

Faculdade de Tecnologia de São Paulo
Tecnologia de Materiais com Ênfase em Cerâmicos

Paula Cruz Mendes Silva

Influência da Adição de $\text{Ba}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{TiO}_3$ em Cerâmicas de Matriz de Alumina

Trabalho de Conclusão de Curso

São Paulo

2018

Paula Cruz Mendes Silva

Influência da Adição de $\text{Ba}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{TiO}_3$ em Cerâmicas de Matriz de Alumina

Trabalho apresentado a Faculdade de Tecnologia de São Paulo, Fatec SP, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Tecnólogo em Materiais com Ênfase em Cerâmicos.

Orientadora: Dra. Cecilia Chaves Guedes e Silva

São Paulo

2018

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por todas as oportunidades concedidas e pela vida que me foi dada. Aos meus pais, Antonio e Francisca Regina, por todo amor, compreensão, dedicação, paciência por acreditarem em mim, por todas as orações e todas as ajudas prestadas durante todos esses anos e por todas as marmitas e lanches preparados com amor e carinho. Ao meu irmão Gabriel, por me ouvir, me ajudar, por todo o amor e carinho, por sempre estar comigo e por todos os chocolates, paçocas e goiabinhas. Amos vocês.

A minha orientadora Dr. Cecilia Chaves Guedes e Silva, pela sua orientação, pela oportunidade de uma iniciação científica, por toda a paciência, pelo conhecimento adquirido ao longo desses anos.

Ao Thiago Ferreira, pelo apoio e ajuda dados para o desenvolvimento do projeto, por todo o tempo dispendido e por toda a ajuda prestada. A todos do IPEN, pelo tempo dispendido e pela a autorização para uso dos equipamentos.

Ao Dr. Flávio Carvalho, pelo tempo disponibilizado e por realizar os difratogramas, imprescindíveis para o desenvolvimento do trabalho.

A todos os professores da FATEC-SP, pelo conhecimento passado que espero levar para a vida, principalmente os da ênfase, Prof^a Vanessa Del Cacho, Prof^o Davinson Mariano da Silva e Prof^o Newton Saito, por todas as aulas e sabedoria passadas.

Aos amigos que fiz durante esses anos, em especial, Natali, Luciana, Ana Paula, Wendell, José, pelo apoio, pela ajuda, pelas horas de estudo, pelas palavras de ânimo, pelos chocolates, alegrias e tristezas compartilhados, espero leva-los para a vida.

Ao CNPQ pela bolsa concedida durante a realização do projeto.

“O ontem é história, o amanhã é um mistério, mas o hoje é uma dádiva.”

(Provérbio Chinês)

Sumário

1. Resumo	8
2. Introdução	10
3. Introdução Teórica.....	11
3.1. Titanato de Bário – BaTiO ₃	11
3.2. Titanato de Estrôncio – SrTiO ₃	12
3.3. Titanato de Bário-Estrôncio – (Ba,Sr)TiO ₃	13
4. Materiais e Métodos	16
4.1. Preparação da Alumina.....	16
4.2. Síntese em estado sólido do composto Ba _{0,1} , Sr _{0,9} TiO ₃ – BST.....	16
4.3. Preparação das Composições	19
4.4. Caracterizações das amostras.....	20
4.4.1. Densidade	20
4.4.2. Princípio de Arquimedes.....	20
4.4.3. Densidade Aparente	21
4.4.4. Densidade Teórica.....	22
4.4.5. Densidade Relativa.....	22
4.4.6. Porosidade	23
4.4.6.1. Porosidade aparente	24
4.4.7. Indentação Vickers	27
4.4.7.1. Dureza Vickers.....	28
4.4.7.2. Tenacidade à Fratura	29
4.4.8. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	31
4.4.9. Difração de Raios X – DRX.....	33
4.4.10. Rietveld.....	35
5. Resultados e Discussão	36
6. Conclusão	48
7. Bibliografia.....	51

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura geral do BaTiO ₃ . a) fase tetragonal; b) fase cubica.....	11
Figura 2: Representação esquemática do BaTiO ₃ na forma cubica e na forma tetragonal.....	12
Figura 3: Representação da estrutura do SrTiO ₃ , onde a bola azul representa o titânio, as bolas vermelhas representam o oxigênio e as bolas rosas representam o estrôncio.....	13
Figura 4: Modelo atômico do óxido de alumínio, onde as esferas rosas representam os átomos de alumínio e as esferas vermelhas os átomos de oxigênio.....	14
Figura 5: RotoEvaporador.....	18
Figura 6: Esquematização do Princípio de Arquimedes, onde E é o empuxo e P a força peso.....	21
Figura 7: Esquematização de poros abertos e fechados.....	23
Figura 8: Aparato para a medida de densidade pelo método de Arquimedes...25	
Figura 9: Cortadora de Alta Precisão IsoMet 1000.....	26
Figura 10: Embutidora TEMPOPRESS 2 – Struers.....	26
Figura 11: Representação esquemática do indentador de base piramidal Vickers.....	27
Figura 12: Ilustração esquemática das trincas: (a) mediana e radial-mediana; (b) lateral e (c) Palmqvist.....	28
Figura 13: Representação das medidas das trincas radiais e das diagonais da impressão.....	29
Figura 14: Aparelho de Indentação Vickers.....	30

Figura 15: Representação esquemática dos componentes básicos do Microscópio Eletrônico de Varredura.....	32
Figura 16: Microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30.....	33
Figura 17: Esquematização dos ângulos preferencial do cristal para o detector.....	34
Figura 18: Difratoograma ajustado pelo método de Rietveld.....	35
Figura 19: Difratoograma de Raios X do Composto $Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO_3$. Onde bst: $Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO_3$ e bs: $Ba_{1,91}Sr_{0,09}TiO_3$	36
Figura 20: Difratoograma de raios X das amostras sinterizadas à 1400°C. Onde a: Al_2O_3 e sa: $SrAl_{12}O_{19}$	39
Figura 21: Difratoograma de raios X das amostras sinterizadas à 1450°C. Onde a: Al_2O_3 e sa: $SrAl_{12}O_{19}$	40
Figura 22: Difratoograma de raios X das amostras sinterizadas à 1500°C. Onde a: Al_2O_3 e sa: $SrAl_{12}O_{19}$	40
Figura 23: Microscopia eletrônica de varredura, por elétrons retroespalhados, das amostras contendo 0,5% (em massa) de BST e sinterizada a 1400°C, com aumento de 4000x.....	41
Figura 24: Microscopia eletrônica de varredura, por elétrons secundários, das amostras contendo 0,5% (em massa) de BST e sinterizada a 1450°C, com aumento de 4000x.....	42
Figura 25: Microscopia eletrônica de varredura, por elétrons secundários, das amostras contendo 0,5% (em massa) de BST e sinterizada a 1500°C, com aumento de 4000x.....	42
Figura 26: Microscopia eletrônica de varredura, por elétrons secundários, das amostras contendo 1,0% (em massa) de BST e sinterizada a 1400°C, com aumento de 4000x.....	43

Figura 27: Microscopia eletrônica de varredura, por elétrons retroespalhados, das amostras contendo 1,0% (em massa) de BST e sinterizada a 1450°C, com aumento de 4000x.....	43
Figura 28: Microscopia eletrônica de varredura, por elétrons retroespalhados, das amostras contendo 1,0% (em massa) de BST e sinterizada a 1500°C, com aumento de 4000x.....	44
Figura 29: Microscopia eletrônica de varredura, por elétrons secundários, das amostras contendo 1,5% (em massa) de BST e sinterizada a 1400°C, com aumento de 4000x.....	44
Figura 30: Microscopia eletrônica de varredura, por elétrons secundários, das amostras contendo 1,5% (em massa) de BST e Sinterizada a 1450°C, com aumento de 4000x.....	45
Figura 31: Microscopia eletrônica de varredura, por elétrons retroespalhados, das amostras contendo 1,5% (em massa) de BST e sinterizada a 1500°C, com aumento de 4000x.....	45

Lista de Tabelas

Tabela 1: Composições Estudadas (% em peso)	19
Tabela 2: Valores médios das densidades à verde e após sinterização, das amostras contendo 0,5% (em massa) de BST.....	36
Tabela 3: Valores médios das densidades à verde e após sinterização, das amostras contendo 1,0% (em massa) de BST.....	37
Tabela 4: Valores médios das densidades à verde e após sinterização, das amostras contendo 1,5% (em massa) de BST.....	37
Tabela 5: Valores médios de Densidade Aparente, Porosidade Aparente e Densidade Relativa, para amostras contendo 0,5% (em massa) de BST.....	38
Tabela 6: Valores médios de Densidade Aparente, Porosidade Aparente e Densidade Relativa, para amostras contendo 1,0% (em massa) de BST.....	38
Tabela 7: Valores médios de Densidade Aparente, Porosidade Aparente e Densidade Relativa, para amostras contendo 1,5% (em massa) de BST.....	38
Tabela 8: Valores médios de Dureza e Tenacidade à Fratura, para amostras com 0,5% (em massa) de BST.....	46
Tabela 9: Valores médios de Dureza e Tenacidade à Fratura, para amostras com 1,0% (em massa) de BST.....	46
Tabela 10: Valores médios de Dureza e Tenacidade à Fratura, para amostras com 1,5% (em massa) de BST.....	46

1. Resumo

Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência da adição de $\text{Ba}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{TiO}_3$, sobre a densidade, microestrutura e propriedades mecânicas de cerâmicas de alumina em diferentes temperaturas de sinterização.

O composto BST foi sintetizado seguindo a estequiometria $\text{Ba}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{TiO}_3$, a partir da mistura de BaCO_3 , SrCO_3 e TiO_3 , em moinho de alta energia, após a secagem em rotoevaporador e desaglomeração em almofariz, foi realizada a calcinação em cadinho de alumina a 1400°C por 2 horas, após a caracterização por difratometria de raios X e a confirmação do composto desejado por Rietveld, o composto foi misturado com alumina- α , em diferentes composições, contendo 0,5, 1,0 e 1,5% em peso de BST, em moinho de alta energia, seco em rotoevaporador e desaglomerado em almofariz. Então foi realizada a pesagem de 5 amostras com 2g cada.

Os pós foram compactados por prensagem uniaxial a 50 MPa e prensagem isostática à frio a 200 MPa. Após a compactação a densidade à verde das amostras foi determinada. As amostras compactadas foram sinterizadas à 1400, 1450 e 1500°C por 2 horas ao ar.

As amostras sinterizadas foram caracterizadas quanto a densidade pelo método de Arquimedes e quanto a microestrutura por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura, quanto a dureza e tenacidade à fratura pelo método de indentação Vickers.

Os dados de densidade aparente mostram que as amostras densificaram a baixas temperaturas (1450 e 1500°C), não se observando diferenças significativas nas temperaturas de 1450 e 1500°C , obtendo resultados de porosidade aparente semelhantes para todas as amostras, abaixo de 1%.

Os difratogramas de raios X, mostram que as amostras são de matriz de alumina contendo $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ como fase secundária, indicando que o aditivo reagiu com a matriz durante o processo de sinterização.

As micrografias eletrônicas de varredura mostram que as amostras apresentam elevada porosidade intra e transgranular e a presença predominante de grãos alongados de alumina, em diversos tamanhos. Observa-se o aumento do tamanho de grão com o aumento da temperatura, e a tendência do aumento no tamanho médio de grão com o aumento na quantidade de aditivo nas composições.

Para as amostras contendo 0,5% de BST observa-se um aumento os valores de dureza com o aumento da temperatura, atingindo um valor de 15,25 GPa para a amostra sinterizada à 1500°C. As amostras contendo 1,0 e 1,5% de BST os valores de dureza ficaram em torno de 13 GPa.

As amostras atingiram valores em torno de 3 a 4 MPa.m^{1/2} para a tenacidade à fratura, não apresentando variações significativas, valor muito próximo ao da alumina pura de 4,4 MPa.m^{1/2}.

2. Introdução

Cerâmicas de alumina apresentam uma ampla variedade de aplicações de engenharia em virtude de suas diversas propriedades físicas, como seu alto módulo de Young, baixa densidade, estabilidade química e térmica [1], alta dureza, resistência ao desgaste e à corrosão em altas temperaturas [2,3].

As propriedades térmicas e elétricas da alumina permitem sua aplicação em revestimentos de fornos de altas temperaturas. A elevada dureza permite a utilização como abrasivo e em ferramentas de corte. A alumina também pode ser empregada como adsorvente, na limpeza de rios e no tratamento de esgoto e como biomaterial, devido a sua biocompatibilidade [4].

Aditivos óxidos e não-óxidos são comumente aplicados durante a síntese ou processamento de cerâmicas no intuito de melhorar propriedades mecânicas, microestrutura e densificação. A tenacidade à fratura, por exemplo, pode ser melhorada por diferentes mecanismos de tenacificação, como pela ação de uma segunda fase atuando como reforço, dando origem a um compósito cerâmico [4].

Muitos materiais podem ser incorporados à alumina como uma segunda fase inerte. Alguns deles são: carbeto de silício, carbeto de titânio, zircônia, carbeto de boro, ou nanotubos de carbono [2,5].

Alguns autores como Kin et al [2], obtiveram um valor de tenacidade à fratura de $4,7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, em compósitos de alumina com 3% de nanotubos de carbono. Chen & Yang [5] atingiram valores de $5,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, com a adição de 5% de BaTiO_3 na alumina. Chih-Jen Wang et al [6] constatou uma diminuição na temperatura de sinterização de 1450°C para 1350°C com a adição de TiO_2 variando de 0 a 4% em alumina contendo 5% de ZrO_2 .

Outros aditivos são utilizados para melhorar a dureza e resistência ao desgaste dessas cerâmicas, como é o caso do NbC e SiC. Assim, o presente trabalho visa avaliar o efeito da presença de um titanato de estrôncio e bário sobre a microestrutura, densificação, dureza e tenacidade à fratura de alumina.

3. Introdução Teórica

3.1. Titanato de Bário – BaTiO₃

O titanato de bário é um material ferroelétrico, que apresenta várias propriedades, como polarização espontânea, alta constante dielétrica e fotoluminescência. É um semicondutor em sua forma cristalina que em baixas temperaturas apresenta características ferroelétricas e em altas temperaturas paraelétricas. [7,8]

Sua estrutura é semelhante à da perovskita do tipo ABO₃, com uma célula octaédrica, de estrutura cúbica de face centrada pelos íons de bário e oxigênio, e íons de titânio estão alojados no interior. [7,8]

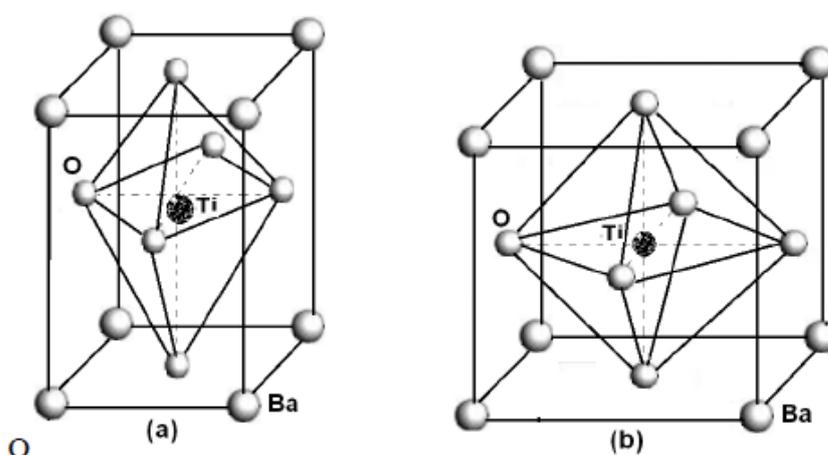


Figura 1: Estrutura geral do BaTiO₃. a) fase tetragonal; b) fase cúbica. [7]

Possui transições de fase de romboédrico para ortorromboédrico, de ortorrômboico para tetragonal, e tetragonal para cúbica, o qual permanece até a temperatura de fusão. Em temperatura ambiente sua estrutura é tetragonal, tendo um comportamento ferroelétrico, mas quando sua estrutura é cúbica seu comportamento passa a ser paraelétrico. [8]

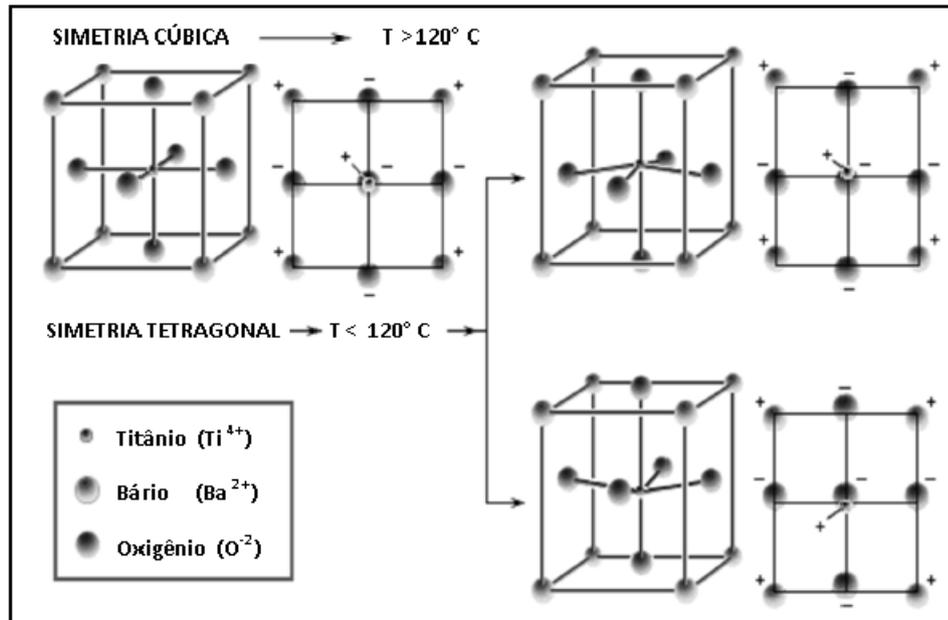


Figura 2: Representação esquemática do BaTiO₃ na forma cúbica e na forma tetragonal. [7]

O titanato de bário é conhecido pela sua piezoeletricidade, relacionado a anisotropia dos íons centrais e a dieletricidade na qual é possível observar o aparecimento de dipolos elétricos. [7]

Possui uma ampla faixa de aplicação, como capacitores, transdutores, acelerômetros, geradores de ultrassom e termistores. Na indústria da microeletrônica e em dispositivos ópticos eletrônicos, utiliza-se em moduladores, guias de onda, displays e monitores, telas e detectores de raios X com possibilidade na aplicação de conversores de energia solar, sensores e diodos emissores de luz, os LEDs. [7,8]

3.2. Titanato de Estrôncio – SrTiO₃

O titanato de estrôncio possui estrutura semelhante a perovskita ABO₃ e apresenta uma forma cúbica ideal, sua estrutura pode ser vista como um

conjunto de octaedros de TiO_6 com um arranjo cubico simples ligados por oxigênios. [9]

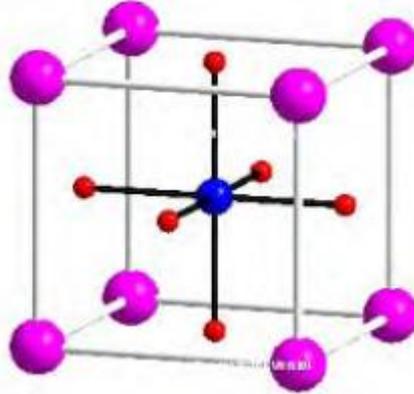


Figura 3: Representação da estrutura do SrTiO_3 , onde a bola azul representa o titânio, as bolas vermelhas representam o oxigênio e as bolas rosas representam o estrôncio. [9]

O titanato de estrôncio é isolante, dielétrico, possuindo uma estrutura estável em uma grande faixa de temperatura, com grande estabilidade térmica, em temperatura ambiente sua fase é cúbica. [8]

Possui aplicações em células capacitivas para memórias não-voláteis e DRAM's (Memórias Dinâmicas de Acesso Randômico), em dispositivos sintonizáveis de micro-ondas, fotocatalisadores, fotoeletrodos para células solares sensibilizada por corantes, sensores de oxigênio e em semicondutores. Utilizado na fabricação de pérolas sintéticas, materiais ópticos para janelas, prismas e lentes nas regiões visíveis e do infravermelho. [8,9,10]

3.3. Titanato de Bário-Estrôncio – $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$

O composto $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ (BST) é do tipo perovskita ABO_3 , sua composição é obtida através da solução sólida entre BaTiO_3 e SrTiO_3 .

Geralmente sua estrutura é tetragonal quando o composto é obtido por solução sólida. [8]

Muitas composições do BST possuem transições de fases semelhantes ao do titanato de bário, porém para valores acima de 80% de estrôncio, as transições passam a ser parecidas com a do titanato de estrôncio puro. [8]

3.4. Óxido de Alumínio - Al_2O_3

O óxido de alumínio ou alumina é uma cerâmica com uma grande variedade de aplicações devido ao seu alto módulo de Young, baixa densidade e estabilidade química e térmica, alta dureza, resistência ao desgaste e a corrosão em altas temperaturas, além da relação custo/benefício. [11]

Sua fase α é a mais estável termodinamicamente, tendo polimorfos como as fases γ (gama), θ (teta), η (eta) δ (delta), χ (chi), κ (kappa) e β (beta) alumina. [12]

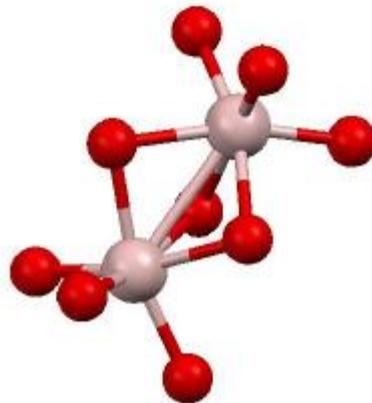


Figura 4: Modelo atômico do óxido de alumínio, onde as esferas rosas representam os átomos de alumínio e as esferas vermelhas os átomos de oxigênio. [13]

É um óxido muito utilizado nas indústrias, como abrasivos, adsorventes, catalisador, refratário e na produção de gemas (como o rubi e a safira), na formulação de tintas e vernizes. Possui aplicação em diversas áreas, como na produção de energia e na área farmacêutica. Essa diversidade de aplicações está associada a grande faixa de fases cristalinas e a suas muitas propriedades. [13,14]

Porém sua utilização é prejudicada devido à sua fragilidade, podendo ser controlada com a adição de materiais cerâmicos que irão atuar como uma segunda fase reforçadora. [15]

4. Materiais e Métodos

4.1. Preparação da Alumina

O óxido de alumínio α (CT 3000SG da Almatís), com tamanho médio de partícula de 0,4 microns e pureza de 99,8%, foi moído, em moinho de bolas de alumina, por 24h, utilizando água destilada como meio líquido. Pela grande quantidade, a solução foi transferida para béqueres e colocada em estufa a 100°C até a completa evaporação da água. Em seguida, o pó foi desaglomerado em almofariz de ágata e armazenado para uso posterior.

4.2. Síntese em estado sólido do composto $Ba_{0,1}, Sr_{0,9}TiO_3$ – BST

O pó de $Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO_3$ foi sintetizado seguindo a estequiometria a partir da mistura de $BaCO_3$ (Vetec), $SrCO_3$ (Vetec) e TiO_2 (Synyh). Foram feitos cálculos, a fim de determinar a quantidade a ser pesada de cada óxido.

Partindo da estequiometria:



Multiplicou-se a massa atômica de cada elemento pela estequiometria, após somou-se e obteve-se a massa total:

$$\text{Ba} \longrightarrow 0,1 \times 137,33 = 13,73$$

$$\text{Sr} \longrightarrow 0,9 \times 87,82 = 78,86$$

$$\text{Ti} \longrightarrow 1 \times 47,87 = 47,87$$

$$\text{O} \longrightarrow 3 \times 16 = 48$$

Massa Total: 188,459g

Após determinou-se a porcentagem de cada elemento:

$$\text{Ba} = \frac{13,73 \times 100}{188,459} = 7,29\%$$

$$\text{Sr} = \frac{78,86 \times 100}{188,459} = 41,84\%$$

$$\text{Ti} = \frac{47,87 \times 100}{188,459} = 25,40\%$$

$$\text{O} = \frac{48 \times 100}{188,459} = 25,47\%$$

Para 10g temos;

$$\text{Ba} = 0,729$$

$$\text{Sr} = 4,184$$

$$\text{Ti} = 2,540$$

$$\text{O} = 2,547$$

Determinando-se a massa a ser pesada de cada componente:

$$m_{\text{BaCO}_3} = \frac{197,33 \times 0,729}{137,33} = 1,047g$$

$$m_{\text{SrCO}_3} = \frac{147,62 \times 4,184}{87,62} = 7,049g$$

$$m_{\text{TiO}_2} = \frac{79,82 \times 2,540}{47,87} = 4,235g$$

Adotou-se a massa molar (g) de 197,33 para BaCO_3 , 147,62 para SrCO_3 e 79,82 para TiO_2 .

Após pesagem, foi realizada mistura de BaCO_3 , SrCO_3 e TiO_2 , em moinho de alta energia a 300 rpm por 2 horas, utilizando álcool isopropílico como meio líquido e bolas de alumina, secos em rotoevaporador a 70°C (Figura

5), desaglomerados em almofariz de ágata e posteriormente calcinado em cadinho de alumina a 1400°C por 2 horas, tais condições foram definidas a partir de estudos anteriores.

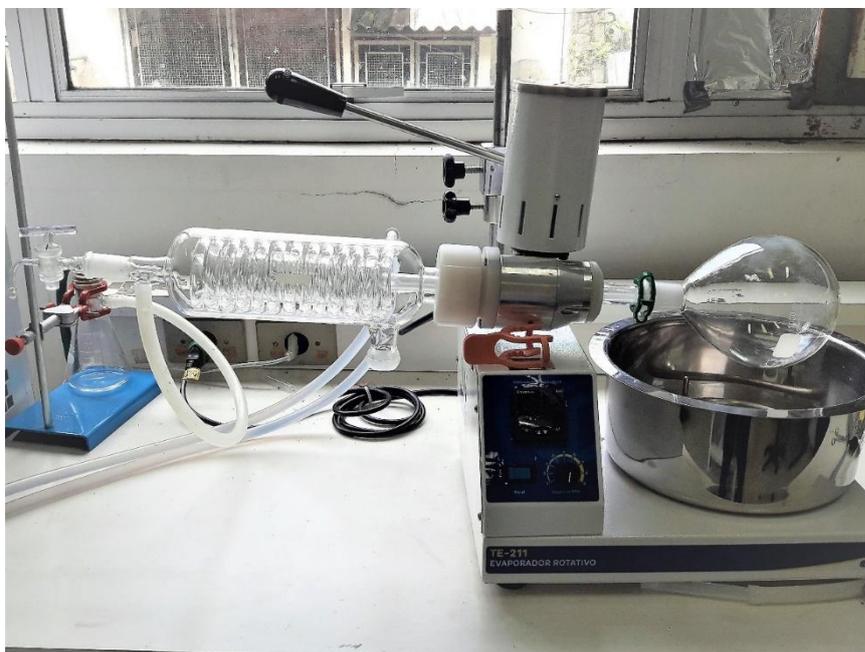


Figura 5: Rotoevaporador utilizado para secagem.

Posteriormente à calcinação, foi realizada a desaglomeração em almofariz de ágata.

O difratograma de raios X (Figura 19) confirmou a presença de do composto $Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO_3$ e $Ba_{1,91}Sr_{0,09}TiO_3$ como fase secundária, a presença dos picos deslocados indicam a formação da solução sólida. A formação do composto $Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO_3$ foi confirmada a partir do refinamento de Rietveld desses mesmos dados de difração de raios X. O refinamento de Rietveld demonstrou que o composto sintetizado tem cerca de 0,1 mol de bário, 0,9 de estrôncio, 1 de titânio e 3 de oxigênio.

4.3. Preparação das Composições

Após a confirmação da formação do óxido desejado por difração de raios X (Figura 19) e pela análise de Rietveld, as composições contendo 0,5, 1,0 e 1,5% em peso do composto $Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO_3$ (BST) foram adicionadas a alumina, conforme a Tabela 1:

Tabela 1 – Composições estudadas (% em peso)

Composição	$Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO_3$ (%)	Al_2O_3 (%)
TA. 0,5	0,5	99,5
TA. 1,0	1,0	99,0
TA. 1,5	1,5	98,5

As composições contendo alumina e BST foram misturadas em moinho de alta energia a 300 rpm por 2 horas, utilizando álcool isopropílico como meio líquido. Após a moagem foi feita a secagem em rotoevaporador a 70°C, e desaglomerado em almofariz de ágata. Após foi realizada a pesagem em balança analítica, de 5 amostras com 2 g cada, para posterior compactação.

Os pós foram compactados por prensagem uniaxial a 50 MPa e prensagem isostática à frio a 200 MPa.

Após a compactação a densidade à verde das amostras foi determinada. Para tanto, as amostras foram pesadas em balança analítica e as medidas de diâmetro e altura foram medidas com o auxílio de um paquímetro digital, após a densidade foi calculado seguindo a Equação 2.

As amostras compactadas foram sinterizadas em forno tipo caixa (Lindberg) a 1400, 1450 e 1500°C por 2 horas ao ar.

4.4. Caracterizações das amostras

As amostras sinterizadas foram caracterizadas quanto à densidade pelo método de Arquimedes e quanto à microestrutura por difratometria de raios X (difratômetro de raios X Brucker D8, radiação $\text{CuK}\alpha$) e microscopia eletrônica de varredura (Microscópio Philips XL-30), quanto à dureza e tenacidade à fratura pelo método de indentação Vickers.

Todas as caracterizações foram realizadas na Universidade de São Paulo, no IPEN – CCTM, somente as difratometrias de raios X e o refinamento Rietveld foram realizadas no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

4.4.1. Densidade

A densidade é uma grandeza específica de cada material, sendo a relação entre massa e volume de um determinado corpo ou quantidade de um material, podendo ser ele sólido, líquido ou gasoso. [16,17]

É dada pela seguinte expressão:

$$\text{equação 1:} \quad D = \frac{m}{V} \rightarrow \text{densidade} = \frac{\text{massa}}{\text{Volume}}$$

A unidade de medida no Sistema Internacional de Unidades, é o quilo por metro cúbico (Kg/m^3), embora as unidades gramas por centímetro cúbico (g/cm^3) ou gramas por mililitro (g/ml) sejam as mais utilizadas. [17,18]

4.4.2. Princípio de Arquimedes

O filósofo, matemático, físico, engenheiro, invento e astrônomo grego Arquimedes (287 a.C. – 212 a.C.), descobriu que todo corpo imerso em um

fluido em equilíbrio, está sob a ação de uma força vertical, em sentido oposto a gravidade, onde sua intensidade é igual ao peso do fluido que é ocupado pelo corpo. Essa força exercida é chamada de empuxo (E). [19,20,21]

Sendo que qualquer corpo imerso em um líquido, tem atuação de duas forças sobre ele, a força peso (P) pela gravidade e o empuxo (E), pela interação do corpo com o líquido.

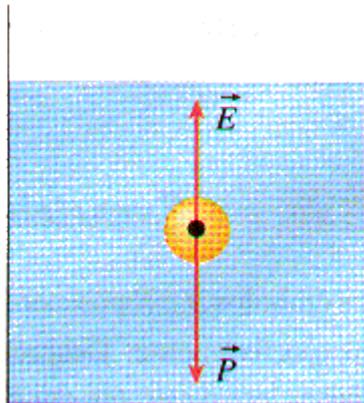


Figura 6: Esquemática do Princípio de Arquimedes, onde E é o empuxo e P a força peso. [19]

4.4.3. Densidade Aparente

Quando um corpo é imerso em um líquido, as forças de capilaridade atuantes nos poros absorvem este líquido, ocorrendo assim, um ganho de massa devido à absorção do líquido pelos poros abertos. [16,18]

A densidade aparente é determinada medindo o peso de um corpo após este ser mergulhado em água por um certo período de tempo, após a amostra ser retirada da água e seca com um pano úmido, com o intuito de retirar a água da superfície da amostra. Supondo que a água permanece nos poros abertos. Sendo definida através da Equação 3: [16]

equação 2:

$$DA = \frac{P_u - P_a}{P_a} 100$$

onde P_a é o peso da amostra seca e P_u é o peso da amostra úmida.

4.4.4. Densidade Teórica

Considerando um corpo isento de poros, mas com todos os defeitos de que uma estrutura cristalina real pode ter, é definida pela razão entre massa e volume, sendo dada por: [16]

equação 3:

$$\rho_{TEO} = \frac{m}{V_s}$$

Onde m é a massa e V_s é o volume de fase sólida conhecido.

4.4.5. Densidade Relativa

É a razão entre a densidade absoluta da amostra (ρ) composta de poros, trincas, defeitos e fases cristalinas pela densidade teórica do material (ρ_{TEO}). [16,17]

equação 4:

$$DR = \frac{\rho}{\rho_{TEO}} 100$$

4.4.6. Porosidade

Qualquer corpo sólido é constituído de uma fração sólido e poros, que são espaços vazios, podendo estar ou não em contato com a superfície do material, tendo ou não conexão com o exterior. [16]

Os poros podem ser classificados em dois tipos, abertos e fechados. Poros abertos são os que possuem contato com o exterior, são condutores de materiais, como água e gases, que podem corroer ou modificar a estrutura do material, podendo alterar sua resistência mecânica. [16]

Poros fechados são aqueles que não possuem conexão com o exterior, podendo ou não estar conectados com outros poros fechados, geralmente causado pelo fechamento de poros abertos durante o processo de sinterização, ou pela formação de gases que não conseguiram escapar, ficando confinados no interior do corpo, esses geralmente possuem formato esférico. [16]



Figura 7: Esquemática de poros abertos e fechados. [16]

No início da sinterização toda a porosidade existente é aberta, durante o processo há a diminuição do volume e a tendência de diminuição e fechamento dos poros. Sendo assim, um corpo cuja a superfície que não aparenta ter poros

abertos, pode ter uma grande quantidade de poros fechados em seu interior.
[16]

4.4.6.1. Porosidade aparente

É definida como o percentual volumétrico de porosidades abertas existentes na mostra.

A porosidade aparente das amostras foi calculada seguindo a expressão, onde foi utilizado o aparato (Figura):

equação 5:
$$PA = \frac{P_u - P_a}{P_U - P_I} 100$$

Onde P_u é o peso da amostra úmida, P_a o peso da amostra seca e P_I o peso da amostra quando imersa em água.

Para a determinação da densidade e porosidade aparente, pelo método de Arquimedes, as amostras secas foram pesadas em balança analítica. As amostras foram colocadas em fervura em água destilada por 30 min, em um béquer e como meio de aquecimento foi utilizado uma placa de aquecimento, após esperou-se esfriar totalmente e com o auxílio de um aparato montado na balança (Figura 8), onde foram realizadas as medidas de massa úmida e imersa.



Figura 8: Aparato para a medida de densidade pelo método de Arquimedes.

Onde a massa úmida foi medida, retirando-se a amostra da água com o auxílio de uma pinça e colocando-a sobre um pano úmido a fim de se retirar o excesso de água da superfície da amostra, sendo a amostra pesada na parte superior do aparato. A massa imersa foi medida, retirando a amostra da água e centralizando-a na rede do aparato que está mergulhada em água destilada, pesando a massa imersa da amostra.

Após o cálculo das densidades e porosidade, utilizando as equações 2 a 5, foi retirado uma média dos valores e seu desvio padrão. Uma amostra de cada composição foi cortada longitudinalmente utilizando um disco diamantado em uma cortadora de precisão (IsoMet 1000 – Figura 9). A amostra foi colocada em um porta amostra, que se localiza acima da lâmina de corte, após a calibração manual, é definido uma velocidade de corte e um peso, assim que iniciado é feito a lubrificação com água, previamente colocada em um reservatório abaixo da lâmina de corte.



Figura 9: Cortadora de alta precisão IsoMet 1000. [33]

A amostra já cortada foi embutida em baquelite em uma embutidora (TEMPOPRESS 2 – Struers - Figura 10) com 15 MPa de pressão, onde a amostra é colocada em uma plataforma retrátil que se encontra na parte inferior da câmara, após centralizar a amostra, essa plataforma é deslocada até seu encaixe na câmara. Na parte superior da câmara é inserido a baquelite, a câmara é fechada e a pressão regulada, até o tempo determinado. Após o aparelho inicia o resfriamento, utilizando água corrente.



Figura 10: Embutidora TEMPOPRESS 2 – Struers.

As amostras embutidas forma lixadas manualmente em lixas d'água com granulação 280, 320, 400, 600 e 1000, em uma politriz a 300 rpm utilizando água, e em seguida polidas manualmente em pano com pasta de diamante com 15, 6, 3 e 1 μ m, utilizando uma solução com 50% em volume de

glicerina e 50% em volume de álcool etílico, como lubrificante, até que sua superfície fique espelhada e sem riscos, para posterior realização dos ensaios de dureza e tenacidade à fratura pelo método de indentação Vickers.

4.4.7. Indentação Vickers

A indentação Vickers é realizada através de uma indentação feita por um indentador piramidal de ponta de diamante, com base quadrada e um ângulo de 136° entre as faces opostas. [22]

A medida de dureza Vickers é independente da carga utilizada na indentação, contanto que seja medida em materiais homogêneos. [22]

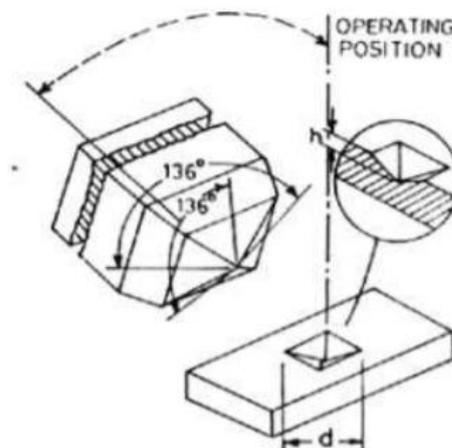


Figura 11: Representação esquemática do indentador de base piramidal Vickers. [22]

O ensaio de indentação Vickers é também utilizado para avaliar outras propriedades mecânicas além da dureza, como a tenacidade à fratura (K_{Ic}), através da observação das trincas geradas pelo ensaio. [22,23]

A Figura 12 ilustra os principais tipos de trincas que podem ser geradas após a indentação, podendo ser formadas durante a indentação ou no momento de descarregamento, devido as tensões residuais ao redor da impressão. [22]

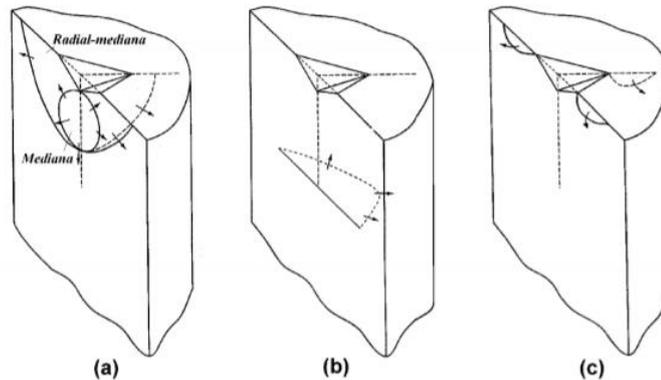


Figura 12: Ilustração esquemática das trincas: (a) mediana e radial-mediana; (b) lateral e (c) Palmqvist. [22]

4.4.7.1. Dureza Vickers

O ensaio de dureza se baseia na resistência que o material oferece a penetração do indentador. O aparelho (Figura 14) através de um microscópio óptico acoplado permite a realização das medidas das diagonais formadas pelos vértices. [25] A determinação da dureza depende do tamanho da impressão da indentação na superfície do material e da carga aplicada. [24]

Portanto conhecendo essas medidas é possível calcular a dureza do material, sendo o cálculo feito pela Equação 7:

equação 7:
$$H_v = 1,8544 \frac{P}{d^2}$$

Onde P é a carga aplicada e d é a diagonal da impressão Vickers, a unidade de medida é em GPa.

4.4.7.2. Tenacidade à Fratura

A tenacidade de um material é a sua resistência até a fratura, e pode ser mensurada através de medidas de ductilidade ou através da medida de energia absorvida em um ensaio de impacto. [23]

A tenacidade à fratura é a resistência a quebra de um material com uma trinca já existente. Para o ensaio de tenacidade à fratura uma indentação é realizada na superfície do material com uma carga pré-determinada, aplicada lentamente, após a retirada do indentador a impressão e as trincas são observadas e medidas, com o auxílio de um microscópio óptico. O ensaio utiliza conceitos de mecânica da fratura linear elástica para avaliar a tenacidade à fratura dos materiais. [23,25]

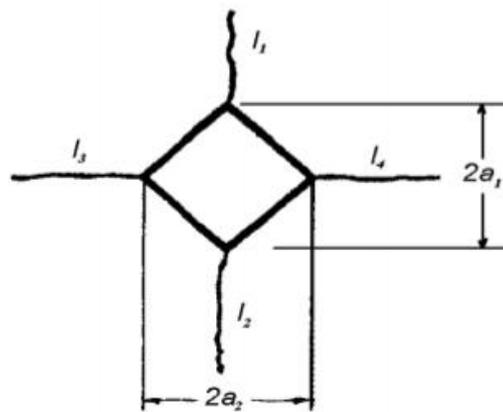


Figura 13: Representação das medidas das trincas radiais e das diagonais da impressão. [23,25]

Para se realizar a medida da tenacidade à fratura é utilizada a seguinte Equação 8:

equação 8:
$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E_0}{H_v} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right)$$

Onde K_{IC} é a tenacidade à fratura do material, H é a dureza superficial, E é seu módulo de Young, l é o comprimento da trinca, e a unidade de medida é em $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. [24,25]



Figura 14: Aparelho de indentação Vickers.

As caracterizações quanto à dureza e tenacidade à fratura foram realizadas utilizando o método de impressão Vickers, aplicando uma carga de 100 N durante 10 segundos.

Os dados de dureza e tenacidade à fratura foram obtidos, medindo o tamanho das diagonais e das trincas formadas, com o auxílio do microscópio óptico acoplado no próprio aparelho. A partir dessas medidas foram realizados os cálculos, por meio das equações 7 para a determinação da dureza e 8 para a tenacidade à fratura.

As amostras foram desembutidas e atacadas termicamente a 1300°C por 15 min ao ar, onde após resfriadas a superfície, contorno de grãos e fases formadas foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (Philips XL-30).

4.4.8. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

O microscópio eletrônico de varredura utiliza um feixe de elétrons para permitir a visualização da morfologia e a identificação de elementos de uma amostra sólida. [26]

Uma característica das imagens obtidas no MEV é a aparência de profundidade tridimensional, a grande profundidade de campo e a possibilidade de pequenos aumentos com grandes profundidades de foco. [26]

Um feixe de elétrons de pequeno diâmetro explora a superfície da amostra, por linhas, transmitindo um sinal ao detector para uma tela catódica que esta sincronizada com o feixe incidente. [26]

O feixe é guiado pela amostra de modo que varre a superfície seguindo uma malha retangular. A imagem é resultante da interação entre o feixe incidente e a superfície da amostra. À medida que o sinal transmitido pelo feixe sofre modificações, conforme a variação da superfície, quando elétrons secundários, os sinais fornecem uma imagem da topografia da superfície e imagens em altas resoluções, quando elétrons retroespalhados, os sinais fornecem uma imagem característica da variação de composição da amostra. [26,27]

A maioria dos microscópios utiliza filamentos de tungstênio aquecido, como fonte de elétrons, utilizando uma tensão entre 1 e 50 kV. O feixe é acelerado ou retardado pelo aumento ou diminuição da tensão, em seguida é focalizado sobre a amostra por lentes eletromagnéticas. Quando o feixe interage com a amostra, produz elétrons e fótons que são coletados pelo detector e convertidos em imagem por um computador. [26]

A imagem é formada pela incidência do feixe de elétrons no material, sob a condição de vácuo. Essa interação entre o feixe de elétrons e a amostra promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados e Auger, ocorrendo outras interações como elétrons absorvidos, fótons, emissão de raios X característicos e catodoluminescência. [27,28]

Materiais não condutores de corrente elétrica devem ser previamente metalizados, precipitando, em condição de vácuo, uma película micrométrica de um material condutor (como exemplo: ouro ou carbono), sob a superfície, possibilitando a condução de corrente elétrica. [28]

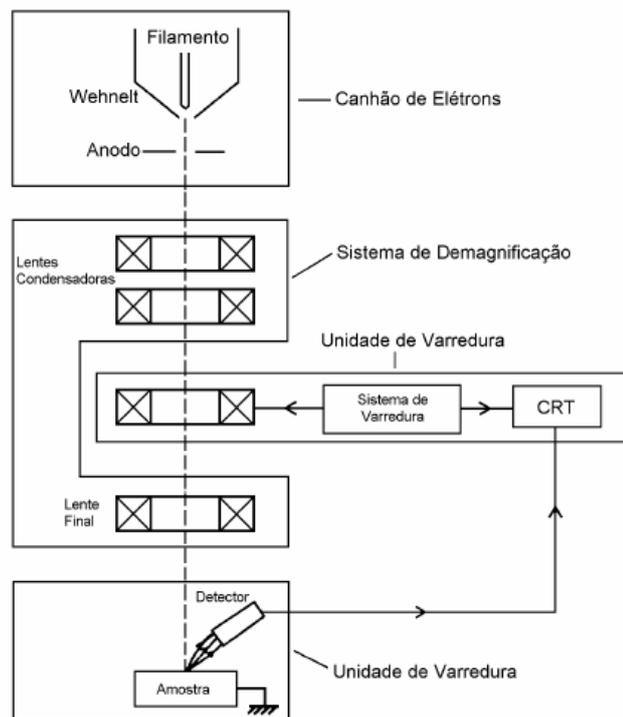


Figura 15: Representação esquemática dos componentes básicos do Microscópio Eletrônico de Varredura. [27]

As microscopias realizadas permitiram a visualização da morfologia, tamanho de grãos e superfície da amostra, utilizado um aumento de 4000x e elétrons secundários e retroespalhados, conforme a necessidade de melhor resolução dos contornos de grão.

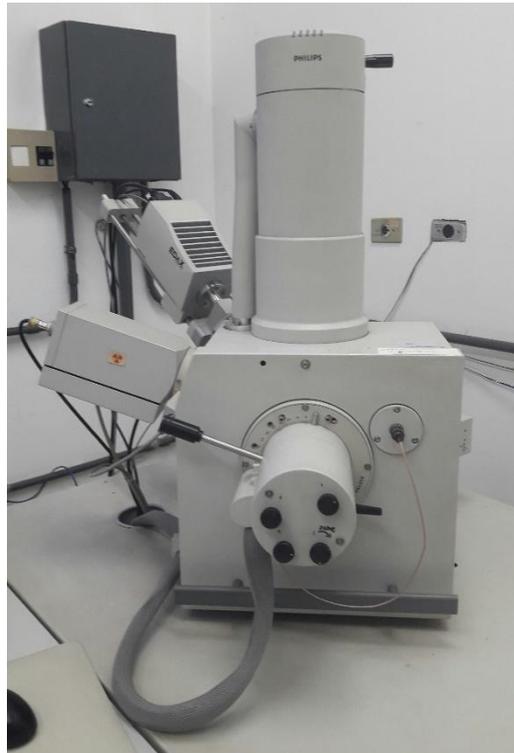


Figura 16: Microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30

As metades das amostras cortadas que não foram embutidas foram utilizadas para caracterização por difratometria de raios X, utilizando o equipamento Brucker D8, com intervalo de 2θ entre 15 e 90°, com radiação $\text{CuK}\alpha$. Os difratogramas foram comparados com padrões existentes na base de dados JCPDS para confirmação e identificação das fases cristalinas formadas após a sinterização.

4.4.9. Difração de Raios X – DRX

A difração de raios X em materiais cerâmicos é utilizada para a caracterização da estrutura cristalina, identificação das fases presentes e a obtenção dos parâmetros de rede. [29]

A radiação que incide no material é refletida por planos atômicos paralelos, os feixes são então difratados e os que produzem interferência construtiva são captados pelo detector. A interferência construtiva ocorre quando a diferença de caminho óptico entre os raios refletidos é um múltiplo inteiro de n do comprimento de onda λ . Tem-se então a lei de Bragg: [29]

equação 6:

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

O detector se encontra em uma posição fixa em relação a amostra, de modo que o feixe se movimenta e forma um ângulo θ , entre o feixe e a superfície da amostra, e um ângulo 2θ com o detector. Como indicado na Figura 17. [30]

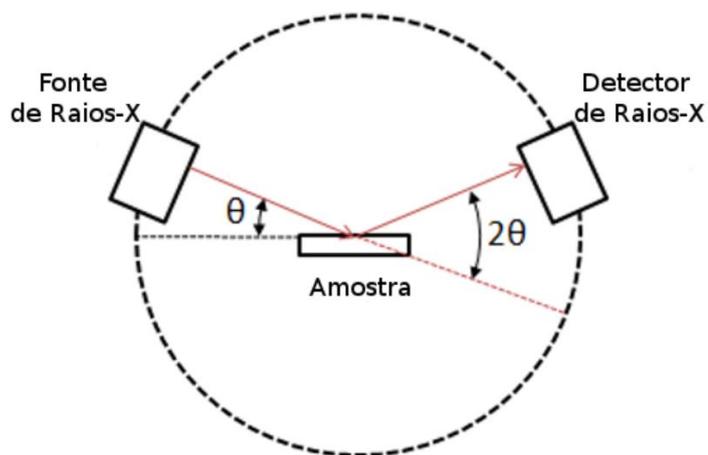


Figura 17: Esquemática dos ângulos preferencial do cristal para o detector. [30]

Vários comprimentos de onda são detectados, geralmente se seleciona o $K\alpha$. Para a realização da técnica um pó bem fino ou uma amostra compactada com uma superfície lisa, onde o feixe monocromático de raios X é incidido. Como cada partícula tem uma orientação aleatório em relação ao feixe, os conjuntos de planos serão capazes de reemitir o feixe. [29]

Quando há um ângulo que gera uma intensidade constante, o sinal de difração é obtido e os dados são convertidos em picos por um sistema. [29]

A difratometria de raios X foi utilizada para a identificação das fases formadas após a sinterização e realizada no Instituto de Geociências da USP e no IPEN-CCTM, foi utilizado o software TOPAS-Academic version 5.

4.4.10. Rietveld

É um método desenvolvido por Hugo Rietveld é utilizado mundialmente na caracterização de materiais cristalinos. A partir das difrações por nêutrons e raios X, com uma varredura 2θ constante, sendo que a altura, largura e posições dos picos obtidos são utilizados na determinação da estrutura dos materiais. [31,32]

Pela difração de raios X, o método de Rietveld considera o comprimento de onda e a largura das fendas de incidência e divergência, o comprimento e a largura da fonte e as fendas de Soller, o comprimento e a largura da fenda do detector, e o raio primário e secundário do goniômetro. [31]

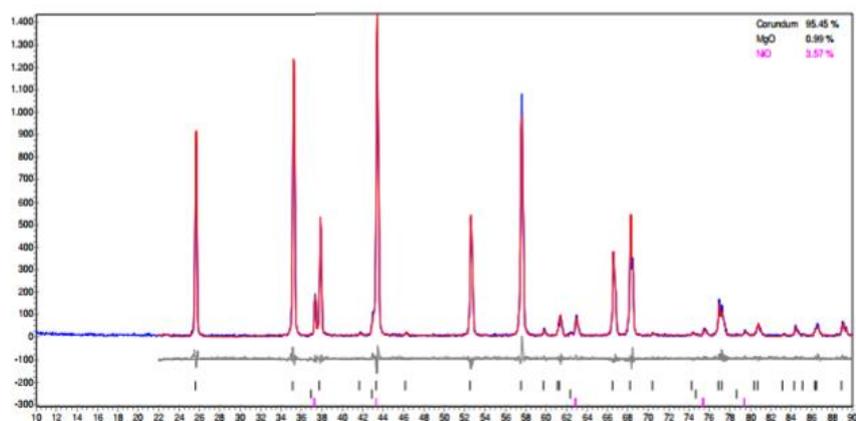


Figura 18: Difratoograma ajustado pelo método de Rietveld. [31]

Para a análise quantitativa de fases pelo método de Rietveld, ajusta-se o difratograma obtido a um perfil, aproximando-o o melhor possível do difratograma observado, obtendo informações quantitativas das fases presentes em uma amostra, através de fatores de escala para cada fase da mistura. [31,32]

O refinamento de Rietveld foi utilizado para a confirmação da fase formada na síntese do composto BST (Figura 19), realizado no Instituto de Geociências da USP, foi utilizado o software TOPAS-Academic version 5.

5. Resultados e Discussão

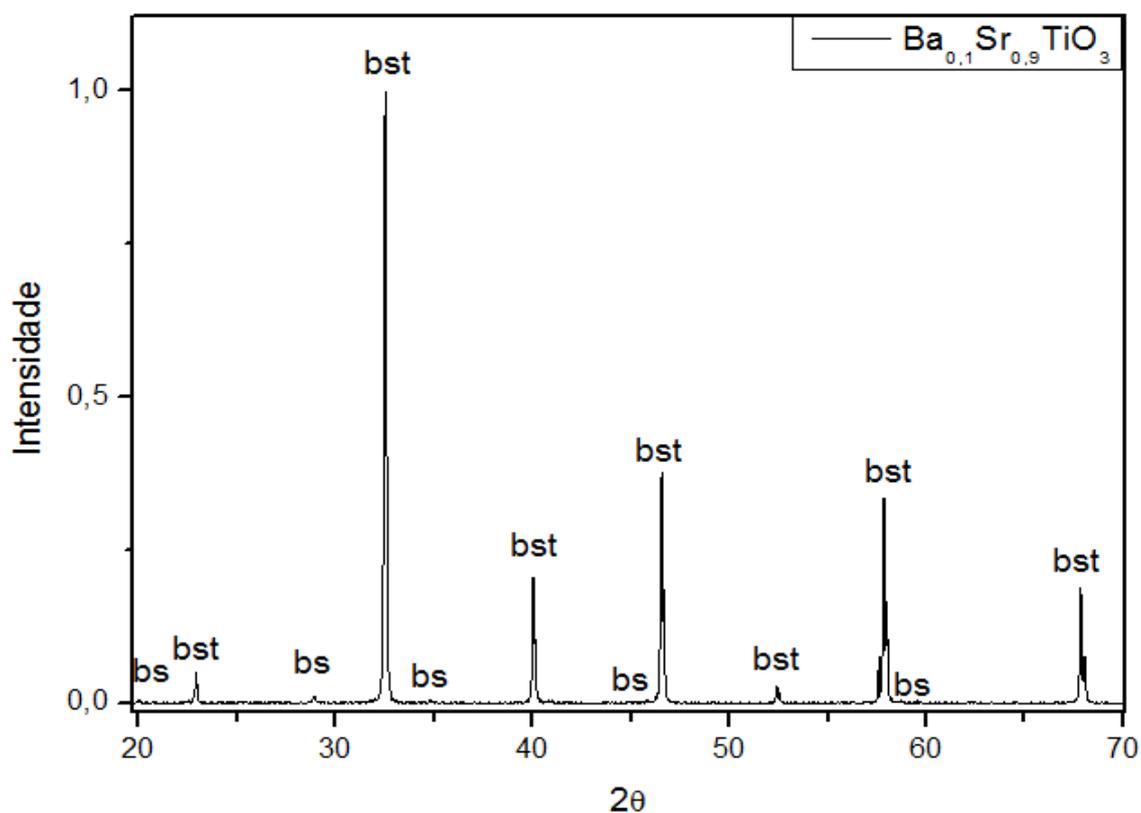


Figura 19: Difratoograma de raios X do composto $\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$. Onde bst: $\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ e bs: $\text{Ba}_{1.91}\text{Sr}_{0.09}\text{TiO}_3$.

Os dados das Tabelas 2, 3 e 4, a seguir, mostram os valores das densidades à verde das amostras de diferentes composições, e das densidades geométricas após sinterização a 1400, 1450 e 1500°C.

Tabela 2: Valores médios das densidades à verde e após sinterização, das amostras contendo 0,5% (em massa) de BST.

Amostras	Densidade à verde (g/cm ³)	Densidade geométrica (g/cm ³)
TA. 0,5 - 1400°C	2,27 ± 0,17	3,37 ± 0,14
TA. 0,5 - 1450°C	2,47 ± 0,18	3,69 ± 0,11
TA. 0,5 - 1500°C	2,34 ± 0,02	3,73 ± 0,09

Tabela 3: Valores médios das densidades à verde e após sinterização, das amostras contendo 1,0% (em massa) de BST.

Amostras	Densidade à verde (g/cm ³)	Densidade geométrica (g/cm ³)
TA. 1,0 - 1400°C	2,36 ± 0,03	3,63 ± 0,13
TA. 1,0 - 1450°C	2,31 ± 0,08	3,77 ± 0,07
TA. 1,0 - 1500°C	2,35 ± 0,07	3,72 ± 0,13

Tabela 4: Valores médios das densidades à verde e após sinterização, das amostras contendo 1,5% (em massa) de BST.

Amostras	Densidade à verde (g/cm ³)	Densidade geométrica (g/cm ³)
TA. 1,5 - 1400°C	2,41 ± 0,02	3,64 ± 0,11
TA. 1,5 - 1450°C	2,41 ± 0,02	3,81 ± 0,03
TA. 1,5 - 1500°C	2,40 ± 0,02	3,83 ± 0,04

As Tabelas de 5 a 7 mostraram os resultados de densidade e porosidade aparente e da densidade relativa das amostras estudadas. A partir desses, nota-se que as amostras densificaram mesmo a baixas temperaturas, entre 1450 e 1500°C, demonstrando a eficiência da presença do aditivo.

Os resultados de porosidade aparente foram semelhantes para todas as amostras, estando abaixo de 1%.

Tabela 5: Valores médios de Densidade Aparente, Porosidade Aparente e Densidade Relativa, para amostras contendo 0,5% (em massa) de BST.

Amostras	Densidade Aparente (g/cm ³)	Porosidade Aparente (%)	Densidade Relativa (%)
TA. 0,5 - 1400°C	3,54 ± 0,003	0,60 ± 0,13	89,58 ± 0,01
TA. 0,5 - 1450°C	3,77 ± 0,02	1,04 ± 0,34	95,54 ± 0,60
TA. 0,5 - 1500°C	3,87 ± 0,12	0,68 ± 0,14	97,89 ± 3,02

Tabela 6: Valores médios de Densidade Aparente, Porosidade Aparente e Densidade Relativa, para amostras contendo 1,0% (em massa) de BST.

Amostras	Densidade Aparente (g/cm ³)	Porosidade Aparente (%)	Densidade Relativa (%)
TA. 1,0 - 1400°C	3,57 ± 0,13	0,88 ± 0,12	88,35 ± 1,58
TA. 1,0 - 1450°C	3,84 ± 0,005	0,95 ± 0,10	96,86 ± 0,12
TA. 1,0 - 1500°C	3,91 ± 0,04	0,87 ± 0,25	98,64 ± 1,13

Tabela 7: Valores médios de Densidade Aparente, Porosidade Aparente e Densidade Relativa, para amostras contendo 1,5% (em massa) de BST.

Amostras	Densidade Aparente (g/cm ³)	Porosidade Aparente (%)	Densidade Relativa (%)
TA. 1,5 - 1400°C	3,66 ± 0,17	0,89 ± 0,04	83,14 ± 0,15
TA. 1,5 - 1450°C	3,82 ± 0,01	0,78 ± 0,02	84,93 ± 0,25
TA. 1,5 - 1500°C	3,87 ± 0,07	0,85 ± 0,17	85,91 ± 1,54

A 1400°C, as amostras tiveram valores de densidade relativa abaixo de 95%. Maiores densidades podem ser observadas quando as amostras foram sinterizadas a temperatura de 1450°C, sendo a amostra com 1,0% (em massa) de BST apresentando a maior densidade, de cerca de 96,86%.

Embora possa ser observado aumento na densificação das amostras com o aumento da temperatura de sinterização de 1400 para 1450°C, não é observado diferenças significativas quando a temperatura de sinterização aumentou de 1450 para 1500°C, com exceção da amostra com 1,5% de BST sinterizada a 1500°C, que obteve baixa densidade.

Os difratogramas de raios X (Figura 20 a 22) mostram que as amostras são formadas por matriz de alumina contendo $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ como fase secundária, indicando que o aditivo reagiu com a matriz durante o processo de sinterização, conforme observado em experimentos anteriores a bário reage com a alumina, e pela pequena quantidade em peso nas composições, não é observado picos que contenham bário em sua composição.

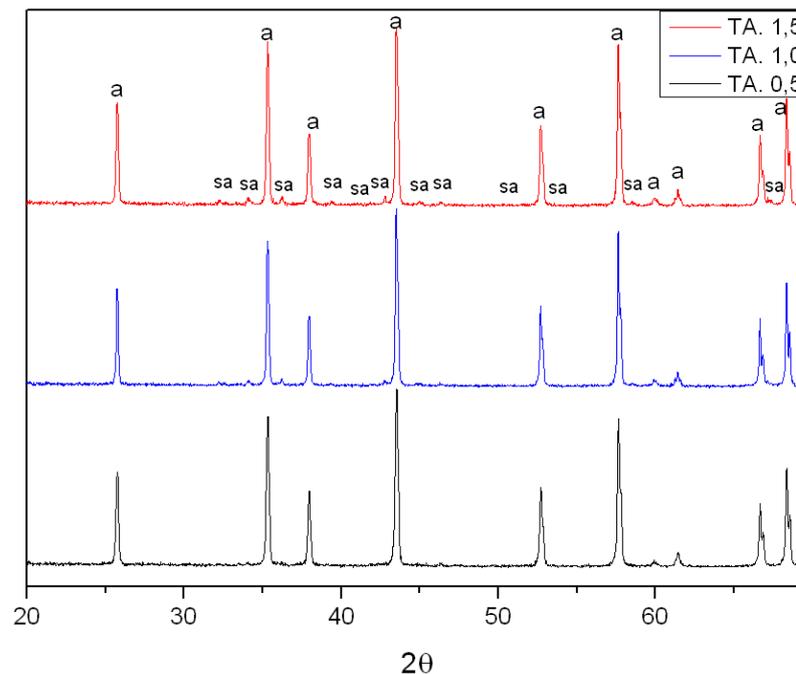


Figura 20: Difratoograma de raios X das amostras sinterizadas à 1400°C. onde a: Al_2O_3 e sa: $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$.

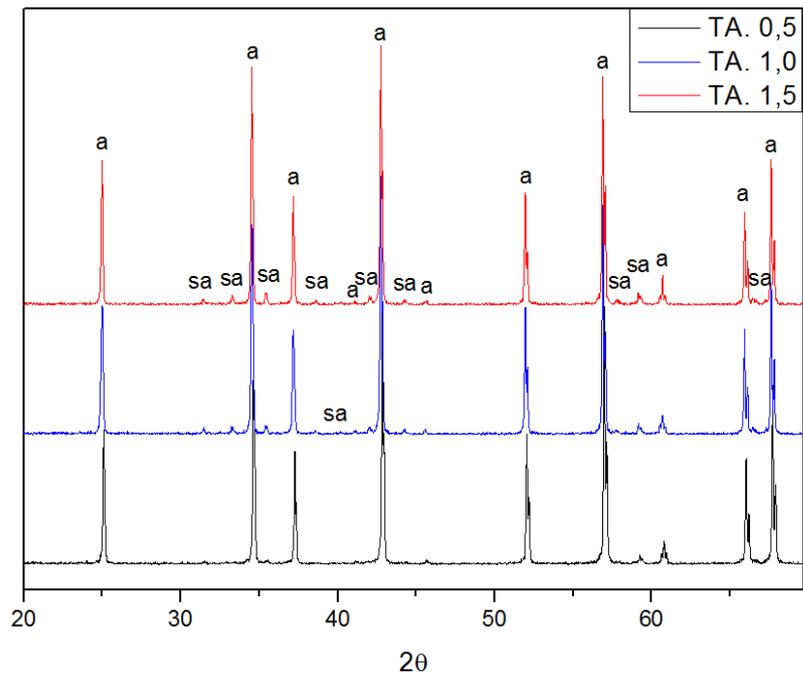


Figura 21: Difratoograma de raios X das amostras sinterizadas à 1450°C. onde a: Al_2O_3 e sa: $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$.

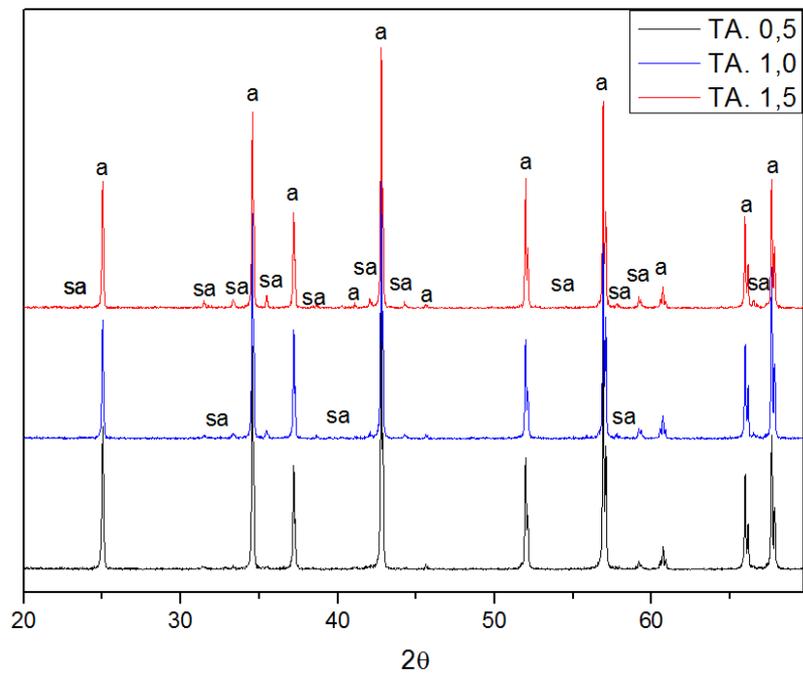


Figura 22: Difratoograma de raios X das amostras sinterizadas à 1500°C. onde a: Al_2O_3 e sa: $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$.

A temperatura de sinterização e a concentração utilizadas não influenciaram na formação das fases observadas nos difratogramas, conforme o aumento na temperatura a quantidade da fase $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ foi aumentada.

As Figuras 23 a 31 ilustram as micrografias eletrônicas de varredura das amostras polidas e atacadas. Tais micrografias mostram que as amostras apresentam uma elevada porosidade intergranular e a presença de grãos predominantemente alongados de alumina, em diversos tamanhos.

A baixas temperaturas de sinterização, 1400°C , observam-se, tamanho de grãos pequenos e elevada porosidade, devido aos baixos valores de densidade. Com o aumento da temperatura de sinterização, há um aumento no tamanho dos grãos de alumina e a diminuição da porosidade, como consequência da maior densificação das amostras. Além disso, nota-se uma tendência de aumento do tamanho médio dos grãos com o aumento da quantidade de aditivo nas composições, segundo Rattanachan [33], o aumento na quantidade de BaTiO_3 na alumina promove o crescimento dos grãos de alumina, devido a formação de fase líquida nos contornos de grãos, aumentando a difusão superficial.

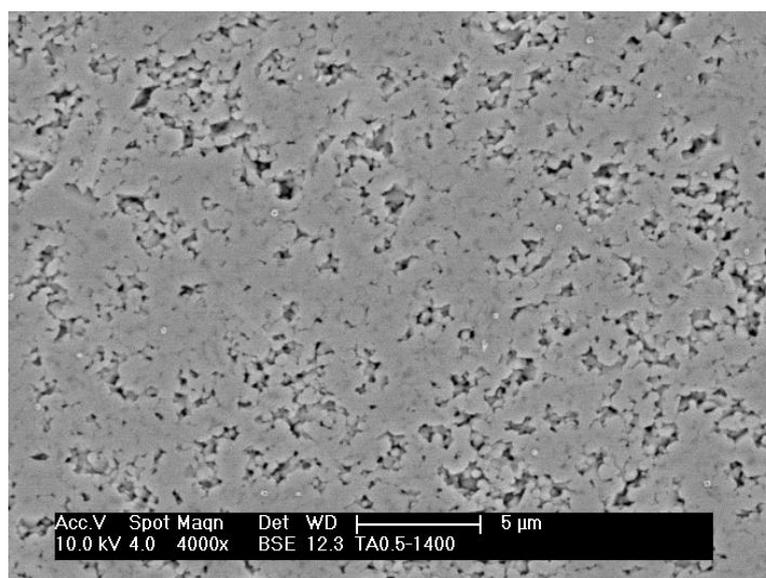


Figura 23: Microscopia eletrônica de varredura, por elétrons retroespalhados, das amostras contendo 0,5% (em massa) de BST e sinterizada a 1400°C , com aumento de 4000x.

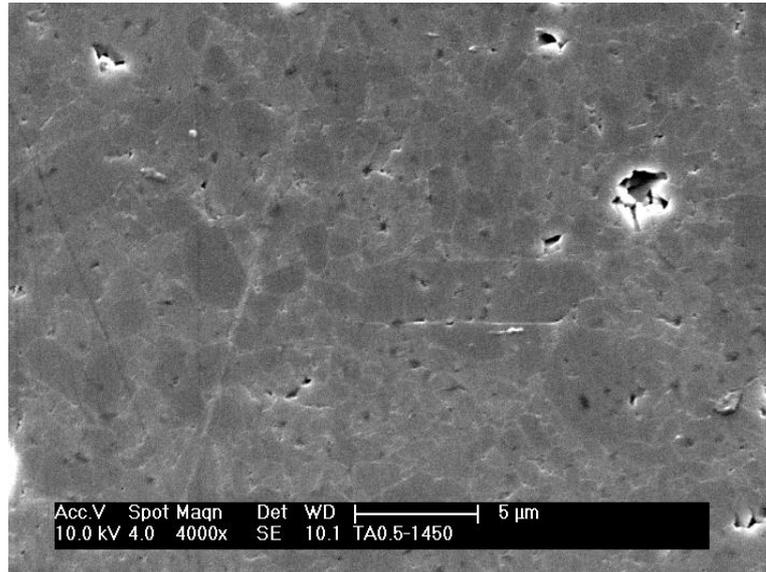


Figura 24: Microscopia eletrônica de varredura, por elétrons secundários, das amostras contendo 0,5% (em massa) de BST e sinterizada a 1450°C, com aumento de 4000x.

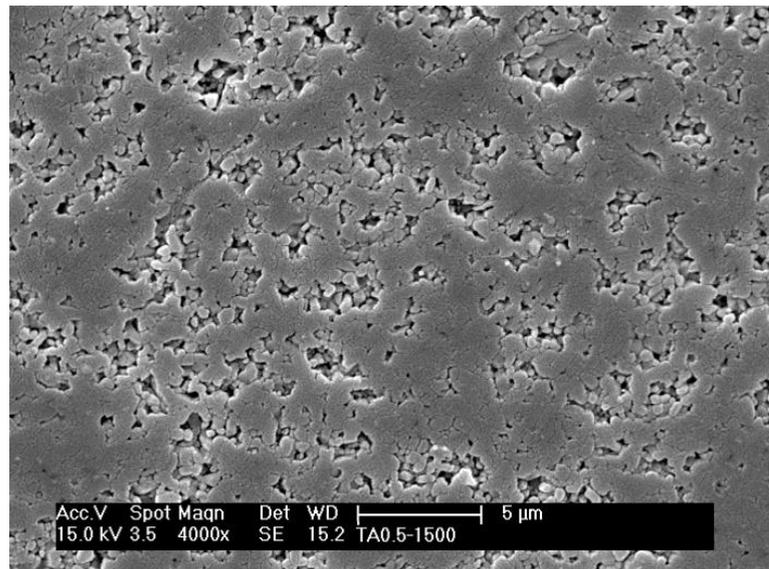


Figura 25: Microscopia eletrônica de varredura, por elétrons secundários, das amostras contendo 0,5% (em massa) de BST e sinterizada a 1500°C, com aumento de 4000x.

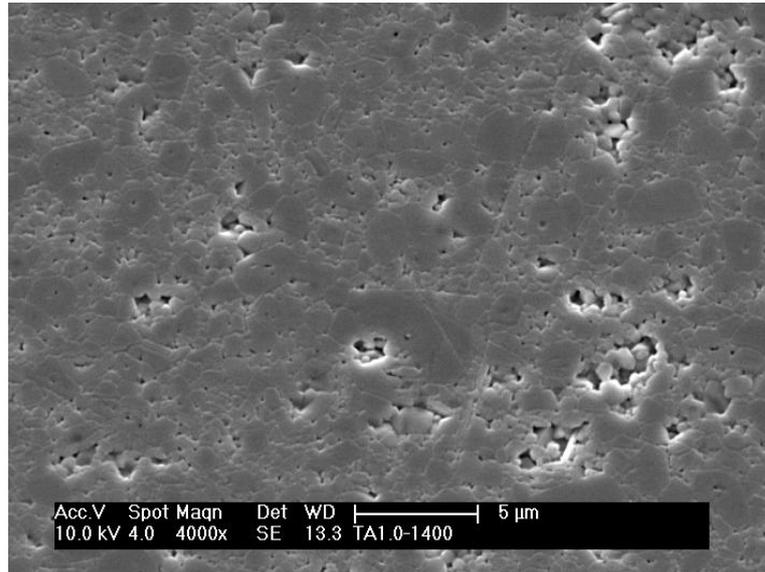


Figura 26: Microscopia eletrônica de varredura, por elétrons secundários, das amostras contendo 1,0% (em massa) de BST e sinterizada a 1400°C, com aumento de 4000x.

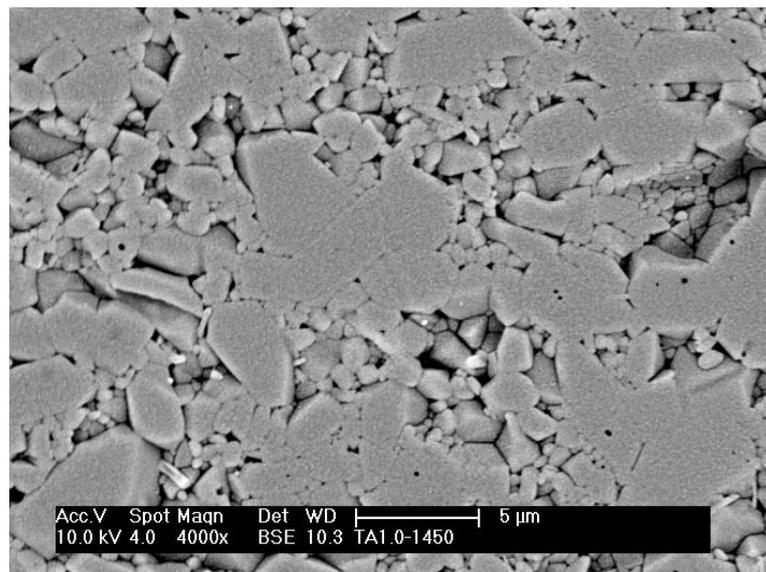


Figura 27: Microscopia eletrônica de varredura, por elétrons retroespalhados, das amostras contendo 1,0% (em massa) de BST e sinterizada a 1450°C, com aumento de 4000x.

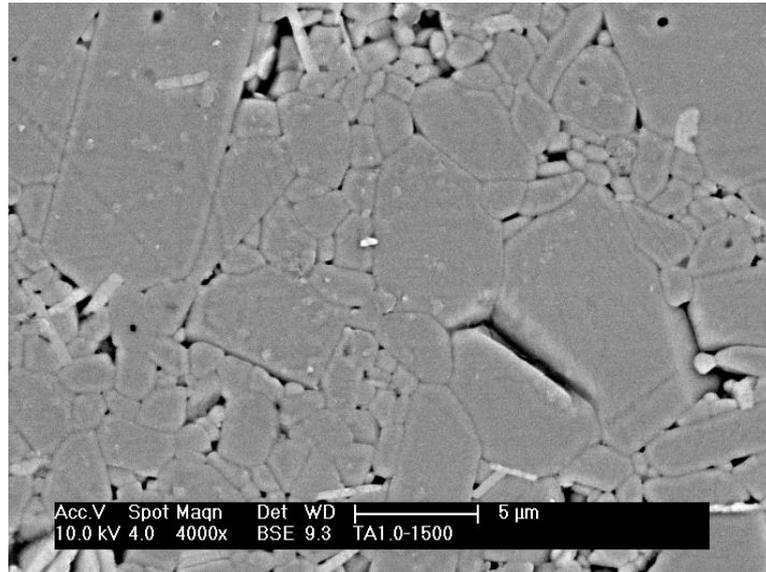


Figura 28: Microscopia eletrônica de varredura, por elétrons retroespalhados, das amostras contendo 1,0% (em massa) de BST e sinterizada a 1500°C, com aumento de 4000x.

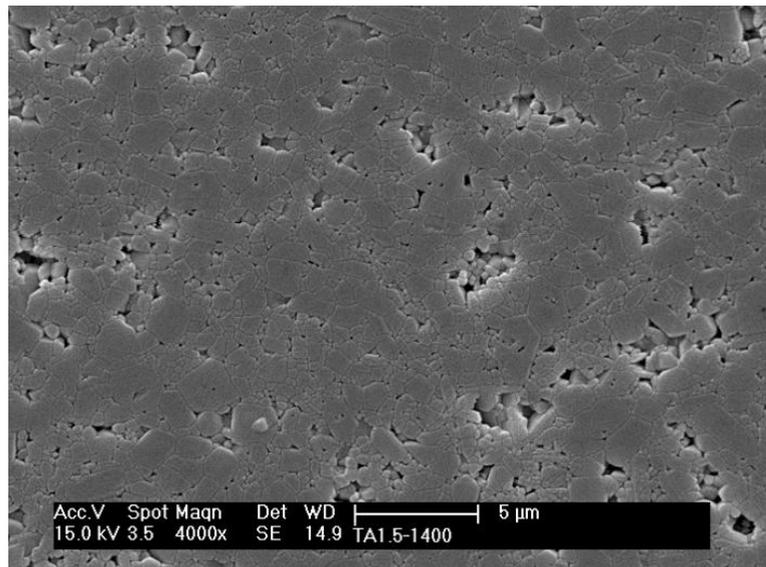


Figura 29: Microscopia eletrônica de varredura, por elétrons secundários, das amostras contendo 1,5% (em massa) de BST e sinterizada a 1400°C, com aumento de 4000x.

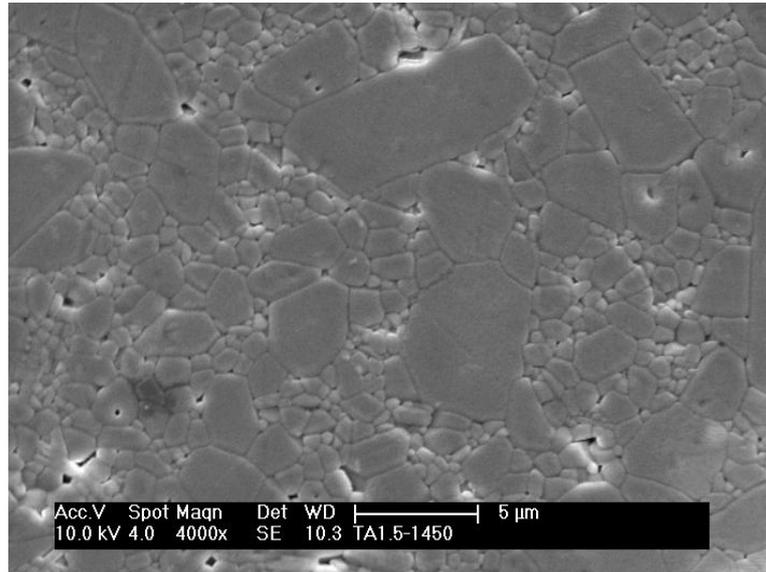


Figura 30: Microscopia eletrônica de varredura, por elétrons secundários, das amostras contendo 1,5% (em massa) de BST e Sinterizada a 1450°C, com aumento de 4000x.

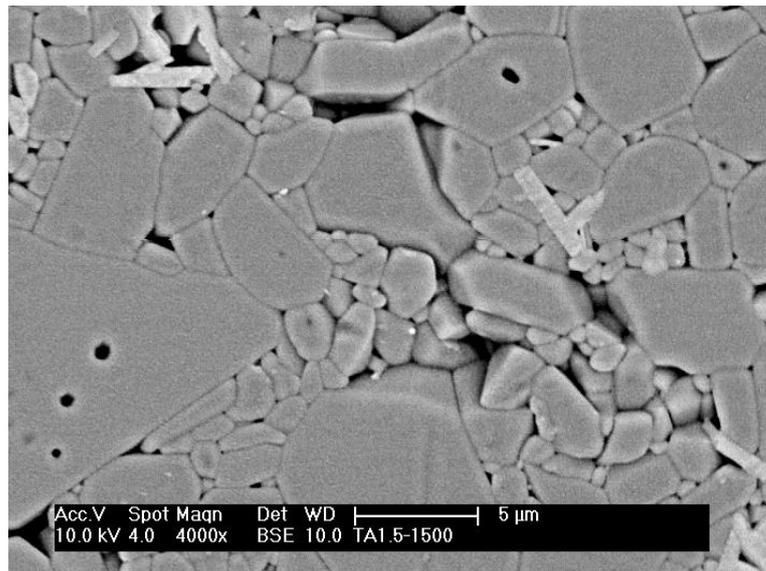


Figura 31: Microscopia eletrônica de varredura, por elétrons retroespalhados, das amostras contendo 1,5% (em massa) de BST e sinterizada a 1500°C, com aumento de 4000x.

As Tabelas 8 a 10 apresentam os valores de dureza e tenacidade à fratura, para as amostras contendo 0,5, 1,0 e 1,5% (em massa), respectivamente, sinterizadas a 1400, 1450 e 1500°C.

Tabela 8: Valores médios de Dureza e Tenacidade à Fratura, para amostras com 0,5% (em massa) de BST.

Amostras	HV (GPa)	Kic (MPa.m ^{1/2})
TA. 0,5 - 1400°C	10,68 ± 0,78	3,72 ± 0,73
TA. 0,5 - 1450°C	15,21 ± 0,59	3,09 ± 0,58
TA. 0,5 - 1500°C	15,25 ± 0,78	3,89 ± 0,59

Tabela 9: Valores médios de Dureza e Tenacidade à Fratura, para amostras com 1,0% (em massa) de BST.

Amostras	HV (GPa)	Kic (MPa.m ^{1/2})
TA. 1,0 - 1400°C	14,08 ± 0,98	3,74 ± 0,64
TA. 1,0 - 1450°C	14,12 ± 1,11	3,62 ± 0,92
TA. 1,0 - 1500°C	13,66 ± 0,68	4,15 ± 0,83

Tabela 10: Valores médios de Dureza e Tenacidade à Fratura, para amostras com 1,5% (em massa) de BST.

Amostras	HV (GPa)	Kic (MPa.m ^{1/2})
TA. 1,5 - 1400°C	14,00 ± 0,82	3,37 ± 0,59
TA. 1,5 - 1450°C	13,00 ± 0,66	3,55 ± 0,87
TA. 1,5 - 1500°C	14,11 ± 1,25	3,94 ± 0,77

Para as amostras com 0,5% de BST, observa-se que os valores de dureza aumentaram com o aumento da temperatura de sinterização, atingindo o valor de 15,25 GPa para a amostra sinterizada a 1500°C. Tal comportamento pode ser atribuído ao aumento dos valores de densidade das amostras, mostrado na Tabela 5.

Para as amostras contendo 1,0 e 1,5% de BST, o mesmo não foi observado, nas amostras contendo 1,0% de aditivo os valores de dureza ficaram em torno de 13 GPa, enquanto a amostra com 1,5% de aditivo sinterizada a temperatura de 1400°C foi a que obteve o melhor resultado.

Com relação a tenacidade à fratura, as amostras atingiram valores em torno de 3 a 4 MPa.m^{1/2}, não apresentando variações significativas devido às diferentes composições e temperaturas de sinterização utilizadas.

Dessa forma os resultados de dureza, evidenciam que a presença do aditivo favoreceu o desenvolvimento de melhores resultados em propriedades mecânicas. Porém os resultados obtidos da tenacidade à fratura ficaram muito próximos ao da alumina pura, de 4,4 MPa.m^{1/2}.

6. Conclusão

Os resultados obtidos nesse trabalho mostraram que a utilização do BST foi eficiente na sinterização da alumina, que atingiu valores de densidade superiores a 95% da densidade teórica, além de baixos valores de porosidade aparente. Entretanto o efeito do aditivo sobre a densificação da alumina foi significativo apenas quando a temperatura de sinterização foi superior a 1400°C.

As análises microestruturais demonstraram que o BST reagiu com a matriz de alumina durante o processo de sinterização, formando $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ como fase secundária. Além disso, as análises microscópicas mostraram que as amostras são formadas por grãos alongados da alumina, com tamanhos variados e embora a maioria delas tenha atingido alta densidade aparente, uma grande porosidade intergranular ainda está presente. A sinterização a 1400°C acarretou no desenvolvimento de grãos pequenos e elevada porosidade. Porém, com o aumento da temperatura de sinterização, houve um aumento no tamanho de grão e diminuição da porosidade.

A presença dos aditivos levou a formação de amostras com altos valores de dureza, que aumentaram com o aumento da temperatura de sinterização.

No entanto, não foi observado aumentos significativos nos valores de tenacidade à fratura, que ficaram em torno de 3 a 4 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, próximos ao da alumina pura, de 4,4 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

A mudança na estequiometria e o aumento na temperatura de sinterização podem levar a melhores resultados quanto a densidade, dureza e tenacidade à fratura.

7. Bibliografia

- [1] ZHANG Xihua, LIU Changxia, LI Musen, ZHANG Jianhua. Research on Toughening Mechanisms of Alumina Matrix Ceramic Composite Materials Improved by Rare Earth Additive. *Journal of Rare Earths*. 26 (2008) p. 367.
- [2] Sung Wan Kim, Won Sub Chung, Kee-Sun Sohn, Chang-Young Son, Sunghak Lee. Improvement of Flexure Strength and Fracture Toughness in Alumina Matrix Composites Reinforced with Carbon Nanotubes. *Materials Science and Engineering A*. 517 (2009) p. 293-299.
- [3] Elizabeth Refugio-García, David Hernández-Silva, Eduardo Terrés-Rojas, José Amparo Rodríguez-García, Enrique Rocha-Rangel. Microstructure of Alumina-Matrix Composites Reinforced with Nanometric Titanium and Titanium Carbide Dispersions. *Materials Research*. 15 (2012) p. 898-902.
- [4] A.H. Rumbao, J.C. Bressiani, A.H.A. Bressiani. Dureza e Tenacidade à Fratura do Compósito $Al_2O_3.Y_2O_3.NbC$. *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. 14 (2000).
- [5] X. M. Chen, B. Yang. *A New Approach for Toughening of Ceramics*. Elsevier Science. 33 (1997) p. 237-240.
- [6] Chih-Jen Wang, Chi-Yuen Huang. Effect of TiO_2 Addition on the Sintering Behavior, Hardness and Fracture Toughness of an Ultrafine Alumina. *Materials Science and Engineering A*. 492 (2008) p. 306–310.
- [7] Cerconi, C. Caracterização Térmica e Estrutural de Pós e Filmes Finos de $BaTiO_3$ Sintetizados Via Método Pechini. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO, Paraná. 2012.
- [8] Junior, W. D. M. Caracterização de Filmes de $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ Sintetizados pelo Método Hidrotermal Assistido por Micro-Ondas e Depositados por Eletroforese. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho. Presidente Prudente, SP. 2015.
- [9] Costa, M. G. S. Caracterização Estrutural de Pós de $SrTiO_3$ Puro e Dopado com Samário. Dissertação de Doutorado. Universidade Estadual Paulista. Araraquara, SP. 2009.

- [10] Silva, L. F. Síntese e Caracterização do Composto SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ Através do Método Hidrotermal Assistido por Micro-Ondas. Dissertação de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Carlos, SP. 2013.
- [11] García, E. R., Silva, D. H., Rojas, E. T. García, J. A. R., Rangel, E. R. Microstructure of Alumina-Matrix Composites Reinforced with Nanometric Titanium and Titanium Carbide Dispersions. *Materials Research*, 15, 898-902. 2012.
- [12] Salem, R. E. P., Chinelatto, A. S. A., Chinelatto, A. L., Síntese de Pós de Alumina por Meio de um Método Pechini Modificado com Adição de Sementes em Diferentes Atmosferas de Calcinação. *Cerâmica*, 60. 108-116, 2014.
- [13] Bitencourt, J. F. S. produção e Caracterização de Óxido de Alumínio, Aluminato de Magnésio e Filmes Finos de Óxido de Alumínio para Aplicações em Radioterapia e Dosimetria Ambiental. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, SP. 2013.
- [14] Rosário, D. C. C. Estudo da Influência dos Íons Mg^{2+} e Zr^{4+} na Transição de Fase Amorfo-Gama da Alumina. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, SP. 2012.
- [15] Rumbao, A. H., Bressiani, J.C., Bressiani, A. H. A. Dureza e Tenacidade à Fratura do Compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Y}_2\text{O}_3\text{NbC}$. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 14, São Pedro, SP. 2000.
- [16] da Silva, A. G. P., Estrutura e Propriedades de Materiais Cerâmicos, Capítulo VII: Propriedades Físicas. 173 – 177.
- [17] Mazali, I. O. determinação da Densidade de Sólidos pelo Método de Arquimedes. Laboratório de Química do estado Sólido, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP.
- [18] Sampaio, J. A, da Silva, F. A. N. G. Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais. Capítulo 2 – Determinação das Densidades de Sólidos e de Polpa.
- [19] www.fisica.net/hidrostatica/principio_de_arquimedes_empuxo.php (Visto em 10/12/2017)
- [20] www.sofisica.com.br/conteudos/Mecanica/EstaticaeHidrostatica/empuxo.php (Visto em 11/12/2017)
- [21] Principio de Arquimedes e Densimetria. Curso de Física, Laboratório de Fluidos. Universidade Católica de Brasília.
- [22] Miranda, J. S., Dias, A. M. S., Strecker, K. Avaliação da Tenacidade à Fratura Através do Ensaio Vickers. 14º CREEM. Uberlândia, MG. 2007.

[23] da Silva, M. V. Processamento e Caracterização de Cerâmica a Base de Alumina para Uso em Blindagem Balística. Dissertação para Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC. 2013.

[24] Dias, A. M. S., Miranda, J. S., Godoy, G. C. Avaliação da Tenacidade à Fratura Através do Ensaio de Indentação em Pastilhas de Metal Duro. Revista Matéria, v. 14, 869-877. 2009.

[25] Dias, A. M. S. Análise Numérica do Processo de Fratura no Ensaio de Indentação Vickers em uma Liga de Carboneto de Tungstênio com Cobalto. Dissertação de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG. 2004.

[26] Dedavid, B. A., Gomes, C. I., Machado, G. Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007.

[27] Maliska, A. M. Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise. Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Mecânica.

[28] Duarte, L. C., Juchen, P. L., Pulz, G. M., Brum, T. M. M., Chodur, N., Liccardo, A., Fischer, A. C., Acauan, R. B. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: Exemplos Brasileiros. Pesquisas em Geociências, 30. 3-15. 2003.

[29] edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/3831264/mod_resource/content/1/Apostila%20Difratometria%20de%20Raios%20X (Visto em 10/12/2017)

[30] sites.ifi.unicamp.br/lfmoderna/conteudos/difracao-de-raio-x/ (Visto em 11/12/2017)

[31] www.raiosx.ufc.br/site/?p=797 (Visto em 10/12/2017)

[32] Santos, C. O. P. Aplicações do Método de Rietveld e Potencialidades do Método de Scarlett-Madsen. Instituto de Química. USESP, São Paulo, SP. 2009.

[33] Rattanachan, S., Miyashita, Y., Mutoh, Y., Microstructure and Fracture Toughness of a Spark Plasma Sintered Al_2O_3 -based Composite with $BaTiO_3$ Particles. Journal of the European Ceramic Society, 23. 1269-1276. 2003.