

DELIMITAÇÃO DO INTERVALO DE TEMPERATURA PARA A MANUTENÇÃO DA INTEGRIDADE DAS FASES NO PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS MAGNETOELÉTRICOS COM CONECTIVIDADE 0-3

F.L. Zabotto, J. A. Eiras e D. Garcia.

email: zabotto@df.ufscar.br

¹Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas (GCFerr), Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil.

RESUMO

A integridade das fases constituintes, combinada com boas características microestruturais, é fundamental para a melhoria das propriedades magnéticas, elétricas e magnetoelétricas em compósitos magnetoelétricos. Com o objetivo de delimitar um intervalo de temperatura onde é possível manter a integridade das fases, foram realizadas análises dilatométricas e microestruturais, em materiais compósitos com fases ferroelétricas distintas (PZT, PMNPT, PBN) e ferritas (de níquel e cobalto). Os resultados indicaram que a condição de processamento otimizada neste caso, situa-se no estágio inicial de sinterização do compósito. O intervalo de temperatura em que ocorre o estágio inicial de sinterização no compósito é dependente do par de fases ferroelétrico-ferrita, sendo que para combinações que apresentam intervalos de temperaturas do estágio inicial de sinterização similares, observa-se maior integridade das fases. Porém em tais condições de processamento, densidades relativamente altas só são atingidas via escoamento plástico a partir de sinterização assistida por pressão.

Palavras Chave: *Compósitos magnetoelétricos, preparação, prensagem a quente.*

INTRODUÇÃO TEÓRICA

Materiais multiferróicos são aqueles caracterizados pela presença de duas ou mais ordens ferróicas (ferroeletricidade, ferromagnetismo ou ferroelasticidade) simultâneas ^[1,2]. Este grupo de materiais, por apresentar novos efeitos advindos do acoplamento entre as diferentes ordens ferróicas, tem tido crescente interesse tecnológico, na aplicação em novos dispositivos multifuncionais ^[1,3]. A interação entre as diferentes ordens ferróicas gera, nos materiais multiferróicos, novas propriedades como, por exemplo, o efeito magnetoelétrico para aqueles que possuem ferroeletricidade e ferromagnetismo simultaneamente ^[4,5].

Em sistemas magnetoelétricos, o acoplamento magnetoelétrico pode ser gerado, ou por meio de assimetrias cristalinas que favorecem o aparecimento de dipolos elétricos e magnéticos simultâneos, onde a variação do estado magnético gera variações no estado elétrico dos materiais, conhecido como *acoplamento intrínseco*; ou por meio do acoplamento mecânico entre fases piezoelétricas e piezomagnéticas (ou magnetostrictivas) ^[6] em materiais compósitos, conhecido como *acoplamento extrínseco*.

A natureza do acoplamento magnetoelétrico extrínseco em materiais compósitos é recorrente da propriedade tensorial de produto sendo o resultado da interação cruzada entre diferentes ordens de duas fases diferentes ^[7]. Neste caso, nem a fase piezoelétrica e a ferromagnética possuem o efeito magnetoelétrico, porém o compósito formado possui apreciável efeito magnetoelétrico. Como o acoplamento magnetoelétrico (ME), neste caso, é dependente do acoplamento mecânico entre as fases constituintes, ao efeito é adicionada uma contribuição extrínseca relacionada à preparação do material compósito e/ou propriedades específicas das fases constituintes. Boomgaard e Born ^[8,9] determinaram, através de estudos sistemáticos no sistema compósito $\text{BaTiO}_3\text{-Ni}(\text{Co,Mn})\text{Fe}_2\text{O}_3$ com conectividade 0-3, parâmetros de controle durante a obtenção que maximizam o coeficiente magnetoelétricos, sendo que estes são: as fases constituintes devem estar em equilíbrio químico; controle de sinterização para que não ocorra difusão entre as fases constituintesⁱ; porosidade do

ⁱ Adicionado por Jungho Ryo, et al, na referência[11].

compósito deve ser minimizada para maximizar o acoplamento mecânico das fases constituintes; valores dos coeficientes piezoelétricos e piezomagnéticos (ou magnetostrictivos) das fases constituintes devem ser otimizados; fases constituintes devem apresentar altos valores de resistividade elétrica para evitar quebra dielétrica durante a polarização elétrica. Trabalhos reportam que para materiais compósitos com conectividade 0-3, foram observados valores de coeficientes magnetoelétricos entre 0,3 e 115 mV/cm Oe^[10], sendo que materiais formados por titanato zirconato de chumbo e ferritas de cobalto, ou PZT/NFO, apresentou o valor máximo para frequências de oscilação do campo magnético a.c. de 1kHz. A diferença entre os valores de coeficiente ME são relacionados aos tipo de preparação e combinação entres fases ferroelétricas e ferromagnéticas (ou magnetostrictivas)^[11]. São esperados valores apreciavelmente superiores aos encontrados de coeficiente ME para os compósitos 0-3, para aqueles compósitos com alta concentração da fase ferromagnética e da densidade aparente^[10]. Entretanto, com o aumento da concentração da fase ferromagnética, ocorre percolação da fase ferromagnética (que possui menor resistividade elétrica) e em consequência diminuição da resistividade elétrica do material compósito, o que impossibilita o processo de polarização elétrica (essencial para a ativação piezoelétrica). Já o aumento da densidade aparente obtido por meio do aumento da temperatura e/ou tempo de sinterização, que por sua vez, deteriora a integridade entre as fases constituintes diminuindo a transferência de energia mecânica entre as fases no material compósito. Recentemente, técnicas como densificação por prensagem a quente e SPS (Spark Plasma Sintering) tem sido utilizadas para minimizar o efeito da difusão entre as fases constituintes no acoplamento ME^[12, 13]. Os resultados se mostram promissores, pois em baixos tempos de sinterização e temperaturas, foi possível obter compósitos com densidade próxima de 99% sem difusão entre as fases constituintes para compósitos de PZT/NFO. Com estas características, REN ET AL^[12] obteve valores superiores de coeficiente ME quando comparados com a mesma composição sinterizadas via sinterização convencional. Apesar destes resultados, a obtenção de materiais compósitos com altos coeficientes ME por técnicas de SPS e prensagem a quente ainda se apresenta no estágio inicial,

sendo ainda necessárias investigações para a melhora da densificação sem interdifusão e/ou percolação entre as fases constituintes.

Assim neste trabalho, o efeito da temperatura de sinterização nas propriedades estruturais, microestruturais e elétricas foi analisado no processo de obtenção de materiais compostos formados por fases ferroelétricas (com estrutura perovskita simples e complexa e/ou tungstenio bronze) e fase ferromagnética com estrutura espinélio.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais ferroelétricos escolhidos neste trabalho foram o titanato zirconato de chumbo, ou $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ (PZT), dopado com 1% em peso de Nb, o niobato de chumbo e magnésio modificado com titanato de chumbo, ou $0,675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-0,325\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) e o niobato de bário e chumbo, ou $\text{Pb}_{0,615}\text{Ba}_{0,385}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (PBN). Já os materiais ferromagnéticos escolhidos foram a ferrita de níquel e a de cobalto, NiFe_2O_4 (NFO) e CoFe_2O_4 (CFO). Para a síntese de pós optou-se pelo método convencional de mistura de óxidos, por ser um método de fácil execução, baixo custo e o mais utilizado para a obtenção dos materiais compósitos. Os precursores foram pesados na estequiometria correta em balança analítica, e colocados em potes de polietileno, com bolas de zircônia e água destilada como solvente, e misturados em moinhos a 200rpm por 2h. Após esta etapa, foi realizada a calcinação do material, sendo as temperaturas de preparação dispostas na tabela 1.

Tabela 1. Condições de calcinação utilizada para as fases constituintes dos materiais compósitos.

Material	Temperatura e tempo de calcinação
PMNPT	900°C/4h
PBN	1240°C/3h
PZT	1050°C/3h
NFO	900°C/4h
CFO	900°C/4h

Depois de calcinado, foi realizada a moagem dos pós, também em potes de polietileno em água, a 200 por 20h. Com os pós já reagidos, os materiais compósitos foram preparados a partir da mistura, em moinho de bolas, das fases ferroelétricas e ferromagnéticas na proporção molar de 80/20. Após a secagem dos pós, os materiais foram submetidos a testes de difração de raios x (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para o processo de densificação por prensagem a quente e ensaios dilatométricos, os pós de materiais compósitos foram conformados na forma de cilindro, com dimensões $\phi 10 \times 10 \text{mm}$ e $10 \times 2 \text{mm}$, respectivamente. Após o estudo de densificação em varias temperaturas de sinterização, foram realizadas análises estruturais, microestruturais e elétricas nos corpos cerâmicos, sendo os resultados confrontados com os mecanismos de sinterização, determinados por meio das medidas dilatometricas, tanto das fases constituintes quanto dos materiais compósitos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na figura 1 é apresentado o gráfico de retração térmica (fig. 1a) e da taxa de retração (fig.1b) do material compósito de PMNPT/NFO, assim como das fases constituintes PMNPT e NFO. No intervalo de temperatura analisado os materiais apresentaram retração maior que 14%, apresentando alta sinterabilidade e características típicas de todos os estágios de sinterização. É observado que, no caso do material compósito, que a sinterabilidade foi aumentada, diminuindo a temperatura de máxima taxa de retração térmica, ou T_{max} ^[14]. Segundo Kingery et al^[14], próximo a T_{max} (no caso do material compósito é de aproximadamente 1140°C) é iniciado o estágio intermediário de sinterização que é caracterizado pela troca de partículas por meio dos “pescoços entre grãos” (formados no estágio inicial de sinterização) e onde ocorre a densificação efetiva do material. Já o estágio inicial, apresentada em temperaturas entre 1000°C e 1140°C, é caracterizado pela formação de “pescoços” entre grãos, porém neste estágio a troca de partículas entre grãos ainda é pequena, fazendo com que, o material apresente pouca taxa de densificação. Por outro lado, no estágio final de sinterização (acima de 1200°C) o material já alcançou uma densidade otimizada, sendo apenas um estágio de coalescencia e crescimento de grão^[15]. Estudo

de densificação por sinterização convencional nestes compósitos, não mostrados aqui, evidenciam que para altas temperaturas/tempos de sinterização, os materiais compósitos apresentaram alta taxa de densificação, porém apresentou inter-difusão entre fases. Por outro lado, tempos curtos de sinterização resultam em amostras pouco densas, porém sem inter-difusão entre fases. Segundo Randall^[16], a sinterização de materiais compósitos é dividida em duas etapas, sendo: a densificação por empacotamento; e a densificação por retração (oriunda principalmente de troca entre partículas). Na primeira, que ocorre a baixas temperaturas e/ou tempos, é observado o rearranjo das partículas diminuindo a quantidade de poros, sem ocorrência de troca entre partículas. Já na densificação por retração, observada para altas temperaturas/tempos de sinterização, ocorre troca de partícula entre grãos podendo gerar inter-difusão entre fases. Com base nestas observações, foi empregada nestes materiais compósitos a técnica da prensagem a quente como método de densificação. Para a sinterização, foram escolhidas temperaturas representativas de cada estágio de sinterização determinadas a partir das curvas de retração dos materiais compósitos. As temperaturas escolhidas estão representadas na tabela 2, onde o tempo de sinterização foi fixado em 0,5h com pressão positiva de O₂ de 6 MPa.

Na figura 2 são observados os perfis de difração de raios-x para os materiais compósitos prensados a quente a temperatura de 950°C, 1050°C e 1140°C. Somente as estruturas perovskita das matrizes ferroelétricas (PMN-PT), e a espinélio da fase ferrita (NFO) foram observadas. Não foram detectadas fases espúrias, mostrando que não houve reação entre as fases durante a densificação. Um cálculo qualitativo da porcentagem entre as fases (relação entre a intensidade dos picos de cada fase) mostrou que a proporção está correta, sendo aproximadamente 80 % molar da fase PMN-PT e 20% molar da fase NFO. Contudo é observado um desdobramento do pico próximo do ângulo de 45° da fase PMNPT, mais evidenciado para altas temperaturas de sinterização, que pode ser reflexo da contaminação da fase PMNPT por íons da fase NFO, como o íon de ferro. RAI ET AL. ^[17], observou em cerâmicas ferroelétricas de PZT dopado com Fe, também com estrutura perovskita, o desdobramento deste pico, mostrando que a entrada de ferro na estrutura perovskita resulta em uma distorção da célula para simetria tetragonal.

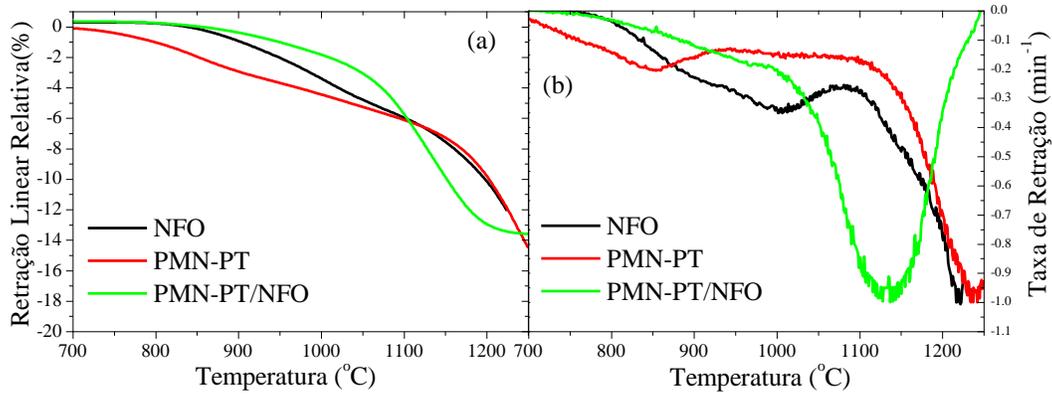


Figura 1. (a) Retração linear relativa; e (b) taxa de retração, em função da temperatura para os materiais NFO, PMNPT e PMNPT/NFO.

Tabela 2. Valores de temperaturas de sinterização por prensagem a quente, densidade aparente e resistividade elétrica para os materiais compósito de PMNPT/NFO.

Temperatura (°C)	Densidade aparente (%)	Resistividade elétrica (Ωm)
950	92%	3×10^{10}
1050	98%	$1,2 \times 10^{10}$
1080	98%	1×10^7
1120	97%	2×10^6
1140	95%	$0,9 \times 10^5$

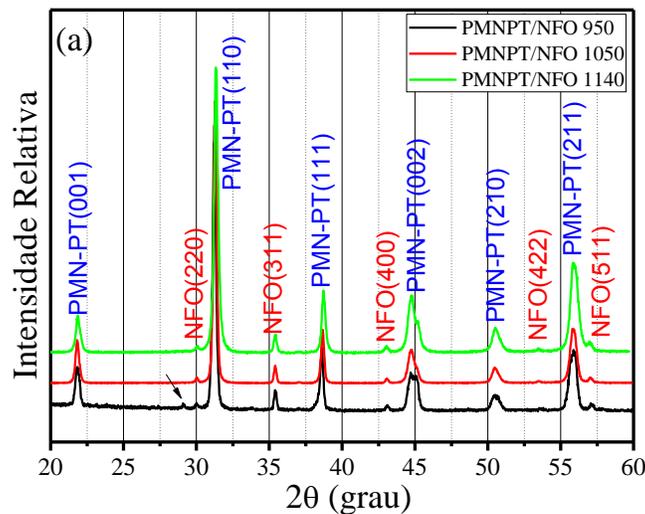


Figura 2. Perfis de difração de raios-x para os materiais compósitos de PMNPT/NFO sinterizados a diferentes temperaturas.

As micrografias de superfície das amostras sinterizadas a 1050°C, 1120°C e 1140°C podem ser observadas na figura 3 (a) – (c), respectivamente. Com o aumento da temperatura de sinterização ocorre aumento do tamanho médio de grão, principalmente para as partículas da fase NFO, partindo de grãos sub-micrométricos para temperaturas de sinterização abaixo de 1050°C, para grãos com tamanho médio de 2µm para aqueles materiais sinterizadas a 1140°C. O acréscimo do tamanho médio de partícula é acompanhado pelo aumento de poros, que pode ser resultado da diferença entre coeficiente de expansão térmica das fases. Em concordância com os perfis de DRX, não foi observada, nas microestruturas, fases espúrias causada pela reação entre as fases, porém a ausência grãos pequenos da fase ferrita e regiões escurecidas na fase PMNPT para as amostras sinterizadas em temperaturas próximas ao estágio intermediário de sinterização evidencia a inter-difusão entre as fases.

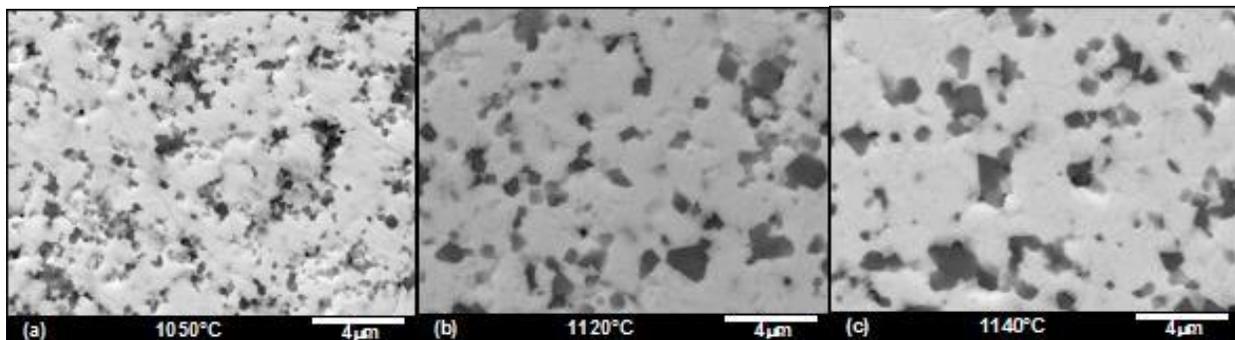


Figura 3. Micrografias de superfície polida para os materiais compósitos de PMNPT/NFO sinterizadas por prensagem a quente a: (a) 1050°C; (b) 1120°C; e (c) 1140°C por 0,5h com atmosfera positiva de O₂.

Como visto na tabela 2 a densidade aparente destes materiais compósitos apresentam valores máximos (~98% do valor teórico) para temperaturas de sinterização entre 1050°C e 1080°C. Já para a amostra sinterizada a 950°C foi visto que a densidade aparente é próxima de 92% e aquelas sinterizadas a 1120°C e 1140°C apresentaram valores de 97% e 95%, respectivamente. Amostras sinterizadas ainda no estágio pré-inicial de sinterização, em 950°C, o tempo de prensagem (0,5h) não foi suficiente para promover alta densificação, ocorrendo somente a densificação por meio

de um melhor empacotamento entre partículas promovido pela prensagem a quente. Já para aquelas amostras sinterizadas em temperaturas no estágio inicial de sinterização, 1050°C e 1080°C, ocorreu máxima densificação devido ao melhor rearranjo e ao fluxo plástico maximizado pela prensagem a quente (que pode ocorrer neste estágio de sinterização) promovendo a maximização da densificação. Por outro lado, aquelas amostras sinterizadas próximos ao início do estágio intermediário de sinterização também apresentaram boa densificação, porém com evidencia de inter-difusão entre as fases. Em consequência, para as amostras sinterizadas a temperaturas próximas ao início do estágio intermediário de sinterização (1120°C e 1140°C), os valores de resistividade elétrica decresce bruscamente (da ordem de $10^{10} \Omega\text{m}$ para $\sim 10^5 \Omega\text{m}$), pode ser observado na tabela 2. Por outro lado, para aquelas amostras sinterizadas nos estágios pré-inicial e inicial de sinterização, os valores de resistividade a temperatura ambiente são altos, com provável recorrência a preservação da integridade das fases no processo de sinterização. Para as amostras sinterizadas em temperaturas pertencentes ao estágio inicial de sinterização, propriedades microestruturais como densidade e difusividade foram controladas, sendo que as amostras apresentaram alta densificação (98%) aliada a alta resistividade elétrica (de $1 \times 10^{10} \Omega\text{m}$ a $1 \times 10^8 \Omega\text{m}$), sendo este um intervalo de temperatura apropriado para a obtenção destes materiais compósitos por prensagem a quente.

Com base nestes resultados, materiais compósitos dos sistemas ferroelétricos de PBN e PZT assim como a fase CFO foram utilizadas para a obtenção de materiais compósitos utilizando a prensagem a quente a temperaturas próximas ao estágio inicial de sinterização. Na tabela 3, são mostrados os valores de temperatura de máxima taxa de retração, densidade relativa e resistividade elétrica para o caso dos materiais compósitos dos sistemas PMNPT/NFO e PMNPT/CFO, PZT/NFO, PZT/CFO, PBN/NFO e PBN/CFO, juntamente com os valores encontrados para as fases constituintes de PMNPT, PBN, PZT, NFO e CFO. Como visto para o caso do compósito PMNPT/NFO, todos os materiais compósitos apresentaram densidade aparente próximo de 97%, mostrando que a sinterização por prensagem a quente em temperaturas pertencentes ao estágio inicial de sinterização gera materiais compósitos com densidade otimizada para baixos tempos de sinterização (0,5h). Nestas condições,

a resistividade elétrica dos materiais compósitos foi dependente do par ferroelétrico/ferrita utilizado, onde a resistividade elétrica foi superior ($\sim 10^8 \Omega\text{m}$) para aqueles compósitos com CFO como fase magnética. Com relação às fases precursoras, nota-se que a sinterização dos materiais compósitos acima de T_{max} da fase ferrita, resulta em decréscimo da resistividade elétrica do compósito, evidenciando que nestas condições é promovida a inter-difusão entre as fases. Tal fato é mais bem visualizado para os materiais compósitos de PBN/NFO, sinterizados a 1220°C , que apresentou resistividade elétrica da ordem de $\sim 10^5 \Omega\text{m}$ (igual a da ferrita de níquel), mesmo estando em temperaturas condizentes com o estágio inicial de sinterização, segundo análises dilatométricas dos materiais compósitos, não mostradas aqui.

Tabela 3. Valores de temperatura de máxima taxa de retração (T_{max}), temperatura de sinterização por prensagem a quente, densidade aparente e resistividade elétrica para os materiais compósito estudados.

Material	T_{max} ($^\circ\text{C}$)	Temperatura de sinterização ($^\circ\text{C}$)	Densidade aparente (%)	Resistividade elétrica (Ωm)
PMNPT	1230°C	$1245^\circ\text{C}/3\text{h}$	97%	2×10^{12}
PBN	1300°C	$1290^\circ\text{C}/3\text{h}$	96%	1×10^{11}
PZT	1230°C	$1245^\circ\text{C}/3.5\text{h}$	97%	7×10^{12}
NFO	1200°C	$1150^\circ\text{C}/4\text{h}$	97%	1×10^5
CFO	1150°C	$1100^\circ\text{C}/4\text{h}$	96%	6×10^5
PMNPT/NFO	1140°C	1080°C	97%	1×10^7
PMNPT/CFO	1090°C	1050°C	97%	5×10^8
PBN/NFO	1250°C	1200°C	98%	1×10^5
PBN/CFO	1180°C	1120°C	97%	1×10^8
PZT/NFO	1220°C	1190°C	97%	1×10^8
PZT/CFO	1190°C	1170°C	97%	1×10^7

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho evidenciaram que no processo de obtenção de materiais compósitos magnetoelétricos, a temperatura de sinterização assim como o método de densificação são essenciais para obter amostras com alta densidade aparente e que mantenham a integridade entre as fases constituintes. Concluiu-se que materiais compósitos sinterizados por meio da prensagem a quente a baixos tempos e

temperaturas de sinterização onde o estágio inicial de sinterização prevalece (determinados a partir das curvas de retração linear) apresentam densidade aparente otimizada (> 97%) com alta resistividade elétrica ($\sim 10^7 \Omega\text{m}$), que é recorrente da ausência de inter-difusão entre as fases. Também foi visto que o intervalo de temperatura em que ocorre o estágio inicial de sinterização no compósito é dependente do par de fases ferroelétrico-ferrita, sendo que para combinações que apresentam intervalos de temperaturas do estágio inicial de sinterização similares, observa-se maior integridade das fases.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro e ao Sr. Francisco J. Picon e a Sra. Natalia Ap. Zanardi pelo apoio técnico.

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

- 1 - W. Eerenstein,; Mathur, N. D.; Scott, J. F.; Nature, 442, 17, 759, 2006.
- 2 - R. E. Newnham; American Mineralogist, 59, 906, 1974.
- 3 - I. P. Suzdalev; Russian Chemical Reviews, 78 (3), 249, 2009.
- 4 - M. Bibes and A. Barthélémy; 7, 425, 2008.
- 5 - T. Lottermoser, T. Lonkai, U. Amann, D. Hohlwein, J. Lhringer and M. Fiebig; 430, 541, 2004.
- 6 - G. Srinivasan, et al., J. Appl. Phys.,103, 2008.
- 7 - J. Van Suchetelene, Philips Res. Rep., 27, 28, 1972.
- 8 - J. Van den Boomgaard, A.M.J.G. Van Run, J. Van Suchtelen, Ferroelectrics, 10, 295, 1976.
- 9 - J. Van den Boomgaard, A.M.J.G. Van Run, J. Van Suchtelen, Ferroelectrics, 14, 405, 1976.
- 10 - C. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan; 103, 031101, 2008.
- 11 - J. Ryu, et. Al., J. Electroceramic, 8, 2002.
- 12 - Q.H. Jiang, Z.J. Shen, J.P. Zhou, Z. Shi, Ce-Wen Nan; J. Eur. Ceram. Soc., 27, 279, 2007.

- 13 - G. Srinivasan, C. P. DeVreugd, C. S. Flattery, V. M. Laletsin and N. Paddubnaya, Applied Physics Letters, 85, 13, 2550, 2004.
- 14 - W. Kingery, et al, "Physical Ceramics", John Wiley & Sons, U.S.A., 1997.
- 15 - W. D. Kingery, Journal of applied Physics, 30, 1959.
- 16 - R. M. German, "Sintering theory and practice", John Wiley & Sons, U.S.A., 1996.
- 17 - R. Rai, S. Sharma, N.C. Soni, R.N.P. Choudhary, Physica B, 382, 252, 2006.

DELIMITATION OF THE TEMPERATURE RANGE FOR MAINTENANCE OF PHASES INTEGRITY IN THE PROCESSING OF MAGNETOELECTRIC PARTICULATE COMPOSITES

Abstract

The integrity of the constituent phases, combined with good microstructural characteristics is essential for improving the magnetic, electrical and magnetoelectric properties in magnetoelectric composites materials. In order to determine a temperature range where it is possible to maintain the constituents phases integrity, the hot pressing method was performed at several sintering temperature for 0,5h in composite materials with different ferroelectric (PZT, PMNPT, PBN) and ferrites (nickel and cobalt) phases. The results indicated that the optimized processing condition, which the samples shows high density and high electric resistivity (in consequence of the maintenance of phase integrity), was obtained in temperature range of initial stage of sintering of the composite (determined by shrinkage measurements). The pair ferrite-ferroelectric is whom determines the temperature range that occur the initial stage of sintering the composite, and for combinations that have similar ranges of temperatures for initial stage of sintering, it was obverse a greater integrity of phases. But in such processing conditions, relatively high densities are reached only via plastic flow from pressure-assisted sintering.

Keywords: Magnetoelectric particulate composites, processing, hot pressing.