

## SINTERIZAÇÃO EM FORNO DE MICRO-ONDAS DE COMPÓSITOS MAGNETOELÉTRICOS PARTICULADOS PREPARADOS POR MISTURA EM ULTRASSOM

C. P. Fernandez<sup>1\*</sup>, F. L. Zabotto<sup>2</sup>, D. Garcia<sup>2</sup>, R. H. G. A. Kiminami<sup>1</sup>

\*PPG-CEM - <sup>1</sup> Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos.

<sup>2</sup> Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos.  
Rod. Washington Luis, Km 235, 13565-905, São Carlos – SP - Brasil.

[ruth@ufscar.br](mailto:ruth@ufscar.br)

### RESUMO

*Pós de  $Pb(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3/Fe_2CoO_4$ , 80/20 foram sintetizados separadamente pelo método Pechini e misturados usando ultrassom. Amostras desse material foram prensadas e sinterizadas em temperaturas entre 1000 °C e 1150 °C com patamar de 15 min e taxa de aquecimento de 100 °C/min no forno de micro-ondas. A caracterização das amostras sinterizadas foi realizada por difração de raios X, microscopia eletrônica, determinação da densidade aparente e medida do coeficiente de acoplamento magnetoelétrico. Os resultados evidenciaram que o método simples de mistura por ultrassom foi rápido e bem sucedido na produção de compósitos particulados magnetoelétricos, com distribuição uniforme de grãos da fase ferromagnética na matriz ferroelétrica. Além disso, a sinterização por micro-ondas não só produziu compósitos com microestrutura homogênea, com granulometrias menores do que as obtidas por sinterização convencional, mas também reduziu o tempo total de queima em até 90%.*

Palavras-chave: PZT/ $Fe_2CoO_4$ , nanocompósito, ultrassom, micro-ondas.

### INTRODUÇÃO

Atualmente (a partir do ano 2000), ressurge o interesse de uma nova classe de materiais, chamados multiferróicos magnetoelétricos, denominados assim por apresentar efeito de acoplamento magnetoelétrico (ME), tipicamente referido ao

efeito magnetoelétrico linear manifestado como uma indução da magnetização por um campo elétrico ou polarização por um campo magnético <sup>(1,2)</sup>, com extraordinário potencial para aplicações e otimização de dispositivos baseados nas propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas e controle de tais propriedades pela aplicação de campos elétrico ou magnético <sup>(3)</sup>. Este tipo de efeito que apresentam os multiferroicos tem fascinado pesquisadores e engenheiros, não só desde uma perspectiva fundamental do conhecimento mais sim desde o ponto de vista da aplicação. Imagine um mundo em que se pode controlar e manipular magnetismo com campos elétricos (os quais são intrinsecamente muito mais fáceis de usar em um dispositivo atual, especialmente em pequenas dimensões, e pode potencialmente fornecer rotas para menor potência/consumo de energia nos sistemas), eliminando, assim, correntes e campos magnéticos <sup>(4)</sup>.

Do ponto de vista de materiais constituintes, os materiais multiferroicos magnetoelétricos podem ser divididos em dois tipos: monofásicos e compósitos. Embora o efeito magnetoelétrico intrínseco exista em materiais monofásicos, a baixa temperatura crítica e/ou fraco acoplamento ME em estes materiais, impedem suas aplicações práticas <sup>(5-8)</sup>. Alternativamente e com maior flexibilidade de preparação, compósitos multiferroicos ME feitos da combinação de fases ferroelétricas e ferromagnéticas tem atraído um significativo interesse nos últimos anos, uma vez que nenhum dos materiais multiferroicos monofásicos existentes até hoje combinam alta polarização elétrica e magnética, à temperatura ambiente. Em compósitos ME nenhuma das fases constituintes apresenta o efeito ME, mas a interação cruzada entre as fases pode produzir um notável efeito ME.

Desenvolvimento de novos materiais e combinações de materiais é, portanto, um componente crítico que permite a exploração de tais fenômenos interessantes, dentro desse contexto, os materiais multiferróicos atualmente propiciam desafios para o domínio de processos de síntese de novos materiais, implementação de diferentes métodos não convencionais de conformação visando a otimização das propriedades derivadas do acoplamento dos sistemas ferroelétricos e ferromagnéticos e desenvolvimento de dispositivos. Contudo, em compósitos cerâmicos, o acoplamento magnetoelétrico é de natureza extrínseca, apresentando maior susceptibilidade a fatores como a síntese, método de processamento, conectividade e propriedades das fases constituintes <sup>(9-11)</sup>. A maioria das publicações reportadas sobre compósitos cerâmicos ME, utilizam a mistura mecânica com

moinho de bolas, das fases ferroelétricas e ferromagnéticas obtidas separadamente, metodologia considerada como a origem e forte comprometedor da obtenção do baixo efeito ME nos compósitos particulados, como consequência do deficiente controle dos defeitos mecânicos e dos baixos limites de início de difusão entre as fases <sup>(7)</sup>. Assim, o uso do ultrassom, de forma inédita, foi utilizado nesta pesquisa, visando evitar contaminação a nível atômico, maximizar a homogeneidade da mistura em menor tempo e garantir o acoplamento dos sistemas ferroelétricos e ferromagnéticos. Além disso, optou-se pela sinterização por micro-ondas do compósito magnetoelétrico PZT/Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>, visando evitar o crescimento de grãos durante a sinterização de material nanométrico, dificilmente conseguido na sinterização convencional. Resultados da literatura demonstram que pelo fato da sinterização ser realizada em apenas 10 a 20% do tempo gasto na sinterização convencional, e o aquecimento ser por micro-ondas, os mecanismos de sinterização diferem aos mecanismos da sinterização convencional, favorecendo inicialmente à densificação seguida do crescimento de grãos <sup>(15)</sup>, o que permite o controle e a obtenção de microestruturas ultrafinas e uniformes em corpos cerâmicos. Assim, o objetivo deste trabalho foi o estudo da sinterização por micro-ondas de compósitos magnetoelétricos particulados preparados por Pechini (PZT e Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>) e misturados usando um equipamento de ultrassom. As propriedades magnetoelétricas foram também analisadas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os compósitos cerâmicos particulados PZT/Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> foram obtidos por mistura não convencional usando ultrassom, das fases sintetizadas separadamente mediante o método de precursor polimérico na proporção 80/20 (80% molar de PZT e 20% molar de Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>).

Na síntese da ferrita de cobalto (Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>), inicialmente foi misturado etilenoglicol C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(Merck, 99,5%) com ácido cítrico C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> (Merck, 99,5%) em uma relação molar 4:1. Simultaneamente, foram diluídos Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Aldrich, 98%) e Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (Merck, 99,9%) nas quantidades estequiométricas estabelecidas; estas soluções foram adicionadas na solução de ácido cítrico e etilenoglicol e deixadas em agitação. A solução foi levada numa condição básica pela adição de hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH), para favorecer a formação do citrato

metálico. Na síntese de PZT, separadamente em álcool etílico, foram diluídos  $C_{16}H_{36}O_4Ti$  (TBT, Aldrich, 80% (1-butanol)) e  $C_{16}H_{36}O_4 Zr$  (BZ, Aldrich, 97%) , mantidos em contínua agitação para evitar a precipitação dos butóxidos; as dissoluções de butóxido de Ti e butóxido de Zr foram adicionadas na solução de ácido cítrico–etilenoglicol previamente preparada, na mesma proporção molar usada na síntese da ferrita. Finalmente o  $Pb(NO_3)_2$  (Merck, 99,5% ) foi dissolvido em 0,5 M de ácido nítrico e adicionado à solução que continha os cátions  $Ti^{+4}$  e  $Zr^{+4}$ . Da mesma forma que no caso da ferrita, a solução de Pb-Zr-Ti foi levada a um pH básico.

As soluções obtidas tanto da ferrita como do PZT foram aquecidas a 120 °C, para eliminar o solvente e promover a formação da resina polimérica, subsequentemente à resina foi pré-calcinada a 250 °C, durante 6 horas. O material sólido obtido foi desaglomerado e analisado por ATD/TG (Netzsch STA 429 CD thermal analyzer), a fim de determinar as temperaturas de calcinação para obter as fases desejadas. Após a confirmação da formação das fases individuais por DRX (Rigaku D/II-B;  $K\alpha$  Cu) e estabelecer as características físicas de cada uma das fases usando área superficial BET (Micrometrics, GEMINI-2370) e microscopia eletrônica de varredura MEV-FEG (Phillips, XL30 FEG). Esses pós foram misturados nas proporções molares  $0,8Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3 / 0,2CoFe_2O_4$ , usando um equipamento de ultrassom (Ultrasonic processor, Sonics vibra-cell, modelo vc130, frequência 120 kHz e 130W de potencia) durante 25 min em ethanol como meio dispersante. Após a secagem, os pós foram prensados em forma de discos cilíndricos com um tamanho de 5 mm de diâmetro e 1 mm de espessura por prensagem isostático a frio (200 MPa). A medida por dilatométrica do composto (PZT/ $Fe_2CoO_4$ ) foi realizada em um dilatômetro (Netzsch Tasc 414/2- Dilatometer 402 Ep) visando avaliar a retração linear relativa à taxa constante de aquecimento de 10 °C/min até temperaturas próximas de 1150 °C. As amostras prensadas foram sinterizadas em forno de micro-ondas e convencional.

A sinterização por micro-ondas (MS) foi realizada em uma cavidade multimodal a 2,45 GHz com magnetron de 6 kW (Cober Electronics, modelo MS6K), com uma taxa de aquecimento de 100 °C/min durante 15 min (em ar) em um intervalo de temperatura 1000°C e 1150°C e com um tempo de duração do ciclo de sinterização de  $\approx$  50 min, figura 1. Para comparação, as mesmas composições foram sinterizados convencionalmente a 1050-1200 °C por 3 horas com taxa de aquecimento de 5

°C/min e tempo de duração do ciclo de sinterização de  $\approx 12$  horas, usando para isto um forno tipo mufla (EDG 3600), neste caso as amostras foram cobertas com um cadinho de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /mullita selado com pó de  $\text{PbZrO}_3 + 10\% \text{ZrO}_2$ , para minimizar a volatilização de  $\text{PbO}$ .

As análises de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras sintetizadas e sinterizadas foram realizadas utilizando um difratômetro Rigaku D/II-B X-ray, com radiação de  $\text{CuK}\alpha$  como fonte e um SEM-FEG (Phillips, XL30 FEG), respectivamente. A análise térmica de gel seco foi feita desde temperatura ambiente até  $900^\circ\text{C}$  com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  em atmosfera de ar, usando um analisador termo diferencial da Netzsch STA 429 CD, medidas de adsorção de  $\text{N}^{+2}$  (BET) para análise de área superficial foram feitas com um BET Micrometrics, Gemini-2370, finalmente as amostras sinterizadas foram polarizadas eletricamente, à temperatura ambiente, com um campo elétrico de  $2 \text{ kV}/\text{cm}$  por 20 min e os coeficientes magnetoelétricos,  $\alpha_{33}\text{ME}$ , foram determinados a partir da medida do campo magnético, induzindo uma tensão através da amostra, usando-se um amplificador lock-in <sup>(16)</sup>. Neste caso, um campo magnético dc variando entre  $-10 \text{ KOe}$  e  $10 \text{ KOe}$ , sobreposto a um campo magnético ac ( $5 \text{ Oe}$  a  $1 \text{ kHz}$ ).

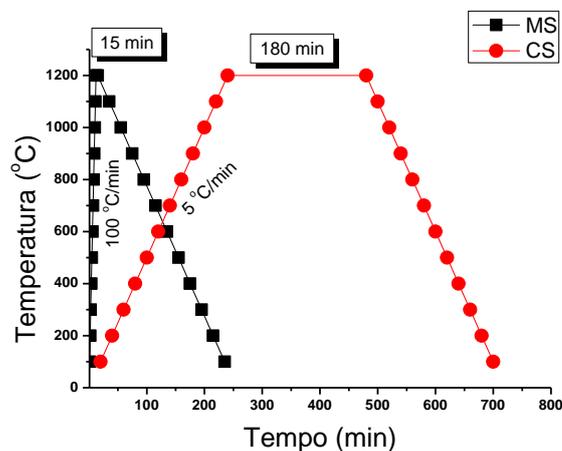


Figura 1. Curva de aquecimento da sinterização por micro-ondas (MS) e convencional (CS).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A micrografia da figura 2(a) corresponde ao compósito PZT/Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> (80/20), após a mistura no equipamento de ultrassom durante 25 min. Pode-se notar a formação de aglomerados moles assimétricos com tamanhos maiores que 5 µm. Na figura 2 (b) estão apresentados os resultados de difratometria de raios X de cada uma das fases constituintes sintetizadas pelo método Pechini, o pó da fase Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> foi obtido após a calcinação a 450°C por 2h e a fase PZT a 600°C por 2h. As fases esperadas foram obtidas, sem presença de traços de fases secundárias; foram identificadas como fases principais Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> tipo espinélio, com simetria cúbica (JCPDS-22-1086), e Pb(Zr<sub>0,52</sub>Ti<sub>0,48</sub>)O<sub>3</sub> tipo perovskita (JCPDS-33-0784), com simetria tetragonal.

De acordo com os cálculos de tamanho de cristalito, mediante a deconvolução gaussiana dos picos (d<sub>100</sub>) e (d<sub>311</sub>), da figura 2 (b), utilizando-se a fórmula de Scherrer, foram obtidos os tamanhos de cristalito de aproximadamente 41 nm e 18 nm para as fases PZT e Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>, respectivamente.

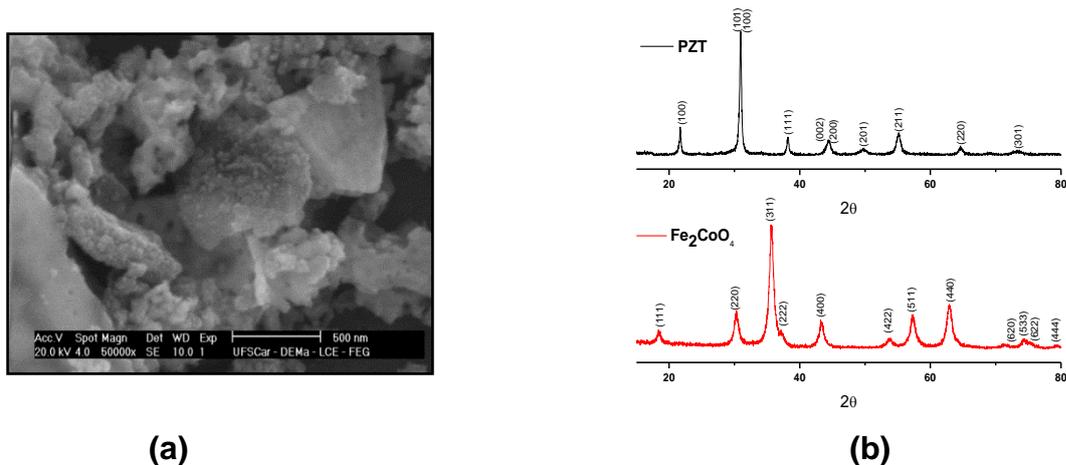


Figura 2. Micrografia da mistura PZT/Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> 80/20 por ultrassom (a), difratogramas de DRX de cada uma das fases constituintes, após a etapa de calcinação (b).

O pó cerâmico da fase PZT apresentou um valor de área superficial de 5,23 m<sup>2</sup>/g e o pó de Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> 32,80 m<sup>2</sup>/g, fazendo o cálculo do tamanho de partícula tendo em conta a área superficial foi obtido um tamanho médio de partícula de aproximadamente 142,26 nm para o PZT e 34,38nm para a fase ferrita, comparando estes valores com o tamanho de cristalito calculado, o valor do tamanho de partícula segundo BET corresponde ao tamanho médio de partículas secundárias, ou

aglomerados de partículas nanométricas de PZT e  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$ . O valor da área superficial da mistura foi  $5,20 \text{ m}^2/\text{g}$ , valor que coincide com o da matriz de PZT.

A figura 3 apresenta a curva de retração linear em função de temperatura obtida por dilatometria com aquecimento convencional. Pode-se observar que, na faixa de  $890^\circ\text{C}$ , começa a retração da amostra com uma retração inicial de 10%, que está associada ao início da densificação do compacto e à redução acentuada dos poros; a etapa intermediária até  $1125^\circ\text{C}$ , com uma retração de 18%; e, no estágio final da sinterização, observa-se baixa taxa de retração. A retração total até  $1150^\circ\text{C}$  foi em torno de 20%, que está relacionada, com a formação de fase líquida devido provavelmente à fusão do  $\text{PbO}$ , conforme também verificado por Ryu *et al.* <sup>(17)</sup>, no estudo da sinterização de compósitos particulados magnetoelétricos de PZT/ $\text{Fe}_2\text{NiO}_4$ .

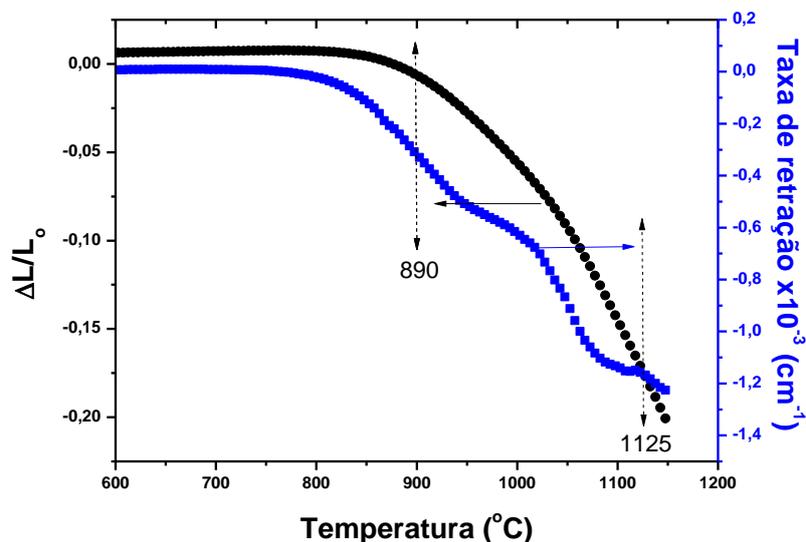


Figura 3. Curva de retração linear relativa e taxa de retração em função da temperatura obtida por dilatometria com aquecimento convencional.

A partir desses resultados, as amostras foram sinterizadas nas temperaturas que conferissem a retração após a sinterização. Assim, os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura estão apresentados na figura 4. As micrografias da figura 4 (direita) correspondem às amostras sinterizadas a  $1100^\circ\text{C}$  e  $1125^\circ\text{C}$  tanto por aquecimento convencional (1) como por micro-ondas (2) pode-se observar que com o aumento da temperatura de sinterização a percolação da fase  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$  aumenta no caso da sinterização por micro-ondas. Nas amostras sinterizadas pelos

dois métodos de sinterização, a temperatura onde atingiram o valor máximo de densidade relativa foi 1125 °C, que corresponde à temperatura inicial do estágio final de sinterização, segundo o análise da curva de dilatométrica, como mencionado antes, e acima desta temperatura observou-se, que para cada método de sinterização, ocorreu, uma queda na densidade, conforme era previsto, devido à volatilização e perda do PbO. Mas, o interessante foi que na sinterização por micro-ondas, sem controle de atmosfera de PbO, a volatilização de PbO foi minimizada, atribuída às altas taxas de aquecimento e curto tempo de patamar de sinterização, comparada com a sinterização convencional, resultado que abre excelentes perspectivas para a sinterização de ferroelétricos a base de chumbo na composição.

A figura 5 apresenta os resultados de difratometria de raios X dos compósitos PZT/Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>, sinterizados por micro-ondas durante 15 min e convencionalmente durante 3 horas.

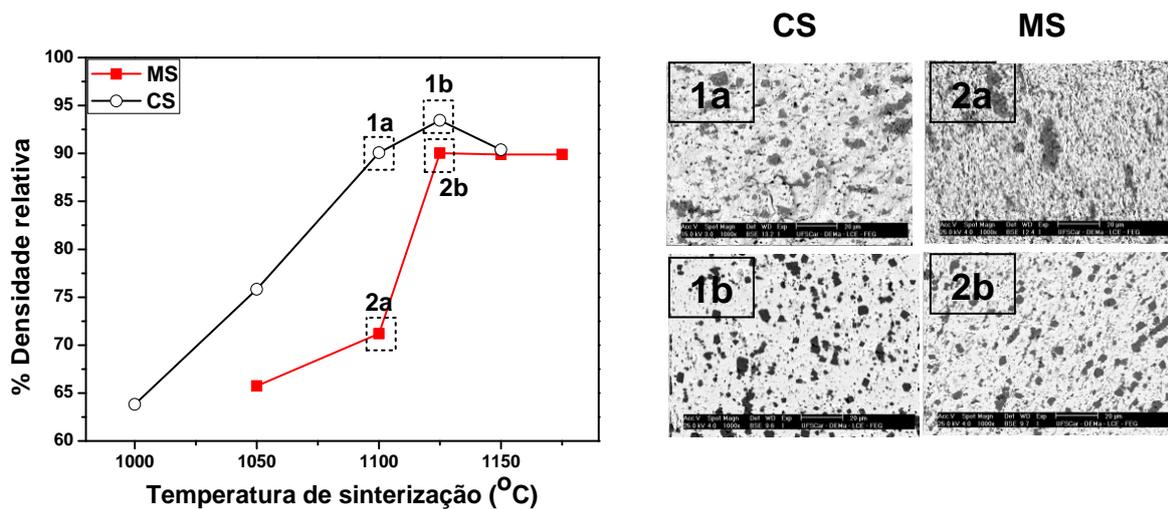


Figura 4. Curvas de variação da densidade relativa com a temperatura de sinterização do compósito PZT/Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> sinterizado por micro-ondas por 15 min e convencionalmente por 3 horas. À direita micrografias correspondentes às temperaturas marcadas nas curvas.

Todas as linhas de difração correspondem as fases cristalinas de Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> (22-1086) e Pb(Zr<sub>0,48</sub>Ti<sub>0,52</sub>)O<sub>3</sub> (33-0784) sem a presença de fases secundárias, no caso da sinterização convencional e, no caso das amostras sinterizadas por micro-ondas, foi somente observada a presença de traços de ZrO<sub>2</sub> (37-1484) devido à

perda mínima de PbO no sistema. Mas, não observou-se presença de formação de fases secundárias provenientes da difusão entre as fases (PZT e  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$ ).

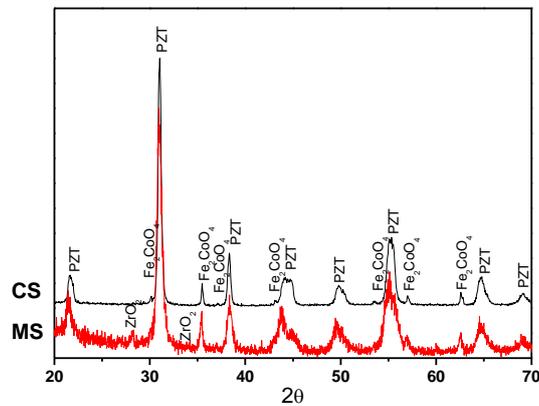


Figura 5. Difractogramas de raios X do compósito PZT/ $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$ , 80/20, sinterizado por micro-ondas (MS) e forno convencional (CS).

As microestruturas do compósito sinterizado por micro-ondas e convencionalmente estão apresentadas na figura 6. Observa-se que a distribuição da fase ferrita na matriz de PZT é muito uniforme e estreita, como é apresentado na curva de distribuição inserida na micrografia de menor aumento, com tamanho médio de grão da fase ferrita de  $4,54 \pm 1,1 \mu\text{m}$ , nas amostras sinterizadas por forno convencional, figura 6(a). Por outro lado às amostras sinterizadas por micro-ondas apresentaram uma distribuição bimodal de tamanho médio de grão da fase ferrita em comparação com a sinterização convencional, com grãos de  $4,1 \pm 1,1 \mu\text{m}$ , rodeados de grãos menores de  $278 \pm 0,15 \text{ nm}$  homogeneamente distribuídos na matriz, tal como é apresentado na figura 6(b). Pode-se observar nas imagens do compósito sinterizado por micro-ondas, evidência quanto à formação de uma terceira fase, indicado pelo numeral (3) inserido na figura de maior aumento, identificando-se pela escala do cinza, três regiões ((1): clara PZT, (2): escura  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$ , e (3): cinza  $\text{ZrO}_2$ ), tal como foi analisado segundo os espectros de EDS mostrados no lado direito das micrografias da figura 6, isto confirma a pequena volatilização de PbO gerando pequenas regiões ricas em  $\text{ZrO}_2$ , fato não observado nas amostras sinterizadas convencionalmente, conforme já era esperado, pelo fato do controle rico em PbO nesse tipo de sinterização.

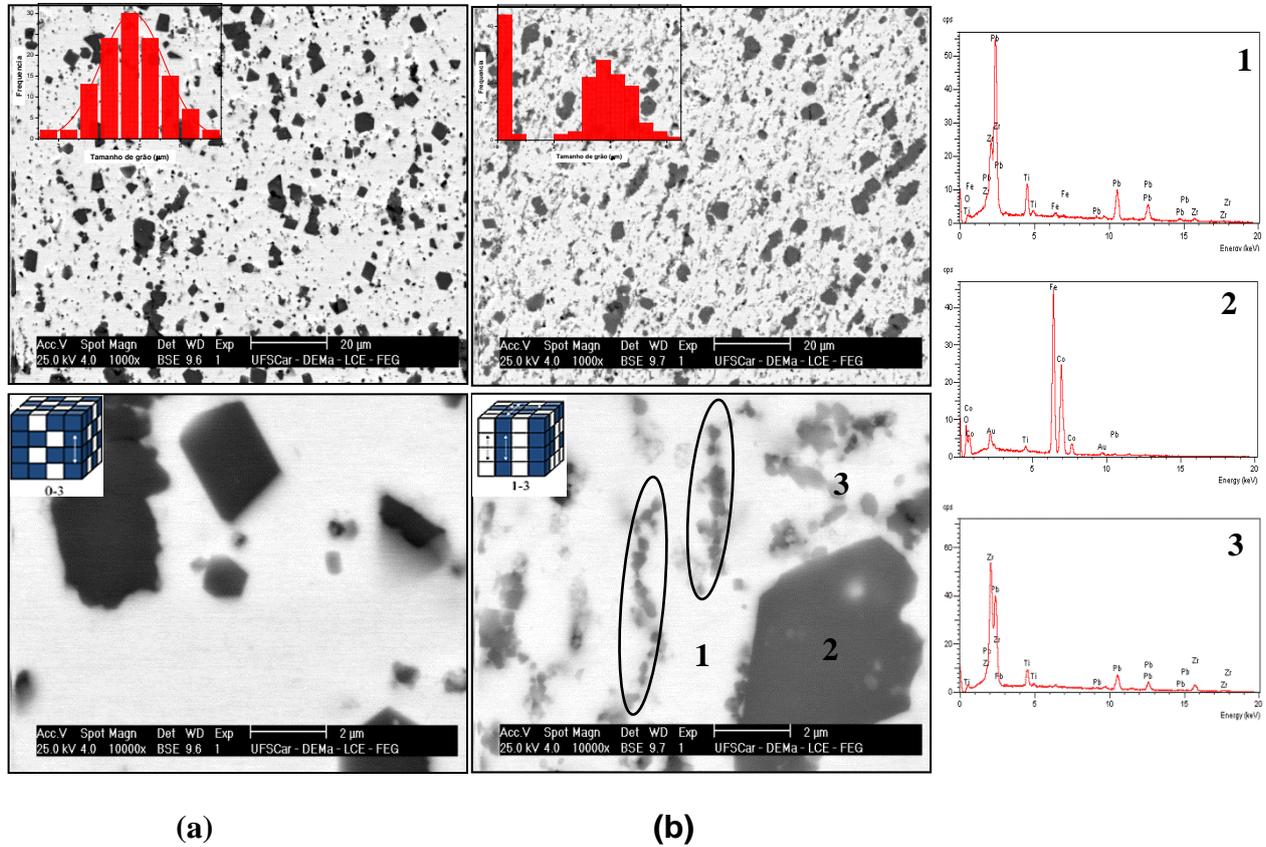


Figura 6. Micrografias MEV da superfície polida do composto PZT/ $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$  80/20, sinterizado a 1125 °C, em forno convencional (a) e micro-ondas (b). ((1) região clara: PZT, (2) região escura:  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$ , (3) região cinza  $\text{ZrO}_2$ ). Espectros de EDS.

Os círculos marcados na micrografia acima de maior aumento na amostra sinterizada por micro-ondas 6 (b), confirma certa direção preferencial de distribuição dos grãos de  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$ , o qual estaria associado a um esquema de conectividade local 1-3, segundo o modelo do cubo inserido na mesma figura 6 (b), mas, na análise geral, concluiu-se que a conectividade geral associada à amostra foi 0-3, resultado esse que demonstra similaridade aos trabalhos apresentados por Sheikh *et al.* <sup>(6,14)</sup>, onde verificaram nos compostos magnetoelétricos bifásicos, vários esquemas de conectividade local na amostra. Por outro lado, esta tendência preferencial de distribuição da fase minoritária na matriz de PZT, nas amostras

sinterizadas por micro-ondas esta relacionada com o aumento dos processos de difusão que ocorrem na sinterização assistida por micro-ondas <sup>(15)</sup>, tal como está apresentada no esquema da figura 7.

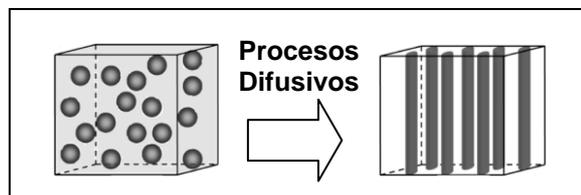


Figura 7. Representação do aumento de transporte de massa segundo o aumento do processo de difusão <sup>(8)</sup>.

Na tabela I, são apresentados os valores de densidade relativa, tamanhos médios de grão, resistividade elétrica, e coeficiente magnetoelétrico à temperatura ambiente dos compósitos sinterizados tanto convencionalmente como por micro-ondas. Os compósitos 80/20, apresentaram valores de resistividade da ordem de  $10^{11} \Omega\text{m}$  e  $10^{10} \Omega\text{m}$  correspondentes aos sinterizados por micro-ondas e convencionalmente, respectivamente, mesmo com valores de densidade menores, segundo apresentado na tabela I, os valores de resistividade das amostras sinterizadas por micro-ondas são uma ordem maior da dos compósitos sinterizados convencionalmente; com densidades relativas superiores as das amostras sinterizadas por micro-ondas, isto pode ser explicado pela própria volatilização de PbO do PZT, que resulta na precipitação da fase  $\text{ZrO}_2$ , conforme discutido anteriormente, e que além disso, sabe-se que a célula unitária que contém  $\text{PbZrO}_3$  (da solução sólida  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ ) tem estabilidade química menor que a de  $\text{PbTiO}_3$  <sup>(18)</sup>. Assim, quando ocorre uma pequena perda de massa de PbO a densidade aparente será um pouco inferior a da densidade teórica do PZT, e assim pode-se inferir que os valores de densidades relativas calculados para as amostras sinterizadas por micro-ondas, tendo em conta a densidade teórica do compósito com 20% de fase ferrita ( $7,47 \text{ g/cm}^3$ ), podem estar um pouco acima da densidade aparente do material.

Por outro lado a análise da resistividade elétrica é uma ferramenta para a verificação de difusão e, conseqüentemente, do grau de integridade entre as fases constituintes dos compósitos <sup>(16)</sup>. Tendo em conta que a resistividade do PZT é da ordem  $10^{12} \Omega\text{m}$  e da  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$  é de  $10^6 \Omega\text{m}$ , espera-se um aumento da condutividade

elétrica da fase ferroelétrica, quando é contaminada com íons de ferro, ou do compósito, pela percolação de possíveis fases espúrias (condutivas) formadas pela difusão entre as duas fases <sup>(16)</sup>. Assim os altos valores de resistividade obtidos reiteram que a integridade das fases foi conservada nos dois métodos de sinterização, sendo mais eficiente na sinterização por micro-ondas.

|    | Densidade relativa (%) | Tamanho de grão médio Fe <sub>2</sub> CoO <sub>4</sub> (µm) | Resistividade (Ωm)   | α <sup>33</sup> <sub>ME</sub> (sat) | α <sup>33</sup> <sub>ME</sub> (rem) | H <sub>max</sub> (kOe) |
|----|------------------------|---|----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------|
| MS | 90,5                   | 4,05±1,1<br>0,28±0,15                                       | 2,0x10 <sup>11</sup> | 0,143                               | 0,068                               | 1,4                    |
| CS | 93,5                   | 4,54±1,13   | 1,5x10 <sup>10</sup> | 1,443                               | 0,052                               | 1,9                    |

Tabela I. Coeficiente magnetoelétrico máximo, α<sub>max</sub>, e campo magnético em que ocorre α<sub>max</sub>, densidade relativa, tamanho médio de grãos, resistividade e campo magnético (H<sub>max</sub>).

As curvas da variação do coeficiente ME, α<sub>33</sub>, das amostras sinterizadas tanto por micro-ondas como por forno convencional, em função do campo magnético dc e eletricamente polarizadas (2 kV/cm, por 30 min a temperatura ambiente), estão apresentadas na figura 8.

Observa-se que, o valor do coeficiente magnetoelétrico passa por um valor máximo, chamado de α<sub>max</sub>, em um determinado campo magnético, H<sub>max</sub>. Nos compósitos obtidos pela mistura das duas fases por ultrassom, os sinterizados por micro-ondas apresentaram menor valor de coeficiente ME, este efeito pode estar associado a dois possíveis fatos: (1) segundo Sheikh *et al.* <sup>(6)</sup>, a presença de poros e fases secundárias distorce a conectividade local, causando uma desmagnetização e despolarização local. De acordo com Petrov *et al.* <sup>(19)</sup>, é de se esperar que este tipo de defeitos na estrutura tenha influência na interação do acoplamento ME por meio de dois mecanismos: A) o aumento de defeitos causa uma diminuição nos coeficientes piezoelétrico e piezomagnético efetivos, e B) os defeitos na estrutura amortecem as vibrações elásticas e aumentam a perda de energia gerando uma diminuição global do coeficiente ME. (2) outro fator da baixa resposta magnetoelétrica é o tamanho de grão inferior obtido na sinterização por micro-ondas, em comparação com a sinterização convencional, já que os compósitos sinterizados por micro-ondas apresentaram menores valores de tamanho de grão

tanto na fase ferrita como do PZT. Trabalhos reportados por Islam *et al.* <sup>(20)</sup>, no estudo do efeito do tamanho de grão na resposta ME do sistema  $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3/\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  demonstraram que o coeficiente magnetoelétrico diminui com a diminuição do tamanho de grão, pois tanto as propriedades piezoelétricas como dielétricas diminuem com a diminuição do tamanho de grão.

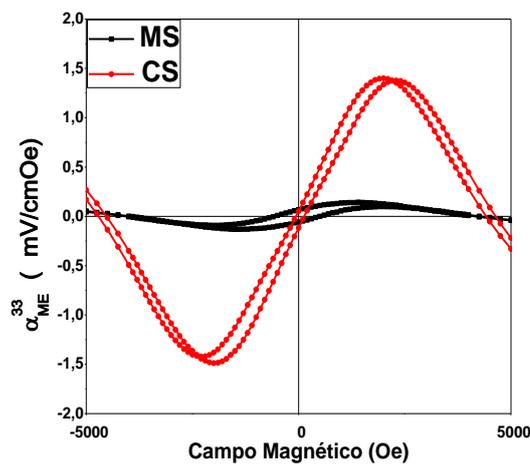


Figura 8. Coeficiente ME em função do campo magnético dos compósitos PZT/ $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$  sinterizados por micro-ondas (MS) e em forno convencional (CS).

## CONCLUSÕES

A mistura por ultrassom associada à sinterização por micro-ondas não só produziu compósitos com microestrutura homogênea e granulometria inferior do que as obtidas por sinterização convencional, mas também permitiu a redução do tempo total de queima em até 90%.

Os compósitos particulados sinterizados convencionalmente apresentaram microestruturas com conectividades 0-3, por outro lado os sinterizados por micro-ondas apresentaram conectividade local 1-3 e conectividade geral 0-3, resultado atribuído aos processos de difusão diferenciados que ocorrem na sinterização assistida por micro-ondas.

Os compósitos magnetoelétricos PZT/ $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$  80/20 sinterizados tanto em forno convencional como em micro-ondas apresentaram excelente distribuição da fase  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$  na matriz de PZT e propriedades magnetoelétricas.

**AGRADECIMENTOS:** Os autores agradecem ao CNPq pelas bolsas concedidas e à FAPESP pelo auxílio financeiro (Processo 08/04025-0).

## REFERENCIAS

(1) KANAMADI , C.M.; DAS, B.K.; KIM ,C.W; KANG , D.I.; CHA ,H.G.; JI, E.S; JADHAV, A.P.; JUN, B.E.; JEONG, J.H.; CHOI, B.C.; CHOUGULE, B.K.; KANG, Y.S. Dielectric and magnetic properties of  $(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4 + (1-x)\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  magnetoelectric composites. Mater. Chem. Phys., v.116, n.1, p.6–10, 2009.

(2) GRIDNEV, S.A; KALGIN, V; AMIROV, A; KAMILOV, A; Magnetic and Magnetolectric Properties of Particulate  $(x)\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3-(1-x)\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$  Composites, Ferroelectrics, v.397, p.142–150, 2010.

(3) ROY, S; MAJUMDER, S.B, Recent advances in multiferroic thin films and composites. J. Alloys Compd., v.538, p.153–159, 2012.

(4) SHEIKH, A.D; MATHE, V.L. Diffuse phase transition and magnetoelectric effect in  $(f)\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4(1-f)$  PMN-PT particulate composites. Mater. Chem. Phys. v.119 , p.395-401, 2010.

(5) FIEBIG, M. Revival of the magnetoelectric effect. J.Phys. D:Appl.Phys., v.38, n.8, p.R123–R152, 2005.

(6) SHEIKH, A.D; MATHE, V.L. Effect of the piezomagnetic  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  phase on the piezoelectric  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nd}_{2/3})_{0,67}\text{Ti}_{0,33}$  phase in magnetoelectric composites. Smart Mater. Struct., v.18, p. 065014, 2009.

(7) SPALDIN, N.A; FIEBIG, M., The renaissance of magnetoelectric multiferroics, Science, v.309, p.391-392, 2005.

(8) NAN, C.W.; BICHURIN M.I.; DONG, S.; VIEHLAND, D.; SRINIVASAN, G.; Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective status, and future directions. J. Appl. Phys., v.103, n.3, p.031101-35, 2008.

(9) LAWES, G; SRINIVASAN, G. Introduction to magnetoelectric coupling and multiferroic films, J. Phys. D: Appl. Phys., v.44 , p.243001-4, 2011.

(10) NAN, C.W; Magnetoelectric effect in composites of piezoelectric and piezomagnetic phases, Phys. Rev. B: Condens. Matter., v. 50, p. 1994.

(11) SRINIVASAN, G. Magnetolectric Composites. Annu. Rev. Mater. Res., v.40, p.153–78. 2010.

(12) SOUTO, P.M.; CAMERUCCI M.A.; TOMBA MARTINEZ, A.G.; KIMINAMI R.H.G.A. High-temperature diametral compression strength of microwave-sintered mullite. J. Eur. Ceram. Soc., v.31, p.2819–2826, 2011.

(13) SANDOVAL, M.L.; TALOU, M.H.; SOUTO, P.M.; KIMINAMI, R.H.G.A., CAMERUCCI, M.A. Microwave sintering of cordierite precursor green bodies prepared by starch consolidation. Ceram. Int., v.37, p.1237–1243, 2011.

(14) SOUTO, P.M.; MENEZES, R.R.; KIMINAMI, R.H.G.A. Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive on conventional and microwave sintering of mullite. Ceram Int., v.37, p.241–8, 2011.

(15) MENEZES, R.R.; SOUTO, P.M.; KIMINAMI, R.H.G.A (2012). Microwave Fast Sintering of Ceramic Materials, Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques, ArunachalamLakshmanan (Ed.), ISBN: 978-953-51-0017-1, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/sintering-of-ceramics-new-emerging-techniques/-microwave-fast-sintering-of-ceramic-materials>

(16) ZABOTTO, F.L.; GUALDI, A. J.; DE OLIVEIRA, A. J. A.; EIRAS, J. A.; GARCIA, D. Effect of Ferrite Concentration on Dielectric and Magnetolectric Properties in (1-x)Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0,68</sub>Ti<sub>0,32</sub>O<sub>3</sub>+(x)CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Particulate Composites. Ferroelectrics, v.428, n.1, p.122–128, 2012.

(17) RYU, J.; VASQUEZ-CARAZO, A.; UCHINO, K.; KIM, H.E. Piezoelectric and magnetolectric properties of lead zirconatetitane/Ni-Ferrite particulate composites. J. Electroceram., v.7, p.17-24, 2001.

(18) SHIRANI, G.; JONA, F.; Ferroelectric crystals. Dover publications, 1993.

(19) PETROV, V.M.; SRINIVASAN, G.; LALETSIN, U.; BICHURIN, M.I.; TUSKOV, D.S.; PADDUBNAYA, N. Magnetolectric effects in porous ferromagnetic-piezoelectric bulk composites: Experiment and theory, Phys. Rev. B: Condens. Matter., v.75, p.1744221-6, 2007.

(20) ISLAM, R.A.; PRIYA, S.; Effect of piezoelectric grain size on magnetolectric coefficient of Pb(Zr<sub>0,52</sub>Ti<sub>0,48</sub>)O<sub>3</sub>-Ni<sub>0,8</sub>Zn<sub>0,2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particulate composite. J.Mater. Sci., v.43, p.3560-3568, 2008.

(21) KOTHALE, M.B.; PATANKAR, K.K.; KADAM, S.L.; MATHE, V.L.; RAO, A.V.; CHOUGULE, B.K. Dielectric behavior and magnetolectric effect in copper–

cobalt ferrite + barium lead titanate composites. *Mater. Chem. Phys.*, v.77, p.691–696, 2002.

(22) KADAM, S.L.; PATANKAR, K.K.; MATHE V.L.; KOTHALE, M.B.; KALE, R.B.; CHOUGULE, B.K. Electrical properties and magnetoelectric effect in  $\text{Ni}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{Ba}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{TiO}_3$  composites. *Mater. Chem. Phys.*, v.78, p.684–690, 2003.

## **MICROWAVE SINTERING OF MAGNETOELECTRIC PARTICULATE COMPOSITES PREPARED BY ULTRASONIC MIXING**

### **ABSTRACT**

$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{CoO}_4$  and 80/20 powders were synthesized separately by the Pechini method and then mixed ultrasonically. Samples of this material were pressed and microwave sintered at temperatures ranging from 1000°C to 1150°C, at a heating rate of 100°C/min and a soak time of 15 min. The sintered samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, determination of bulk density, and measurement of the magnetoelectric coupling coefficient. The results indicated that the simple ultrasonic mixing method was fast and successful in producing magnetoelectric particulate composites with uniform grain distribution of the ferromagnetic phase in the ferroelectric matrix. Furthermore, microwave sintering not only yielded composites with a homogeneous microstructure and smaller grain sizes than those obtained by conventional sintering but also allowed for a 90% reduction in total firing time.

Keywords: PZT/ $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$ , nanocomposite, ultrasonic, microwave.