



Universidade Estadual de Maringá  
Centro de Ciências Exatas  
Departamento de Física

Trabalho de Conclusão de Curso

**Propriedades estruturais, microestruturais e elétricas  
do composto  $BiFeO_3$  nanoestruturado e sinterizado  
via *Spark-Plasma***

Acadêmico: Eduardo Azzolini Volnistem

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias

Maringá, 29 de fevereiro de 2016



Universidade Estadual de Maringá  
Centro de Ciências Exatas  
Departamento de Física

Trabalho de Conclusão de Curso

**Propriedades estruturais, microestruturais e elétricas  
do composto  $BiFeO_3$  nanoestruturado e sinterizado  
via *Spark-Plasma***

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, sob orientação do professor Dr. Gustavo Sanguino Dias, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Física

Acadêmico: Eduardo Azzolini Volnistem

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias

Maringá, 29 de fevereiro de 2016

“Não conheço nenhuma fórmula infalível para obter o sucesso, mas conheço uma forma infalível de fracassar: tentar agradar a todos.”

(John F. Kennedy)

# AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos ao professor Dr. Gustavo Sanguino Dias pela orientação e conhecimento transmitido durante todas as etapas desse trabalho tornando possível sua realização.

Ao professor Dr. Ivair Aparecido dos Santos que também me orientou no início dos trabalhos e me mostrou a fascinante área de pesquisa em materiais.

A todos os colegas de laboratório que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização do trabalho.

Ao Daniel Matos Silva pelo auxílio na realização de várias medidas utilizadas aqui.

Ao Diego Seite do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas (GCfer/UFSCar) pela realização de testes de sinterização por *Spark-Plasma* além do apoio durante minha estadia em São Carlos.

A todos meus amigos de graduação.

A todos os professores do DFI que contribuíram para minha formação, crescimento profissional e pessoal.

A minha namorada, Jéssica, que sempre me apoiou durante todo o processo.

E por último, e não menos importante, aos meus pais por todo o esforço, suporte e carinho transmitidos principalmente nos momentos mais difíceis que enfrentei aqui.

# RESUMO

No presente trabalho corpos cerâmicos de  $BiFeO_3$  foram obtidos via sinterização por *Spark-Plasma* utilizando quatro parâmetros diferentes de sinterização. Os pós cerâmicos foram sintetizados por moagem em altas-energias seguido de remoagem e micromoagem. Após a moagem em altas-energias o pó foi submetido ao processo de sinterização rápida para evitar a formação de fases secundárias. Os tempos de remoagem e micromoagem foram otimizados para a obtenção do menor tamanho de partículas sem a presença de aglomerados. Na análise de difratometria de raios X, o pó de  $BiFeO_3$  apresentou-se monofásico e as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão mostram a redução do tamanho de partículas com o aumento do tempo de moagem obtendo o tamanho mínimo em torno de 150 nm sem a presença de aglomerados. Após a sinterização por *Spark-Plasma*, foram obtidos corpos cerâmicos com densidades entre 88% e 97.6%, porém as difratometrias de raios X apresentaram Bi metálico e  $\alpha Fe_2O_3$  para os quatro parâmetros utilizados: 650 °C e 490 °C à 100 °C/min durante 1 minuto, 650 °C e 490 °C à 300 °C/min durante 5 minutos. Verificou-se que a presença de Bi metálico é menor para temperaturas mais baixas de sinterização. As medidas de resistividade DC apresentaram resistividades na ordem de ( $k\Omega \cdot m$ ) mostrando uma pequena variação com relação à temperatura e taxa de aquecimento. As amostras sinterizadas com menor taxa de aquecimento e menor temperatura apresentaram maiores valores de resistividade.

**Palavras-chave:**  $BiFeO_3$ . Sinterização por Spark-Plasma. Densificação.

# ABSTRACT

In this work,  $BiFeO_3$  bulk ceramics were obtained by Spark-Plasma sintering using four different sinterization settings. The powder was obtained by high energy ball milling followed by re-milling and low-energy milling. After the first milling, the powder was subject to fast-sintering to inhibit secondary phases. The re-milling and low-energy milling time was optimized to obtain the smallest particle size without the presence of agglomerates. On the X-Ray diffraction analysis shows that  $BiFeO_3$  powder was single-phased and scanning electron microscopy and transmission microscopy images shows that particle size was around 150 nm without agglomerates. After Spark-Plasma Sintering Bulk ceramics of  $BiFeO_3$  were obtained with densities between 88% and 97.4%. X-ray diffraction shows the presence of metallic Bi and  $Fe_2O_3$  for all sinterization settings. Low presence of metallic Bi was verified for low sinterization temperatures. The resistivity results shows resistivity on the order of ( $k\Omega \cdot m$ ). Higher values of resistivity were obtained for lower sinterization temperature and Low heating rates.

**Keywords:**  $BiFeO_3$ . Spark-Plasma Sintering. Densification.

# Sumário

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
1.1 O composto $BiFeO_3$ .....	11
<b>2. TÉCNICAS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS</b> .....	<b>15</b>
2.1 Moagem em altas-energias .....	15
2.1.1 Velocidade de moagem .....	15
2.1.2 Tempo de moagem .....	16
2.1.3 Razão Massa Esfera : Massa Amostra .....	16
2.2 Difratomia de raios X .....	17
2.3 Densidade .....	18
2.4 Microscopia eletrônica de varredura .....	19
2.5 Microscopia eletrônica de transmissão .....	20
2.6 Sinterização .....	20
2.6.1 Métodos de Sinterização .....	21
2.6.1.1 Sinterização Rápida .....	21
2.6.1.2 Sinterização por <i>Spark-Plasma</i> .....	21
2.6.1.3 Aplicação da corrente DC .....	22
2.6.1.4 Aplicação de pressão .....	22
2.6.1.5 Taxa de aquecimento .....	23
2.6.1.6 Atmosfera .....	23
2.7 Resistividade elétrica DC .....	24
<b>3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b> .....	<b>25</b>
3.1 Moagem .....	25
3.1.1 Moagem em altas-energias .....	25
3.1.2 Remoagem em altas-energias .....	25

3.1.3	Micromoagem .....	26
3.2	Conformação e Sinterização Rápida .....	26
3.3	Sinterização via <i>Spark-Plasma</i> .....	26
3.4	Difratometria de raios X .....	27
3.5	Microscopia eletrônica de varredura .....	27
3.6	Medidas de densidade .....	27
3.7	Resistividade Elétrica DC em função do Tempo .....	28
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>29</b>
4.1	Obtenção dos pós-cerâmicos .....	29
4.1.1	Moagem em altas energias seguido por Sinterização Rápida .....	29
4.1.2	Remoagem em altas-energias .....	31
4.1.3	Micromoagem .....	35
4.2	Obtenção dos corpos cerâmicos .....	38
4.3	Resistividade elétrica DC .....	43
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>46</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>48</b>

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Ordenamento cicloidal dos spins no composto $BiFeO_3$	12
Figura 2	Diagrama de fases do sistema $Bi_2O_3 / Fe_2O_3$ [1]	13
Figura 3	Representação do processo de moagem (Esfera-Pó-Esfera) [2]	16
Figura 4	Incidência de feixes de raios X em uma rede cristalina. Adaptado de [3]	17
Figura 5	Esquema de um difratômetro. Adaptado de [3]	18
Figura 6	Representação esquemática de um Microscópio eletrônico de Varredura (MEV) [4]	19
Figura 7	Representação do processo sinterização. (a) Partículas antes do início da sinterização. (b) Formação de pescoços na etapa intermediária. (c) Partículas unidas após a finalização do processo. [3]	20
Figura 8	Representação de um equipamento de sinterização por <i>Spark-Plasma</i> [5]	22
Figura 9	Fluxo da corrente através das partículas durante o processo de sinterização SPS [6]	23
Figura 10	Representação esquemática do arranjo experimental usado para realização das medidas de resistividade. Adaptado de [7]	24
Figura 11	Microscopia eletrônica de varredura após 1 hora de moagem em alta energia da amostra de $BiFeO_3$	30

Figura 12	Difratograma do pó de $B_iF_eO_3$ após 1 hora de moagem em altas-energias e sinterização rápida à 875 °C durante 1 minuto	31
Figura 13	Microscopia eletrônica de varredura após (a)1, (b)3, (c) 6, (d) 12, (e) 24 e (f) 48 horas de remoagem em alta energia.	33
Figura 14	Histograma dos tamanhos de partícula para a amostra remoída após 24 horas.	34
Figura 15	Difratogramas dos pós de $B_iF_eO_3$ após 1, 3, 6, 12 e 24 horas de remoagem em alta energia	35
Figura 16	Microscopia eletrônica de transmissão das amostras após (a) 48 e (b) 96 horas de micromoagem.	36
Figura 17	Histograma do tamanho de partículas para amostras após (a) 48 e (b) 96 horas de micromoagem.	37
Figura 18	Difratograma do pó de $BiFeO_3$ após 96 horas de micromoagem	38
Figura 19	Curvas de contração, temperatura e taxa de contração em função do tempo durante a sinterização via SPS à: (a) 650°C- 100°C/ <i>min</i> durante 5 minutos e (b) 490°C- 100°C/ <i>min</i> durante 5 minutos.	39
Figura 20	Curvas de contração, temperatura e taxa de contração em função do tempo durante a sinterização via SPS à: (a) 650°C- 300°C/ <i>min</i> durante 1 minuto e (b) 490°C- 300°C/ <i>min</i> durante 1 minuto.	40
Figura 21	Difratograma obtido após a sinterização via SPS à: (a) 650 °C - 100 °C/ <i>min</i> durante 5 minutos, (b) 490 °C- 100°C/ <i>min</i> durante 5 minutos, (c) 650°C- 300 °C/ <i>min</i> durante 1 minuto e (d) 490 °C - 300 °C/ <i>min</i> durante 1 minuto.	42
Figura 22	Resistividades DC em função do tempo após sinterização via SPS à: (a) 650 °C - 100 °C/ <i>min</i> durante 5 minutos, (b) 490 °C - 100 °C/ <i>min</i> durante 5 minutos, (c) 650 °C - 300 °C/ <i>min</i> durante 1 minuto e (d) 490 °C - 300 °C/ <i>min</i> durante	

1 minuto.

44

# LISTA DE TABELAS

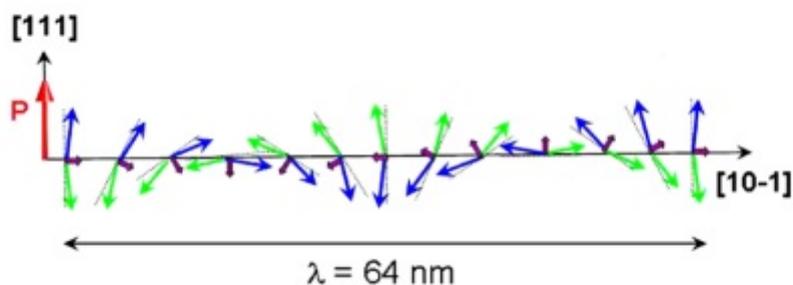
Tabela 1	Parâmetros utilizados para sinterização por <i>Spark-Plasma</i> do composto <i>BiFeO<sub>3</sub></i>	27
Tabela 2	Densidades relativas das amostras sinterizadas por <i>Spark-Plasma</i> .	43

# 1. INTRODUÇÃO

Com a incansável busca pelo avanço tecnológico, várias áreas da ciência são exploradas. A ciência dos materiais está intimamente ligada com a tecnologia visto que o desenvolvimento e compreensão de novos materiais é de extrema importância tanto para aplicações industriais quanto para o próprio avanço científico. Os materiais estão divididos em 5 classes dos quais podemos citar os metais, polímeros, as cerâmicas, compostos e semicondutores [8]. Neste trabalho estamos interessados em estudar um composto cerâmico. Os materiais cerâmicos apresentam diversas aplicações desde os povos mais antigos com a produção de artigos de decoração até as mais atuais aplicações tecnológicas com as chamadas cerâmicas industriais. Dentre as cerâmicas industriais, também conhecidas como técnicas, uma classe muito importante que vem sendo fortemente estudada nos últimos anos é a dos multiferróicos magnetoelétricos. A importância desse tipo de material se deve ao fato de apresentarem, em uma mesma fase, a existência de uma ordem elétrica e uma ordem magnética. Além disso, um efeito de acoplamento entre as propriedades elétricas e magnéticas permitem que a polarização elétrica espontânea gerada pela ferroeletricidade possa ser afetada pela aplicação de um campo magnético externo assim como a magnetização pode ser alterada por um campo elétrico externo [9]. Tais aspectos permitem a esse tipo de material diversas aplicações que incluem dispositivos de memória não-voláteis, moduladores e conversores de frequência [10]. Um dos materiais pertencente à essa classe que vem ganhando destaque é a Ferrita de Bismuto ( $BiFeO_3$ ). Para se ter uma ideia do interesse nesse material, o número de trabalhos cresceu de 26 trabalhos em 2006, para cerca de 773 trabalhos em 2015.

## 1.1 O composto $BiFeO_3$

O composto  $BiFeO_3$  é um material multiferróico magnetoelétrico que vem sendo muito estudado a mais de 40 anos por apresentar ordenamento magnético e elétrico a altas temperaturas. A transição de fase antiferromagnética-paramagnética se dá em torno de 370 °C e a transição ferroelétrica-paraelétrica em 820 °C. Tais temperaturas de transição propiciam ao composto  $BiFeO_3$  um grande potencial para aplicações tecnológicas. À temperatura ambiente,

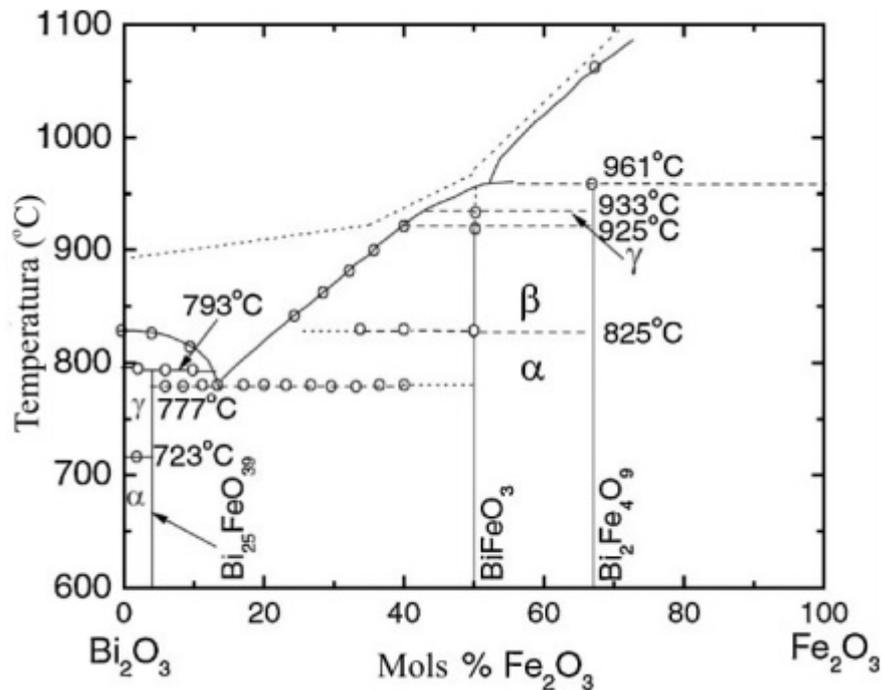


**Figura 1:** Ordenamento cicloidal dos spins no composto  $BiFeO_3$

o  $BiFeO_3$  apresenta uma estrutura perovskita ( $ABO_3$ ) com estrutura romboédrica distorcida e grupo espacial  $R3c$ . Esse composto possui uma ordem magnética ferromagnética tipo-G de curto alcance. O acoplamento magnetoelétrico com a polarização causa um fraco momento magnético resultante. Porém, existe uma estrutura de longo alcance que se sobrepõe ao momento magnético local causado pelo ordenamento cicloidal dos spins que apresenta um período aproximado de 64 nm (Figura 1) [11].

O diagrama de fases do composto  $Bi_2O_3 / Fe_2O_3$  é apresentado na Figura 2. No diagrama podemos observar que a formação do composto  $BiFeO_3$  é representado por uma linha correspondentes a partes iguais de  $Bi_2O_3$  e  $Fe_2O_3$ . Portanto, a obtenção desse material monofásico é muito difícil. Alguns estudos sugerem que a existência de fases secundárias se devem a metaestabilidade do composto, a não estequiometria ou ainda evaporação do  $Bi_2O_3$

Em 1969, V.G. Bhide e M.S. Multani [12], em um estudo de espectroscopia Mössbauer determinaram a temperatura de transição de fase magnética, temperatura de Néel ( $T_n=372\pm 3^\circ C$ ), além de verificarem a distorção do octaedro formado pelos átomos de ferro da célula unitária no sistema  $BiFeO_3$ . Logo após esse estudo, C. Michel e colaboradores [13] com base análises de difração de raios X e Difração de nêutrons, propuseram um modelo estrutural que consiste em uma célula unitária com simetria romboédrica e grupo espacial  $R3c$ . Em 1970, medidas de histerese ferroelétrica em monocristais de  $BiFeO_3$  foram conduzidas por, J.R Teague e colaboradores [14] que comprovaram o caráter ferroelétrico do composto a temperaturas criogênicas. Em 1975, A. J. Jacobson e B. E. F. Fender [15] descreveram, utilizando difração de nêutrons, o arranjo estrutural e a rede magnética do  $BiFeO_3$ . Ainda em estudos de difração de nêutrons, P. Fischer e colaboradores [16] propuseram uma estrutura magnética modular que foi confirmada em 1982 por I. Sosnowska e colaboradores [17]. Nesse estudo, foi proposto uma estrutura magnética em espiral com rotação de 64 nm. Existem diversos trabalhos reportando a dificuldade de se obter o  $BiFeO_3$  livre de fases secundárias e com boa qualidade estrutural e microestrutural [18], as quais dificultam a caracterizações



**Figura 2:** Diagrama de fases do sistema  $Bi_2O_3 / Fe_2O_3$  [1]

elétricas. Por esse motivo, foram estudados vários métodos alternativos de síntese do  $BiFeO_3$ , tais como Mecanossíntese [19, 20] e métodos químicos [21]. Além disso, alguns métodos não convencionais de sinterização se mostraram efetivos para a obtenção de compostos monofásicos. Dentre eles estão a sinterização em forno de micro-ondas [22] e sinterização por *Spark-Plasma* [23]. Em função da grande relação entre as propriedades estruturais e magnéticas com o tamanho das partículas, a comunidade científica tem trabalhado em estudos voltados obtenção de materiais nanoestruturados. Em 2007, I. Szafraniak e colaboradores [19], obtiveram, via moagem em altas-energias, amostras com tamanho de partícula entre 30 e 45 nm. Alguns anos depois, Quinghui e colaboradores [24], produziram corpos cerâmicos usando a sinterização via *Spark-Plasma* e obtiveram amostras com alta densidade (90%) e tamanho de grão em torno de 40nm.

Com base na revisão bibliográfica e nos problemas envolvendo a obtenção do  $BiFeO_3$ , esse trabalho tem como objetivo:

- Obter pós cerâmicos monofásicos de  $BiFeO_3$  nanoestruturados.
- Realizar caracterização estrutural e microestrutural dos pós obtidos.
- Obter corpos cerâmicos de  $BiFeO_3$  densos e com alto valor de resistividade elétrica via sinterização por *Spark-Plasma* utilizando diferentes parâmetros de sinterização.
- Caracterização estrutural e elétrica dos corpos cerâmicos obtidos.

- Analisar propriedades das cerâmicas com relação aos diferentes parâmetros de sinterização.

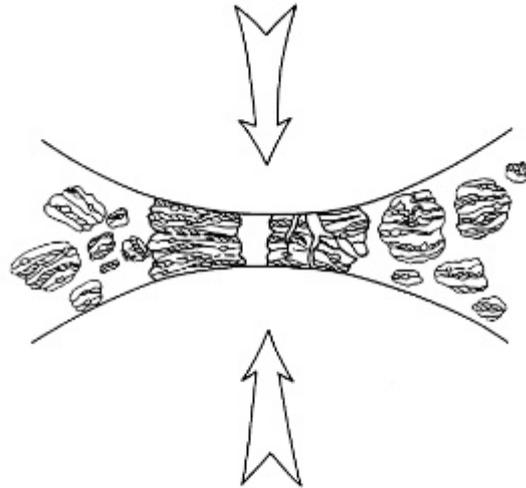
## 2. TÉCNICAS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

### 2.1 Moagem em altas-energias

A moagem em altas-energias é uma técnica que permite a produção de materiais a partir da mistura de pós precursores. Esse processo foi desenvolvido no laboratório da International Nickel Company (INCO) na década de 1960 a fim de se obter super-ligas baseadas em níquel [2]. Esse processo consiste em submeter a mistura de pós precursores do material desejado a repetitivos processos de deformação, solda a frio e fratura. Para isso, reúne-se os pós precursores dentro de um vaso de moagem juntamente com esferas de alta dureza e, esse sistema é submetido a um movimento de vibração ou rotação altamente energético. Durante o processo, as esferas começam a se colidir pressionando certa quantidade de pó (Figura 3). No estágio inicial, a força do choque provoca uma fratura das partículas tornando-as laminadas que em seguida se soldam a outras formando aglomerados. No segundo estágio, a ocorrência de fraturas se torna maior que a solda diminuindo assim o tamanho das partículas. Com o passar do tempo de moagem, a ocorrência de fraturas e soldas tendem a entrar em equilíbrio e as partículas se reduzem até alcançarem a saturação em um tamanho médio [2]. Os parâmetros envolvidos nesse processo, tais como, velocidade de moagem, tempo de moagem, tamanho da esfera e razão entre a massa da amostra e massa de esferas influenciam diretamente o resultado. Abordaremos brevemente esses parâmetros a seguir.

#### 2.1.1 Velocidade de moagem

Com o aumento da velocidade de rotação do vaso de moagem, mais energia será transferida para os pós precursores. Porém, deve-se observar que com esse aumento de energia, eleva-se também a temperatura do sistema, que pode ser útil em alguns casos por promover uma maior homogeneidade. Por outro lado, o mesmo aumento da temperatura



**Figura 3:** Representação do processo de moagem (Esfera-Pó-Esfera) [2]

pode provocar o aparecimento de fases indesejáveis no material. Uma velocidade muito alta, pode ainda favorecer a contaminação da amostra devido ao desgaste das esferas de moagem.

### **2.1.2 Tempo de moagem**

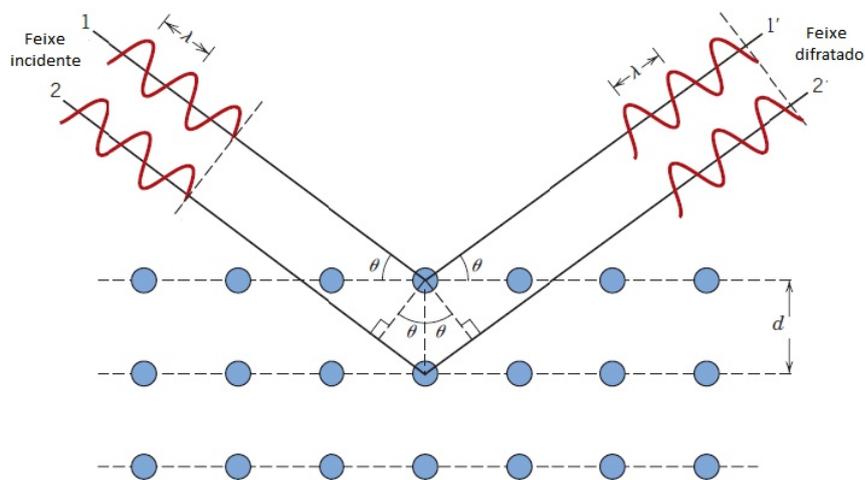
O tempo de moagem é um parâmetro muito importante no processo de moagem em altas energias e está diretamente relacionado aos pós precursores utilizados. Esse tempo deve ser otimizado levando em conta o tipo de material desejado e os outros parâmetros envolvidos no processo. A moagem deve ser interrompida no momento em que as partículas atingem uma saturação, ou seja, quando não ocorrerá mais a redução do seu tamanho. O prolongamento excessivo do tempo de moagem pode provocar aglomeração das partículas e favorecer a contaminação da amostra pela abrasão entre as esferas e o vaso de moagem.

### **2.1.3 Razão Massa Esfera : Massa Amostra**

A razão entre a massa da esfera e a massa dos pós é fundamental para a determinação do tempo de moagem. Caso uma razão muito baixa seja utilizada, menos energia será transferida para a amostra e maior deverá ser o tempo de moagem. Porém, ao utilizar uma razão muito alta, muita energia será transferida ao sistema possibilitando formação de fases indesejadas e a contaminação da amostra.

## 2.2 Difratometria de raios X

A difratometria de raios X é uma técnica de extrema utilidade para a análise estruturais de materiais cristalinos, possibilitando sua caracterização. Essa técnica permite, além de identificar as fases de um determinado material, obter informação sobre os parâmetros de rede, tamanho, orientação e imperfeições dos cristais. A utilização dos raios X é justificada devido ao fato de seu comprimento de onda ser da mesma ordem do espaçamento inter atômico dos cristais. A figura 4 representa a incidência de um feixe de raios X de comprimento de onda  $\lambda$  sobre uma rede cristalina qualquer.



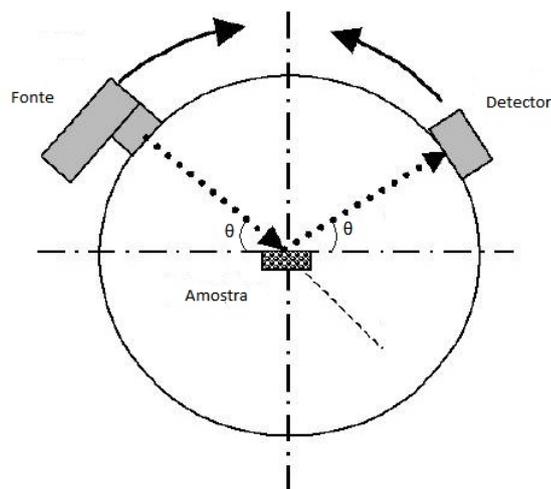
**Figura 4:** Incidência de feixes de raios X em uma rede cristalina. Adaptado de [3]

O feixe incidente forma um ângulo  $\theta$  com os planos cristalinos espaçados por uma distância  $d$ . Para que ocorra uma interferência construtiva, é necessário que a diferença de caminho óptico entre os feixes incidentes no material seja um múltiplo do comprimento de onda dos raios X ( $n\lambda$ ). Desta forma, levando em consideração essa diferença de caminho óptico chega-se a relação

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

, que é conhecida como lei de Bragg. Um método bastante utilizado para o estudo de materiais policristalinos consiste em submeter o material a incidência de raios X monocromáticos variando o ângulo de incidência durante a medida. O difratômetro é o equipamento usado para determinar os ângulos nos quais ocorrem as difrações e está esquematizado na figura 5 [3].

A fonte de raios X gera um feixe que é colimado e incide no material variando o ângulo de incidência  $\theta$ . O feixe difratado é colimado novamente até incidir no detector que, por sua vez apresenta uma rotação fazendo com que o ângulo de incidência seja igual ao de reflexão. Desta forma, o ângulo de difração é  $2\theta$ . Os difratogramas obtidos apresentam a



**Figura 5:** Esquema de um difratômetro. Adaptado de [3]

intensidade do feixe difratado em função do ângulo  $2\theta$  e identificam o material analisado por meio de comparação com um banco de dados de difratogramas, como o JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), por exemplo [25].

## 2.3 Densidade

A fim de se determinar a densidade de um material, três valores diferentes são usados: a densidade teórica, relativa e aparente [21]. A densidade teórica ( $\rho_t$ ) é a razão entre a massa dos átomos constituintes e o volume da célula unitária de um cristal. Esse valor de densidade pode ser obtido por meio da difratometria de raios X. A densidade aparente ( $\rho_{ap}$ ) total é definida como a razão entre a massa total da amostra e seu volume total. É importante observar que o volume total inclui também os poros presentes no material [21]. Para a obtenção da densidade relativa, o método de Arquimedes é bastante útil. Esse método consiste em relacionar o peso da amostra em um determinado líquido (geralmente água destilada), e o peso em ar. A relação matemática para obter a densidade relativa:

$$\rho_{ap} = \rho_{liq} \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{liq}}$$

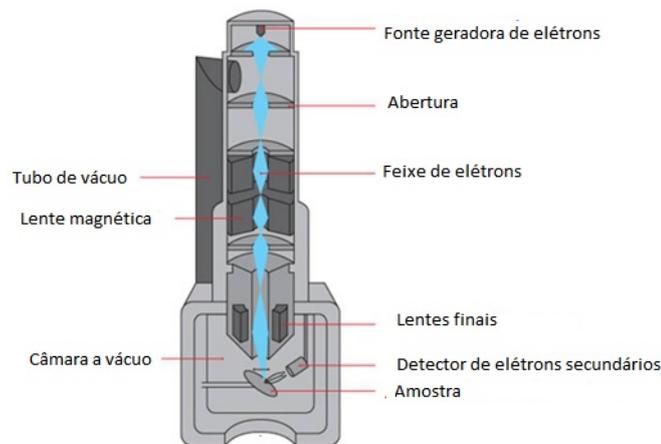
onde  $m_{ar}$  é a massa da amostra no ar (não imersa),  $m_{liq}$  é a massa quando imersa no líquido e  $\rho_{ap}$  é a densidade do líquido usado. Por fim, a densidade relativa ( $\rho_r$ ) é obtida pela relação [21]:

$$\rho_r = \frac{\rho_{ap}}{\rho_{teo}}$$

que é a razão entre a densidade aparente e a densidade teórica e representa o quão próximo da densidade máxima possível se encontra o material em análise.

## 2.4 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de fundamental para a realização de análises microestruturais de um determinado material. Por meio dela, podemos obter informações como tamanho de grão, porosidade, defeitos e também detectar a presença de fases secundárias. Nesse procedimento, a superfície amostra é varrida por um fino feixe de elétrons gerado por uma fonte. A figura 6 representa esquematicamente um microscópio eletrônico de varredura.



**Figura 6:** Representação esquemática de um Microscópio eletrônico de Varredura (MEV) [4]

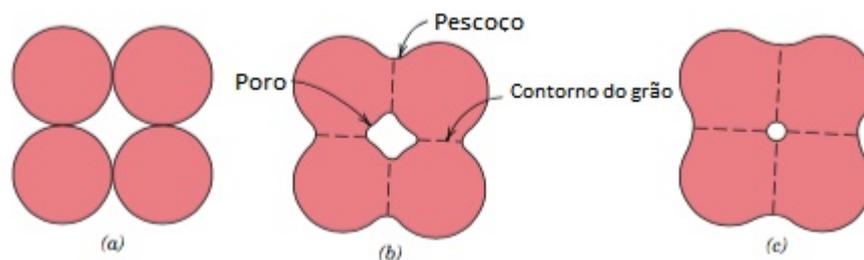
Em um MEV, os elétrons deixam a fonte (filamento de tungstênio) e são acelerados entre lentes eletromagnéticas por uma diferença de potencial em uma coluna em vácuo. Nessa coluna, fendas e lentes colimam o feixe e o direcionam para a amostra. Da interação feixe-amostra, resulta-se uma série de radiações, tais como elétrons secundário, elétrons retro espalhados, raios X característico e fótons. Os elétrons secundários são resultado de interações inelásticas entre o feixe de elétrons e os átomos presentes na superfície da amostra e, por isso, possui estreita relação com sua topografia, gerando assim uma imagem com boa resolução e com ampliações maiores que 100.000 vezes. Os elétrons retro espalhados estão intrinsecamente relacionados ao número atômico e a energia dos elétrons e permitem a identificação de fases em função da diferença de tons de cinza gerado na imagem. Dois detectores são usados para a formação das imagens, um para cada tipo de sinal. Quando os elétrons incidem nos detectores, uma corrente elétrica é gerada, amplificada pelo microscópio e usada na construção da imagem.

## 2.5 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é uma técnica que permite a identificação da microestrutura interna de partículas bem como a determinação do seu tamanho. Nessa técnica, o feixe de elétrons gerado por uma fonte é incidido sobre a amostra. Os elétrons atravessam a amostra e saem pela superfície inferior. o feixe transmitido sofre espalhamento ou difração causados pelo arranjo cristalino do material. Em seguida, uma lente objetiva capta os feixes espalhados ou difratados formando a imagem. É importante salientar que para que ocorra a transmissão do feixe, é necessário que a amostra seja preparada na forma de uma fina folha.

## 2.6 Sinterização

A sinterização é um processo onde ocorre a redução da porosidade e a melhoria de diversas propriedades do material tais como resistência mecânica, ductibilidade e aumento da densidade. Tais mudanças ocorrem pela coalescência das partículas do pó. A sinterização ocorre quando partículas em contato são aquecidas até uma temperatura onde haja uma união por coalescência. A figura 8 ilustra o processo de sinterização que pode ser descrito em três estágios: inicial, intermediária e final. Quando a temperatura de sinterização de determinado material é atingida, partículas em contato começam a formar pescoços (figura 8-b). Esse é o estágio inicial do processo. No estágio intermediário, os pescoços começam a aumentar e ocorre a diminuição dos poros presentes inicialmente. Nessa etapa não há a presença de poros isolados. Já na fase final de sinterização, os poros não se comunicam entre si e pode também ocorrer um aumento no tamanho dos grãos. Um processo de sinterização ideal, estaria finalizado quando todos os poros estiverem fechados, ocorrendo a máxima densificação (figura 8-c).



**Figura 7:** Representação do processo sinterização. (a) Partículas antes do início da sinterização. (b) Formação de pescoços na etapa intermediária. (c) Partículas unidas após a finalização do processo. [3]

Quando se trata de um sistema composto, a temperatura de sinterização pode ser mais alta

que a temperatura de fusão de um ou mais dos componentes apresentando a formação de fase líquida. Na ocorrência de fases líquidas, nota-se uma rápida contração e um grande aumento na densidade.

## **2.6.1 Métodos de Sinterização**

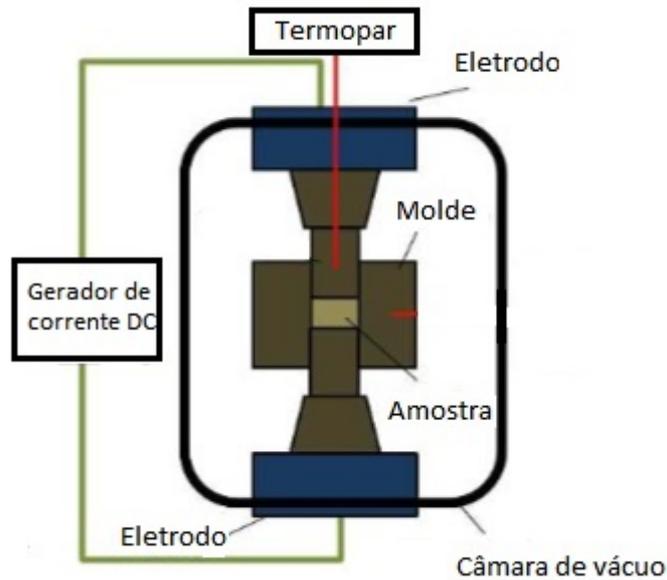
No presente trabalho, foram utilizadas duas técnicas de sinterização distintas, a sinterização rápida e sinterização por Spark-Plasma. Tais técnicas serão descritas a seguir.

### **2.6.1.1 Sinterização Rápida**

A técnica de sinterização rápida consiste em submeter a amostra a uma alta taxa de aquecimento (Aproximadamente 20 °C/s) em forno convencional até a temperatura de sinterização seguida de um rápido resfriamento à temperatura ambiente (choque térmico). No método convencional, as taxas de aquecimento são bem inferiores (Aproximadamente 5 °C/min), favorecendo a formação de fases secundárias. A sinterização rápida se mostra interessante pela possibilidade de alcançar a temperatura da sinterização rapidamente, evitando assim a formação dessas fases em temperaturas inferiores à de sinterização.

### **2.6.1.2 Sinterização por *Spark-Plasma***

A sinterização por *Spark-Plasma* é uma técnica utilizada na síntese de novos materiais que envolve concomitantemente a aplicação de uma corrente contínua (DC) pulsada e pressão uniaxial, permitindo uma sinterização a temperatura mais baixas e por tempos menores que o método convencional. Nesse processo, o pó é inserido em um molde de grafite e então é submetido a pulsos de tensão com altas correntes ao mesmo tempo em que é prensada uniaxialmente. A passagem de corrente pelo pó e molde, gera um aquecimento por efeito Joule podendo chegar a taxas que variam de 100 à 600 °C/min. Desta forma, a temperatura de sinterização é atingida rapidamente, permitindo uma maior densificação e inibindo o crescimento de grãos característicos do estágio final. A figura 9 representa esquematicamente um equipamento de sinterização por *Spark-Plasma*. Nesse método de sinterização, vários fatores influenciam as características finais da amostra. Dentre eles podemos destacar os efeitos da corrente aplicada, da taxa de aquecimento, da pressão aplicada e também da atmosfera utilizada no processo. A influência desses parâmetros será descrita brevemente a seguir.



**Figura 8:** Representação de um equipamento de sinterização por *Spark-Plasma* [5]

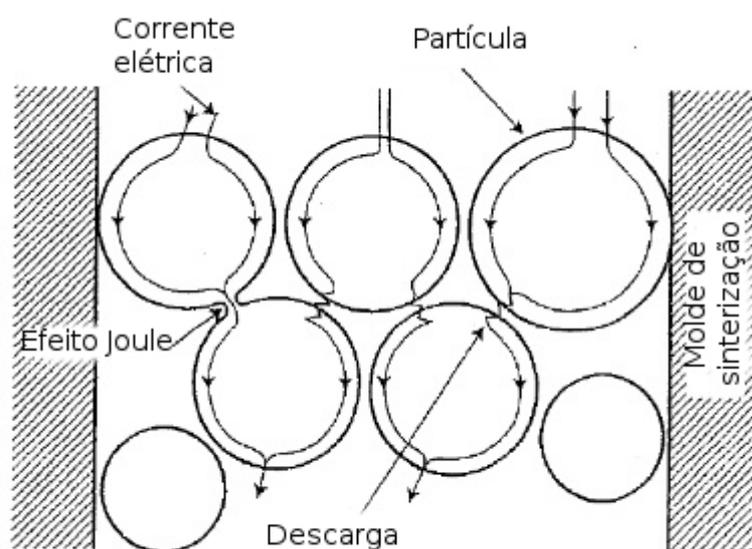
### 2.6.1.3 Aplicação da corrente DC

Como dito anteriormente, o aumento de temperatura na sinterização por *Spark-Plasma* ocorre devido ao efeito Joule decorrente da passagem de corrente DC através do molde e da amostra [6]. Nesse sentido, podemos admitir que a corrente aplicada e a temperatura do processo são dependentes. A passagem da corrente pelas partículas da amostra é representada na Figura 9.

A corrente elétrica é transmitida através da superfície das partículas do material gerando um aquecimento local nas regiões de contato entre as mesmas permitindo, consequentemente, a formação de pescoços que caracteriza a etapa inicial da sinterização. Além disso, a alta temperatura pode favorecer a eliminação de impurezas na superfície e favorecer o processo de difusão por contorno de grão que auxilia na densificação. Ainda podem ocorrer, durante a passagem de corrente, eletromigração e reações eletroquímicas que, apesar de suas origens ainda não serem consenso tem uma influência direta no material obtido [5].

### 2.6.1.4 Aplicação de pressão

A aplicação da pressão auxilia na compactação, remoção dos poros e melhora os processos de difusão [26]. Como consequência, é possível obter uma maior densificação à uma menor temperatura já que, com o aumento da proximidade entre as partículas, favorece o processo de aquecimento local provocado pela passagem de corrente. Além



**Figura 9:** Fluxo da corrente através das partículas durante o processo de sinterização SPS [6]

disso, o momento no qual a aplicação da pressão é iniciada pode interferir na densidade final da amostra. Com a aplicação da pressão antes do aumento da temperatura impossibilita a remoção da porosidade fechada com o aumento da temperatura [27, 28].

#### 2.6.1.5 Taxa de aquecimento

As altas taxas de aquecimento utilizadas na sinterização por *Spark-Plasma* promovem uma melhor densificação, permitindo a sinterização à menores temperaturas. Isso é possível devido a ativação indireta dos mecanismos que provocam a densificação, como a difusão por contorno de grão e difusão volumétrica [29]. As taxas de aquecimento utilizada no processo devem ser otimizadas levando em conta as propriedades térmicas e elétricas do material além de sua geometria. A utilização de uma taxa de aquecimento inadequada pode provocar uma baixa densificação com aumento no tamanho de grão, bastante indesejada quando se trata de materiais nanoestruturados.

#### 2.6.1.6 Atmosfera

Em sinterizações por *Spark-Plasma* é comum o uso de vácuo, gases inertes ou misturas de gases com a finalidade de se obter melhores resultados. A atmosfera utilizada pode afetar a cinética de densificação, crescimento do grão e a estequiometria [5]. Em geral, a adsorção de alguns tipos de gases provocam a diminuição na energia de superfície que, por sua vez, modifica propriedades termodinâmicas afetando diretamente a sinterização. Nesse sentido, a atmosfera deve ser escolhida de acordo com o material a ser sinterizado

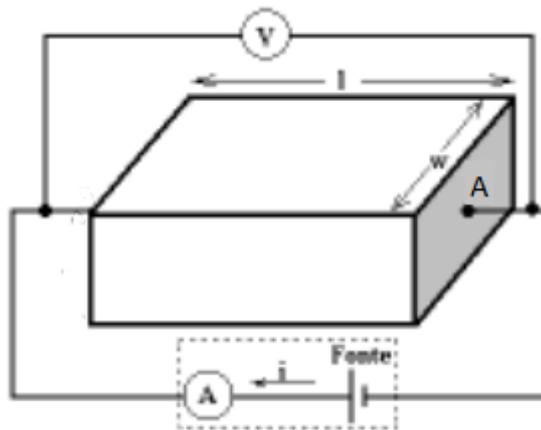
com o objetivo de maximizar os resultados.

## 2.7 Resistividade elétrica DC

A técnica utilizada para obter a resistividade elétrica de um material em função do tempo consiste em aplicar uma tensão constante no material e medir a corrente no circuito ilustrado na figura 10. Sabendo a tensão aplicada, a área do material a ser medido e sua espessura, podemos calcular a resistividade do material por meio da equação:

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

sendo  $\rho$  a resistividade,  $A$  a área superficial da seção transversal da amostra,  $v$  é a tensão aplicada,  $L$  é a espessura do material e  $i$  é a corrente medida no circuito. Desta forma, efetuando a medida durante um tempo  $t$  obtemos uma curva da resistividade pelo tempo.



**Figura 10:** Representação esquemática do arranjo experimental usado para realização das medidas de resistividade. Adaptado de [7]

## 3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 3.1 Moagem

Para a obtenção dos pós cerâmicos, as amostras foram submetidas a uma moagem em altas-energias seguida de um processo de calcinação, remoagem em altas-energias e micromoagem com o objetivo de reduzir o tamanho médio de partículas do pó. Essas etapas serão descritas a seguir.

#### 3.1.1 Moagem em altas-energias

Os pós cerâmicos foram preparados estequiometricamente por meio da mistura dos pós precursores: Óxido de Bismuto ( $Bi_2O_3$ , Alfa Aesar, pureza analítica 99,979%) e Óxido de Ferro ( $Fe_2O_3$ , Alfa Aesar, pureza analítica 99,945%) segundo a equação  $2 Bi_2O_3 + 2 Fe_2O_3 \rightarrow 2 BiFeO_3$ . Os precursores foram pesados em uma balança analítica e colocados no vaso de moagem juntamente com as esferas de 10 mm de diâmetro, ambos de aço/carbono VC-131. Para a moagem em altas-energias foi utilizado um moinho planetário Retsch PM 100. A moagem foi realizada com uma razão entre a massa da amostra e a massa das esferas de 30:1, velocidade de 200 RPM e duração de 1 h. Todos os parâmetros utilizados nessa primeira etapa foram baseados em trabalhos anteriores [30,31]. Essa primeira etapa de moagem teve como objetivo principal a homogeneização do pó. Após o término do processo os pós foram conformados, submetidos ao processo de sinterização rápida e, em seguida, foram feitas análises estruturais e microestruturais, por meio da difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, respectivamente.

#### 3.1.2 Remoagem em altas-energias

Na segunda etapa de moagem, os pós foram remoídos utilizando o mesmo moinho e o mesmo vaso de moagem. Nesse processo foram utilizadas esferas de aço/carbono com 3

mm de diâmetro. A razão massa amostra:massa esferas e a velocidade de moagem foram mantidas as mesmas da etapa anterior, 1:20 e 200 RPM, respectivamente. A diminuição no tamanho das esferas tem como objetivo aumentar o número de fraturas com uma baixa taxa de soldas a frio, diminuindo assim o tamanho médio das partículas. O tempo de moagem foi otimizado para obter assim o menor tamanho de partícula possível. As amostras foram remoídas por 1 h, 3 h, 6 h, 12 h, 24 h e 48 h de moagem e o tempo de moagem foi escolhido com base em resultados de microscopia eletrônica de varredura.

### **3.1.3 Micromoagem**

A fim de se reduzir ainda mais o tamanho das partículas, os pós obtidos na remoagem foram submetidos a micromoagem. Nesse processo foram utilizados um moinho de bolas, um recipiente plástico cilíndrico com volume de 100 ml e esferas de zircônia de 0,5 mm de diâmetro. A velocidade adotada foi de 25 RPM e a razão massa amostra:massa esferas foi de 1:30. A micromoagem ocorreu em meio líquido (Álcool Isopropílico) com um volume cerca de 1/4 do volume do recipiente. Após a moagem, a amostra foi separada das esferas e secada em estufa por aproximadamente 36 horas a 60°C. Para acompanhar a redução do tamanho das partículas, foram realizadas análises microestruturais após 48 h e 96 h.

## **3.2 Conformação e Sinterização Rápida**

Após a primeira etapa de moagem, os pós foram compactados em forma de disco de 10 mm de diâmetro e aproximadamente 2,5 mm de espessura prensados uniaxialmente a frio. Em seguida as amostras foram submetidas ao processo de sinterização rápida. Os discos foram aquecidos até a sua temperatura de sinterização (875°C) permanecendo nessa temperatura durante 1 minuto e, em seguida, resfriados à temperatura ambiente rapidamente. A temperatura e tempo de sinterização foram baseados em trabalhos anteriores envolvendo a técnica de sinterização rápida [30]. Após a sinterização, as amostras foram maceradas em almofariz de ágata e transformadas novamente em pó para serem submetidas ao processo de remoagem.

## **3.3 Sinterização via *Spark-Plasma***

As sinterizações por *Spark-Plasma* (SPS) foram realizadas em um equipamento *Dr. Sinter Spark Plasma Sintering* (Fuji Electronic Industrial) no laboratório do Grupo de Materiais

Amostra	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Tempo de Patamar (min)
1	650	100	5
2	490	100	5
3	650	300	1
4	490	300	1

**Tabela 1:** Parâmetros utilizados para sinterização por *Spark-Plasma* do composto  $\text{BiFeO}_3$

Ferros do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). De início, o pó é colocado dentro de um molde cilíndrico de grafite com 10 mm de diâmetro interno. Folhas de carbono são colocadas nas paredes internas do molde a fim de facilitar a remoção da amostra após o processo e ainda melhorar o contato elétrico durante o processo. Para a sinterização, foram utilizadas 4 configurações diferentes de parâmetros conforme a Tabela 1. Todas as amostras foram sinterizadas a uma pressão de 75 MPa e em vácuo.

### 3.4 Difratometria de raios X

As difratometrias de raios X foram obtidas por meio de um difratômetro Shimadzu XRD-7000 com radiação  $\text{Cu K}\alpha$ . As medidas foram realizadas com velocidade de  $2^\circ/\text{min}$  de  $20^\circ$  até  $60^\circ$  para identificação de fase após a primeira moagem em altas-energias e  $0,5^\circ/\text{min}$  de  $20^\circ$  até  $60^\circ$  em modo contínuo para as análises após a micromoagem e após a sinterização via SPS.

### 3.5 Microscopia eletrônica de varredura

As análises microestruturais dos pós cerâmicos foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu modelo Superscan SS-500 no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa - COMCAP, da Universidade Estadual de Maringá. As medidas foram realizadas com o objetivo de acompanhar a redução do tamanho de partículas durante os processos de moagem.

### 3.6 Medidas de densidade

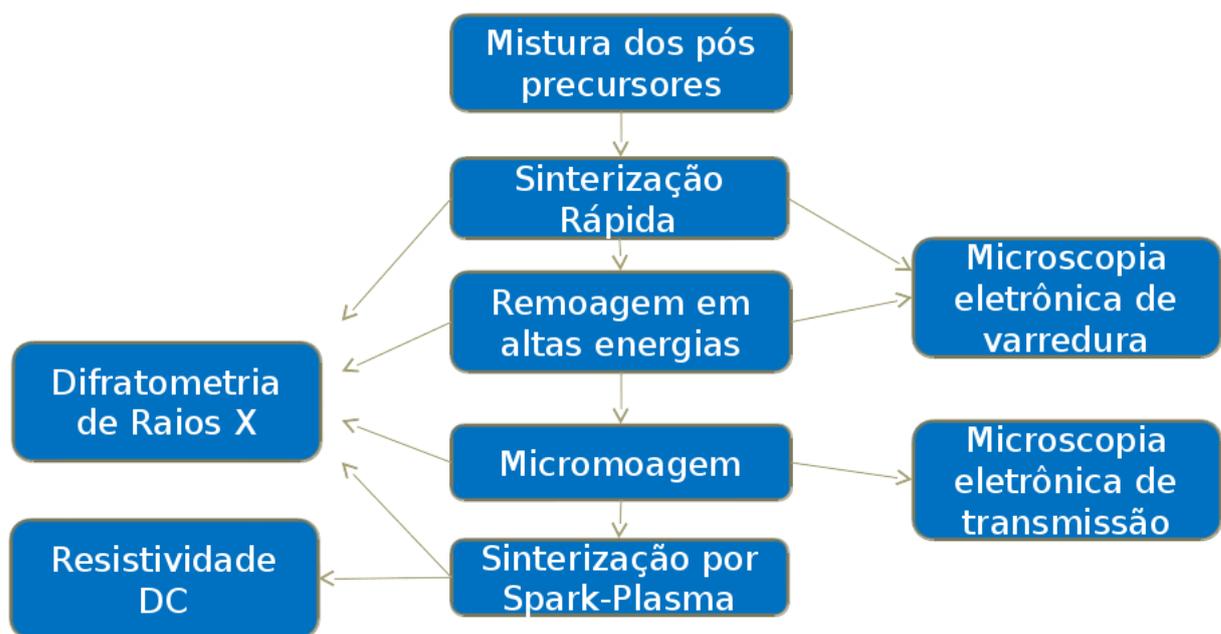
As medidas de densidades relativas foram realizadas utilizando o método de Arquimedes. Cada uma das 5 amostras sinterizadas foram analisadas. Foram efetuadas três medidas para cada amostra tomando como resultado a média aritmética. Os resultados dessas

medidas foram comparados com a densidade teórica do material obtida em trabalhos anteriores [32,33].

### 3.7 Resistividade Elétrica DC em função do Tempo

As medidas de resistividade foram realizadas em um eletrômetro Keithley 6514 no Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM/UEM) em temperatura ambiente e utilizando eletrodo de prata. Para as medidas foram utilizadas: uma câmara de isolamento acústica e eletromagnética e um gerador de funções da marca Agilent, modelo E33210A, em modo DC fornecendo a tensão de 1 V. O intervalo de tempo entre os pontos foi de 10 s e o tempo total de medida foi de 300 s.

Para um melhor entendimento do processo de obtenção das amostras, um fluxograma envolvendo as técnicas e caracterizações utilizadas é apresentado abaixo:



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

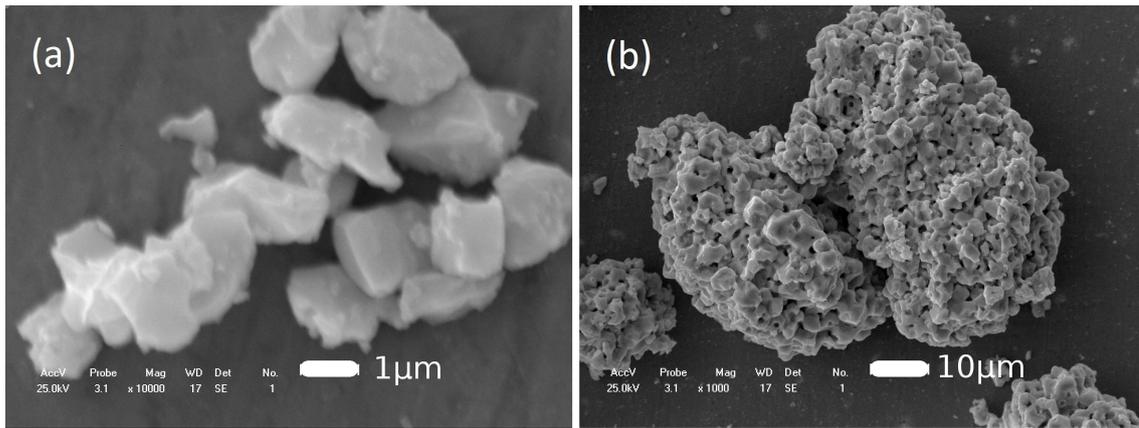
Neste capítulo, serão apresentados os resultados experimentais obtidos por meio das técnicas descritas no capítulo 2 durante cada etapa de obtenção dos corpos cerâmicos de  $B_iFeO_3$  sinterizados por *Spark-Plasma*.

### 4.1 Obtenção dos pós-cerâmicos

A primeira etapa desse trabalho consistiu na obtenção dos pós-cerâmicos de  $BiFeO_3$ . Os pós foram processados conforme as etapas descritas nas seções 3.1 e 3.2 para obtenção de pós nanoestruturados sem a presença de aglomerados de partículas e submetidas a análises estruturais via difração de raios X e microestruturais por meio de microscopia eletrônica de varredura.

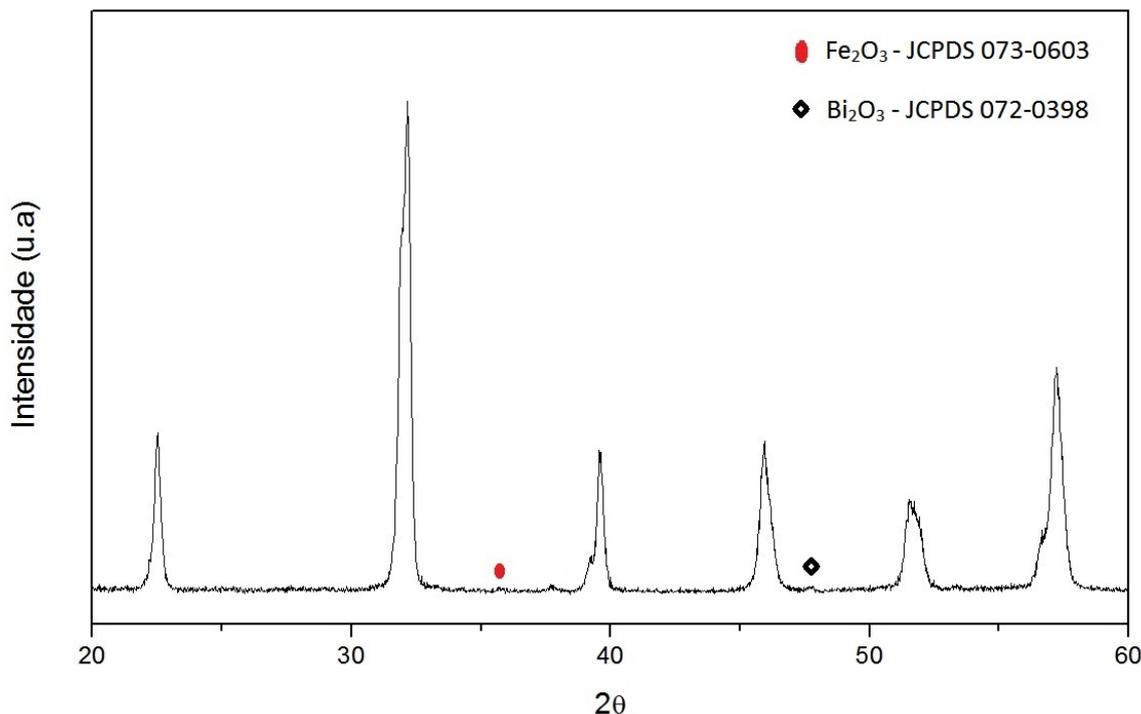
#### 4.1.1 Moagem em altas energias seguido por Sinterização Rápida

A figura 11 refere-se a microscopia eletrônica de varredura da amostra obtida por moagem em altas-energias a 200 RPM, com razão entre massa da amostra e massa das esferas de 1:30 durante 1 h, submetida ao processo de sinterização rápida à 875 °C com patamar de 1 minuto e transformada novamente em pó por maceração em almofariz. Por inspeção visual, podemos observar que a amostra apresenta tamanho de partículas entre 2  $\mu m$  e 3  $\mu m$  (Figura 11-a). Como a amostra foi macerada após o processo de sinterização, podemos observar a presença de aglomerados de partículas (Figura 11-b) uma vez que o processo de maceração não foi suficiente para quebra-las.



**Figura 11:** Microscopia eletrônica de varredura após 1 hora de moagem em alta energia da amostra de  $BiFeO_3$

A figura 12 mostra o difratograma referente a essa amostra onde podemos observar a formação da fase  $BiFeO_3$  de simetria romboedral, pertencente ao grupo espacial  $R3c$ , identificado com a ficha 01-072-2112 JCPDS. Também são observados alguns picos de difração referentes aos pós precursores ( $\alpha Fe_2O_3$  e  $Bi_2O_3$ ). Isso pode ser devido ao fato da energia transferida pelo processo durante essa etapa de moagem não ser suficiente para uma homogeneização completa. Com base nos resultados microestruturais, os pós obtidos não são interessantes para obtenção de cerâmicas densas, sendo necessário submeter a amostra ao processo de remoagem em altas energias para uma maior homogeneização e redução do tamanho de partículas.

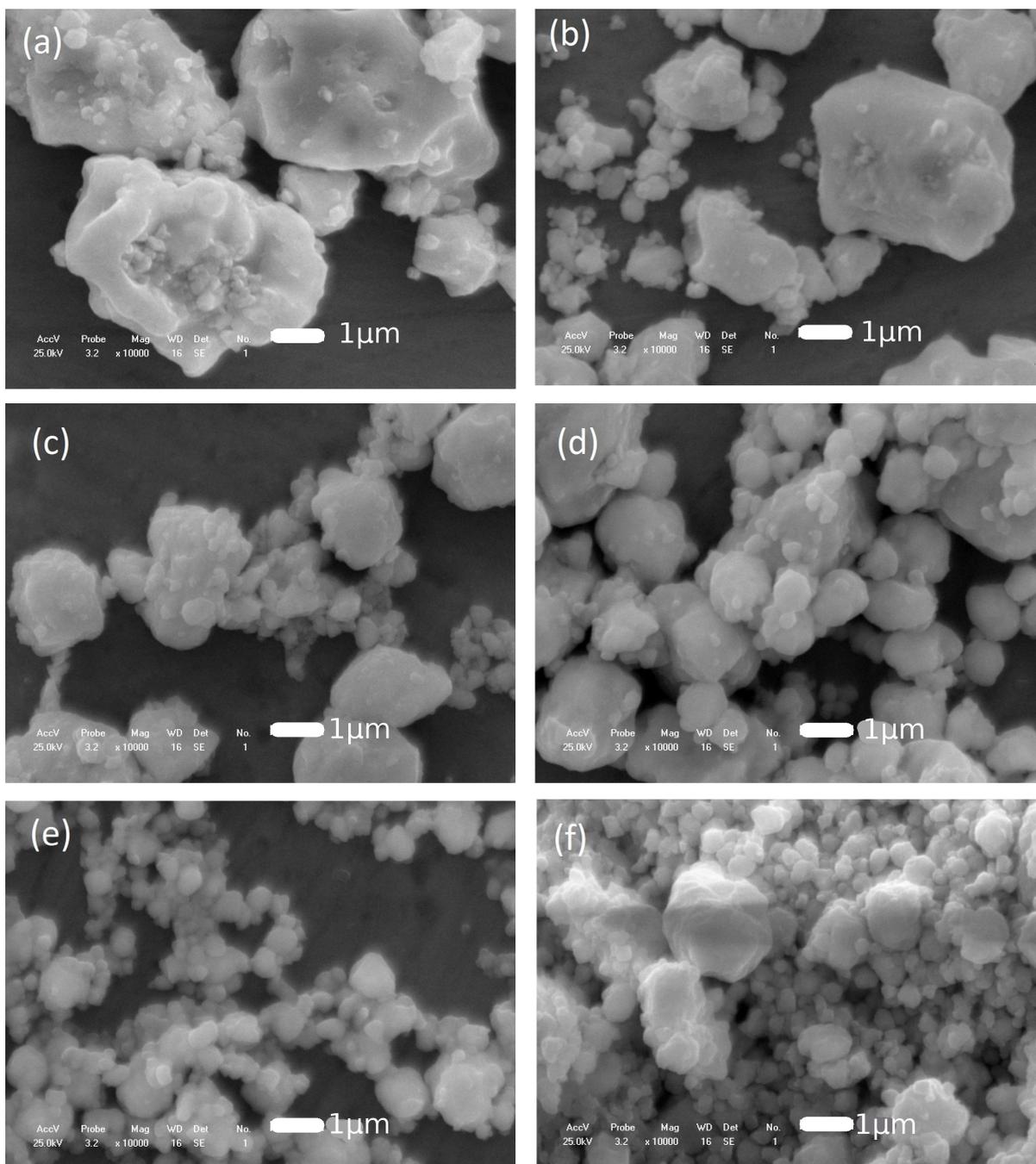


**Figura 12:** Difratograma do pó de  $Bi_2FeO_3$  após 1 hora de moagem em altas-energias e sinterização rápida à 875 °C durante 1 minuto

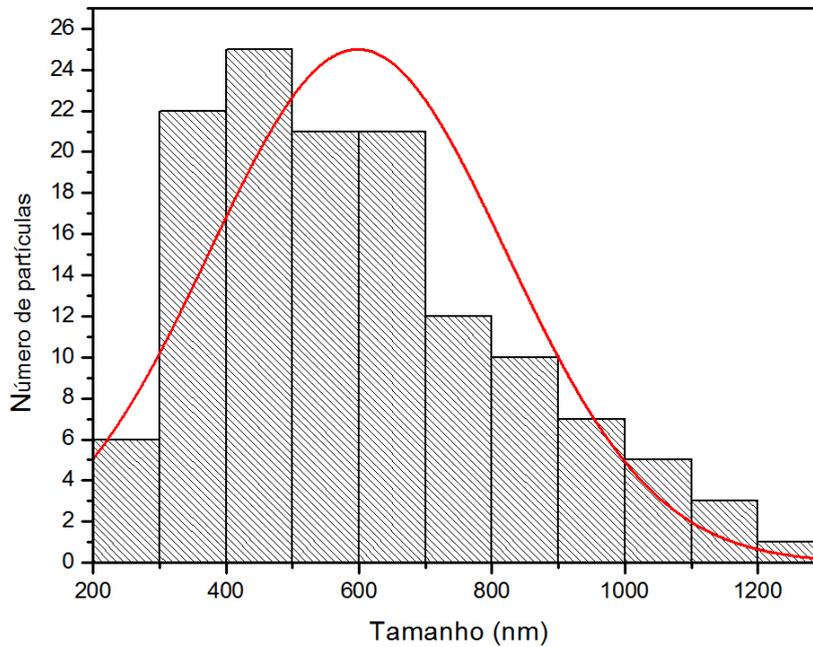
#### 4.1.2 Remoagem em altas-energias

Como citado acima, os pós resultantes da primeira etapa de moagem seguido de sinterização rápida apresentam grandes tamanhos de partícula, traços dos pós precursores e aglomerados. Nesse sentido, a remoagem em altas energias faz-se necessária para a produção de um pó mais homogêneo, com menores tamanhos de partícula, sempre visando a produção de corpos cerâmicos densos. As imagens de microscopia eletrônica de varredura, Figura 13 (a-f), referem-se aos pós obtidos após 1, 3, 6, 12, 24 e 48 horas de remoagem. Podemos observar, por inspeção visual, que o tamanho médio de partículas diminui com o aumento do tempo de moagem. Na Figura 11-a verifica-se que após 1 hora de moagem as partículas possuem tamanho em torno dos 3  $\mu\text{m}$ , o mesmo obtido após a primeira etapa de moagem. Após 6 h de remoagem (Figura 13-c) é possível notar que as partículas reduziram de tamanho para cerca de 2  $\mu\text{m}$ , e começaram a tomar morfologia esférica. Após 12 h (figura 13-d) as partículas já apresentam uma morfologia preferencialmente esférica e podemos encontrar partículas em torno de 1  $\mu\text{m}$ . Com 24 h (Figura 13-e) de remoagem as partículas se encontram desaglomeradas e visualmente

menores quando comparado ao tamanho no início do processo. Após esse tempo (Figura 13-f), observa-se a formação de grandes aglomerados que dificultam a obtenção de corpos cerâmicos densos e, por isso adotaremos o tempo de remoagem de 24 horas como o tempo otimizado. A fim de aprofundar a análise nas imagens de MEV, foi construído o histograma do tamanho de partículas para a amostra remoída por 24 h (Figura 14). Para a sua execução calculou-se a média das medidas da diagonal maior e menor de cerca de 150 partículas presentes na imagem. Em seguida foi plotado um gráfico do tamanho das partículas em intervalos de 100 nm pelo número de partículas encontradas nessa faixa de tamanho. Podemos observar que há uma distribuição normal com frequência maior de ocorrência de partículas entre 300 e 800 nm. Também é importante notar que há uma larga distribuição com partículas de 200 até 1300 nm.

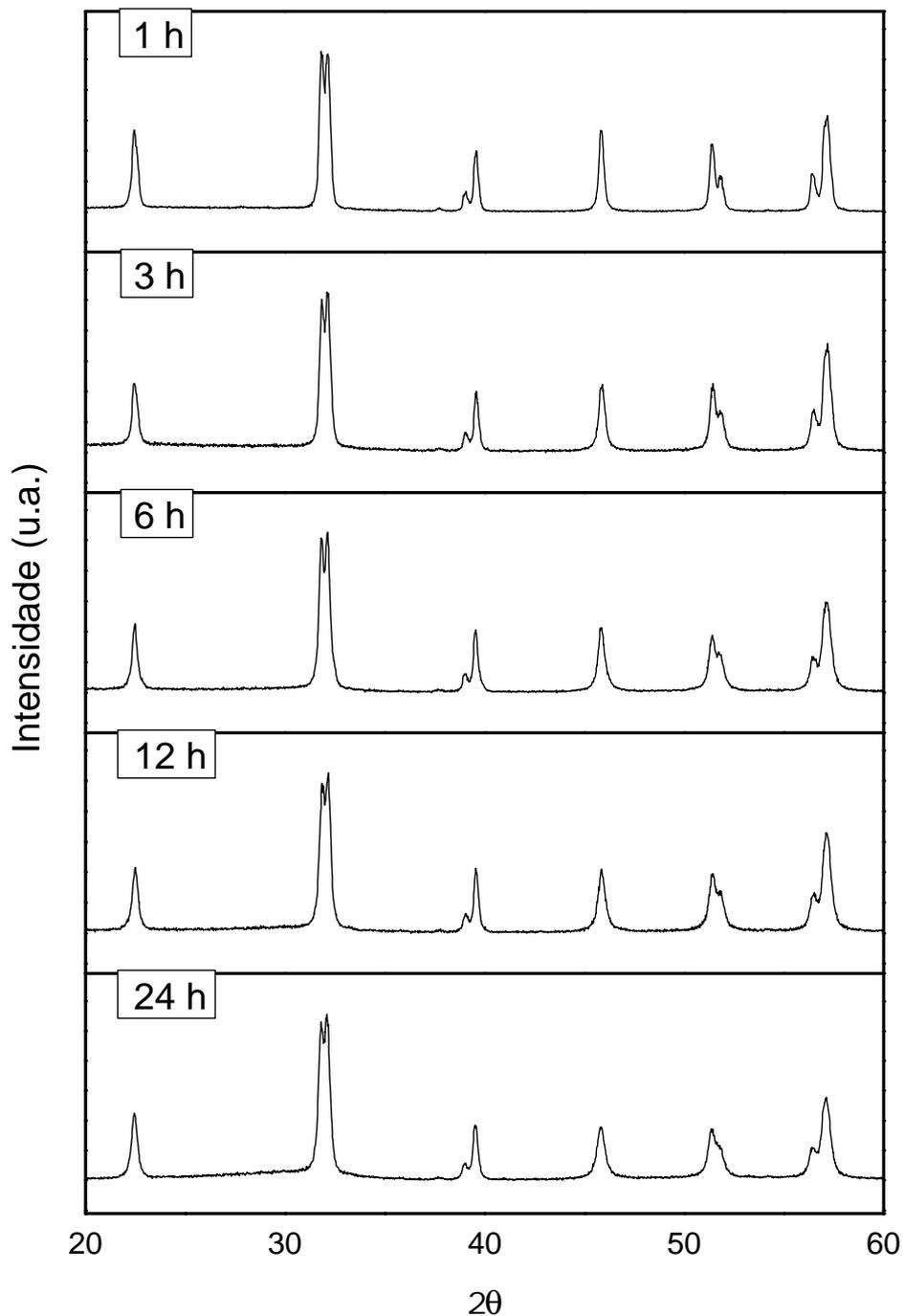


**Figura 13:** Microscopia eletrônica de varredura após (a)1, (b)3, (c) 6, (d) 12, (e) 24 e (f) 48 horas de remoagem em alta energia.



**Figura 14:** Histograma dos tamanhos de partícula para a amostra remoída após 24 horas.

Com relação às análises estruturais, os difratogramas apresentados na figura 15 mostram que os picos de difração referentes aos pós precursores, presentes na primeira etapa de moagem, diminuem com o aumento do tempo, desaparecendo completamente após 24 h. Nesta etapa do processo o pó encontra-se monofásico. Como um de nossos objetivos é obter amostras nanoestruturadas, é preciso que as partículas tenham o menor tamanho possível antes de serem submetidas ao processo de sinterização. Para isso, utilizamos um procedimento de moagem menos energético com a intenção apenas de reduzir o tamanho das partículas sem a formação de aglomerados e os resultados serão apresentados na seção seguinte.

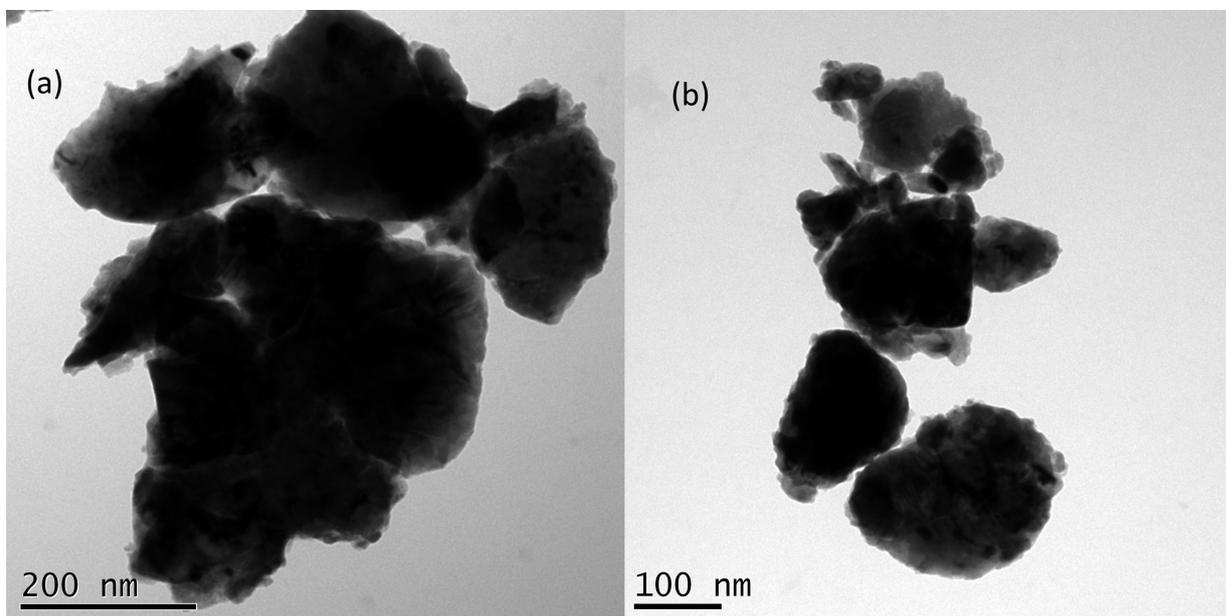


**Figura 15:** Difratomogramas dos pós de  $BiFeO_3$  após 1, 3, 6, 12 e 24 horas de remoagem em alta energia

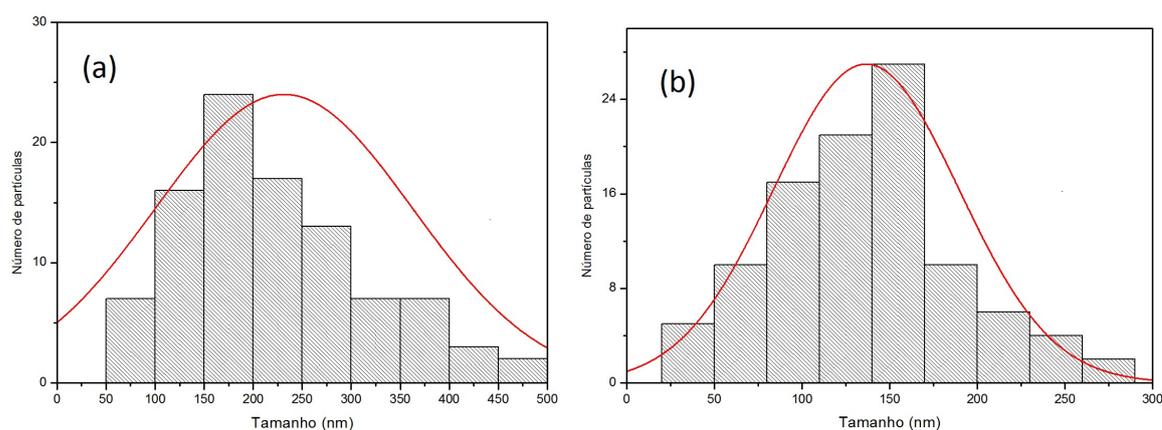
### 4.1.3 Micromoagem

Conforme o processo descrito em 3.1.1.3, os pós de  $BiFeO_3$  após o processo de remoagem foram submetidos a micromoagem seguido por análises de microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X. A Figura 16 apresenta os resultados de microscopias eletrônicas de transmissão após 48 e 96 horas de moagem. Na

Figura 16-a, podemos observar que as partículas sofreram grande redução de tamanho em relação aos resultados do processo de remoagem porém a morfologia ainda não é ideal para uma boa densificação. Desta forma, a amostra foi moída por mais 48 horas totalizando 96 horas de micromoagem. A Figura 16-b apresenta partículas com morfologia predominantemente esféricas permitindo um bom empacotamento da amostra durante a sinterização por *Spark-Plasma*. Assim como na remoagem, foram feitos histogramas para uma melhor análise da distribuição dos tamanhos de partícula. Após 96 horas de micromoagem, as partículas apresentam tamanhos entre 50 e 500 nm com maior ocorrência de partículas entre 100 e 300 nm. Com 96 horas de micromoagem, a largura da distribuição diminui apresentando partículas entre 25 e 300 nm com maior ocorrência de partículas entre 75 e 150 nm. É interessante notar que as distribuições obtidas após a micromoagem apresentam uma largura menor em relação a remoagem. Q. Jiang e colaboradores, conseguiram partículas de aproximadamente 40 nm via sol-gel [24]. Perejón e colaboradores, obtiveram partículas em torno de 50 nm utilizando um vaso de moagem adaptado para a aplicação de pressão durante a moagem [32]. Para os métodos de moagem utilizados nesse trabalho, podemos dizer que obtivemos bons tamanhos de partícula.

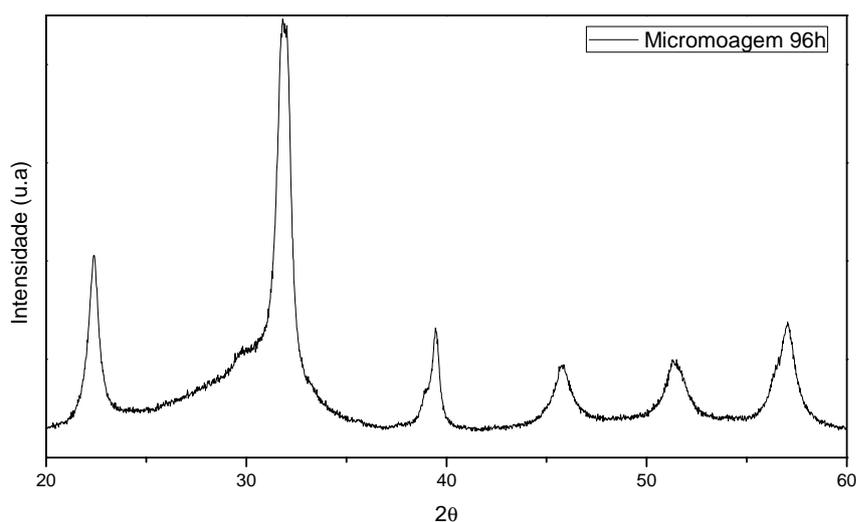


**Figura 16:** Microscopia eletrônica de transmissão das amostras após (a) 48 e (b) 96 horas de micromoagem.



**Figura 17:** Histograma do tamanho de partículas para amostras após (a) 48 e (b) 96 horas de micromoagem.

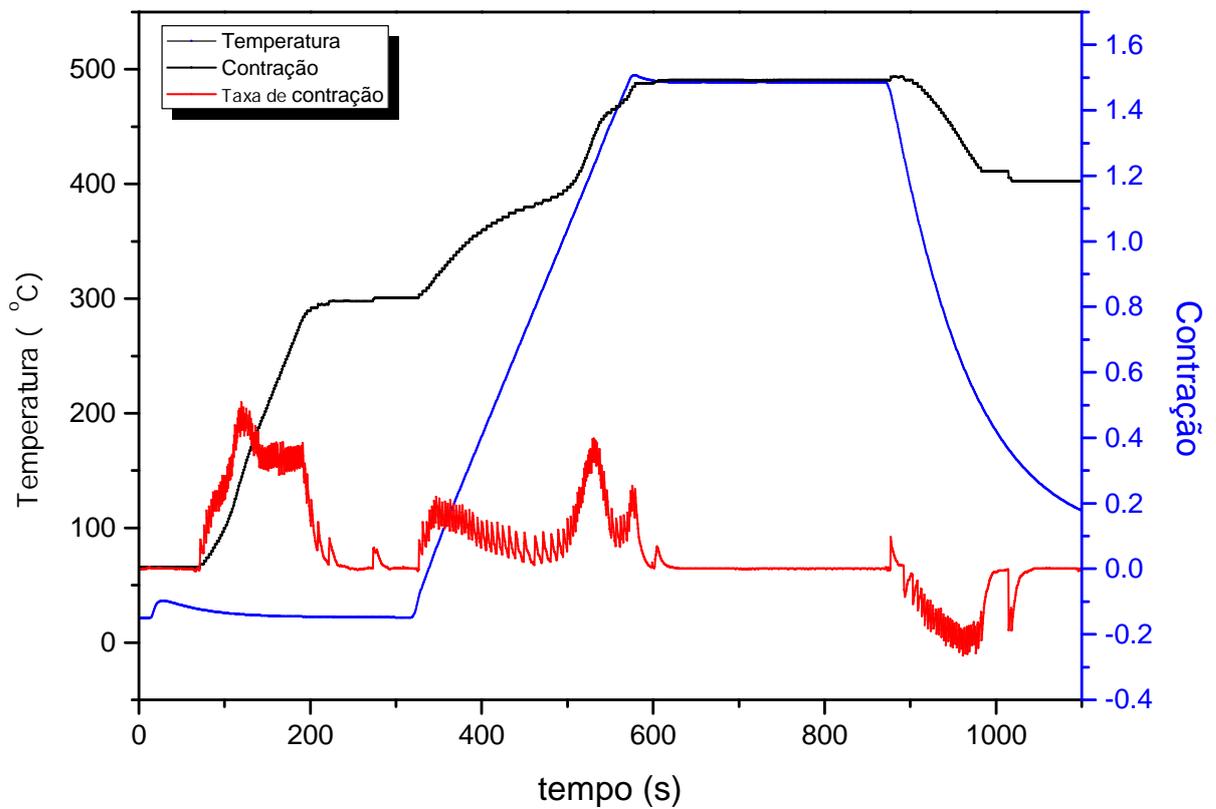
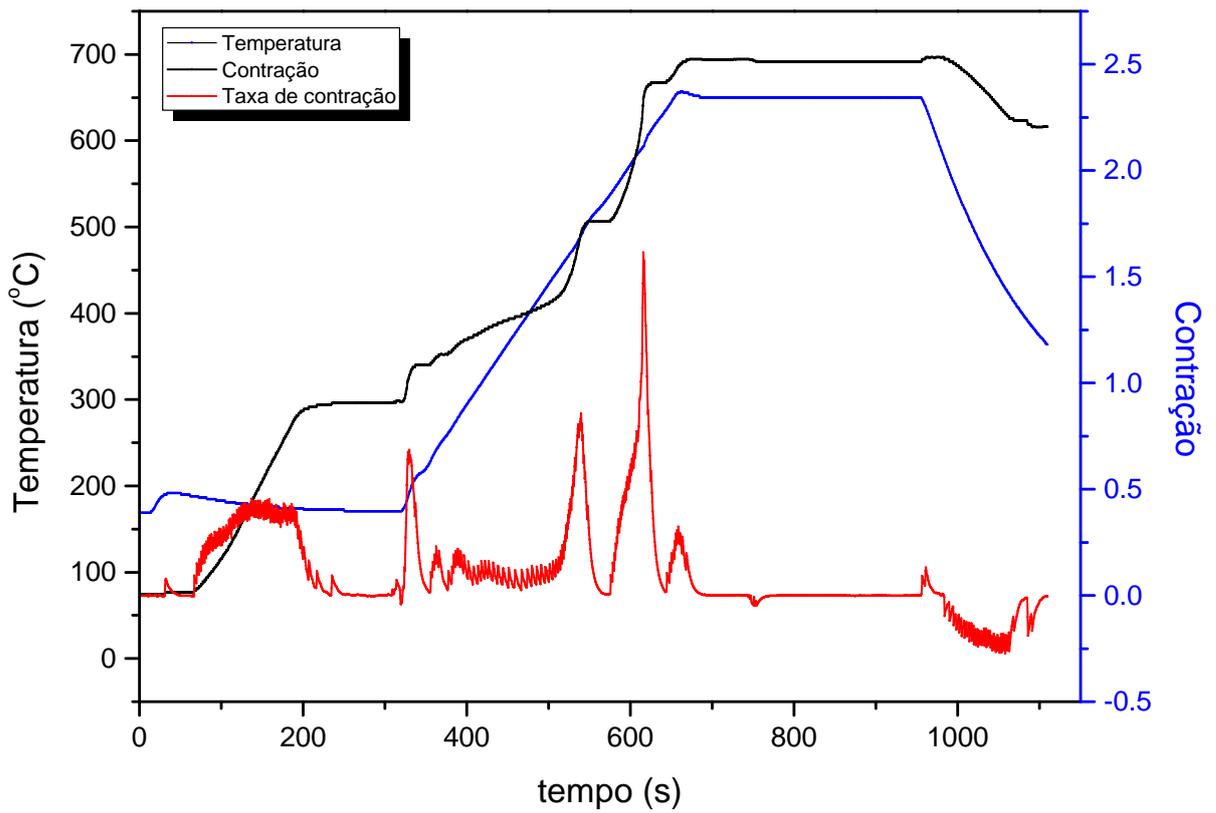
Com relação a parte estrutural, a difratometria de raios X para a amostra submetida a 96 h de micromoagem (Figura 18), apresenta um grande alargamento na base dos picos, indicando a presença de partículas e/ou cristalitos muito pequenos na amostra. Em  $2\theta = 30^\circ$  podemos observar um pico pouco intenso porém sua identificação não foi possível. Após as três etapas de moagem os pós encontram-se prontos para serem submetidos à sinterização por *Spark-Plasma* para a obtenção de cerâmicas densas. A seguir serão apresentados os resultados da sinterização, tais como densificação e estrutura das cerâmicas.



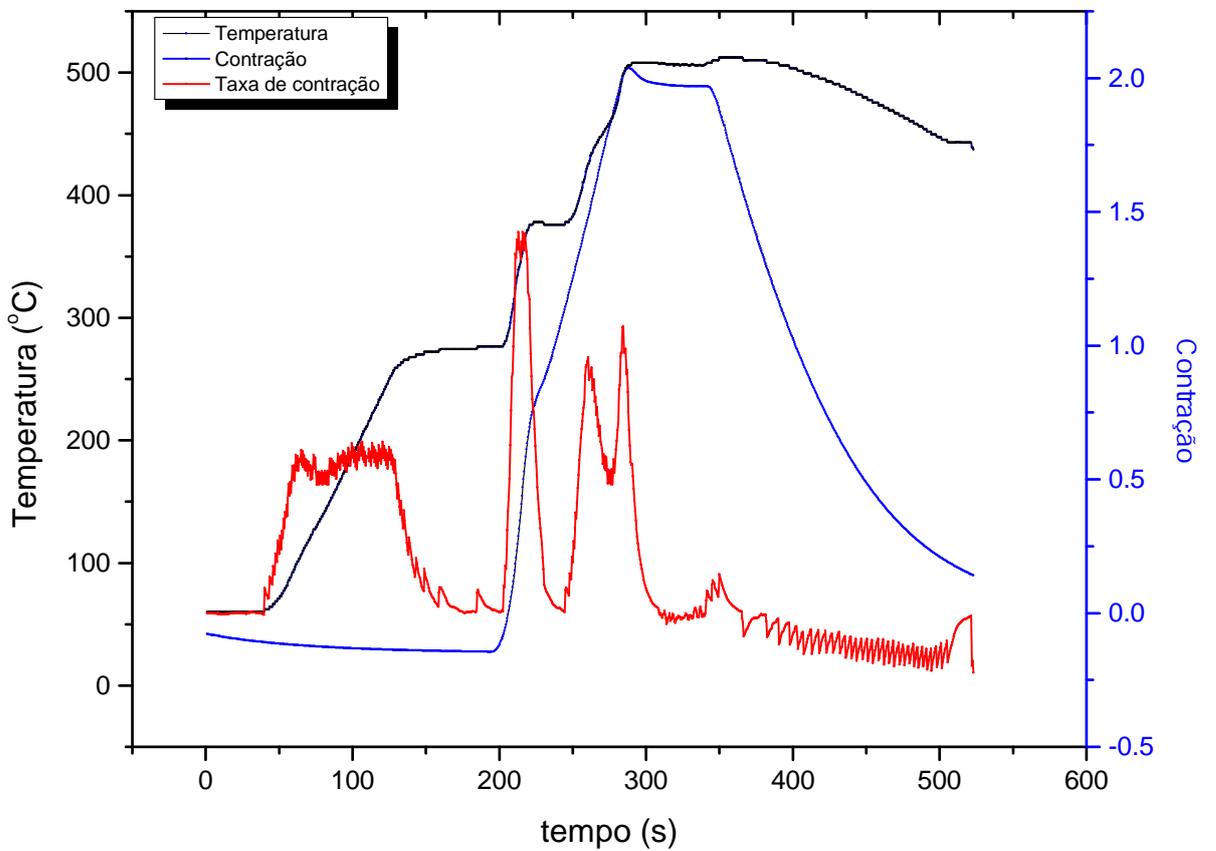
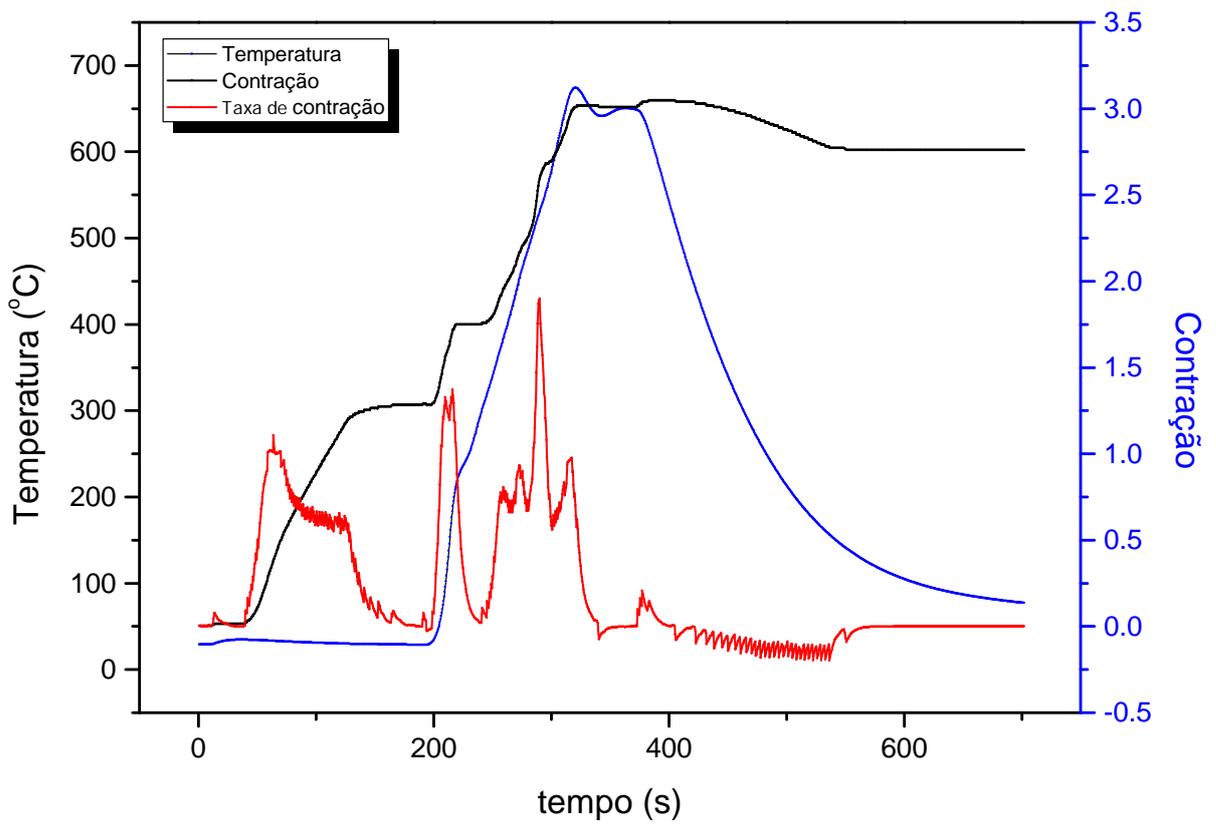
**Figura 18:** Difratoograma do pó de  $BiFeO_3$  após 96 horas de micromoagem

## 4.2 Obtenção dos corpos cerâmicos

Nesta etapa, os pós de  $BiFeO_3$  nanoestruturados foram submetidos ao processo de sinterização por *Spark-Plasma* com o objetivo de obter cerâmicas densas na fase  $BiFeO_3$ . A Figura 19(a) mostra as curvas de contração, temperatura e taxa de contração em função do tempo para a amostra sinterizada à 650 °C durante 5 minutos com uma taxa de aquecimento de 100 °C/min e pressão de 75 MPa. Essa temperatura foi escolhida com base no trabalho publicado por A. Perejón e colaboradores [32] que obtiveram corpos cerâmicos de  $Bi_{1-x}La_xFeO_3$  ( $0 < x < 0,15$ ) monofásicos e sinterizados por *Spark-Plasma* à uma temperatura de 625 °C.



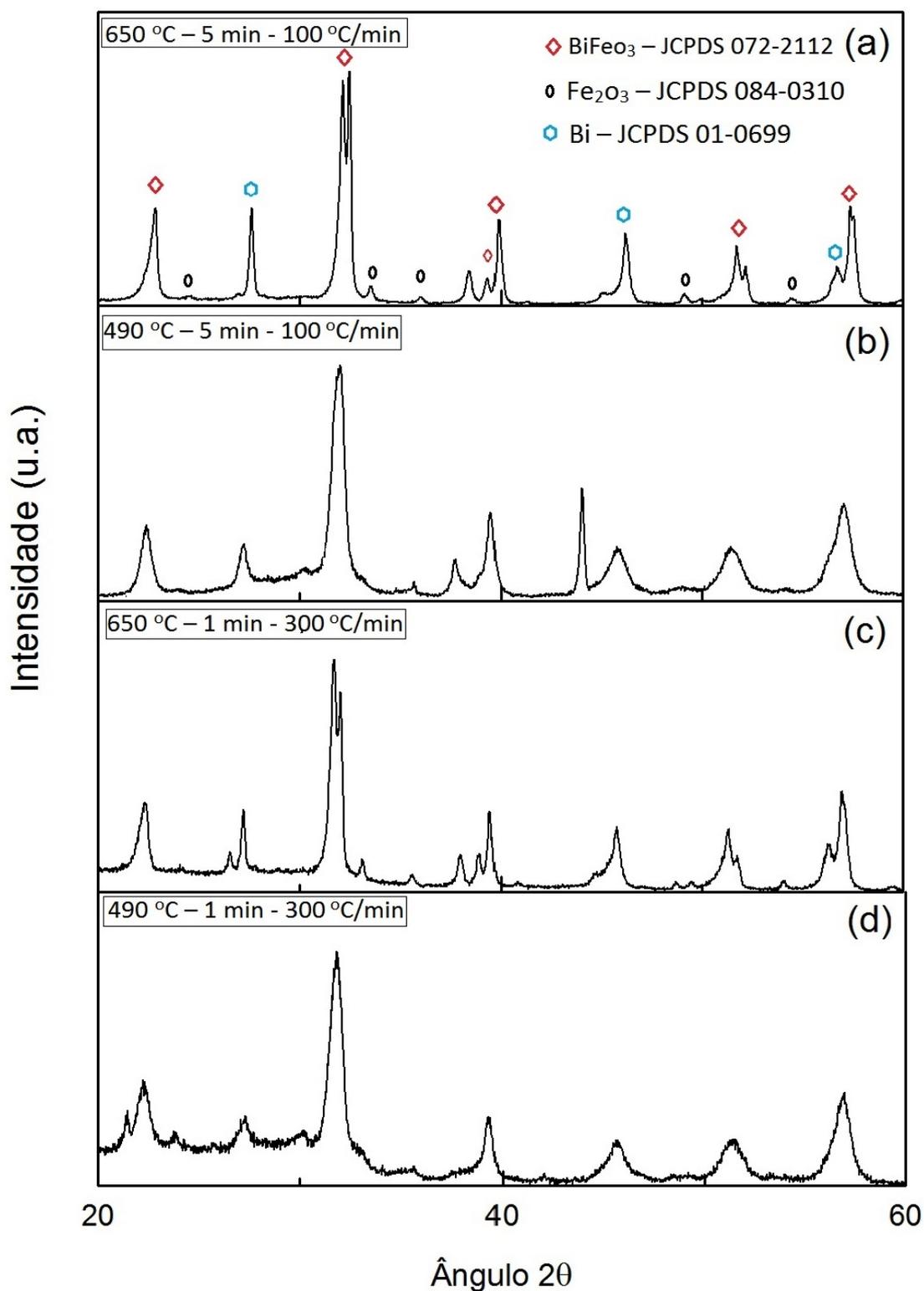
**Figura 19:** Curvas de contração, temperatura e taxa de contração em função do tempo durante a sinterização via SPS à: (a) 650°C- 100°C/min durante 5 minutos e (b) 490°C- 100°C/min durante 5 minutos.



**Figura 20:** Curvas de contração, temperatura e taxa de contração em função do tempo durante a sinterização via SPS à: (a) 650°C- 300°C/min durante 1 minuto e (b) 490°C- 300°C/min durante 1 minuto.

Na Figura 19-a é possível observar quatro grandes picos de contração da amostra. O primeiro, entre 200 e 300 segundos, refere-se ao início do processo de compressão da amostra, a partir deste instante a amostra é submetida à pressão de 75 Mpa e os outros três possivelmente relacionados ao processo de sinterização após o aumento da temperatura. Essas contrações ocorreram em torno de 300 °C, 450 °C e 600 °C. O difratograma referente a essa amostra é apresentado na Figura 21-a. Nele, podemos verificar a presença de fases secundárias como  $Fe_2O_3$  além de  $Bi$  metálico. A presença de  $Bi$  metálico pode ser proveniente do processo de redução que ocorre durante a sinterização por SPS e também é reportada por Perejón para sinterizações à 750, 700 e 675 °C. É possível, observando as curvas de contração, supor que o pico de maior intensidade seja proveniente de uma sinterização por fase líquida resultando na formação de fases secundárias como o  $Fe_2O_3$ , por exemplo. Como o objetivo é obter cerâmicas monofásicas, densas e com altas resistividades, a presença de  $Bi$  metálico não é interessante pois resultará em condutividade elétrica alta. Desta forma, foram feitos outros três testes de sinterização variando os parâmetros de sinterização conforme a Tabela 1 a fim de evitar a formação dessas fases. A Figura 1-b mostram as curvas de contração para a amostra sinterizada a 490 °C, durante 5 minutos e a taxa de 100 °C/min. Com esses parâmetros, ocorreram 2 picos de contração referentes à sinterização, em torno de 100 °C e 400 °C, porém com menor intensidade em relação à amostra sinterizada à 650 °C resultando possivelmente em uma menor densificação.

O difratograma, Figura 21-b, mostra a presença de  $Bi$  metálico além de  $Fe_2O_3$  indicando que a redução da temperatura de sinterização não foi efetiva para inibir a presença de  $Bi$  metálico na amostra. Em seguida, na tentativa de evitar o aparecimento de  $Bi$  metálico, foram realizadas mais duas sinterizações mantendo as temperaturas de 650 °C e 490 °C porém variando a taxa de aquecimento para 300 °C/min e o tempo de sinterização para 1 minuto a fim de passar rapidamente pelas temperaturas onde possivelmente são formadas as fases secundárias. As curvas de contração referentes à essas sinterizações são apresentadas na Figura 16-c e d. Para a sinterização à 650 °C (Figura 19-a) o maior pico de contração ocorreu em 600 °C. Analisando o difratograma na figura (17-c) ainda é possível verificar a presença de  $Bi$  metálico porém em menor intensidade, além de menor intensidade de óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ). Em relação à amostra sinterizada à 490°C a 300 (C)/min, a Figura 20-d apresenta a maior contração em torno de 150°C e duas menores em 350 °C e 450 °C respectivamente. Em relação à estrutura, o difratograma, Figura 21-b apresenta dentre todas as amostras sinterizadas nesse trabalho a menor intensidade de  $Bi$  metálico, mas ainda com presença de  $Bi_2O_3$  e  $Fe_2O_3$ .



**Figura 21:** Difractograma obtido após a sinterização via SPS à: (a) 650 °C - 100 °C/min durante 5 minutos, (b) 490 °C- 100°C/min durante 5 minutos, (c) 650°C- 300 °C/min durante 1 minuto e (d) 490 °C - 300 °C/min durante 1 minuto.

Para relacionar os parâmetros de sinterização com a densificação, foram realizadas

Parâmetros Utilizados	Densidade Relativa
650 (C) - 100 °C/min - 5 min	97,6%
490 (C) - 100 °C/min - 5 min	96,0%
650 (C) - 300 °C/min - 1 min	94,0%
490 (C) - 300 °C/min - 1 min	88,0%

**Tabela 2:** Densidades relativas das amostras sinterizadas por *Spark-Plasma*.

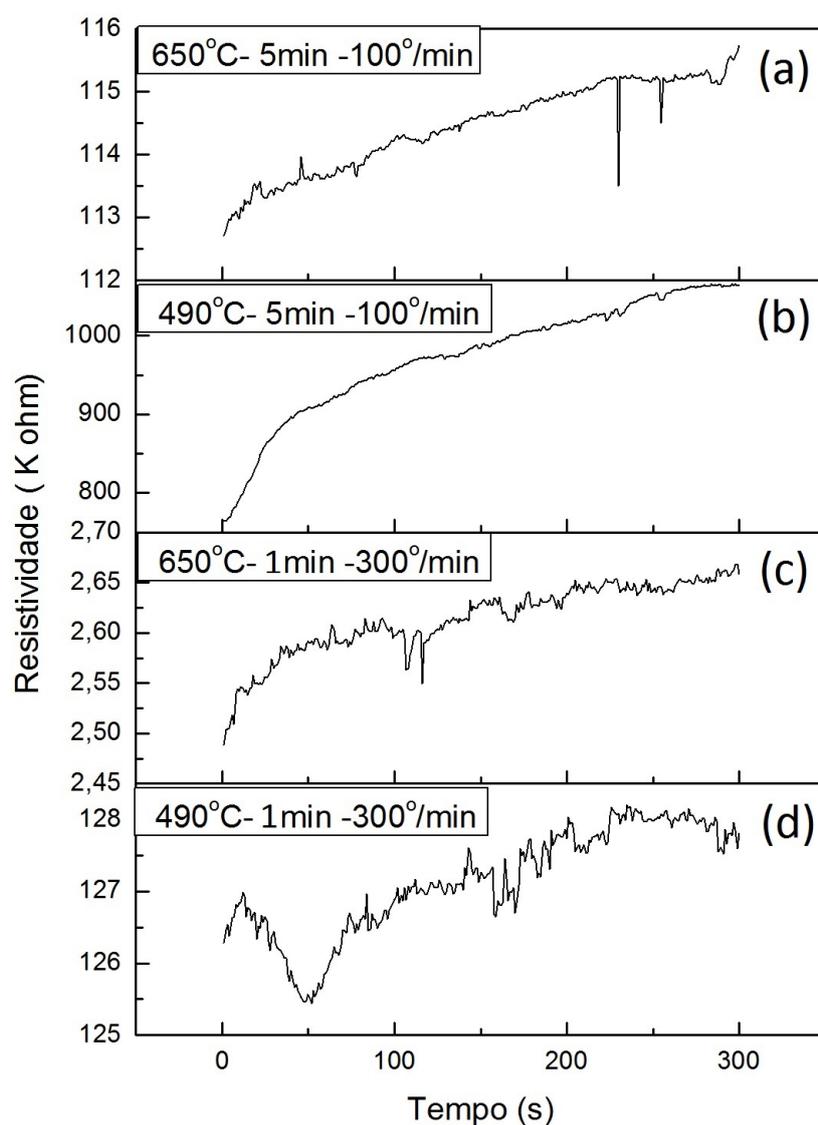
medidas de densidade utilizando o método de Arquimedes. A tabela 2 apresenta as densidades relativas das amostras sinterizadas.

Como um dos objetivos desse trabalho é obter cerâmicas densas e com alta resistividade, as amostras sinterizadas com taxa de 100 °C/*min* apesar de apresentarem maior densidade, apresentam também uma maior intensidade de fases secundárias, incluindo o Bi metálico que torna possivelmente a amostra mais condutiva, o que as tornam pouco interessantes para aplicações. As amostras sinterizadas à taxa de 300 °C/*min* apresentam uma menor quantidade de Bi tornando suas aplicações mais viáveis. Considerando seus valores de densidade, a amostra sinterizada à 650°C apresenta densidade relativa maior comparada com a sinterização à 490 °C. A seguir, serão apresentados os resultados de resistividade elétrica em função do tempo a fim de relaciona-los os parâmetros envolvidos na sinterização.

### 4.3 Resistividade elétrica DC

Nessa seção serão apresentados os resultados das medidas de resistividade elétrica em corrente contínua (DC) em função do tempo. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente durante 300 s. A Figura 22 apresenta a curva de resistividade em função do tempo para cada uma das amostras sinterizadas utilizando os parâmetros citados na Tabela 1. Podemos observar que os valores de resistividades são da ordem de ( $K\Omega \cdot m$ ). Para a amostra sinterizada em 490 °C à taxa de 100 °C/*min* (Figura 22-b) foram obtidos os maiores valores de resistividade (entre 800 e 1000  $K\Omega \cdot m$ ). A baixa resistividade após a sinterização está relacionada à redução causada pela passagem de corrente elétrica durante a sinterização SPS. Tal redução causam vacâncias de oxigênio fazendo com que a amostra se torne pouco resistiva. A fim de manter a estequiometria do oxigênio e evitar as vacâncias é altamente recomendado um tratamento térmico em atmosfera de oxigênio. R. Mazunder [33] reportou valores para a resistividade em temperatura ambiente da ordem de  $M\Omega \cdot m$  após o tratamento térmico. Como não foram realizados tratamentos térmicos pós sinterização nesse trabalho, é esperado essa diferença entre os valores obtidos e

os reportados na literatura. Comparando com os difratogramas da Figura 21, podemos observar que a presença de *Bi* metálico está diretamente ligada com a diminuição da resistividade. O difratograma apresentado na Figura 21-b apresenta menor intensidade dos picos de difração referentes ao *Bi* metálico e, conseqüentemente, a é a amostra que apresenta maior resistividade.



**Figura 22:** Resistividades DC em função do tempo após sinterização via SPS à: (a) 650 °C - 100 °C/min durante 5 minutos, (b) 490 °C - 100 °C/min durante 5 minutos, (c) 650 °C - 300 °C/min durante 1 minuto e (d) 490 °C - 300 °C/min durante 1 minuto.

Desta forma, os baixos valores de resistividades após o processo impossibilitam as aplicações das amostras de  $BiFeO_3$  obtidas nesse trabalho, fazendo-se necessário o

tratamento térmico das amostras.

## 5. CONCLUSÕES

Corpos cerâmicos de  $BiFeO_3$  nanoestruturados densos foram obtidos via sinterização por *Spark-Plasma* a partir de pós processados por moagem em altas energias seguido por sinterização rápida, remoagem e micromoagem. Após a moagem e sinterização rápida foram obtidos pós de  $BiFeO_3$  monofásico. Após a otimização do tempo de remoagem e micromoagem os pós apresetavam-se em escala nanométrica sem a presença de aglomerados. Os corpos cerâmicos obtidos a partir desse pó e sinterizados via *Spark-Plasma* apresentaram altos valores de densidade. Análises estruturais mostraram que após a sinterização, todas as amostras apresentaram grande presença de fases secundárias que incluem  $Bi$  metálico. A presença dessas fases se devem ao processo de redução que ocorre devido a passagem de corrente durante o processo de sinterização por *Spark-Plasma* e podem ser responsáveis pelos baixos valores de resistividade elétricas encontrados. Portanto, podemos concluir que os pós obtidos apresentaram boa qualidade estrutural visto a dificuldade de se obter pós de  $BiFeO_3$  monofásicos. Por outro lado, após a sinterização via *Spark-Plasma* as amostras apresentaram grande quantidade de fases secundárias tornando-as muito condutivas inviabilizando estudos de propriedades ferróicas do  $BiFeO_3$  e para aplicações tecnológicas. Desta forma, um estudo mais abrangente envolvendo os parâmetros de sinterização tais como, temperatura, taxa de aquecimento e tempo de patamar seria necessário, visto que verificou-se a influência dos mesmos na presença de fases secundárias. Além disso o tratamento térmico pós sinterização se mostrou necessário para a obtenção de cerâmicas com maior resistividade. Com base nas medidas de densidades, a sinterização por *Spark-Plasma* se mostrou bastante eficiente fornecendo cerâmicas bastante densas. Apesar das dificuldades enfrentadas, a sinterização por *Spark-Plasma* é uma técnica bastante promissora no estudo do  $BiFeO_3$  visto que a maioria dos problemas enfrentados nesse trabalho, como a presença de fases secundárias e a alta condutividade são possivelmente reversíveis com o domínio da técnica. Como perspectivas de trabalhos futuros, pretendemos obter menor tamanho de partículas realizando melhorias no processo de moagem como, por exemplo, utilizando moagem de alta energia em baixa temperatura e com a aplicação

de pressão. Além disso, pretendemos utilizar atmosfera de oxigênio nas etapas do processo para investigar a origem e influência das vacâncias de oxigênio provenientes do processo de sinterização, além de um estudo profundo dos parâmetros de sinterização por *Spark-Plasma* e de re-oxidação pós sinterização com o objetivo de obter cerâmicas de  $BiFeO_3$  monofásicas, densas e com alta resistividade.

## REFERÊNCIAS

- [1] R. Palai, R. S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S. J. C. e J. Robert, S. A. T. Redfern, G. Catalan, and J. F. Scott *Physical Review B*, vol. 77, 2008.
- [2] C. Suryanarayana *Progress In Materials Science*, vol. 46, pp. 1–184, 2001.
- [3] J. William D. Callister, *Materials Science e Engeneering, an Introduction*. No. IBSN 0-471-58128-3, John Willey & Sons, INC, third ed.
- [4] “Disponível em: <http://armiestrumenti.com/2009/04/24/polveri-infumi-vediamole-da-vicino/>,” 18 de Fevereiro 2016 às 09:53.
- [5] O. Guillon, T. K. J. Gonzales-Julian e B. Dargatz, G. Schierning, J. Rathel, and M. Herrmann, “Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments,” *Advanced Engeneering Materials*, vol. 16, pp. 830–849, 2014.
- [6] M. S. e 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 materiais,” 2013.
- [7] E. M. G. e Ivair A. Santos, “Medidas de resistividade elétrica em sólidos: Como efetuá-las corretamente,” *Química nova*, vol. 25, no. 4, pp. 639–647, 2002.
- [8] C. B. C. e M. Grant Norton, *Ceramic Materials Science and Engeneering*. Springer, 2007.
- [9] C. E. e N.A. Spaldin, “First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic bifeo<sub>3</sub>,” *Physical Review B*, vol. 71, 2005.
- [10] M. Fiehgig, “Revival of the magnetoeletric effect,” *Journal od Physics D: Applied Physics*, vol. 38, 2005.
- [11] G. C. e J.F. Scott, “Physics and application of bismuth ferrite,” *Advanced Materials*, vol. 21, pp. 1–23, 2009.
- [12] V. Bhide and M. S. Multani, “Mössbauer effect in ferroelectric-antiferromagnetic bifeo<sub>3</sub>,” *Solid State Communications*, vol. 3, pp. 271–274, 1965.
- [13] C. Michel, J. M. M. e G. D. Achenbach, and W. J. J. R. Gerson, “Dielectric hysteresis in single crystal bifeo<sub>3</sub>,” *Solid State Communications*, vol. 7, pp. 701–704, 1969.
- [14] J. R. Teague, R. Gerson, and W. J. James, “Dielectric hysteresis in single crystal bifeo<sub>3</sub>,” *Solid State Communications*, vol. 8, pp. 1073–1074, 1970.
- [15] A. J. Jacobsin and B. E. F. Fender, “A neutron diffraction study of the nuclear and magnetic structure of bifeo<sub>3</sub>,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 8, no. 844-850, 1975.

- [16] P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowa, and M. Szymanski *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 13, no. 1931-1940, 1980.
- [17] I. Sosnowa, T. Peterling-Neumaier, and E. Steichele *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 15, pp. 4835–4846, 1982.
- [18] M. Valant and A. K. A. e N. Alford *Chemical Materials*, vol. 19, pp. 5431–5436, 2007.
- [19] I. S. e M. Polomska and B. Hilczer, “Characterization of bifeo3 nanopowder obtained by mechano-synthesis,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, pp. 4399–4402, 2007.
- [20] E. A. V. Ferri, I. A. S. e E. Radovanic, R. Bonzanini, and E. M. Giroto, “Chemical characterization of bifeo3 obtained by pechini method,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 19, pp. 1153–1157, 2008.
- [21] L. H. V. Vlack, *Propriedade dos Materiais Cerâmicos*. 1973.
- [22] U. A. Joshi, J. S. J. e P. H. Borse, and J. Sung, “Microwave synthesis of single-crystalline perovskite bifeo3 nanocubes for photoelectrode and photocatalytic application,” *Applied Physics Letters*, vol. 92, pp. 242106–242109, 2008.
- [23] Z.-H. D. e Y. Akishige, “Bifeo3 ceramics synthesized by spark plasma sintering,” *Ceramics International*, vol. 38, pp. S403–406, 2012.
- [24] Q. Jiang, H. N. e Q. Zhang, M. Cain, M. J. Reece, and H. Yan, “Active ferroelectricity in nanostructured multiferroic bifeo3 bulk ceramics,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, p. 5628, 2013.
- [25] A. F. Padilha and F. A. Filho, *Técnicas de Análise Microestrutural*. 1985.
- [26] Z. Shen, M. J. e Z. Zhao, and M. Nygren, “Spark plasma sintering of alumina,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, pp. 1921–1927, 2002.
- [27] J. G. Santanach, A. Weibel, C. Estournès, Q. Yang, and C. L. e A. Peigney, “Spark plasma sintering of alumina: Study of parameters, formal sintering analysis and hypotheses on the mechanism(s) involved in densification and grain growth,” *Acta Materialia*, vol. 59, p. 1400–1408, 2011.
- [28] K. Vanmeensela, A. Laptev, J. H. e J. Vleugels, and O. V. der Biest., “Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering,” *Acta Materialia*, vol. 53, pp. 4379–4388, 2005.
- [29] E. A. Olevsky, S. Kandukuri, and L. Froyen., “Consolidation enhancement in spark-plasma sintering: Impact of high heating rates,” *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. 114913, 2007.
- [30] G. S. Dias, “Mecanossíntese e caracterização de cerâmicas de  $\text{bi}(1-x)\text{la}_x\text{feo}_3$  obtidas por diferentes rotas de sinterização,” dissertação, Universidade Estadual de Maringá, 2010.
- [31] O. A. Protzek, *Obtenção e Caracterização de Monólitos Nanoestruturados de  $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$* . Tese, Universidade Estadual de Maringá, 2015.
- [32] A. Perejón, P. E. Sánchez-Jiménez, R. P. N. M. e Anthony R. West, J. M. Criado, and L. A. Pérez-Maquedaa, “Preparation of phase pure, dense fine grained ceramics by conventional and spark plasma sintering of la-substituted bifeo3 nanoparticles,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, pp. 2283–2293, 2015.

- [33] R. Mazumder, D. C. e Dipten Bhattacharyac, and A. Senc, “Spark plasma sintering of bifeo<sub>3</sub>,” *Materials Research Bulletin*, vol. 44, pp. 555–559, 2009.