

## ESTUDO DA DENSIFICAÇÃO DE CORPOS CERÂMICOS DE $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$

André Farinha Bósio (PIBIC/PROCAD-CAPES), Gustavo Sanguino Dias  
(Orientador), e-mail: farinha96br@gmail.com

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas/Maringá, PR.

### **Materiais Magnéticos e Propriedades Magnéticas**

**Palavras-chave:** Ferrita de bismuto, densificação, mecanossíntese

### **Resumo**

Durante este trabalho foi estudado o processo de densificação e crescimento de grãos em corpos cerâmicos nanoestruturados de  $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$ , obtidos via moagem de altas energias e sinterização rápida seguida de choque térmico. Tendo como principais técnicas de análise a difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura, constatou-se um tempo de remoagem ótimo para a redução de tamanhos de partículas de 3 horas à 350 RPM, resultando em uma distribuição de tamanho de partículas centrada em 188 nm, bem como uma temperatura de máxima densificação em 787 °C, sem o aumento grão ou concentração de fases secundárias.

### **Introdução**

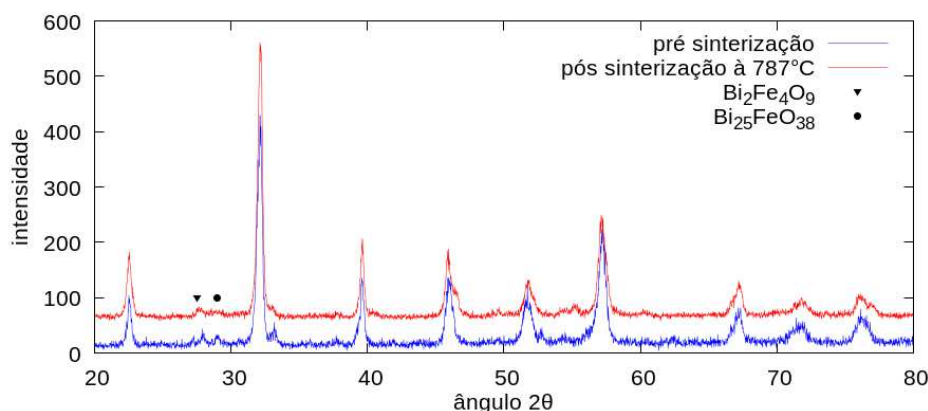
Materiais multiferróicos são aqueles que apresentam em uma mesma fase estrutural dois ou mais ordenamentos ferróicos (magnético, elétrico ou elástico). Inclusa nessa classe de materiais temos a ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$  ou BFO), a qual caracteriza-se principalmente pela sua estrutura tipo perovskita e um acoplamento magnetoelétrico, ou seja, a aplicação de um campo elétrico sobre o material gera uma magnetização, assim como um campo magnético gera uma polarização. Tal propriedade é relevante, por exemplo, na produção de sensores magnéticos e memórias de estado sólido com múltiplos estados. A produção de grãos em escala nanométrica mostra-se ainda interessante devido a alterações no comportamento elétrico e magnético, uma microestrutura densificada de nanopartículas teria suas propriedades amplificadas. Entretanto o desafio de produzir corpos cerâmicos nanoestruturados de BFO é o crescimento de grão durante o processo de sinterização e o surgimento de fases secundárias. Para contornar tais problemas há estudos envolvendo métodos de sinterização em dois estados, no qual foram produzidos corpos cerâmicos de alta densidade sem crescimento de grãos

### **Materiais e métodos**

As amostras de  $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$  foram produzidas via moagens de alta energias utilizando um moinho planetário Retesch PM 100, com óxidos precursores de pureza analítica. Utilizou-se uma proporção de massa de amostra:esferas de 1:20 e um tempo de moagem efetiva de 12 horas, com pausas de 10 minutos a cada 1 hora. O pó resultante foi conformado em prensa uniaxial e então tratado termicamente utilizando a técnica de sinterização rápida seguida de choque térmico. A pastilha resultante foi triturada e a estrutura cristalina foi investigada via difratometria de raios-X. Deu-se então o processo de remoagem em álcool isopropílico, usando esferas de zircônia. Primeiramente no moinho de altas energias durante 0,5, 1, 3, 6, 12 e 24 horas, o tempo escolhido foi o otimizado para a maior redução dos tamanhos de partícula, as quais foram analisadas via microscopia eletrônica de varredura (MEV). Com as partículas no tamanho otimizado, novamente foram feitas pastilhas e estas prensadas em prensa hidrostática à 110,1 MPa durante 30 minutos e suas densidades determinadas geometricamente com o auxílio de um micrômetro digital e balança analítica. Realizou-se testes de tratamento térmico, onde as pastilhas foram submetidas a temperaturas de 600, 650, 700, 750 e 787°C durante 10 segundos, após o tratamento foram conduzidas medidas de densidade geométrica para analisar a densificação, bem como imagens de MEV para avaliar a distribuição dos tamanhos de grão. As pastilhas densificadas foram maceradas para análise via difratometria de raios-X com o objetivo de averiguar a formação de fases secundárias.

## Resultados e Discussão

Dos resultados temos a produção bem sucedida da ferrita de bismuto com substituição de lantânio no sítio do bismuto, confirmada via difratometria de raios-X como mostra a figura 1, usando como referência as fichas cristalográficas 01-086-1519, 01-078-1543 e 00-020-0836



mostrando que não houve aumento de fases secundárias, nos picos marcados, durante o processo, os demais picos são referentes ao BFO

O processo de remoagem mostrou-se relevante para a produção de grãos nanoestruturados, onde após a contagem, medição de grãos e análise de

sua distribuição tamanhos, foi verificado que o tempo de remoagem otimizado para a produção de pós nanoestruturados era de 3 horas, visto que este apresentava uma distribuição de tamanho de partículas menores, a largura da distribuição apresentou-se mais afiada com 12 horas de moagem, e mais larga com 24 horas, como ilustra a tabela 1.

**Tabela 1 - Tamanhos médio dos grãos observados**

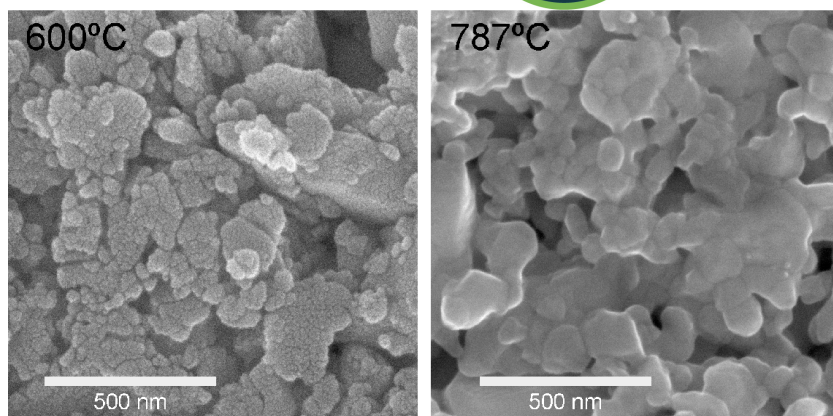
Tempo de moagem(h)	Tamanho médio(nm)	Largura de distribuição
1	276 ± 11	0.538± 0.036
3	188 ± 11	0.573 ± 0.050
6	218 ± 23	0.543 ± 0.097
12	267 ± 15	0.373 ± 0.051
24	243 ± 29	0.706 ± 0.080

Com respeito a densificação, analisada via medidas de densidade geométrica, obteve-se os valores de densidades aparentes e relativas antes e após o tratamento térmico, que constam na tabela 2. Estes resultados demonstram uma maior densificação a temperatura de 787 °C, tendo um acréscimo de 14% com relação à densidade relativa original. Enquanto que para temperaturas inferiores o processo não foi tão intenso, devido à baixa difusividade entre os grãos.

**Tabela 2 - dados das densidades**

T (°C)	$\rho_i$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_i/\rho_0$ (%)	$\rho_f$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_f/\rho_0$ (%)	$\Delta\rho$ (%)
600	4,147	51,9	4,315	54,1	4,2
650	4,143	51,9	4,246	53,2	2,5
700	4,052	50,7	4,135	51,8	2,1
750	4,095	51,3	4,494	56,0	9,1
787	4,594	57,5	5,234	65,6	14,0

A visualização do processo de densificação mais intenso pôde ser confirmado comparando imagens de microscopia eletrônica de varredura dos corpos cerâmicos obtidos com o tratamento térmico à 600 e 787 °C observado na figura 2, exibindo a formação de “pescoços” entre os grãos.



**Figura 2** – Imagens de MEV para os corpos cerâmicos submetidos à testes de densificação à 600 e 787 °C. À esquerda temos os grãos ainda bem separados uns dos outros enquanto à direita há a formação de pescoços unindo os grãos, indicando o início do processo de densificação

## Conclusões

Tendo em vista as técnicas empregadas e os resultados obtidos concluímos que a rota de moagens em altas energias aliada à técnica sinterização rápida seguida de choque térmico é efetiva para a criação de pós de ferrita de bismuto dopada com lantânio com baixas concentrações de fases secundárias. Pode-se constatar que com o emprego da remoagem foi eficaz para a redução de tamanho de grãos, resultando em uma temperatura otimizada para a densificação de 787°C, tendo um aumento de 14% em relação à densidade inicial, e, via análise de microscopia eletrônica, confirmou-se o início do processo de densificação, atestado pela formação de estruturas de pescoços nos limites entre grãos.

## Agradecimentos

Agradeço aos demais parceiros de laboratório, as agências de fomento CNPq, PROCAD-CAPEES e Fundação Araucária pelo apoio financeiro e a UEM e COMCAP-UEM pela estrutura disponibilizada.

## Referências

DIAS, G.S. **Mecanosíntese e caracterização de cerâmicas de  $\text{Bi}_{(1-x)}\text{La}_x\text{FeO}_3$** . 2010. Tese-Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

CHEN, I.W, WANG, X.H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. **Nature**. v. 404, n. 6774, p 181-188, 2012.