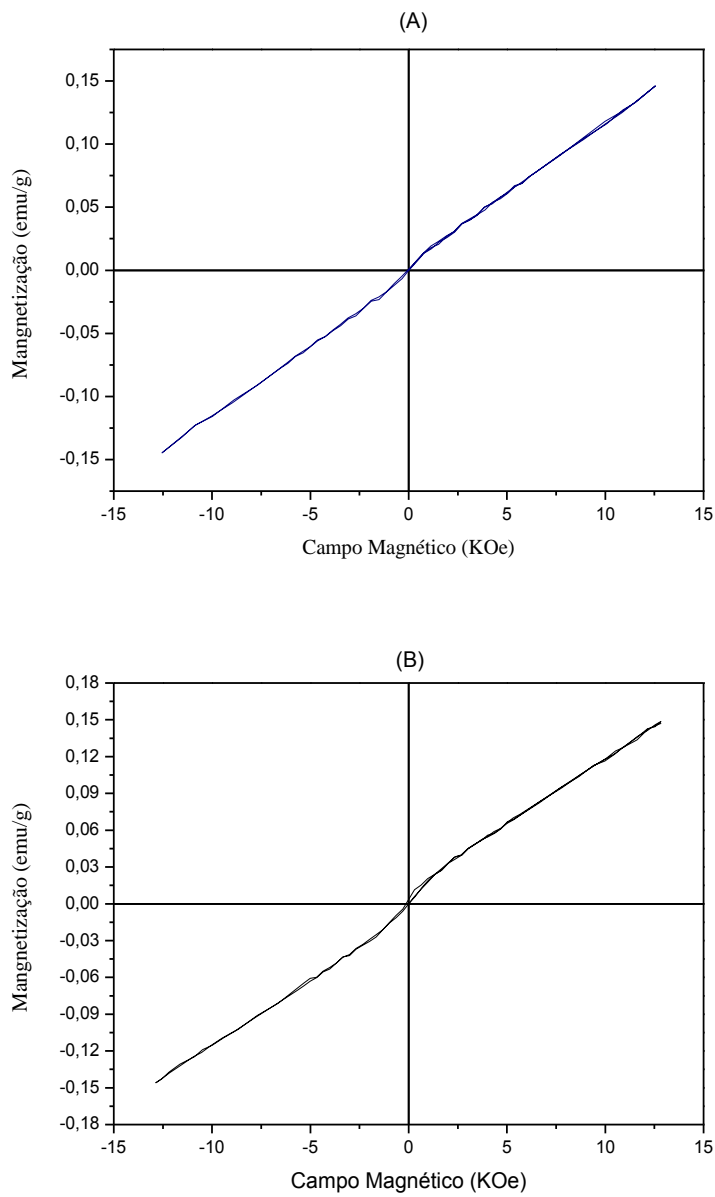


Figura 46 Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para amostras de BFPT-3L submetida a MM (A) sinterizada em forno convencional a 1065 °C (B) sinterizada por SPS à 830 °C por 5 min

Capítulo 6

6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados nessa tese concluímos que, a partir do procedimento de sucessivas moagens em altas energias, seguido de micromoagem, fomos capazes de atingir o limite para a redução dos tamanhos de partícula para amostras de BFPT-3L, via métodos físicos, obtendo pós cerâmicos altamente reativos com tamanhos de partícula da ordem de nanômetros. Concluímos que a sinterização desses pós por SPS possibilita a obtenção de monólitos nanoestruturados altamente densos.

Contudo a sinterização por SPS induz o aparecimento de vacâncias de O nos materiais sinterizados. Essas vacâncias de O tornam o material altamente condutor de corrente elétrica, o que torna necessário a realização de tratamentos térmicos para a re-oxidação. Esses tratamentos térmicos foram realizados com fluxo de O₂ e verificou-se que após o tratamento, as amostras tratadas termicamente apresentaram acréscimo considerável na resistividade dc. No entanto, esse acréscimo na resistividade veio acompanhado de um acréscimo nos tamanhos de grão do material. Assim, verificou-se que é extremamente difícil à re-oxidação das amostras obtidas, sem que haja crescimento de grão do material, pois materiais nanométricos apresentam grande área superficial e, portanto, mais regiões de contornos de grão, necessitando assim de menos energia para que ocorra o transporte de matéria fazendo com que não sejam necessárias altas temperaturas para que ocorra o crescimento de grãos.

Deste modo, buscamos alternativas para a obtenção de amostras sem que houvesse a necessidade de tratamento térmico pós sinterização, a alternativa encontrada foi encapsular as amostras com CeO₂, com o objetivo de fazer com que o CeO₂ sofresse redução no lugar das amostras. No entanto, essa tentativa não foi bem-sucedida e verificou-se que as amostras continuaram a sofrer redução, porém, para a realização desses testes de sinterização eram necessárias que as amostras fossem previamente compactadas, assim concluímos que a prensagem isostática contribui para a inibição dos tamanhos de grão durante a sinterização, pois as amostras previamente prensadas apresentam maior densidade à verde, proporcionando assim um contato mais homogêneo entre os grãos.

Com os resultados obtidos por DRX, concluimos que o material não apresentou alterações estruturais, mantendo a sua simetria após os sucessivos processos de MAE de MM e de sinterização, dentro dos limites de resolução do equipamento não foram verificadas presenças de fases espúrias provenientes de alguma contaminação durante o processo de produção dos materiais. Concluimos que tanto os processos de moagem quanto o método de sinterização, influenciam diretamente na densidade dos materiais e assim foram obtidas amostras com densidades superiores à 90 %.

A partir das medidas de permissividade elétrica concluimos que o material não apresenta transição de fases em temperaturas entre 200 e 330 K, o que possibilita a sua aplicação que trabalhem próximas à temperatura ambiente, com essas medidas também mostraram que as amostras sinterizadas por SPS apresentaram maior constante elétrica do que as amostras sinterizadas em forno convencional, devido ao tamanho de grão reduzido das mesmas.

Com base nas medidas de histerese magnética, concluimos que tanto a amostra obtida por SPS quanto a amostra sinterizada convencionalmente apresentaram comportamento ferromagnético-fraco, com magnetização remanescente e campo coercitivo muito pequenos.

Capítulo 7

7 PERSPECTIVAS

Como perspectivas para trabalhos futuros, pretendemos aplicar os métodos otimizados para a obtenção de amostras com tamanhos de partícula com ordem de nanômetros em outros métodos de sinterização que contribuam com inibição dos tamanhos de grãos do material durante a sinterização, como por exemplo a sinterização rápida seguida de choque térmico e sinterização em forno de microondas.

Outra perspectiva para a continuidade deste trabalho é o estudo da influência da diminuição dos tamanhos de partículas dos pós precursores, na diminuição das temperaturas de sinterização ou até mesmo a obtenção de amostras via reação de estado sólido.

Pretendemos também continuar buscando alternativas para evitar a oxirredução durante a sinterização em forno de SPS, assim como alternativas para a reoxidação das amostras obtidas.

Capítulo 8

8 REFERÊNCIAS

- [1] F. Maglia, I. G. Tredici, and U. Anselmi-Tamburini, “Densification and properties of bulk nanocrystalline functional ceramics with grain size below 50nm,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 6, pp. 1045–1066, Jun. 2013.
- [2] H. Gleiter, “Nanostructured Materials: basics concepts and Microstruture,” *Acta Mater.*, vol. 48, pp. 1–29, 2000.
- [3] M. Cain and R. Morrell, “Nanostructured ceramics: a review of their potential,” *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 15, no. 5, pp. 321–330, May 2001.
- [4] R. . Andrievski and A. . Glezer, “Size effects in properties of nanomaterials,” *Scr. Mater.*, vol. 44, no. 8–9, pp. 1621–1624, May 2001.
- [5] L. E. Depero, L. Sangaletti, B. Allieri, E. Bontempi, A. Marino, and M. Zocchi, “Correlation between crystallite sizes and microstrains in TiO₂ nanopowders,” *J. Cryst. Growth*, vol. 198–199, pp. 516–520, Mar. 1999.
- [6] S. A. Fedulov, P. B. Ladyzhinskii, P. I. L., and Y. N. Venevtsev, “Complete Phase Diagram of The PbTiO₃-BiFeO₃ Sistem,” *Sov. Physics-Solid State*, vol. 6, pp. 475–478, 1964.
- [7] V. F. Freitas, O. a. Protzek, L. a. Montoro, A. M. Gonçalves, D. Garcia, J. a. Eiras, R. Guo, A. S. Bhalla, L. F. Cótica, and I. a. Santos, “A phenomenological model for ferroelectric domain walls and its implications for BiFeO₃-PbTiO₃ multiferroic compounds,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 2, p. 364, 2014.
- [8] V. F. Freitas, T. G. M. Bonadio, G. S. Dias, O. a. Protzek, a. N. Medina, L. F. Cótica, I. a. Santos, D. Garcia, and J. a. Eiras, “On the microscopic mechanism for the stabilization of structural and ferroic states in displacive multiferroics,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 11, p. 114105, 2013.
- [9] L. Chen, W. Ren, W. Zhu, Z.-G. Ye, P. Shi, X. Chen, X. Wu, and X. Yao, “Improved dielectric and ferroelectric properties in Ti-doped BiFeO₃-PbTiO₃ thin films prepared by pulsed laser deposition,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 6, pp. 1637–1640, Jan. 2010.
- [10] K. Singh, N. S. Negi, R. K. Kotnala, and M. Singh, “Dielectric and magnetic properties of (BiFeO₃)_{1-x}(PbTiO₃)_x ferromagnetolectric system,” *Solid State Commun.*, vol. 148, no. 1–2, pp. 18–21, Oct. 2008.

- [11] T. Gao, Z. Chen, Y. Zhu, F. Niu, Q. Huang, L. Qin, X. Sun, and Y. Huang, "Synthesis of BiFeO₃ nanoparticles for the visible-light induced photocatalytic property," *Mater. Res. Bull.*, vol. 59, pp. 6–12, 2014.
- [12] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, "Multiferroic and magnetoelectric materials," *Nature*, vol. 442, no. August, pp. 759–765, 2006.
- [13] J. R. Teague, R. Gerson, and W. J. James, "Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO₃," *Solid State Commun.*, vol. 8, no. 90, pp. 1073–1074, 1970.
- [14] P. W. F. Fischer and M. L'Abbé, "Iodine in Iodized Table Salt and in Sea Salt," *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.*, vol. 13, no. 2, pp. 103–104, Apr. 1980.
- [15] I. Sosnowska, R. Przeniosto, P. Fischer, and A. Murashov, "Neutron diffraction studies of the crystal and magnetic structures of BiFeO₃ and Bi_{0.93}La_{0.07}FeO₃," *J. Magn. Mater.*, vol. 160, pp. 384–385, 1996.
- [16] S. Hunpratub, P. Thongbai, T. Yamwong, R. Yimnirun, and S. Maensiri, "Dielectric relaxations and dielectric response in multiferroic BiFeO₃ ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 062904, no. May, pp. 1–4, 2009.
- [17] J. C. Chen and J. M. Wu, "Dielectric properties and ac conductivities of dense single-phased BiFeO₃ ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 2007, pp. 2005–2008, 2007.
- [18] V. F. Freitas and I. A. Santos, "Mecanosíntese do composto BiFeO₃ (Mechanosynthesis of the BiFeO₃ compound)," *Cerâmica*, vol. 54, pp. 338–344, 2008.
- [19] I. Szafraniak, M. Połomska, and B. Hilczer, "Characterization of BiFeO₃ nanopowder obtained by mechanochemical synthesis," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, pp. 4399–4402, 2007.
- [20] E. A. V. Ferri, I. A. Santos, E. Radovanovic, R. Bonzanini, and E. M. Giroto, "Chemical Characterization of BiFeO₃ Obtained by Pechini Method," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 19, no. 6, pp. 1153–1157, 2008.
- [21] Zhong-HuaDai and Y. Akishige, "BiFeO₃ ceramics synthesized by spark plasma sintering," *Ceram. Int.*, vol. 38, pp. S403–S406, Jan. 2012.
- [22] Z.-H. Dai and Y. Akishige, "BiFeO₃ ceramics synthesized by spark plasma sintering," *Ceram. Int.*, vol. 38, pp. S403–S406, Jan. 2012.
- [23] U. A. Joshi, J. S. Jang, P. H. Borse, and J. Sung, "Microwave synthesis of single-crystalline perovskite BiFeO₃ nanocubes for photoelectrode and photocatalytic applications," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 24, pp. 242106–242109, 2008.
- [24] Q. Jiang, H. Ning, Q. Zhang, M. Cain, M. J. Reece, and H. Yan, "Active ferroelectricity in nanostructured multiferroic BiFeO₃ bulk ceramics," *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 36, p. 5628, 2013.

- [25] Q. Jiang, D. Wang, and F. Liu, "BiFeO₃-Based Nanoceramics Prepared by Spark Plasma Sintering," *Procedia Eng.*, vol. 27, pp. 598–603, 2012.
- [26] L. H. Brixner, "Preparation and properties of some novel perovskite-type ferroelectrics," *J. Solid State Chem.*, vol. 1, pp. 59–65, 1969.
- [27] S. Zhang, H. Li, and M. Li, "Size-dependent piezoelectric coefficient d₃₃ of PbTiO₃ nanoparticles," *Mater. Lett.*, vol. 62, pp. 2438–2440, 2008.
- [28] S. W. Lee, K. B. Shim, K. H. Auh, and P. Knott, "Ferroelectric anomaly in the differential thermal analysis of PbTiO₃ glass," *Mater. Lett.*, vol. 38, no. March, pp. 356–359, 1999.
- [29] S. Liu, Z. Xiu, J. Liu, F. Xu, W. Yu, J. Pan, X. Cui, and J. Yu, "Combustion synthesis and photoluminescence of perovskite PbTiO₃ nanopowders," vol. 441, pp. 2006–2008, 2007.
- [30] Y. J. Wu, J. Li, X. M. Chen, and K. Kakegawa, "Densification and microstructures of PbTiO₃ ceramics prepared by spark plasma sintering," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 20, pp. 5157–5160, 2010.
- [31] W.-M. Zhu, H.-Y. Guo, and Z.-G. Ye, "Structural and magnetic characterization of multiferroic (BiFeO₃)_{1-x}(PbTiO₃)_x solid solutions," *Phys. Rev. B*, vol. 78, pp. 1–10, 2008.
- [32] A. Siddaramanna, C. Srivastava, B. Narayana Rao, and R. Ranjan, "Effect of crystallite size and clustering in influencing the stability of phases of a very large tetragonality ferroelectric system 0.6BiFeO₃-0.4PbTiO₃," *Solid State Commun.*, vol. 160, pp. 56–60, Apr. 2013.
- [33] J. Cheng, N. Li, and L. E. Cross, "Structural and dielectric properties of Ga-modified BiFeO₃-PbTiO₃ crystalline solutions," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 2003, p. 5153, 2003.
- [34] A. Singh, A. Gupta, and R. Chatterjee, "Enhanced magnetoelectric coefficient (α) in the modified BiFeO₃-PbTiO₃ system with large La substitution," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 2008, pp. 2006–2009, 2008.
- [35] N. Wang, J. Cheng, a. Pyatakov, a. K. Zvezdin, J. F. Li, L. E. Cross, and D. Viehland, "Multiferroic properties of modified BiFeO₃-PbTiO₃-based ceramics: Random-field induced release of latent magnetization and polarization," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 72, pp. 1–5, 2005.
- [36] L. F. Cótica, F. R. Estrada, V. F. Freitas, G. S. Dias, I. A. Santos, J. A. Eiras, and D. Garcia, "Ferroic states in La doped BiFeO₃-PbTiO₃ multiferroic compounds," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 11, p. 114105, 2012.
- [37] W.-M. Zhu and Z.-G. Ye, "Improved dielectric and ferroelectric properties of high Curie temperature (1-x)BiFeO₃-xPbTiO₃ ceramics by aliovalent ionic substitution," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 23, p. 232904, 2006.

- [38] W. M. Zhu and Z. G. Ye, "Effects of chemical modification on the electrical properties of $0.67\text{BiFeO}_3\text{-}0.33\text{PbTiO}_3$ ferroelectric ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 30, pp. 1435–1442, 2004.
- [39] T. P. Comyn, S. P. McBride, and A. J. Bell, "Processing and electrical properties of $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ ceramics," *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 30, pp. 3844–3846, Dec. 2004.
- [40] C. Correias, I. Martínez, A. Castro, and T. Hungría, "Optimization of the mechanochemical conditions for the synthesis of the $x\text{BiFeO}_3\text{-(}1-x\text{)PbTiO}_3$ multiferroic system," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 18, pp. 5483–5487, May 2011.
- [41] T. P. Comyn, D. F. Kanguwe, J. He, and A. P. Brown, "Synthesis of bismuth ferrite lead titanate nano-powders and ceramics using chemical co-precipitation," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, pp. 2233–2238, 2008.
- [42] M. a. Khan, T. P. Comyn, and A. J. Bell, "Processing of Nanoparticulate Bismuth Ferrite Lead Titanate (BFPT) Through High-Energy Milling," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, no. 9, pp. 2608–2610, Sep. 2005.
- [43] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, pp. 1–184, 2001.
- [44] M. Tokita, E. Bldg, K. Sc, and P. Ksp, "MECHANISM OF SPARK PLASMA SINTERING," Sumitomo Coal Mining Company, LTD, 2013
- [45] M. Suárez, A. Fernández, J. L. Menéndez, R. Torrecillas, H. U. Kessel, J. Hennicke, R. Kirchner, and T. Kessel, "Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering : A Key Technology for a New Generation of Materials," 2013.
- [46] V. F. Freitas, "Mecanosíntese e Caracterizações Ferróicas de Cerâmicas de $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-(}x\text{)PbTiO}_3$," Dissertação de Mestrado, UEM, 2009.
- [47] O. A. Protzek, "Determinação de Propriedades Estruturais, Elétricas e Magnéticas da Solução Sólida De $(1-X)\text{BiFeO}_3\text{-(}X\text{)PbTiO}_3$ na Região Contorno de Fases Morfotrópico," 2010.
- [48] M. F. Vaz and M. A. Fortes, "THE LOGNORMAL AND THE GAMMA DISTRIBUTION FUNCTIONS $\ln x \ln x$," *Scr. Metall.*, vol. 22, no. higher x, pp. 35–40, 1988.
- [49] L. Zhang, Z. Xu, L. Cao, and X. Yao, "Synthesis of BF–PT perovskite powders by high-energy ball milling," *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 4–5, pp. 1130–1133, Feb. 2007.
- [50] V. Fernandes Freitas, L. Fernando, I. A. Santos, and D. Garcia, "Synthesis and multiferroism in mechanically processed $\text{BiFeO}_3\text{ – PbTiO}_3$ ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, pp. 2965–2973, 2011.
- [51] C. Correias, T. Hungría, and A. Castro, "Mechanosynthesis of the whole $x\text{BiFeO}_3\text{-(}1-x\text{)PbTiO}_3$ multiferroic system: structural characterization and study of phase transitions," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 9, p. 3125, 2011.

- [52] L. C. Wang, Z.-H. Wang, S. L. He, X. Li, P. T. Lin, J. R. Sun, and B. G. Shen, “Enhanced magnetization and suppressed current leakage in BiFeO₃ ceramics prepared by spark plasma sintering of sol–gel derived nanoparticles,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 407, no. 8, pp. 1196–1202, Apr. 2012.
- [53] V. F. Freitas, “O Composto BiFeO₃ -PbTiO₃ Dopado com La : Relações propriedade/estrutura.,” tese de Doutorado, UEM, 2011.
- [54] A. Siddaramanna, C. Srivastava, B. Narayana Rao, and R. Ranjan, “Effect of crystallite size and clustering in influencing the stability of phases of a very large tetragonality ferroelectric system 0.6BiFeO₃–0.4PbTiO₃,” *Solid State Commun.*, vol. 160, pp. 56–60, Apr. 2013.
- [55] R. Muccillo, M. Kleitz, and E. N. S. Muccillo, “Corrigendum to ‘Flash grain welding in yttria stabilized zirconia’ [J. Eur. Ceram. Soc. 31 (2011) 1517–1521],” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 13, p. 2175, Nov. 2011.
- [56] Z. Dai and Y. Akishige, “Electrical properties of BiFeO₃–BaTiO₃ ceramics fabricated by mechanochemical synthesis and spark plasma sintering,” *Mater. Lett.*, vol. 88, pp. 36–39, Dec. 2012.
- [57] M. T. Buscaglia, F. Maglia, U. Anselmi-Tamburini, D. Marré, I. Pallecchi, A. Ianculescu, G. Canu, M. Viviani, M. Fabrizio, and V. Buscaglia, “Effect of nanostructure on the thermal conductivity of La-doped SrTiO₃ ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 2, pp. 307–316, Feb. 2014.
- [58] L. G. D. Silveira, M. F. S. Alves, L. F. Cótica, R. A. M. Gotardo, W. J. Nascimento, D. Garcia, J. A. Eiras, and I. A. Santos, “Dielectric investigations in nanostructured tetragonal BaTiO₃ ceramics,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 5, pp. 1772–1777, May 2013.
- [59] M. F. S. Alves, R. a. M. Gotardo, L. F. Cótica, I. a. Santos, W. J. Nascimento, D. Garcia, and J. a. Eiras, “High density nanostructured BaTiO₃ ceramics obtained under extreme conditions,” *Scr. Mater.*, vol. 66, no. 12, pp. 1053–1056, Jun. 2012.
- [60] S.-H. Song, Q.-S. Zhu, L.-Q. Weng, and V. R. Mudinepalli, “A comparative study of dielectric, ferroelectric and magnetic properties of BiFeO₃ multiferroic ceramics synthesized by conventional and spark plasma sintering techniques,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 1, pp. 131–138, 2015.
- [61] G. Arlt, D. Hennings, and G. De With, “Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics,” *J. Appl. Phys.*, vol. 58, pp. 1619–1625, 1985.
- [62] L. F. Cótica, V. F. Freitas, O. A. Protzek, J. A. Eiras, D. Garcia, F. Yokaichiya, I. a. Santos, R. Guo, and a. S. Bhalla, “Tuning ferroic states in La doped BiFeO₃-PbTiO₃ displacive multiferroic compounds,” *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 3, p. 034107, Jul. 2014.