



***UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ***

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Gustavo Sanguino Dias

**MECANOSSÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS
DE $\text{Bi}_{(1-x)}\text{La}_x\text{FeO}_3$ OBTIDAS POR DIFERENTES ROTAS DE
SINTERIZAÇÃO**

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Maringá, Fevereiro/2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Gustavo Sanguino Dias

**MECANOSSÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS
DE $\text{Bi}_{(1-x)}\text{La}_x\text{FeO}_3$ OBTIDAS POR DIFERENTES ROTAS DE
SINTERIZAÇÃO**

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Estadual de Maringá para a
obtenção do título de mestre em Física.

Maringá, Fevereiro/2010

"A mente que se abre a uma nova idéia
jamais retornará ao seu tamanho original."

Albert Einstein

Agradecimentos

Em primeiro lugar aos meus pais, por todo apoio e carinho durante meu crescimento acadêmico.

Ao professor Dr. Ivair Aparecido dos Santos, pela amizade, confiança, orientação e conhecimento compartilhado ao longo de todo o trabalho, tornando a sua realização um fato.

Ao grande parceiro Valdirlei Fernandes de Freitas, pela grande amizade, por toda a orientação e conhecimento repassados ao longo do desenvolvimento deste trabalho, tornando-o possível.

Aos colegas, amigos, técnicos e professores do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas (GCFerr/UFSCar) a saber: professora Dra. Ducinei Garcia, prof. Dr. José Antonio Eiras, Eriton, Fabio, Bárbara, William, Delfin, Fernando, Flávio, Natália, Picon, Sueli, Wagner, Nayana e Christian. Agradeço a todos por todo apoio, amizade e conhecimento compartilhado durante minha estadia em São Carlos - SP.

Aos grandes parceiros de república, Pablo, Paulo e Quirino, pelo companheirismo e conhecimento compartilhados, mas principalmente pela grande amizade.

A todos os colegas de laboratório.

Ao professor Antonio Medina Neto pela realização das análises térmicas.

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

A todos os professores do DFI/UEM que contribuíram para o meu crescimento acadêmico.

A todos os funcionários do DFI/UEM que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

A todos os amigos.

Ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa - COMCAP pela cessão de sua infraestrutura para a realização das medidas de difratometria de raios X, análises térmicas diferenciais e microscopia eletrônica de varredura.

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

Sumário

Resumo	1
Abstract	3
Introdução	4
Introdução	5
1 Fundamentação Teórica	11
1.1 Estruturas Cristalinas	11
1.1.1 Direções e Planos Cristalográficos	12
Direções Cristalográficas	13
Planos Cristalográficos	14
1.2 Ordens Magnéticas	15
1.2.1 Diamagnetismo	17
1.2.2 Paramagnetismo	17
1.2.3 Ferromagnetismo	19
1.2.4 Antiferromagnetismo	21
1.2.5 Ferrimagnetismo	21
1.3 Ferroeletricidade	23
1.4 Acoplamento Magnetoelétrico	25
2 Técnicas Experimentais	27
2.1 Moagem em Altas Energias	27
2.1.1 Velocidade de Moagem	29
2.1.2 Tempo de Moagem	29

2.1.3	Razão entre a Massa de Amostra e a Massa de Esferas (Massa Amostra : Massa Esferas)	30
2.2	Sinterização	30
2.3	Métodos de Sinterização	33
2.3.1	Sinterização Convencional	33
2.3.2	Sinterização Assistida por Pressão	33
2.3.3	Sinterização Rápida Seguida de Choque Térmico	34
2.4	Difratometria de Raios X	36
2.5	Densidade Aparente Total, Teórica e Relativa	38
2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura	39
2.7	Análises Térmicas	41
2.7.1	Análise Térmica Diferencial	41
2.7.2	Análise Térmica Diferencial por Varredura de Temperatura - <i>DSC</i>	42
	Compensação de Energia	42
	Fluxo de Calor	43
2.7.3	Dilatometria	45
2.8	Medidas Magnéticas	46
2.8.1	Magnetometria de Amostra Vibrante	47
2.9	Medidas Ferroelétricas	48
3	Procedimentos Experimentais	51
3.1	Moagem em Altas Energias	51
3.2	Conformação, Compactação e Tratamentos Térmicos	53
3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	55
3.4	Medidas de Densidade Aparente Total, Teórica e Relativa	55
3.5	Difratometria de Raios X	56
3.6	Medidas de Densidade	56
3.7	Dilatometria	57
3.8	Análise Térmica Diferencial	57
3.9	Magnetometria de Amostra Vibrante	57
3.10	Curvas de Polarização versus Campo Elétrico	58

4	Resultados e Discussões	59
4.1	Processamento dos Pós-Cerâmicos	59
4.1.1	Características dos Pós em Função do Tempo de Moagem	60
4.1.2	Características dos Pós em Função da Velocidade de Moagem	65
4.1.3	Característica dos Pós em Função da Razão entre a Massa de Amostra e a Massa de Esferas	70
4.2	Dilatometria	74
4.3	Obtenção dos Corpos Cerâmicos	78
4.3.1	Sinterização Convencional	78
4.3.2	Sinterização Assistida por Pressão	92
4.3.3	Sinterização Rápida Seguida de Choque Térmico	100
4.4	Análise Térmica	109
4.5	Caracterização Magnética	111
4.6	Caracterização Ferroelétrica	115
	Conclusões	123
	Apêndice A - Cálculo de Densidade Teórica por Difratomia de Raios X	125
	Referências Bibliográficas	128

Lista de Figuras

1	<i>Diagrama esquemático do controle de fases em materiais ferróicos e multiferróicos. Nos materiais ferróicos, o campo elétrico \mathbf{E} controla a polarização \mathbf{P} (em amarelo), o campo magnético \mathbf{H} controla a magnetização \mathbf{M} (em azul) e uma pressão ou tensão mecânica σ (comumente chamada de “stress”) controla o “strain” (deformação relativa) ε, que é compactação ou contração (em vermelho). Nos materiais multiferróicos a presença de duas ou mais ordens leva muitas vezes a interação entre estas, por exemplo, em um material magnetoelétrico (ferroelétrico e ferromagnético) um campo magnético pode controlar a polarização \mathbf{P} e um campo elétrico pode controlar a magnetização \mathbf{M} (flechas verdes). Adaptada da referência [3].</i>	6
2	<i>Ordem cicloidial das sub-redes de spin presentes na estrutura dos composto BiFeO_3. Observamos duas sub-redes (setas azuis e verdes) não colineares apresentando assim uma magnetização resultante (setas roxas) que formam uma ordem cicloidial, adaptado da referência [7].</i>	8
3	<i>Diagrama de fase do sistema binário $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, adaptado da referência [8].</i>	8
1.1	<i>As 14 redes de Bravais em três dimensões, adaptado da referência [29].</i>	13
1.2	<i>Esquema ilustrativo da indexação de uma direção cristalográfica, adaptado da referência [29]</i>	14
1.3	<i>Exemplo do um plano cristalográfico indexado pelos índice de Miller (121), adaptado da referência [29].</i>	16

1.4	<i>Comportamento característico de um material diamagnético. (a) configuração dos dipolos magnéticos, (b) comportamento do inverso da susceptibilidade em função da temperatura, (c) magnetização em função do campo magnético externo aplicado, adaptado da referência [30].</i>	18
1.5	<i>Comportamento característico de um material paramagnético. Em (a) observamos a configuração dos momentos de dipolo, em (b) o comportamento do inverso da susceptibilidade em função da temperatura e em (c) a magnetização do material em função do campo magnético externo aplicado, adaptado da referência [30].</i>	19
1.6	<i>Comportamento característico de um material ferromagnético. (a) Alinhamento dos momento de dipolo magnético, (b) comportamento do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura, (c) magnetização em função do campo externo aplicado, onde observa-se a presença da histerese magnética, adaptado da referência [30].</i>	20
1.7	<i>Comportamento característico de um material antiferromagnético. Em (a) observamos o alinhamento dos momentos de dipolo magnético, em (b) o comportamento do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura e (c) a magnetização resultante da aplicação de um campo magnético externo, adaptado da referência [30].</i>	22
1.8	<i>Comportamento característico dos materiais ferrimagnéticos. Em (a) observamos o alinhamento dos momentos de dipolo magnéticos e em (b) o comportamento do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura, adaptado da referência [30].</i>	22
1.9	<i>Estrutura perovskita, ABO_3, do composto $PbTiO_3$. Adaptada da referência [31].</i>	23

1.10	<i>Curva de histerese ferroelétrica. Com o aumento do campo elétrico externo aplicado a polarização resultante do material aumenta até atingir seu limite de saturação (polarização de saturação, P_s) quando sujeito a um campo externo de intensidade a. Quando o campo externo é removido a polarização se reduz até um ponto de polarização remanescente (P_r). A despolarização é atingida quando um campo externo, suficientemente intenso, contrário a direção de polarização é aplicado (campo coercitivo, E_c). Adaptada da referência [31].</i>	24
2.1	<i>Colisão esfera-pó-esfera durante o processo de moagem, adaptado da referência [34].</i>	28
2.2	<i>(a-d) Etapas do processo de sinterização [32].</i>	31
2.3	<i>Gráfico ilustrativo da contração linear durante a sinterização com a presença de fase líquida, adaptado da referência [32].</i>	32
2.4	<i>Prensa Thermal Inc utilizada em processos de sinterização assistidos por pressão. Podemos observar em (a) o controlador de temperatura do forno resistivo (d) onde é disposta a amostra. Em (b) observamos o controlador da carga aplicada sobre a amostra durante o processo de sinterização. E em (c) o dispositivo utilizado para controle da atmosfera dentro do forno.</i>	34
2.5	<i>Arranjo experimental utilizado para sinterização rápida seguida de choque térmico. Onde (1) trata-se de um forno resistivo convencional controlado eletronicamente, (2) multímetro para acompanhamento da temperatura da amostra, (3) porta adaptada na entrada do forno especialmente para realização da sinterização rápida e (4) a gaveta sobre a qual é disposta a amostra durante a sinterização.</i>	35
2.6	<i>Esquema ilustrativo da difração de Raios X em um cristal, adaptado da referência [29].</i>	36
2.7	<i>Esquema ilustrativo de um difratômetro de raios-X, adaptado da referência [28].</i>	38
2.8	<i>Sinais resultantes da interação de um feixe de elétrons com uma amostra qualquer, adaptado da referência [35].</i>	40

2.9	<i>Esquema ilustrativo de um DSC por compensação de energia, adaptado da referência [37].</i>	43
2.10	<i>Esquema ilustrativo de um equipamento de DSC por fluxo de calor, adaptado da referência [37].</i>	44
2.11	<i>Gráfico clássico obtido de uma análise de DSC com suas possíveis alterações, adaptado da referência [37].</i>	44
2.12	<i>Esquema ilustrativo do arranjo experimental de um dilatômetro, adaptado da referência [38].</i>	45
2.13	<i>Curvas clássicas de expansão térmica ($\Delta L/L_0$) e taxa de expansão térmica ($d(\Delta L/L_0)/dT$) obtidas de análises térmicas de dilatometria.</i>	46
2.14	<i>Esquema ilustrativo de um magnetômetro de amostra vibrante, adaptado da referência [40].</i>	48
2.15	<i>Esquema ilustrativo do circuito Sawyer-Tower, adaptado da referência [41].</i>	49
4.1	<i>Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das amostras de $BiFeO_3$ moídas a 300 RPM com uma razão entre a massa de amostra e a massa de esferas de 1 : 40 com tempo de moagem variando: (a) 10 minutos, (b) 30 minutos, (c) 60 minutos, (d) 180 minutos e (e) 360 minutos.</i>	61
4.2	<i>Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das amostras de $BiFeO_3$, moídas a 300 RPM, com uma razão entre a massa de amostra e a massa de esferas de 1 : 40, com tempo de moagem variando: (a) 10 minutos, (b) 30 minutos, (c) 60 minutos, (d) 180 minutos e (e) 360 minutos.</i>	62
4.3	<i>Difratogramas obtidos da análise dos precursores de Bi_2O_3 (a), Fe_2O_3 (b) e das amostras de $BiFeO_3$ moídas a 300 RPM com razão entre a massa de amostra e a massa esferas de 1 : 40 com tempo de moagem variando; (c) 10 minutos, (d) 30 minutos, (e) 60 minutos, (f) 120 minutos e (g) 360 minutos, identificados com fichas presentes no banco de dados JCPDS. . .</i>	64
4.4	<i>Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das amostras de $BiFeO_3$ moídas por 1 hora com uma razão entre a massa de amostra e a massa de esferas de 1 : 40 com diferentes velocidades de moagem; (a) 100 RPM, (b) 200 RPM, (c) 300 RPM, (d) 400 RPM e (e) 500 RPM. . . .</i>	66

4.5	<i>Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das amostras de BiFeO_3 moídas por 1 hora com uma razão entre a massa de amostra e a massa de esferas de 1 : 40 com diferentes velocidades de moagem; (a) 100 RPM, (b) 200 RPM, (c) 300 RPM, (d) 400 RPM e (e) 500 RPM. . . .</i>	67
4.6	<i>Difratogramas obtidos das amostras de BiFeO_3 moídas por 1 hora com uma razão entre a massa de amostra e a massa de esferas de 1 : 40 com diferentes velocidades de moagem; (a) e (f) a 100 RPM, (b) e (g) a 200 RPM, (c) e (h) a 300 RPM, (d) e (i) a 400 RPM, (e) e (h) a 500 RPM. Os difratogramas foram identificados comparando-os com as fichas presentes no banco de dados JCPDS, os picos identificados com $R(hkl)$ se referem a ficha do composto BiFeO_3 de nº 01 – 086 – 1518, com simetria romboédrica e grupo espacial $R3c$.</i>	68
4.7	<i>Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das amostras de BiFeO_3 moídas a 200 RPM por 60 minutos com diferentes razões entre a massa de amostra e a massa de esferas; (a) 1 : 10, (b) 1 : 20, (c) 1 : 30, (d) 1 : 40 e (e) 1 : 50.</i>	71
4.8	<i>Imagnes obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das amostras de BiFeO_3 moídas a 200 RPM por 1 hora com diferentes razões entre a massa de amostra e a massa de esferas; (a) 1 : 10, (b) 1 : 20, (c) 1 : 30, (d) 1 : 40 e (e) 1 : 50.</i>	72
4.9	<i>Difratogramas obtidos das amostras de BiFeO_3 moídas a 200 RPM por 1 hora com diferentes razões entre a massa de amostra e a massa de esferas; (a) e (f) com 1 : 10, (b) e (g) com 1 : 20, (c) e (h) com 1 : 30, (d) e (i) com 1 : 40, (e) e (j) com 1 : 50. Os difratogramas foram identificados com as fichas presentes no banco de dados JCPDS, os picos identificados com $R(hkl)$ se referem a ficha do composto BiFeO_3 de nº 01 – 086 – 1518, com simetria romboédrica e grupo espacial $R3c$.</i>	73
4.10	<i>Curvas de expansão e taxa de expansão térmica relativas apresentadas pelo composto BiFeO_3 obtida a partir do pó cerâmico moído por 60 minutos a 200 RPM com uma razão entre a massa de amostra e a massa de esferas de 1 : 40.</i>	75

4.11	<i>Curvas de expansão e taxa de expansão térmica relativas apresentadas pelo composto $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$ obtida a partir do pó cerâmico moído por 60 minutos a 200 RPM com uma razão entre a massa de amostra e a massa de esferas de 1 : 40.</i>	76
4.12	<i>Curvas de expansão e taxa de expansão térmica relativas apresentadas pelo composto $Bi_{0,8}La_{0,2}FeO_3$ obtida a partir do pó cerâmico moído por 60 minutos a 200 RPM com uma razão entre a massa de amostra e a massa de esferas de 1 : 40.</i>	77
4.13	<i>Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de superfície e fratura das amostras de $BiFeO_3$ sinterizadas a diferentes temperaturas e tempos; superfícies: (a) 820 °C por 60 minutos, (b) 835 °C por 60 minutos, (c) 850 °C por 60 minutos, (d) 820 °C por 30 minutos, (e) 820 °C por 120 minutos; fratura: (f) 820 °C por 30 minutos.</i>	81
4.14	<i>Difratogramas obtidos das amostras de $BiFeO_3$ sinterizadas para otimização dos parâmetros de sinterização. Os picos identificados por $R(hkl)$ referem-se a ficha de $BiFeO_3$ nº 86 – 1518, do banco de dados do JCPDS, a qual apresenta simetria romboedral pertencente ao grupo $R3c$.</i>	82
4.15	<i>Resultados de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia dispersiva de raios X obtidas da amostra de $BiFeO_3$. (a) Imagem de superfície (b) Imagem formada utilizando elétrons retroespalhados, (c) Mapeamento da concentração de ferro da região contida na figura (a), (d) mapeamento da concentração de bismuto da região compreendida na região da figura (a), (e) EDX realizado sobre um grão em formato de paralelepípedo e (f) EDX sobre uma região de fase líquida tal qual as regiões escuras do mapa de concentração de ferro.</i>	84
4.16	<i>Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de superfície e fratura das amostras de $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$ sinterizadas a diferentes temperaturas e tempos; superfícies: (a) 800 °C por 60 minutos, (b) 810 °C por 60 minutos, (c) 820 °C por 60 minutos, (d) 810 °C por 30 minutos, (e) 810 °C por 120 minutos; fratura: (f) 810 °C por 120 minutos.</i>	86

4.17	<i>Difratogramas obtidos das amostras de $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ sinterizadas para otimização dos parâmetros de sinterização.</i>	87
4.18	<i>Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de superfície e fratura das amostras de $\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{FeO}_3$ sinterizadas a diferentes temperaturas e tempos; superfícies: (a) 795 °C por 60 minutos, (b) 810 °C por 60 minutos, (c) 825 °C por 60 minutos, (d) 810 °C por 30 minutos, (e) 810 °C por 120 minutos; fratura: (f) 810 °C por 60 minutos.</i>	90
4.19	<i>Difratogramas obtidos das amostras de $\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{FeO}_3$ sinterizadas para otimização dos parâmetros de sinterização.</i>	91
4.20	<i>Resultados de microscopia eletrônica de varredura de cerâmica de BiFeO_3, obtida por sinterização assistida por pressão. Observamos em (a) a superfície polida, (b) fratura e (c) fratura da amostra obtida pelo detector de elétrons retroespalhados.</i>	94
4.21	<i>Difratograma obtido da análise de difratometria de raios X, a temperatura ambiente, de cerâmica de BiFeO_3 obtida por sinterização assistida por pressão. (a) Difratograma ampliado para melhor visualização das fases secundárias, (b) picos principais de difração da fase principal de BiFeO_3. Os picos de difração identificados por $R(hkl)$ referem-se a ficha de BiFeO_3 nº 86–1518 do banco de dados JCPDS, a qual apresenta simetria romboedral pertencente ao grupo $R3c$.</i>	95
4.22	<i>Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de superfície e fratura obtidas das amostras de $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ sinterizada sob pressão. Observamos em (a) a superfície polida da amostra, em (b) a fratura e em (c) a imagem da fratura da amostra obtida pelo detector de elétrons retroespalhados.</i>	96
4.23	<i>Difratograma obtido da análise da amostras de $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ obtida por sinterização assistida por pressão. (a) Difratograma ampliado para melhor visualização das fases secundárias, (b) picos principais de difração da fase principal de BiFeO_3. Os picos de difração identificados por $R(hkl)$ referem-se a ficha de BiFeO_3 nº 86 – 1518 do banco de dados JCPDS, a qual apresenta simetria romboedral pertencente ao grupo $R3c$.</i>	97

4.24	<i>Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de superfície e fratura obtidas das amostras de $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ sinterizada sob pressão. Observamos em (a) a superfície polida da amostra, em (b) a fratura e em (c) a imagem da fratura da amostra obtida pelo detector de elétrons retroespalhados.</i>	98
4.25	<i>Difratograma obtido da análise da amostras de $\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{FeO}_3$ obtida por sinterização assistida por pressão. (a) Difratograma ampliado para melhor visualização das fases secundárias, (b) picos principais de difração da fase principal de BiFeO_3. Os picos de difração identificados por $R(hkl)$ referem-se a ficha de BiFeO_3 nº 86 – 1518 do banco de dados JCPDS, a qual apresenta simetria romboedral pertencente ao grupo $R3c$.</i>	99
4.26	<i>Difratogramas obtidos da análise das amostras de BiFeO_3 obtidas por sinterização rápida seguida de choque térmico em diferentes temperaturas. . .</i>	102
4.27	<i>Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de superfície e fratura das amostras de BiFeO_3 obtidas por sinterização rápida seguida de choque térmico. Superfície: (a) 700 °C, (c) 800 °C, (e) 860 °C, (g) 880 °C; fratura: (b) 700 °C, (d) 800 °C, (f) 860 °C, (h) 880 °C, todas sinterizadas durante 1 minuto.</i>	105
4.28	<i>Difratograma obtido da análise da amostra de BiFeO_3 sinterizada a 860 °C por 1 minuto, obtida por sinterização rápida seguida de choque térmico. (a) Difratograma ampliado para melhor visualização das fases secundárias, (b) picos principais de difração da fase principal de BiFeO_3. Os picos de difração identificados por $R(hkl)$ referem-se a ficha de BiFeO_3 nº 86 – 1518 do banco de dados JCPDS, a qual apresenta simetria romboedral pertencente ao grupo $R3c$.</i>	106
4.29	<i>Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de superfície (a) e fratura (b) das amostras de $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ sinterizadas a 860 °C por 1 minuto, obtidas por sinterização rápida seguida de choque térmico.</i>	106

4.30	<i>Difratograma obtido da análise da amostra de $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$ sinterizada a 860 °C por 1 minuto, obtida por sinterização rápida seguida de choque térmico. (a) Difratograma ampliado para melhor visualização das fases secundárias, (b) picos principais de difração da fase principal de $BiFeO_3$. Os picos de difração identificados por $R(hkl)$ referem-se a ficha de $BiFeO_3$ nº 86–1518 do banco de dados JCPDS, a qual apresenta simetria romboedral pertencente ao grupo $R3c$.</i>	107
4.31	<i>Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de superfície (a) e fratura (b) das amostras de $Bi_{0,8}La_{0,2}FeO_3$ obtidas por sinterização rápida seguida de choque térmico.</i>	107
4.32	<i>Difratograma obtido da análise da amostra de $Bi_{0,8}La_{0,2}FeO_3$ obtida por sinterização rápida seguida de choque térmico. (a) Difratograma ampliado para melhor visualização das fases secundárias, (b) picos principais de difração da fase principal de $BiFeO_3$. Os picos de difração identificados por $R(hkl)$ referem-se a ficha de $BiFeO_3$ nº 86 – 1518 do banco de dados JCPDS, a qual apresenta simetria romboedral pertencente ao grupo $R3c$.</i>	108
4.33	<i>Análise térmica diferencial das amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$, onde destacam-se as temperaturas de transição antiferromagnética-paramagnética ($BiFeO_3$ em 364,7 °C, $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$ em 378,4 °C e $Bi_{0,8}La_{0,2}FeO_3$ em 395,9 °C) e ferroelétrica-paraelétrica ($BiFeO_3$ em torno de 822,1 °C, $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$ em 672,0 °C e $Bi_{0,8}La_{0,2}FeO_3$ em 551,0).</i>	110
4.34	<i>Histerese magnética, a temperatura ambiente, das amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ obtidas por sinterização convencional.</i>	112
4.35	<i>Histerese magnética, a temperatura ambiente, das amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ obtidas por sinterização assistida por pressão.</i>	113
4.36	<i>Histerese magnética, a temperatura ambiente, das amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ obtidas por sinterização rápida seguida de choque térmico.</i>	114
4.37	<i>Histerese ferroelétrica das amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ obtidas por sinterização convencional, realizadas a temperatura ambiente a frequência de 60 Hz.</i>	116

4.38	<i>Histerese ferroelétrica das amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ obtidas por sinterização assistida por pressão, realizadas a temperatura ambiente a frequência de 60 Hz.</i>	117
4.39	<i>Histerese ferroelétrica das amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ obtidas por sinterização rápida seguida de choque térmico, realizadas a temperatura ambiente a frequência de 60 Hz.</i>	118

Lista de Tabelas

1.1	<i>Parâmetros de rede e ângulos das redes de Bravais, adaptado da referência [28].</i>	12
1.2	<i>Exemplo de indexação de uma direção cristalográfica, adaptado da referência [29].</i>	15
1.3	<i>Exemplo de indexação de um plano cristalográfica, adaptado da referência [29].</i>	16
3.1	<i>Tabela dos parâmetros de moagem utilizados para determinação das condições de moagem a serem utilizadas no processamento dos pós.</i>	52
4.1	<i>Tabela relacionando os resultados obtidos da análise de densidade por empuxo das amostras de $BiFeO_3$.</i>	79
4.2	<i>Tabela relacionando os resultados obtidos da análise de densidade por empuxo das amostras de $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$.</i>	85
4.3	<i>Tabela relacionando os resultados obtidos da análise de densidade por empuxo das amostras de $Bi_{0,8}La_{0,2}FeO_3$.</i>	89
4.4	<i>Tabela relacionando os resultados estruturais, referentes a formação de fases secundárias, dos três métodos de sinterização utilizados para produção dos corpos cerâmicos de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$.</i>	119
4.5	<i>Tabela relacionando os resultados de densidade aparente relativa dos três métodos de sinterização utilizados para produção dos corpos cerâmicos de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$.</i>	120

- 4.6 *Tabela relacionando os resultados de campo coercitivo obtido das curvas de histerese magnética, figuras 4.34, 4.35 e 4.36, dos três métodos de sinterização utilizados para produção dos corpos cerâmicos de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$. . . 121*
- 4.7 *Tabela relacionando os resultados de magnetização remanescente obtido das curvas de histerese magnética, figuras 4.34, 4.35 e 4.36, dos três métodos de sinterização utilizados para produção dos corpos cerâmicos de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$. 121*

Resumo

Neste presente trabalho as soluções sólidas de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ foram sinterizadas por diferentes métodos de sinterização: convencional, assistida por pressão e sinterização rápida seguida de choque térmico. Corpos cerâmicos de alta densidade foram obtidos pelos métodos de sinterização convencional e assistida por pressão. Os pós cerâmicos utilizados na produção dos corpos cerâmicos foram sintetizados por moagem em altas energias, e seus parâmetros de moagem otimizados. As análises de contração linear, realizados usando a técnica de dilatometria, apontaram as temperaturas de máxima contração. As temperaturas encontradas nas análises de dilatometria foram utilizadas como base para o estudo da temperatura de sinterização das amostras sinterizadas por rota convencional. As micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, juntamente com as medidas de densidade indicaram a temperatura e tempo de sinterização das amostras processadas via rota convencional. As amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ foram sinterizadas sob pressão em atmosfera de oxigênio. A temperatura e tempo utilizados na sinterização rápida seguida de choque térmico foram determinadas por análises de microscopia eletrônica de varredura de difratometria de raios X. As temperaturas de transição magnética e ferroelétrica foram determinadas por análise térmica diferencial, e a influência da substituição de lantânio nas temperaturas de transição foram observadas. As curvas de histerese magnética revelaram o comportamento antiferromagnético das amostras. As curvas de histerese ferroelétricas obtidas para as amostras, revelaram amostras com grandes perdas devido as altas correntes de fuga. Cada método de sinterização utilizado apresentou pontos favoráveis de desfavoráveis. O método convencional apresentou amostras bem densificadas porém com comportamento condutivo, o método de sinterização assistida por pressão apresentou valores altos de densidade porém também apresentaram comportamento condutivo, o método de sinterização rápida seguida de choque térmico melhorou a resistividade das

amostras porém processos de condutividade ainda se mostraram presentes e apresentaram uma má densificação.

Abstract

In this work, solid solutions of $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ were synthesized by different routes of sintering: conventional solid-state-reaction, hot forging and fast sintering followed by quenching. High density ceramic bodies were obtained by conventional solid-state-reaction and hot forging sintering methods. The high energy milling parameters of ceramic powders synthesis were optimized. The thermal expansion analyses were carried out through dilatometry technique and indicate the maximum contraction temperature of the samples. These temperatures found in the dilatometry analysis were employed in the study of conventional solid-state-reaction sintering. The micrographies obtained by scanning electron microscopy along density measurements indicated the best temperature and time of sintering. The $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ samples were synthesized by hot forging in oxygen atmosphere. Time and temperature of fast sintering followed by quenching were determined using scanning electron microscopy and X-Ray diffraction. The magnetic and ferroelectric phase transitions were determined by differential thermal analysis and the lanthanum substitution influence of the transitions temperatures were observed. Magnetic hysteresis loops reveal the antiferromagnetic behavior of the samples. The ferroelectric hysteresis loop could not reveal the ferroelectric nature due to the high leakage current of samples. Each method of sintering exhibit favorable and unfavorable points. The conventional solid-state-reaction exhibit samples with well density values but showed a conductive behavior, the forging sintering method exhibit well density values and improved the magnetic response of samples but showed a conductive behavior, the fast sintering followed by quenching improved samples resistivity but conductive processes still present and showed poor densities

Objetivos

Os principais objetivos deste trabalho de dissertação de mestrado foram:

- Otimização dos parâmetros de moagem em altas energias de pós cerâmicos de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$, para obtenção de pós nanoestruturados, visando a produção de corpos cerâmicos de alta densidade;
- Produzir corpos cerâmicos, monofásicos, de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$, com alta densidade, por diferentes métodos de sinterização;
- Caracterização estrutural, microestrutural, térmica e ferrôica dos corpos cerâmicos produzidos;
- Análise das propriedades dos corpos cerâmicos obtidos frente os diferentes métodos de sinterização empregados.

Introdução

No mundo atual, em constante e rápido desenvolvimento, a sociedade almeja fortemente conforto, lazer, segurança, comunicação, o processamento cada vez mais rápido de informação, entre outros produtos intimamente relacionados ao desenvolvimento tecnológico. Diante dessa crescente procura, a indústria tem investido cada vez mais no desenvolvimento de novos dispositivos para satisfazer as necessidades e anseios do mercado consumidor. Com o objetivo de desenvolver tais dispositivos (memórias de múltiplo estado, atuadores, sensores, entre outros) o estudo de novos materiais que possam ser empregados na construção dos novos dispositivos vem sendo desenvolvidos. Dentre os materiais estudados encontram-se os materiais multiferróicos, os quais tem seu estudo desenvolvido desde a sua produção até a sua aplicação comercial ou mesmo científica.

A seguir apresentaremos uma breve descrição desta classe de materiais e, em especial, dos materiais multiferróicos magnetoelétricos, classe à qual pertence os materiais tema de estudo deste trabalho.

Materiais Multiferróicos e Magnetoelétricos

Os materiais multiferróicos são definidos como aqueles que apresentam duas, ou mais das chamadas ordens ferróicas, ou seja, ferroeletricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade (figura 1). Estes materiais tiveram algumas de suas propriedades estudadas nas décadas de 60 e 70, porém, devido a dificuldade em obter tais compostos monofásicos, seus estudos sofreram um declínio durante as décadas de 70 e 80 [1]. O interesse em estudá-los foi retomado devido aos progressos apresentados pela ciência de materiais, tanto na área experimental quanto teórica. O desenvolvimento das técnicas de produção

de materiais levou a produção de materiais monofásicos de alta qualidade, e possibilitaram a descoberta de novos materiais multiferróicos. Mais recentemente, o desenvolvimento experimental nas técnicas de processamento de filmes finos propiciaram a obtenção de estruturas e fases inacessíveis por métodos tradicionais [1]. Dentre os materiais multiferróicos, os materiais multiferróicos magnetoelétricos têm atraído um interesse crescente por parte da comunidade científica por apresentarem um acoplamento entre os parâmetros de ordem magnética e elétrica. Nesses materiais a polarização pode ser controlada por um campo magnético externo, enquanto a magnetização pode ser controlada por um campo elétrico aplicado [2], figura 1.

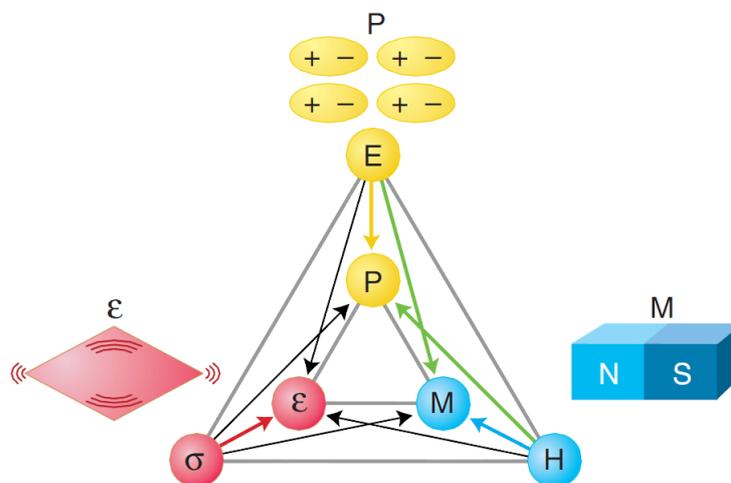


Figura 1: Diagrama esquemático do controle de fases em materiais ferróicos e multiferróicos. Nos materiais ferróicos, o campo elétrico \mathbf{E} controla a polarização \mathbf{P} (em amarelo), o campo magnético \mathbf{H} controla a magnetização \mathbf{M} (em azul) e uma pressão ou tensão mecânica σ (comumente chamada de “stress”) controla o “strain” (deformação relativa) ϵ , que é compactação ou contração (em vermelho). Nos materiais multiferróicos a presença de duas ou mais ordens leva muitas vezes a interação entre estas, por exemplo, em um material magnetoelétrico (ferroelétrico e ferromagnético) um campo magnético pode controlar a polarização \mathbf{P} e um campo elétrico pode controlar a magnetização \mathbf{M} (flechas verdes). Adaptada da referência [3].

Os materiais magnetoelétricos apresentam todas as possíveis aplicações que os materiais ferroelétricos e magnéticos e, devido ao acoplamento apresentado pelas ordens elétrica e magnética, toda uma gama de novas aplicações podem ser exploradas [4]. A ca-

pacidade de acoplar a polarização elétrica e magnética permite um novo grau de liberdade no desenvolvimento de dispositivos. As aplicações destes materiais incluem o desenvolvimento de memórias não-voláteis de múltiplo estado, nas quais os dados são armazenados na polarização elétrica e magnética, dispositivos moduladores de amplitude, polarização e fase de ondas óticas, diodos óticos, amplificadores e conversores de frequência [5].

Dentre os materiais multiferróicos magnetoelétricos conhecidos, tais como Cr_2O_3 , $TbMnO_3$, $TbMn_2O_5$, $REMnO_5$ (onde RE refere-se aos elementos terras raras) [6], encontra-se o composto $BiFeO_3$, objeto de estudo deste trabalho. Assim, na próxima seção, faremos uma breve descrição deste composto.

O Composto Multiferróico Magnetoelétrico $BiFeO_3$

O $BiFeO_3$ é um material multiferróico magnetoelétrico largamente estudado por apresentar ordenamento magnético (anti-ferromagnético) e ferroelétrico a altas temperaturas. Esse material apresenta transições de fase magnética (antiferromagnética - paramagnética) e ferroelétrica (ferroelétrica - paraelétrica) em torno de $370\text{ }^\circ C$ e $820\text{ }^\circ C$, respectivamente. Por apresentar altas temperaturas de transição de fase, o composto $BiFeO_3$ possui grande potencial para aplicações tecnológicas. Ele apresenta, a temperatura ambiente, uma estrutura tipo perovskita (ABO_3) com simetria romboédrica distorcida e grupo espacial $R3c$.

O composto magnetoelétrico $BiFeO_3$ é conhecido por apresentar uma ordem magnética antiferromagnética tipo-G local de curto alcance, ou seja, cada spin de Fe^{+3} é rodeado por seis spins antiparalelos dos átomos de Fe vizinhos. Seus spins não são colineares, apresentam um momento magnético resultante fraco causado pelo acoplamento magnetoelétrico com a polarização. Sobreposto ao momento magnético local, entretanto, existe uma superestrutura de longo alcance que consiste de uma ciclóide de spins incomensurável de subredes antiferromagnéticas ordenadas, figura 2. Esta ciclóide apresenta um período de repetição de aproximadamente $62 - 64\text{ nm}$ [7].

Na figura 3, apresentamos o diagrama de fases do sistema pseudo-binário Bi_2O_3 / Fe_2O_3 . Como pode ser observado no diagrama de fase, figura 3, o composto $BiFeO_3$

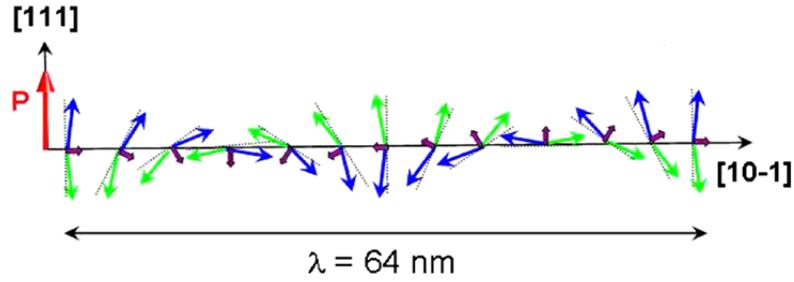


Figura 2: Ordem cicloidal das sub-redes de spin presentes na estrutura dos composto $BiFeO_3$. Observamos duas sub-redes (setas azuis e verdes) não colineares apresentando assim uma magnetização resultante (setas roxas) que formam uma ordem cicloidal, adaptado da referência [7].

ocorre em uma estreita linha correspondente a partes iguais de Bi_2O_3 e Fe_2O_3 e como consequência, a obtenção desse material monofásico é tido como um desafio. Muitas são as razões sugeridas para a existência das fases secundárias dentre elas, o composto é descrito como metaestável, não estequiométrico, apresenta uma temperatura de decomposição peritética baixa, ou a evaporação de Bi_2O_3 [9].

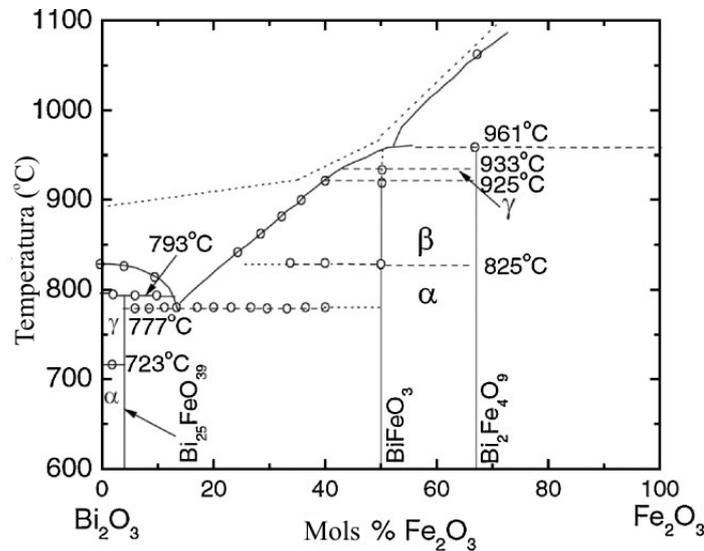


Figura 3: Diagrama de fase do sistema binário Bi_2O_3/Fe_2O_3 , adaptado da referência [8].

Os estudos sobre o composto $BiFeO_3$ tiveram início no começo da década de 60, apresentando um discreto aumento no número de trabalhos publicados até 2005, ano a partir do qual o número de trabalhos relacionados ao composto aumentaram exponencialmente, apresentando, no último ano de 2009, apenas no portal de pesquisa *Web of Science*

mais de 340 resultados de trabalhos relacionados ao composto (resultado de busca para o termo $BiFeO_3$). Diante do vasto número de trabalhos relacionados ao $BiFeO_3$, apresentaremos a seguir uma revisão da bibliografia disponível sobre o composto, apresentando alguns dos resultados reportados para servirem de comparação com os resultados obtidos no presente trabalho.

Revisão Bibliográfica do Composto $BiFeO_3$

Como mencionado anteriormente, o composto $BiFeO_3$ é fruto de estudo da comunidade científica a mais de 40 anos, e dentre os vários trabalhos encontrados na literatura destacamos aqui alguns deles, montando um breve histórico das descobertas realizadas sobre este sistema e relacionando resultados encontrados, para futura comparação e discussão acerca dos resultados desta dissertação.

V. G. Bhide e M. S. Multani [10], em estudos realizados utilizando espectroscopia Mössbauer, reportaram o caráter distorcido do octaedro formado pelos átomos de ferro da cela unitária tipo perovskita (ABO_3) do composto $BiFeO_3$, além de determinar a temperatura de transição de fase magnética, temperatura de Néel ($T_N = 372 \pm 3^\circ C$). Posteriormente, em 1969, C. Michel e colaboradores [11] estudaram o arranjo estrutural do $BiFeO_3$ através da difração de raios X em monocristais e difração de nêutrons em pós policristalinos, e propuseram como modelo estrutural uma cela unitária com simetria romboédrica e grupo espacial $R3c$. Em 1970, J. R. Teague e colaboradores [12] comprovaram o caráter ferroelétrico do composto $BiFeO_3$ através de medidas de histerese ferroelétrica em monocristais de $BiFeO_3$ que, devido a alta condutividade apresentada a temperatura ambiente, foram analisados a temperaturas criogênicas. W. Kaczmarek e Z. Pajak [13], em 1975, apresentaram resultados obtidos através da análise térmica diferencial (DTA) do composto $BiFeO_3$, nas quais observaram anomalias próximas a $370^\circ C$ e $820^\circ C$, as quais foram associadas, respectivamente, as transições de fase antiferromagnética - paramagnética (T_N) e ferroelétrica - paraelétrica (T_C). A. J. Jacobson e B. E. F. Fender [14], também em 1975, realizaram estudos de difração de nêutrons em pós cerâmicos de $BiFeO_3$ e descreveram além do arranjo estrutural do $BiFeO_3$, a rede magnética deste

material. Alguns anos depois, P. Fischer e colaboradores [15], em 1980, realizaram estudos de difração de nêutrons no qual investigaram a dependência dos parâmetros de ordem estruturais e magnéticos de pós cerâmicos de $BiFeO_3$ e citaram a possibilidade do $BiFeO_3$ apresentar um caráter modulado (ordem toroidal) de sua estrutura magnética básica. Poucos anos depois, em 1982, I. Sosnowska e colaboradores [16] confirmaram o caráter modulado da estrutura magnética do $BiFeO_3$ ao estudarem pós cerâmicos de $BiFeO_3$ através da técnica de difração de nêutrons de alta resolução, que resultou na proposição de uma estrutura magnética espiral com período rotação de 620 Å. Alguns anos, depois em 1986, T. Fujii e colaboradores obtiveram e caracterizaram elétrica e magneticamente os primeiros filmes finos de $BiFeO_3$, que foram obtidos por "sputtering" [17].

Muitos são os artigos encontrados na literatura reportando as dificuldade em se produzir amostras de $BiFeO_3$ com boa qualidade estrutural e microestrutural [9] para caracterização ferrítica. Assim, vários métodos de processamento do composto $BiFeO_3$ são reportados na literatura. Dentre eles encontram-se os métodos químicos como reações de sol-gel [18], síntese por microondas [19], moagem em altas energias [20, 21], reação convencional do estado sólido [22], sinterização rápida por fase líquida seguida de choque térmico [23], entre outras.

Neste trabalho estudaremos a influência de três métodos de sinterização distintos nas propriedades, estruturais, microestruturais, magnéticas e ferroelétricas, da solução sólida de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$. Assim apresentaremos alguns parâmetros relacionados as propriedades da solução sólida de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ para futura comparação. Inúmeras curvas de histerese ferroelétrica realizadas em amostras de $BiFeO_3$ [18, 22, 23, 24, 25, 26] preparadas por diferentes métodos são reportadas na literatura. Especialmente para filmes finos observou-se curvas de histerese elétrica com altos valores de polarização, valores de até $90 - 100 \mu C/cm^2$ são esperados segundo cálculos de primeiros princípios reportados por [27]. Para as amostras produzidas por reação convencional do estado sólido seguida de choque térmico, altos valores de polarização remanescente e campo coercitivo são reportados por Zhang e colaboradores para amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ com $x = 0, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,30$ e $0,40$. Zhang e colaboradores reportam curvas de histerese ferroelétricas saturadas com polarizações remanescentes, $2P_r$ de até $33,1 \mu C/cm^2$ para a amostra com $x = 0,15$.

Capítulo 1

Fundamentação Teórica

Ao longo do estudo desenvolvido neste trabalho muitas foram as técnicas experimentais utilizadas na caracterização dos compostos aqui estudados e muitos foram os conceitos básicos necessários para compreensão das propriedades físicas investigadas. Assim, ao longo deste capítulo, apresentaremos uma introdução sucinta de alguns conceitos básicos necessários para uma melhor compreensão deste trabalho de dissertação de mestrado. Desenvolveremos alguns tópicos relacionados a estruturas cristalinas, ordens magnéticas, ferroeletricidade e teoria de sinterização de corpos cerâmicos.

1.1 Estruturas Cristalinas

Um cristal pode ser definido como um sólido de átomos ou moléculas arranjados de forma periódica em um reticulado tridimensional, sendo o seu arranjo mais estável aquele em que a energia livre por unidade de volume é mínima, em outras palavras, aquele em que

- a neutralidade elétrica é preservada;
- o caráter direcional das ligações covalentes é satisfeito;
- as repulsões íon-íon são minimizadas;
- os átomos se agrupam da forma mais compacta possível.

Um reticulado (ou rede) tridimensional é um arranjo infinito de pontos, no qual todo ponto tem a mesma vizinhança e se chama ponto do reticulado. E a cada ponto do reticulado pode estar associado um ou mais átomos. Segundo Bravais, os pontos da rede podem assumir até 7 simetrias tridimensionais distintas, denominadas de simetrias de Bravais, estas são obtidas ao impor vínculos aos três parâmetros de rede (a , b e c) e aos três ângulos (α , β e γ) da cela unitária da rede cristalina, estes vínculos encontram-se listados na tabela 1.1.

Tabela 1.1: *Parâmetros de rede e ângulos das redes de Bravais, adaptado da referência [28].*

Sistema	Parâmetros de Rede	Ângulos
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Segundo Bravais, os pontos de um reticulado podem ser arranjados de 14 formas diferentes, as quais são denominadas redes de Bravais [29], e estas envolvem as 7 simetrias citadas anteriormente. As 14 redes de Bravais encontram-se exemplificadas na figura 1.1.

1.1.1 Direções e Planos Cristalográficos

Ao estudarmos a estrutura de materiais cristalinos frequentemente se faz necessária a especificação de determinadas direções e de determinados planos cristalinos. Para que essa identificação seja realizada corretamente faz-se uso de um sistema de indexação proposto por William Hallows Miller (1801-1880). Em 1839, Miller publicou sua proposta para um novo sistema de indexação de direções e planos cristalográficos, no qual utiliza os chamados índices de Miller (h , k , l) para referenciar direções e planos cristalográficos

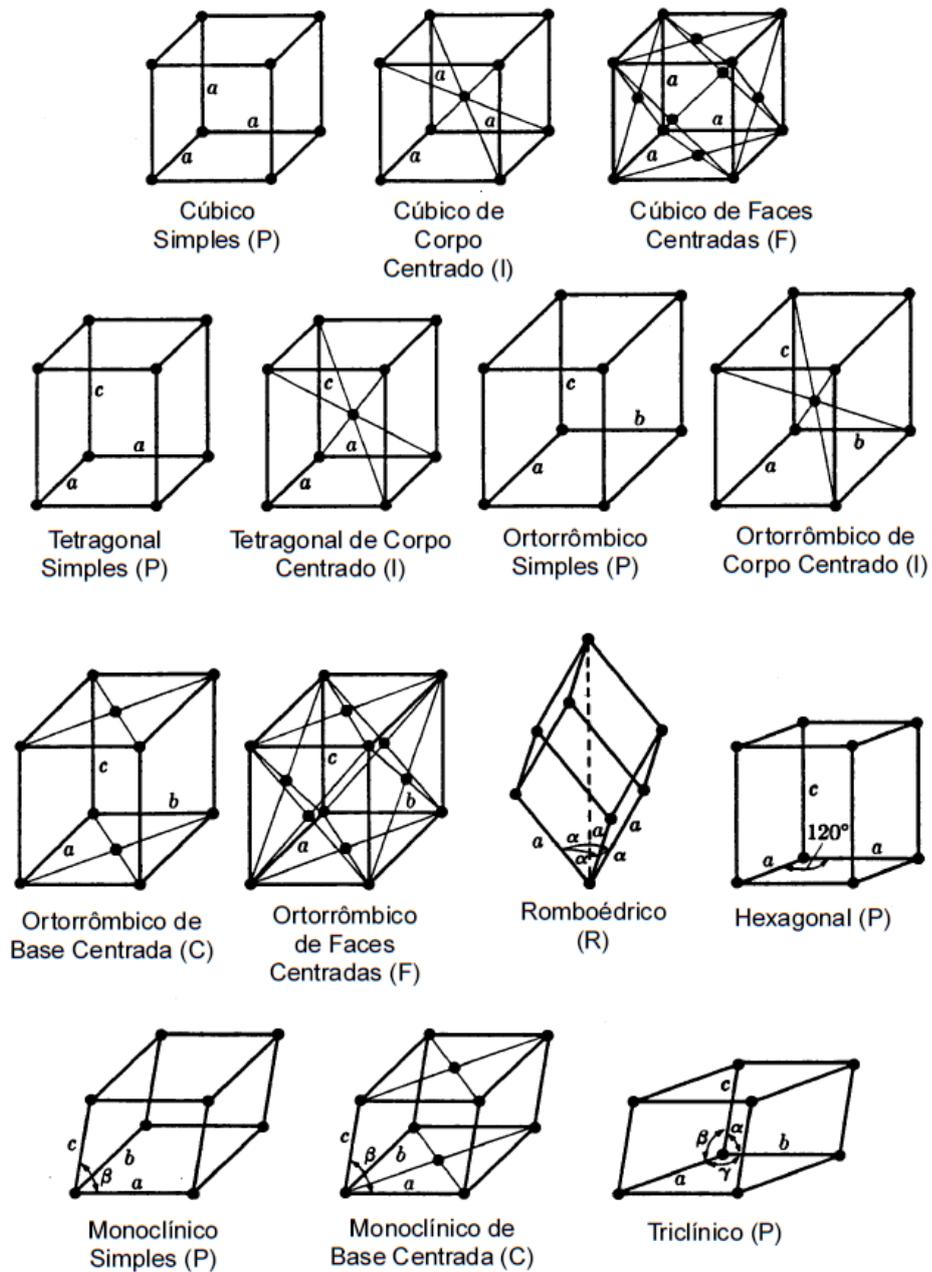


Figura 1.1: As 14 redes de Bravais em três dimensões, adaptado da referência [29].

[28, 29], exemplo figura 1.3.

Direções Cristalográficas

Uma direção cristalográfica é definida como uma linha entre dois pontos, ou um vetor [29]. Para uma correta determinação dos índices de Miller referentes à uma dada

direção cristalográfica, os seguintes passos devem ser seguidos:

- O vetor deve passar pela origem do sistema;
- Determina-se as projeções do vetor sobre os eixos. As quais são medidas em termos dos parâmetros de rede (a , b e c) da cela unitária;
- Tais medidas são reduzidas a mínimos inteiros;
- Os três índices (números inteiros) são apresentados entre colchetes, por exemplo $[u \ v \ w]$.

Na figura 1.2, observa-se um exemplo ilustrativo da indexação de uma direção cristalográfica, os valores obtidos passo a passo para a sua correta indexação são apresentados na tabela 1.2.

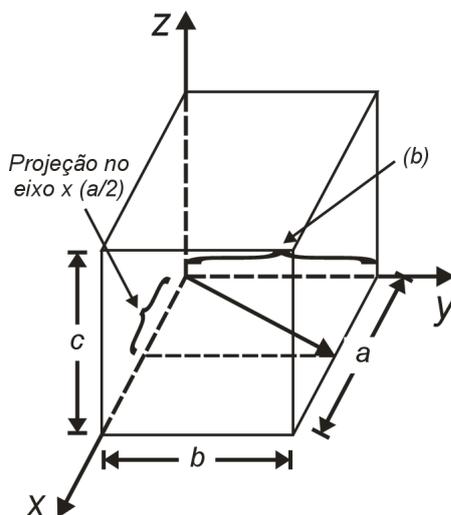


Figura 1.2: *Esquema ilustrativo da indexação de uma direção cristalográfica, adaptado da referência [29]*

Planos Cristalográficos

Para a correta determinação dos índices de Miller para um dado plano cristalográfico, os seguintes passos devem ser seguidos:

Tabela 1.2: *Exemplo de indexação de uma direção cristalográfica, adaptado da referência [29].*

	x	y	z
Projeção	$a/2$	b	$0c$
Projeção em termos de a , b e c	$1/2$	1	0
Redução a mínimos inteiros	1	2	0
Notação	$[120]$		

- Determina-se o ponto de intersecção do plano com os eixos em termos dos parâmetros de rede da cela unitária. Caso o plano passe pela origem, se faz necessária uma translação do mesmo ou a fixação de uma nova origem;
- Toma-se o valor inverso dos pontos de intersecção do plano com os eixos cristalográficos. Caso o plano seja paralelo a algum eixo, considera-se o ponto de intersecção no infinito;
- Os valores obtidos são multiplicados por fatores comuns afim de obter valores inteiros;
- Os três índices são apresentados entre parênteses, por exemplo (hkl) .

Na figura 1.3 observa-se um esquema ilustrativo da indexação de um plano cristalográfico. Os valores obtidos passo a passo para a correta indexação são observados na tabela 1.3.

1.2 Ordens Magnéticas

O objeto de estudo deste trabalho, o composto $BiFeO_3$, como foi mencionado anteriormente, trata-se de um composto multiferróico magnetoelétrico, apresentando ao longo de uma extensa faixa de temperatura ordenamento magnético. Assim, para proceder a caracterização magnética do $BiFeO_3$, desenvolveremos aqui uma breve fundamentação teórica acerca das ordens magnéticas.

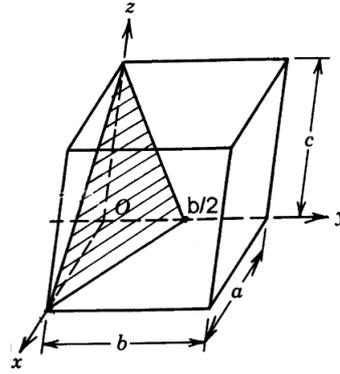


Figura 1.3: *Exemplo de um plano cristalográfico indexado pelos índice de Miller (121), adaptado da referência [29].*

Tabela 1.3: *Exemplo de indexação de um plano cristalográfica, adaptado da referência [29].*

	x	y	z
Pontos de Intercepção	a	$b/2$	c
Pontos de Intercepção em termos de a , b e c	1	$1/2$	1
Inversos	1	2	1
Inversos Reduzidos	1	2	1
Notação	(121)		

A natureza magnética de um material qualquer está relacionada a soma das contribuições do momento angular orbital dos elétrons que circulam o núcleo e ao momento angular intrínseco, *spin*, do elétron. Assim, o momento magnético total de um átomo é igual a soma das contribuições magnéticas de cada elétron, levando assim a duas possibilidades:

1. Os momentos magnéticos de cada elétron estão orientados de tal forma que todos se cancelam, e assim o átomo como um todo não possui momento magnético. Esta condição leva ao diamagnetismo;
2. Os momentos magnéticos dos elétrons se cancelam parcialmente, apresentando assim uma rede de momentos magnéticos. Materiais compostos por este tipo de átomos são classificados como paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos ou fer-

rimagnéticos.

Para classificar o caráter magnético de uma substância, podemos observar o comportamento de suas curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura ou, como foi realizado neste trabalho, através do comportamento da magnetização em função do campo magnético externo aplicado [30].

A seguir analisaremos, de forma sucinta, os comportamentos inerentes a algumas das classes magnéticas citadas anteriormente.

1.2.1 Diamagnetismo

Os materiais diamagnéticos são aqueles compostos por átomos que não apresentam momento magnético. Quando sujeitos a campos magnéticos externos, esses átomos apresentam momento de dipolo magnético induzido alinhado de forma antiparalela ao campo externo aplicado. Na ausência de campos magnéticos externos tais materiais não apresentam momento de dipolo magnético e, desta forma, não é observado uma dependência da magnetização do mesmo com a temperatura [30].

Na figura 1.4 observamos as características básicas de um material diamagnético. Na figura 1.4(a), observamos um esboço de uma rede de átomos diamagnéticos onde não se observa uma magnetização resultante por parte de cada átomo. Na figura 1.4(b), observamos o comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura, onde observa-se uma independência da mesma com a variação da temperatura. Por último, observamos o comportamento da magnetização, M , em função da variação do campo magnético externo aplicado sobre um material diamagnético.

1.2.2 Paramagnetismo

Os materiais paramagnéticos são substâncias compostas por átomos, sendo que cada um contém uma magnetização resultante, pois os momentos magnéticos de spin e angular dos elétrons não se cancelam. Os momentos magnéticos dos átomos em um material paramagnético não interagem entre si e não apresentam direção preferencial de

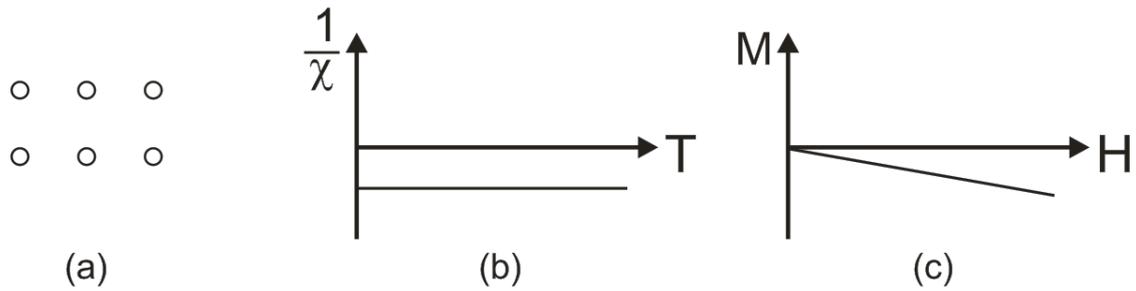


Figura 1.4: *Comportamento característico de um material diamagnético. (a) configuração dos dipolos magnéticos, (b) comportamento do inverso da susceptibilidade em função da temperatura, (c) magnetização em função do campo magnético externo aplicado, adaptado da referência [30].*

alinhamento, assim, como consequência, observa-se uma magnetização resultante nula. Quando sujeitos a aplicação de campos magnéticos externos, existe uma tendência dos momentos magnéticos a se alinharem com o campo, provocando o aumento da susceptibilidade magnética. Porém a agitação térmica atua de forma contrária a este alinhamento, forçando os momentos magnéticos a perderem sua direção preferencial de alinhamento. Desta forma, o aumento da temperatura provoca o desalinhamento dos momentos magnéticos, causando uma diminuição da susceptibilidade magnética [30].

Na figura 1.5 observamos os comportamentos característicos de um material paramagnético. A figura 1.5 (a), trata-se de uma ilustração do comportamento dos momentos magnéticos de uma rede cristalina de átomos paramagnéticos na ausência de campo aplicado; em (b), um esboço do comportamento do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura é apresentado, o qual aumenta como o aumento da temperatura devido ao maior grau de agitação e assim, uma maior desordem dos momentos magnéticos dos átomos do material paramagnético; em (c), observa-se uma curva característica da magnetização de um material paramagnético em função do campo aplicado, a qual, se nenhuma força contrária agir sobre a amostra, consegue-se um alinhamento quase completo dos momentos magnéticos dos átomos e, como consequência, um grande momento magnético.

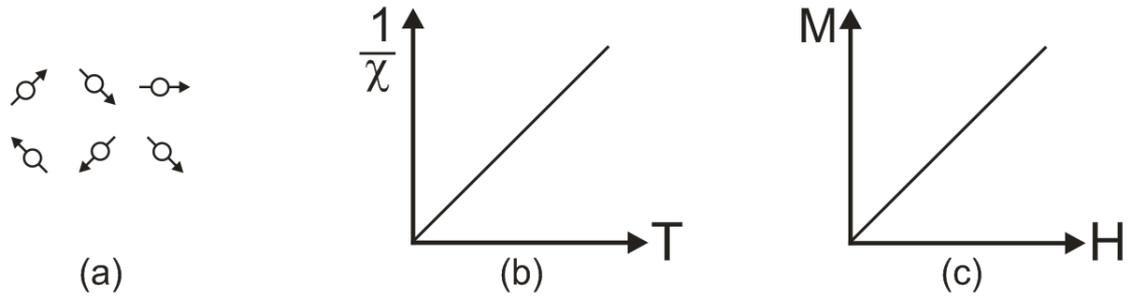


Figura 1.5: *Comportamento característico de um material paramagnético. Em (a) observamos a configuração dos momentos de dipolo, em (b) o comportamento do inverso da susceptibilidade em função da temperatura e em (c) a magnetização do material em função do campo magnético externo aplicado, adaptado da referência [30].*

1.2.3 Ferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos são aqueles em que os átomos que o compõe possuem momento magnético resultante diferente de zero, sendo que esses, por sua vez, interagem entre si, podendo manter uma magnetização resultante no material sem a necessidade de um campo externo aplicado. Estes materiais, estando com seus momentos de dipolo sem direção preferencial de alinhamento, possuem uma magnetização resultante nula. Porém, ao serem submetidos a um campo magnético externo, seus dipolos tendem a se orientar na direção do campo, aumentando assim o momento de dipolo resultante do material até atingir um limite de saturação. Após atingido o limite de saturação, se o campo externo for removido, a magnetização retorna ao ponto de magnetização remanescente M_r (diferente de zero) a campo nulo, como pode ser observado na figura 1.6 (b).

Apesar dos materiais ferromagnéticos apresentarem momentos magnéticos interagentes, capazes de manter uma magnetização remanescente, é possível encontrar um material ferromagnético no estado desmagnetizado. Isto ocorre pois um material ferromagnético pode ser dividido em domínios magnéticos, os quais tratam-se de regiões nas quais os momentos magnéticos de cada átomo encontram-se orientados na mesma direção, porém os domínios, na ausência de campo externo aplicado, não apresentam direção preferencial de alinhamento, essa aleatoriedade por parte dos domínios magnéticos ocorre para minimizar a energia interna do sistema, o que resulta em uma magnetização nula. O processo de magnetização de um material ferromagnético consiste em converter um

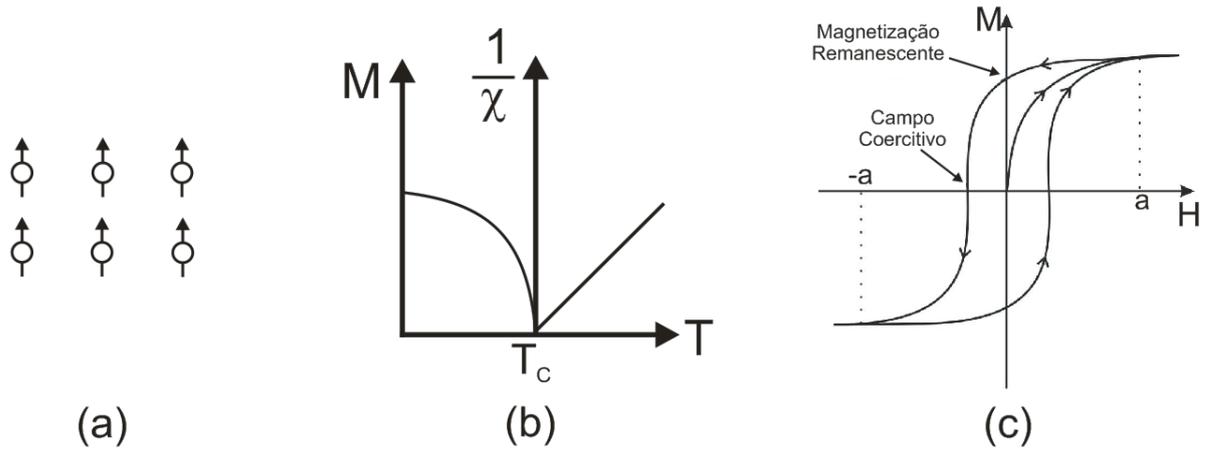


Figura 1.6: *Comportamento característico de um material ferromagnético. (a) Alinhamento dos momento de dipolo magnético, (b) comportamento do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura, (c) magnetização em função do campo externo aplicado, onde observa-se a presença da histerese magnética, adaptado da referência [30].*

sistema de muitos domínios em um composto de apenas um único domínio, magnetizado em uma única direção. Quando submetido a um campo magnético externo, os domínios magnéticos são orientados na direção do campo aplicado, até o limite da magnetização de saturação. Quando o campo externo é removido, grande parte dos domínios permanecem alinhados, resultando em uma magnetização remanescente [30].

Na figura 1.6 (a), também podemos observar o comportamento característico dos momentos de dipolo magnético dos átomos em um material ferromagnético após a aplicação de um campo magnético externo. Na figura 1.6 (b), observa-se o comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura. Observa-se que abaixo de T_C (temperatura de Curie) o material em seu estado ferromagnético, e acima de T_C , o mesmo transita para um estado paramagnético. Por fim, na figura 1.6 (c), o comportamento da magnetização em função do campo magnético externo aplicado em um material ferromagnético é apresentado. Além da magnetização remanescente citada anteriormente, os campos necessários para se atingir a magnetização de saturação do material ($-a$ e a), e o campo coercitivo, campo este necessário para levar o material do estado magnetizado ao estado de magnetização nula, também estão ilustrados na figura.

1.2.4 Antiferromagnetismo

Os átomos dos materiais antiferromagnéticos, assim como dos materiais ferromagnéticos, possuem momento magnético resultante diferente de zero, os quais encontram-se alinhados em uma única direção. Porém se analisarmos a rede magnética de um cristal antiferromagnético, veremos que esta pode ser dividida em duas sub-redes, redes A e B da figura 1.7, as quais encontram-se alinhadas de forma antiparalela, o que resulta em uma magnetização total nula no material [30].

Na figura 1.7, observamos o comportamento clássico de um material antiferromagnético. A figura 1.7 (a), como mencionado anteriormente, apresenta um esquema da rede magnética formada pelos momentos de dipolo magnético dos átomos do cristal. O inverso da susceptibilidade em um material antiferromagnético diminui com o aumento da temperatura até atingir a temperatura de Néel, quando este transita para o estado paramagnético. A partir deste ponto o inverso da susceptibilidade cresce linearmente com a temperatura, como esperado de um material paramagnético [30] (figura 1.7 (b)). Por fim, na figura 1.7 (c), observa-se o comportamento clássico da magnetização de um material antiferromagnético sujeito a um campo magnético externo aplicado. Quando submetido a campos magnéticos intensos, parte dos momentos magnéticos do material se alinham paralelamente ao campo externo aplicado, superando a interação antiferromagnética, e como resultado observa-se uma magnetização diferente de zero. Para atingir-se um alinhamento completo dos momentos magnéticos de uma amostra antiferromagnética campos magnéticos extremamente intensos são necessários. Desta forma, a saturação da magnetização raramente é alcançada em um material antiferromagnético.

1.2.5 Ferrimagnetismo

Os materiais ferrimagnéticos possuem um alinhamento de sua rede magnética semelhante aos materiais antiferromagnéticos, porém, suas sub-redes apresentam diferentes intensidades de momento de dipolo, como pode ser observado na figura 1.8 (a), onde os átomos preenchidos possuem uma magnetização resultante menos intensa do que os átomos não preenchidos.

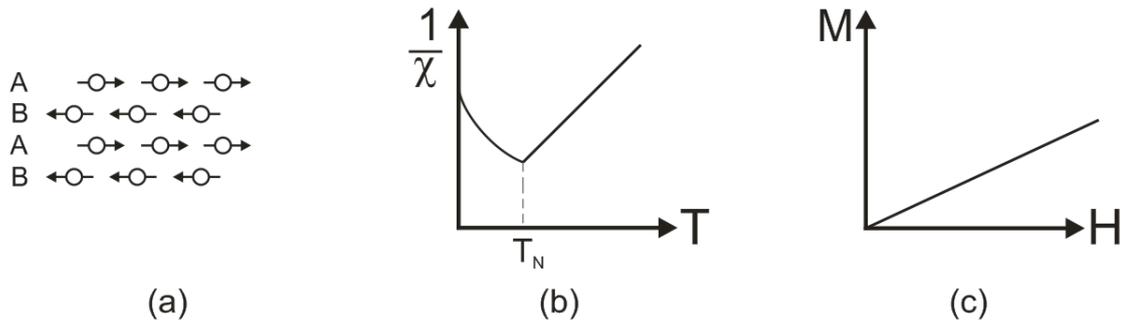


Figura 1.7: *Comportamento característico de um material antiferromagnético. Em (a) observamos o alinhamento dos momentos de dipolo magnético, em (b) o comportamento do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura e (c) a magnetização resultante da aplicação de um campo magnético externo, adaptado da referência [30].*

Os materiais ferrimagnéticos exibem uma magnetização espontânea a temperatura ambiente, assim como os ferromagnéticos, e assim como estes, consistem de domínios magnéticos auto-saturados, exibindo assim o fenômeno de magnetização de saturação e histerese magnética, figura 1.6 (b). Sua magnetização espontânea desaparece acima de uma temperatura crítica (temperatura de Curie, T_C), a partir da qual o mesmo torna-se paramagnético [30], como pode ser observado na figura 1.8 (b).

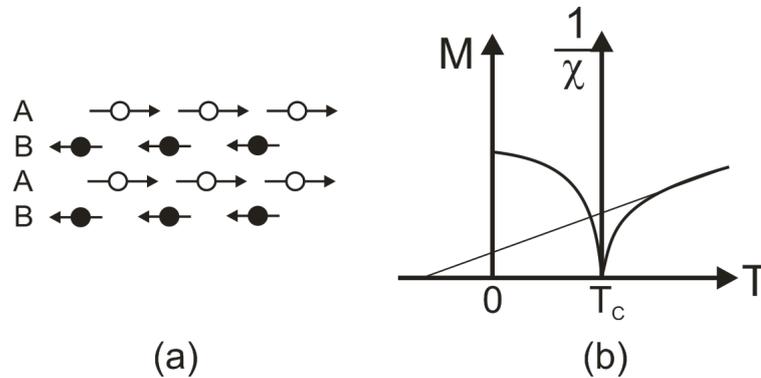


Figura 1.8: *Comportamento característico dos materiais ferrimagnéticos. Em (a) observamos o alinhamento dos momentos de dipolo magnéticos e em (b) o comportamento do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura, adaptado da referência [30].*

1.3 Ferroeletricidade

Materiais ferroelétricos são aqueles que apresentam uma polarização espontânea, a qual pode ser revertida através da aplicação de um campo elétrico externo [31]. A ferroeletricidade se faz presente em um material quando as cargas elétricas da cela unitária não desfrutam do mesmo centro de simetria.

Os materiais ferroelétricos podem ser subdivididos em quatro grupos, de acordo com sua estrutura. Esses podem apresentar estrutura cristalográfica do tipo perovskita, pirocloro, tungstênio bronze e de camadas de bismuto, com diferentes simetrias. Na figura 1.9, apresentamos um exemplo de um material ferroelétrico com estrutura do tipo perovskita, o $PbTiO_3$. O $PbTiO_3$ apresenta, a temperatura ambiente, uma simetria tetragonal, na qual apresenta um deslocamento relativo do átomo de titânio (Ti^{4+}) em relação a posição central do octaedro de oxigênios (O^{2-}), apresentando assim, uma polarização espontânea. Acima da temperatura de Curie, o $PbTiO_3$ assume uma simetria cúbica totalmente simétrica, na qual as cargas elétricas dividem o mesmo centro de simetria, o que resulta em um comportamento paraelétrico.

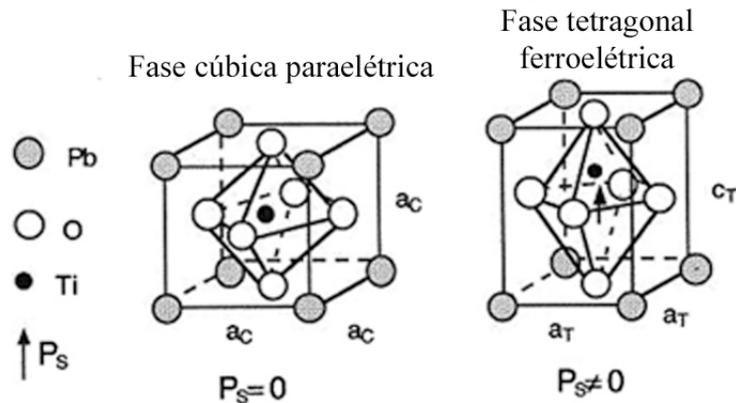


Figura 1.9: *Estrutura perovskita, ABO_3 , do composto $PbTiO_3$* . Adaptada da referência [31].

Semelhante aos momentos magnéticos em um material ferromagnético, um material ferroelétrico é dividido em domínios magnéticos, esses apresentam uma estrutura interna de dipolos elétricos com direção preferencial de alinhamento. Porém, entre si, os domínios ferroelétricos não apresentam uma direção preferencial de alinhamento, cada domínio ferroelétrico apresenta uma polarização que é direcionada aleatoriamente em relação aos

demais domínios, resultando em uma polarização nula do material. A aleatoriedade dos domínios ferroelétricos ocorre para minimizar a energia interna total do sistema. Mesmo com esta aleatoriedade dos domínios ferroelétricos, é possível orientá-los com a aplicação de um campo elétrico externo (inferior ao campo de ruptura dielétrica).

De forma análoga aos momentos de dipolo magnéticos, a aplicação de um campo elétrico externo, em um material ferroelétrico, tende a orientar os domínios ferroelétricos na direção do campo aplicado, até que, a polarização do material, inicialmente nula, atinja seu valor de saturação (P_s), figura 1.10. Quando removido o campo externo, a polarização do material diminui até atingir seu valor de polarização remanescente (P_r) a campo nulo, figura 1.10. Para que a polarização do material possa ser invertida, faz-se necessária a aplicação de um campo externo contrário a direção de polarização do material. Esta reversão ocorre a partir de um valor de campo conhecido como campo coercitivo (E_c), indicado na figura 1.10.

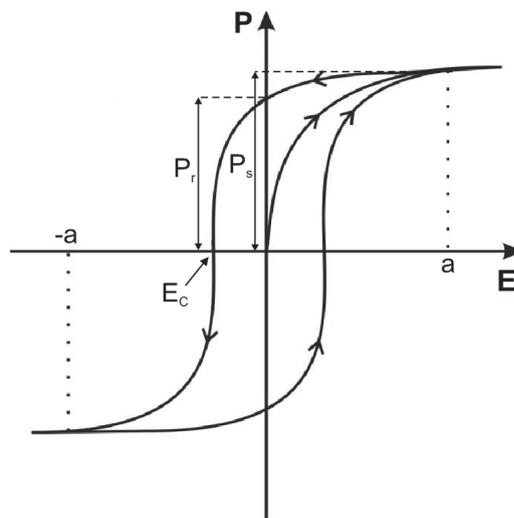


Figura 1.10: *Curva de histerese ferroelétrica. Com o aumento do campo elétrico externo aplicado a polarização resultante do material aumenta até atingir seu limite de saturação (polarização de saturação, P_s) quando sujeito a um campo externo de intensidade a . Quando o campo externo é removido a polarização se reduz até um ponto de polarização remanescente (P_r). A despolarização é atingida quando um campo externo, suficientemente intenso, contrário a direção de polarização é aplicado (campo coercitivo, E_c). Adaptada da referência [31].*

1.4 Acoplamento Magnetoelétrico

O efeito magnetoelétrico em sua definição mais geral, denomina o acoplamento entre o campo elétrico e o campo magnético em um meio material [5]. O efeito magnetoelétrico em monocristais é tradicionalmente descrita pela teoria de Landau escrevendo a energia livre F dos sistema em termos de uma campo magnético aplicado H e um campo elétrico E [6]

$$\begin{aligned}
 F(\vec{E}, \vec{H}) &= -F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i \\
 &\quad - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j \\
 &\quad - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

diferenciando a expressão 1.1, esta nos conduz a polarização

$$P_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} \tag{1.2}$$

$$\begin{aligned}
 &= P_i^S + \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j \\
 &\quad + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j - \dots
 \end{aligned} \tag{1.3}$$

e a magnetização

$$M_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} \tag{1.4}$$

$$\begin{aligned}
 &= M_i^S + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_i \\
 &\quad + \beta_{ijk} E_i H_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k - \dots
 \end{aligned} \tag{1.5}$$

Sendo \vec{P}^S e \vec{M}^S a polarização e a magnetização espontâneas, ϵ e μ são as susceptibilidades elétrica e magnética. O tenso α corresponde a indução da polarização por uma campo magnético ou uma magnetização por uma campo elétrico, esse é o coeficiente do acoplamento magnetoelétrico linear. Os tensores β e γ representam o coeficiente de

acoplamento magnetoelétrico quadrático [5]. O efeito magnetoelétrico pode ser estabelecido na forma de $P_i(H_j)$ ou $M_i(E_j)$, para isto basta diferenciarmos a expressão 1.1 em relação a E_i e então tomar $E_i = 0$. Para obter

$$P_i = \alpha_{ij}H_j + \frac{1}{2}\beta_{ijk}H_jH_k + \dots \quad (1.6)$$

Ou então diferenciar a equação 1.1 em relação a H_i e então tomar $H_i = 0$, obtendo:

$$\mu_0 M_i = \alpha_{ij}E_j + \frac{1}{2}\gamma_{ijk}E_jE_k + \dots \quad (1.7)$$

Estas são as equações básica que regem o comportamento magnetoelétrico linear e quadrático. Nelas encontramos todos os coeficientes magnetoelétricos e a menos de uma constante, a polarização depende somente do campo magnético e, do mesmo modo, a magnetização depende somente do campo elétrico.

Capítulo 2

Técnicas Experimentais

Ao longo do desenvolvimento deste trabalho, muitas foram as técnicas experimentais empregadas na produção, análise e caracterização dos materiais aqui estudados. Assim, ao longo deste capítulo, faremos uma breve descrição e fundamentação teórica das técnicas experimentais empregadas na produção, análise e caracterização dos materiais estudados.

2.1 Moagem em Altas Energias

A moagem em altas energias trata-se de uma técnica de processamento que permite a produção de materiais homogêneos a partir da mistura de pós precursores. O desenvolvimento desta técnica teve início por volta de 1966 no laboratório da "International Nickel Company". Técnica essa resultante de uma longa investigação para produção de super-ligas baseadas em níquel [34].

A técnica de moagem em altas energias consiste basicamente no processamento de materiais no estado sólido sob a forma de pós, os quais são reunidos dentro de um vaso de moagem de alta dureza com esferas também de alta dureza. Uma vez os pós dentro do vaso de moagem juntamente com as esferas, este é posto em movimento altamente energético por meio da vibração ou rotação do vaso de moagem.

Durante o processo de moagem, as partículas dos pós são repetidamente laminadas, soldadas a frio, quebradas, laminadas e resoldadas. Toda vez que duas esferas colidem,

uma certa quantidade de pó é pressionada pelo choque, figura 2.1. A força do impacto deforma as partículas do pó plasticamente, fraturando-as. As novas superfícies resultantes da colisão permitem às partículas soldarem-se, e assim aumentar o seu tamanho. Uma vez que nos primeiros estágios do processo de moagem as partículas ainda estão frágeis, estas têm a tendência de se reunirem e formarem aglomerados. Uma ampla distribuição de tamanho de partículas é desenvolvida e neste estágio o composto adquire uma morfologia de várias camadas constituídas de várias combinações dos constituintes iniciais. Com a contínua deformação das partículas, essas tornam-se mais rígidas e sofrem fraturas devido ao mecanismo de fadiga ou pela fragmentação de lâminas frágeis. Os fragmentos resultantes desse processo tendem a diminuir de tamanho na ausência de fortes forças de aglomeração. Neste estágio, a tendência a fraturas predomina sobre a soldagem a frio. Devido ao constante impacto das esferas, a estrutura das partículas é continuamente refinada, porém, o tamanho das partículas atinge um tamanho limite.

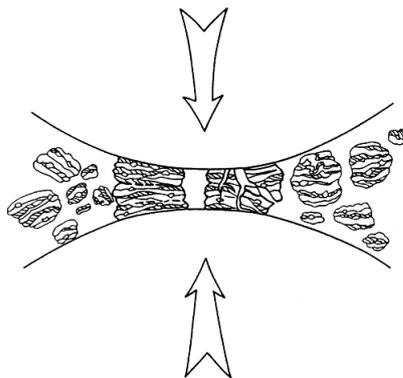


Figura 2.1: *Colisão esfera-pó-esfera durante o processo de moagem, adaptado da referência [34].*

Após moído por um certo período de tempo, um estágio estacionário é atingido quando um balanço é atingido entre a taxa de soldagem, a qual tende a aumentar o tamanho das partículas, e a taxa de fratura, a qual tende a diminuir o tamanho das partículas. As pequenas partículas são capazes de resistir a deformação sem sofrer fratura, e assim tendem a se unir em grandes aglomerados, assim, ambos, pequenas partículas e aglomerados, tendem a conduzir o pó a um tamanho intermediário de partícula. Neste estágio, o pó encontra-se homogêneo (cada partícula possui todos os componentes iniciais na proporção em que foram misturados) e as partículas já atingiram seu limite de dureza

devido ao acúmulo de energia [34].

Várias são as variáveis que regem a evolução do processo de moagem em altas energias, assim, a seguir, trataremos brevemente de algumas dessas variáveis.

2.1.1 Velocidade de Moagem

Quanto mais rápido girar o vaso de moagem maior será a energia transferida aos pós precursores. Porém existem certas limitações à velocidade máxima que pode ser empregada na moagem. Uma destas limitações está no fato de que com o aumento da velocidade de moagem há também um aumento da temperatura. Em alguns casos esse aumento de temperatura pode ser útil, pois é possível promover um aumento na difusividade e conseqüentemente uma maior homogeneidade. Porém, este mesmo aumento de temperatura pode ser desvantajoso pois o aumento da temperatura acelera os processos de transformações, que podem resultar na decomposição de soluções supersaturadas ou outras fases meta-estáveis. Outro possível problema causado pelo aumento da temperatura são possíveis contaminações dos pós por parte das esferas e/ou pelo vaso de moagem.

2.1.2 Tempo de Moagem

O tempo de moagem trata-se de um dos parâmetros mais importantes dentro do processo de moagem, ele irá definir em que estágio do processo de fratura e soldagem a frio do pó que o processo irá se encerrar. O tempo de moagem está diretamente relacionado aos pós envolvidos no processo de moagem, assim como da velocidade de moagem, razão entre a massa dos pós e massa das esferas e temperatura de moagem. Desta forma, se faz necessário a otimização do tempo de moagem para cada sistema e demais parâmetros de moagem utilizados. Essa otimização se faz necessária para que o processo moagem se encerre no momento em que as partículas atingirem seu tamanho de saturação, a partir do qual não se observa mais a redução do seu tamanho. Tempos muito longos aumentam as chances de contaminação da amostra devido a abrasão do meio de moagem.

2.1.3 Razão entre a Massa de Amostra e a Massa de Esferas (Massa Amostra : Massa Esferas)

A razão entre a massa de amostra e a massa de esferas está diretamente relacionada ao tempo de moagem. Se uma razão muito baixa for adotada, as colisões dentro do vaso de moagem ocorrerão com menor frequência. Desta forma uma menor quantidade de energia será transferida à amostra, tornando necessário o aumento do tempo de moagem para compensar a redução da energia. Por outro lado, se uma razão muito alta for adotada, uma quantidade muito alta de energia será transferida ao sistema que pode acarretar a formação de fases indesejáveis e a contaminação dos pós devido a abrasão do meio de moagem.

2.2 Sinterização

A sinterização pode ser definida como a união físico-química de um sistema de partículas empacotadas pela formação de ligações entre estas partículas, acompanhada por um fluxo de massa entre estas. O processo de sinterização é geralmente acompanhado por um aumento na resistência mecânica, ductilidade e pelo aumento da densidade [32, 33].

A sinterização ocorre quando partículas encontram-se em estreito contato e a temperatura é suficientemente alta para produzir a união por coalescência. Em alguns casos, quando se trabalha com sistemas multicomponente e a temperatura supera a temperatura de fusão de algum dos componentes, tem-se a formação de uma fase líquida. A sinterização de um material provoca usualmente muitas mudanças nas suas propriedades. Nas cerâmicas, o processo de sinterização aumenta a resistência mecânica, a condutividade térmica, densidade e possibilita, por vezes, a produção de peças transparentes ou translúcidas.

As mudanças nas propriedades microestruturais de um material com a sinterização podem ser visualizadas na figura 2.2. Esta figura resume as três etapas da sinterização: inicial, intermediária e final. Na temperatura adequada para que o fenômeno ocorra, um sistema de partículas em contato começa a formar "pescoços" entre si. É a fase inicial da sinterização (figura 2.2 b). Na fase intermediária, a área de contato entre as partículas aumenta e os poros começam a ser suavizados. Não existem poros fechados nesta etapa,

figura 2.2. Na fase final da sinterização os poros são fechados (não se comunicam entre si) e estão localizados nos contornos de grão, figura 2.2. A densificação completa ocorre quando todos os poros são fechados.

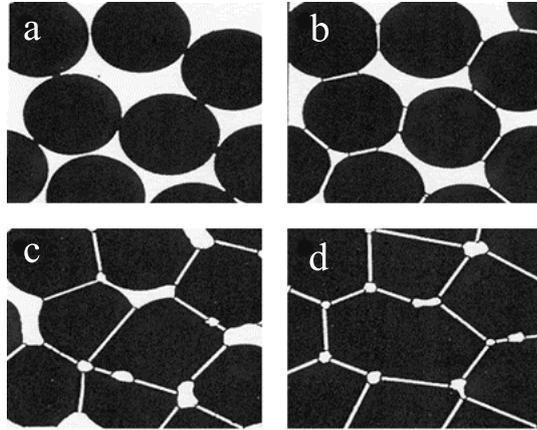


Figura 2.2: (a-d) Etapas do processo de sinterização [32].

O processo de sinterização trata-se de um processo não-linear e tem sua fase final caracterizada pelo crescimento de grãos e surgimento de poros fechados e isolados nos contornos de grão. Assim, a estrutura do corpo cerâmico é vista como grãos contendo poros isolados nos seus contornos e não mais como partículas isoladas. Os poros isolados no corpo cerâmico agem como uma segunda fase impedindo o crescimento muito rápido dos grãos. Com o crescimento dos grãos os poros fechados são pressionados e há uma tendência do gás aprisionado nos poros se difundir pelo contorno dos grãos. Com essa difusão os poros diminuem de tamanho e a densidade real do material se aproxima da densidade teórica do mesmo. Em alguns materiais cerâmicos ocorre um crescimento exagerado de grão, sendo que, muitas vezes, o grão cresce extremamente rápido, englobando os poros e assim aprisionando-os dentro do grão. Poros deste tipo, no interior de grãos, não serão fechados pois os processos difusionais são extremamente lentos e, conseqüentemente, a peça não ficará densa.

Como mencionado anteriormente, quando se trabalha com sistemas multicomponentes, pode ocorrer o aparecimento de fases líquidas durante a sinterização. Estas fases líquidas são capazes de acelerar e promover a densificação dos corpos cerâmicos. A presença dessa segunda fase pode acelerar o transporte de massa, pois pode transportar muito mais material em um tempo menor, se comparado a processos de difusão em escala

atômica.

A presença de uma fase líquida durante a sinterização, capaz de dissolver algumas partículas sólidas, produz um caminho de transporte de matéria utilizando os poros abertos e os contornos de grão. Se a densidade da fase líquida for adequada, e esta for capaz de molhar a fase sólida, ela penetrará no contorno entre as partículas e produzirá o rearranjo das mesmas, contribuindo para a densificação.

A figura 2.3, ilustra a evolução da contração linear ao longo do processo de sinterização via fase líquida. Quando há o surgimento da fase líquida observa-se uma rápida contração, e o valor desta depende do volume do líquido que se forma. A segunda fase se inicia quando a fase líquida consegue lixiviar a fase sólida e transportá-la através dos contornos de grãos. Este processo proporciona o rearranjo das partículas e uma possível formação de fases no contorno dos grãos. O último estágio é o mais lento, onde se observa o crescimento de grãos e fechamento dos poros isolados [32].

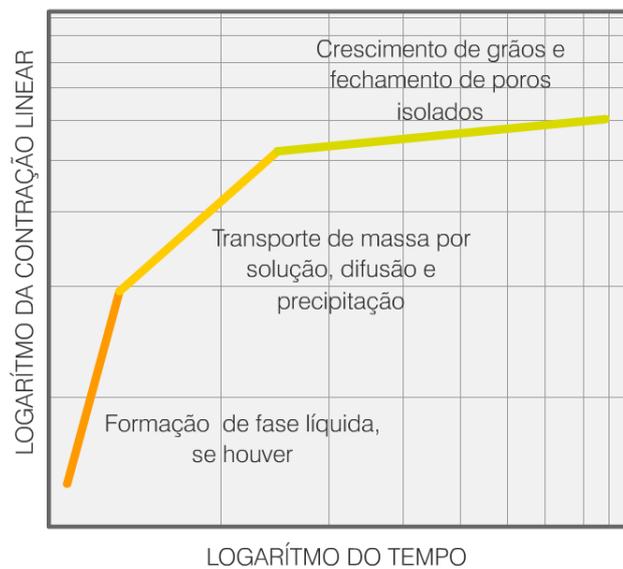


Figura 2.3: Gráfico ilustrativo da contração linear durante a sinterização com a presença de fase líquida, adaptado da referência [32].

2.3 Métodos de Sinterização

Para o processo de produção dos corpos cerâmicos foram utilizadas três métodos distintos de sinterização, sinterização convencional, sinterização assistida por pressão e sinterização rápida seguida de choque térmico. A seguir apresentaremos uma breve descrição de cada um dos métodos de sinterização utilizados.

2.3.1 Sinterização Convencional

No processo de sinterização convencional a amostra conformada, por exemplo em forma de pastilhas, tal como as utilizadas neste trabalho, é submetida a uma variação controlada de temperatura com taxas de alguns graus celsius por minuto. Tais sinterizações consistem basicamente de uma rampa de aquecimento a taxa fixa, por exemplo $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, seguida de um patamar na temperatura de sinterização desejada e, finalmente, uma rampa de resfriamento, essa última com taxa controla ou obedecendo a inércia térmica do forno utilizado. Tal como neste trabalho, geralmente utiliza-se fornos resistivos para este tipo de sinterização, com controle ou não de atmosfera.

2.3.2 Sinterização Assistida por Pressão

O processo de sinterização assistida por pressão trata-se de um método de processamento de amostras semelhante ao processo de sinterização convencional descrito anteriormente. Porém, neste caso, durante o processo de sinterização, uma carga é aplicada sobre a amostra com o objetivo de maximizar o processo de densificação da mesma.

Na figura 2.4, podemos observar um exemplo de prensa a quente utilizada em processos de sinterização assistida por pressão. Na parte (a) da figura 2.4, podemos observar o controle geral da prensa, dentre os quais encontra-se o controlador de temperatura do forno resistivo, na parte (b) da mesma figura podemos observar o controle da carga empregada sobre a amostra. Na parte (c) da figura 2.4, podemos observar o controle da atmosfera dentro do forno resistivo, compartimento (d), dentro do qual é disposta a amostra a ser sinterizada.



Figura 2.4: Prensa Thermal Inc utilizada em processos de sinterização assistidos por pressão. Podemos observar em (a) o controlador de temperatura do forno resistivo (d) onde é disposta a amostra. Em (b) observamos o controlador da carga aplicada sobre a amostra durante o processo de sinterização. E em (c) o dispositivo utilizado para controle da atmosfera dentro do forno.

2.3.3 Sinterização Rápida Seguida de Choque Térmico

O processo de sinterização rápida seguida de choque térmico consiste em submeter a amostra a um programa de sinterização com altas taxas de aquecimento, por exemplo as taxas utilizadas neste trabalho foram cerca de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$, e em seguida submetê-la à um rápido resfriamento, passando da temperatura de sinterização a temperatura ambiente em poucos segundos.

Como exemplo de arranjo experimental empregado em processos de sinterização rápida seguida de choque térmico, podemos citar o empregado neste trabalho. Este utilizou-

se de um forno resistivo usualmente utilizado em processos de sinterização convencional, figura 2.5 (1), porém adaptado para a realização da sinterização rápida. Na entrada do forno observa-se a adaptação de uma segunda porta, figura 2.5 (3), com uma entrada central para a inserção da amostra para realização do processo de sinterização, sendo disposta sobre uma gaveta de concreto refratário, figura 2.5 (4). A temperatura e taxa de aquecimento da amostra pode ser acompanhada pela leitura do termopar.

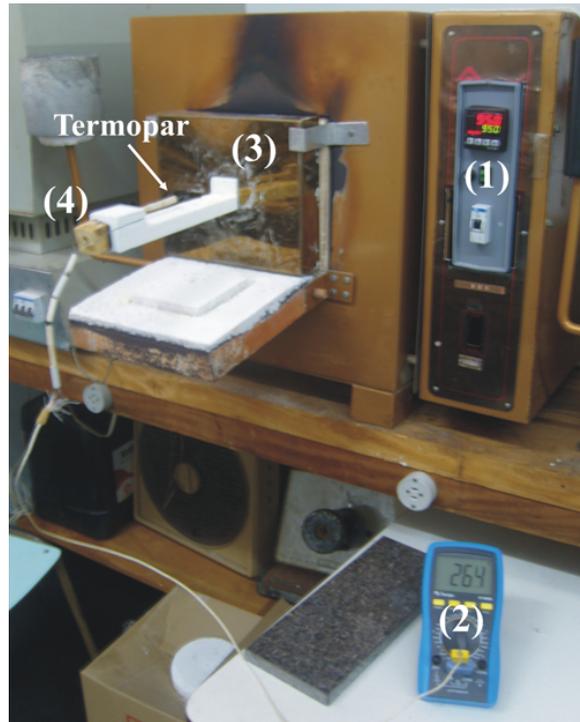


Figura 2.5: Arranjo experimental utilizado para sinterização rápida seguida de choque térmico. Onde (1) trata-se de um forno resistivo convencional controlado eletronicamente, (2) multímetro para acompanhamento da temperatura da amostra, (3) porta adaptada na entrada do forno especialmente para realização da sinterização rápida e (4) a gaveta sobre a qual é disposta a amostra durante a sinterização.

Neste processo de sinterização a amostra é inserida no forno rapidamente atingindo o patamar de sinterização em poucos segundos. Após transcorrido o tempo de sinterização da amostra, essa é retirada rapidamente do interior do forno e transferida da gaveta para uma superfície a temperatura ambiente, sofrendo assim um choque térmico ao sair de uma temperatura de algumas centenas de graus celsius para a temperatura ambiente.

2.4 Difratometria de Raios X

A difratometria de raios X constitui-se como uma importante técnica utilizada na análise estrutural de materiais cristalinos, permitindo sua identificação e caracterização. Esta técnica nos permite analisar a formação de fases em materiais, assim como a determinação de parâmetros estruturais inerentes a cada material ou fase. Com o emprego desta técnica é possível adquirir informações a cerca do tamanho, parâmetros, orientação e até mesmo imperfeições dos cristais que compõem o material estudado.

Se um feixe de raios X incidir sobre uma rede cristalina periodicamente espaçada, com comprimento de onda (λ) da ordem dos espaçamentos interplanares, para certos ângulos de incidência será observado uma interferência construtiva e, para outros ângulos, destrutiva.

Na figura 2.6 podemos observar a incidência de um feixe de raios X monocromático de comprimento de onda λ sobre uma rede cristalina hipotética, formando um ângulo de incidência θ com o conjunto de planos cristalinos, os quais apresentam uma distância interplanar d .

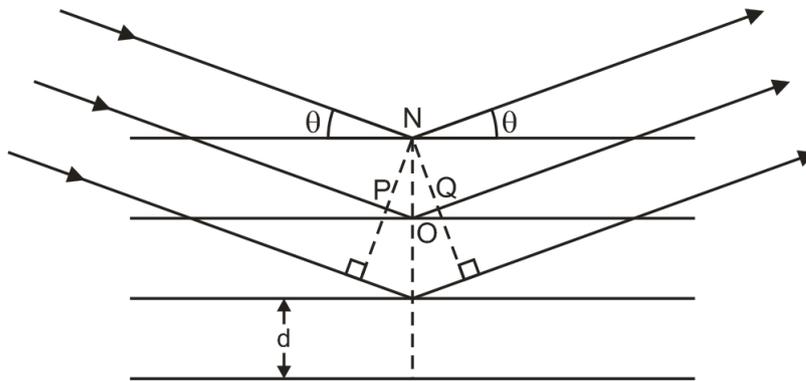


Figura 2.6: *Esquema ilustrativo da difração de Raios X em um cristal, adaptado da referência [29].*

A condição necessária para que os feixes de raios X sejam refletidos e uma interferência construtiva seja observada é que a diferença de caminho óptico percorrido entre os feixes, seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda do feixe dos raios X incidentes. Ou seja, para que haja uma interferência construtiva entre os feixes que incidem no ponto N e O da figura 2.6, é necessário que a diferença de caminho óptico percorrido \overline{POQ} seja

um múltiplo inteiro de λ . De forma resumida, a seguinte expressão deve ser satisfeita

$$PO + OQ = n\lambda = 2d\sin\theta \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.1)$$

Esta equação é conhecida como lei de Bragg e os ângulos para os quais a difração ocorre, são conhecidos como ângulos de Bragg.

Os estudos de difração de raios X aplicados em monocristais e policristais diferem basicamente quanto à fixação do ângulo de incidência e quanto a radiação incidente. Para a análise de monocristais (método de Laue), a radiação que incide na amostra é branca, isto é, ela é composta por todos os comprimentos de onda que compõe o espectro eletromagnético na região dos raios X e o ângulo de incidência é fixo. Por outro lado, no estudo de materiais policristalinos se faz uso de radiação monocromática a qual tem seu ângulo de incidência variado durante a análise.

Na figura 2.7, apresentamos de forma esquemática o funcionamento de um difratômetro de raios X. O feixe de raios X é gerado pela fonte S , passa pelo colimador A e incide sobre a amostra C , fixada sobre o suporte H . Esta rotaciona em torno do eixo O , perpendicular ao plano da folha. O feixe difratado passa pelos colimadores B e F e finalmente incide sobre o detector de raios X, G , o qual se encontra sobre o suporte E . Os suportes E e H encontram-se acoplados mecanicamente de modo que o movimento de $2x$ graus do detector é acompanhado por uma rotação de x graus da amostra. Este acoplamento garante que o ângulo de incidência e o ângulo de reflexão serão iguais à metade do ângulo de difração 2θ . O detector pode varrer toda a faixa de ângulos com velocidade constante ou permanecer fixo em uma certa posição desejada. A intensidade do feixe difratado é medida por um detector, o qual pode ser um contador proporcional, um Geiger, um detector do tipo cintilação ou um semicondutor. Na figura 2.7, apresenta-se também um padrão de difração característico de uma material cristalino.

O uso de técnicas computacionais para a identificação de difratogramas obtidos utilizando a técnica de difratometria de raios X é bastante comum e de grande praticidade. Os difratogramas, gráficos que expressam a intensidade do feixe difratado em função do ângulo de incidência do feixe de raios X, identificam a amostra por meio da comparação destes com fichas catalogadas, como o arquivo *JCPDS* (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) [35].

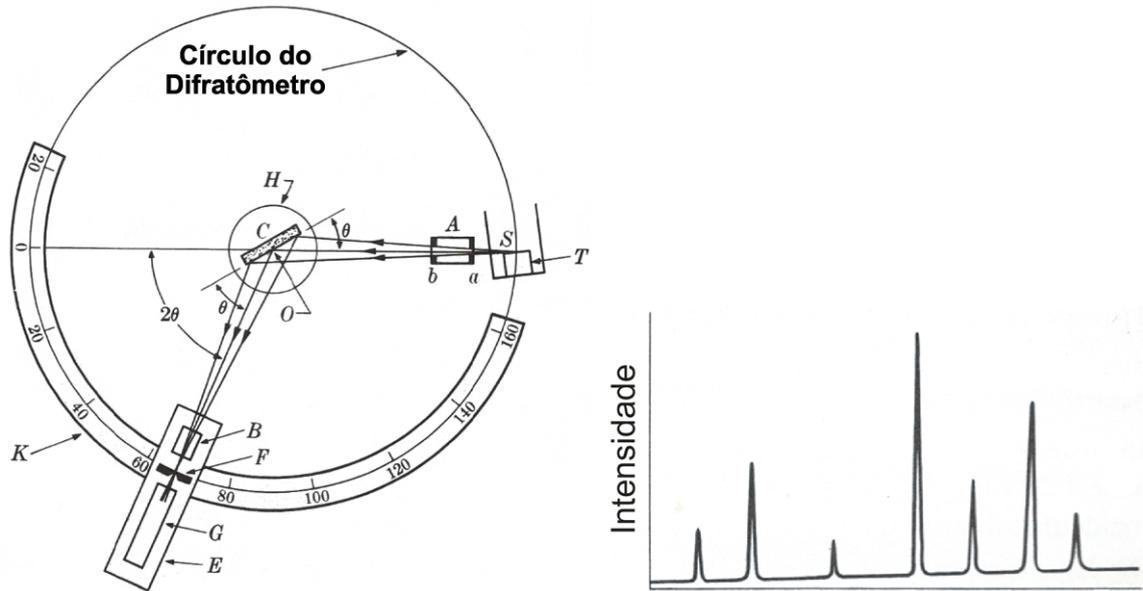


Figura 2.7: Esquema ilustrativo de um difratômetro de raios-X, adaptado da referência [28].

2.5 Densidade Aparente Total, Teórica e Relativa

Para se determinar o quão denso um material cerâmico está, são utilizados três valores de densidade: a densidade teórica, a densidade aparente total e a densidade relativa [33]. A densidade teórica, ρ_T , é definida como a densidade da cela unitária do cristal, ou seja, a razão entre a massa dos átomos que a constituem e o seu volume. Uma das formas de se obter a densidade teórica de um material cristalino é através da difratometria de raios X. A densidade aparente total, ρ_{AT} , é a razão entre toda a massa da amostra pelo volume total, o que inclui todos os poros e o espaço ocupado por eles [33]. Esta pode ser determinada por empuxo através do método de Arquimedes. O princípio de Arquimedes relaciona o peso do material analisado imerso em um determinado líquido de densidade conhecida (geralmente água destilada, como no caso deste trabalho), e o peso deste mesmo material em atmosfera livre. A expressão matemática para ρ_{AT} , pode ser expressa como

$$\rho_{AT} = \rho_{H_2O} \frac{m_{seca}}{m_{seca} - m_{submersa}} \quad (2.2)$$

sendo

m_{seca} = peso da amostra medida no ar.

m_{H_2O} = peso da amostra medida submersa na água.

ρ_{H_2O} = densidade da água.

Finalmente, a densidade relativa, que nos informa o quão próxima da densidade máxima possível encontra-se a amostra analisada, e é obtida através do cálculo da razão entre a densidade aparente total pela densidade teórica, ou seja [33]:

$$\rho_R = \frac{\rho_A}{\rho_T} \quad (2.3)$$

2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma importante técnica na análise microestrutural de materiais de diversas naturezas, sendo amplamente empregada em diversas áreas do conhecimento, indústria e até mesmo forense. Quando empregada no estudo de materiais cerâmicos, como no caso deste trabalho, esta permite o estudo de diversas propriedades e características. Dentre as propriedade e características, podemos citar a distribuição de tamanhos de grão, morfologia, defeitos, porosidade, composição e formação de fases secundárias.

Na técnica de MEV, elétrons provenientes de uma fonte de elétrons, geralmente um filamento de tungstênio, são acelerados por tensões de 1 a 30 *kV* através de lentes eletromagnéticas em uma coluna mantida em alto vácuo. As lentes eletromagnéticas e fendas presentes na coluna do microscópio eletrônico de varredura são responsáveis por concentrar os elétrons em um feixe extremamente colimado (cerca de 50 Å de diâmetro) e direcioná-lo sobre a amostra e promover a varredura. Ao atingir a superfície da amostra, o feixe interage com os átomos presentes na superfície e produz diferentes sinais, tais como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raio X característico, luz visível, esquematicamente ilustrado na figura 2.8.

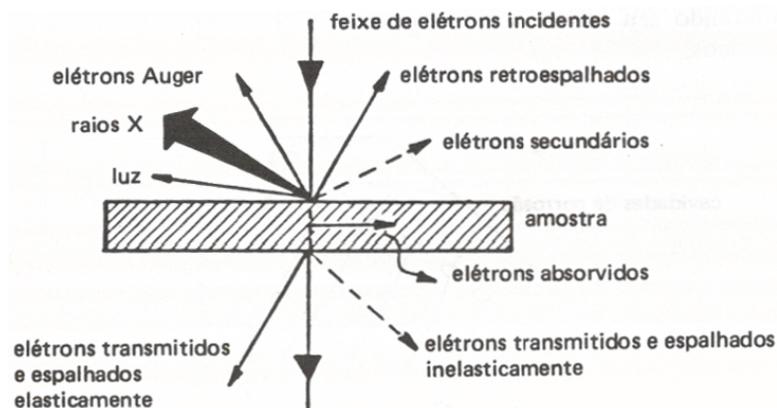


Figura 2.8: *Sinais resultantes da interação de um feixe de elétrons com uma amostra qualquer, adaptado da referência [35].*

Em um microscópio eletrônico de varredura, são utilizados dois dos sinais gerados pela interação do feixe de elétrons com a amostra para a formação das imagens: os elétrons secundários e os elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários possuem baixa energia, resultantes de interações inelásticas entre o feixe de elétrons e os átomos que compõem a superfície da amostra. A emissão dos elétrons secundários depende sensivelmente da topografia da superfície da amostra e apresenta imagem com boa profundidade de foco para ampliações entre 10 e 100.000 X . Os elétrons retroespalhados possuem altas energias, podendo apresentar energia igual a do feixe de elétrons incidente, pois resulta principalmente de colisões elásticas com a superfície da amostra. A emissão dos elétrons retroespalhados apresenta estreita relação de dependência com o número atômico e a energia dos elétrons. Esses permitem a distinção de fases através de contraste de tons de cinza em função do número atômico médio (Z) da região analisada.

Para a formação das imagens em um microscópio eletrônico de varredura, faz-se uso de dois detectores, cada um deles para um fonte diferente de sinal. O primeiro se encontra sob um potencial positivo, utilizado para atrair os elétrons secundários. No caso dos elétrons retroespalhados, utiliza-se o posicionamento do detector para atrair o maior número de elétrons retroespalhados possíveis, pois esses são muito energéticos e difíceis de capturar. Em ambos os detectores, quando os elétrons os atingem, produzem uma corrente elétrica que é amplificada eletronicamente pelo microscópio e utilizada para construir a imagem da amostra.

Uma terceira análise pode ser obtida em um microscópio eletrônico de varredura, a análise composicional da amostra, realizada a partir do sinal de raios X característicos emitidos pela amostra durante a interação com o feixe de elétrons. Para tanto, se faz necessário a utilização de um detector de energia dispersiva de raios X (EDX). Este detector permite uma análise qualitativa e semi-quantitativa da composição da amostra analisada, possibilitando a identificação dos elementos químicos presentes na amostra, e consequentemente, a determinação da proporção entre eles.

2.7 Análises Térmicas

As análises térmicas são importantes ferramentas empregadas no estudo do comportamento térmico de materiais. Através de tais técnicas é possível adquirir conhecimento sobre a evolução de propriedades físicas e químicas de determinado material em função da temperatura, que têm caráter fundamental quando se visa aplicações práticas [37]. Com este objetivo, ao longo deste trabalho duas técnicas experimentais de análise térmica foram empregadas no estudo das amostras, ou seja, a análise térmica diferencial e a dilatométrica. Desta forma, faremos aqui uma breve fundamentação teórica e experimental sobre tais técnicas.

2.7.1 Análise Térmica Diferencial

A análise térmica diferencial consiste de uma técnica na qual a diferença de temperatura entre a amostra que se está investigando (amostra) e uma amostra de referência (referência) é monitorada por termo sensores enquanto essas são submetidas a variações controladas e idênticas de temperatura. Essa técnica possui diversas aplicações, como a confecção de diagrama de fases, medidas de capacidade calorífica, condutividade térmica, entre outras [37]. Nas investigações em que se emprega a técnica de análise térmica diferencial, a amostra a ser estudada e a referência, são aquecidas uma mesma fonte de calor a uma mesma taxa. As diferenças de temperatura são monitoradas por sensores térmicos

posicionados próximos a amostra e a referência. Ao longo do programa de temperatura, a amostra e a referência se mantêm em temperaturas iguais, até que alguma alteração física ou química ocorra na amostra. Essas alterações na temperatura devido a fenômenos intrínsecos da amostras são monitorados pelos termo sensores.

2.7.2 Análise Térmica Diferencial por Varredura de Temperatura - *DSC*

A análise térmica diferencial por varredura de temperatura, do inglês Differential Scanning Calorimetry (*DSC*), é uma técnica experimental que consiste em analisar o fluxo de calor entre a amostra analisada (amostra) e uma segunda amostra, a amostra de referência (referência), enquanto estas são submetidas ao mesmo regime de alteração de temperatura.

Dois arranjos distintos de *DSC* são utilizados para análise térmica, sendo um deles por compensação de energia e o outro por fluxo de calor.

Compensação de Energia

Em um equipamento de *DSC* por compensação de energia as amostras são dispostas em dois fornos resistivos separados, cada um com sua fonte de calor e sensor de temperatura, como ilustra a figura 2.9. Durante a medida, a diferença de temperatura entre a amostra e a referência é mantida o mínimo possível através do controle de potência P fornecida aos fornos. Quando há simetria térmica no sistema de medida, a diferença residual de temperatura é proporcional a diferença entre a energia de alimentação fornecida a amostra e a referência. Se a diferença de temperatura observada for devido a diferenças da capacidade de aquecimento entre a amostra e a referência, ou transformações endotérmicas/exotérmicas na amostra, a energia adicional requerida para minimizar a diferença de temperatura é proporcional a diferença de fluxo de calor fornecida à amostra e a referência, ou proporcional a taxa de fluxo de calor da transição.

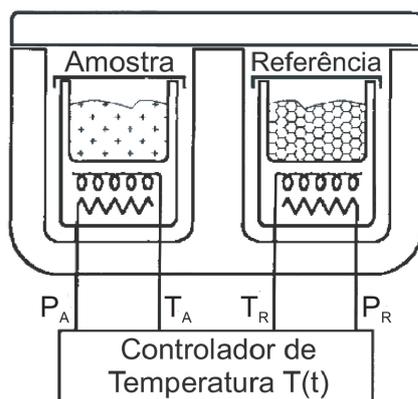


Figura 2.9: Esquema ilustrativo de um DSC por compensação de energia, adaptado da referência [37].

Fluxo de Calor

Em um equipamento de *DSC* de fluxo de calor, a diferença de temperatura entre a amostra e a referência é obtida diretamente da diferença de energia fornecida a amostra e a referência.

No equipamento de *DSC* por fluxo de calor, tal como o utilizado nas análises térmicas deste trabalho, a amostra e a referência são dispostas sobre uma placa condutora. Neste tipo de equipamento ambas, amostra e referência, encontram-se dentro de um mesmo forno, ou seja, estão sujeitos a mesma fonte de calor (figura 2.10). Nesse arranjo, toda reação térmica gera um fluxo de calor que é transmitido entre a amostra e a referência através da placa térmica. O fluxo de calor observado através da placa condutora é medido através de sensores térmicos posicionados próximos a amostra e a referência, adquirindo um sinal proporcional a diferença de capacidade térmica entre ambas.

Como mencionado anteriormente, a amostra e a referência em um equipamento de *DSC*, são submetidas ao mesmo programa de aquecimento, e tem suas temperaturas monitoradas constantemente por sensores térmicos. A princípio, ao longo de toda a rampa de aquecimento, a amostra e a referência são mantidas a mesma temperatura, até que alguma alteração física/química ocorra na amostra. Se essa alteração física/química não envolver calor latente, por exemplo uma transição de segunda ordem, as alterações observadas na curva de *DSC* ($mW/mg \times T$) são apenas mudanças na linha de base, como pode ser observado na figura 2.11 *a*. Se, por acaso, uma transição exotérmica de

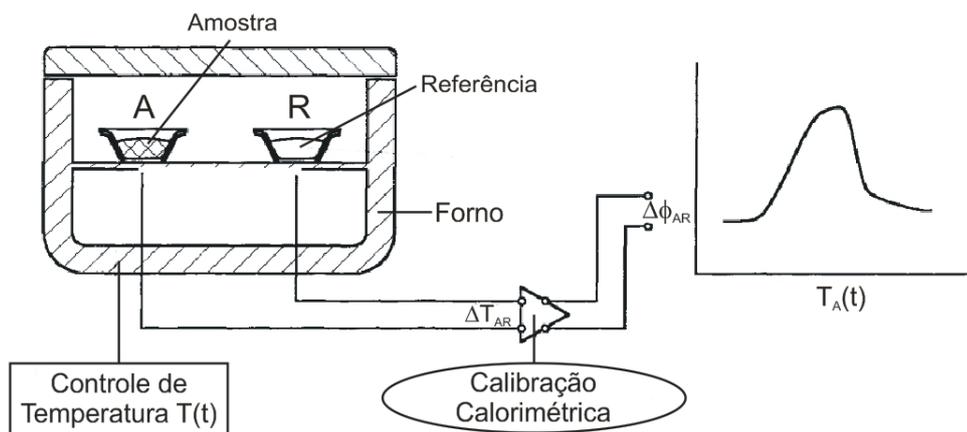


Figura 2.10: *Esquema ilustrativo de um equipamento de DSC por fluxo de calor, adaptado da referência [37].*

primeira ordem acontecer, um pico tal como o pico *b* da figura 2.11, será observado no termograma. De forma análoga, se uma transição endotérmica de primeira ordem ocorrer, um pico semelhante ao pico *c* da figura 2.11 será observado no termograma.

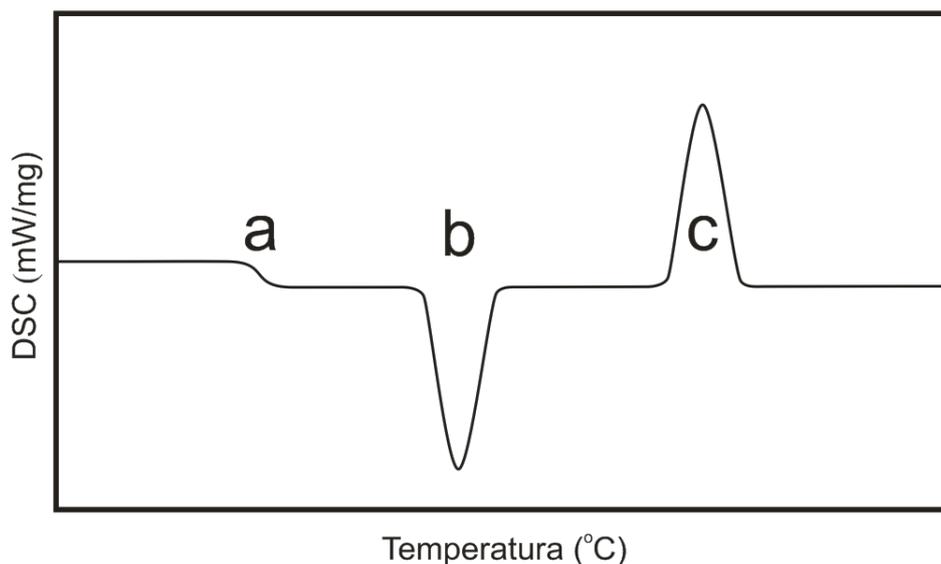


Figura 2.11: *Gráfico clássico obtido de uma análise de DSC com suas possíveis alterações, adaptado da referência [37].*

Devido a grande sensibilidade da técnica de *DSC*, é possível detectar transições de fase estruturais, magnéticas, elétricas, etc. Uma vez determinados os picos de transição em uma medida de *DSC*, é possível determinar a energia absorvida/liberada pela amostra durante tal transição através do cálculo da área sob o respectivo pico de transição. Como

observado na figura 2.11, os gráficos de *DSC* são comumente expressos em miliwatts por miligrama (mW/mg) em função da temperatura.

2.7.3 Dilatometria

A dilatometria trata-se de uma técnica de análise térmica na qual a variação dimensional da amostra é analisada frente a mudança de temperatura a qual a amostra é submetida. Trata-se de uma importante ferramenta utilizada no estudo de coeficientes de expansão térmica lineares, no estudo de temperaturas de sinterização para obtenção de materiais densos, e na construção de diagramas de fase [37].

O arranjo experimental de um dilatômetro consiste basicamente de um forno resistivo que aquece uma amostra prensada, a qual é presa a uma vareta que é conectada a um transdutor eletromecânico que responde com um impulso elétrico às expansões e contrações da amostra (esquema figura 2.12).

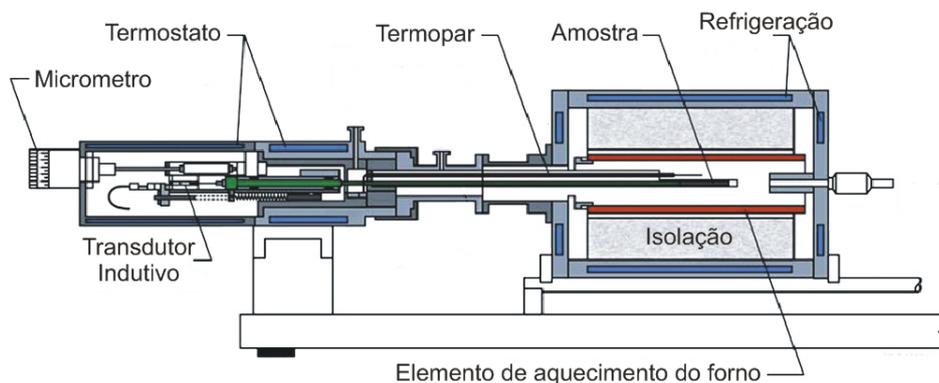


Figura 2.12: *Esquema ilustrativo do arranjo experimental de um dilatômetro, adaptado da referência [38].*

As variações das dimensões da amostra são proporcionais ao tamanho inicial da amostra e são usualmente expressas em porcentagem sobre o comprimento inicial ($\Delta L/L$ (%)). Os resultados obtidos através da análise térmica de dilatometria geralmente são apresentados na forma de gráficos binários, como pode ser observado na figura 2.13. Os gráficos consistem da curva de expansão térmica ($\Delta L/L$ (%)) e da taxa de expansão térmica ($d(\Delta L/L_0)/dT$), ambas em função da temperatura. No caso do gráfico ilustrativo da figura 2.13 podemos observar em torno de T_0 a região que apresenta a maior taxa de

contração para a amostra analisada. A temperatura de máxima taxa de contração linear encontrada para a amostra analisada, pode ser utilizada como parâmetro inicial para escolha da temperatura de sinterização da amostra.

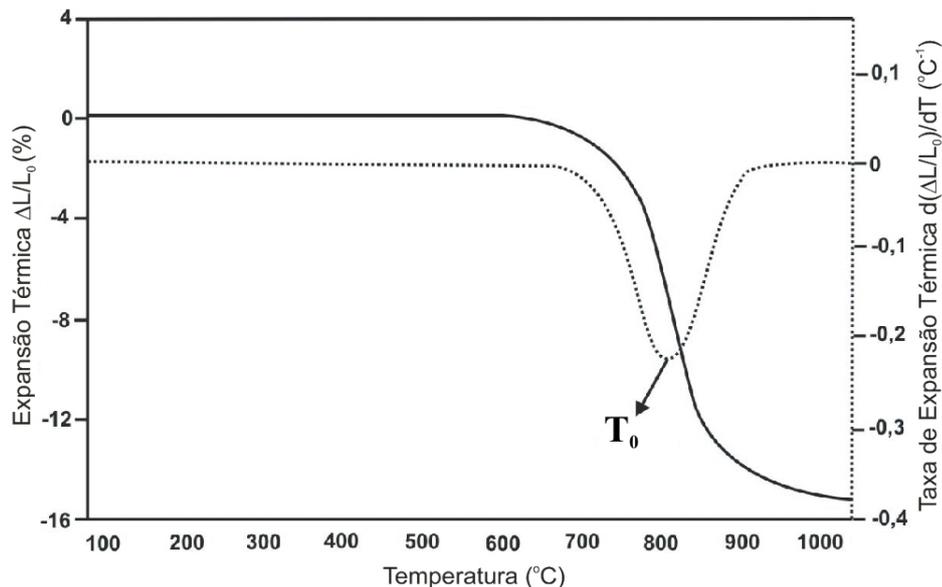


Figura 2.13: *Curvas clássicas de expansão térmica ($\Delta L/L_0$) e taxa de expansão térmica ($d(\Delta L/L_0)/dT$) obtidas de análises térmicas de dilatométrica.*

2.8 Medidas Magnéticas

- Magnetometria de Amostra Vibrante As medidas de magnetização podem ser obtidas basicamente através de três métodos, sendo eles:

- Métodos indutivos;
- através da força ou deslocamento provocado em material magnético quando este passa por uma gradiente de campo magnético;
- através de variações de propriedades intrínsecas dos materiais, tal como o efeito Hall, magneto-resistência, magneto-ótica [39].

As análises magnéticas apresentadas neste trabalho foram realizadas utilizando a técnica de magnetometria de amostra vibrante, a qual utiliza-se de métodos indutivos para

determinação da magnetização da amostra em função de um campo magnético externo aplicado. Assim, apresentaremos a seguir uma breve descrição da técnica de magnetometria amostra vibrante.

2.8.1 Magnetometria de Amostra Vibrante

A magnetometria de amostra vibrante (*Vibrating Sample Magnetometry - VSM*) consiste de uma técnica de medida magnética muito utilizada por apresentar bom desempenho, baixo custo e simplicidade de funcionamento quando comparada a outros métodos de medidas magnéticas. Em um magnetômetro do tipo VSM, a amostra é colocada na ponta de uma haste rígida. Esta, por sua vez, é acoplada a um dispositivo que a faz vibrar em uma determinada frequência, f . Em seguida, perpendicular a direção de vibração da amostra, aplica-se um campo magnético, como pode ser observado na figura 2.14.

Ao ser colocada em movimento vibratório, uma amostra magnética induzirá uma variação de fluxo magnético nas bobinas de detecção, letra A da figura 2.14. Se uma pequena amostra é vibrada a uma frequência f em um sistema de bobinas, a tensão induzida E nas bobinas é dada por [39].

$$E = \sigma GA2\pi f \cos(2\pi ft) \quad (2.4)$$

sendo que

σ é o momento magnético;

G é função da geometria das bobinas de detecção;

A é a amplitude de vibração da amostra;

f é a frequência de vibração da haste.

Desta forma, ao vibrarmos a amostra em uma frequência f por um certo tempo t , medimos a tensão induzida E nas bobinas detectoras e, se pudermos descrever a função da geometria das bobinas de detecção e calcular a amplitude de vibração da amostra, seremos capazes de determinar o momento magnético, σ , por unidade de massa dessa amostra.

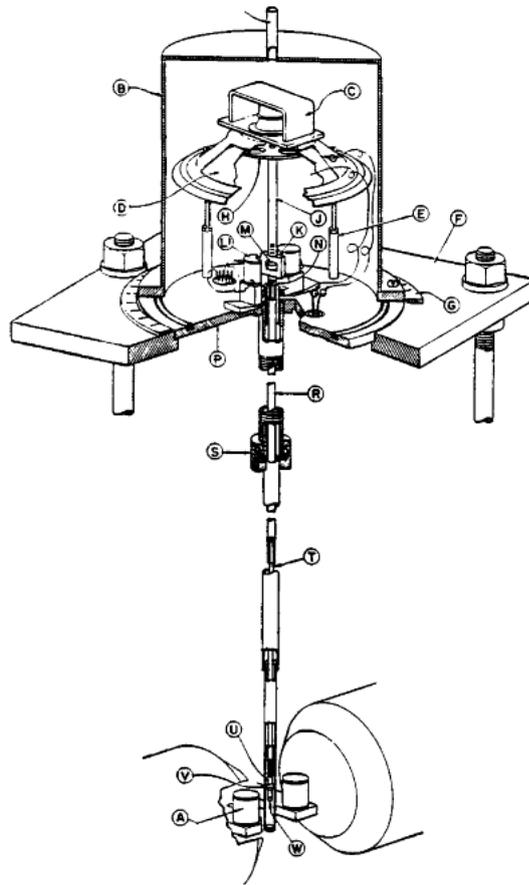


Figura 2.14: *Esquema ilustrativo de um magnetômetro de amostra vibrante, adaptado da referência [40].*

2.9 Medidas Ferroelétricas

As curvas de histerese ferroelétrica são adquiridas com o objetivo de estudar o comportamento de materiais ferroelétricos submetidos a ação de um campo elétrico externo oscilante. Para levar a cabo tais medidas utilizam-se comumente um circuito Sawyer-Tower ou circuitos equivalentes. Os primeiros estudos utilizando circuitos desta natureza foram realizados por C. B. Sawyer e C. H. Tower [41] ao estudarem as propriedades dielétricas do sal de Rochelle. Na figura 2.15 observamos um esquema ilustrativo do circuito Sawyer-Tower utilizado para a aquisição das histereses ferroelétricas deste trabalho. O circuito Sawyer-Tower da figura 2.15 consiste basicamente de dois ramos, sendo um deles capacitivo e outro resistivo, ligados em paralelo a uma fonte alternada de alta tensão. No ramo capacitivo, temos a amostra representada por um capacitor ferroelétrico

ligada em série com um capacitor comum de referência sobre o qual é realizada a medida de tensão de saída $V_y(t)$, sendo essa proporcional a polarização, $P(t)$, da amostra. No ramo resistivo, temos duas resistências R_1 e R_2 ligadas em série, uma delas (R_1) de alta resistividade a qual simula o efeito de corrente de deslocamento através de um capacitor ferroelétrico (amostra) com resistência finita, e a outra com resistividade mais baixa sobre a qual é realizada a leitura da tensão de saída, $V_x(t)$, que é proporcional ao campo, $E(t)$, aplicado na amostra.

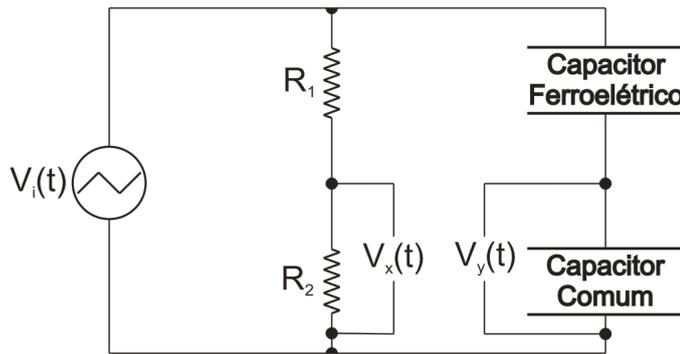


Figura 2.15: *Esquema ilustrativo do circuito Sawyer-Tower, adaptado da referência [41].*

Inicialmente, quando a tensão de entrada da fonte $V_i(t)$ é nula, a tensão de saída ($V_x(t)$ e $V_y(t)$) observadas também são nulas. Porém, a medida que a tensão de entrada da fonte é aumentada, a tensão de saída será proporcional a resposta do capacitor ferroelétrico (amostra) e dos resistores. Desta forma, quando removermos a tensão de entrada, a tensão de saída observada sobre o capacitor de referência será proporcional a polarização remanescente no capacitor ferroelétrico (amostra) [42].

Como mencionado anteriormente, a leitura de tensão ($V_x(t)$) realizada sobre o resistor R_2 é proporcional ao campo elétrico aplicado sobre a amostra, sendo o valor do campo elétrico obtido através da equação

$$E = \frac{R_1 V_x(t)}{R_2 d} \quad (2.5)$$

sendo

- R_1 a resistência do resistor R_1 ;
- $V_x(t)$ a tensão de saída sobre o resistor R_2 ;
- R_2 a resistência do resistor R_2 ;
- d a espessura da amostra.

No caso da polarização do capacitor ferroelétrico (amostra), essa é obtida através da equação

$$P = \frac{CV_y(t)}{A} \quad (2.6)$$

sendo

- C a capacitância do capacitor de referência;
- $V_y(t)$ a tensão de saída sobre o capacitor de referência;
- A a área da amostra.

Capítulo 3

Procedimentos Experimentais

Ao longo deste trabalho, muitas foram as técnicas experimentais empregadas, tanto na produção, quanto na caracterização dos materiais cerâmicos aqui apresentados. Desta forma, ao longo deste breve capítulo, apresentaremos de forma sucinta os procedimentos experimentais empregados na produção e caracterização dos materiais cerâmicos.

3.1 Moagem em Altas Energias

Para a produção dos pós cerâmicos¹ de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ ($x = 0; 0,1; 0,2$) a partir da moagem em altas energias, as amostras foram estequiometricamente preparadas a partir dos óxidos precursores: óxido de bismuto (Bi_2O_3 , Vetec, pureza analítica de 99,8%), óxido de lantânio (La_2O_3 , pureza analítica de 99,9%). No que se refere ao precursor de óxido de ferro (Fe_2O_3), dois lotes de precursores foram utilizados, um primeiro lote (Aldrich, pureza analítica de 99,98%), empregado no estudo do processo de moagem e, um segundo lote (Alfa Aesar, pureza analítica de 99,5%), empregado no processamento dos corpos cerâmicos. Todos os pós precursores foram pesados em balança analítica, inseridos no vaso de moagem e em seguida levados ao moinho de alta energia. A troca do precursor de Fe_2O_3 (Aldrich \rightarrow Alfa Aesar) ocorreu devido ao término do primeiro lote. O estudo do processo de moagem em função dos parâmetros de moagem realizados com o primeiro lote foram mantidos para o processamento dos corpos cerâmicos, pois a repetição

¹Daqui em diante, sempre que nos referirmos aos pós, eles serão ‘pós cerâmicos’.

deste demandaria um longo período de trabalho, comprometendo assim o cronograma de trabalho.

Para a moagem em altas energias dos pós, utilizou-se um moinho planetário *Retsch PM 100*. O vaso de moagem utilizado, assim como as esferas, foram de aço/carbono endurecido *VC – 131*. Os parâmetros do processo de moagem (tempo e velocidade de moagem, e a razão entre a massa da amostra e a massa das esferas) foram variados de acordo com a tabela 3.1. Os parâmetros de moagem foram escolhidos com o objetivo de obter pós monofásicos, altamente reativos, com tamanho de partículas reduzido e com uma morfologia favorável ao bom empacotamento dos corpos cerâmicos que posteriormente serão confeccionados. Os pós cerâmicos tiveram a estrutura, morfologia e o tamanho dos grãos analisados por microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios X.

Tabela 3.1: Tabela dos parâmetros de moagem utilizados para determinação das condições de moagem a serem utilizadas no processamento dos pós.

Tempo	Velocidade	Razão Massa Amostra : Massa Esferas
10 minutos	100 RPM	1 : 10
30 minutos	200 RPM	1 : 20
60 minutos	300 RPM	1 : 30
180 minutos	400 RPM	1 : 40
360 minutos	500 RPM	1 : 50

O estudo do processo de moagem consistiu em variar um dos parâmetros de moagem, fixar os demais e observar o comportamento estrutural e microestrutural dos pós obtidos em função desta variação, por exemplo, para a escolha do tempo de moagem, fixou-se a velocidade de moagem em 300 *RPM* e a razão entre a massa de amostra e a massa de esferas de 1 : 40 e variou-se o tempo de 10 minutos a 360 minutos de acordo com a tabela 3.1. Diante dos resultados, fez-se a escolha pela condição de moagem que apresentou melhores resultados. Este processo foi realizado para cada um dos três parâmetros, definindo assim as condições de moagem para os três parâmetros estudados.

O estudo do processo de moagem foi empregado na amostra pura de $BiFeO_3$ e os parâmetros escolhidos foram empregados na produção das diferentes composições

($Bi_{1-x}La_xFeO_3$, $x = 0, 1; 0, 2$). Este procedimento foi tomado pois o estudo do processo de moagem para cada uma das demais composições demandaria demasiado tempo, o qual não dispúnhamos neste trabalho.

Todos os pós foram processados sem controle de atmosfera e, após a moagem, foram tratados termicamente, como descrito a seguir.

3.2 Conformação, Compactação e Tratamentos Térmicos

Para o processamento e densificação de corpos cerâmicos de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ os pós obtidos da moagem de alta energia foram divididos em quatro partes. Uma parte foi destinada as análises térmicas (medidas de dilatométrica e análise térmica diferencial (*DTA*)). As demais foram empregadas no estudo de sinterização convencional, sinterização assistida por pressão e sinterização rápida seguida de choque térmico.

Para o estudo de sinterização convencional as amostras foram conformadas a frio em formato de discos, com 10 *mm* de diâmetro e 1 *mm* de espessura, moldados em prensa uniaxial a frio e posteriormente prensados isostaticamente com uma pressão de 120 *MPa* por 30 minutos, também a frio. Para evitar defeitos nos corpos cerâmicos, como a formação de trincas ou cisalhamento durante o processo de conformação, adicionou-se 3% em peso de material ligante, poly(vinyl butyrol-covinyl alcoholcovinyl acetate). Após a prensagem isostática o material ligante foi retirado, aquecendo-se as amostras até 500 °C a uma taxa de 3 °C/*min*, permanecendo nesta temperatura por 3 horas. Posteriormente, as amostras foram sinterizadas em três temperaturas, com três tempos distintos, em atmosfera livre. As temperaturas de sinterização utilizadas foram escolhidas analisando os resultados de contração linear em função da temperatura obtidos das análises térmicas de dilatométrica.

As amostras sinterizadas com assistência de pressão foram conformadas, uniaxialmente e a frio, em formato de cilindros, com 10 *mm* de diâmetro por aproximadamente 10 *mm* de altura. Em seguida, foram prensadas isostaticamente, a 120 *MPa*, por 30 minutos, a frio. Para a conformação dos corpos cerâmicos utilizados para estudo de sin-

terização assistida por pressão, também, utilizou-se material ligante (3% em peso) para evitar possíveis defeitos no material. Após a prensagem isostática, o material ligante foi retirado, aquecendo-se as amostras até $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, permanecendo nesta temperatura por 3 horas. Todas as amostras foram sinterizadas a $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 120 minutos. A rampa de aquecimento de sinterização das amostras foi de aproximadamente $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ da temperatura ambiente até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ e de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $820\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após atingir o patamar de $820\text{ }^{\circ}\text{C}$, a amostra permaneceu nesta temperatura durante 120 minutos, dos quais durante os primeiros 20 minutos foi aplicada, lentamente, uma carga de 200 kg sobre a amostra (mantida durante o patamar de sinterização), e durante os últimos 20 minutos de patamar esta carga foi retirada, também lentamente. Todas as amostras sinterizadas sob pressão foram sinterizadas em atmosfera de oxigênio, com o objetivo de promover uma maior densificação das amostras. As amostras foram sinterizadas utilizando uma prensa *ThermalTechnology, INCSiCHotPressHP22 – 0614 – SC* do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas - GCFerr da Universidade Federal de São Carlos - SP.

As amostras que passaram pelo processo de sinterização rápida seguida de choque térmico, foram conformadas a frio em formato de discos, com 10 mm de diâmetro por aproximadamente 1 mm de espessura, foram moldadas uniaxialmente e em seguida prensadas isostaticamente, a frio, a 120 MPa por 30 minutos. As amostras utilizadas no estudo de sinterização rápida seguida de choque térmico foram conformadas sem o auxílio de material ligante, pois constatou-se que este comprometia a estabilidade mecânica das amostras, mesmo após a sua retirada a 500°C por 3 horas. Para o estudo de sinterização rápida seguida de choque térmico à temperatura ambiente, as temperaturas e tempos de sinterização foram escolhidos baseados em trabalhos de sinterização rápida encontrados na literatura [24, 26, 43, 44].

Todas as amostras sinterizadas, pelos três métodos utilizados, foram polidas e posteriormente atacadas termicamente (com taxas de aquecimento e resfriamento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) em suas respectivas temperaturas de sinterização, durante 1 minuto, para a análise de suas microestruturas por microscopia eletrônica de varredura. Todas as amostras também tiveram a formação de fases cristalinas analisadas por difratometria de raios X.

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a análise de microestrutura dos pós e dos corpos cerâmicos obtidos ao longo de todo trabalho, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura equipado com um detector de raios X característicos, *EDS, Shimadzu* modelo *SuperScan SS-500* do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa - COMCAP, UEM, e o microscópio eletrônico de varredura *JEOL* modelo *JSM 5800 LV* do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas - GCFerr da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar.

As micrografias obtidas foram utilizadas para estudo de morfologia e para análise da porosidade dos corpos cerâmicos. Com o auxílio do detector de raios X característicos, realizaram-se análises qualitativas e semi-quantitativas dos elementos constituintes das amostras, permitindo a identificação morfológica de fases secundárias.

Para as micrografias de superfície, as amostras foram polidas e atacadas termicamente a suas respectivas temperaturas de sinterização durante um minuto.

3.4 Medidas de Densidade Aparente Total, Teórica e Relativa

Para determinação de quão densos os corpos cerâmicos sinterizados se encontravam, foram realizadas medidas de densidade aparente total, teórica e relativa.

As medidas de densidade aparente total foram determinadas por empuxo através do método de Arquimedes, tal como descrito na seção 2.5. O estudo de densidade foi realizado para cada uma das composições em cada método de sinterização utilizado, perfazendo um total de nove amostras. Para cada uma das amostras, foram realizadas três medidas de densidade e considerada a média aritmética das três medidas. O erro experimental adotado para as medidas de densidade foi a maior diferença das medidas em relação a média aritmética.

O cálculo da densidade teórica para cada amostra foram realizadas tal como descrito no apêndice A. Os cálculos foram realizados para cada uma das amostras utilizando seus respectivos resultados de difratometria de raios X, para os cálculos, deu-se preferência aos picos de maior intensidade para o cálculo das densidades.

As densidade relativas foram determinadas a partir dos resultados obtidos para densidade aparente total e densidade teórica. Os desvios considerados foram obtidos a partir da propagação de erro das medidas de densidade aparente total.

3.5 Difratometria de Raios X

As análises por difratometria de raios X foram realizadas utilizando os seguintes difratômetros: *Shimadzu* modelo *XRD-6000*, com radiação de $Cu K_{\alpha}$ do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa - COMCAP - UEM; difratômetro *Rigaku* do laboratório de cristalografia do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo; e um difratômetro *Shimadzu* modelo *XRD-7000*. As medidas foram realizadas a uma velocidade de varredura de $2^{\circ}/min$, de 20° até 60° , em modo contínuo, todas realizadas à temperatura ambiente. Os difratogramas obtidos das análises obtidas por difração de raios X foram utilizados na identificação de fases formadas durante o processo de sinterização e cálculo da densidade teórica dos corpos cerâmicos produzidos.

3.6 Medidas de Densidade

As medidas de densidade aparente total dos corpos cerâmicos foram realizadas com o auxílio de uma balança digital de precisão analítica e kit de densidade. Para determinação das densidades aparentes, estas foram aferidas três vezes e tomou-se a média das medidas. Adotou-se como erro das medidas a maior diferença apresentada por estas em relação a média. As densidades teóricas foram determinadas para cada amostra a partir de seus respectivos resultados de difração de raios X, sendo calculadas conforme apresentado no apêndice A.

3.7 Dilatometria

Para a análise dilatométrica utilizou-se um dilatômetro *NETZSCH 402 EP* do laboratório do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas, UFSCar. As amostras foram conformadas a frio em formato de bastões com 1 *mm* por 1 *mm* de seção transversal, por aproximadamente 9 *mm* de comprimento. As análises dilatométricas foram realizadas afim de determinar a contração linear das amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ em função da temperatura e conseqüentemente a taxa de contração linear. Para tanto, estas foram realizadas à uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}C/min$, sem controle de atmosfera.

3.8 Análise Térmica Diferencial

As análises térmicas diferenciais foram realizadas com o auxílio de um sistema de análise térmica simultânea *Netzsch* modelo *STA 409 PG/4/G Luxx* do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa - COMCAP. As análises foram realizadas nos pós cerâmicos de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ em atmosfera de argônio com uma taxa tanto de aquecimento como de resfriamento de 10 $^{\circ}C/min$. A diferenças de temperatura entre as amostras e a amostra de referência foram acompanhadas ao longo da rampa de aquecimento e resfriamento para determinação de possíveis transições de fases.

3.9 Magnetometria de Amostra Vibrante

As análises por magnetometria de amostra vibrante foram realizadas em um magnetometro LakeShore 7307-7Inch, do Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). As medidas realizadas no magnetometro de amostra vibrante, tiveram como objetivo analisar a resposta magnética das amostras frente a um campo magnético externo aplicado. As medidas foram realizadas

em amostras cerâmicas pulverizadas, sobre as quais foi aplicado um campo magnético contínuo de intensidade máxima de 15 kOe .

3.10 Curvas de Polarização versus Campo Elétrico

A análise da polarização elétrica em relação a aplicação de um campo elétrico oscilante externo, curvas de $P \times E$, foram realizados com o auxílio de um circuito Sawyer-Tower confeccionado no próprio laboratório, uma fonte *Trek 610E*, um gerador de funções arbitrárias Agilent, modelo *33220A*, um osciloscópio (Agilent, modelo *DSO3202A*) para a leitura dos sinais de resposta da amostra e um microcomputador utilizado na aquisição dos dados. As medidas foram realizadas a uma frequência de 60 Hz .

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Ao longo deste capítulo, apresentaremos os resultados experimentais obtidos das análises físicas das amostras cerâmicas de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ obtidas por moagem em altas energias e densificadas empregando-se diferentes métodos de sinterização.

4.1 Processamento dos Pós-Cerâmicos

Os primeiros passos deste trabalho referem-se à otimização do processo de moagem dos pós cerâmicos de $BiFeO_3$, a partir da variação dos parâmetros de moagem (tempo de moagem, velocidade de moagem e razão entre a massa da amostra e a massa de esferas). Os pós cerâmicos foram processados tal como descrito na seção 3.1 e, posteriormente, analisados por microscopia eletrônica de varredura, para acompanhar a morfologia e distribuição de tamanho de partículas e por difratometria de raios X. Ressaltamos que trabalhos semelhantes de acompanhamento das propriedades estruturais e microestruturais do composto $BiFeO_3$, em função dos parâmetros de moagem em altas energias, são pouco reportados na literatura [25, 45], e mesmo esses trabalhos se restringem ao estudo da variação do tempo de moagem. Assim, os resultados que serão apresentados a seguir sobre a evolução estrutural e microestrutural do composto $BiFeO_3$ em função dos parâmetros de moagem são inéditos na literatura, segundo nossos levantamentos bibliográficos.

A seguir analisaremos os resultados referentes à influência de cada parâmetro de moagem (tempo de moagem, velocidade de moagem e razão entre a massa de esferas e a

massa de amostra) na estrutura e microestrutura das amostras processadas.

4.1.1 Características dos Pós em Função do Tempo de Moagem

Nas figuras 4.1 e 4.2, apresentamos as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras obtidas por moagem em altas energias para as amostras moídas a 300 *RPM*, com razão entre a massa de amostra e a massa de esferas de 1 : 40, para diferentes tempos de moagem (10, 30, 60, 180 e 360 minutos), tal como listado na tabela 3.1.

É possível observar, analisando as imagens de maior ampliação, figura 4.1, que as amostras moídas por 10, 30 e 60 minutos apresentaram, por inspeção visual, tamanho médio de partículas inferior a 500 *nm*, ao passo que as amostras moídas por 180 e 360 minutos apresentaram partículas com tamanho médio superior a 500 *nm*. Esse aumento se deve, possivelmente, ao constante processo de soldagem a frio proporcionado pela técnica de moagem em altas energias, que se intensifica com o aumento do tempo de moagem.

No que diz respeito a morfologia apresentada pelas partículas, pode-se observar, figura 4.1, que as amostras moídas por 10, 30 e 60 minutos apresentaram uma morfologia preferencialmente esférica, ao passo que as amostras moídas por 180 e 360 minutos apresentaram partículas em forma de placas. Na figura 4.2, podemos observar a presença de aglomerados de partículas em todas as amostras, porém, verifica-se uma morfologia preferencialmente esférica dos aglomerados nas amostras moídas por até 60 minutos. Nas amostras moídas por 180 e 360 minutos verifica-se, também, a presença dos aglomerados, porém estes já não apresentam uma morfologia preferencialmente esférica, mostrando-se preferencialmente na forma de placas. Uma vez que o objetivo final deste trabalho é a obtenção de corpos cerâmicos densos, a morfologia apresentada pelas amostras moídas por 180 e 360 minutos não é favorável ao bom empacotamento necessário para se obter cerâmicas densas, descartando assim a utilização desses pós cerâmicos para a produção dos corpos cerâmicos. Assim ficamos com três possíveis escolhas, 10, 30 e 60 minutos de moagem.

Ao analisar os padrões de difração de raios X das amostras após moídas, figura 4.3, podemos observar que a medida que o tempo de moagem aumenta a amostra tende

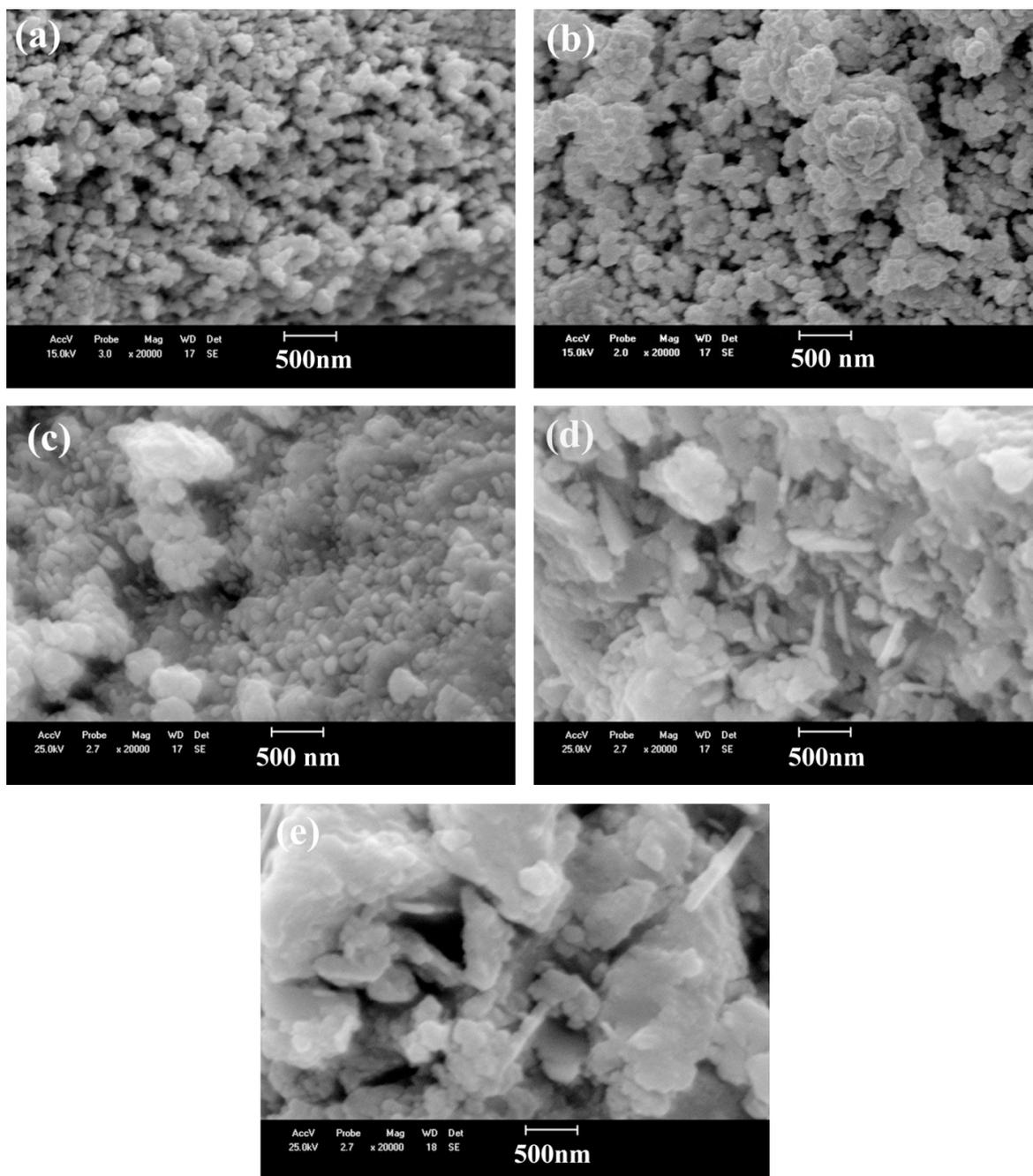


Figura 4.1: *Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das amostras de BiFeO_3 moídas a 300 RPM com uma razão entre a massa de amostra e a massa de esferas de 1 : 40 com tempo de moagem variando: (a) 10 minutos, (b) 30 minutos, (c) 60 minutos, (d) 180 minutos e (e) 360 minutos.*

a ficar mais homogênea, com o desaparecimento dos picos de difração característicos dos precursores. Também observa-se a evolução do material para uma estrutura amorfa para DRX. Desta forma, escolhemos o tempo de 60 minutos como o tempo ideal para

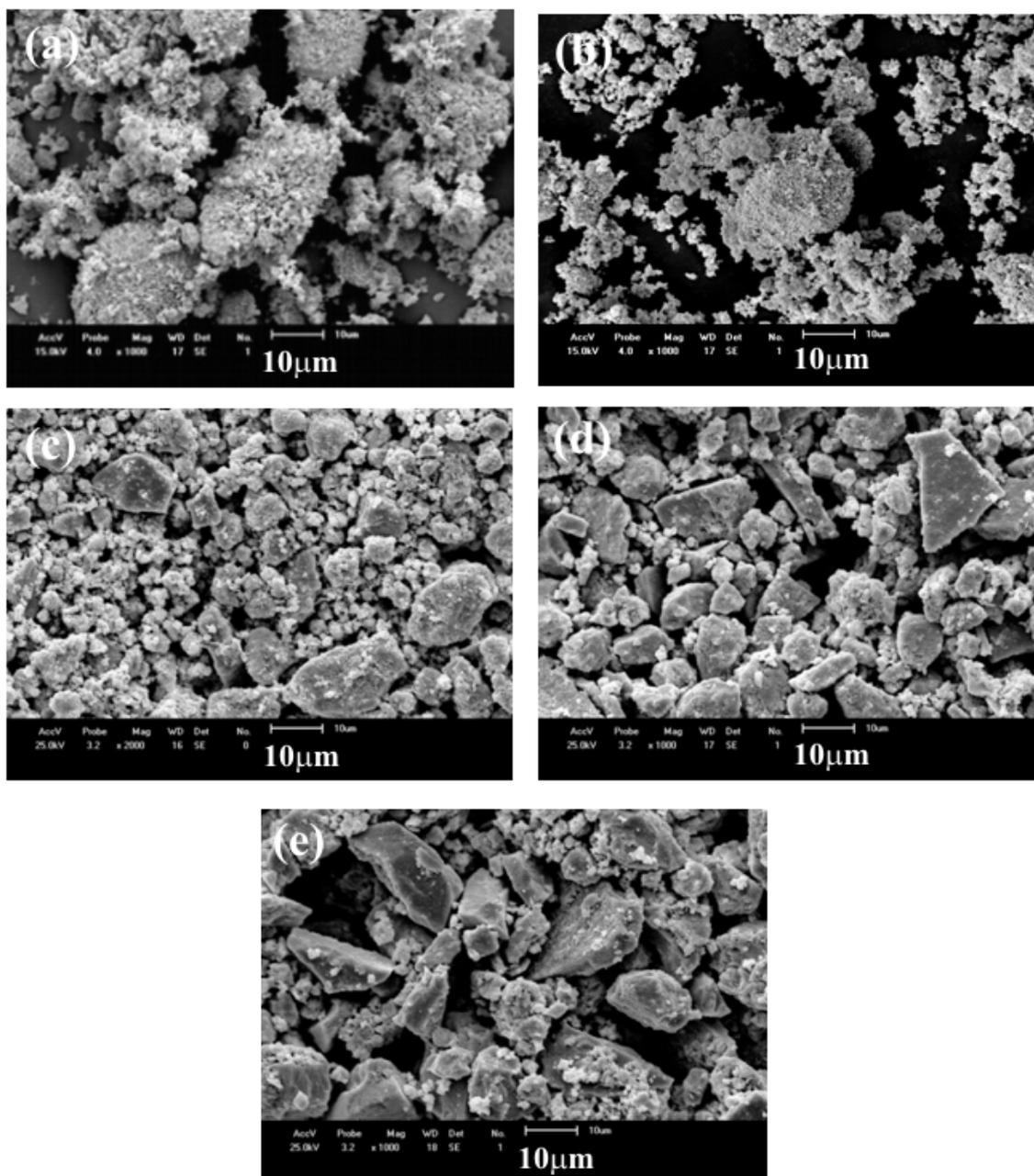


Figura 4.2: *Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das amostras de BiFeO_3 , moídas a 300 RPM, com uma razão entre a massa de amostra e a massa de esferas de 1 : 40, com tempo de moagem variando: (a) 10 minutos, (b) 30 minutos, (c) 60 minutos, (d) 180 minutos e (e) 360 minutos.*

processamento dos pós cerâmicos, por estas amostras apresentarem uma microestrutura refinada, com tamanhos de grão inferiores a 500 nm , melhor homogeneidade comparada as amostras moídas por tempos mais curtos, e uma reatividade possivelmente maior,

reatividade esta que pode levar a menores temperatura de tratamento térmico tal como reportado por Maurya e colaboradores [25].

Após escolhido o tempo para a moagem dos pós de $BiFeO_3$, o passo seguinte para a escolha dos parâmetros de moagem, diz respeito a velocidade de moagem, e os resultado obtidos serão apresentados na subseção seguinte.

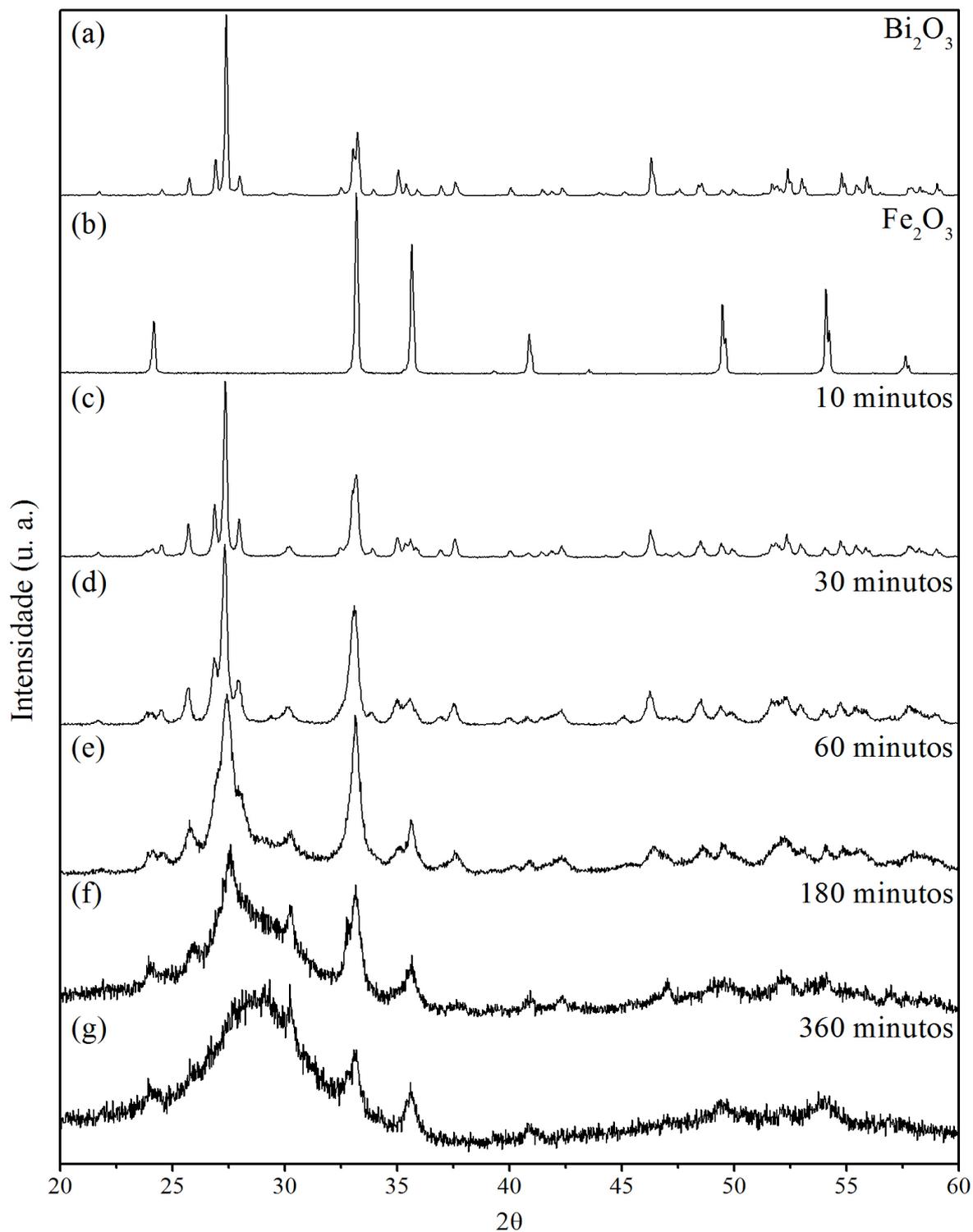


Figura 4.3: Difratomogramas obtidos da análise dos precursores de Bi_2O_3 (a), Fe_2O_3 (b) e das amostras de BiFeO_3 moídas a 300 RPM com razão entre a massa de amostra e a massa esferas de 1 : 40 com tempo de moagem variando; (c) 10 minutos, (d) 30 minutos, (e) 60 minutos, (f) 120 minutos e (g) 360 minutos, identificados com fichas presentes no banco de dados JCPDS.

4.1.2 Características dos Pós em Função da Velocidade de Moagem

A velocidade de moagem trata-se do parâmetro que mais influencia na quantidade de energia que é fornecida ao sistema. O aumento da velocidade de rotação do vaso de moagem proporciona um grande aumento na quantidade de energia fornecida ao sistema [46].

Como apresentado anteriormente, tabela 3.1, a velocidade de moagem foi variada de 100 a 500 *RPM*, em intervalos de 100 *RPM*, com uma razão entre a massa de amostra e a massa de esferas de 1 : 40, durante 60 minutos, tempo este que foi considerado, dentre os analisados, o mais apropriado para o processamento dos pós cerâmicos.

Nas figuras 4.4 e 4.5 podemos observar os resultados obtidos das análises de microscopia eletrônica de varredura das amostras moídas em altas energias com diferentes velocidades de rotação. Pode-se observar que a partir de velocidades de 300 *RPM* os pós já apresentam uma microestrutura característica de pré sinterização, mostram-se mais coesos, com partículas grandes e densas sem apresentar uma microestrutura aparente. A partir de 400 *RPM* observa-se, nas imagens de alta ampliação, o surgimento de partículas com formato de placas. Nas imagens obtidas para a amostra moída a 100 *RPM*, também podemos observar a presença de grandes partículas com morfologia não esférica. Porém para a amostra moída a 200 *RPM*, podemos observar uma microestrutura preferencialmente esférica. As partículas encontram-se menos soldadas umas as outras, não apresentam a formação de grandes placas e os aglomerados apresentados por estas, figura 4.5, apresentam um tamanho reduzido quando comparada as demais.

Na figura 4.6, apresentamos os resultados de difratometria de raios X das amostras moídas a diferentes velocidades de rotação e calcinadas a 700 °C por 60 minutos. Com o aumento da velocidade de rotação observa-se a diminuição da quantidade de fases secundárias, porém sem obter uma amostra monofásica. Normalizando as intensidades em relação ao pico mais intenso da fase principal de $BiFeO_3$, observamos que a intensidade do pico principal da fase secundária de $Bi_2.5FeO_4$ sofre uma redução, com intensidades de 39,5% a 100 *RPM*, 12,1% a 200 *RPM* e estabilizando em torno de 4% acima de 300 *RPM*. A partir de 300 *RPM* pode-se verificar uma inversão dos picos principais, figura 4.6 *f* a *j*, provavelmente causada pelo excesso de estresse e/ou defeitos causados pela alta energia fornecida ao sistema durante o processo de moagem. Os resultados de

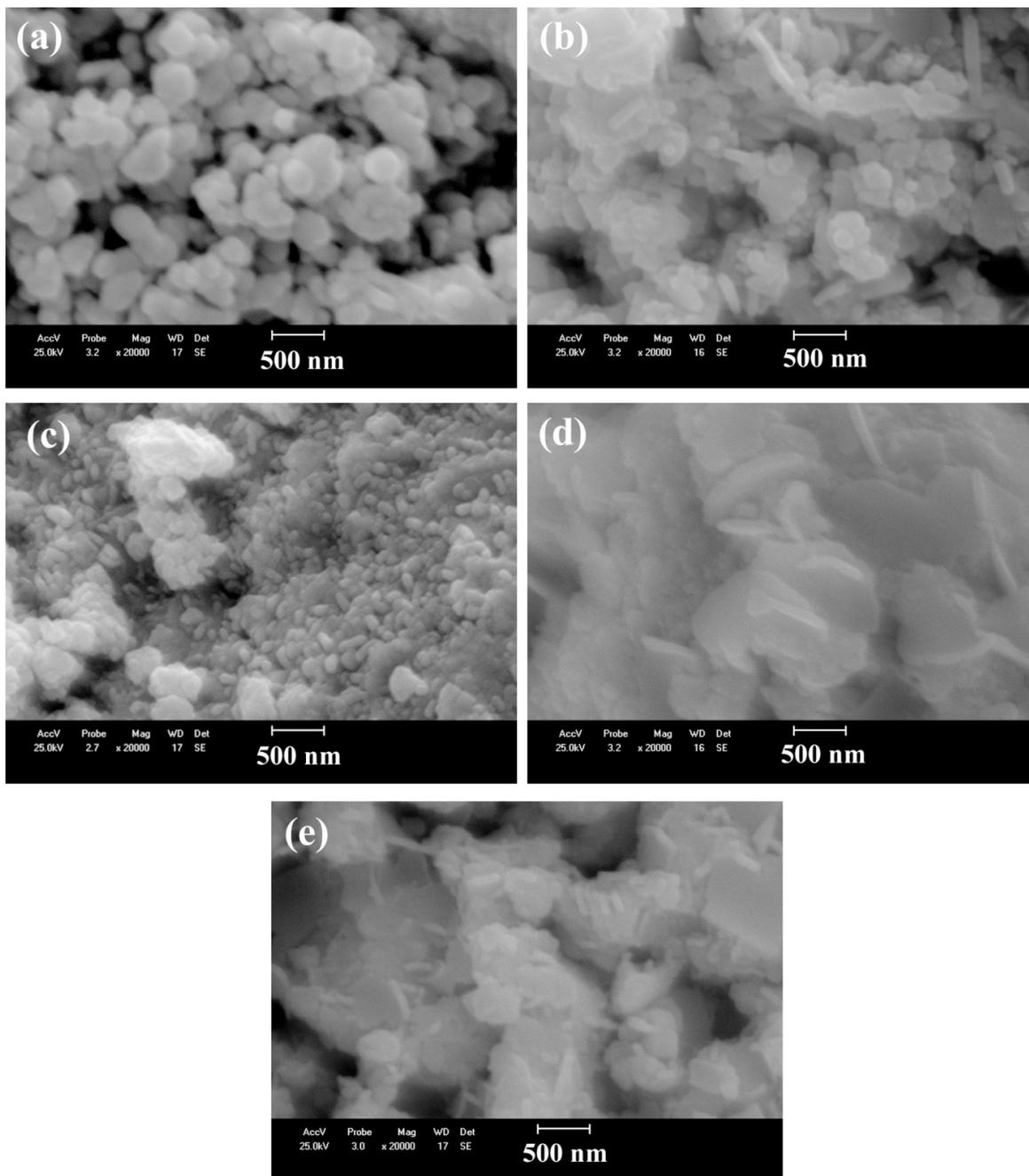


Figura 4.4: *Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das amostras de BiFeO_3 moídas por 1 hora com uma razão entre a massa de amostra e a massa de esferas de 1 : 40 com diferentes velocidades de moagem; (a) 100 RPM, (b) 200 RPM, (c) 300 RPM, (d) 400 RPM e (e) 500 RPM.*

difratometria de raios X não apresentam evidências de contaminação causadas pelas altas energias fornecidas ao sistema durante as colisões das esferas com a parede do vaso de moagem, nenhuma fase secundária proveniente de contaminação foi identificada nas

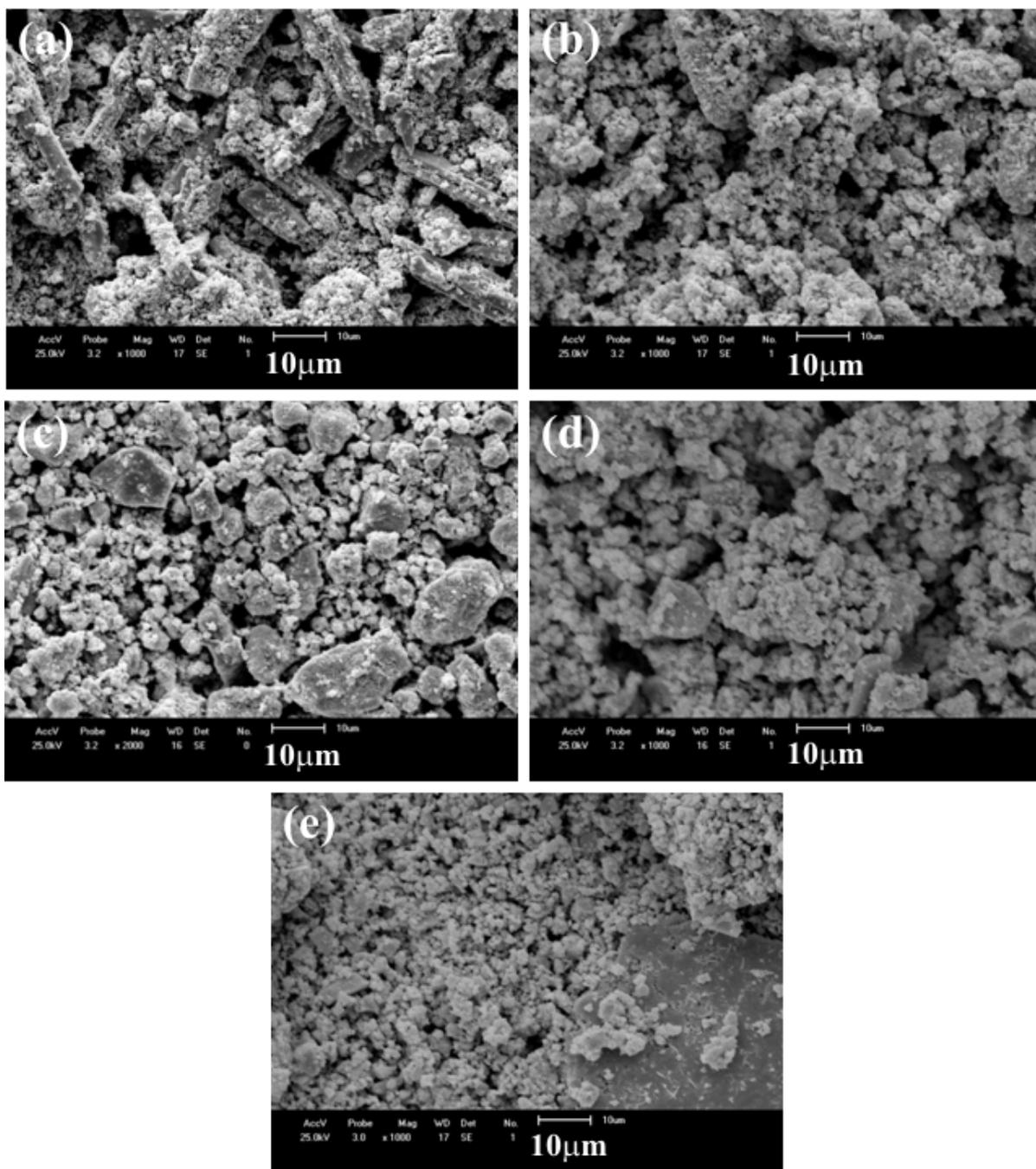


Figura 4.5: *Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das amostras de BiFeO_3 moídas por 1 hora com uma razão entre a massa de amostra e a massa de esferas de 1 : 40 com diferentes velocidades de moagem; (a) 100 RPM, (b) 200 RPM, (c) 300 RPM, (d) 400 RPM e (e) 500 RPM.*

análises de difratometria de raios X.

Diante dos resultados listados aqui, referentes à variação da velocidade de rotação,

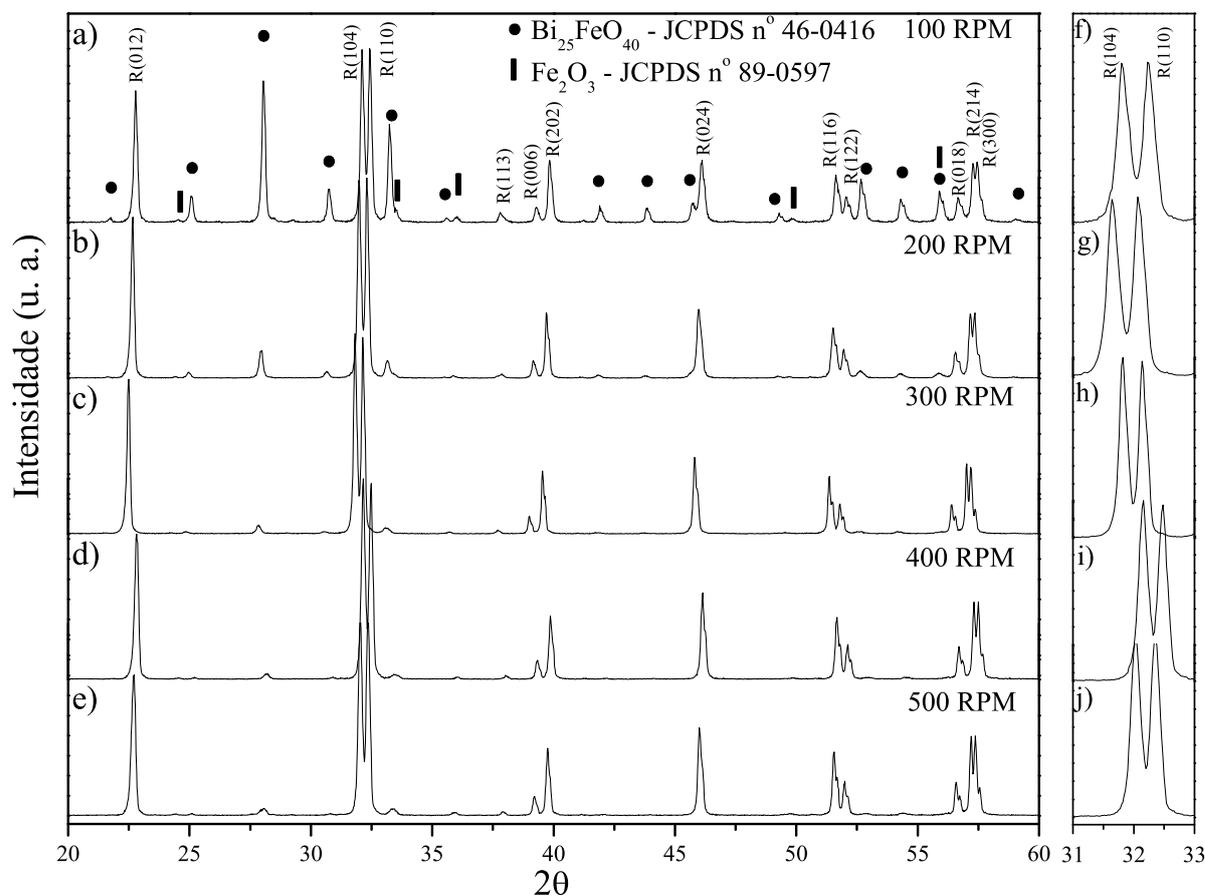


Figura 4.6: Difratomogramas obtidos das amostras de BiFeO_3 moídas por 1 hora com uma razão entre a massa de amostra e a massa de esferas de 1 : 40 com diferentes velocidades de moagem; (a) e (f) a 100 RPM, (b) e (g) a 200 RPM, (c) e (h) a 300 RPM, (d) e (i) a 400 RPM, (e) e (j) a 500 RPM. Os difratogramas foram identificados comparando-os com as fichas presentes no banco de dados JCPDS, os picos identificados com $R(hkl)$ se referem a ficha do composto BiFeO_3 de nº 01 – 086 – 1518, com simetria romboédrica e grupo espacial $R3c$.

a velocidade de 200 RPM foi escolhida como ideal por apresentar a microestrutura mais favorável ao processamento dos corpos cerâmicos mesmo apresentando uma quantidade razoável de fases secundárias.

Até este estágio os parâmetros de moagem tempo e velocidade de rotação, do processo de moagem foram analisados e os valores escolhidos foram de 60 minutos de

moagem à 200 *RPM*. A seguir, serão apresentados os resultados obtidos variando a razão entre a massa de amostra e a massa de esferas, concluindo o processo de escolha dos parâmetros de moagem dos pós.

4.1.3 Característica dos Pós em Função da Razão entre a Massa de Amostra e a Massa de Esferas

Nas duas figuras seguintes, 4.7 e 4.8, apresentamos as imagens obtidas dos pós moídos a 200 *RPM* por 60 minutos, com razões entre a massa de amostra e a massa de esferas variando entre 1 : 10 e 1 : 50.

Observando a microestrutura das amostras obtidas por microscopia eletrônica de varredura, figuras 4.7 e 4.8, não foi possível observar grandes diferenças nas microestruturas das amostras moídas com diferentes razões entre massa de esferas e massa de amostra. Nas imagens de alta ampliação, 4.7, observamos partículas com morfologia preferencialmente esféricas em todas as amostras, com uma distribuição de tamanho de partículas menores que 500 *nm*. As imagens de baixa ampliação, 4.8, apresentam uma microestrutura com a presença de aglomerados da ordem de alguns micrômetros, porém muito semelhantes entre si, com morfologia preferencialmente esféricas. Desta forma, uma escolha observando apenas as microestruturas das amostras se torna difícil.

A figura 4.9, apresenta os padrões de difração de raios X, obtidos das amostras de $BiFeO_3$, moídas com diferentes razões entre a massa de amostra e a massa de esferas, calcinadas a 700 °C, por 60 minutos. As fases resultantes foram identificadas comparando os difratogramas obtidos com as fichas contidas no banco de dados *JCPDS*. Todas as amostras apresentaram como fase majoritária a fase $BiFeO_3$, com simetria romboédrica, pertencente ao grupo espacial *R3c*. Também foi constatado a presença de fase espúrias de $Bi_{25}FeO_{40}$ (*JCPDS* - nº 46 – 0416) e $Bi_2Fe_4O_9$ (*JCPDS* - nº 72 – 1832). Analisando a proporção entre as intensidades do pico principal de cada fase observou-se que a concentração da fase $Bi_{25}FeO_{40}$, não sofreu grandes alterações com a variação da razão entre a massa de amostra e a massa de esferas, ficando em torno de 3%, no que se refere a fase secundária $Bi_2Fe_4O_9$ observa-se uma redução na concentração da fase, observou-se uma concentração de 3,7% para 1 : 10, 1,9% para 1 : 20, 1,4% para 1 : 30, 0% para 1 : 40 e 1,4% para 1 : 50. Observando a intensidade dos picos principais da fase principal, figuras 4.9 (f) a (j), observa-se, tal como na seção anterior, a inversão dos picos principais para a amostra moída com uma razão entre a massa de amostra e a massa de esferas de 1 : 50, possivelmente causada, também, pelo excesso de estresse e/ou defeitos causados pela alta

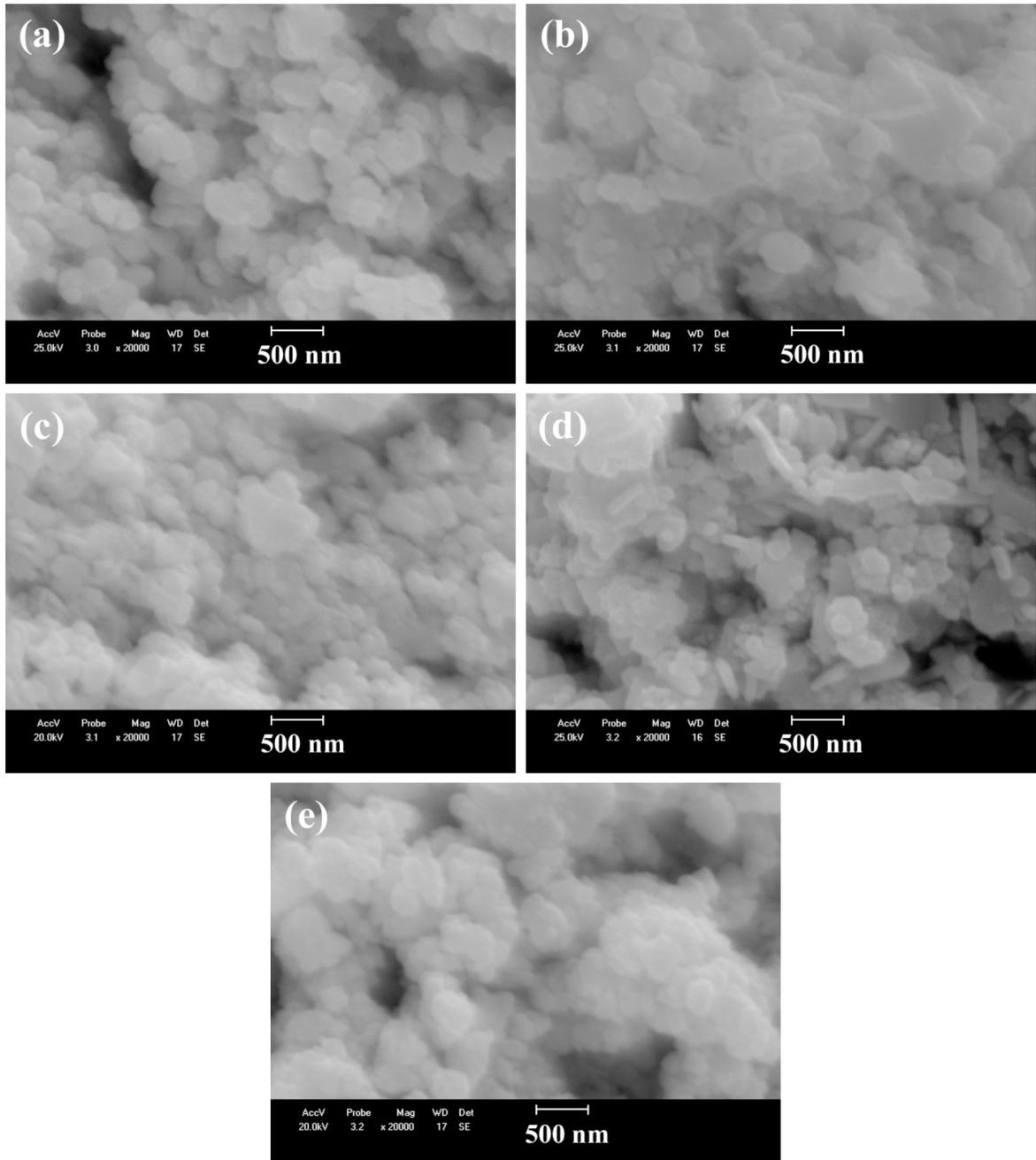


Figura 4.7: *Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das amostras de $BiFeO_3$ moídas a 200 RPM por 60 minutos com diferentes razões entre a massa de amostra e a massa de esferas; (a) 1 : 10, (b) 1 : 20, (c) 1 : 30, (d) 1 : 40 e (e) 1 : 50.*

energia fornecida ao sistema durante o processo de moagem.

Diante dos resultado obtidos por microscopia eletrônica de varredura e da análise semi-quantitativa da concentração da fases identificadas na difratometria de raios X, escolheu-se a razão entre a massa de amostra e a massa de esferas de 1 : 40 para moagem

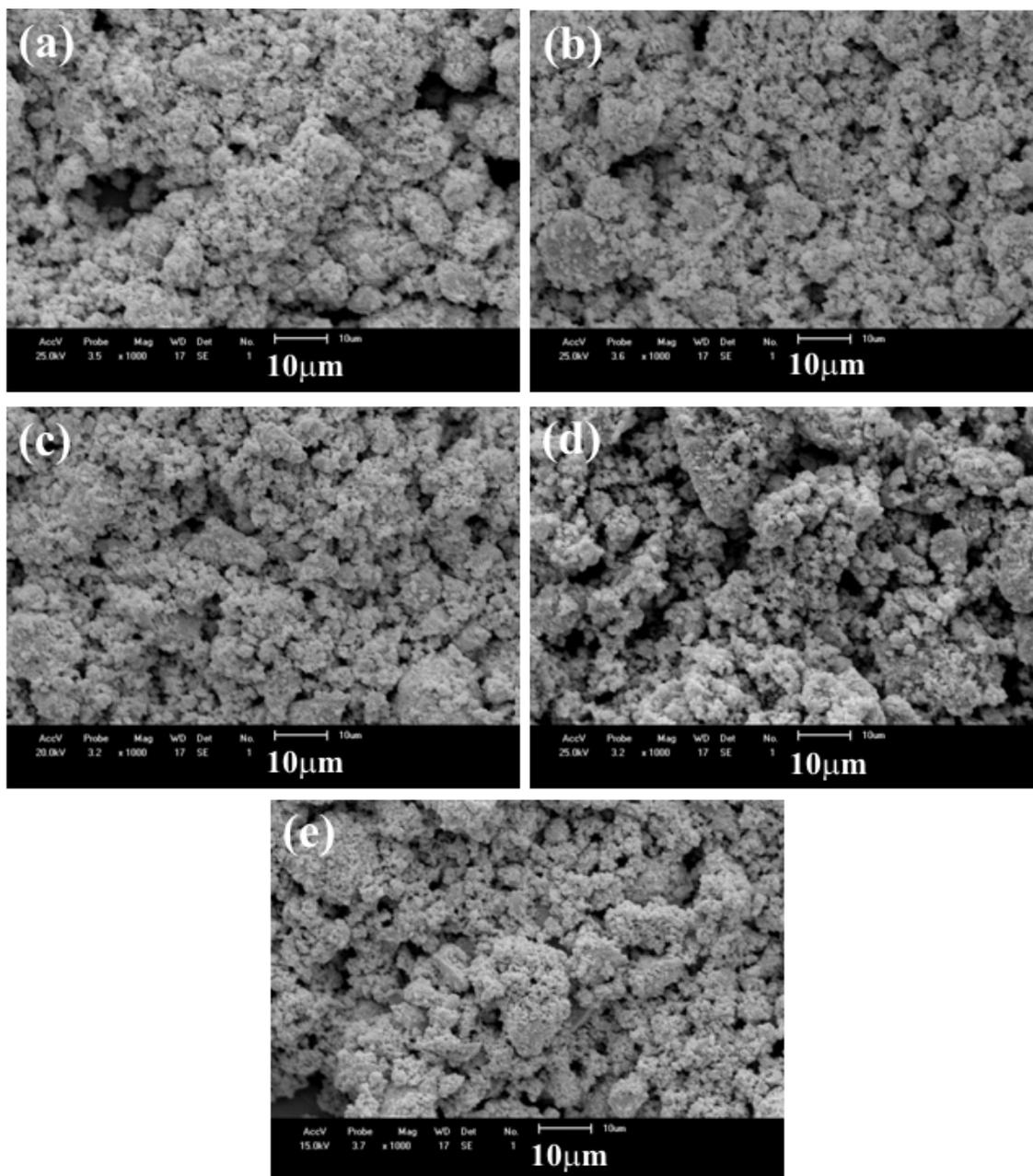


Figura 4.8: *Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das amostras de $BiFeO_3$ moídas a 200 RPM por 1 hora com diferentes razões entre a massa de amostra e a massa de esferas; (a) 1 : 10, (b) 1 : 20, (c) 1 : 30, (d) 1 : 40 e (e) 1 : 50.*

dos pós para produção dos corpos cerâmicos. Assim, para a moagem dos pós os parâmetros escolhidos foram, 60 minutos de moagem a 200 RPM com uma razão entre a massa de amostra e a massa de esferas de 1 : 40. Como pode se observar, ao longo de todo o estudo da influência dos parâmetros de moagem não foi possível produzir pós cerâmicos

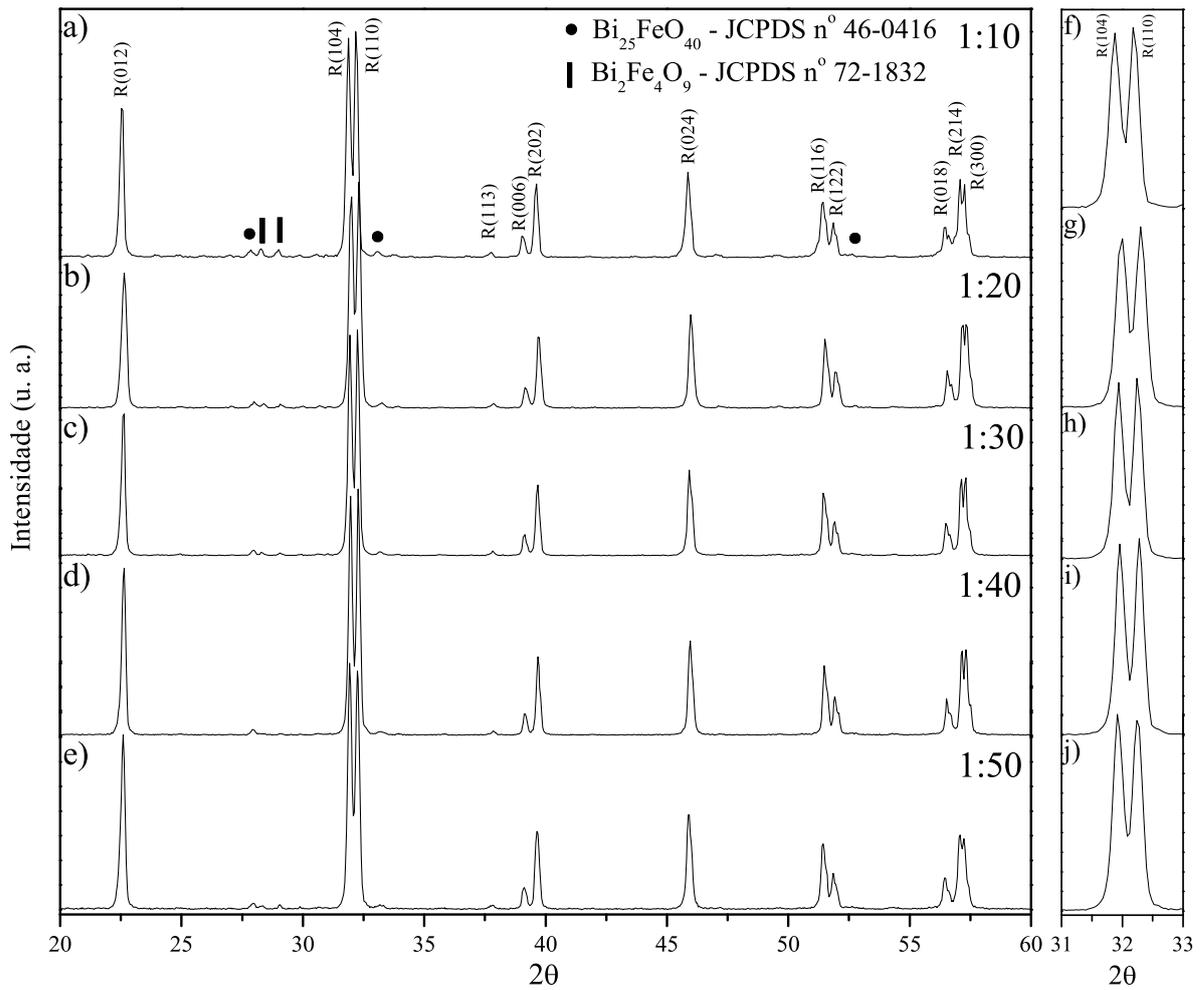


Figura 4.9: Difratogramas obtidos das amostras de BiFeO_3 moídas a 200 RPM por 1 hora com diferentes razões entre a massa de amostra e a massa de esferas; (a) e (f) com 1 : 10, (b) e (g) com 1 : 20, (c) e (h) com 1 : 30, (d) e (i) com 1 : 40, (e) e (j) com 1 : 50. Os difratogramas foram identificados com as fichas presentes no banco de dados JCPDS, os picos identificados com $R(hkl)$ se referem a ficha do composto BiFeO_3 de n° 01 – 086 – 1518, com simetria romboédrica e grupo espacial $R3c$.

de BiFeO_3 sem a presença dos aglomerados. Assim, optou-se por realizar os estudos de sinterização dos corpos cerâmicos de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ com o pós cerâmicos sem calcinar, tal como eles foram retirados do vaso de moagem. Este processo de sinterização (sinterização reativa) foi escolhido com o objetivo de evitar um aumento do tamanho dos aglomerados, dificultando ainda mais a obtenção de corpos cerâmicos densos devido ao baixo empacotamento apresentado por estes aglomerados.

Como mencionado na seção 3.1, o estudo das características estruturais e microestruturais dos pós foram empregados somente nas amostras de $BiFeO_3$, sem a substituição com lantânio, pois o estudo de moagem para todas as composições demandaria um longo período, inviabilizando-o.

Com o processo de otimização da moagem dos pós cerâmicos concretizado, passou-se ao estudo do processo de sinterização dos corpos cerâmicos de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$. Assim, para determinar o intervalo de temperatura no qual esse estudo seria realizado, realizou-se um estudo do comportamento térmico das amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ com a técnica de dilatométrica, com a finalidade de determinar as temperaturas de máxima taxa de contração linear em função da temperatura. Na próxima seção apresentaremos os resultados referentes a tais estudos de dilatométrica.

4.2 Dilatométrica

Os resultados das análises de dilatométrica realizadas nas amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ podem ser observadas nas figuras 4.10, 4.11 e 4.12. Pode-se observar, em temperaturas inferiores a dos vales principais da taxa de expansão térmica de cada amostra, vales de intensidades menores. Estes vales podem estar relacionados a formação das fases principais, a formação de fases líquidas ou devido aos aglomerados previamente observados nos resultados de microscopia eletrônica de varredura. Porém, para a determinação de quais processos de fato ocorrem nestas temperaturas se faz necessário realizar um estudo de difratometria de raios X em função da temperatura de sinterização. Este estudo não foi realizado ao longo deste trabalho, porém encontra-se entre as futuras perspectivas de trabalho para melhor compreensão do processo de sinterização dos compostos de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$.

Para a escolha das temperaturas de sinterização das amostras observou-se a temperatura em que a contração e a taxa de contração térmica das amostras foram máximas. Assim, escolheu-se três temperaturas entre estes intervalos de temperatura para cada amostra. No caso da amostra de $BiFeO_3$, observamos seu máximo na taxa de contração térmica em torno de $801\text{ }^\circ\text{C}$, e a temperatura de máxima contração em torno de $880\text{ }^\circ\text{C}$, levando a escolha das temperaturas de 820 , 835 e $850\text{ }^\circ\text{C}$ para estudo de sinterização das

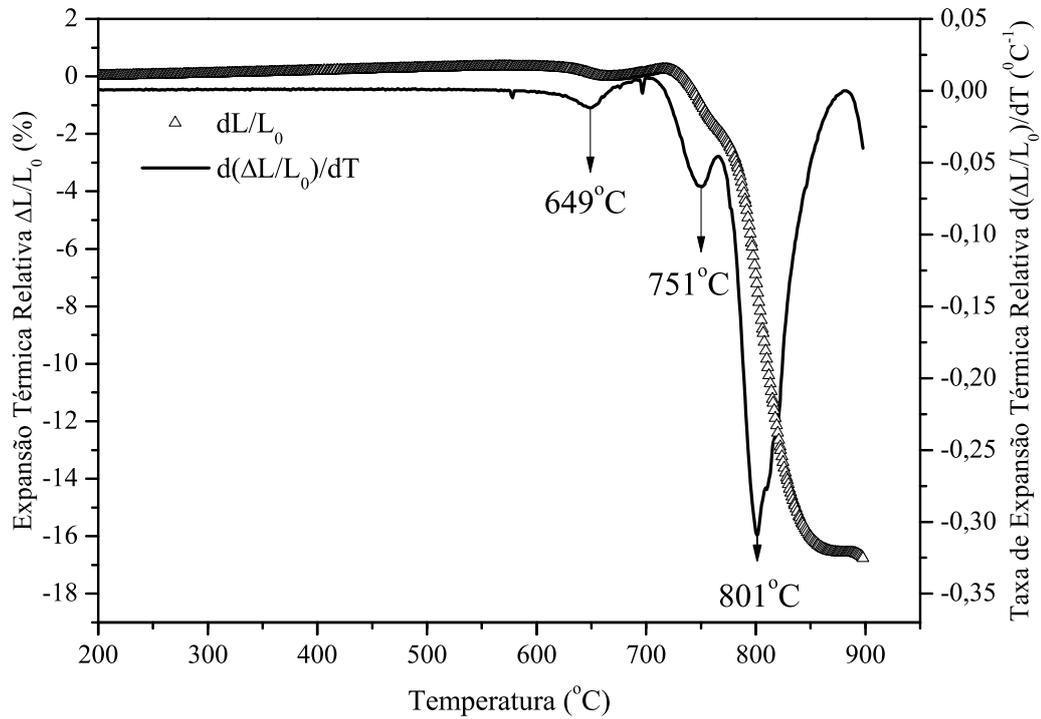


Figura 4.10: Curvas de expansão e taxa de expansão térmica relativas apresentadas pelo composto $BiFeO_3$ obtida a partir do pó cerâmico moído por 60 minutos a 200 RPM com uma razão entre a massa de amostra e a massa de esferas de 1 : 40.

amostras de $BiFeO_3$.

Para a amostra de $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$, observou-se o máximo na taxa de contração térmica em $793\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto que sua máxima contração térmica não foi atingida no intervalo de temperatura no qual a medida de dilatometria foi realizada. Porém, pode-se observar, na curva da taxa de expansão térmica que esta temperatura de máxima contração se encontra próxima a temperatura máxima em que a análise foi realizada ($823\text{ }^\circ\text{C}$). Diante destes resultados, as temperaturas de sinterização de 800, 810 e $820\text{ }^\circ\text{C}$ foram as escolhidas. De forma análoga, as temperaturas de 795, 810 e $825\text{ }^\circ\text{C}$ foram escolhidas para o estudo de sinterização das amostras de $Bi_{0,8}La_{0,2}FeO_3$, que apresentaram máxima contração em torno de $787\text{ }^\circ\text{C}$.

Na próxima seção, os resultados obtidos de sinterização (sinterização convencional, sinterização assistida por pressão e sinterização rápida seguida de choque térmico) em

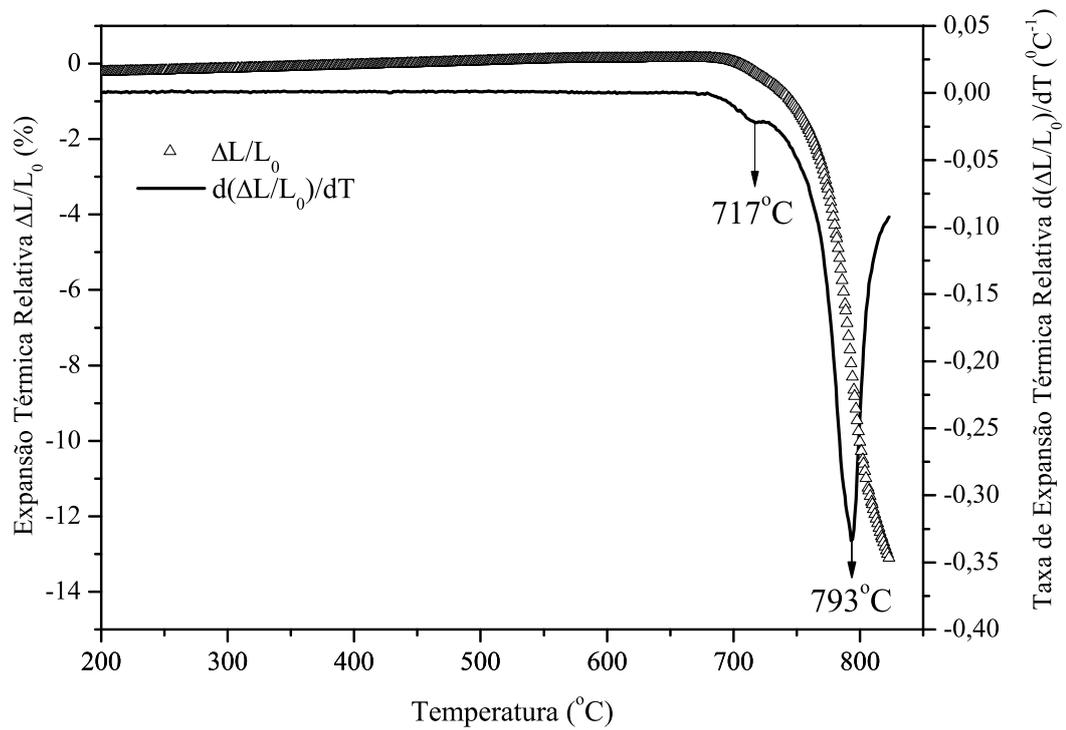


Figura 4.11: *Curvas de expansão e taxa de expansão térmica relativas apresentadas pelo composto $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$ obtida a partir do pó cerâmico moído por 60 minutos a 200 RPM com uma razão entre a massa de amostra e a massa de esferas de 1 : 40.*

função da temperatura e tempo de sinterização para as amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ ($x = 0, 0,1$ e $0,2$).

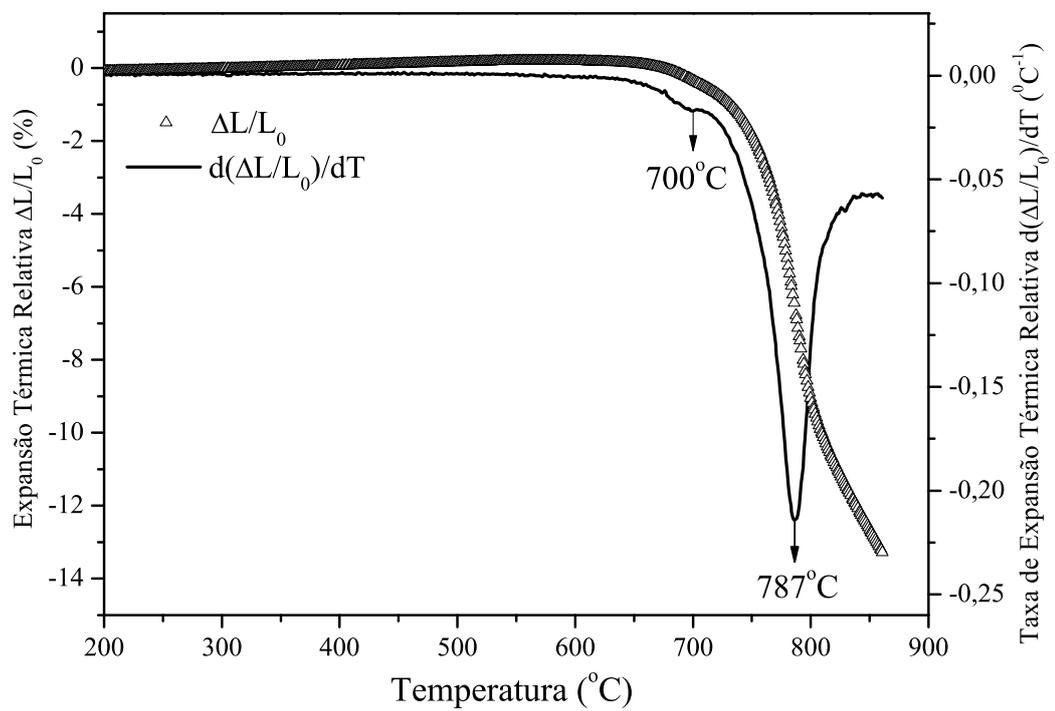


Figura 4.12: Curvas de expansão e taxa de expansão térmica relativas apresentadas pelo composto $\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{FeO}_3$ obtida a partir do pó cerâmico moído por 60 minutos a 200 RPM com uma razão entre a massa de amostra e a massa de esferas de 1 : 40.

4.3 Obtenção dos Corpos Cerâmicos

Os corpos cerâmicos estudados neste trabalho, como mencionado anteriormente, foram obtidos utilizando-se três diferentes métodos de sinterização (sinterização convencional, sinterização rápida seguida de choque térmico e sinterização assistida por pressão uniaxial). Nas próximas seções apresentaremos os resultados obtidos do estudo de sinterização das amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ pelos diferentes métodos de sinterização.

4.3.1 Sinterização Convencional

Os estudos de sinterização convencional conduzidos neste trabalho tiveram por objetivo otimizar os parâmetros de sinterização, temperatura e tempo, empregados na produção dos corpos cerâmicos de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$.

A primeira análise realizada para otimização do processo de sinterização convencional foi a determinação da melhor temperatura para produção dos corpos cerâmicos. As temperaturas de sinterização foram escolhidas a partir dos resultados de dilatométrica, seção 4.2. Neste sentido, três amostras de cada composição foram sinterizadas em temperaturas distintas, durante um tempo fixo de 60 minutos, em atmosfera livre. As temperaturas consideradas ideais foram apontadas a partir da análise por microscopia eletrônica de varredura em que se enfocou na observação da porosidade das amostras, das medidas de densidade por empuxo e difratometria de raios X para verificar as estruturas cristalinas formadas. Assim, determinadas as temperaturas ideais de sinterização de cada composição, mais duas amostras de cada composição foram sinterizadas em tempos de 30 e 120 minutos e também analisadas por microscopia eletrônica de varredura, medidas de densidade por empuxo e difratometria de raios X. Com estes resultados espera-se determinar as melhores condições de sinterização, trabalho este não reportado pela literatura, para se obter amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ com altas densidades para caracterizações elétricas e magnéticas.

Os resultados das análises de densidade aparente por empuxo obtidos do estudo de temperatura e tempo de sinterização das amostras de $BiFeO_3$ estão apresentados na tabela 4.1. As densidades relativas apresentadas nesta tabela se referem a densidade por

empuxo em relação a densidade teórica calculada a partir dos difratogramas de raios X, tal como descrito nos procedimentos experimentais, figura 4.14. As condições de sinterização em negrito na tabela 4.1 evidenciam quais condições de sinterização foram consideradas as melhores para o processamento dos corpos cerâmicos.

Tabela 4.1: Tabela relacionando os resultados obtidos da análise de densidade por empuxo das amostras de $BiFeO_3$.

Temperatura de Sinterização ($^{\circ}C$)	Tempo de Sinterização (min)	Densidade Aparente Total (g/cm^3)	Densidade Relativa (%)
820	60	$7,84 \pm 0,02$	$93,9 \pm 0,2$
835	60	$7,81 \pm 0,01$	$93,4 \pm 0,1$
850	60	$7,74 \pm 0,02$	$92,6 \pm 0,2$
820	30	$7,83 \pm 0,02$	$93,7 \pm 0,2$
820	120	$7,79 \pm 0,02$	$93,0 \pm 0,2$

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras utilizadas para estudo da temperatura ideal de sinterização das amostras de $BiFeO_3$ encontram-se ilustradas na figura 4.13 (a), (b) e (c). Observando as imagens é possível constatar que a amostra sinterizada a $835^{\circ}C$ apresenta menor porosidade superficial em relação as outras. Porém, ao analisarmos os difratogramas apresentados na figura 4.14, verifica-se através de uma análise semi-quantitativa (proporção entre a intensidade dos picos principais) que a amostra sinterizada a $820^{\circ}C$ apresenta 12,2% de $Bi_{25}FeO_{40}$ e 6,1% de $Bi_2Fe_4O_9$, já a amostra sinterizada a $835^{\circ}C$ apresenta 13,6% de $Bi_{25}FeO_{40}$ e 10,6% de $Bi_2Fe_4O_9$ e a amostra sinterizada a $850^{\circ}C$ apresenta 12% de $Bi_{25}FeO_{40}$ e 10,8% de $Bi_2Fe_4O_9$. Como verificou-se um aumento da quantidade de fase secundária com o aumento da temperatura de sinterização, escolheu-se a temperatura de $820^{\circ}C$, apesar de apresentar uma porosidade superficial, figura 4.13 (a), superior a amostra sinterizada a $835^{\circ}C$, figura 4.13.

Ao compararmos as imagens 4.13 (a), (d) e (e), as quais exibem a microestrutura das amostras sinterizadas a $820^{\circ}C$ por tempos distintos, verificamos que a amostra sinterizada por apenas 30 minutos apresenta uma melhor microestrutura, na qual verifica-se

uma baixa porosidade superficial e interna, figuras 4.13 (e) e (f). Verifica-se também que além de apresentar uma baixa porosidade superficial, o perfil de difração, 4.14, da amostra sinterizada por 30 minutos apresenta uma menor quantidade de fases secundárias comparada as amostras com tempos de sinterização mais prolongados, 7,8% de $Bi_{25}FeO_{40}$ e 5,2% de $Bi_2Fe_4O_9$. Quando comparadas as medidas de densidade relativa, tabela 4.1, as imagens, figura 4.13, corroboram com os resultados de densidade relativa obtidos para as amostras de $BiFeO_3$. Assim, escolheu-se a amostra sinterizada a 820 °C durante 30 minutos para caracterização ferrítica.

No que se refere a morfologia dos grãos, tal como reportado na literatura [9], fica evidente a presença de três configurações bem distintas. A primeira, e majoritária, refere-se a grãos preferencialmente esféricos com alguns micrômetros, identificados como sendo a fase principal, $BiFeO_3$. A segunda morfologia observada trata-se de grãos em forma de paralelepípedos, apresentando tamanhos de até algumas dezenas de micrômetros. Estes encontram-se dispersos em meio a fase principal de $BiFeO_3$, identificada como sendo a fase $Bi_2Fe_4O_9$ utilizando a técnica de EDX (figura 4.15 (e)) e difratometria de raios X (figura 4.14). A terceira morfologia apresenta o aspecto de uma fase líquida em meio aos grãos de $BiFeO_3$ e $Bi_2Fe_4O_9$. Esta, por sua vez, foi identificada como sendo a fase $Bi_{25}FeO_{40}$ por meio das técnicas de EDX (figura 4.15 (f)) e difratometria de raios X, figura 4.14. As três fases aqui descritas foram cuidadosamente analisadas através de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), e os resultados estão ilustrados na figura 4.15.

Analisando-se o diagrama de fases apresentado na introdução, verifica-se que o composto $BiFeO_3$ se forma apenas em uma estreita linha de igual proporção entre Bi_2O_3 e Fe_2O_3 , em que qualquer pequeno desvio estequiométrico leva a formação de outras fases cristalinas. No caso da presença de excesso de Fe_2O_3 tem-se a formação da fase $Bi_2Fe_4O_9$ e, no caso de sua falta, observa-se a formação da fase $Bi_{25}FeO_{40}$.

Na figura 4.15 (c) e (d), apresentamos um mapeamento da composição de ferro e bismuto da região apresentada na imagem 4.15 (a) com o objetivo de evidenciar a presença das três fases apresentadas nas análises de difratometria de raios X, figura 4.14. Na figura 4.15 (c), é possível observar três regiões distintas quanto a intensidade de raios X característicos do átomo de ferro detectados. As regiões mais claras (ou mais escuras da

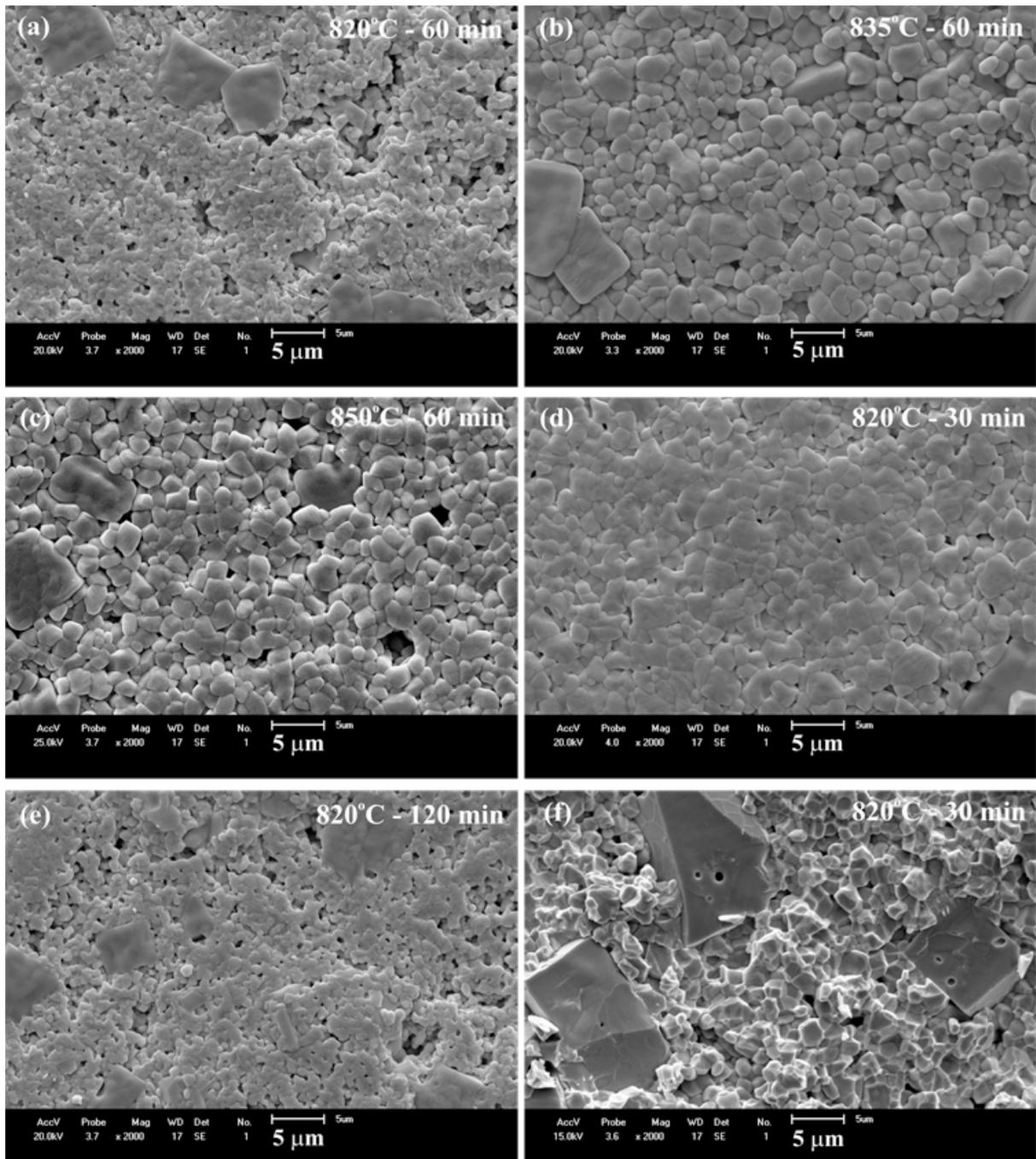


Figura 4.13: *Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de superfície e fratura das amostras de BiFeO_3 sinterizadas a diferentes temperaturas e tempos; superfícies: (a) 820 °C por 60 minutos, (b) 835 °C por 60 minutos, (c) 850 °C por 60 minutos, (d) 820 °C por 30 minutos, (e) 820 °C por 120 minutos; fratura: (f) 820 °C por 30 minutos.*

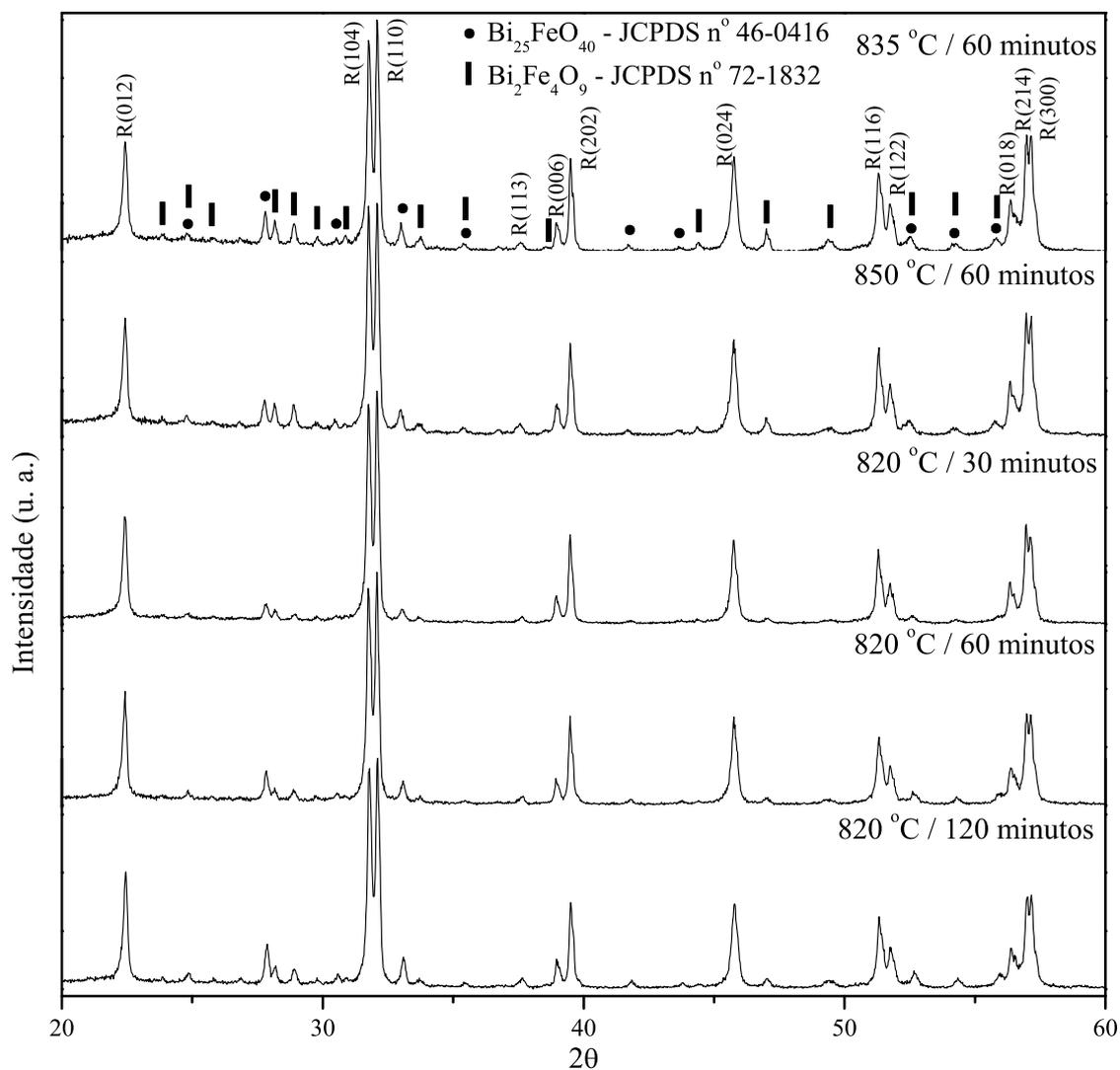


Figura 4.14: Difractogramas obtidos das amostras de BiFeO_3 sinterizadas para otimização dos parâmetros de sinterização. Os picos identificados por $R(hkl)$ referem-se a ficha de BiFeO_3 n° 86–1518, do banco de dados do JCPDS, a qual apresenta simetria romboedral pertencente ao grupo $R3c$.

figura 4.15 (d)), em forma de paralelepípedos, correspondem a fase $Bi_2Fe_4O_9$, verificada através da análise de EDX (figura 4.15 (e)) realizada sobre um grão com este formato, uma vez que estes apresentam uma quantidade de átomos de Fe maior que o restante da amostra. As regiões escuras (ou mais claras da figura 4.15 (d)), que apresentam morfologia irregular, tratam-se da fase $Bi_{25}FeO_{40}$, também verificada por análise de EDX , figura 4.15 (f), que apresentam uma grande quantidade de átomos de Bi . Por fim, identificamos as regiões com tonalidade intermediária, a qual correspondem a maior região, que trata-se da fase majoritária $BiFeO_3$. A figura 4.15 (b) também ilustra as três fases presentes na amostra. Esta imagem foi adquirida utilizando-se o detector de elétrons retroespalhados do microscópio eletrônico de varredura, o sinal gerado por estes elétrons são capazes de evidenciar as diferenças de composição química apresentadas por diferentes regiões. Nesta imagem observa-se três tons de cinza que caracterizam cada uma das fases presentes na amostra.

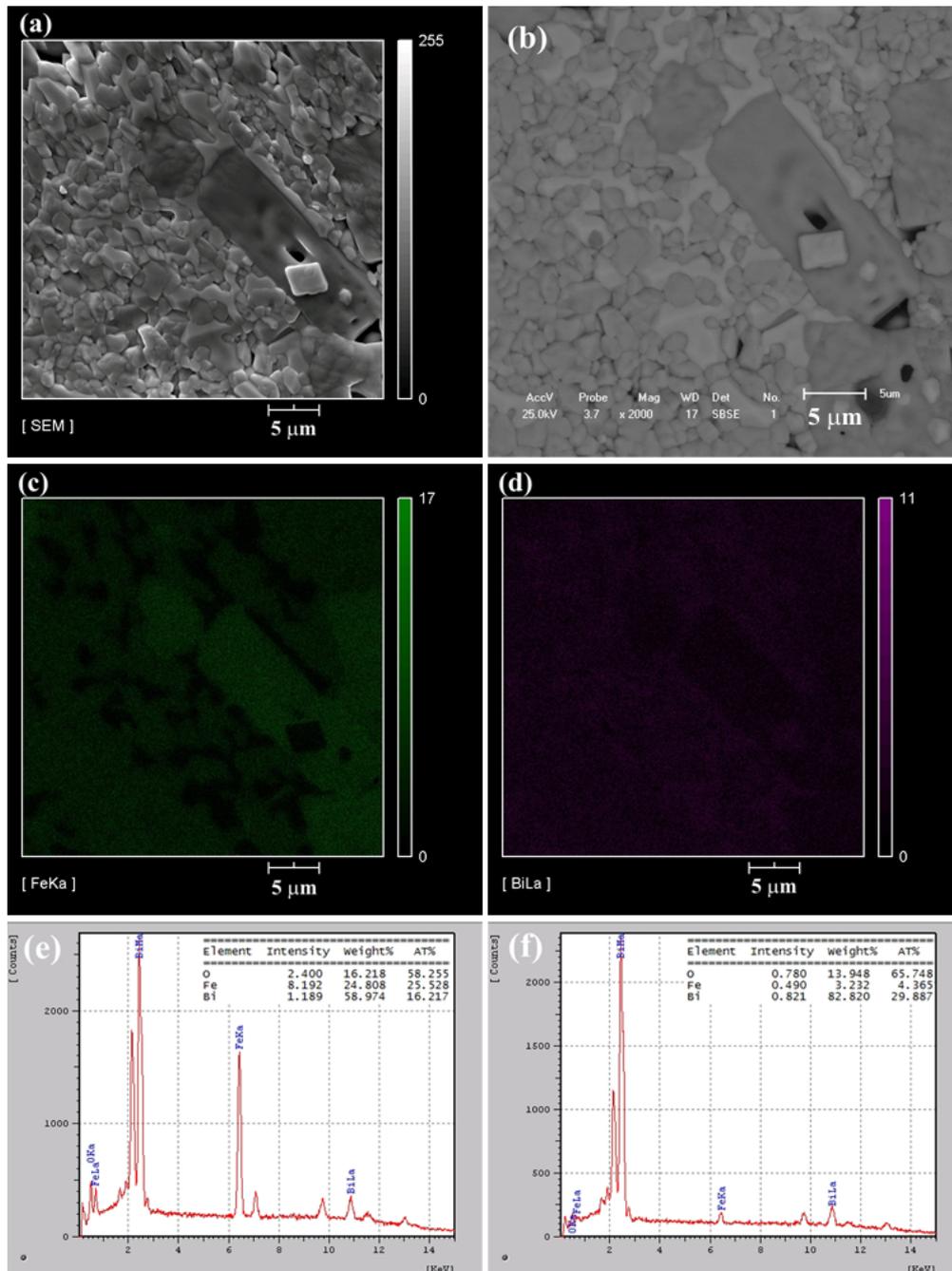


Figura 4.15: Resultados de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia dispersiva de raios X obtidas da amostra de BiFeO_3 . (a) Imagem de superfície (b) Imagem formada utilizando elétrons retroespalhados, (c) Mapeamento da concentração de ferro da região contida na figura (a), (d) mapeamento da concentração de bismuto da região compreendida na região da figura (a), (e) EDX realizado sobre um grão em formato de paralelepípedo e (f) EDX sobre uma região de fase líquida tal qual as regiões escuras do mapa de concentração de ferro.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura utilizadas para determinar a melhor temperatura de sinterização das amostras de $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$, encontram-se ilustradas na figura 4.16 (a), (b) e (c). Assim como nas amostra de $BiFeO_3$ puras, as amostras de $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$ foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, medidas de densidade aparente total por empuxo (tabela 4.2) e difratometria de raios X, figura 4.17. As condições de sinterização em negrito na tabela 4.2 evidenciam quais condições de sinterização foram escolhidas para o processamento dos corpos cerâmicos utilizados nas caracterizações ferróicas.

Tabela 4.2: Tabela relacionando os resultados obtidos da análise de densidade por empuxo das amostras de $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$.

Temperatura de Sinterização ($^{\circ}C$)	Tempo de Sinterização (min)	Densidade da Amostra (g/cm^3)	Densidade Aparente Relativa (%)
800	60	$7,56 \pm 0,03$	$92,1 \pm 0,4$
810	60	$7,76 \pm 0,02$	$94,5 \pm 0,2$
820	60	$7,75 \pm 0,02$	$94,4 \pm 0,2$
810	30	$7,50 \pm 0,03$	$91,7 \pm 0,4$
810	120	$7,81 \pm 0,05$	$94,8 \pm 0,6$

As imagens observadas na figura 4.16 (a), (b) e (c), utilizadas na análise da temperatura de sinterização apresentaram boa concordância com os valores de densidade relativa apresentados na tabela 4.2. As amostras apresentaram altos valores de densidade e tais medidas são ratificadas analisando-se microscopias de superfície nas quais se observa superfícies pouco porosas. Comparando os resultados obtidos com as medidas de densidade e imagens de superfície, a amostra sinterizada a temperatura de $810^{\circ}C$ foi considerada a temperatura ideal para a produção dos corpos cerâmicos de $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$. Apesar de a amostra apresentar uma quantidade pouco maior de poros que a amostra sinterizada a $820^{\circ}C$ esta foi escolhida por apresentar uma densidade relativa um pouco superior e uma temperatura de sinterização inferior. Escolhida a temperatura de sinterização, duas outras amostras foram sinterizadas por diferentes tempos. Analisando os resultados microestru-

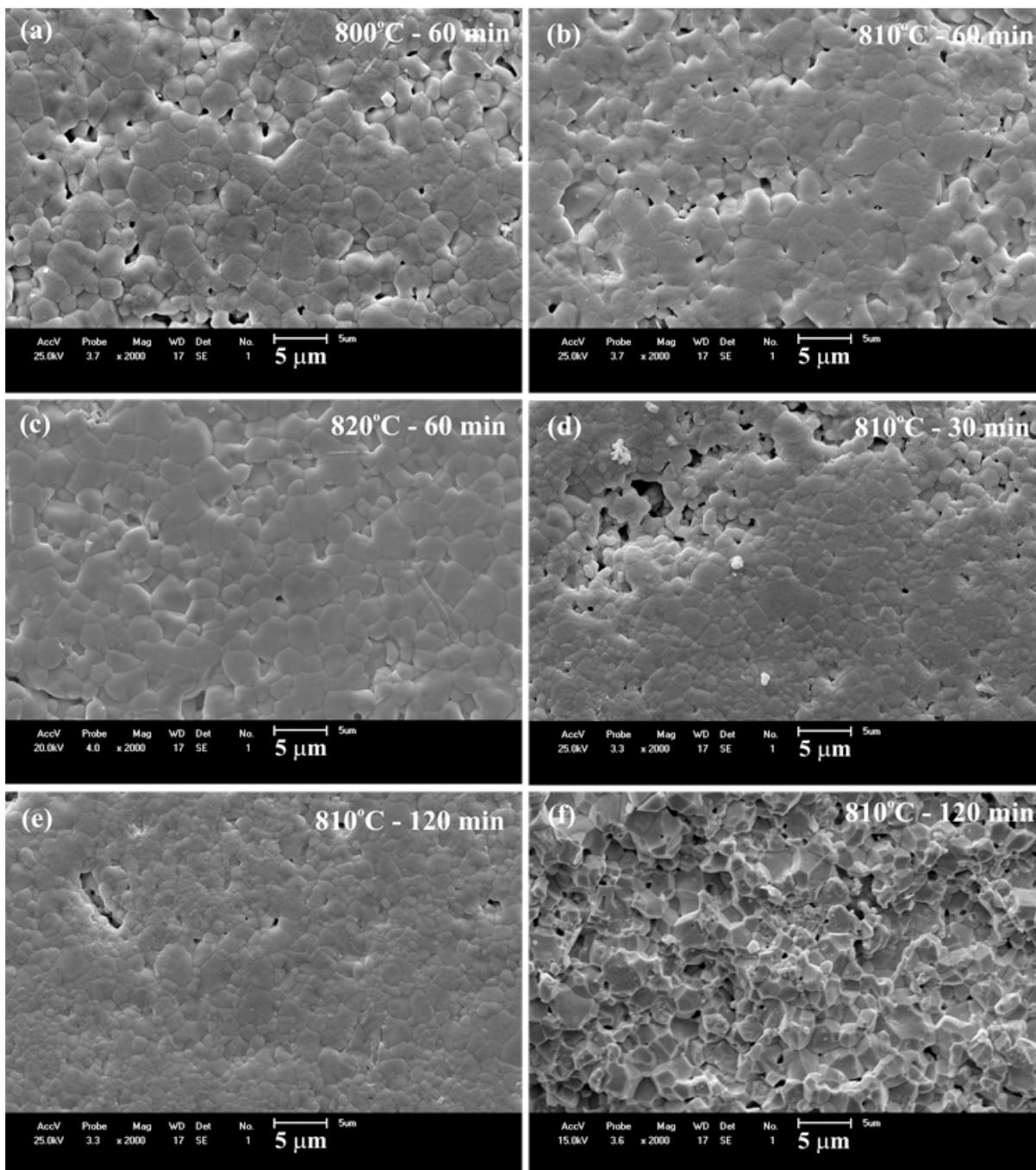


Figura 4.16: *Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de superfície e fratura das amostras de $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ sinterizadas a diferentes temperaturas e tempos; superfícies: (a) 800 °C por 60 minutos, (b) 810 °C por 60 minutos, (c) 820 °C por 60 minutos, (d) 810 °C por 30 minutos, (e) 810 °C por 120 minutos; fratura: (f) 810 °C por 120 minutos.*

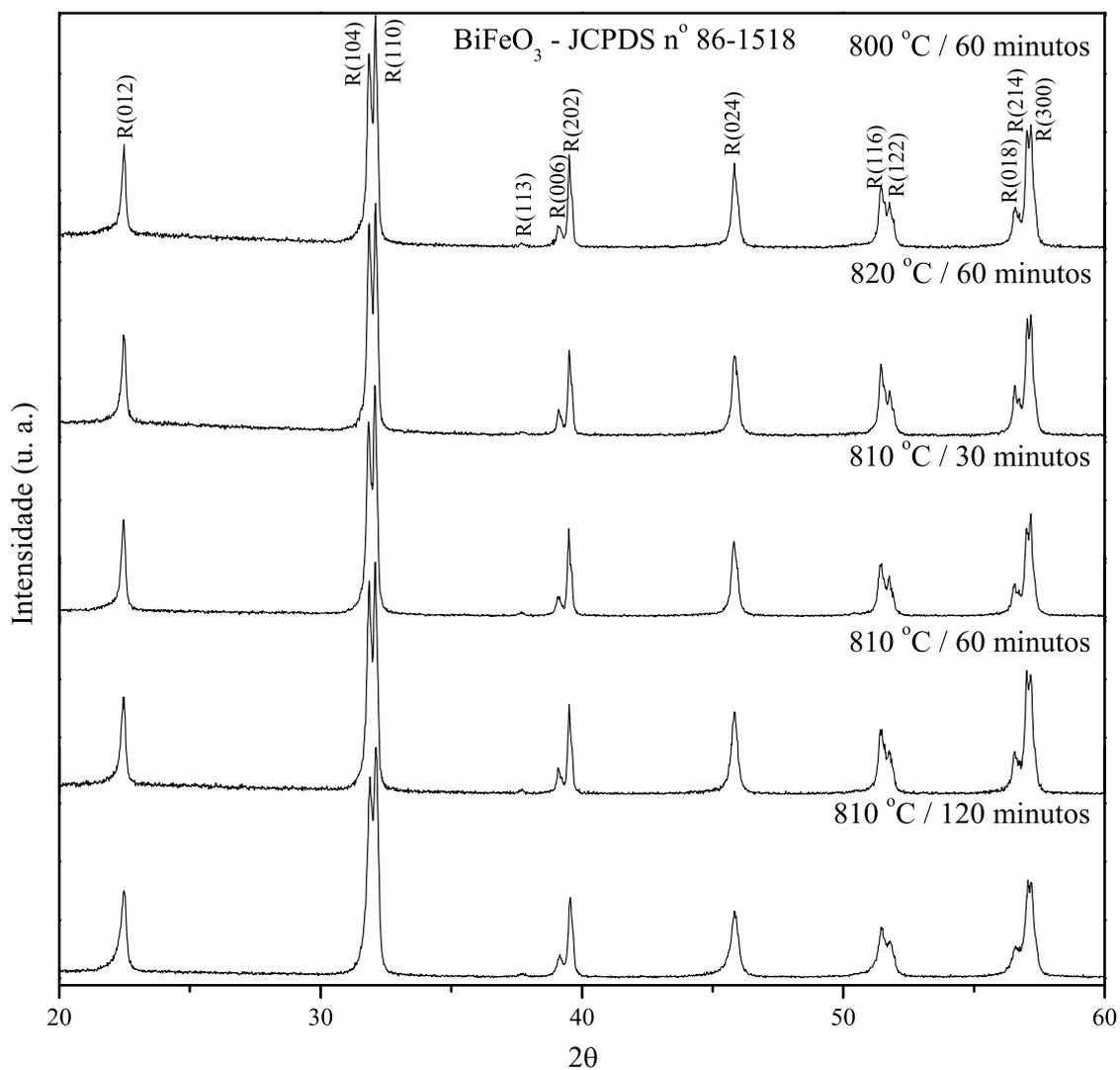


Figura 4.17: Difractogramas obtidos das amostras de $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$ sinterizadas para otimização dos parâmetros de sinterização.

turais obtidos das amostras sinterizadas em 810 °C por diferentes tempos de sinterização, figura 4.16 (b),(d) e (e), juntamente com os resultados de densidade aparente relativa, a amostra sinterizada a 810 °C por 120 minutos foi considerada a amostra que apresentou melhor microestrutura, sendo escolhida para as caracterizações elétricas e magnéticas. As amostras apresentaram uma estrutura de grãos com morfologia preferencialmente esférica.

Todas as cinco amostras tiveram suas estruturas analisadas por difratometria de raios X, e os resultados estão ilustrados na figura 4.17. Todas as amostras apresentaram-se monofásicas, com simetria romboedral e grupo espacial $R3c$, identificadas ao serem comparadas com a ficha nº 86 – 1518 do banco de dados *JCPDS*.

Para finalizar a escolha dos parâmetros de sinterização convencional das amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ fez-se o estudo da temperatura e tempo de sinterização das amostras de $Bi_{0,8}La_{0,2}FeO_3$. Primeiramente, três amostras foram sinterizadas durante 60 minutos em três temperaturas distintas, estimadas a partir dos resultados de dilatométrica, e analisadas por microscopia eletrônica de varredura (figura 4.18), medidas de densidade aparente por empuxo, tabela 4.3 (as condições de sinterização em negrito, evidenciam as condições escolhidas para processamento das amostra utilizadas para caracterização ferrítica), e difratometria de raios X (figura 4.19).

Na figura 4.18 (a), (b) e (c), encontram-se os resultados das análises de microscopia eletrônica de varredura em função da temperatura. Ao observarmos as microestruturas verificamos que estas encontram-se em bom acordo com os resultados de densidade obtidos, apresentaram baixa porosidade com morfologia preferencialmente esférica dos grãos que a constituem. Diante destes resultados a temperatura de 810 °C foi considerada a ideal para a sinterização das cerâmicas de $Bi_{0,8}La_{0,2}FeO_3$. Assim, duas novas cerâmicas foram sinterizadas em tempos distintos para análise de densidade, estrutura e microestrutura em função do tempo de sinterização.

Tabela 4.3: Tabela relacionando os resultados obtidos da análise de densidade por empuxo das amostras de $Bi_{0,8}La_{0,2}FeO_3$.

Temperatura de Sinterização ($^{\circ}C$)	Tempo de Sinterização (min)	Densidade Aparente Total (g/cm^3)	Densidade Aparente Relativa (%)
795	60	$7,64 \pm 0,02$	$95,3 \pm 0,2$
810	60	$7,74 \pm 0,02$	$96,5 \pm 0,2$
825	60	$7,09 \pm 0,07$	$88,4 \pm 0,9$
810	30	$7,67 \pm 0,16$	$95,6 \pm 0,4$
810	120	$7,71 \pm 0,03$	$96,1 \pm 0,4$

Ao observar as imagens (b), (d) e (e) da figura 4.18, que apresentam os resultados de microscopia eletrônica de varredura para diferentes tempos de sinterização (30, 60 e 120 minutos), verifica-se novamente a boa qualidade das amostras, com morfologia preferencialmente esférica dos grãos. As amostras apresentaram uma porosidade superficial muito baixa em pleno acordo com os resultados de densidade obtidos. Todas as amostras foram analisadas por difratometria de raios X, e as fases identificadas por comparação com os padrões de difração contidos no banco de dados do *JCPDS*. As amostras apresentaram-se monofásicas e foram identificadas com a ficha de $BiFeO_3$ *n*° 86 – 1518 (simetria romboedral e grupo espacial *R3c*).

Comparando as três amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ sinterizadas nas temperaturas e tempos considerados ideais para cada composição, observamos uma grande redução no tamanho médio de grão e um aumento da densidade relativa. Também observamos uma redução na temperatura em que ocorre o pico de contração nas análises de dilatométrica com o aumento da concentração de lantânio. Todas estas alterações podem estar associadas a uma possível melhora no empacotamento dos pós cerâmicos com lantânio. Esta suposição pode ser reforçada pelo fato de se ter obtido densidades geométricas relativas das amostras, antes de serem sinterizadas, de 60,4, 66,1 e 64,5 %, para os corpos cerâmicos de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ com $x = 0, 0,1$ e $0,2$, respectivamente.

Uma segunda evolução de comportamento em função da concentração de lantânio pode ser observada nas análises de difratometria de raios X. Observa-se, tal como repor-

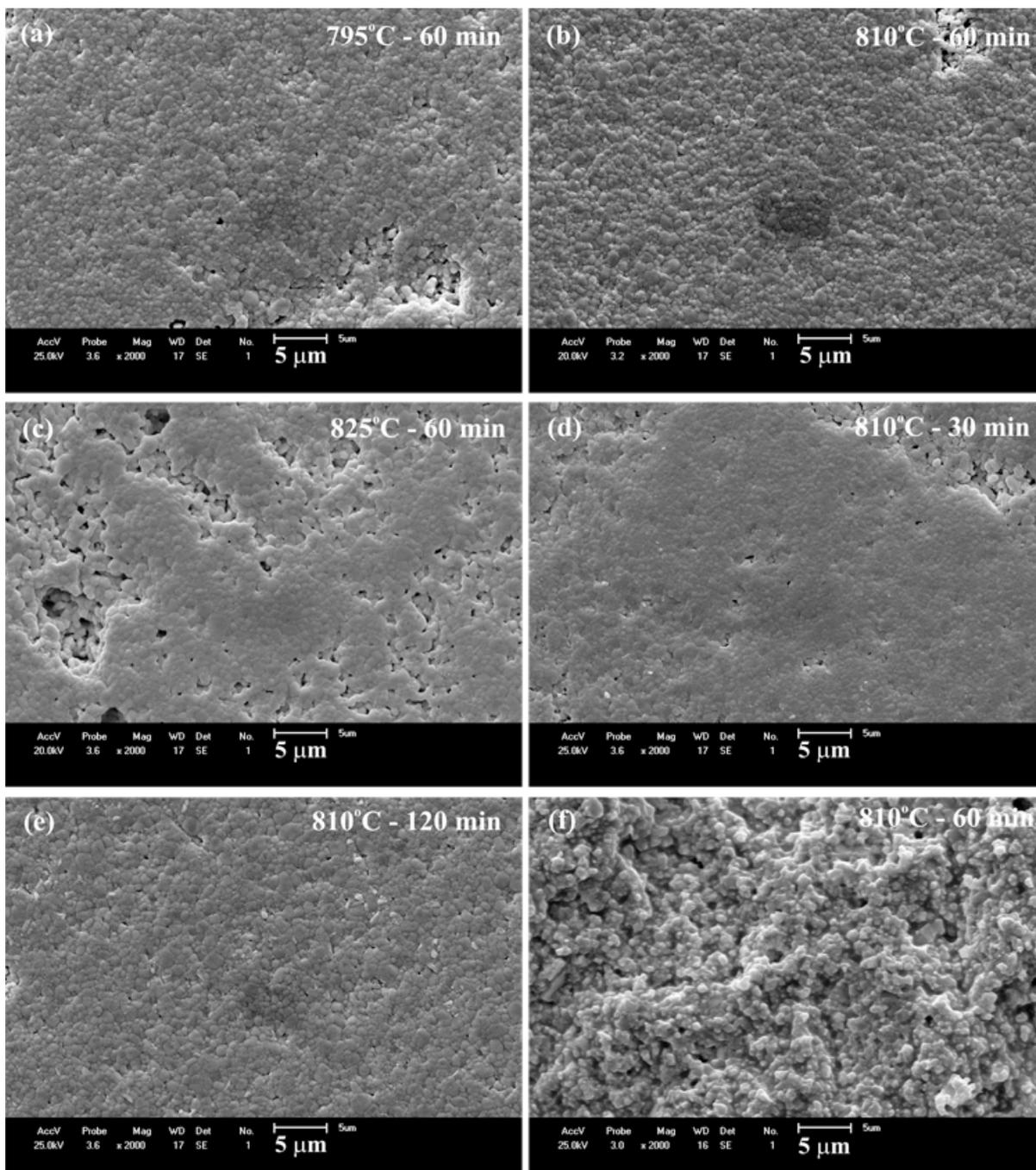


Figura 4.18: *Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de superfície e fratura das amostras de $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$ sinterizadas a diferentes temperaturas e tempos; superfícies: (a) 795 °C por 60 minutos, (b) 810 °C por 60 minutos, (c) 825 °C por 60 minutos, (d) 810 °C por 30 minutos, (e) 810 °C por 120 minutos; fratura: (f) 810 °C por 60 minutos.*

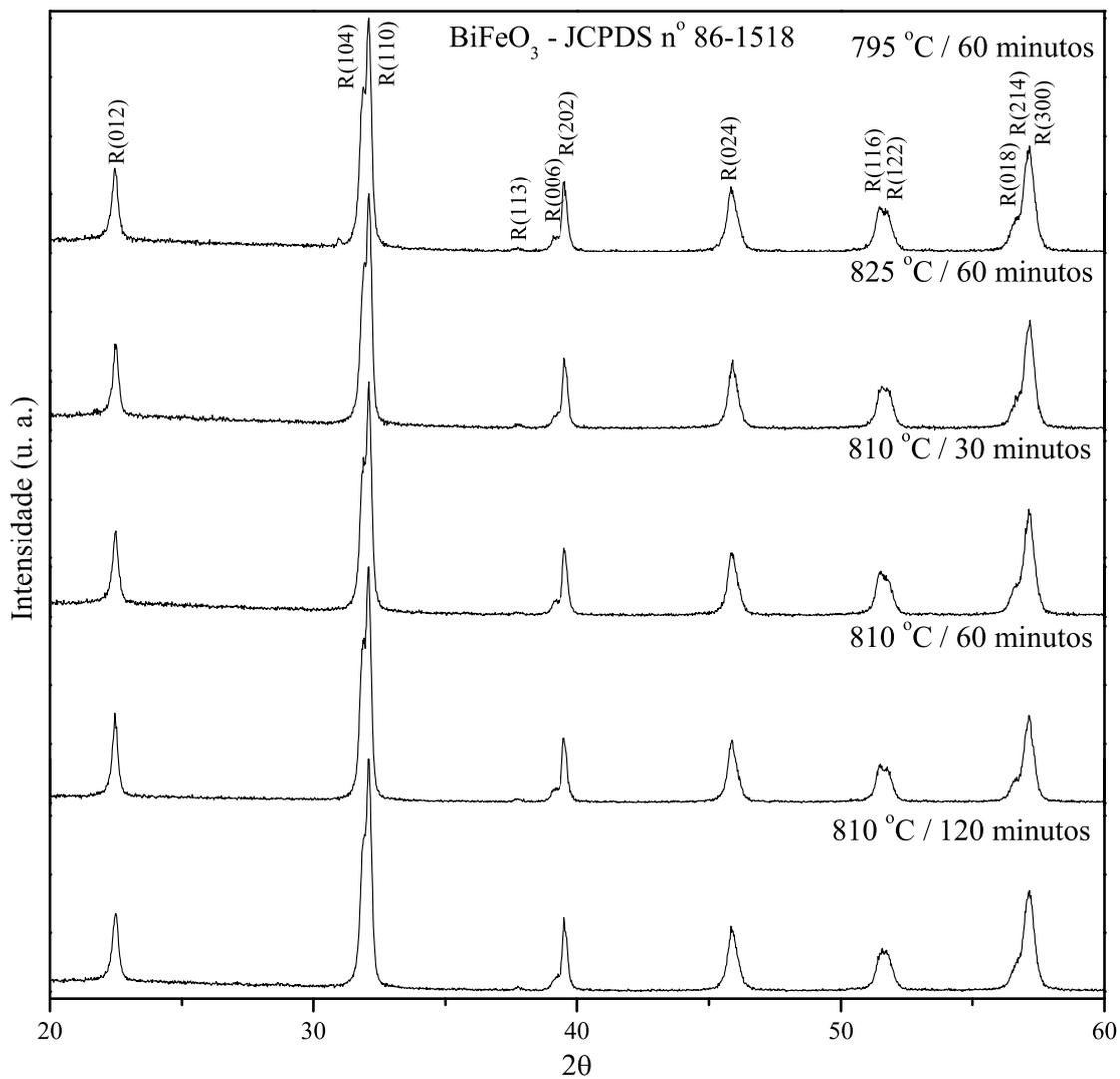


Figura 4.19: Difractogramas obtidos das amostras de $Bi_{0,8}La_{0,2}FeO_3$ sinterizadas para otimização dos parâmetros de sinterização.

tado por [22, 47, 48], a evolução da simetria romboedral ($x \leq 0,2$), grupo espacial $R3c$, para uma simetria ortorrômbica e grupo espacial $C222$. Esta evolução pode ser observada pela redução do pico de difração (104) para as diferentes composições de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$, figuras 4.14, 4.17 e 4.19.

4.3.2 Sinterização Assistida por Pressão

Os estudo de sinterização assistida por pressão tiveram por objetivo promover uma maior densificação das amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ e para tanto, foram processadas tal como descrito nos procedimentos experimentais, seção 3.2. Todas as amostras foram sinterizadas a $820\text{ }^\circ\text{C}$, durante 120 minutos, em atmosfera positiva de oxigênio, utilizando uma prensa comercial *Thermal Technology INC SiC Hot Press* modelo *HP 22-0614-SC*, situada no Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas - GCFerr, da Universidade Federal de São Carlos.

Na figura 4.20 apresentamos os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura da amostra de $BiFeO_3$ sinterizada sob pressão. Assim como observado nas amostras de $BiFeO_3$ obtidas por sinterização convencional e reportado por Valant e colaboradores [9], podemos observar a presença de três morfologias distintas de grãos. A primeira, e majoritária, apresenta um formato preferencialmente esférico e foi identificada por difratometria de raios X (figura 4.21 (a)), o difratograma apresentado está ampliado para possibilitar uma melhor observação dos picos de difração referentes a fases secundárias) e análise de *EDX* como a fase principal $BiFeO_3$ (ficha $n^\circ 86-1518$ do banco de dados *JCPDS*). Esta fase apresentou uma morfologia semelhante a reportada W. N. Wu e colaboradores [49] ao utilizarem altas pressões (6 GPa) e altas taxas de sinterização ($100\text{ }^\circ\text{C/s}$). A segunda morfologia de grãos observada foram grandes paralelepípedos com algumas dezenas de micrômetros, os quais foram identificados por difratometria de raios X e *EDX* como a fase $Bi_2Fe_4O_9$ (*JCPDS* - $n^\circ 72-1832$). A terceira morfologia, observada mais claramente em (b) e (c), apresenta o aspecto de uma fase líquida em meio aos grãos de $BiFeO_3$ e $Bi_2Fe_4O_9$, que foi identificada (difratometria de raios X e *EDX*) como sendo a fase $Bi_{25}FeO_{40}$ (*JCPDS* $n^\circ 46-0416$).

Ao observarmos as imagens de superfície (a) e de fratura (b) e (c) do corpo cerâmico

de $BiFeO_3$ podemos constatar a presença predominante de fraturas intergranulares, tal como reportado por W. N. Wu e colaboradores [49], fraturas em que os grãos são separados inteiros uns dos outros. Fraturas transgranulares, fraturas nas quais os grãos são quebrados no processo de fratura, também aparecem, porém em pequena quantidade. A presença predominante de fraturas intergranulares em relação as fraturas transgranulares pode estar relacionada a presença de fases agregadas aos contornos de grão ($Bi_{25}FeO_{40}$), uma vez que elas já são observadas por todo o corpo cerâmico.

Analisando a densidade da amostra de $BiFeO_3$ obteve-se uma densidade de $7,76 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$, a qual representa $93,5 \pm 0,4 \%$ da densidade teórica obtida a partir do difratograma, figura 4.21. O resultado de densidade corrobora com os resultados obtidos pela análise de microscopia eletrônica de varredura de superfície e fratura da amostra, que apresentou baixa porosidade superficial e interna, figuras 4.20 (a) e (b), respectivamente.

Comparando os resultados de microscopia eletrônica de varredura (figura 4.13 (d) e 4.20) e densidade relativa ($93,7 \pm 0,2$ para a amostra sinterizada convencionalmente e $93,5 \pm 0,4$ para a amostra sinterizada sob pressão) das amostras de $BiFeO_3$ sinterizadas convencionalmente e assistida por pressão, não observou-se uma melhora significativa na microestrutura e densidade das amostras sinterizadas sob pressão.

Os resultados microestruturais obtidos da amostra $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$ encontram-se ilustrados nas figuras 4.22 (a), (b) e (c). A imagem de superfície desta amostra apresenta uma superfície quase totalmente fechada e apenas pequenos poros são observados ao longo de toda a superfície da amostra. Na imagem de superfície de fratura, figura 4.22 (b), observamos também uma baixa porosidade. As medidas de densidade por empuxo resultaram em uma densidade de $7,76 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$, que representa $93,5 \pm 0,4 \%$ da densidade teórica calculada a partir dos resultados de difratometria de raios X, figura 4.23 (a) (na figura 4.23 (a), o difratograma se encontra ampliado para possibilitar uma melhor visualização dos picos de difração referentes as fases secundárias) . Na figura 4.22 (c) observamos uma imagem de superfície de fratura obtida pelo detector de elétrons retroespalhados, esta nos revela uma amostra aparentemente homogênea, ou seja, não é possível distinguir presença de mais de uma fase, apesar de uma pequena quantidade de fases secundárias terem sido detectadas nas análises de difratometria de raios X, figura 4.23.

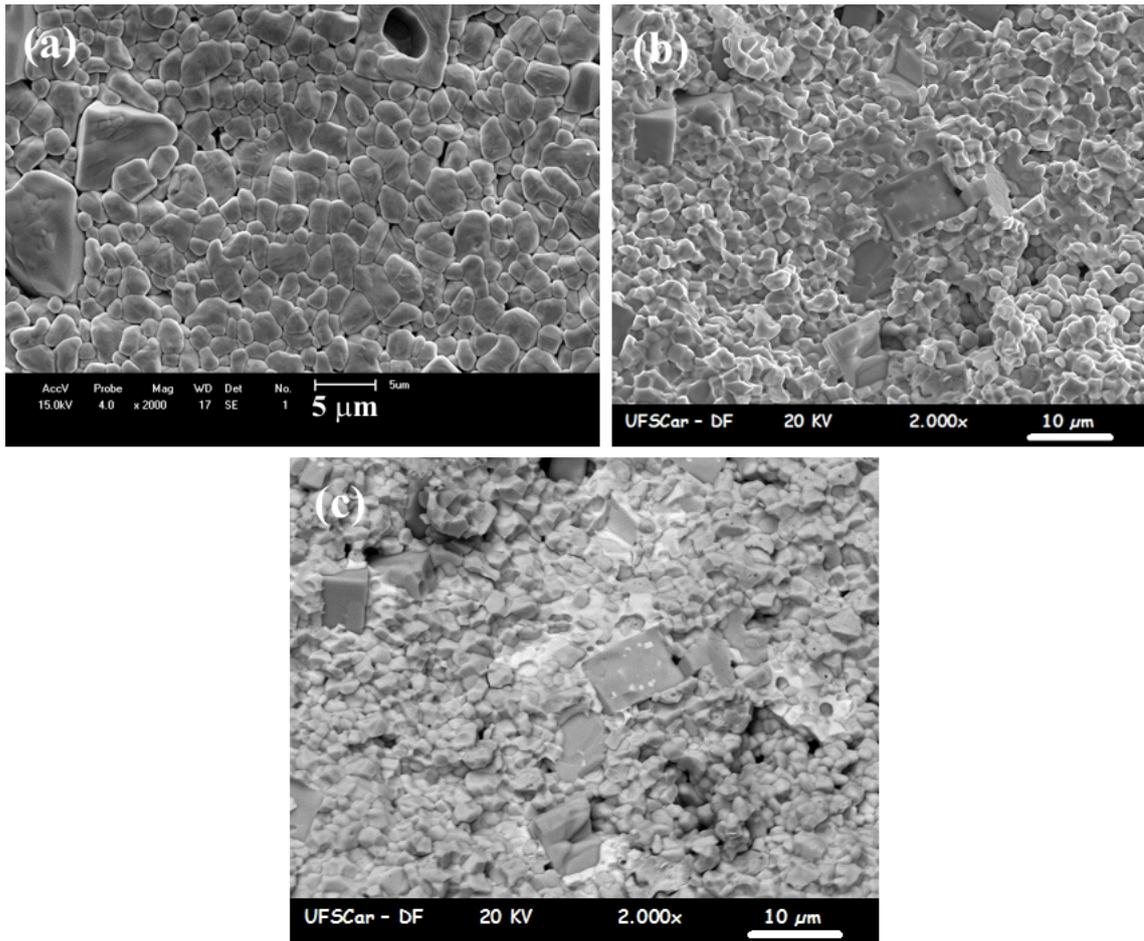


Figura 4.20: Resultados de microscopia eletrônica de varredura de cerâmica de $BiFeO_3$, obtida por sinterização assistida por pressão. Observamos em (a) a superfície polida, (b) fratura e (c) fratura da amostra obtida pelo detector de elétrons retroespalhados.

Do ponto de vista morfológico, a amostra de $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$ apresenta grãos preferencialmente esféricos com uma ampla distribuição de tamanhos de grão. As imagens de superfície de fratura obtidas por microscopia eletrônica de varredura, figura 4.22 (b) e (c), nos revelam uma microestrutura com fraturas em sua grande maioria intergranulares, semelhante a reportada por W. N. Wu e colaboradores [49] ao utilizarem altas pressões para produzirem cerâmicas de $BiFeO_3$. Como mencionado anteriormente, a presença predominante de fraturas intergranulares pode estar relacionada a presença de fases agregadas aos contornos de grãos, comprometendo assim a resistência mecânica e também elétrica, como discutiremos mais a frente nos resultados obtidos com a caracterização ferroelétrica.

A figura 4.24 apresenta os resultados de microscopia eletrônica de varredura obti-

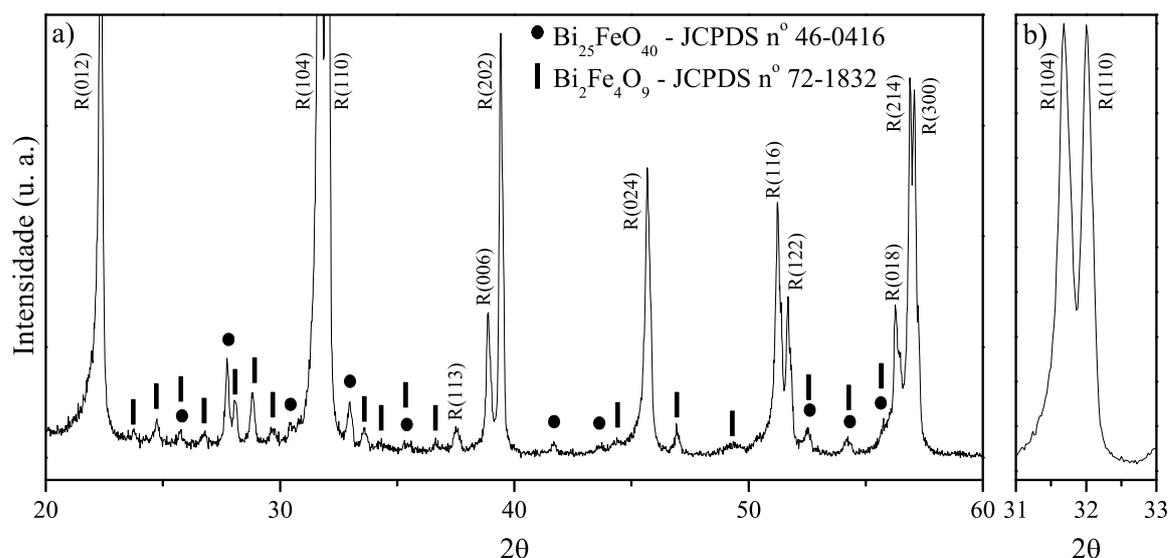


Figura 4.21: Difratoograma obtido da análise de difratometria de raios X, a temperatura ambiente, de cerâmica de BiFeO_3 obtida por sinterização assistida por pressão. (a) Difratoograma ampliado para melhor visualização das fases secundárias, (b) picos principais de difração da fase principal de BiFeO_3 . Os picos de difração identificados por $R(hkl)$ referem-se a ficha de BiFeO_3 n° 86 – 1518 do banco de dados JCPDS, a qual apresenta simetria romboedral pertencente ao grupo $R3c$.

dos da amostra $\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{FeO}_3$ sinterizada sob pressão uniaxial. A microestrutura da superfície da amostras apresentou uma porosidade superficial extremamente baixa, apenas alguns poros residuais podem ser observados. A imagem da superfície de fratura também nos revela uma cerâmica densa com a presença de poucos poros nanométricos. As medidas de densidade por empuxo resultaram em uma densidade de $7,84 \pm 0,06 \text{ g/cm}^3$, o que representa $98,4 \pm 0,8 \%$ da densidade teórica calculada a partir dos resultados de difratometria de raios X, figura 4.25 (na figura 4.25 (a), o difratograma se encontra ampliado para possibilitar uma melhor visualização dos picos de difração referentes as fases secundárias). Os resultados de densidade relativa apresentam assim, bom acordo com os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura onde se observa a presença de poucos poros residuais. Na figura 4.24 (c), observamos a imagem da superfície de fratura obtida com o auxílio do detector de elétrons retroespalhados do microscópio eletrônico de varredura. Observando esta imagem não é possível distinguir a presença de mais de

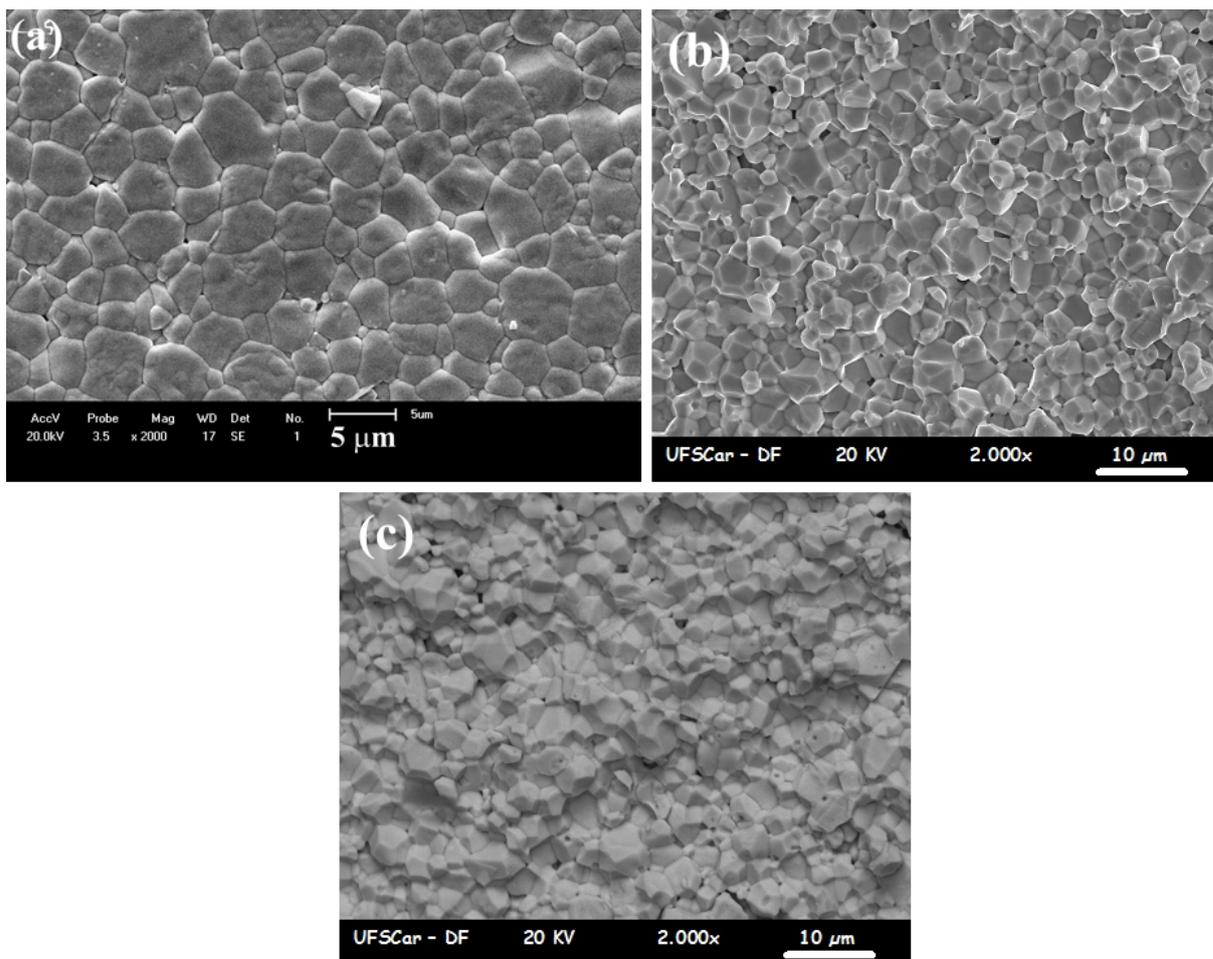


Figura 4.22: *Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de superfície e fratura obtidas das amostras de $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$ sinterizada sob pressão. Observamos em (a) a superfície polida da amostra, em (b) a fratura e em (c) a imagem da fratura da amostra obtida pelo detector de elétrons retroespalhados.*

uma composição, a amostra apresenta-se aparentemente monofásica. Os resultados de difratometria de raios X, figura 4.25, mostram-se em bom acordo com o resultado de microscopia eletrônica de varredura apresentado na figura 4.24 (c), apenas uma pequena quantidade da fase secundária La_2O_3 pôde ser identificada, fase esta que mostrou-se não perceptível aos elétrons retroespalhados.

No que se refere a morfologia dos grãos apresentada pela amostra de $Bi_{0,8}La_{0,2}FeO_3$, podemos observar pelas figuras 4.24 (a) e (b) que os grãos que compõem esta amostra apresentaram-se preferencialmente esféricos. Observa-se na figura 4.24 uma ampla distribuição de tamanhos de grão para esta amostra, variando de algumas dezenas de nanomet-

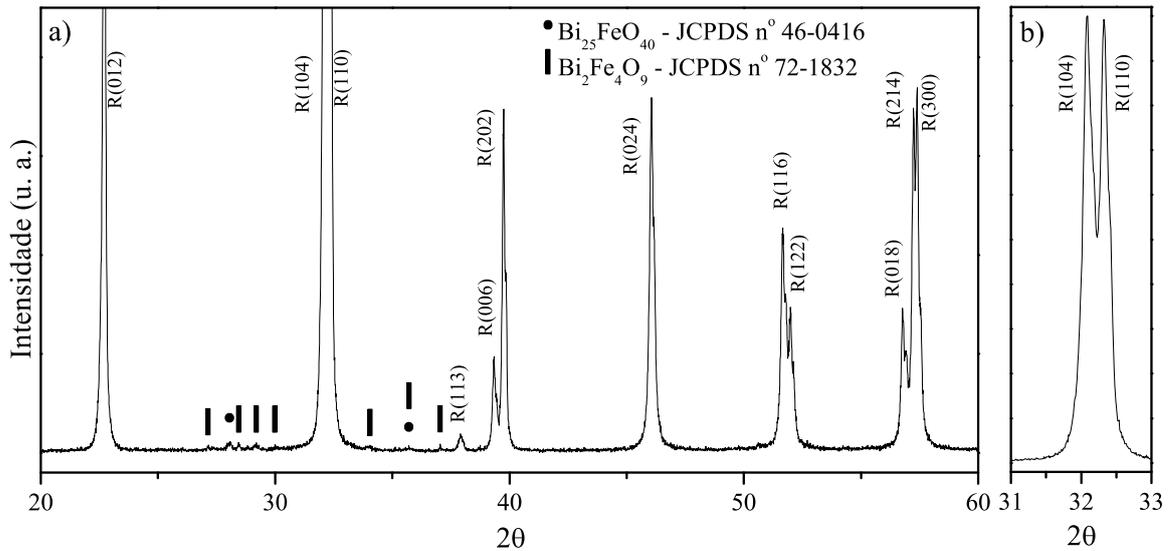


Figura 4.23: Difratoograma obtido da análise das amostras de $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$ obtida por sinterização assistida por pressão. (a) Difratoograma ampliado para melhor visualização das fases secundárias, (b) picos principais de difração da fase principal de $BiFeO_3$. Os picos de difração identificados por $R(hkl)$ referem-se a ficha de $BiFeO_3$ n° 86 – 1518 do banco de dados JCPDS, a qual apresenta simetria romboedral pertencente ao grupo $R3c$.

ros a alguns micrometros. As imagens de superfície de fratura obtidas por microscopia eletrônica de varredura para esta amostra apresentam fraturas, em sua grande maioria, intergranulares com poucas ocorrências de fraturas transgranulares. Este tipo de fratura, como comentado anteriormente, caracterizam corpos cerâmicos de maior fragilidade e podem ser resultado de fases secundárias agregadas ao contorno dos grãos. Os resultados de difratometria de raios X, figura 4.25, revelaram traços da fase do precursor La_2O_3 (JCPDS n° 83 – 1349).

Ao comparar os resultados obtidos da análise de difratometria de raios X para as amostras sinterizadas assistidas por pressão observa-se, assim como observado nas amostras sinterizadas convencionalmente e reportado na literatura [22, 47, 48], a evolução estrutural, com o aumento da concentração de lantânio, de uma simetria romboédrica de grupo espacial $R3c$ para uma simetria ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $C222$. A qual pode ser caracterizada pela redução da intensidade do pico de difração (104) para as diferentes composições de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$, figuras 4.21 (b), 4.23 (b) e 4.25 (b).

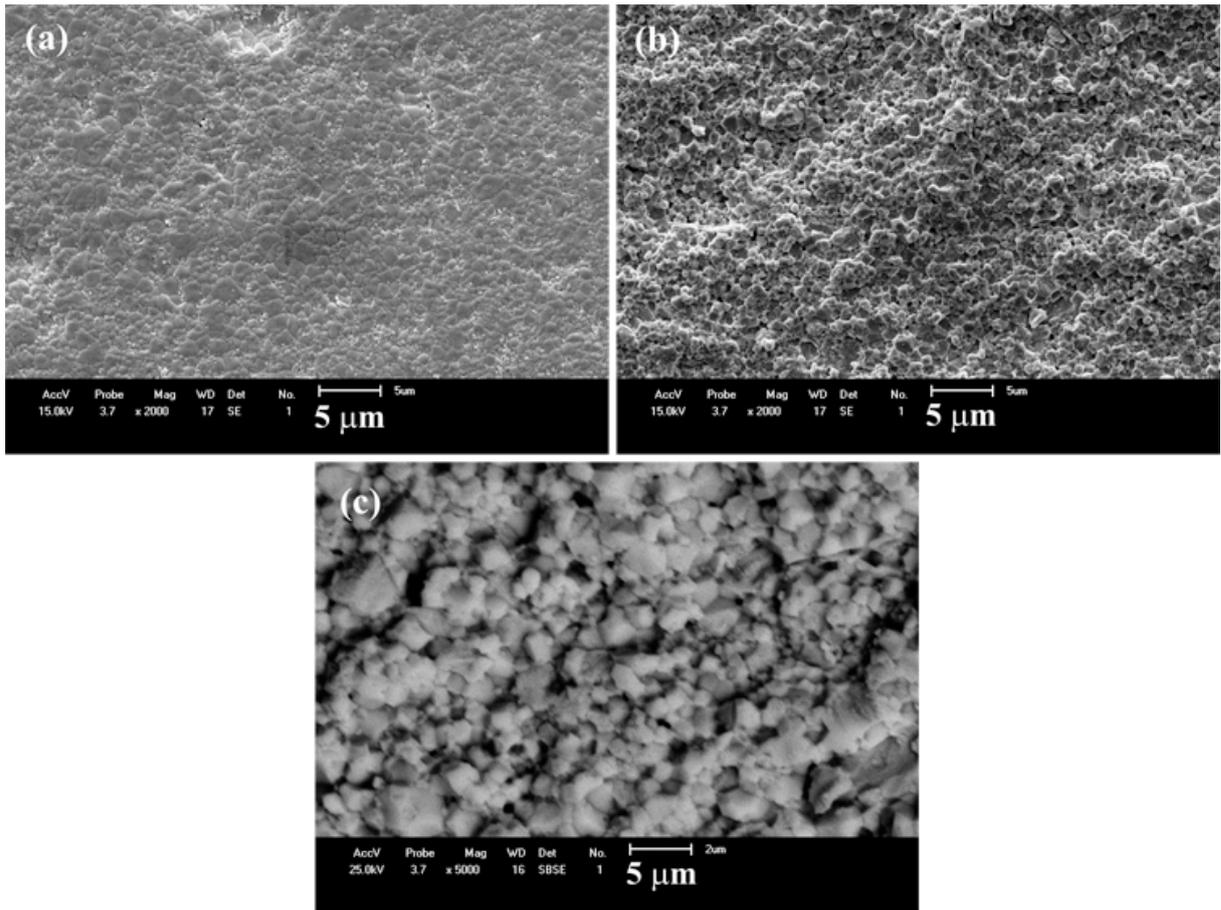


Figura 4.24: *Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de superfície e fratura obtidas das amostras de $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$ sinterizada sob pressão. Observamos em (a) a superfície polida da amostra, em (b) a fratura e em (c) a imagem da fratura da amostra obtida pelo detector de elétrons retroespalhados.*

A seguir apresentaremos os resultados obtidos da sinterização das amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ obtidas por sinterização rápida seguida de choque térmico a temperatura ambiente.

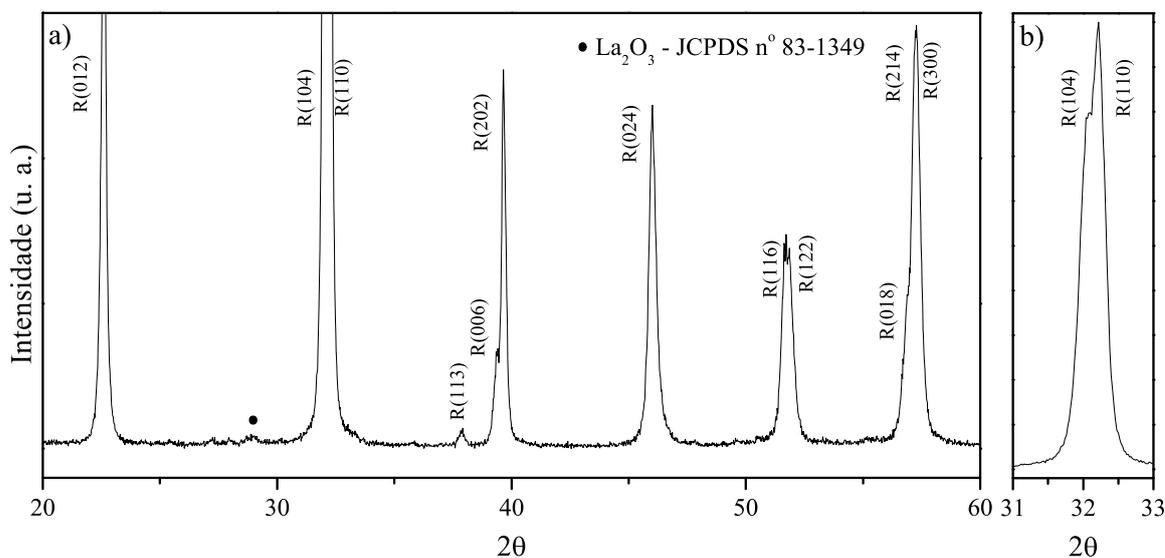


Figura 4.25: Difratoograma obtido da análise das amostras de $\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{FeO}_3$ obtida por sinterização assistida por pressão. (a) Difratoograma ampliado para melhor visualização das fases secundárias, (b) picos principais de difração da fase principal de BiFeO_3 . Os picos de difração identificados por $R(hkl)$ referem-se a ficha de BiFeO_3 nº 86 – 1518 do banco de dados JCPDS, a qual apresenta simetria romboedral pertencente ao grupo $R3c$.

4.3.3 Sinterização Rápida Seguida de Choque Térmico

Os estudos de sinterização rápida seguida de choque térmico foram realizados com o objetivo de se reduzir a condutividade elétrica das amostras de $BiFeO_3$ comumente reportada na literatura [49], e agravada pela moagem em altas energias [25] devido a redução no tamanho médio de grãos. Essa alta condutividade elétrica, por sua vez, é usualmente atribuída a presença de fases espúrias, ou seja, suprimir o aparecimento dessas fases também faz parte de nossos objetivos.

As amostras utilizadas no estudo de sinterização rápida seguida de choque térmico foram conformadas a frio tal como descrito no procedimento experimentais, seção 3.2. As temperaturas iniciais de sinterização utilizadas para os estudos de sinterização rápida seguida de choque térmico foram retiradas da literatura [24, 26, 43, 44]. Os corpos cerâmicos obtidos tiveram sua estrutura e microestrutura estudadas por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura, com o objetivo de determinar as melhores condições, tempo e temperatura, de sinterização.

As temperaturas para estudo do processo de sinterização rápida seguida de choque térmico foram de 700, 800, 860 e 880 °C, sinterizadas durante 1 minuto em atmosfera livre seguida de choque térmico a temperatura ambiente. Os resultados obtidos da análise de difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura, encontram-se ilustrados nas figuras 4.26 e 4.27, respectivamente.

Analisando os resultados de difratometria de raios X em função da temperatura de sinterização, pode-se observar que com o aumento da temperatura de sinterização há uma redução na quantidade da fase secundária $Bi_{25}FeO_{40}$, porém sem apresentar grande diferença entre as temperaturas de 860 e 880 °C. Agora analisando as imagens de superfície apresentadas na figura 4.27 podemos observar a clara evolução no processo de sinterização.

Nas imagens 4.27 (a) e (b), podemos observar as superfícies da amostra sinterizada a 700 °C durante 1 minuto. Esta amostra apresenta uma superfície (a) e fratura (b) altamente porosas com algumas regiões densas provavelmente devido a sinterização de aglomerados presentes no pó cerâmico (reportados na seção 4.1). Do ponto de vista morfológico os grãos presentes nesta amostra mostraram-se preferencialmente esféricos. O difratograma obtido da análise de difratometria de raios X desta amostra apresentou

grande quantidade da fase secundária $Bi_{25}FeO_{40}$ (*JCPDS* n° 46 – 0416), porém sem atingir a fase líquida como observado nas amostras de $BiFeO_3$ sinterizadas convencionalmente ou assistidas por pressão. Nas imagens 4.27 (c) e (d), observamos a superfície e fratura, respectivamente, da amostra sinterizada a $800\text{ }^{\circ}C$ por 1 minuto. A esta temperatura já observa-se como resultado da sinterização uma superfície menos porosa, com maior crescimento de grãos em relação a amostra sinterizada a $700\text{ }^{\circ}C$. Porém, a fratura desta amostra nos revela um corpo cerâmico altamente poroso, com a presença de macroporos. As fraturas observadas nestas amostras foram todas intergranulares, revelando assim amostras mecanicamente frágeis. Nas imagens 4.27 (e) e (f), apresentamos os resultados da análise de microscopia eletrônica de varredura da amostra sinterizada a $860\text{ }^{\circ}C$ por 1 minuto. Esta apresentou uma superfície pouco porosa com grãos preferencialmente esféricos, com uma distribuição de tamanhos de grão relativamente homogênea. Porém, ao analisar a imagem da superfície de fratura, esta nos revela uma amostra porosa com a presença de macro e micro poros. Diferentemente das demais amostras sinterizadas em diferentes tempos de sinterização, observa-se que a amostra sinterizada a $860\text{ }^{\circ}C$ apresenta uma quantidade significativa de fraturas transgranulares, fratura característica de cerâmicas com baixa fragilidade mecânica. Os resultados de difratometria de raios X para esta amostra revelaram uma cerâmica quase monofásica, com uma fase majoritária de $BiFeO_3$ (*JCPDS* n° 86 – 1518), de simetria romboedral pertencente ao grupo espacial $R3c$. Por fim, apresentamos os resultados obtidos para a amostra sinterizada a $880\text{ }^{\circ}C$ por 1 minuto. As imagens de superfície, figura 4.27 (g), nos revelam um grande crescimento desordenado dos grãos, apresentando uma ampla distribuição de tamanhos. Pode-se observar também o aparecimento de trincas na superfície da amostra, possivelmente devido ao crescimento extremamente acelerado dos grãos. A imagem de superfície de fratura (figura 4.27 (h)) nos revela uma amostra extremamente porosa. Os grãos observados da amostras revelaram uma morfologia preferencialmente esférica com a presença de macro poros e fraturas intergranulares, caracterizando assim uma cerâmica frágil mecanicamente.

Diante dos resultados apresentados concluímos que a sinterização seguida de choque térmico a temperatura de $860\text{ }^{\circ}C$ por 1 minuto produz as amostras com melhor estrutura e microestrutura. Esta apresentou uma densidade de $6,75 \pm 0,05\text{ g/cm}^3$, a qual representa $82,6 \pm 0,6\%$ da densidade teórica calculada a partir dos resultados de difratometria

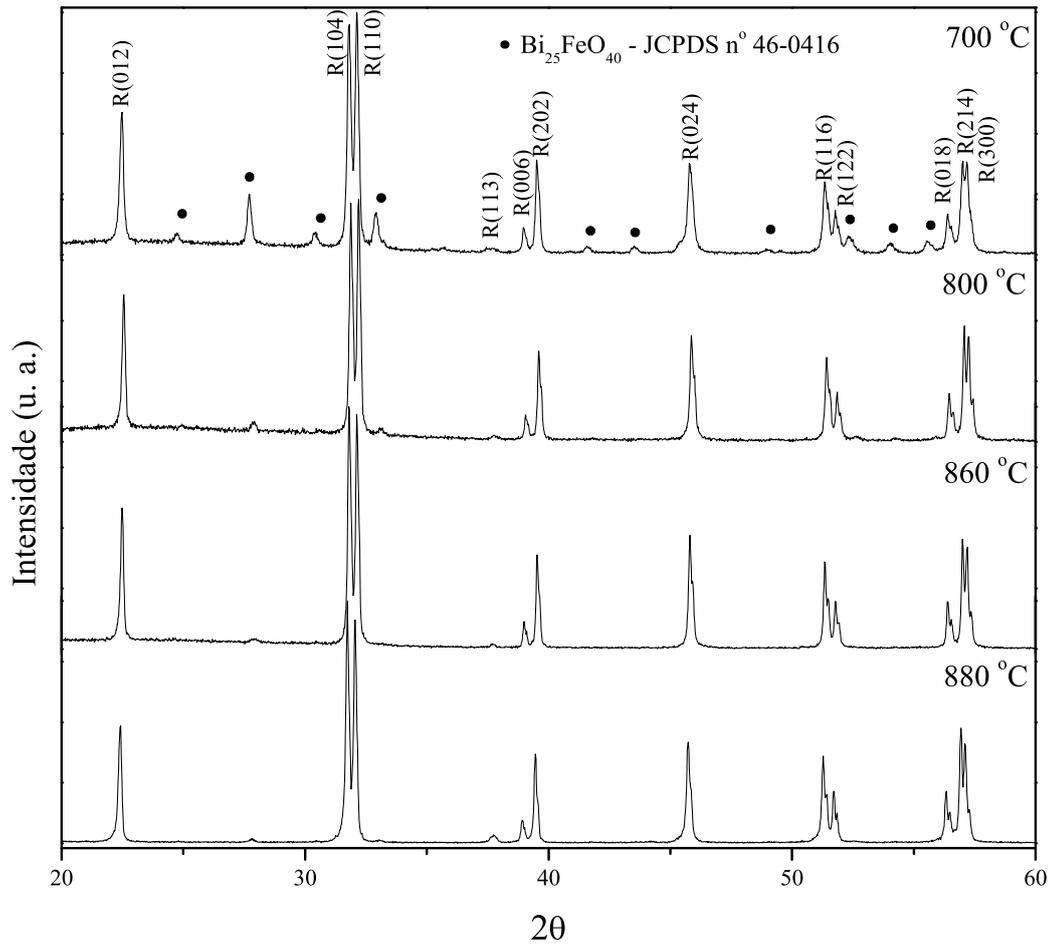


Figura 4.26: Difratomogramas obtidos da análise das amostras de $BiFeO_3$ obtidas por sinterização rápida seguida de choque térmico em diferentes temperaturas.

de raios X, figura 4.28. Na figura 4.28 (a), o difratograma se encontra ampliado para possibilitar uma melhor visualização dos picos de difração referentes as fases secundárias. Tempos de sinterização superiores e inferiores a 1 minuto revelaram-se prejudiciais a composição química da amostra, provocando um desbalanço estequiométrico, levando a formação de fases secundárias ($Bi_{25}FeO_{40}$ e $Bi_2Fe_4O_9$). Estes parâmetros de sinterização também foram empregados na produção dos corpos cerâmicos de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ para $x = 0, 1$ e $0, 2$.

Na figura 4.29 apresentamos os resultados obtidos de microscopia eletrônica de varredura de superfície (a) e fratura (b) da amostra de $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$ obtida por sinterização rápida seguida de choque térmico. A imagem 4.29 (a), revela uma superfície

com baixa porosidade, característica de corpos cerâmicos com altas densidades. A imagem de superfície de fratura 4.29 nos revela um corpo cerâmico com alguns macro-poros que corroboram com os resultado de densidade por empuxo obtidos, ou seja, $7,69 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$, que representa $92,2 \pm 0,4 \%$ da densidade teórica calculada a partir do resultado de difratometria de raios X, figura 4.30. Na figura 4.30 (a), o difratograma se encontra ampliado para possibilitar uma melhor visualização dos picos de difração referentes as fases secundárias. A amostra $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$ apresentou uma morfologia de grãos homogênea, preferencialmente esférica. A imagem de fratura 4.29 nos revela a presença de uma boa quantidade de fraturas transgranulares, caracterizando um corpo cerâmico com boa resistência mecânica. A análise de difratometria de raios X, figura 4.30, nos revela uma estrutura com fase majoritária de $BiFeO_3$ (JCPDS n° 86 – 1518) com simetria romboedral pertencente ao grupo espacial $R3c$. Também observa-se a presença de uma pequena quantidade da fase $Bi_{25}FeO_{40}$ identificada comparando a ficha n° 46 – 0416 do banco de dados JCPDS.

Por fim, apresentamos os resultados das amostras de $Bi_{0,8}La_{0,2}FeO_3$ obtidas por sinterização rápida seguida de choque térmico. Na figura 4.31, apresentamos os resultados das análises de microscopia eletrônica de varredura de superfície, (a), e superfície de fratura, (b). A superfície da amostra de $Bi_{0,8}La_{0,2}FeO_3$ apresentou baixa porosidade superficial, apenas alguns micro-poros podem ser observados em sua superfície. Ao observarmos a microscopia de superfície de fratura, verifica-se um quantidade consideravelmente maior de micro-poros, possivelmente responsáveis pela densidade relativa não ser superior a $92,2 \pm 0,4 \%$ ($7,69 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$) da densidade teórica, calculada a partir dos resultados de difratometria de raios X, figura 4.32. Na figura 4.32 (a), o difratograma encontra-se ampliado para possibilitar uma melhor visualização dos picos de difração referentes as fases secundárias. Do ponto de vista morfológico, observam-se grãos preferencialmente esféricos em sua superfície. Porém, ao observarmos a superfície de fratura desta amostra verificamos uma morfologia variada dos grãos da amostra com fraturas preferencialmente intergranulares. Tais fraturas podem ser causadas por possíveis fases agregadas nos contornos de grão, não identificadas pela análise de difratometria de raios X. A presença destas fases agregadas ao contorno de grão, se elas existirem, e a presença de grãos com tamanhos reduzidos podem ser os possíveis responsáveis pela baixa resistividade elétrica

apresentada pelas amostras, as quais discutiremos em mais detalhes ao apresentarmos os resultados de medidas de histerese ferroelétrica.

Observando os difratogramas para as diferentes composições de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ obtidas por sinterização rápida seguida de choque térmico, verifica-se novamente a evolução estrutural, de uma simetria romboédrica de grupo espacial $R3c$ para uma simetria ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $C222$. A qual pode ser caracterizada pela contração do pico de difração (104) nas diferentes composições de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$, figuras 4.28 (b), 4.30 (b) e 4.32 (b).

Finalizado o processo de produção dos corpos cerâmicos de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$, passaremos a apresentação e discussão dos resultados obtidos das caracterizações térmicas, ferroelétricas e ferromagnéticas.

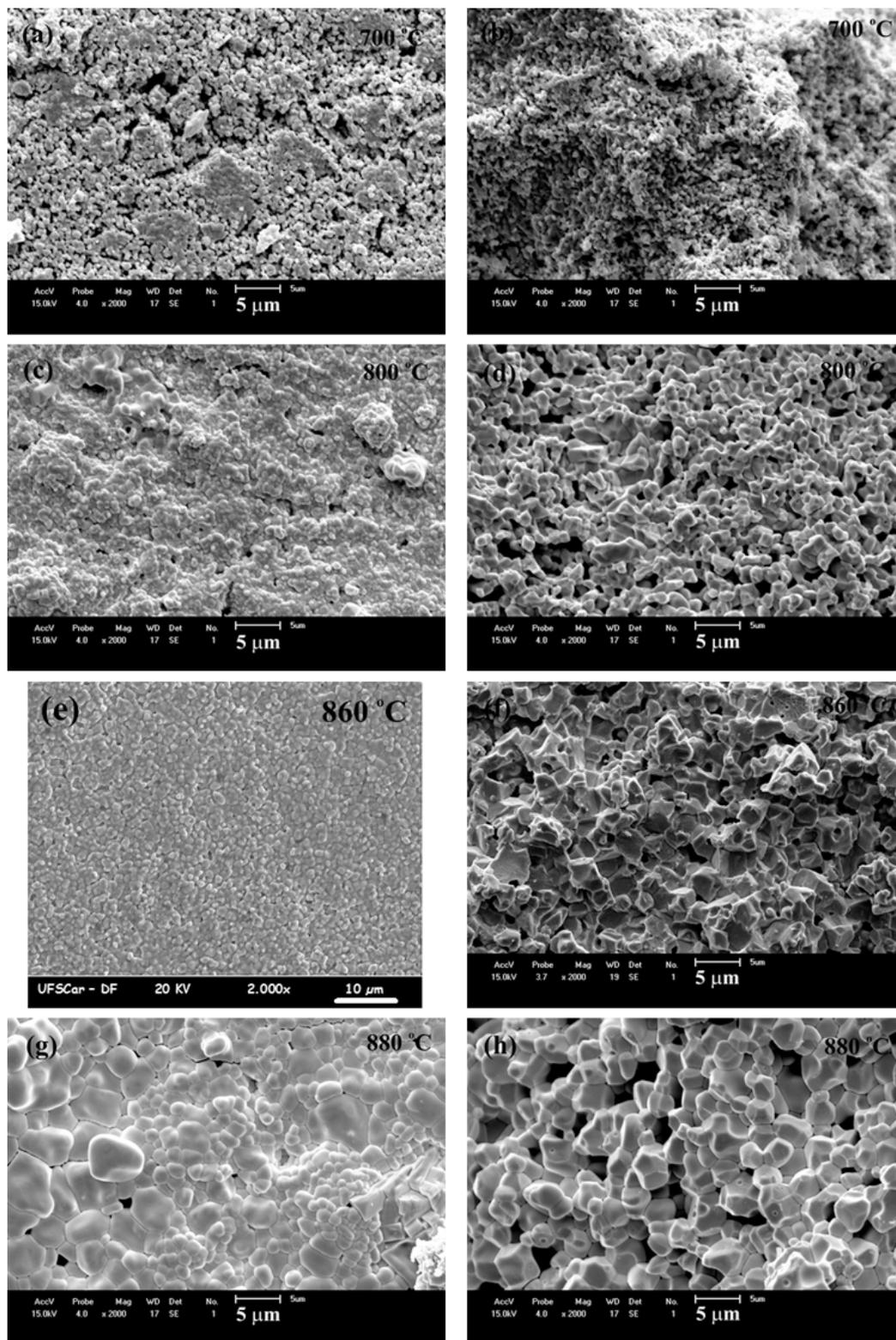


Figura 4.27: *Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de superfície e fratura das amostras de BiFeO_3 obtidas por sinterização rápida seguida de choque térmico. Superfície: (a) 700 °C, (c) 800 °C, (e) 860 °C, (g) 880 °C; fratura: (b) 700 °C, (d) 800 °C, (f) 860 °C, (h) 880 °C, todas sinterizadas durante 1 minuto.*

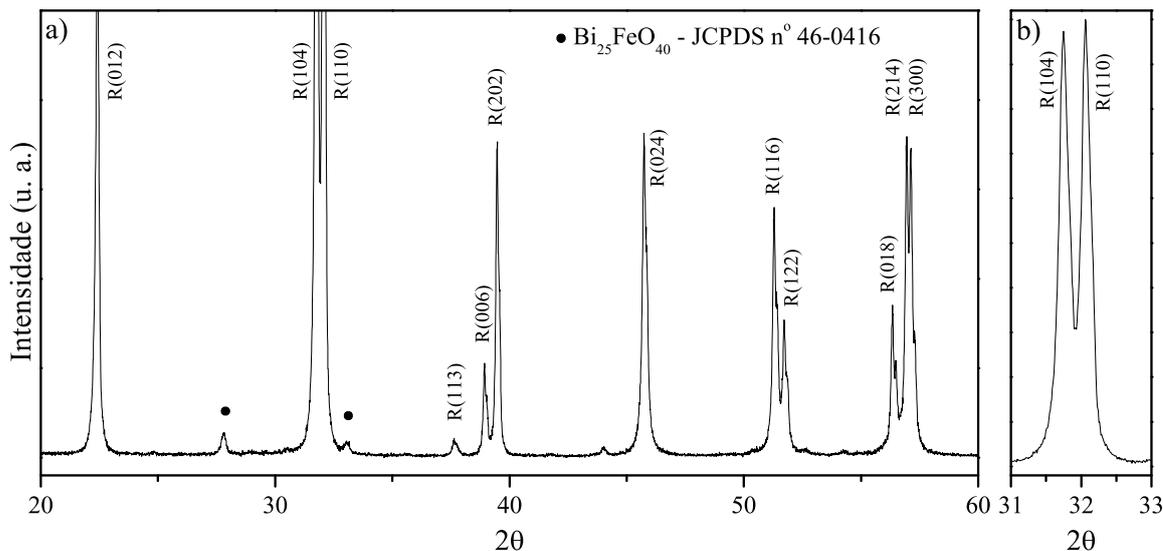


Figura 4.28: Difratoograma obtido da análise da amostra de BiFeO_3 sinterizada a $860\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 minuto, obtida por sinterização rápida seguida de choque térmico. (a) Difratoograma ampliado para melhor visualização das fases secundárias, (b) picos principais de difração da fase principal de BiFeO_3 . Os picos de difração identificados por $R(hkl)$ referem-se a ficha de BiFeO_3 nº 86 – 1518 do banco de dados JCPDS, a qual apresenta simetria romboedral pertencente ao grupo $R3c$.

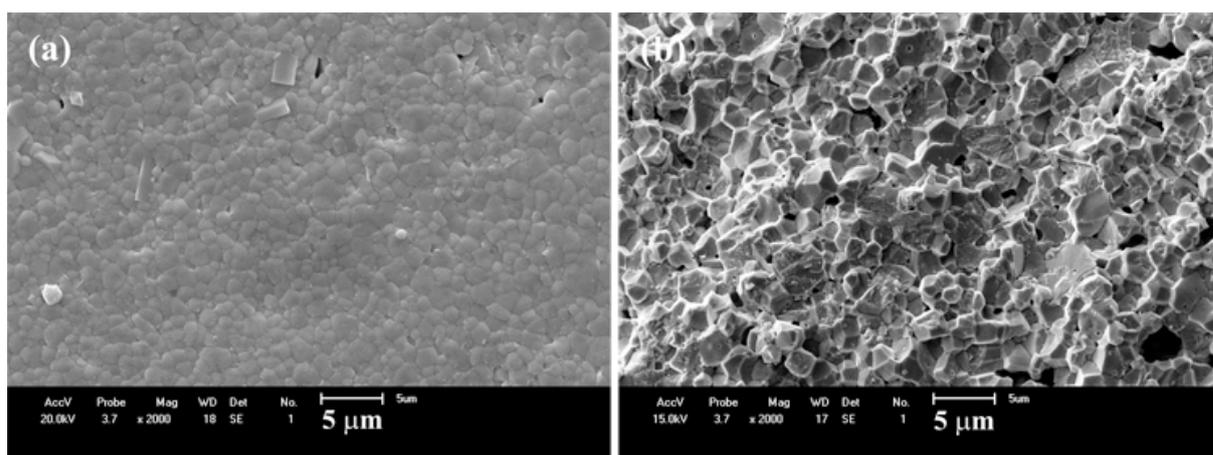


Figura 4.29: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de superfície (a) e fratura (b) das amostras de $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ sinterizadas a $860\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 minuto, obtidas por sinterização rápida seguida de choque térmico.

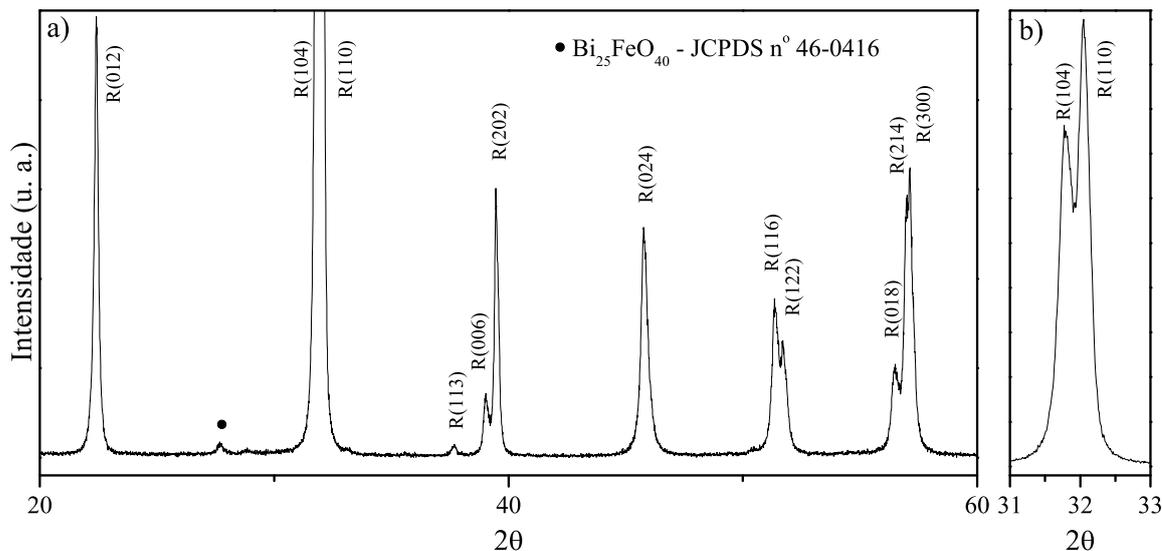


Figura 4.30: Difratoograma obtido da análise da amostra de $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$ sinterizada a $860\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 minuto, obtida por sinterização rápida seguida de choque térmico. (a) Difratoograma ampliado para melhor visualização das fases secundárias, (b) picos principais de difração da fase principal de $BiFeO_3$. Os picos de difração identificados por $R(hkl)$ referem-se a ficha de $BiFeO_3$ nº 86 – 1518 do banco de dados JCPDS, a qual apresenta simetria romboedral pertencente ao grupo $R3c$.

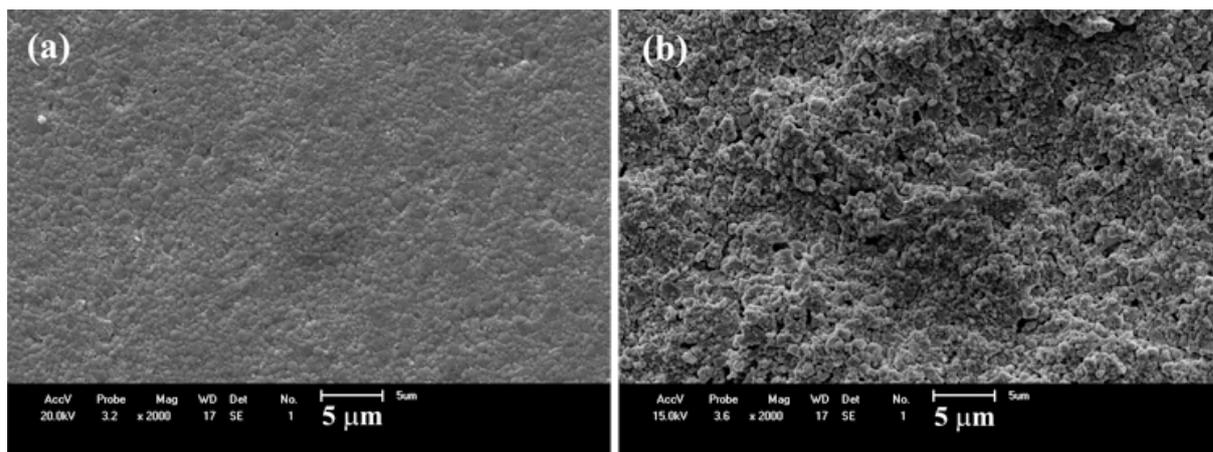


Figura 4.31: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de superfície (a) e fratura (b) das amostras de $Bi_{0,8}La_{0,2}FeO_3$ obtidas por sinterização rápida seguida de choque térmico.

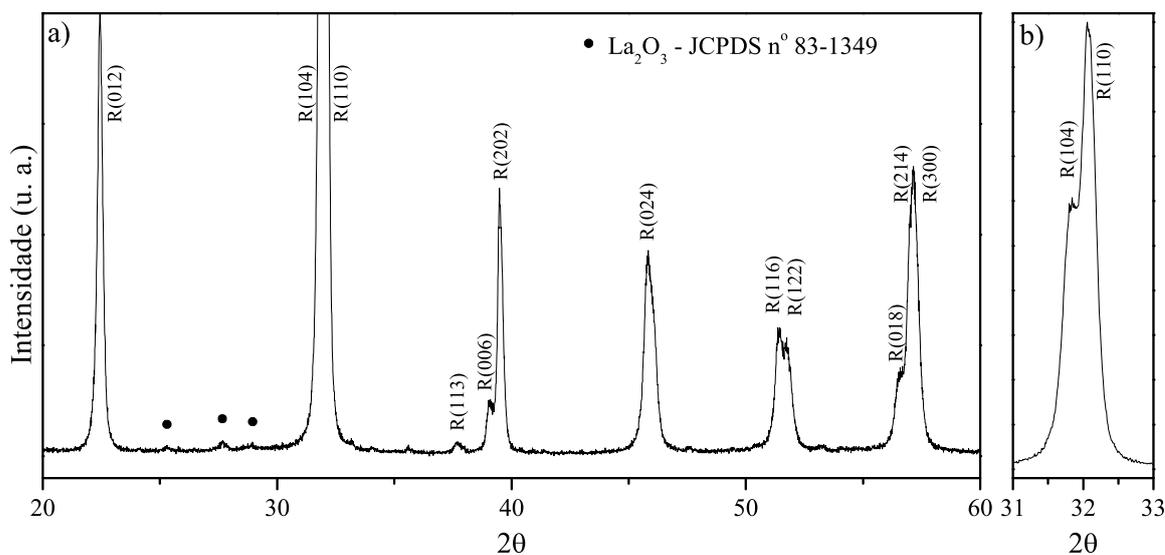


Figura 4.32: Difratoograma obtido da análise da amostra de $\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{FeO}_3$ obtida por sinterização rápida seguida de choque térmico. (a) Difratoograma ampliado para melhor visualização das fases secundárias, (b) picos principais de difração da fase principal de BiFeO_3 . Os picos de difração identificados por $R(hkl)$ referem-se a ficha de BiFeO_3 n° 86 – 1518 do banco de dados JCPDS, a qual apresenta simetria romboedral pertencente ao grupo $R3c$.

4.4 Análise Térmica

Com o objetivo de estudar o comportamento e estabilidade térmica das amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$, as amostras foram analisadas termicamente através da técnica de análise térmica diferencial (*DTA*). As amostras foram analisadas na forma de pó obtidos pela pulverização dos corpos cerâmicos obtidos por sinterização rápida seguida de choque térmico.

Os resultados das análises de *DTA* encontram-se ilustrados na figura 4.33. Na análise térmica da amostra $BiFeO_3$, podemos observar a presença de 4 picos endotérmicos em torno de 365, 764, 808 e 822 °C. Lembrando que estes pós se encontram com as mesmas fases apresentadas no difratograma da figura 4.28, podemos associar aos picos endotérmicos em 364,7 e 822,1 °C as transições de fase antiferromagnética-paramagnética e ferroelétrica-paraelétrica, respectivamente. Esses valores de temperatura para as transições de fase antiferromagnética-paramagnética e ferroelétrica-paraelétrica encontram-se em bom acordo com os valores reportados na literatura [10, 50]. No caso da transição magnética esta é reportada por Bhide e colaboradores [10] em torno de 372 ± 3 °C (medidas de espectroscopia mössbauer em função da temperatura) e reportada por Vijayanand e colaboradores [50] (medidas de magnetização em função da temperatura, $T_N = 372$ °C). Os picos endotérmicos em 764 e 808 °C podem estar relacionados a formação de fases secundárias ($Bi_{25}FeO_{40}$ e $Bi_2Fe_4O_9$) tal como observado nos resultados de difratometria das amostras sinterizadas convencionalmente (figura 4.14) e assistidas por pressão, figura 4.21. Para a amostra $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$ observamos a presença de dois picos endotérmicos, o primeiro em 378 °C associado a transição de fase magnética e o segundo em torno de 672 °C, associado a transição de fase ferroelétrica. A amostra $Bi_{0,8}La_{0,2}FeO_3$ apresentam também dois picos endotérmicos, 396 e 551 °C, associados, respectivamente, as transições de fase magnética e ferroelétrica.

Comparando as três curvas de *DTA* observamos claramente a redução da temperatura de transição ferroelétrica, tal como reportado por Kaczmarek e colaboradores [13] e mais recentemente por Sahu e colaboradores [47]. Porém as temperaturas onde as transições são reportadas diferem das encontradas em nossas análises. Kaczmarek [13] reporta uma temperatura de 685 °C para a transição de fase ferroelétrica da amostra

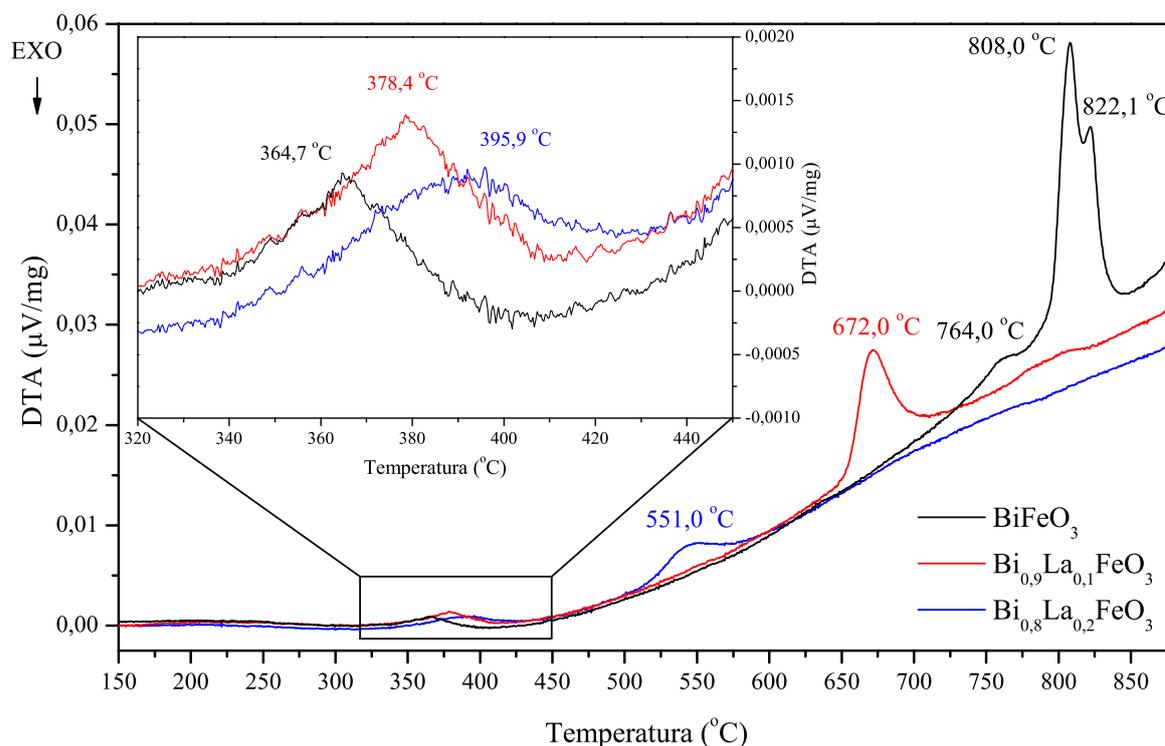


Figura 4.33: Análise térmica diferencial das amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$, onde destacam-se as temperaturas de transição antiferromagnética-paramagnética ($BiFeO_3$ em 364,7 °C, $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$ em 378,4 °C e $Bi_{0,8}La_{0,2}FeO_3$ em 395,9 °C) e ferroelétrica-paraelétrica ($BiFeO_3$ em torno de 822,1 °C, $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$ em 672,0 °C e $Bi_{0,8}La_{0,2}FeO_3$ em 551,0).

de $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$ estando um pouco acima da temperatura de 672 °C encontrada em nossas análises. Porém, Sahu e colaboradores [47] reportam uma temperatura de 602 °C, a qual é bem inferior quando comparada com a temperatura encontrada em nossas análises. Ao que se refere as temperaturas de transição magnética em função da concentração de lantânio, observa-se claramente um aumento considerável destas com o aumento da concentração de lantânio. A alteração das temperaturas de transição magnética com a variação da concentração de lantânio é reportada por Lin e colaboradores [48], porém, ao contrário do observado em nossas análises, esses autores reportam a diminuição da temperatura de transição magnética com o aumento da concentração de lantânio. Como mencionado por Lin e colaboradores [48], a temperatura de transição magnética (T_N)

do composto $LaFeO_3$ ocorre em torno de $465\text{ }^\circ\text{C}$, logo um aumento na temperatura de transição magnética em função do aumento da concentração de lantânio no composto $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ deve ser esperado.

Além da redução da temperatura de transição ferroelétrica observada, outro interessante comportamento observado foi a redução considerável da quantidade de energia absorvida durante a transição ferroelétrica (área sob o pico de transição). Esta redução da quantidade de energia absorvida pode estar associada a uma possível mudança estrutural de uma simetria romboedral (grupo espacial $R3c$) menos simétrica para uma estrutura ortorrômbica (grupo espacial $C222$) mais simétrica. Como a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica está associada a uma transição de fase estrutural, de uma estrutura menos simétrica (romboedral no caso do $BiFeO_3$), para uma estrutura mais simétrica (ortorrômbica no caso do $BiFeO_3$ tal como reportado por Palai e colaboradores [51]), se tiver uma estrutura mais simétrica, ortorrômbica por exemplo, a energia necessária para que a transição de fase estrutural ocorra (ortorrômbica - cúbica) será menor. Porém estudos de refinamento estrutural se fazem necessários para que tal hipótese seja comprovada.

A seguir apresentaremos os resultados obtidos do estudo da resposta magnética (magnetização) das amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ frente a aplicação de campos magnéticos externos (H).

4.5 Caracterização Magnética

O composto $BiFeO_3$ apresenta, a temperatura ambiente, um ordenamento antiferromagnético fraco, pois sua sub-rede magnética apresenta um ordenamento de spins não colineares que formam uma estrutura cicloidal com período de $62 - 64\text{ nm}$ [7]. Aqui apresentaremos as histereses magnéticas obtidas da análise das amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$, observando a influência da substituição do átomo de bismuto pelo átomo de lantânio e dos métodos de sinterização na resposta magnética das amostras em função de um campo magnético externo.

Na figura 4.34 apresentamos as curvas de histerese magnética obtidas das análises de magnetometria de amostra vibrante (VSM) das amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ obtidas

por sinterização convencional. Para as três composições de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$, sinterizadas convencionalmente, observa-se um comportamento característico de materiais antiferromagnéticos, ou seja, apresentam uma resposta linear, para altos campos, da magnetização frente ao campo magnético aplicado, sem apresentar saturação. As amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ com $x = 0, 0,1, 0,2$ apresentaram magnetização remanescente, M_r , de 2,00, 1,31 e 2,17 $memu/g$, respectivamente. Como observado, as amostras sinterizadas convencionalmente não apresentaram um aumento na magnetização remanescente com o aumento da concentração de lantânio. Por outro lado, um aumento no campo coercitivo, H_c , foi observado. As amostras apresentaram um campo coercitivo de 95, 184 e 389 Oe para as composições com $x = 0, 0,1$ e $0,2$ respectivamente.

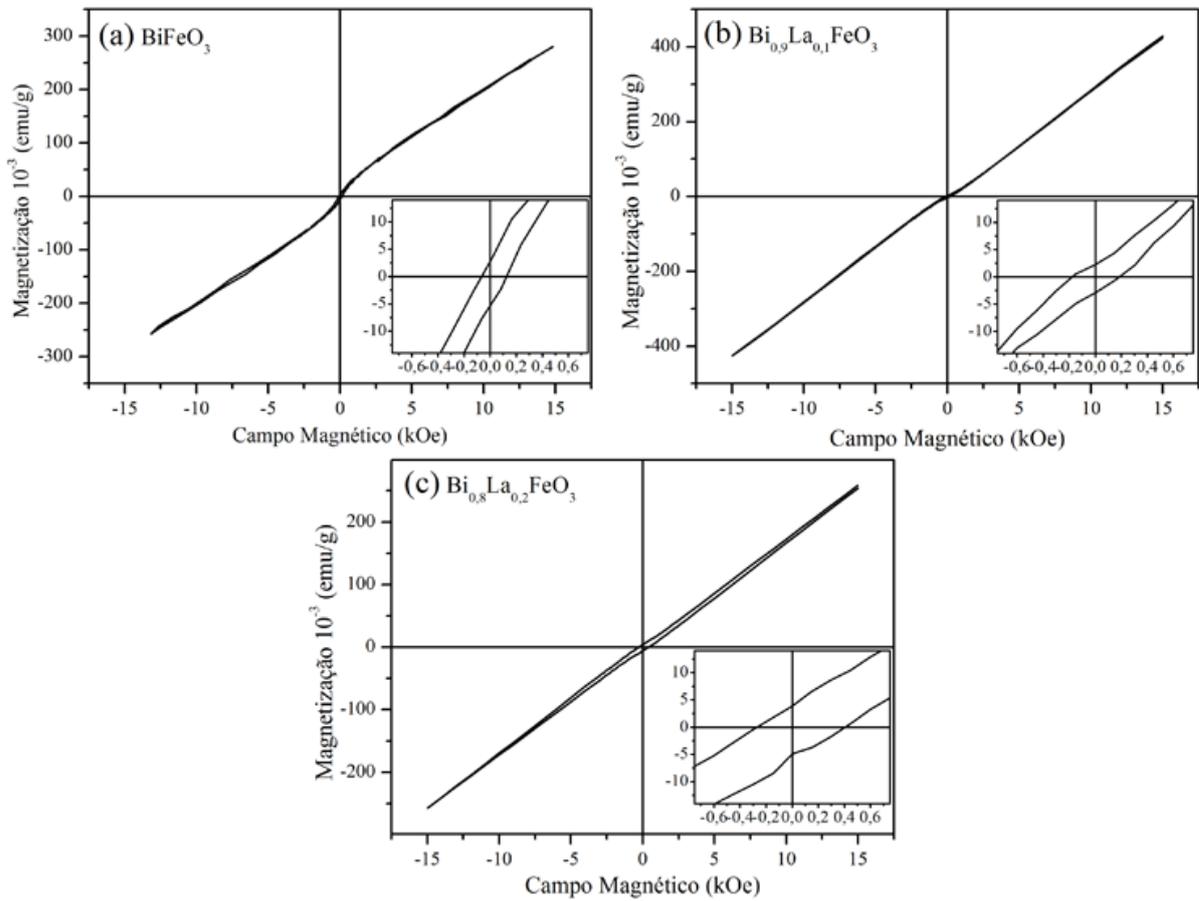


Figura 4.34: *Histerese magnética, a temperatura ambiente, das amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ obtidas por sinterização convencional.*

Na figura 4.35, apresentamos os resultados obtidos das análises de *VSM* das amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ obtidas por sinterização assistida por pressão. Assim como

nas amostras sinterizadas convencionalmente, observa-se um comportamento antiferromagnético fraco, com uma magnetização remanescente, M_r , de 3,75, 1,82 e 8,71 *memu/g* para as composições com $x = 0, 0,1$ e $0,2$, respectivamente. Os campos coercitivos apresentados pelas amostras sinterizadas sob pressão, assim como nas amostras sinterizadas convencionalmente, aumentaram com o aumento da concentração de lantânio, assumindo os valores 103, 355 e 8950 *Oe* para as composições com $x = 0, 0,1$ e $0,2$, respectivamente.

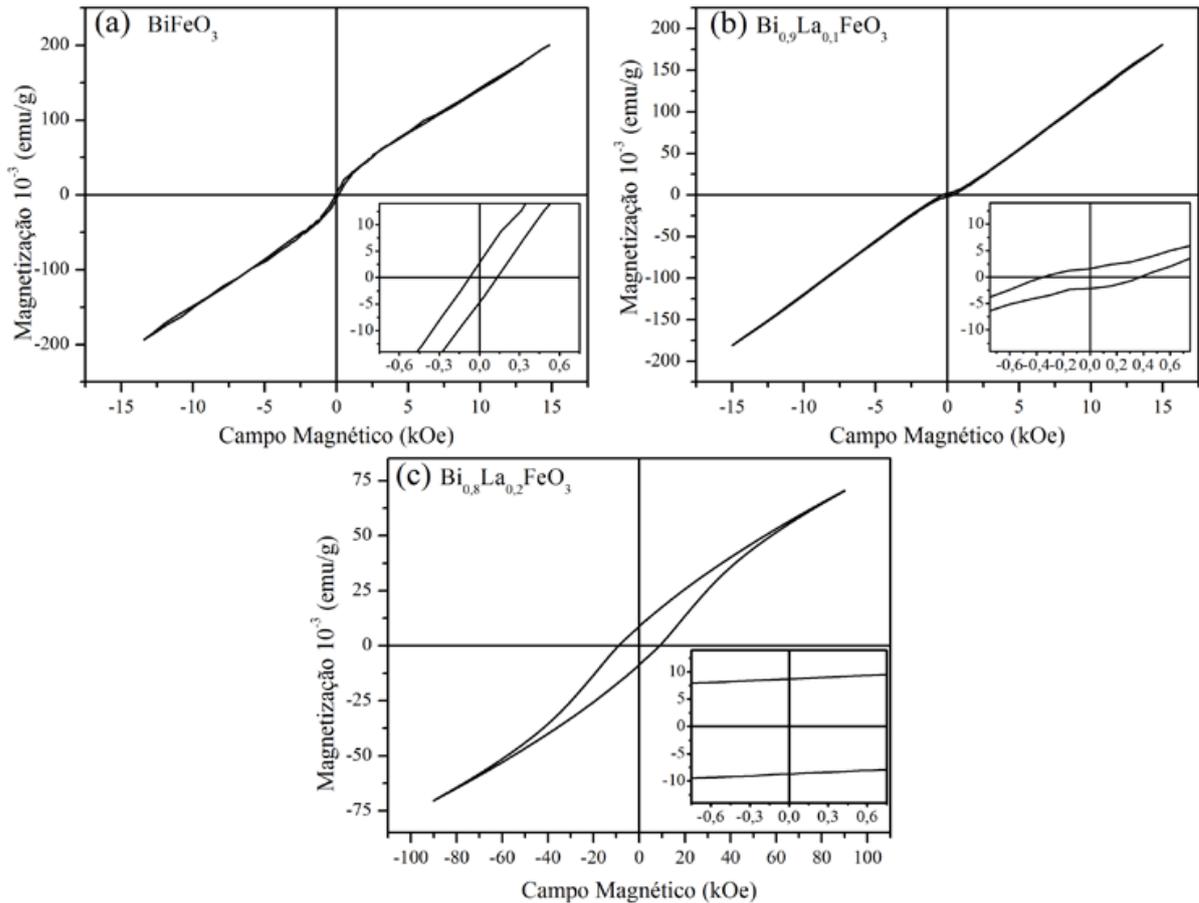


Figura 4.35: *Histerese magnética, a temperatura ambiente, das amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ obtidas por sinterização assistida por pressão.*

Por fim, apresentamos as curvas de histerese magnética obtidas para as amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ obtidas por sinterização rápida seguida de choque térmico a temperatura ambiente. Aqui novamente observamos curvas características de materiais antiferromagnéticos, observamos um aumento linear da magnetização com o aumento do campo magnético aplicado. Também observa-se um aumento da magnetização remanescente em função do aumento da concentração de lantânio, os valores obtidos para M_r foram de

0,58, 5,79 e 5,52 *memu/g*. Novamente observa-se um aumento do campo coercitivo, H_c , com o aumento da concentração de lantânio, 35, 185 e 230 *Oe* para as composições com $x = 0, 0,1$ e $0,2$, respectivamente.

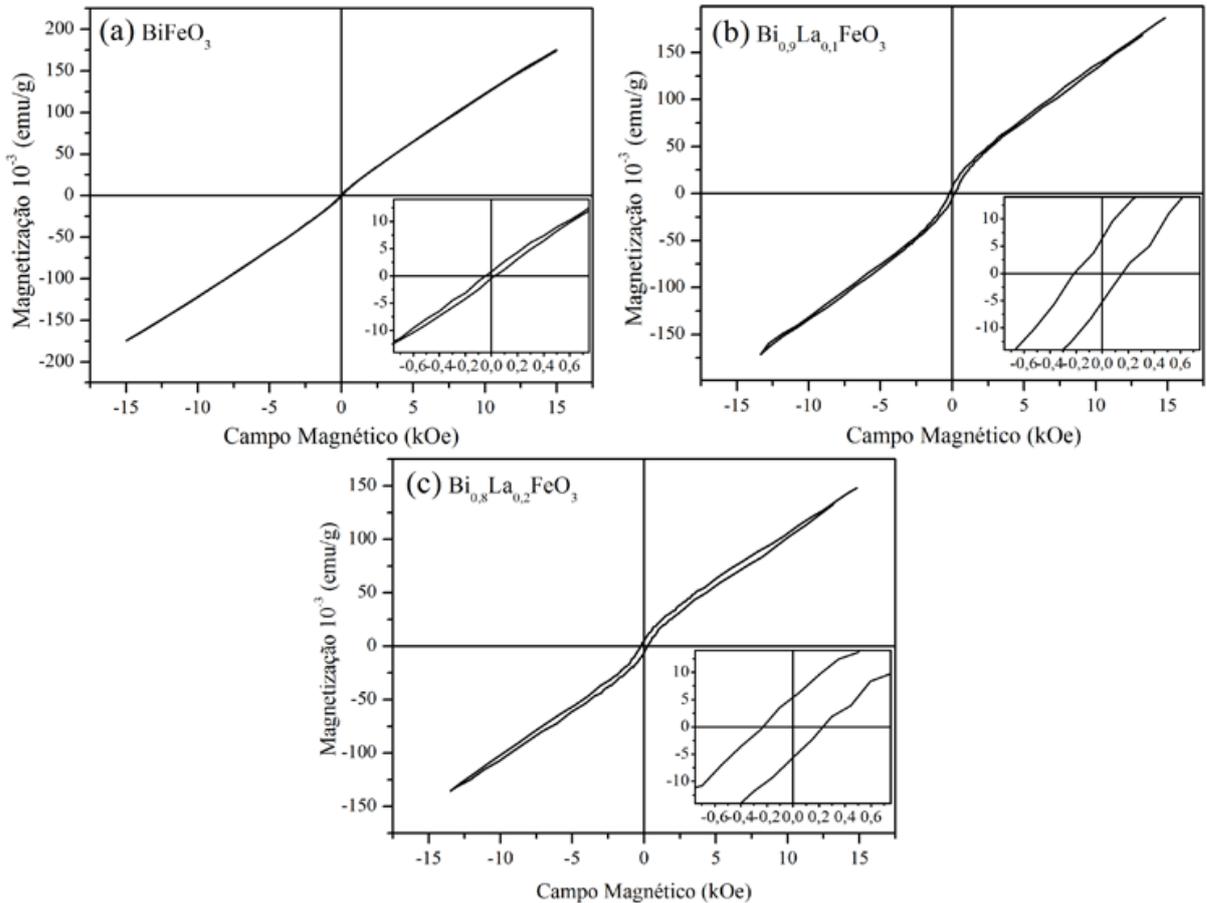


Figura 4.36: *Histerese magnética, a temperatura ambiente, das amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ obtidas por sinterização rápida seguida de choque térmico.*

Comparando os resultados obtidos para os três métodos de sinterização pode-se notar que, no que se refere ao campo coercitivo (H_c), pode-se constatar que as amostras sinterizadas sob pressão apresentaram os maiores campos coercitivos para cada uma das composições, ao passo que as amostras obtidas por sinterização rápida seguida de choque térmico apresentaram os menores campos coercitivos para cada uma das composições. Constata-se também que os maiores valores de magnetização obtidos referem-se as amostras sinterizadas sob pressão. Observa-se assim que a sinterização assistida por pressão pode ser utilizada, além da substituição atômica, como um fator a mais a ser explorado na melhora das propriedades magnéticas do composto BiFeO_3 e suas soluções

sólidas.

Os valores de magnetização remanescente apresentados pelas amostras de $BiFeO_3$ apresentaram boa concordância com os resultados reportados na literatura [48, 47, 26], porém ao serem comparados aos resultados obtidos por Maurya e colaboradores [25] para o composto $BiFeO_3$ obtido por moagem em altas energias, apresentaram-se até 17 vezes menores.

Ao comparar os resultados obtidos para as amostras de composição $x = 0, 1$ e $0, 2$, estes encontram-se em bom acordo com os resultados reportados por Zhang e colaboradores [26], que reportaram valores de $4, 1$ e $8, 4$ $memu/g$ para as amostras de composição $x = 0, 1$ e $0, 2$, respectivamente. Porém ao serem contrastados com os resultados obtidos por Lin e colaboradores [48] (50 $memu/g$ para $x = 0, 15$, obtida por método químico) e Sahu e colaboradores [47] (62 $memu/g$ para $x = 0, 2$, obtida por reação convencional do estado sólido), nossos resultados mostraram-se uma ordem de grandeza menores.

O aumento nos valores de magnetização e campo coercitivo com o aumento da concentração de lantânio pode estar associado ao aumento do ângulo de inclinação entre os spins responsáveis pela ordem antiferromagnética. E no caso da amostra de $Bi_{0,8}La_{0,2}FeO_3$ sinterizada sob pressão, podemos cogitar a quebra da ordem cicloidal dos spins.

Por fim apresentaremos a seguir os resultados obtidos da caracterização ferroelétrica das amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$.

4.6 Caracterização Ferroelétrica

Para finalizar as caracterizações dos corpos cerâmicos, apresentamos as curvas de histerese ferroelétrica das amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ obtidas pelos diferentes métodos de sinterização estudados neste trabalho.

Na figura 4.37 apresentamos as histereses ferroelétricas obtidas para as amostras obtidas por sinterização convencional. Para nenhuma das amostras foi possível atingir valores de saturação da polarização devido a grande condutividade elétrica apresentada. No caso da amostra de $BiFeO_3$, sua condutividade pode ser atribuída a presença das fases

secundárias ($Bi_{25}FeO_{40}$) que estariam servindo de caminhos preferenciais de condução impedindo a aplicação de altos valores campo elétrico. Devido a presença de processos condutivos não identificados os valores de polarização remanescentes apresentaram valores de polarização remanescente artificialmente aumentados, não permitindo assim uma comparação destes com valores presentes na literatura. As amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$, com $x = 0,1$ e $0,2$, a despeito de apresentarem uma estrutura monofásica (figuras 4.17 e 4.19) e boa microestrutura (figuras 4.16 e 4.18) apresentaram também alta condutividade elétrica impossibilitando a caracterização ferroelétrica destas. Os valores de polarização remanescente apresentados por estas também foram artificialmente aumentados pelos processos condutivos, não identificados.

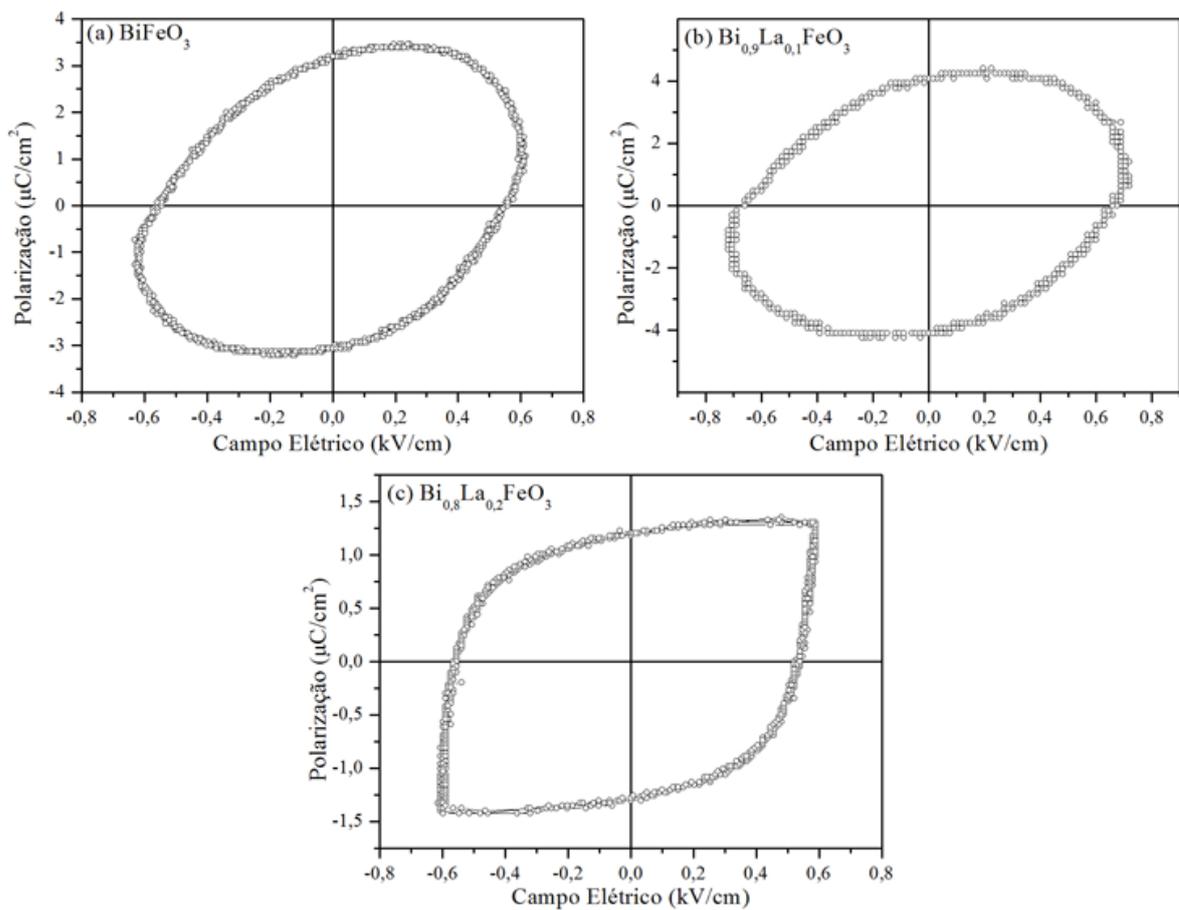


Figura 4.37: Histerese ferroelétrica das amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ obtidas por sinterização convencional, realizadas a temperatura ambiente a frequência de 60 Hz.

Na figura 4.38, encontram-se ilustradas as curvas de histerese ferroelétrica para as amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ com $x = 0,1$ e $0,2$ sinterizadas sob pressão. A curva de his-

terese ferroelétrica referente a amostra de $BiFeO_3$ não foi apresentada pois a análise desta não se fez possível, devido a grande condutividade elétrica apresentada por esta. Condutividade esta apresentada possivelmente devido a grande quantidade de fases secundárias ($Bi_{25}FeO_{40}$ e $Bi_2Fe_4O_9$, figura 4.21) presentes na amostra, tal como observado na amostra de mesma composição sinterizada convencionalmente. Apesar de apresentarem uma estrutura monofásica (figuras 4.23 e 4.25) e boa microestrutura (figuras 4.22 e 4.24), as amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ com $x = 0,1$ e $0,2$ também apresentaram alta condutividade elétrica. A presença de processos condutivos não identificados promoveram também para estas amostras um aumento artificial da polarização remanescente, impedindo assim o estudo de suas possíveis propriedades ferroelétricas e a comparação dos resultados apresentados com resultados presentes na literatura.

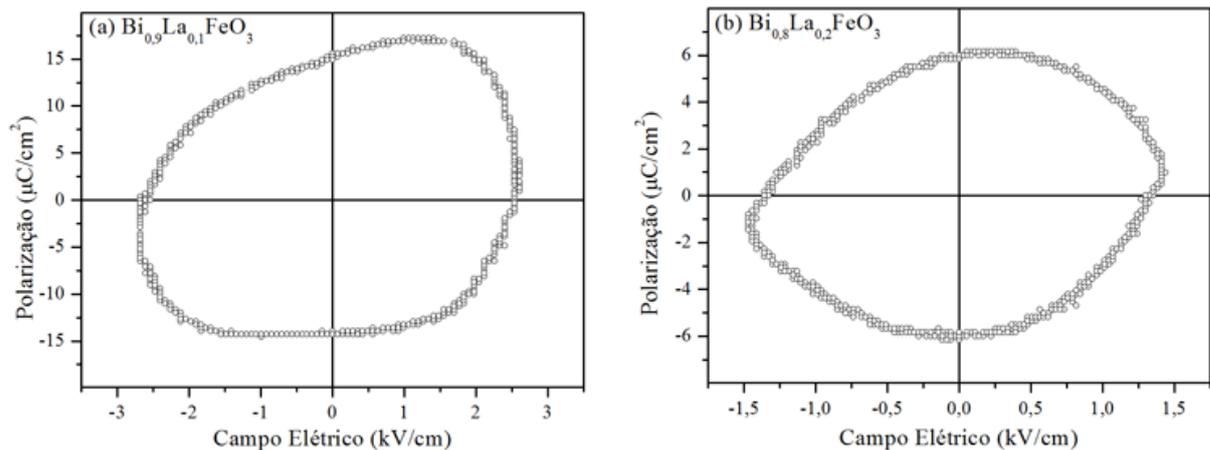


Figura 4.38: *Histerese ferroelétrica das amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ obtidas por sinterização assistida por pressão, realizadas a temperatura ambiente a frequência de 60 Hz.*

Por fim, apresentamos os resultados de caracterização ferroelétrica para as amostras obtidas por sinterização rápida seguida de choque térmico a temperatura ambiente, figura 4.39. Estas amostras apresentam uma resistividade maior à aplicação de altos campos elétricos quando comparadas as amostras sinterizadas pelos outros dois métodos de sinterização. Contudo, mesmo apresentando uma maior resistividade elétrica, ainda é possível observar a presença de processos condutivos. Observa-se ainda um arredondamento das curvas de histerese e um aumento artificial da polarização remanescente, consequência de processos condutivos presentes na amostra. As amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$, com $x = 0, 0,1$ e $0,2$, apresentaram polarizações remanescentes de $0,16, 1,05$ e $0,88 \mu C/cm^2$, respec-

tivamente. Os campos coercitivos apresentados pelas amostras foram de 8,9, 1,2 e 17,5 kV/cm . Estes valores, entretanto, ainda mostram-se inferiores a trabalhos reportados na literatura nos quais foi também utilizado o processo de sinterização rápida seguida de choque térmico, trabalhos como o de autoria de Pradhan e colaboradores [24], no qual reportam uma polarização remanescente de $2,5 \mu C/cm^2$ e campo coercitivo de $40 kV/cm$.

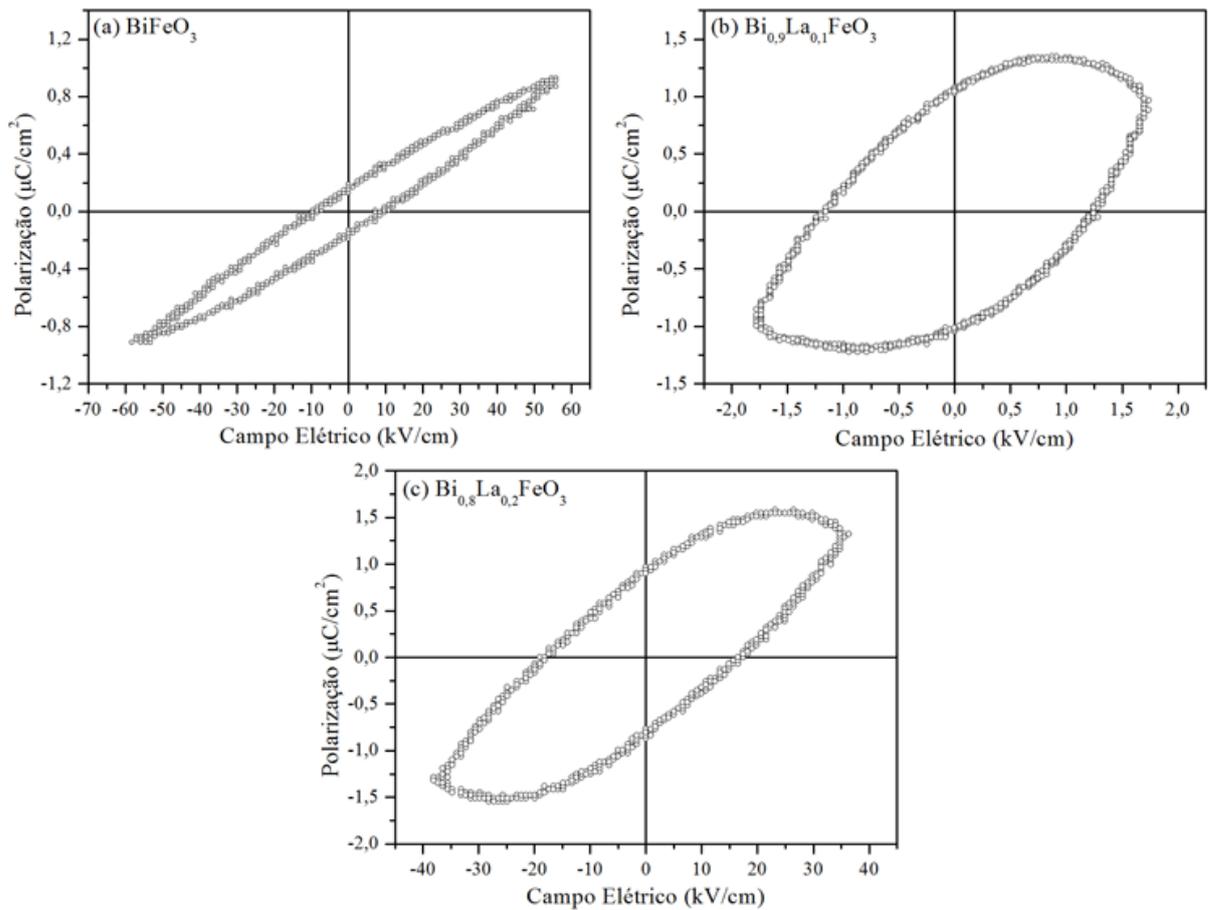


Figura 4.39: *Histerese ferroelétrica das amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ obtidas por sinterização rápida seguida de choque térmico, realizadas a temperatura ambiente a frequência de 60 Hz.*

Diante dos resultados obtidos com a caracterização ferroelétrica das amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ ficamos impossibilitados de caracterizar as cerâmicas obtidas como um material multiferróico. Apenas a ordem magnéticas dessas puderam ser analisadas. Para poder levar a cabo as caracterizações ferroelétricas se faz necessário a compreensão e solução dos processos de condução. Para que estes processos de condução sejam compreendidos encontram-se dentre as perspectivas futuras de trabalho o estudo de contorno

de grãos utilizando técnicas de caracterização como microscopia eletrônica de alta resolução, espectroscopia de impedância e análises de linha utilizando espectroscopia por energia dispersiva de raios X (*EDX*). Também encontra-se entre nossas perspectivas futuras o estudo da valência do átomo de ferro presentes na amostra utilizando a técnica de espectroscopia Mössbauer.

Nas três tabelas a seguir, tabelas 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7, apresentamos um resumo dos resultados obtidos das caracterizações estruturais, de densidade relativa aparente e ferrítica dos corpos cerâmicos de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ obtidos a partir das três diferentes métodos de sinterização.

No que diz respeito aos resultados estruturais, em especial a formação de fases (tabela 4.4), podemos observar que para a amostra de $BiFeO_3$ sem acréscimo de lantânio, que nenhum dos métodos de sinterização foi capaz de suprimir totalmente a formação de fases secundárias, porém obteve-se uma grande redução em suas quantidades para o método de sinterização rápida seguida de choque térmico. Para as amostras com presença de lantânio sinterizadas pelo método convencional conseguiu-se obter amostras monofásicas sem traços aparentes de fases secundárias nos resultados de difratometria de raios X. Para os demais métodos de sinterização das amostras com presença de lantânio, ainda observou-se a presença de fases secundárias, porém, para o caso das amostras de $Bi_{0,8}La_{0,2}FeO_3$ o que se observou foi a presença de precursor de óxido de lantânio. Assim, no caso destas amostras, seria possível eliminar a presença desta fase secundária com uma pequena redução na quantidade de lantânio adicionada.

Tabela 4.4: Tabela relacionando os resultados estruturais, referentes a formação de fases secundárias, dos três métodos de sinterização utilizados para produção dos corpos cerâmicos de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$.

Composição	Convencional	Assistida por Pressão	Rápida Seguida de Choque Térmico
$BiFeO_3$	$Bi_{25}FeO_{40}, Bi_2Fe_4O_9$	$Bi_{25}FeO_{40}, Bi_2Fe_4O_9$	$Bi_{25}FeO_{40}$
$Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$	Monofásica	$Bi_{25}FeO_{40}, Bi_2Fe_4O_9$	$Bi_{25}FeO_{40}$
$Bi_{0,8}La_{0,2}FeO_3$	Monofásica	La_2O_3	La_2O_3

Na tabela 4.5 apresentamos um resumo dos resultados obtidos das análises de densidade aparente relativa dos corpos cerâmicos de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ obtidos. Comparando os três métodos de sinterização, podemos observar que a sinterização rápida seguida de choque térmico não apresentou uma boa densificação das amostras quando comparada aos demais métodos, possivelmente devido ao rápido processo aplicado, impossibilitando uma boa difusão de matéria necessária à boa densificação das amostras, tal como mencionado na seção 2.2. As amostras sinterizadas pelo método convencional e assistida por pressão apresentaram uma boa densificação com densidades aparentes relativas superiores a 93%, com um pequeno ganho de densificação ao utilizar o método de sinterização assistida por pressão. Porém, apesar da boa densificação apresentada pelas amostras sinterizadas por estes dois métodos, as amostras apresentaram-se condutivas impossibilitando a caracterização ferroelétrica dos corpos cerâmicos, devido a presença das fases secundárias identificadas nas análises de difratometria de raios X e/ou a presença de fases agregadas aos contornos de grãos, no caso das amostras monofásicas.

Tabela 4.5: Tabela relacionando os resultados de densidade aparente relativa dos três métodos de sinterização utilizados para produção dos corpos cerâmicos de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$.

Composição	Convencional	Assistida por Pressão	Rápida Seguida de Choque Térmico
$BiFeO_3$	$93,0 \pm 0,2\%$	$93,5 \pm 0,4\%$	$82,6 \pm 0,6\%$
$Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$	$94,8 \pm 0,6\%$	$95,5 \pm 0,9\%$	$92,2 \pm 0,4\%$
$Bi_{0,8}La_{0,2}FeO_3$	$96,5 \pm 0,2\%$	$98,4 \pm 0,8\%$	$88,3 \pm 0,3\%$

A seguir, na tabela 4.6, apresentamos um resumo de parte dos resultados obtidos das caracterizações magnéticas dos corpos cerâmicos de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$, apresentando os valores de campo coercitivo apresentados pelos corpos cerâmicos. Fica claro que independentemente do método de sinterização utilizado, as amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ apresentam um valores maiores de campo coercitivo quanto maior a concentração de lantânio presente nas amostras. Este aumento pode ser consequência de um possível aumento do ângulo entre os spins responsáveis pela ordem antiferromagnética do $BiFeO_3$ e/ou por uma

possível quebra da ordem cicloidal da estrutura antiferromagnética do composto $BiFeO_3$. Também pode-se observar que o emprego de pressão no processo de sinterização é capaz de promover o aumento da resposta magnética das amostras, que também pode ser resultado da quebra da ordem cicloidal da estrutura antiferromagnética do $BiFeO_3$.

Tabela 4.6: Tabela relacionando os resultados de campo coercitivo obtido das curvas de histerese magnética, figuras 4.34, 4.35 e 4.36, dos três métodos de sinterização utilizados para produção dos corpos cerâmicos de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$.

Composição	Convencional	Assistida por Pressão	Rápida Seguida de Choque Térmico
$BiFeO_3$	95 Oe	103 Oe	35 Oe
$Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$	184 Oe	355 Oe	185 Oe
$Bi_{0,8}La_{0,2}FeO_3$	389 Oe	8950 Oe	230 Oe

Por fim, apresentamos um resumo dos resultados de magnetização remanescente dos corpos cerâmicos obtidos a partir dos diferentes métodos de sinterização aqui aplicados. Aqui também podemos observar um aumento significativo da resposta magnética como a adição de lantânio ao sistema, possivelmente causado, como mencionado anteriormente, pelo aumento do ângulo entre os spins responsáveis pela ordem antiferromagnética e/ou quebra da ordem cicloidal destes spins.

Tabela 4.7: Tabela relacionando os resultados de magnetização remanescente obtido das curvas de histerese magnética, figuras 4.34, 4.35 e 4.36, dos três métodos de sinterização utilizados para produção dos corpos cerâmicos de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$.

Composição	Convencional	Assistida por Pressão	Rápida Seguida de Choque Térmico
$BiFeO_3$	2,00 memu/g	3,75 memu/g	0,58 memu/g
$Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$	1,31 memu/g	1,82 memu/g	5,79 memu/g
$Bi_{0,8}La_{0,2}FeO_3$	2,17 memu/g	8,71 memu/g	5,52 memu/g

Com as caracterização todas apresentadas e discutidas apresentaremos a seguir as conclusões tiradas dos estudos realizados e as futuras perspectivas de trabalho.

Conclusões

Corpos cerâmicos das soluções sólidas de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ com altos valores de densidade foram processados por três métodos distintos de sinterização a partir de pós cerâmicos obtidos da otimização dos parâmetros de moagem em alta energia.

Pós cerâmicos nanoestruturados e altamente reativos foram obtidos pela otimização dos parâmetros de moagem. Estes apresentaram uma microestrutura nanoestruturada com a presença de aglomerados, que persistiram em aparecer durante todo o processo de otimização dos parâmetros de moagem. Os corpos cerâmicos produzidos a partir desses pós, via método convencional, apresentaram bons valores de densidade relativa e boa microestrutura superficial e de fratura. O mesmo foi observado para as amostras sinterizadas assistidas por pressão. Por outro lado, as amostras produzidas pelo método de sinterização rápida seguida de choque térmico, apresentaram valores baixos de densidade e microestruturas de fratura relativamente porosas.

A caracterização estrutural revelou que as amostras da solução sólida de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ apresentaram, em sua grande maioria, a presença de fases secundárias. Somente as amostras com $x = 0, 1$ e $0, 2$ obtidas por método convencional mostraram-se monofásicas. As fases espúrias apresentadas pela maioria das amostras podem ser as responsáveis pela baixa resistividade, impedindo assim a caracterização ferroelétrica. Estudos futuros, visando identificar os possíveis causadores da baixa resistividade elétrica deverão ser conduzidos, dando especial atenção para possíveis fases agregadas aos contornos de grão. As amostras sinterizadas pelos diferentes métodos de sinterização apresentaram uma evolução estrutural de uma simetria romboedral para uma simetria ortorrômbica.

As análises térmicas revelaram as temperaturas de transição de fase das amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$. As transições de fase ferroelétricas apresentaram redução da temperatura e energia associada, as quais foram relacionadas as transições de fase ferroelétrica

em função do aumento da concentração de lantânio, possivelmente devido a configuração estrutural mais simétrica. Por outro lado, as transições magnéticas apresentaram um aumento da temperatura em função do aumento da concentração de lantânio, em contradição com os resultados encontrados na literatura [48].

Analisando as curvas de histerese magnética concluímos que as amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ processadas nesse trabalho apresentam um ordenamento antiferromagnético. Os valores de magnetização exibidos pelas amostras não apresentaram uma clara tendência de comportamento. Por outro lado, o campo coercitivo apresentou um claro aumento em função do aumento da concentração de lantânio, o qual pode estar associado ao aumento da inclinação entre as subredes magnéticas ou até mesmo a quebra da ordem cicloidal apresentada pela estrutura magnética do $BiFeO_3$.

As caracterizações ferroelétricas foram comprometidas devido a alta condutividade elétrica das amostras. As amostras que resistiram a campos elétricos mais intensos ainda apresentaram uma alta condutividade elétrica impossibilitando apontar de forma conclusiva sobre o ordenamento ferroelétrico dos corpos cerâmicos estudados.

Comparando os três métodos de sinterização podemos observar que cada um deles apresentou vantagens e desvantagens. No caso do método convencional, obteve-se corpos cerâmicos de alta densidade e monofásicos, no caso das amostras com lantânio. Porém todas as amostras se mostraram extremamente condutivas comprometendo a sua caracterização ferroelétrica. As amostras sinterizada sob pressão apresentaram-se os corpos cerâmicos mais densos obtidos, com uma resposta magnética superior as amostras obtidas pelos demais métodos. Porém, assim como as amostras convencionais, estas se mostraram extremamente condutivas, comprometendo a caracterização ferroelétrica, possivelmente devido as fase secundárias apresentadas. Por último, as amostras obtidas por sinterização rápida seguida de choque térmico apresentaram uma resistividade bem superior as demais, porém apresentando ainda evidências de processos de condução nas análises ferroelétricas. Essas amostras apresentaram uma quantidade pequena de fases secundárias, sendo essas as possíveis responsáveis pelos processos condutivos. Outro ponto negativo apresentado pelas amostras obtidas por sinterização rápida seguida de choque térmico foi a baixa densidade de todas as amostras, pois apresentaram baixa densidade aparente relativa, que foram confirmadas pelos resultados de microscopia eletrônica de varredura.

Apêndice A - Cálculo de Densidade

Teórica por Difratometria de Raios X

A determinação da densidade teórica de um sólido cristalino pode ser determinada a partir do respectivo perfil de difração de raios X. Para tanto, se faz necessário a identificação dos difratogramas com os respectivos índices de Miller (hkl) de cada um dos picos. Com o difratograma devidamente identificado, determinamos o ângulo em radianos que ocorre um pico de difração, escolhido aleatoriamente, com seus respectivos índices de Miller. Assim, com o auxílio da lei de Bragg, determinamos a distância interplanar d

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

Sendo:

θ = ângulo de difração do pico escolhido.

λ = comprimento de onda dos raios X utilizados.

n = 1, 2, 3, ...

Para determinação da distância interplanar entre o primeiro e o segundo plano tomamos $n = 1$ e, isolando d , temos

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

As equações que relacionam o espaçamento interplanar (d), os parâmetros de rede (a, b, c), os ângulos entre os parâmetros de rede (α, β, χ) e os índices de Miller (h, k, l), são encontrado na literatura [29]. Considerando os resultados obtidos neste trabalho, apresentamos a equação para a simetria romboédrica, dada por

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\text{sen}^2\alpha + 2(hk + kl + hl)[\cos^2\alpha - \cos\alpha]}{a^2[1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha]}$$

No caso da equação para a simetria romboédrica, as variáveis desconhecidas são o parâmetro de rede a e o ângulo α . Assim, dispomos de duas incógnitas e apenas uma equação, impossibilitando a sua resolução. Para solucionar este problema consideramos um segundo pico de difração, o que nos leva a um sistema de duas equações e duas incógnitas, tornando sua resolução possível. Resolvendo o sistema proposto, determinamos os parâmetros de rede e os ângulos entre eles. Em seguida, determinamos o volume da cela unitária a partir da relação:

$$V = |\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}|$$

Agora é necessário determinar a massa da cela unitária. Para isso, determinamos a contribuição de cada cela unitária, comumente encontrada nas fichas JCPDS. Para a estrutura romboédrica do composto $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ temos a seguinte contribuição atômica por cela unitária:

$$Bi_{1-x}La_xFeO_3 = 6 [(1-x)(\text{átomos de bismuto}) + (x)(\text{átomos de lantânio}) \\ + (1)(\text{átomos de ferro}) + (3)(\text{átomos de oxigênio})]$$

A contribuição em massa de cada átomo é obtida da tabela periódica em g/mol . Assim, para obtermos a massa em gramas, basta dividir a massa fornecida pela tabela periódica pelo número de avogadro, como indica as equações abaixo:

$$Bi = \left(208,9804 \frac{g}{mol}\right) \left(\frac{6,022137 \cdot 10^{23}}{mol}\right)^{-1}$$

$$La = \left(138,9054 \frac{g}{mol}\right) \left(\frac{6,022137 \cdot 10^{23}}{mol}\right)^{-1}$$

$$Fe = \left(55,8452 \frac{g}{mol}\right) \left(\frac{6,022137 \cdot 10^{23}}{mol}\right)^{-1}$$

$$O = \left(15,9994 \frac{g}{mol}\right) \left(\frac{6,022137 \cdot 10^{23}}{mol}\right)^{-1}$$

Somando a contribuição de cada átomo para a cela unitária, determinamos a massa de uma cela unitária. Assim, a densidade teórica (ρ) pode obtida pela razão entre a massa de uma cela unitária (M_C) e o seu volume (V_C), como ilustra a expressão:

$$\rho = \frac{M_C}{V_C}$$

Referências Bibliográficas

- [1] R. Ramesh, N. A. Spaldin, *Nature Materials*, **6**, 21-29 (2007);
- [2] C. Ederer, N. A. Spaldin, *Physical Review B*, **71**, 060401(R) (2005);
- [3] N. A. Spaldin, M. Fiebig, *Materials Science*, **309**, 391-392 (2005);
- [4] N. A. Hill, *Journal of Physical Chemistry*, **104**, 6694-6709 (2000);
- [5] M. Fiebig, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **38**, R123-R152 (2005);
- [6] W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott, *Nature*, **442**, 759-765 (2006);
- [7] G. Catalan, J. F. Scott, *Advanced Materials*, **21**, 1-23 (2009);
- [8] R. Palai, R. S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S. J. Clark, J. Robertson, S. A. T. Redfern, G. Catalan, J. F. Scott, *Physical Review B*, **77**, 014110 (2008);
- [9] M. Valant, A.-K. Axelsson, N. Alford, *Chemical Materials*, **19**, 5431-5436 (2007);
- [10] V. Bhide and M. S. Multani, *Solid State Communications* **3**, 271-274 (1965);
- [11] C. Michel, J.-M. Moreau, G. D. Achenbach, R. Gerson, W.J. James, *Solid State Communications* **7**, 701-704 (1969);
- [12] J. R. Teague, R. Gerson, W. J. James, *Solid State Communications*, **8**, 1073-1074 (1970);
- [13] W. Kaczmarek, Z. Pajak, *Solid State Communications*, **17**, 807-810 (1975);
- [14] A. J. Jacobson, B. E. F. Fender, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **8**, 844-850 (1975);

- [15] P. Fischer, M. Polomska, I Sosnowska, M. Szymanski, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **13**, 1931-1940 (1980);
- [16] I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, E. Steichele, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **15**, 4835-4846 (1982);
- [17] T. Fujii, S. Shimizu, A. Kajima, T. Miyama, *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials*, **54-57**, 1303-1304 (1986);
- [18] T. T. Carvalho, P. B. Tavares, *Materials Letters*, **62**, 3984-3986 (2008);
- [19] U. A. Joshi, J. S. Jang, P. H. Borse, J. S. Lee, *Applied Physics Letters*, **92**, 242106 (2008);
- [20] I. Szafraniak, M. Polomska, B. Hilczler, A. Pietraszko, L. Kepinski, *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 4399-4402 (2007);
- [21] V. F. Freitas, H. L. CX. Grande, S. N. de Medeiros, I. A. Santos, L. F. Cótica, A. A. Coelho, *Journal of Alloys and Compounds*, **461**, 48-52 (2008);
- [22] Z. X. Cheng, A. H. Li, X. L. Wang, S. X. Dou, K. Ozawa, H. Kimura, S. J. Zhang, T. R. ShROUT, *Journal of Applied Physics*, **103**, 07E507 (2008);
- [23] G. L. Yuan, S. W. Or, Y. P. Wang, Z. G. Liu, J. M. Liu, *Solid State Communications*, **138**, 76-81 (2006);
- [24] A. K. Pradhan, K. Zhang, D. Hunter, J. B. Dadson, B. Loutts, *Journal of Applied Physics*, **97**, 093903 (2005);
- [25] D. Maurya, H. Thota, K. S. Nalwa, A. Garg, *Journal of Allys and Compounds*, **477**, 780-784 (2009);
- [26] S.-T. Zhang, L.-H. Pang, Y. Zhang, M.-H. Lu, Y.-F. Cheng, *Journal of Applied Physics*, **100**, 114108 (2006);
- [27] J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, *Physical Review B*, **71**, 014113 (2005);

- [28] B. C. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts (1978);
- [29] A. F. Padilha, Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades, Hemus editora S.A., Curitiba (2000);
- [30] B. D. Cullity, Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts (1972);
- [31] L. B. Kong *et al.*, Progress in Materials Science, **53**, 207-322 (2008);
- [32] Ciência dos Materiais Multimídia, disponível em <http://www.cienciadosmateriais.org> acessado em 06/11/2009;
- [33] L. H. Van Vlack, Propriedades dos Materiais Cerâmicos, Editora Edgard Blücher, São Paulo (1973);
- [34] C. Suryanarayana, Progress In Materials Science, **46**, 1-184 (2001);
- [35] Angelo Fernando Padilha, Francisco Ambrozio Filho, Técnicas de Análise Microestrutural, Editora Hemus, São Paulo (1985);
- [36] Standard Test Methods for Determining Average Grain Size E 112, American Society for Testing and Materials - ASTM (2004);
- [37] M. E. Brown, Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Elsevier Science B. V., Amsterdam, (1998);
- [38] J. Daw, J. Rempe, D. Knudson, J. Crepeau, Journal Of Nuclear Materials, **376**, 211-215 (2008);
- [39] L. C. Sampaio, F. Garcia, G. R. C. Cernicchiaro, A. Y. Takeuchi, Revista Brasileira de Ensino de Física, **22**, 406-410 (2000);
- [40] S. Foner, Journal of Applied Physics, **79**(8), 4740-4745 (1996);
- [41] C. Sawyer, C. Tower, Physical Review, **35**, 269-273 (1930);

- [42] S. L. Miller, R. D. Nasby, J. R. Schwank, M. S. Rodgers, P. V. Dressendorfer, *Journal of Applied Physics*, **68** (12), 6463-6471 (1990);
- [43] M. Kumar, K. L. Yadav, *Applied Physics Letters*, **91**, 242901 (2007);
- [44] Y. P. Wang, L. Zhou, M. F. Zhang, X. Y. Chen, J.-M. Liu, Z. G. Liu, *Applied Physics Letters*, **84**, 1731-1733 (2004);
- [45] I. Szafraniak, M. Polomska, B. Hilczer, *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 4399-4402 (2007);
- [46] P. P. Chattopadhyay, I. Manna, S. Talapatra, S. K. Pabi, *Materials Chemistry and Physics*, **68**, 85-94 (2001);
- [47] J. R. Sahu, C. N. R. Rao, *Solid State Sciences*, **9**, 950-954 (2007);
- [48] Y.-H. Lin, Q. Jiang, Y. Wang, C.-W. Nan, *Applied Physics Letters*, **90**, 172507 (2007);
- [49] W. N. Su, D. H. Wang, Q. Q. Cao, Z. D. Han, J. Yin, J. R. Zhang, Y. W. Du, *Applied Physics Letters*, **91**, 092905 (2007);
- [50] S. Vijayanand, H. S. Potdar, P. A. Joy, *Applied Physics Letters*, *94*, 182507 (2009);
- [51] R. Palai, R.S. Katiyar, P. Tissot, S. J. Clark, J. Robertson, S. A. T. Redfern, G. Catalan, J. F. Scott, *Physical Review B*, **77**, 014110 (2008);

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)