

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

JOSÉ AUGUSTO BURATO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE  
SOLUÇÕES SÓLIDAS  $\text{BaTiO}_3$  -  $\text{NaNbO}_3$**

Maringá  
2018



JOSÉ AUGUSTO BURATO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE  
SOLUÇÕES SÓLIDAS  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{NaNbO}_3$**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre.

Orientador(a): Ivair Aparecido dos Santos

Maringá  
2018



Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR, Brasil)

B945s      Burato, José Augusto  
             Síntese e caracterização de propriedades  
mecânicas de soluções sólidas  $\text{BaTiO}_3\text{-NaNbO}_3$  / José  
Augusto Burato. -- Maringá, PR, 2018.  
             117 f.: il. color.

             Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos.  
             Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de  
Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2018.

             1. Propriedades mecânicas. 2. Física. I. Santos,  
Ivair Aparecido dos, orient. II. Universidade  
Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas.  
Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em  
Física. III. Título.

CDD 23.ed. 530.412

Márcia Regina Paiva de Brito – CRB-9/1267



JOSÉ AUGUSTO BURATO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE  
SOLUÇÕES SÓLIDAS  $\text{BaTiO}_3$  –  $\text{NaNbO}_3$**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre.

Aprovado em: Maringá, 31 de agosto 2018.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos  
Programa de Pós-Graduação em Física – UEM

---

Profa. Dra. Taiana Gabriela Moretti Bonadio  
Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná – Guarapuava

---

Prof. Dr. Wilson Ricardo Weinand  
Universidade Estadual de Maringá - UEM



# Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos que contribuíram de maneira decisiva para a sua realização.

- À minha esposa Jaciele Rosso (Jaci), pelo carinho, paciência, ajuda e companheirismo.
- À minha família pelo apoio incondicional ao longo destes anos.
- ao meu orientador, Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos, que é um exemplo profissional, sou muito grato pela orientação.
- a todos os amigos e colegas do Grupo de Desenvolvimento e Inovação em Dispositivos Multifuncionais (GDDM) do DFI-UEM que contribuíram direta e indiretamente,
- ao professor Wilson Weinand, que nunca hesitou em me ajudar.
- a Taiana Bonadio e Valdirlei Freitas pelo apoio nas realizações de medidas no ensaio mecânico de flexão.
- ao Eduardo A. Volnistem pela ajuda e conhecimento compartilhado.
- Ao Daniel de Matos Silva (Dani) por todo apoio no manuseio dos equipamentos do laboratório.
- Ao Ten. Nicola e a Sd. Ivone pelo apoio no início da Pós-Graduação.
- a todos os funcionários do DFI-UEM.
- ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM), pelo suporte nas análises de microscopia.
- à Capes, CNPq, Fundação Araucária, FINEP e UEM pelo apoio financeiro.



## Resumo

Os materiais cerâmicos são geralmente duros e frágeis em relação à tração, mas são resistentes à compressão e também exibem baixa resistência ao impacto. Em função disso, uma variedade de pesquisas tem sido conduzida para melhorar as propriedades mecânicas de materiais cerâmicos, com especial ênfase a resistência à fratura. Neste trabalho, soluções sólidas monofásicas  $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  (BTNN1-x/x,  $x = 0,7$  e  $0,80$ ) foram processadas por moagem em altas energias e sinterização convencional em atmosfera de oxigênio, suas propriedades mecânicas nos regimes elástico (Módulo de Young,  $E$ , Módulo de Cisalhamento,  $G$ , e razão de Poisson,  $\mu$ ) e plástico (Tenacidade à Fratura,  $K_{Ic}$ ) foram determinadas. Os resultados obtidos revelaram as potencialidades dos materiais processados para aplicações de natureza prática em dispositivos piezelétricos (propriedades elásticas) e como biomateriais ( $K_{Ic}$ ). Em especial, os resultados relativos ao Módulo Elástico e à Tenacidade à Fratura mostraram-se dentro dos valores reportados na literatura para materiais cerâmicos usualmente utilizados nas aplicações práticas cotidianas. Observou-se, também, que as propriedades mecânicas das amostras processadas são dependentes de características microestruturais das mesmas, tais como a taxa de densificação e o tamanho médio de grãos. Contudo, o conjunto de dados obtidos não nos permitiu explicitar de forma inequívoca qual dos parâmetros microestruturais analisados é preponderante no que se refere à sintonização das propriedades mecânicas estudadas, com especial ênfase a Tenacidade à Fratura.



## Abstract

Ceramic materials are generally hard and brittle in relation to traction, but are resistant to compression and exhibit low impact strength. As a result, a variety of researches has been conducted to improve the mechanical properties of ceramic materials, with particular emphasis to the fracture resistance. In this work, single-phase  $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  (BTNN1-x/x,  $x = 0.7$  and  $0.80$ ) solid solutions were processed by high-energy ball milling and conventional sintering in oxygen atmosphere, and their mechanical properties in the elastic (Young's Modulus,  $E$ , Shear Modulus,  $G$ , and Poisson's ratio,  $\mu$ ) and plastic (Fracture Toughness,  $K_{\text{IC}}$ ) regimes were determined. The obtained results revealed the potential of the processed materials for practical applications in piezoelectric devices (elastic properties) and as biomaterials ( $K_{\text{IC}}$ ). In particular, the results related to the Elastic Modulus and the Fractured Toughness were within the values reported in the literature for ceramic materials usually used in current practical applications. It was also observed that the mechanical properties of the processed samples are dependent on their microstructural characteristics, such as the densification rate and the average grain size. However, the set of the obtained data did not allow us to explicitly establish which of the microstructural parameters analyzed in this study is preponderant for tuning the studied mechanical properties, with special emphasis to the Fracture Toughness.



# Lista de Figuras

## CAPÍTULO 2

Figura 2.1: (a) cela unitária da estrutura perovskita. (b) Visualização a partir dos octaedros $\text{BO}_6$ .....	27
Figura 2.2: (esquerda) Cela unitária de Titanato de Bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) em uma projeção isométrica e (direita) vista lateral de uma das faces, a qual ilustra o deslocamento do átomo do centro da cela unitária .....	28
Figura 2.3: Ciclo de histerese ferroelétrica e orientação dos domínios ferroelétricos para um cristal ferroelétrico ideal .....	29
Figura 2.4: Ilustração da reta tensão-deformação mostrando a deformação elástica linear para ciclos de carga e descarga .....	36
Figura 2.5: Imagem ilustrativa da deformação elástica de cisalhamento $\gamma$ , em que $\gamma = \tan \theta$ .....	37
Figura 2.6: Ilustração do alongamento axial na direção em z e contrações laterais na direção x e y em resposta à imposição de uma tensão de tração. As linhas contínuas representam as dimensões após a aplicação da tensão: as linhas tracejadas representam as dimensões antes da aplicação da tensão, .....	38
Figura 2.7: Ilustração do comportamento tensão-deformação em tração para metais frágeis e dúcteis carregados até a fratura .....	40
Figura 2.8: Módulo de Elasticidade para diferentes cerâmicas ferroelétricas,.....	42
Figura 2.9: Valores de Tenacidade à Fratura para diferentes materiais ferroelétricos e compósitos,.....	44
Figura 2.10: Módulo de Elasticidade de materiais Bioativos,.....	47
Figura 2.11: Tenacidade à Fratura de materiais Biocompatíveis,.....	48



## CAPÍTULO 3

Figura 3.1: Processo cíclico no qual o pó é soldado, fraturado e depois ressoldado .....	49
Figura 3.2: Deformações geradas durante o processo de moagem em altas energias: a) Partículas maiores dos precursores. b) Partículas achatadas. c) e d) união dos precursores, não havendo a quebra. e) Quebra das partículas e soldagem. f) Formação de uma estrutura de partículas aleatórias .....	50
Figura 3.3: Etapas de sinterização: a) As partículas estão em contato uma com as outras. b) Com o aumento da temperatura e do tempo de sinterização ocorre a formação de uma ligação entre elas (pescoço). c) Etapa intermediária, ocorre o crescimento do tamanho dos pescoços e da área de contato entre as partículas. d) Etapa final da sinterização, ocorre o fechamento dos poros .....	53
Figura 3.4: Representação da difração de Raios-X em um cristal .....	54
Figura 3.5: Esquema de um difratômetro de raios-X convencional .....	56
Figura 3.6: Modelos do padrão de difração de raios X de um sólido cristalino .....	56
Figura 3.7: Processos de possíveis interações durante a incidência de um feixe de elétrons em uma amostra sólida .....	57
Figura 3.8: a) Desenho esquemático da coluna e dos componentes de um microscópio eletrônico de varredura .....	58
Figura 3.9: Princípio de funcionamento da técnica de excitação por Impulso .....	61
Figura 3.10: Fluxograma ilustra o processo para calcular a razão de Poisson quando a geometria das amostras possuir a razão $L/t < 20$ . ....	63
Figura 3.11: Ensaio de 3-pontos em uma barra de secção reta retangular submetida a uma força P .....	65



Figura 3.12: Curva Força deformação no regime elástico linear .....	66
---	----

Figura 3.13: Ilustração para obter a medida de três tamanhos de comprimentos do entalhe, e a média para obter o valor de “a” .....	67
--	----

## CAPÍTULO 4

Figura 4.1: Imagem do posicionamento da amostra para o ensaio de excitação por impulso da cerâmica BTNN, apoiada em seus pontos nodais por cabos do suporte ajustável de barras e cilindros, modelo SA_BC .....	72
---	----

Figura 4.2: a) Nós e anti-nós. b) Linhas nodais do modo flexional para uma barra de secção reta retangular .....	73
--	----

Figura 4.3: Barra retangular e seus pontos de captação e excitação para a determinação do modo flexional de uma barra de secção reta retangular ...	73
---	----

Figura 4.4: Linhas nodais de uma barra de secção reta retangular para o modo vibracional torcional .....	74
--	----

Figura 4.5: Pontos de excitação e captação para o modo flexional e torcional de uma barra de secção reta retangular .....	74
---	----

Figura 4.6: a) Entalhe na amostra sendo realizado com lâmina de barbear fixada em uma placa de mármore com fita dupla face. b) Reservatório de Alumina líquida de granulação de 1 $\mu$ m e de 0,05 $\mu$ m .....	76
---	----

Figura 4.7: Imagem feita em microscópio óptico mostrando o local onde foram realizadas as três medições para obter o valor médio de “a” (profundidade do entalhe), em todas as amostras.....	77
--	----

Figura 4.8: Fluxograma contendo todos os passos de processamento e caracterização das amostras cerâmicas BTNN30/70 e BTNN20/80 .....	78
--	----

## CAPÍTULO 5

Figura 5.1: Difractogramas dos compostos cerâmicos policristalinos a) BTNN30/70, b) BTNN20/80, obtidos a temperatura ambiente (pós calcinados) .....	79
--	----



**Figura 5.2: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo de detecção de elétrons secundários (SE), para a cerâmica  $\text{Ba}_{0.3}\text{Na}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_3$  (BTNN30/70, barra01). (a) micrografia de superfície. (b) micrografia de superfície fraturada - os círculos (em azul) e os retângulos (em vermelho) destacam, respectivamente de, (c) histograma de distribuição de tamanhos médios de grão- linha em vermelho: ajuste com função LogNormal.  $X_c$  - tamanho médio de grão.  $W_c$  - largura a meia altura da curva em vermelho, (d) grãos de superfície com morfologia cubica (em azul) e grãos com morfologia tetragonal (em verde) .....82**

**Figura 5.3: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo de detecção de elétrons secundários (SE), para a cerâmica  $\text{Ba}_{0.3}\text{Na}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_3$  (BTNN30/70, barra02). (a) micrografia de superfície. (b) micrografia de superfície fraturada - os círculos (em azul) e os retângulos (em vermelho) destacam, respectivamente de, (c) histograma de distribuição de tamanhos médios de grão- linha em vermelho: ajuste com função LogNormal.  $X_c$  - tamanho médio de grão.  $W_c$  - largura a meia altura da curva em vermelho, (d) grãos de superfície com morfologia cubica (em azul) e grãos com morfologia tetragonal (em verde) .....83**

**Figura 5.4: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo de detecção de elétrons secundários (SE), para a cerâmica  $\text{Ba}_{0.3}\text{Na}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_3$  (BTNN30/70, barra03). (a) micrografia de superfície. (b) micrografia de superfície fraturada - os círculos (em azul) e os retângulos (em vermelho) destacam, respectivamente de, (c) histograma de distribuição de tamanhos médios de grão- linha em vermelho: ajuste com função LogNormal.  $X_c$  - tamanho médio de grão.  $W_c$  - largura a meia altura da curva em vermelho, (d) grãos de superfície com morfologia cubica (em azul) e grãos com morfologia tetragonal (em verde) .....84**

**Figura 5.5: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo de detecção de elétrons secundários (SE), para a cerâmica  $\text{Ba}_{0.3}\text{Na}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_3$  (BTNN30/70, barra05). (a) micrografia de superfície. (b) micrografia de superfície fraturada - os círculos (em azul) e os retângulos (em vermelho) destacam, respectivamente de, (c) histograma de distribuição**



de tamanhos médios de grão- linha em vermelho: ajuste com função LogNormal. Xc - tamanho médio de grão. Wc - largura a meia altura da curva em vermelho .....85

**Figura 5.6:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo de detecção de elétrons secundários (SE), para a cerâmica  $\text{Ba}_{0.3}\text{Na}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_3$  (BTNN30/70, barra06). (a) micrografia de superfície. (b) micrografia de superfície fraturada - os círculos (em azul) e os retângulos (em vermelho) destacam, respectivamente de, (c) histograma de distribuição de tamanhos médios de grão- linha em vermelho: ajuste com função LogNormal. Xc - tamanho médio de grão. Wc - largura a meia altura da curva em vermelho .....86

**Figura 5.7:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo de detecção de elétrons secundários (SE), para a cerâmica  $\text{Ba}_{0.3}\text{Na}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_3$  (BTNN30/70, barra07). (a) micrografia de superfície. (b) micrografia de superfície fraturada - os círculos (em azul) e os retângulos (em vermelho) destacam, respectivamente de, (c) histograma de distribuição de tamanhos médios de grão- linha em vermelho: ajuste com função LogNormal. Xc - tamanho médio de grão. Wc - largura a meia altura da curva em vermelho .....87

**Figura 5.8:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo de detecção de elétrons secundários (SE), para a cerâmica  $\text{Ba}_{0.3}\text{Na}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_3$  (BTNN30/70, barra08). (a) micrografia de superfície. (b) micrografia de superfície fraturada - os círculos (em azul) e os retângulos (em vermelho) destacam, respectivamente de, (c) histograma de distribuição de tamanhos médios de grão- linha em vermelho: ajuste com função LogNormal. Xc - tamanho médio de grão. Wc - largura a meia altura da curva em vermelho .....88

**Figura 5.9:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo de detecção de elétrons secundários (SE), para a cerâmica  $\text{Ba}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$  (BTNN20/80, barra01). (a) micrografia de superfície. (b) micrografia de superfície fraturada - os círculos (em azul) e os retângulos (em vermelho) destacam, respectivamente de, (c) histograma de distribuição



de tamanhos médios de grão- linha em vermelho: ajuste com função LogNormal. Xc - tamanho médio de grão. Wc - largura a meia altura da curva em vermelho, (d) grãos de superfície com morfologia cubica (em azul) e grãos com morfologia tetragonal (em verde) .....89

**Figura 5.10:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo de detecção de elétrons secundários (SE), para a cerâmica  $\text{Ba}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$  (BTNN20/80, barra02). (a) micrografia de superfície. (b) micrografia de superfície fraturada - os círculos (em azul) e os retângulos (em vermelho) destacam, respectivamente de, (c) histograma de distribuição de tamanhos médios de grão- linha em vermelho: ajuste com função LogNormal. Xc - tamanho médio de grão. Wc - largura a meia altura da curva em vermelho, (d) grãos de superfície com morfologia cubica (em azul) e grãos com morfologia tetragonal (em verde) .....90

**Figura 5.11:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo de detecção de elétrons secundários (SE), para a cerâmica  $\text{Ba}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$  (BTNN20/80, barra03). (a) micrografia de superfície. (b) micrografia de superfície fraturada - os círculos (em azul) e os retângulos (em vermelho) destacam, respectivamente de, (c) histograma de distribuição de tamanhos médios de grão- linha em vermelho: ajuste com função LogNormal. Xc - tamanho médio de grão. Wc - largura a meia altura da curva em vermelho, (d) grãos de superfície com morfologia cubica (em azul) e grãos com morfologia tetragonal (em verde) .....91

**Figura 5.12:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo de detecção de elétrons secundários (SE), para a cerâmica  $\text{Ba}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$  (BTNN20/80, barra04). (a) micrografia de superfície. (b) micrografia de superfície fraturada - os círculos (em azul) e os retângulos (em vermelho) destacam, respectivamente de, (c) histograma de distribuição de tamanhos médios de grão- linha em vermelho: ajuste com função LogNormal. Xc - tamanho médio de grão. Wc - largura a meia altura da curva em vermelho, (d) grãos de superfície com morfologia cubica (em azul) e grãos com morfologia tetragonal (em verde) .....92



**Figura 5.13: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo de detecção de elétrons secundários (SE), para a cerâmica  $\text{Ba}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$  (BTNN20/80, barra05). (a) micrografia de superfície. (b) micrografia de superfície fraturada - os círculos (em azul) e os retângulos (em vermelho) destacam, respectivamente de, (c) histograma de distribuição de tamanhos médios de grão- linha em vermelho: ajuste com função LogNormal.  $X_c$  - tamanho médio de grão.  $W_c$  - largura a meia altura da curva em vermelho, (d) grãos de superfície com morfologia cubica (em azul) e grãos com morfologia tetragonal (em verde) .....93**

**Figura 5.14: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo de detecção de elétrons secundários (SE), para a cerâmica  $\text{Ba}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$  (BTNN20/80, barra07). (a) micrografia de superfície. (b) micrografia de superfície fraturada - os círculos (em azul) e os retângulos (em vermelho) destacam, respectivamente de, (c) histograma de distribuição de tamanhos médios de grão- linha em vermelho: ajuste com função LogNormal.  $X_c$  - tamanho médio de grão.  $W_c$  - largura a meia altura da curva em vermelho, (d) grãos de superfície com morfologia cubica (em azul) e grãos com morfologia tetragonal (em verde) .....94**

**Figura 5.15: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo de detecção de elétrons secundários (SE), para a cerâmica  $\text{Ba}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$  (BTNN20/80, barra08). (a) micrografia de superfície. (b) micrografia de superfície fraturada - os círculos (em azul) e os retângulos (em vermelho) destacam, respectivamente de, (c) histograma de distribuição de tamanhos médios de grão- linha em vermelho: ajuste com função LogNormal.  $X_c$  - tamanho médio de grão.  $W_c$  - largura a meia altura da curva em vermelho, (d) grãos de superfície com morfologia cubica (em azul) e grãos com morfologia tetragonal (em verde) .....95**

**Figura 5.16: Gráfico de barras dos valores de Módulo Elástico (Young), à temperatura ambiente, para vários materiais metálicos, cerâmicos, polímeros e compósitos com destaque para as cerâmicas  $\text{BaTiO}_3\text{-NaNbO}_3$  (BTNN). .....99**



**Figura 5.17: Gráficos de materiais ferroelétricos do tipo perovskita com valores puros em suas concentrações, (a) Titanato de Bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) com 100% de pureza, o Módulo de Young é próximo 100 GPa, (b) Niobato de Sódio ( $\text{NaNbO}_3$ ) com 100% de pureza, o Módulo de Young é próximo de 150 GPa .....100**

**Figura 5.18: Gráfico de barras de valores de Tenacidade à Fratura ( $K_{IC}$ ) à temperatura ambiente para vários materiais metálicos cerâmicos, polímeros e compósitos com destaque a cerâmica de  $\text{BaTiO}_3\text{-NaNbO}_3$  (BTNN) .....103**

**Figura 5.19: Gráficos de materiais ferroelétricos do tipo perovskita com valores puros em suas concentrações, (a) Titanato de Bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) com 100% de pureza, a Tenacidade à Fratura é próximo  $1.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , (b) Niobato de Sódio ( $\text{NaNbO}_3$ ) com 100% de pureza, o a Tenacidade à Fratura é próximo  $1.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  .....104**

**Figura 5.20: a) Tenacidade à Fratura ( $K_{IC}$ ) e b) Módulo de Young (E), Módulo de Cisalhamento (G) e razão de Poisson ( $\mu$ ) em função da densidade aparente total ( $\rho_{AT}$ ) para as barras de BTNN30/70. As linhas são guias para os olhos. As retas tracejadas em vermelho, traçam linhas de tendência de variação da propriedade ou parametro correspondente com o aumento da densidade das amostras de BTNN30/70 .....105**

**Figura 5.21: a) Tenacidade à Fratura ( $K_{IC}$ ) e b) Módulo de Young (E), Módulo de Cisalhamento (G) e razão de Poisson ( $\mu$ ) em função do tamanho médio de grão ( $X_c$ ) para as barras de BTNN30/70. As linhas são guias para os olhos. As retas tracejadas em vermelho, traçam linhas de tendência de variação da propriedade ou parâmetro correspondente com o aumento do tamanho médio de grão das amostras de BTNN30/70 .....106**

**Figura 5.22: a) Tenacidade à Fratura ( $K_{IC}$ ) e b) Módulo de Young (E), Módulo de Cisalhamento (G) e razão de Poisson ( $\mu$ ) em função da largura meia altura para as barras de BTNN30/70. As linhas são guias para os olhos. As retas tracejadas em vermelho, traçam linhas de tendência de variação da propriedade ou parâmetro correspondente com o aumento da largura meia altura das amostras de BTNN30/70 .....107**



**Figura 5.23: Os comportamentos dos parâmetros Tenacidade à Fratura, Módulo de Young, densidade e largura meio altura em função de todas as barras de BTNN30/70 .....108**

**Figura 5.24: a) Tenacidade à Fratura ( $K_{Ic}$ ) e b) Módulo de Young (E), Módulo de Cisalhamento (G) e razão de Poisson ( $\mu$ ) em função da densidade aparente total ( $\rho_{AT}$ ) para as barras de BTNN20/80. As linhas são guias para os olhos. As retas tracejadas em vermelho, traçam linhas de tendência de variação da propriedade ou parâmetro correspondente com o aumento da densidade das amostras de BTNN20/80 .....109**

**Figura 5.25: a) Tenacidade à Fratura ( $K_{Ic}$ ) e b) Módulo de Young (E), Módulo de Cisalhamento (G) e razão de Poisson ( $\mu$ ) em função do tamanho médio de grão ( $X_c$ ) para as barras de BTNN20/80. As linhas são guias para os olhos. As retas tracejadas em vermelho, traçam linhas de tendência de variação da propriedade ou parâmetro correspondente com o aumento da densidade das amostras de BTNN20/80 .....110**

**Figura 5.26: a) Tenacidade à Fratura ( $K_{Ic}$ ) e b) Módulo de Young (E), Módulo de Cisalhamento (G) e razão de Poisson ( $\mu$ ) em função da largura meio altura para as barras de BTNN20/80. As linhas são guias para os olhos. As retas tracejadas em vermelho, traçam linhas de tendência de variação da propriedade ou parâmetro correspondente com o aumento da densidade das amostras de BTNN20/80 .....111**

**Figura 5.27: Comportamento dos parâmetros Tenacidade à Fratura, Módulo de Young, densidade e largura meio altura em função do número das barras de BTNN20/80 .....112**



# Lista de Tabelas

## CAPÍTULO 4

Tabela 4.1: Pureza e marca dos precursores utilizados na preparação da cerâmica.....	69
--	----

## CAPÍTULO 5

Tabela 5.1: Densidade aparente total ( $\rho_{ap}$ ) e a densidade relativa ( $\rho_{Rel}$ ), e porosidade ( $\gamma$ ) para as barras de BTNN30/70 .....	80
---	----

Tabela 5.2: Densidade aparente total ( $\rho_{ap}$ ) e a densidade relativa ( $\rho_{Rel}$ ), e porosidade ( $\gamma$ ) para as barras de BTNN20/80 .....	80
---	----

Tabela 5.3: Comprimento, L, massa, m, largura, b, espessura, t, ponto nodal, $P_{nodal}$ e densidade geométrica, $\rho_{geom}$ , todas dentro das especificações exigidas pela norma (ASTM E1876_09) para as amostras BTNN30/70 sinterizadas a 1220 °C/3h em fluxo de oxigenio .....	96
--	----

Tabela 5.4: Módulo Elástico ou Módulo de Young E, Módulo de Cisalhamento G e razão de Poisson $\mu$ obtidos para as amostras BTNN30/70 sinterizadas a 1220 °C/3h em fluxo de oxigênio.....	97
--	----

Tabela 5.5: Comprimento, L, massa, m, largura, b, espessura, t, ponto nodal, $P_{nodal}$ e densidade geométrica, $\rho_{geom}$ , todas dentro das especificações exigidas pela norma (ASTM E1876_09) para as amostras BTNN2080 sinterizadas a 1220 °C/3h em fluxo de oxigen .....	97
---	----

Tabela 5.6: Módulo Elástico ou Módulo de Young E, Módulo de Cisalhamento G e razão de Poisson $\mu$ obtidos para as amostras BTNN30/70 sinterizadas a 1220 °C/3h em fluxo de oxigênio .....	98
---	----

Tabela 5.7: Valores de três medidas do comprimento do entalhe ( $a_1, a_2, a_3$ ) para cada amostra do composto BTNN30/70 e a razão entre a média dessas três medidas e a espessura da amostra ( $a/W$ ).....	101
---	-----



**Tabela 5.8: Força de aplicação  $P_{\max}$ , largura B, espessura W, espaço entre os pontos de apoio ( $S_0 = 16$  mm) e função da razão de  $a/W$ . Esses são parâmetros necessários para o cálculo da Tenacidade a Fratura ( $K_{Ic}$ ) das amostras BTNN30/70 .....101**

**Tabela 5.9: Valores de três medidas do comprimento do entalhe ( $a_1, a_2, a_3$ ) para cada amostra do composto BTNN20/80 e a razão entre a média dessas três medidas e a espessura da amostra ( $a/W$ ).....102**

**Tabela 5.10: Força de aplicação  $P_{\max}$ , largura B, espessura W, espaço entre os pontos de apoio ( $S_0 = 16$  mm) e função da razão de  $a/W$ . Esses são parâmetros necessários para o cálculo da Tenacidade a Fratura ( $K_{Ic}$ ) das amostras BTNN20/80 .....102**



# Nomenclaturas

- $E$  – Módulo de Elasticidade ou Módulo de Young  
 $\sigma$  – Tensão aplicada  
 $\varepsilon$  – Deformação elástica do corpo de prova  
 $G$  – Módulo de Cisalhamento  
 $T$  – Tensão de cisalhamento  
 $Y$  – Deformação elástica de cisalhamento do corpo de prova (adimensional)  
 $\mu$  – Coeficiente de Poisson ou Razão de Poisson  
 $K_{Ic}$  – Tenacidade à Fratura  
 $a$  – Profundidade do entalhe ou metade do comprimento de uma trinca interna  
 $d$  – Distância entre os planos cristalinos  
 $\lambda$  – Comprimento de onda para a radiação incidente  
 $\theta$  – Ângulo de incidência  
 $\rho_{AT}$  – Densidade aparente total  
 $\rho_R$  – Densidade relativa  
 $\rho_T$  – Densidade teórica  
 $\rho_{H_2O}$  – Densidade da água destilada  
 $M_{Sint}$  – Massa seca sinterizada  
 $M_{Imp}$  – Massa da amostra impregnada com líquido de densidade conhecida  
 $M_{Emp}$  – Massa da amostra medida submersa na água destilada  
 $\gamma$  – Porosidade percentual  
 $f_f$  – Frequência de ressonância fundamental flexional  
 $f_T$  – Frequência de ressonância fundamental torcional  
 $g(a/W)$  – Função da razão  $a/W$ , que advém do método pb (precrack beam) para flexão de 3-pontos  
 $P_b$  – Método de calcular a Tenacidade à Fratura  
 $P_{max}$  – Força máxima  
 $S_0$  – Distância entre os pontos de apoio para flexão de 3-pontos  
 $B$  – Dimensão da amostra perpendicular ao comprimento do entalhe “ $a$ ”  
 $W$  – Dimensão da amostra paralelo ao comprimento “ $a$ ” do entalhe  
 $X_1$  – Ponto de impacto



$M_1$  – Ponto de captação da vibração  
 $P_{\text{Nodal}}$  – Ponto nodal de impacto e captação  
 $P_{\text{Geom}}$  – Densidade da geometria da amostra  
 $X_c$  – Tamanho médio de grão  
 $w$  – Largura meio altura  
PZT – Titanato zirconato de chumbo  
 $\text{PbTiO}_3$  – Titanato de chumbo  
 $\text{NaNbO}_3$  – Niobato de sódio  
BTNN – Titanato niobato de sódio  
 $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – Sal de Rochelle  
 $\text{ABO}_3$  – Estrutura simples do tipo perovskita  
 $\text{CaTiO}_3$  – Titanato de Cálcio  
JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction S  
MEV – Microscopia eletrônica de varredura  
EDX – Detector de energia dispersiva de raio X  
ASTM – American society for testing and materials  
 $\text{BaCO}_3$  – Carbonato de Bário  
 $\text{Na}_2\text{O}_5$  – Carbonato de Sódio  
 $\text{TiO}_2$  – Óxido de Titânio  
 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  – Óxido de Nióbio  
GDDM – Grupo de desenvolvimento e inovação de dispositivos multifuncionais  
MAE – Moagem em altas energias  
COMCAP – Complexo de centrais de apoio á pesquisa  
SEVNB – Single edge V notched beam



# Sumário

<b>Agradecimentos .....</b>	<b>iii</b>
<b>Resumo.....</b>	<b>iv</b>
<b>Abstrat.. .....</b>	<b>v</b>
<b>Lista de Figuras.....</b>	<b>vi</b>
<b>Lista de Tabelas.....</b>	<b>xv</b>
<b>Sumário.....</b>	<b>xvii</b>

## CAPÍTULO 1

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>22</b>
<b>1.1 Objetivos .....</b>	<b>25</b>
<b>1.2 Organização dos Capítulos .....</b>	<b>25</b>

## CAPÍTULO 2

<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>26</b>
<b>2.1 Aspectos Históricos sobre a Ferroeletricidade .....</b>	<b>26</b>
<b>2.2 Estrutura Perovskita .....</b>	<b>27</b>
<b>2.3 Característica dos Materiais Ferroelétricos .....</b>	<b>28</b>
2.3.1 Domínios Ferroelétricos .....	28
2.3.2 Histerese Ferroelétrica .....	29
<b>2.4 Propriedades Mecânicas .....</b>	<b>30</b>
2.4.1 Descrição de Propriedades Mecânicas .....	31
2.4.2 Classificação das propriedades Mecânicas .....	32
2.4.3 Deformação Elástica.....	34
2.4.4 Tenacidade à Fratura.....	39
<b>2.5 Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>41</b>
2.5.1 Propriedades Mecânicas de Cerâmicas Ferroelétricas .....	41
2.5.2 Propriedades Mecânicas de Biocerâmicas .....	45

## CAPÍTULO 3



<b>3. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO .....</b>	<b>49</b>
<b>3.1 Moagem em Altas Energias .....</b>	<b>49</b>
3.1.1 Razão Massa de Esferas:Massa da Amostra .....	51
3.1.2 Velocidade de Moagem .....	51
3.1.3 Tempo de Moagem .....	51
<b>3.2 Processo de Sinterização .....</b>	<b>52</b>
<b>3.3 Difratometria de Raios X .....</b>	<b>53</b>
<b>3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura .....</b>	<b>57</b>
<b>3.5 Densidade e Medidas de Densidade .....</b>	<b>59</b>
<b>3.6 Método de Excitação Por Impulso .....</b>	<b>60</b>
<b>3.7 Determinação da Tenacidade a Fratura .....</b>	<b>64</b>

## **CAPÍTULO 4**

<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>69</b>
<b>4.1 Preparação de Amostras .....</b>	<b>69</b>
4.1.1 Moagem em Altas Energias (MAE) .....	69
4.1.2 Tratamento Térmico - Calcinação .....	70
4.1.3 Difratometria de Raios X.....	70
4.1.4 Conformação Uniaxial e Prensagem Isostática .....	70
4.1.5 Tratamento Térmico - Sinterização .....	71
4.1.6 Medidas de Densidade .....	71
4.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	71
<b>4.2 Técnicas de Caracterização Mecânica.....</b>	<b>72</b>
4.2.1 Determinação do Módulo Elástico .....	72
4.2.2 Determinação da Tenacidade a Fratura.....	75

## **CAPÍTULO 5**

<b>5. RESULTADOS E DISCUÇÕES.....</b>	<b>79</b>
<b>5.1 Difratometria de Raios X.....</b>	<b>79</b>
<b>5.2 Densidade .....</b>	<b>79</b>
<b>5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura .....</b>	<b>81</b>
<b>5.4 Módulos Elásticos.....</b>	<b>96</b>
5.4.1 Tenacidade à Fratura .....	100



5.4.2 Tenacidade à Fratura e Módulos Elásticos: correlação com fatores microestruturais .....	104
---	-----

## **CAPÍTULO 6**

<b>6 Conclusões e Perspectivas .....</b>	<b>113</b>
<b>6.1 Conclusões .....</b>	<b>113</b>
<b>6.2 Perspectivas de Trabalhos Futuros.....</b>	<b>113</b>



# CAPÍTULO 1

## 1. Introdução

O estudo das propriedades ferroelétricas, dielétricas, piroelétricas, piezelétricas e ópticas em cerâmicas ferroelétricas tem cada vez mais revelado o potencial tecnológico desses materiais. Muitas dessas propriedades são exploradas na elaboração/produção de dispositivos, como capacitores, aproveitando-se das elevadas constantes dielétricas; sensores de infravermelho, associados à piroeletricidade; e sensores de pressão, acelerômetros, transdutores ultrassônicos e dispositivos de ondas acústicas superficiais, associados ao fenômeno da piezeletricidade [1]. No entanto, a grande maioria dos dispositivos que apresentam ótimas propriedades ferroelétricas, alta constante dielétrica além da piezeletricidade são produzidos com metais pesados.

Apesar disso, com as restrições cada vez mais severas em relação ao uso de metais pesados (especialmente chumbo) na indústria eletro-eletrônica, composições alternativas que apresentem propriedades físicas de interesse intensificadas, e que não sejam nocivas à saúde humana e ao meio ambiente, são cada vez mais exigidas em nossa sociedade. Na verdade, no passar dos últimos anos a comunidade científica internacional vem pesquisando propositadamente as cerâmicas ferroelétricas e/ou relaxoras livres de chumbo. Entretanto, e a despeito do imenso esforço dedicado a obtenção de materiais ferroelétricos livres de chumbo, eles ainda não atingiram características físicas que os possibilitem substituir os materiais que contêm chumbo, com especial ênfase àqueles obtidos a partir do Titanato de Chumbo ( $\text{PbTiO}_3$ ). Por essa razão, a comunidade científica vem se esforçando para solucionar esse problema ambiental, pesquisando compostos livres de metais pesados, ou seja, os chamados “lead-free”.

Os compostos a base de nióbio substituem com propriedade os materiais com metais pesados como o Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) e o PMN-PT. Os niobatos são conhecidos por possuírem ótimas propriedades piezelétricas e piroelétricas e apresentam estrutura perovskita, do tipo  $\text{ANbO}_3$ . Entre eles, pode-



se citar o niobato de sódio ( $\text{NaNbO}_3$  - NN) que se destaca entre os demais niobatos por apresentar sucessivas transições de fases em função da temperatura e ótimas propriedades piezelétricas. Esse composto é antiferroelétrico a temperatura ambiente, mas pode facilmente passar a ser ferroelétrico com a adição de outros elementos, ou da aplicação de um campo elétrico externo. Há também as soluções sólidas à base de niobatos que parecem ser promissoras em relação às aplicações práticas. São vários os estudos que utilizam o  $\text{NaNbO}_3$  em conjunto com outros compostos, e que empregam alguns niobatos outros não, como o  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{AgNbO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ . Outro composto que, sem dúvida, é uma boa alternativa para a produção de uma solução sólida a base de  $\text{NaNbO}_3$  é o titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ). Não são muitos os trabalhos reportados na literatura a respeito da solução sólida  $\text{NaNbO}_3 - \text{BaTiO}_3$ . Contudo, até onde se tem conhecimento, esse composto possui grande potencial de aplicações devido as suas propriedades ferroelétricas, piroelétricas e piezelétricas consideráveis, mas que precisam ainda ser melhor entendidas e mais exploradas [2].

Desde os primeiros trabalhos publicados a respeito da cerâmica de solução sólida  $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{NaNbO}_3$  (BTNN) que apareceram na década de setenta até os dias de hoje, a grande maioria dos trabalhos foi realizado com vistas à determinação de suas propriedades elétricas e estruturais. No entanto, Rosso [3] obteve o melhor resultado reportado para as caracterizações elétricas para as composições BTNN30/70 e BTNN20/80, indicando seu potencial na fabricação de dispositivos piroelétricos de pulso rápido. Embora muito tenha sido estudado sobre as propriedades elétricas, dielétricas, ferroelétricas e piroelétricas dessas cerâmicas, poucos estudos foram dedicados às suas propriedades mecânicas.

Em relação ao comportamento mecânico, os materiais cerâmicos são relativamente rígidos e resistentes [4]. Os valores da rigidez e de resistência mecânica são comparáveis aos dos metais [4]. As cerâmicas são tipicamente muito duras e sempre exibiram extrema fragilidade e são altamente suscetíveis a fratura. Esses materiais cerâmicos ficam limitados em termos da sua aplicabilidade devido à sua natureza frágil, e sua principal desvantagem tem sido a disposição a uma fratura devido à baixa absorção de energia ou resistência



mecânica [4]. O intuito desse trabalho de dissertação é investigar as propriedades mecânicas das soluções sólidas BTNN para que em trabalhos futuros seja possível aprimorar suas propriedades mecânicas juntamente as elétricas, de acordo com a aplicação desejada.

Portanto este trabalho apresenta um estudo para a determinação dos módulos elásticos e da tenacidade a fratura. A determinação do Módulo Elástico das composições torna-se importante quando as mesmas são usadas como material piezelétrico, uma vez que, nessa aplicação, os dispositivos eletrônicos trabalham dentro do regime elástico. Já a determinação da tenacidade a fratura de um material cerâmico caracteriza sua resistência ao crescimento de uma trinca, ou seja, informa a quantidade de energia que o material pode absorver até o momento da ruptura. Essas propriedades mecânicas foram caracterizadas por meio de ensaios destrutivos (flexão de três pontos) e não destrutivos (excitação por impulso).

A técnica de excitação por impulso, abordada neste trabalho, é uma das técnicas de análise dinâmica não destrutiva utilizada para a determinação do módulo de elasticidade dinâmico e do amortecimento de materiais por meio das frequências naturais de vibração. Apesar das inúmeras vantagens dos métodos de análise não-destrutivos há ainda pouca pesquisa no Brasil sobre esse tema [5].

A grande maioria dos ensaios para calcular a resistência mecânica são realizados por ensaio de tração, mas para cerâmicas isso não é possível por três razões. Em primeiro lugar, é difícil preparar e testar amostras com a geometria adequada. Em segundo lugar, é difícil prender materiais frágeis sem fraturá-los. Em terceiro lugar, as cerâmicas fraturam após uma deformação de apenas aproximadamente 0,1%, o que exige que os corpos de prova de tração estejam perfeitamente alinhados para evitar a presença de tensões de flexão, que não são determinadas com facilidade. Assim, na maioria das vezes é mais adequadamente empregado um ensaio de flexão transversal, no qual um corpo de prova na forma de uma barra com secção transversal circular ou retangular é flexionado até a fratura, utilizando uma técnica de aplicação de cargas em três ou em quatro pontos [4].



Uma vantagem do método de excitação por impulso é o de ser uma técnica não destrutiva, podendo fazer quantas medidas forem necessárias. Já o ensaio de três pontos tem essa desvantagem de realizar a medida e destruir a amostra. Mas os dois tipos de ensaios podem ser realizados com pequenos corpos de prova, o que demanda pouca quantidade de material adequando-se às necessidades relativas à pesquisa científica.

## **1.1 OBJETIVOS**

- Determinar se as propriedades mecânicas do BTNN são adequadas para aplicações desses materiais em eletrônica e biotecnológicas.
- Averiguar quais parâmetros microestruturais tem maior influência nas propriedades mecânicas.

## **1.2 ORGANIZAÇÃO DOS CAPÍTULOS**

Essa dissertação inicia-se com a apresentação, no capítulo 2, de alguns dos aspectos básicos das cerâmicas, detalhando um pouco mais as propriedades mecânicas das mesmas, nele apresentaremos suas classificações com ênfase no regime elástico e na resistência do material. No final do capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica dos valores do Módulo Elástico e da Tenacidade à Fratura de diversos materiais. No capítulo 3 é apresentada uma descrição das técnicas de preparação e caracterização das amostras.

O capítulo 4 apresenta os procedimentos experimentais e técnicas de preparação das amostras, bem como as especificações dos equipamentos utilizados nas caracterizações. Os resultados experimentais obtidos e as discussões serão apresentados no capítulo 5. E por fim, traremos as conclusões sobre o sistema solução sólida BTNN30/70 e BTNN20/80, obtidas nesse trabalho, no capítulo 6.



# CAPÍTULO 2

## 2. Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica

### 2.1 ASPECTOS HISTÓRICOS SOBRE A FERROELETRICIDADE

Em meados de 1920 Joseph Valasek estava pesquisando as propriedades dielétricas do sal de Rochelle ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) e verificou que a polarização espontânea apresentada por esse material poderia ser invertida pela ação de um campo elétrico externo, em um determinado intervalo de temperatura [6,7]. Valasek fez uma comparação entre as propriedades observadas para o sal de Rochelle e as ferromagnéticas do ferro. Esse fenômeno denominou como ferroeletricidade, que naquele momento pareceu ser uma denominação adequada devido as semelhanças entre os ciclos das histereses ferroelétrica e ferromagnética [3].

Sem uma explicação teórica para o fenômeno, e também devido à baixa reprodutividade na obtenção do sal de Rochelle na fase ferroelétrica, e com nenhuma aplicação tecnológica, naquela época, ocorreu um grande desinteresse pelo fenômeno [8,9]. Três décadas depois o interesse por esses materiais foi alavancado graças à descoberta da ferroeletricidade no titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ), pois este apresenta uma estrutura simples do tipo perovskita  $\text{ABO}_3$  [9].

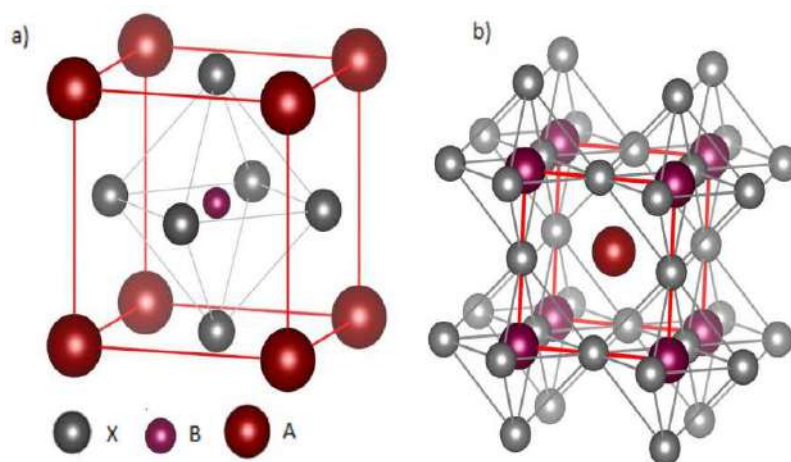
A maioria dos materiais ferroelétricos de estrutura perovskita apresenta uma estrutura cúbica quando observados em sua fase paraelétrica, depois de sofrerem uma transição de fase, paraelétrica-ferroelétrica, a maioria dos materiais apresentam distorções com perda de simetria (cúbica) devido aos deslocamentos atômicos. Essa redução na simetria da cela unitária é de extrema importância no que diz respeito ao comportamento ferroelétrico, já que essas distorções provocam um desequilíbrio de cargas que irá proporcionar o fenômeno da ferroeletricidade em grande parte dos materiais ferroelétricos [3].



Hoje em dia os materiais que apresentam o fenômeno da ferroeletricidade e os ligados a ele, tais como os fenômenos da piezeletricidade e da piroeletricidade, têm levado a uma revolução na tecnologia de transdutores, sensores, memórias não voláteis e atuadores utilizados em aplicações como hidrofones, microposicionadores e imagens de ultrassom devido aos avanços das técnicas de processamento de materiais e das teorias utilizadas para a compreensão dos fenômenos físicos que permeiam tais aplicações práticas [10,11].

## 2.2 ESTRUTURA PEROVSKITA

A estrutura Perovskita possui fórmula química geral  $ABX_3$ , sendo que os íons do sítio B são coordenados por um octaedro de íons X. O nome da estrutura Perovskita é derivado do mineral titanato de cálcio ( $CaTiO_3$ ). Os materiais com essa estrutura são os mais estudados devido às suas potencialidades para aplicações tecnológicas e propriedades físicas, como a ferroeletricidade, ferromagnetismo, supercondutividade entre outras [12]. A cela unitária ideal de uma estrutura perovskita está representada na Figura 2.1:



**Figura 2.1:** (a) cela unitária da estrutura perovskita. (b) Visualização a partir dos octaedros  $BO_6$  [3].

As estruturas Perovskitas devem seguir uma regra de estabilidade, que seguem a combinação dos átomos ocupados pelo sítio A e pelo sítio B. O primeiro pré-requisito para estabilizar a estrutura é a existência de um arranjo



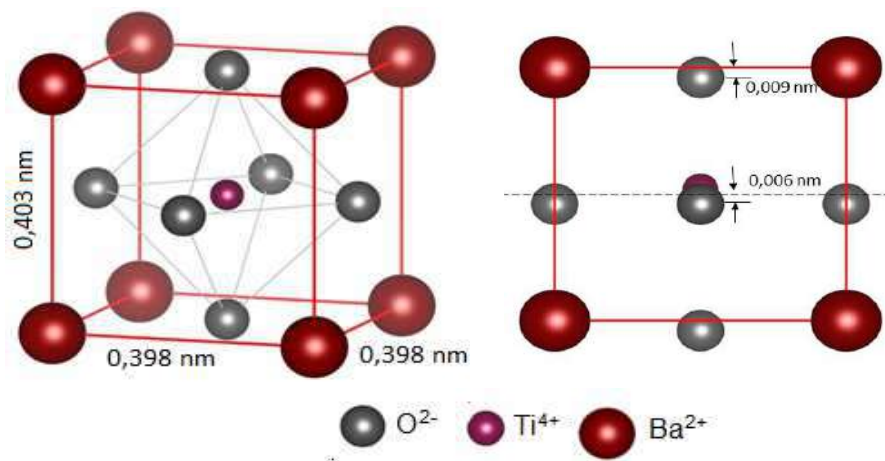
$\text{BO}_6$  estável. O segundo pré-requisito é que o cátion A tenha um raio iônico adequado para ocupar o interstício gerado pelos octaedros [3,9].

## 2.3 Características dos Materiais Ferroelétricos

### 2.3.1 Domínios Ferroelétricos

O fenômeno da ferroeletricidade acontece por causa do deslocamento dos átomos na estrutura cristalina. A não coincidência do centro de cargas positivas com o centro de cargas negativas na cela unitária provoca uma assimetria de cargas, o que resulta em um dipolo elétrico permanente na fase ferroelétrica [7]. Esse dipolo interage com os dipolos das celas vizinhas, provocando o aparecimento dos chamados domínios ferroelétricos [7].

A aplicação de um campo elétrico externo força a maioria dos domínios a se alinharem paralelamente à direção do campo, polarizando o material como um todo até um valor máximo da polarização (polarização de saturação). Após a retirada do campo elétrico muitos domínios permanecem orientados na direção do campo aplicado, produzindo um efeito de memória (polarização remanescente) [3]. Para exemplificar considere a cela unitária de um dos materiais ferroelétricos mais comuns, o  $\text{BaTiO}_3$ , à 390 K (Figura 02):



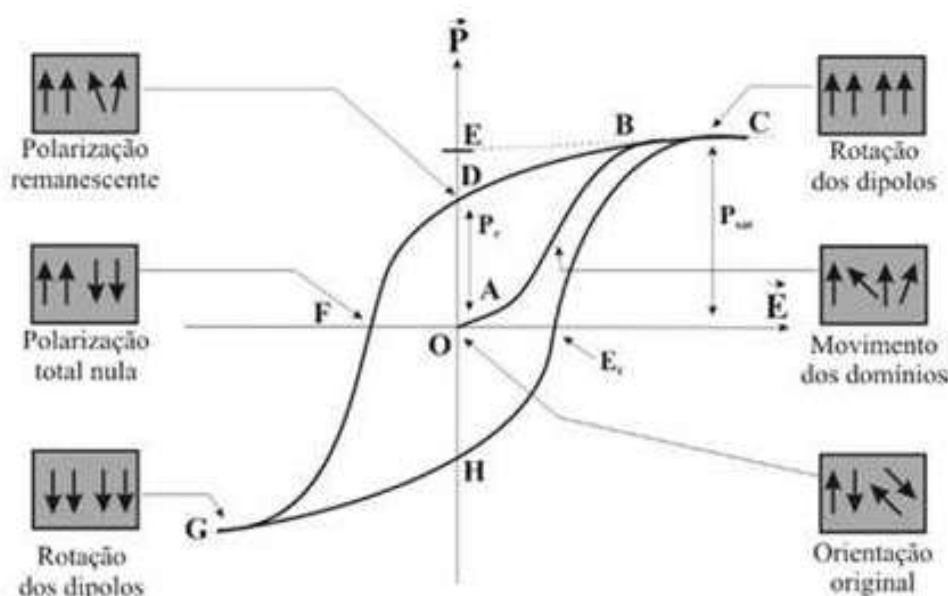
**Figura 2.2:** (esquerda) Cella unitária de Titanato de Bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) em uma projeção isométrica e (direita) vista lateral de uma das faces, a qual ilustra o deslocamento do átomo do centro da cela unitária [3].



Na Figura 2.2, observa-se que os íons  $\text{Ba}^{2+}$  estão localizados nos vértices da cela unitária, que possui simetria tetragonal. O momento de dipolo resulta dos deslocamentos relativos dos íons  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  das suas posições simétricas, como ilustrado na vista lateral da cela unitária. Os íons  $\text{O}^{2-}$  estão localizados próximos, porém, ligeiramente abaixo dos centros de cada uma das seis faces, enquanto o íon  $\text{Ti}^{4+}$  está localizado logo acima do centro da cela unitária. Dessa forma, um momento de dipolo permanente é formado em cada cela unitária. Contudo, acima de 390 K, a cela unitária se torna cúbica, e os íons assumem posições simétricas fazendo com que o comportamento ferroelétrico deixe de existir [3,9].

### 2.3.2 Histerese Ferroelétrica

Os materiais ferroelétricos não apresentam uma relação linear dos domínios, frente a um campo elétrico externo aplicado. Esse comportamento é conhecido como histerese ferroelétrica. O comportamento pode ser observado em um certo intervalo de temperaturas, limitado por um ponto de transição de fase ferroelétrica para elétrica, denominado de temperatura de Curie,  $T_c$  [3]. Na Figura 2.3 é apresentada uma representação esquemática entre a polarização e o campo elétrico externo aplicado.



**Figura 2.3:** Ciclo de histerese ferroelétrica e orientação dos domínios ferroelétricos para um cristal ferroelétrico ideal [12].



O ponto (O) ilustra a configuração original dos domínios ferroelétricos desorientados no material. Se inicialmente for aplicado um campo elétrico pequeno, existe apenas uma relação linear (segmento OA) entre a polarização e o campo elétrico, porque os domínios permanecem em sua configuração inicial [13]. Aumentando o campo elétrico, os domínios se orientam na direção do campo, representado pelo segmento AB, gerando uma polarização total não nula que aumenta rapidamente e tende a uma saturação em C (polarização de saturação,  $P_{sat}$ ) [3].

Os pontos (D) e (H) são as configurações estáveis que ocorrem após a remoção do campo elétrico, visto que a polarização adquirida não é eliminada completamente, de modo que uma polarização remanescente ( $P_r$ ) representada pelo segmento OD é retida no cristal. O valor do campo elétrico externo, com polaridade oposta, necessário para que a polarização resultante seja reduzida a zero no ponto em (F) chama-se campo coercitivo ( $E_c$ ). Se o campo elétrico aumentar na direção negativa, até (G), uma nova rotação dos dipolos (ou domínios) ocorrerá. De modo geral, o ciclo de histerese caracteriza-se pela reversibilidade da polarização na presença de um campo elétrico externo e por uma polarização espontânea na ausência desse campo [3].

## 2.4 Propriedades Mecânicas

Quando os materiais ferroelétricos são estudados, normalmente caracterizam-se as propriedades elétricas (dielétrica, ferroelétrica, resistividade, entre outras) e as propriedades mecânicas usualmente não são caracterizadas. Uma exceção ocorre quando as propriedades piezelétricas são estudadas. Assim como as propriedades elétricas, as propriedades mecânicas são de suma importância para as condições ideais de trabalho do material, já que normalmente os materiais ferroelétricos trabalham em condições de “stress” mecânico (vibrando).

O conhecimento das propriedades mecânicas dos materiais é fundamental para o projeto de estruturas e componentes de materiais utilizados como corpo de prova, a fim de que não ocorram níveis inaceitáveis de deformação ou falhas. O



comportamento mecânico de um material reflete a relação entre sua resposta ou deformação a uma carga ou força que esteja sendo aplicada ao mesmo. Algumas propriedades mecânicas importantes são a resistência mecânica, a elasticidade, a plasticidade, a dureza, a ductibilidade e a rigidez a deformação [4].

As propriedades mecânicas dos materiais são verificadas pela execução de experimentos de laboratório cuidadosamente programados, que reproduzem o mais fielmente possível as condições de aplicação. Dentre os fatores a serem considerados incluem-se a natureza da carga aplicada e a duração da sua aplicação, bem como as condições ambientais. Como todos os materiais ou estruturas estão sujeitas a algum tipo de esforço, a carga aplicada sobre os materiais pode ser de tração, compressão, ou de cisalhamento [4].

Para o estudo dos ensaios mecânicos são necessários inicialmente o entendimento e o conhecimento de alguns conceitos importantes. Todo material sólido quando submetido a esforços externos, tem a capacidade de deformar-se. Portanto, existe a necessidade do conhecimento das propriedades mecânicas de um material, e a seleção correta dos mesmos para os fins científicos e industriais aos quais se destinam [4].

### *2.4.1 Descrição de propriedades mecânicas*

Algumas propriedades mecânicas relevantes para esse trabalho que podemos citar são: elasticidade, plasticidade, dureza, resiliência, ductibilidade e tenacidade.

A *Resistência mecânica* é a propriedade que indica o quanto um dado material pode resistir à ação de determinados tipos de esforços, como a tração e a compressão (resistência à tração e resistência à compressão), por exemplo. A resistência mecânica relaciona-se às forças internas de atração existentes entre as partículas que compõem o material. Quando as ligações covalentes unem um grande número de átomos, como no caso do carbono, a dureza do material é grande [4].

A *elasticidade* é a capacidade que um material tem de deformar-se quando submetido a um esforço, e de voltar à forma original quando o esforço cessa.



Quando se fala em elasticidade o primeiro material a ser lembrado é a borracha, embora alguns tipos de polímeros também tenham essa propriedade. Ainda é preciso lembrar que alguns outros materiais como os metais e os cerâmicos, podem ser fabricados com essa propriedade. É o caso do aço para a fabricação das molas e de cerâmicas piezelétricas [4].

A *plasticidade* é a capacidade que o material tem de deformar-se quando submetido a um esforço, e de manter esse estado quando o esforço cessa. Essa propriedade é importante para os processos de fabricação que exigem conformação mecânica como, por exemplo, na prensagem para a fabricação de partes da carroceria de veículos, na laminação para a fabricação de chapas, e na extrusão para a fabricação de tubos [4].

A *ductibilidade* é capacidade que um material tem de deformar-se plasticamente até a sua ruptura. Um material que se rompe sem sofrer uma quantidade significativa de carga no regime plástico é denominado de frágil [4].

A *dureza* é a resistência do material à penetração, à deformação plástica permanente e ao desgaste. Em geral os materiais duros são também frágeis [4].

A *fragilidade* é também uma propriedade mecânica, na qual o material apresenta baixa resistência a choques. O vidro, por exemplo, é duro e bastante frágil [4].

A *resiliência* é a capacidade de um material de absorver energia quando ele é deformado elasticamente e, depois, com a remoção da carga, permitir a recuperação dessa energia [4].

#### *2.4.2 Classificação das propriedades mecânicas*

Os ensaios mecânicos aos quais os materiais podem ser classificados quanto à integridade geométrica e dimensional da peça ou quanto à velocidade de aplicação da carga. Quanto à integridade geométrica e dimensional da peça ou componente, os ensaios podem ser de dois tipos, os Destrutivos e os Não-Destrutivos:

Ensaio Mecânico *Destrutivo*: São ensaios mecânicos que necessitam de procedimentos que provocam inutilidade nos materiais ou nos corpos de



prova, mesmo que o dano seja pequeno. O conhecimento das propriedades dos materiais, muitas vezes, só é possível pela aplicação de ensaios que levam à destruição dos materiais. Nesses casos, na maioria das vezes, são usados corpos de prova do mesmo material das peças construídos segundo normas próprias [14]. Nesses ensaios a amostra testada (corpo de prova) é deformada permanentemente até sua ruptura, ou seja, esses ensaios deixam algum sinal no corpo de prova, mesmo que não fique inutilizado. Os ensaios destrutivos são os mais utilizados para determinar ou verificar as propriedades mecânicas de materiais. Eles são também adequados para medir a capacidade suportar esforço de uma peça.

Alguns ensaios mecânicos destrutivos estão listados a baixo:

- Tração
- Compressão
- Fluência
- Dobramento
- Fratura (choque)
- Flexão
- Torção
- Fadiga

Ensaio Mecânicos *Não Destrutivos*: são ensaios que não provocam nenhum tipo de alteração nas propriedades do corpo de prova. Esses ensaios são utilizados para detectar e avaliar falhas nos materiais. Geralmente, são caracterizadas por trincas, inclusões de materiais no cordão de solda ou ainda variações nas propriedades estruturais, que podem levar à perda da resistência e posteriormente à falha do material. Os ensaios não destrutivos são usados para inspeção e também para o monitoramento das condições de operação das máquinas. A grande vantagem é o não descarte do material ou estrutura sob teste. Entre os ensaios não destrutivos temos: ensaio por inspeção visual, por líquidos penetrantes, por partículas magnéticas, por ultrassom, por radiografia, por emissão acústica e por determinação de correntes parasitas [14].



Quanto à velocidade de aplicação da carga, os ensaios podem ser, estáticos, dinâmicos ou de carga constante.

- *Estáticos*: quando a carga é aplicada de maneira suficientemente lenta, induzindo a uma sucessão de estados de equilíbrio, caracterizando um processo quase-estático. Nessa categoria têm-se os ensaios tração, compressão, flexão, torção e dureza [14]
- *Dinâmicos*: quando a carga é aplicada rapidamente ou ciclicamente. Nesse têm-se os ensaios de fadiga e de impacto [14].
- *Carga constante*: quando a carga é aplicada durante um longo período, como é o caso do ensaio de fluência [14]

Os ensaios anteriormente mencionados objetivam verificar a conduta dos componentes ou materiais sujeitos a esforços específicos e os limites físicos desses tipos de esforços nas estruturas e na estabilidade, além de determinar as características mecânicas inerentes a tais componentes ou ao material envolvido [4].

No caso desse trabalho dois tipos de ensaio mecânico foram explorados, o de flexão (ensaio destrutivo) em razão de caracterizar a propriedade de tenacidade à fratura e o ensaio de excitação por impulso (ensaio não-destrutivo) para caracterizar as propriedades elásticas do material, (Módulo de Elasticidade, Módulo de Cisalhamento e razão de Poisson).

### 2.4.3 Deformação elástica

O grau que uma estrutura se deforma depende da magnitude da tensão imposta. Para a maioria dos materiais isotrópicos submetidos a uma tensão de tração em níveis relativamente baixos, a tensão e a deformação são proporcionais entre si segundo a relação

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (2.1)$$

sendo:

$E$  = Módulo de Elasticidade ou módulo de Young dado em (Pa).



$\sigma$  = Tensão aplicada (Pa).

$\varepsilon$  = Deformação elástica do corpo de prova (adimensional).

Essa relação é conhecida como lei de Hooke, e a constante de proporcionalidade  $E$  é o módulo de elasticidade, ou módulo de Young. O processo de deformação em que a tensão e a deformação são proporcionais é chamado de deformação elástica. O módulo de elasticidade pode ser considerado como rigidez, ou uma resistência do material à deformação elástica. Quanto maior o módulo, mais rígido será o material, ou menor será a deformação elástica resultante da aplicação de uma dada tensão mecânica. Dessa forma, podemos dizer que o módulo de Young ( $E$ ) é uma grandeza que é proporcional à rigidez de um material quando submetido a uma tensão mecânica externa de tração ou compressão [4].

A deformação elástica não é permanente, o que significa que quando a carga aplicada é retirada, a peça retorna à sua forma original. Em uma escala atômica, a deformação elástica macroscópica é manifestada como pequenas alterações no espaçamento interatômico e no estiramento das ligações interatômicas. Como consequência, a magnitude do módulo de elasticidade é uma medida da resistência à separação de átomos adjacentes, isto é, das forças de ligação interatômicas. Os valores para os módulos de elasticidade dos materiais cerâmicos são aproximadamente os mesmos dos metais, enquanto que para os polímeros eles são menores. Essas diferenças são uma consequência direta dos diferentes tipos que existem nos três tipos de materiais. O gráfico da Figura 2.4 representa a tensão em função da deformação, a inclinação do segmento linear corresponde ao módulo de elasticidade  $E$  [4].





**Figura 2.4:** Ilustração da reta tensão-deformação mostrando a deformação elástica linear para ciclos de carga e descarga, adaptado de [4].

A aplicação de tensões de compressão, cisalhamento ou torção também induz a uma resposta elástica. As características tensão-deformação sob baixos níveis de tensão são virtualmente as mesmas tanto para situações de tração quanto de compressão, incluindo a magnitude do módulo de elasticidade. A tensão e a deformação cisalhante são proporcionais uma à outra, de acordo com a expressão

$$G = \frac{T}{\gamma} \quad (2.2)$$

$G$  = Módulo de Cisalhamento (Pa)

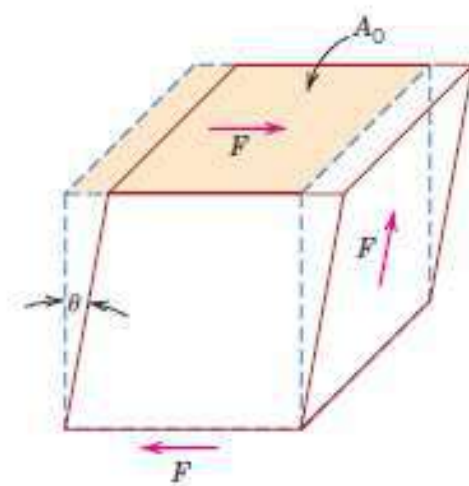
$T$  = Tensão de cisalhamento (Pa)

$\gamma$  = Deformação elástica de cisalhamento do corpo de prova (adimensional)

em que  $G$  é o módulo de cisalhamento, a inclinação da região elástica linear da curva tensão-deformação cisalhante. A tensão de cisalhamento relaciona-se com uma força aplicada paralelamente a uma superfície, com o objetivo de causar o



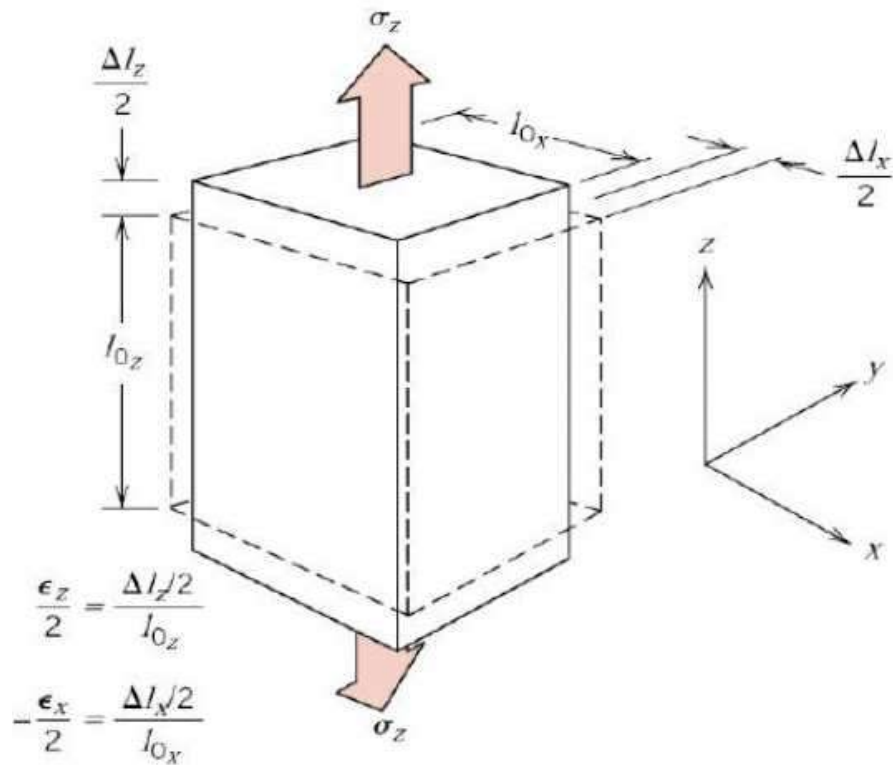
deslizamento de planos paralelos uns em relação aos outros [4], como ilustrado na Figura 2.5:



**Figura 2.5:** Imagem ilustrativa da deformação elástica de cisalhamento  $\gamma$ , em que  $\gamma = \tan \theta$  [4].

Quando uma tensão de tração é imposta sobre uma amostra de metal, um alongamento elástico e sua deformação correspondente  $\epsilon_z$  resultam na direção da tensão aplicada, como ilustrado na Figura 2.6. Como resultado desse alongamento, haverá contrações nas direções laterais (x e y) perpendiculares a tensão aplicada. A partir dessas contrações, as deformações compressivas  $\epsilon_x$  e  $\epsilon_y$  podem ser determinadas. Se a tensão aplicada for uniaxial (apenas na direção z) e o material for isotrópico, então  $\epsilon_x = \epsilon_y$ .





**Figura 2.6:** Ilustração do alongamento axial na direção em  $z$  e contrações laterais na direção  $x$  e  $y$  em resposta à imposição de uma tensão de tração. As linhas contínuas representam as dimensões após a aplicação da tensão: as linhas tracejadas representam as dimensões antes da aplicação da tensão, adaptado de [4].

Um parâmetro denominado coeficiente de Poisson  $\mu$  é definido como a razão entre as deformações lateral e axial:

$$\mu = \frac{-\epsilon_x}{\epsilon_z} = \frac{-\epsilon_y}{\epsilon_z} \quad (2.3)$$

O sinal de negativo foi incluído na expressão anterior para assegurar que o valor de  $\mu$  seja positivo, as deformações transversais  $\epsilon_x$  e  $\epsilon_y$  possuem sinais contrários. Para os materiais isotrópicos, os módulos de cisalhamento e de



elasticidade estão relacionados entre si e com o coeficiente de Poisson de acordo com a expressão

$$E = 2G(1 + \mu) \quad (2.4)$$

#### 2.4.4 Tenacidade à Fratura

A tenacidade é um termo mecânico que pode ser usado sob vários contextos. Em um deles, a tenacidade ou tenacidade à fratura ( $K_{ic}$ ) é uma propriedade indicativa da resistência de um material à fratura quando uma trinca ou outro defeito concentrador de tensões está presente. A tenacidade à fratura é uma das principais considerações na fabricação de materiais estruturais sem defeito ou na prevenção de danos durante a aplicação [4].

A tenacidade à fratura é definida como sendo uma habilidade de um material absorver energia e se deformar plasticamente antes de fraturar. Em carregamentos dinâmicos, e quando um entalhe ou outro ponto de concentração de tensão estiver presente, a tenacidade é analisada por meio de vários ensaios mecânicos. Valores baixos de tenacidade à fratura costumam ocorrer em materiais frágeis, enquanto que valores altos de tenacidade à fratura ocorrem em materiais dúcteis [4]

O valor de  $K_{ic}$  pode ser obtido testando corpos de prova de um mesmo material, porém, com diferentes geometrias e sob combinação crítica de tamanhos e formas de trinca ou entalhe. A tenacidade a fratura é uma propriedade do material que pode ser denotada na forma:

$$K_{ic} = Y.\sigma.(\pi.a)^{1/2} \quad (2.5)$$

sendo:

$K_{ic}$  = Tenacidade a Fratura

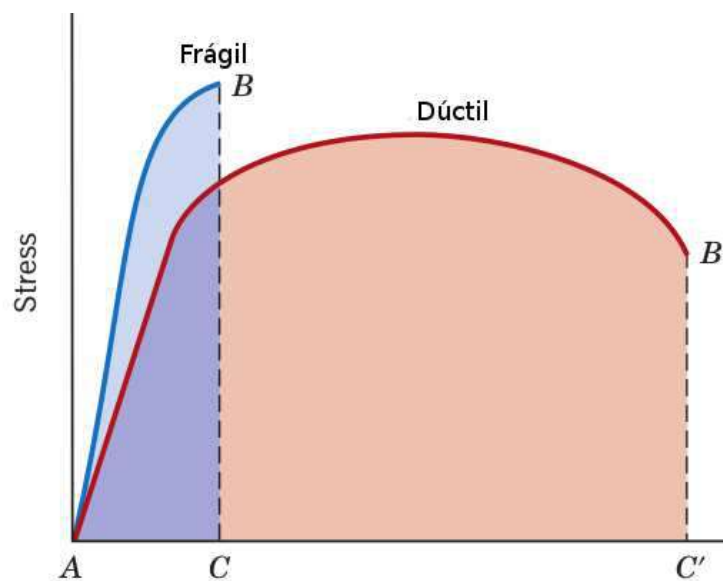


$Y$  = Parâmetro ou função adimensional que depende tanto da geometria da amostra quanto da geometria do entalhe ou trinca.

$\sigma$  = Tensão Aplicada

$a$  = Profundidade de um entalhe ou metade do comprimento de uma trinca interna.

Como a tenacidade é a capacidade que o material possui de absorver energia mecânica até a fratura, na Figura 2.7 estão ilustrados gráficos de tensão-deformação em ensaio de tração de materiais frágeis e dúcteis que têm maior tensão de escoamento ou maior tensão de resistência. Apesar disso o material frágil tem menor tenacidade a fratura porque sua capacidade de absorver energia durante o ensaio é baixa, e o material dúctil tem uma maior tenacidade a fratura devido sua capacidade em deformar-se plasticamente até sua ruptura [4].



**Figura 2.7:** Ilustração do comportamento tensão-deformação em tração para materiais frágeis (área na cor azul) e dúcteis (área abaixo da curva na cor vermelha) carregados até a fratura [4].



## **2.5 Revisão Bibliográfica**

### **2.5.1 Propriedades Mecânicas de Cerâmicas Ferroelétricas**

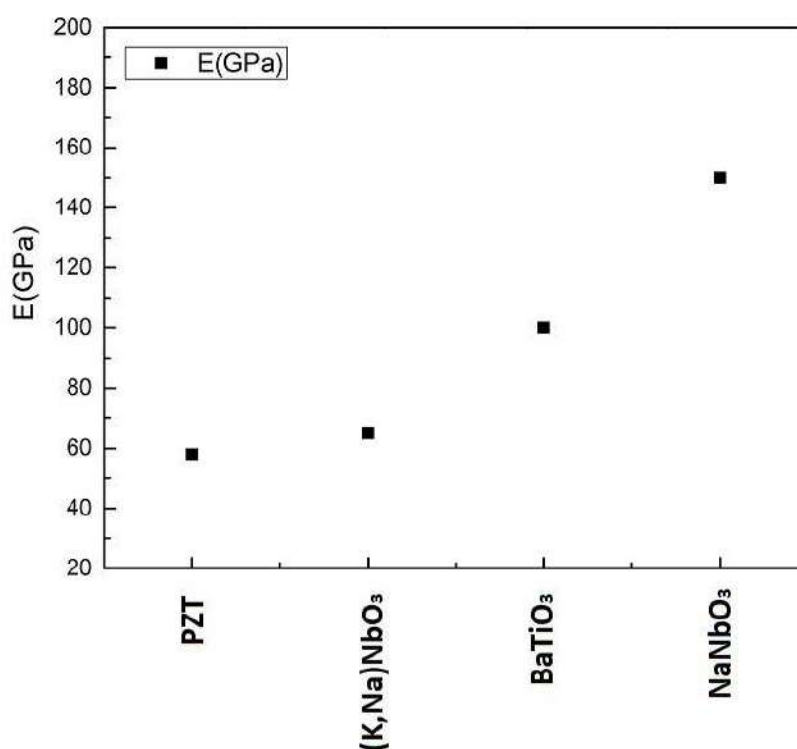
Materiais ferroelétricos são amplamente utilizados como atuadores e sensores em aplicações de estrutura inteligente devido às suas características proeminentes de acoplamento eletromecânico. No entanto, a principal desvantagem é a sua fragilidade. Elas tendem a apresentar um crítico crescimento de trincas quando submetidas à aplicação de cargas mecânicas e/ou elétricas e, portanto, são suscetíveis à fratura. Os problemas mecanicamente relacionados mais comuns em cerâmicas ferroelétricas surgem de tensões internas geradas por transições de fase e reorientação dos domínios ferroelétricos quando estão sujeitas às cargas externas mencionadas acima. Assim, é de fundamental importância o conhecimento do comportamento da fratura em cerâmicas ferroelétricas, o que envolve a determinação de propriedades mecânicas, tais como o Módulo de Elasticidade e a Tenacidade à Fratura, para que não ocorram níveis inaceitáveis de deformação ou falhas. Portanto, nesta revisão será apresentado uma análise mais detalhada dessas duas propriedades mecânicas.

A elasticidade é um parâmetro muito importante no estudo de cerâmicas ferroelétricas e piezelétricas, pois caracteriza o quanto o material é deformado quando submetido a um esforço, parâmetro que é necessário para a aplicação dessas cerâmicas em dispositivos eletrônicos que trabalham dentro do regime elástico. Por outro lado, a determinação da Tenacidade à Fratura de um material cerâmico nos possibilita determinar sua resistência à propagação de uma trinca, informando a quantidade de energia que o material pode absorver até o momento da ruptura. Essa informação é muito importante no que se refere à análise de materiais biocerâmicos, que são materiais sujeitos às tensões que podem exceder o regime elástico e que são usualmente utilizados em implantes.

Na Figura 2.8 estão ilustrados os valores reportados na literatura para o Módulo de Young (Módulo de Elasticidade para os ferroelétricos com propriedades



piezelétricas (tais como  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (PZT),  $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$  (KNN),  $\text{NaNbO}_3$  (NN),  $\text{BaTiO}_3$  (BT) etc.) [15,16,17,18,19]. Por definição, o efeito piezelétrico direto é a resposta elétrica ao estímulo mecânico e o efeito inverso é a deformação causada pela aplicação de tensões elétricas. Essas cerâmicas com propriedade piezelétricas são utilizadas em dispositivos eletrônicos e trabalham dentro do regime elástico, para os principais materiais piezelétricos.



**Figura 2.8:** Módulo de Elasticidade para diferentes cerâmicas piezelétricas [15,16,18,19].

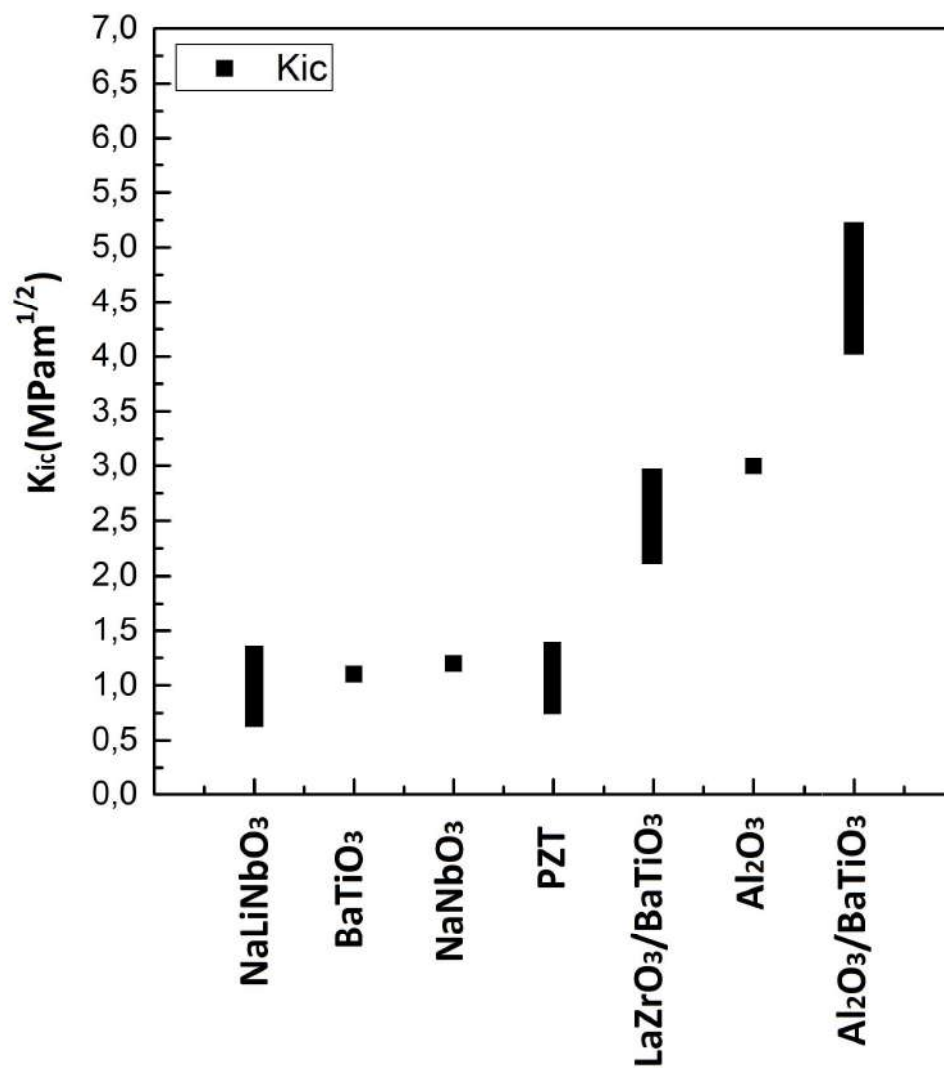
Os materiais ferroelétricos são aplicados em vários segmentos da engenharia. Dessa forma, a Figura 2.9 ilustra valores de tenacidade à fratura de alguns materiais ferroelétricos e compósitos. As cerâmicas de Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) isotrópicas, apresentam o valor de 1,09 ( $\text{MPam}^{1/2}$ ) para a Tenacidade à Fratura. Esses valores de tenacidade à fratura, por sua vez dependem da direção de propagação da trinca e da direção da polarização do



material, pois quando um campo elétrico é aplicado as tensões induzidas podem aumentar ou diminuir a Tenacidade à Fratura. Uma variação de  $0,62 < K_{Ic} < 2,3$  (MPam<sup>1/2</sup>) é observada na Figura 2.9. Para a polarização paralela à trinca, o valor do  $K_{Ic}$  é de 1,51 (MPam<sup>1/2</sup>), enquanto para uma polarização perpendicular temos o valor de  $K_{Ic}$  de 0,62 (MPam<sup>1/2</sup>) [15,18,20].

A cerâmica de Zirconato de Lantânio (LaZrO<sub>3</sub>), por exemplo, é aplicada em componentes metálicos de alta temperatura, graças às suas propriedades de como alto ponto de fusão, estabilidade estrutural e baixa condutividade térmica. Suas aplicações práticas, no entanto, são limitadas por sua baixa Tenacidade à Fratura, que pode ser melhorada com a adição de BaTiO<sub>3</sub> [21]. Segundo Rattanachan et al. [22], essa melhora está relacionada a densidade do compósito, pois quando a quantidade de BaTiO<sub>3</sub> é aumentada a densidade relativa diminui e o valor da Tenacidade à Fratura aumenta [23,24]. Recentemente, valores altos para a Tenacidade à Fratura foram obtidos para o compósito de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com BaTiO<sub>3</sub> que alcançou o valor de 5,1 MPam<sup>1/2</sup> para uma composição de 5 mol% de BaTiO<sub>3</sub>, enquanto para o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro  $K_{Ic}$  é em torno de 4 MPam<sup>1/2</sup>. Ou seja, o valor da Tenacidade à Fratura do compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> melhorou em comparação a alumina monolítica [22, 23].





**Figura 2.9:** Valores de Tenacidade à Fratura para diferentes materiais ferroelétricos e compósitos [16,15,188,21,23, 24,26].



### 2.5.2 Propriedades Mecânicas de Biocerâmicas

Biomateriais são materiais de origem biológica ou sintética utilizados para a confecção de implantes, aparelhos ou sistemas que estarão em contato com sistemas biológicos e tecidos vivos. Esses materiais, por sua vez, têm a capacidade de reparar perdas teciduais e restaurar funções comprometidas por processos degenerativos ou traumatismos [24].

No entanto, o primeiro passo necessário para lidarmos com implantes de diversos biomateriais, na prática clínica, é o conhecimento de como eles se comportam quando submetido a uma força aplicada, determinando a sua resistência, que pode ser mensurada pelas seguintes propriedades mecânicas: módulo de elasticidade, tenacidade à fratura, dureza e capacidade de deformação (ductibilidade) [25,28]. Portanto, a indicação de biomateriais para o uso em implantes e o êxito do procedimento dependem do conhecimento dessas propriedades [25,28].

As biocerâmicas, os vidros e vitrocerâmicas, englobam uma gama enorme de composições não-metálicas inorgânicas, com aplicações em áreas da medicina e odontologia [26,28]. Esse grupo de materiais apresenta algumas características peculiares relacionadas à sua estrutura e propriedades, que permitem sua utilização para substituição de tecidos mais rígidos, como osso e conjuntivo fibroso [28,30]. As cerâmicas de biovidros quando em contato com sistemas vivos promovem reação na superfície do implante, o que produz uma camada de hidroxiapatita (HA), formada por cristais de cálcio e fósforo, que também estão presentes na fase mineral do tecido ósseo. Essa capacidade se apresenta como grande vantagem nas possibilidades de êxito na utilização de implantes confeccionados a partir desses materiais pela união das duas superfícies, promovendo maior adesão [28,30].

Os tipos de adesão entre tecido e implante de biocerâmicas são [27]:

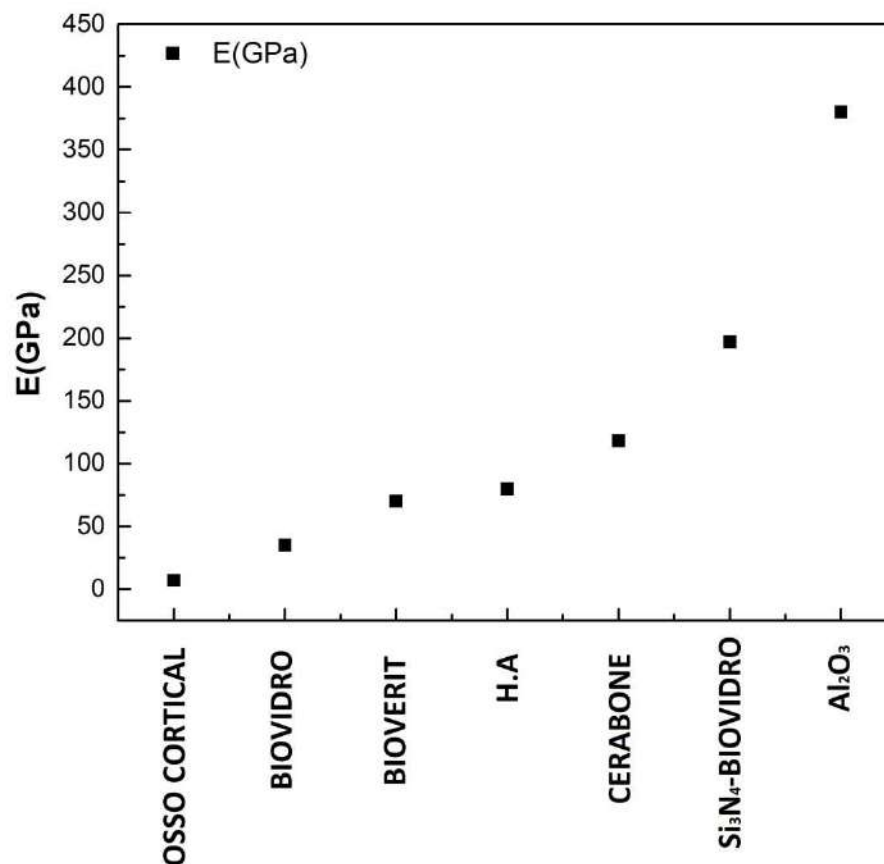
- fixação morfológica: ocorre crescimento de tecido nas irregularidades da superfície (cerâmicas não-porosas);



- fixação biológica: ocorre crescimento e invasão celular pelos poros do implante, promovendo uma adesão mecânica (recobrimentos cerâmicos, aluminas);
- fixação bioativa: ocorre adesão química específica promovida pelo material implantado (vidros, vitrocerâmicas bioativas e hidroxiapatita). Esta adesão química ocorre devido à deposição de camadas de hidroxiapatita carbonatada na superfície do implante, criando uma interface contínua que pode ser vista como uma "cola biológica".

As biocerâmicas utilizadas em implantes que tenham boa adesão com o tecido ósseo, não têm boa capacidade de se deformar sob ação de uma tensão mecânica. Essa característica é considerada fator limitante para o uso de implantes cerâmicos quando o objetivo é restauração do tecido, e restauração da forma e contorno do tecido danificado. Essa baixa capacidade de deformação das biocerâmicas é caracterizada pela propriedade mecânica do Módulo de Elasticidade, e os seus valores são altos (30-250 GPa) comparados com o tecido ósseo humano (7-30 GPa), o que comprometem o uso dessas biocerâmicas para aplicações biomédicas. Como solução para a necessidade de produção de materiais bioativos com propriedades mecânicas mais próximas de tecidos ósseo, como as do osso cortical, por exemplo, pode ser citada a produção de compósitos [32]. Na Figura 2.10 estão ilustrados os valores do Módulo de Elasticidade para algumas biocerâmicas, vidros e vitrocerâmicas reportados da literatura [30,32-34].



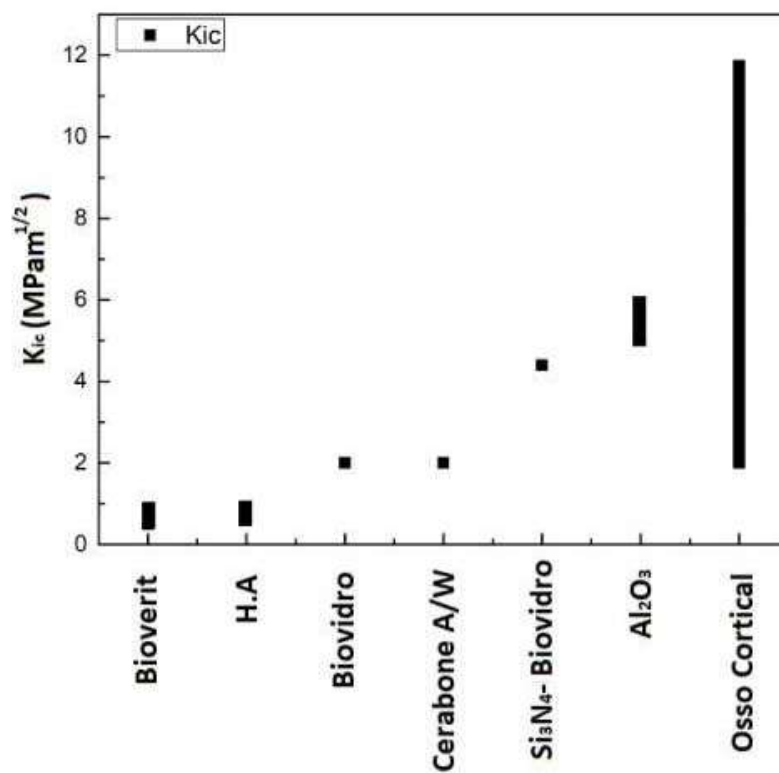


**Figura 2.10:** Módulo de Elasticidade de materiais Bioativos [30,32-34].

Os materiais biocerâmicos assim como os cerâmicos em geral, não possuem propriedade de deformação plástica presente nos metais, capacidade que o metal tem de deformar-se quando submetido a um esforço, e de manter esse estado quando o esforço cessa, por isto possuem baixa Tenacidade à Fratura, o que os torna frágeis e pouco indicados para o uso em regiões submetidas a tensões mecânicas elevadas. No processamento desses materiais podem ocorrer pontos de concentração de tensões, que podem ser a causa de microtrincas que, ao submetermos o corpo cerâmico à tração, por exemplo, podem se propagar devido à baixa tenacidade [28]. Os materiais biocerâmicos são frágeis e a fratura é o mecanismo mais comum de falha mecânica. Pesquisas com materiais cerâmicos vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de solucionar esses problemas e buscar materiais mais resistentes e com maior Tenacidade à



Fratura [28,35]. Na Figura 2.11 estão ilustrados os valores da Tenacidade à Fratura para materiais biocompatíveis reportados da literatura [30,32-34].



**Figura 2.11:** Tenacidade à Fratura de materiais Biocompatíveis [30,32-34].

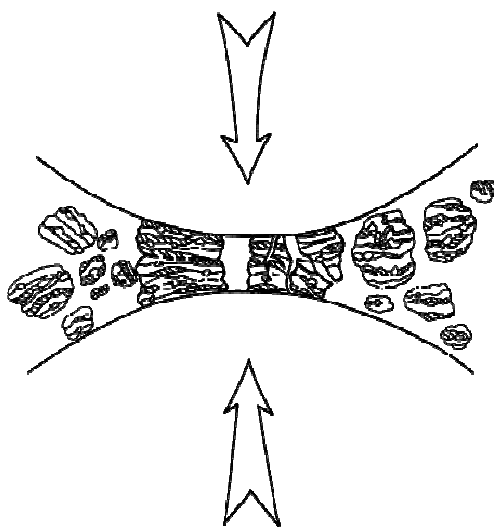


# CAPÍTULO 3

## 3. Preparação e Caracterização

### 3.1 Moagem em Altas Energias

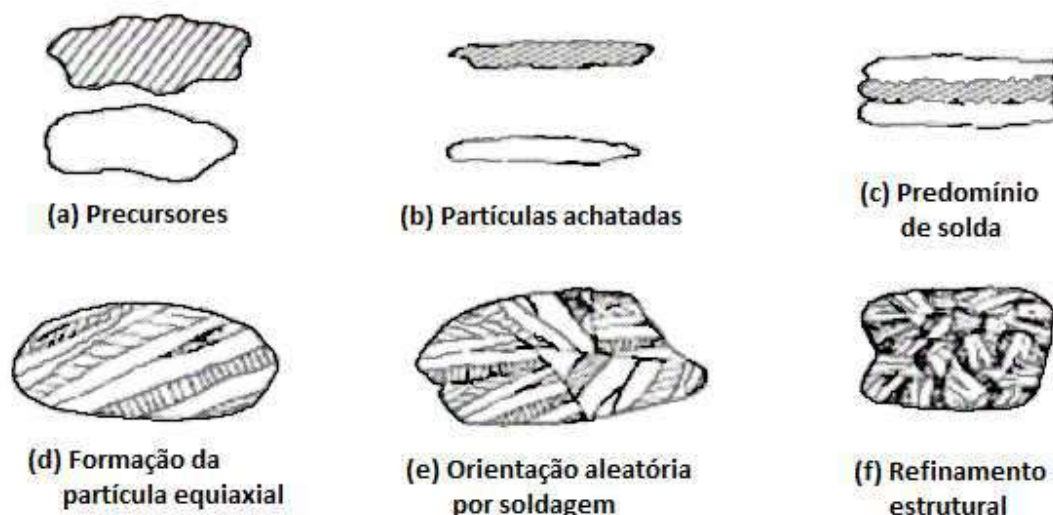
A moagem em altas energias foi desenvolvida para a produção de materiais homogêneos a partir da mistura de materiais no estado sólido em forma de pós (precursores). Esses precursores são colocados em um vaso de moagem com esferas, ambos de alta dureza, e geralmente do mesmo material do vaso. O vaso de moagem é colocado em movimento energético, rotação ou vibração, fazendo com que as esferas se choquem umas contra as outras e com as paredes do vaso de moagem, resultando em uma prensagem do pó a cada impacto. Surge, então, um processo cíclico no qual o pó é soldado, fraturado e depois ressoldado. Esse processo de transferência de energia possibilita a nanoestruturação dos materiais moídos [29,30,31]. Os processos de fratura, solda e ressolda estão ilustrados na Figura 3.1.



**Figura 3.1:** Processo cíclico no qual o pó é soldado, fraturado e depois ressoldado.



Nesse processo os impactos geram deformações plásticas e trituração. Assim, duas ou mais partículas são deformadas e sobrepostas, juntando-se por um mecanismo de solda à frio. A Figura 2.2 ilustra várias etapas do processo de moagem em altas energias [29].



**Figura 3.2:** Deformações geradas durante o processo de moagem em altas energias: a) Partículas maiores dos precursores. b) Partículas achatadas. c) e d) união dos precursores, não havendo a quebra. e) Quebra das partículas e soldagem. f) Formação de uma estrutura de partículas aleatórias [29].

Na primeira etapa da moagem a partícula resultante será maior do que as duas iniciais, se não houver a quebra (Figuras 3.2 (c) e (d)). Ocorrendo a quebra, (Figura 3.2 (e), em (f)), um conjunto de partículas de diversos tamanhos e estruturas é formado da combinação dos precursores iniciais [29].

Logo após essa etapa do processo cíclico de fratura-solda-fratura, as partículas são levadas à quebra por fadiga do material. Os fragmentos gerados por esse processo podem continuar a reduzir-se até uma saturação em relação ao seu tamanho [29,31].

Outras variáveis no processo de moagem em altas energias, que influenciam nas propriedades do produto final, são descritas a seguir:



### *3.1.1 Razão massa de esferas: massa da amostra*

A razão entre a massa dos precursores e a massa das esferas está diretamente relacionada com a energia transferida. Se a razão entre as massas for muito baixa, as colisões no interior do vaso de moagem ocorrerão com menor frequência, ocasionando uma menor quantidade de energia transferida para a amostra. Contudo, se a razão for muito alta, uma quantidade muito alta de energia será transferida para a amostra, o que pode levar a uma elevação da temperatura do sistema e uma alteração de fases, por exemplo, em razão dessas altas temperaturas. Outro fator importante é que se a massa das esferas mais o pó ocupar um volume muito grande no vaso de moagem as esferas não poderão se movimentar adequadamente, o que diminui a probabilidade de impactos, fazendo com que o processo não ocorra [30].

### *3.1.2 Velocidade de Moagem*

A velocidade de rotação determina a velocidade das esferas no interior do vaso de moagem e conseqüentemente, a intensidade dos impactos, ou seja, a energia transferida [29]. No entanto, existe uma velocidade máxima utilizada na moagem. Essa limitação é necessária porque se aumentarmos a velocidade de moagem poderá haver um aumento na temperatura do sistema, que em alguns casos pode ser desvantajoso. De fato, o aumento da temperatura acelera os processos de transformação que podem resultar na formação de outras fases meta-estáveis [30].

### *3.1.3 Tempo da Moagem*

O tempo da moagem é um parâmetro muito importante no processo de moagem. Ele irá definir em que estágio do processo de fratura e soldagem a frio dos precursores o processo cessará. O tempo ideal de moagem está diretamente relacionado aos pós envolvidos, assim como a velocidade, razão entre massa do pó e massa de esferas, e temperatura do sistema. Conseqüentemente, a



otimização do tempo e demais parâmetros de moagem utilizados para cada sistema se faz necessária para que o processo de moagem se encerre no momento em que as partículas atingirem seu menor tamanho. Além disso, tempos de moagem muito longos aumentam as chances de contaminação da amostra devido a abrasão do meio de moagem [30].

### *3.2 Processo de Sinterização*

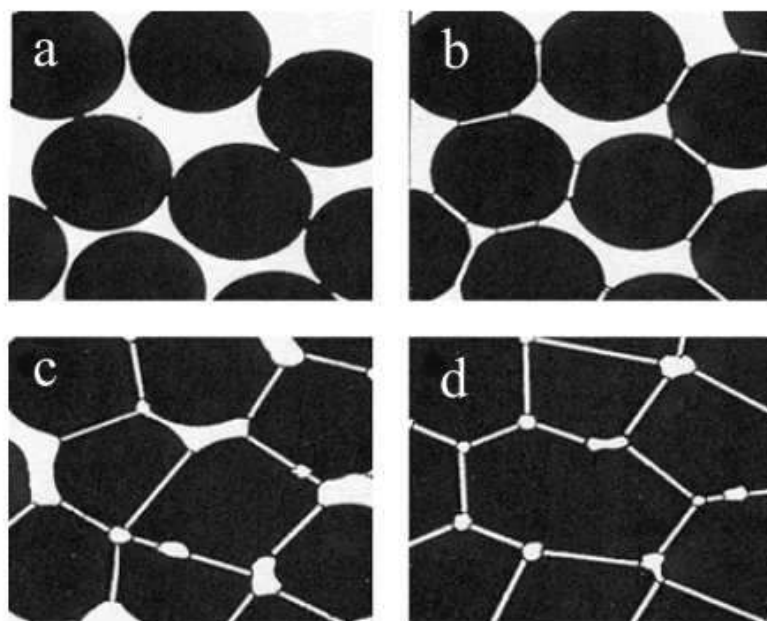
O processo de sinterização é caracterizado pela formação de ligações físico-químicas em um empacotamento de partículas [29]. Esse processo é o método mais antigo para a fabricação de cerâmicas, especialmente de tijolos, telhas, pisos, azulejos e utensílios [29]. A sinterização de pós é também amplamente aplicada na produção de refratários, polímeros, metais e de alguns tipos de materiais compósitos [32]. O processo de sinterização em cerâmicas é geralmente acompanhado por um aumento na resistência mecânica, da densidade e em alguns casos, na produção de peças transparentes ou translúcidas [29,30].

A sinterização é um fenômeno de caráter universal que ocorre quando as partículas encontram-se em estreito contato e a temperatura do ambiente é suficientemente alta para produzir a união de superfícies adjacentes [32]. Em muitos casos as superfícies das partículas em contato podem ser até milimétricas, mas se a temperatura do ambiente ultrapassar o ponto de fusão de algumas partículas, ocorrerá a sinterização pela formação de uma fase líquida. O processo de sinterização é necessário para que o sistema de partículas esteja o mais empacotado possível, e que os vazios existentes entre elas sejam no máximo, micrométricos [32].

A sinterização é dividida em três etapas: inicial, intermediária e final. Na primeira etapa as partículas estão em contato umas com as outras (Figura 3.3 (a)) e com o aumento da temperatura e do tempo de sinterização ocorre uma união pela fusão das superfícies adjacentes (coalescência), e a formação de uma ponte de ligação entre elas (pescoço) (Figura 3.3 (b)). Na etapa intermediária ocorre o crescimento do tamanho dos pescoços e aumento da área de contato entre as



partículas. Nessa etapa os poros começam a ser suavizados (Figura 3.3 (c)) e na etapa final da sinterização, ocorre basicamente o fechamento dos poros (Figura 3.3 d)) [29,30].



**Figura 3.3:** Etapas de sinterização: a) As partículas estão em contato uma com as outras. b) Com o aumento da temperatura e do tempo de sinterização ocorre a formação de uma ligação entre elas (pescoço). c) Etapa intermediária, ocorre o crescimento do tamanho dos pescoços e da área de contato entre as partículas. d) Etapa final da sinterização, ocorre o fechamento dos poros.

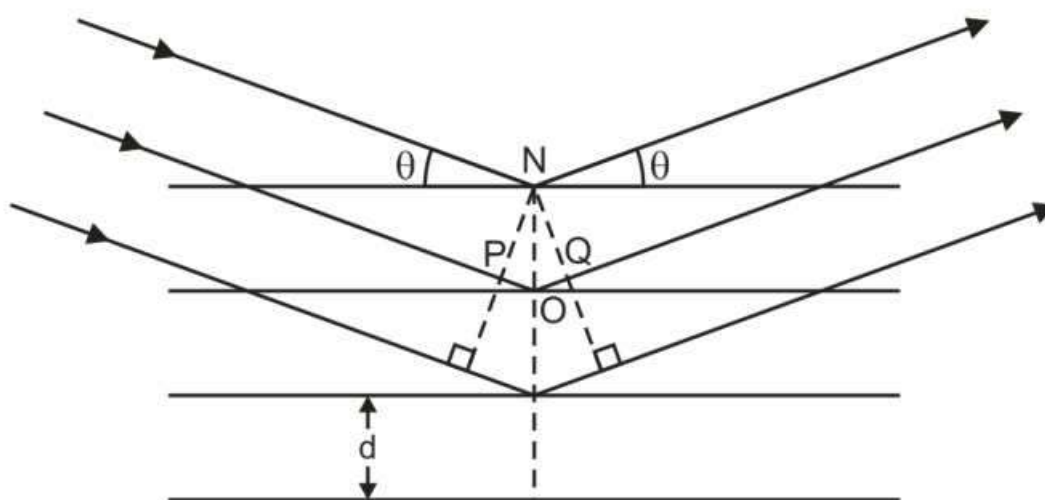
### 3.3 Difractometria de Raios X

A difração de raios X é uma das principais técnicas de caracterização estrutural de materiais cristalinos, pois permite a identificação de fases cristalinas, possibilita a determinação de distâncias interatômicas e ângulos de ligação (parâmetro do reticulado cristalino), assim como a obtenção de detalhes sobre o tamanho e a orientação dos cristais [3, 33].

A Figura 3.4 representa um feixe monocromático de raios X, com comprimento de onda  $\lambda$ , incidindo com um ângulo  $\theta$  em um conjunto de planos cristalinos com espaçamento  $d$ . Se esse mesmo feixe monocromático, com uma



determinada frequência ou comprimento de onda incidir sobre um átomo isolado, os elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a mesma frequência do feixe incidente de raios X em todas as direções. Contudo, quando esses átomos estiverem regularmente espaçados em um retículo cristalino, e a radiação incidente tiver comprimento de onda da mesma ordem desse espaçamento, poderá ocorrer interferência construtiva para alguns valores de  $\theta$  e interferência destrutiva para outros [33].



**Figura 3.4:** Representação da difração de Raios-X em um cristal [33].

Na Figura 3.4 o feixe difratado pelo segundo plano de átomos percorre uma distância ( $PO+OQ$ ) a mais do que o feixe difratado pelo primeiro plano de átomos. A condição para que ocorra a interferência construtiva é que a diferença de caminho ótico percorrido entre os feixes seja um múltiplo inteiro ( $n$ ) do comprimento de onda ( $\lambda$ ) do feixe de raios X incidentes caso contrario, ocorrerá interferência destrutiva. Matematicamente a condição para que ocorra interferência construtiva é:

$$PO + OQ = n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

sendo

$$n=1,2,3,4,\dots$$



$d$  = distância entre os planos

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação X incidente

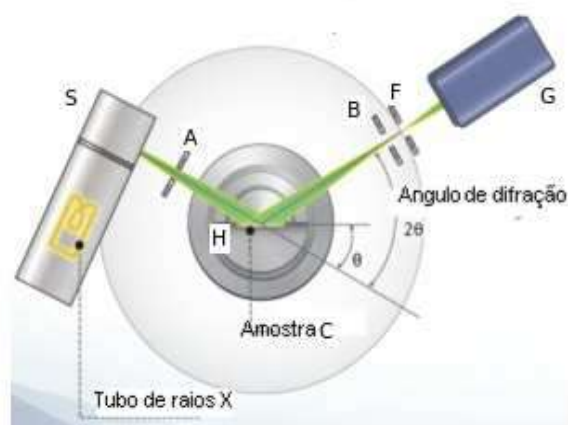
$\theta$  = ângulo de incidência

A equação 3.1 é conhecida como Lei de Bragg, e os ângulos  $\theta$  para os quais a difração ocorre são conhecidos como ângulos de Bragg.

Os estudos de difração de raios X aplicados em monocristais e policristais diferem basicamente quanto a fixação do ângulo de incidência e também da radiação incidente. Para a análise de monocristais (Método Laue), a radiação que incide na amostra é branca, isto é, ela é composta por todos os comprimentos de onda que compõe o espectro eletromagnético na região dos raios X, e o ângulo de incidência é fixo. No entanto, para policristais (método do pó), amplamente utilizado na caracterização de materiais em forma de pó, a radiação incidente é monocromática e o ângulo de incidência varia durante a análise [30,33].

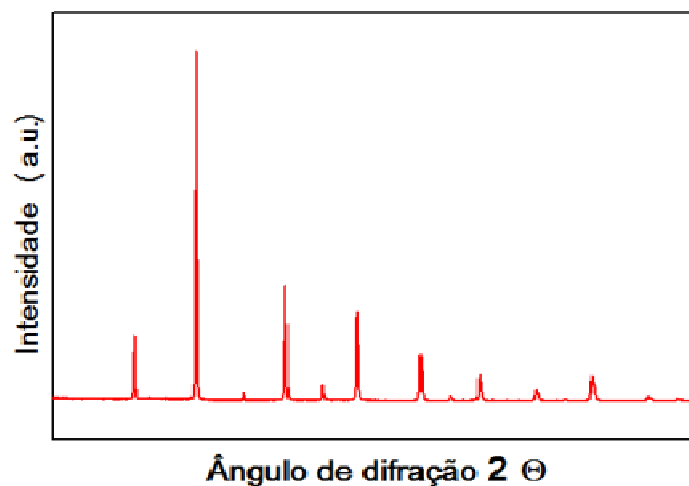
Na Figura 3.5 está ilustrado um esquema de um difratômetro convencional de raios X. O feixe de raios X é gerado pela fonte S, passa pelo colimador A e incide na amostra C, a qual é fixada no suporte H. O feixe difratado passa pelos colimadores B e F, e incide no detector de raios X, G. Esse tubo e o contador estão acoplados de tal forma que quando a rotação do tubo de raios X é  $\theta$  o contador rotaciona de igual forma, mas com um ângulo  $2\theta$  em relação ao suporte H, assegurando assim que os ângulos de incidência e reflexão sejam mantidos iguais entre si. O detector pode varrer toda a faixa de ângulos com velocidade constante, ou ser posicionado em uma posição desejada. A intensidade do feixe difratado é medida pelo detector, o qual pode ser um contador proporcional, Geiger, um detector do tipo cintilação ou um semicondutor [33].





**Figura 3.5:** Esquema de um difratômetro de raios X convencional, adaptado de [34].

Na Figura 3.6 é apresentado um difratograma esquemático típico de materiais policristalinos, (gráfico da intensidade do feixe difratado em função do ângulo de difração). Para identificar os planos cristalinos, ou fases cristalinas, recorre-se a programas computacionais em que o padrão de difração obtido é comparado com padrões catalogados, como os encontrados no banco de dados JCPDS ( Joint Committee on Powder Diffraction S) [33].



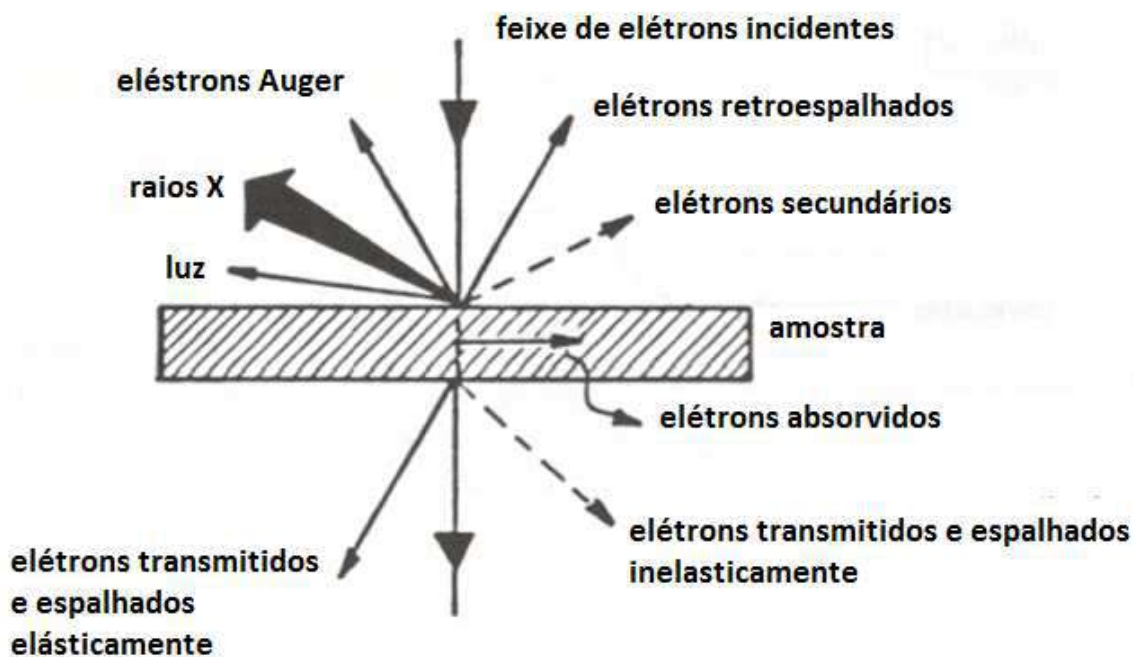
**Figura 3.6:** Modelos do padrão de difração de raios X de um sólido cristalino [3].



### 3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica muito importante na análise da microestrutura de materiais, pois nos permite obter informações sobre a morfologia, distribuição de tamanhos de grão ou partículas, defeitos, porosidade, dentre outras características [3].

O princípio de funcionamento da técnica, MEV baseia-se por um fino feixe de elétrons incidente em uma área. Essa interação do feixe de elétrons com a superfície desejada resulta numa série de radiações emitidas, ilustradas na Figura 3.7, como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons AUGER, fótons, etc.[3].



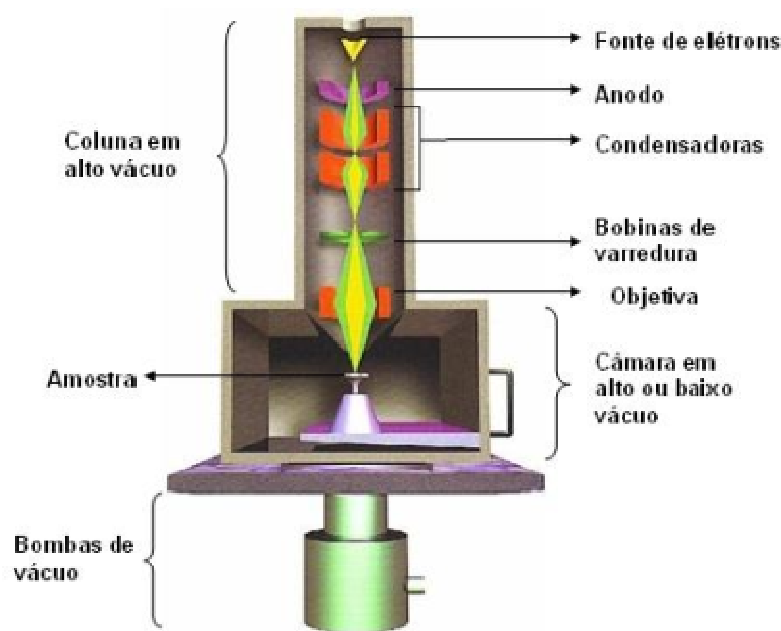
**Figura 3.7:** Processos de possíveis interações durante a incidência de um feixe de elétrons em uma amostra sólida [30].

Essas radiações, quando captadas corretamente, fornecerão informações características sobre a amostra, como topografia da superfície, composição, entre outras [35]. Os sinais de maior interesse para a formação da imagem na microscopia eletrônica são os derivados dos elétrons secundários e



retroespalhados. Os elétrons secundários fornecem a imagem de topografia da superfície da amostra e são responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução. Já os retroespalhados fornecem imagens característica de variação de composição química [35]. A análise composicional da amostra realizada por um detector de energia dispersiva de raios X (EDX) [30].

Os componentes do MEV estão ilustrados na Figura 3.8 e consiste basicamente da coluna ótica-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), da unidade de varredura, da câmara da amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem [35]. O canhão de elétrons é usado para a produção do feixe de elétrons com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. Esse feixe eletrônico é demagnificado por várias lentes eletromagnéticas que tem por finalidade a produção de um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro em uma determinada região da amostra [35].



**Figura 3.8:** a) Desenho esquemático da coluna e dos componentes de um microscópio eletrônico de varredura [36].



### 3.5 Densidade e medidas de densidades

A medida de densidade é usada em conjunto com outras informações para fornecer algumas indicações de possíveis alterações nas características do material estudado. A determinação da densidade está entre os procedimentos mais utilizados em laboratórios. Pois ela pode indicar uma mudança na composição do material, ou um defeito no produto, tal como uma rachadura ou uma bolha em peças fundidas (conhecidas como vazios) [37].

Usualmente três modos de medidas podem ser utilizados para a obtenção da densidade em materiais cerâmicos; a densidade teórica, a densidade aparente total e a densidade relativa. O primeiro modo a ser escrito é a densidade teórica, definida como a densidade da cela unitária do cristal, ou seja, a razão entre a massa dos átomos que a constituem e o seu volume. Uma das formas de se obter a densidade teórica de um material cristalino é por meio da difratometria de raios X, e também com os resultados obtidos por refinamento Rietveld [3].

O segundo modo, a densidade aparente total  $\rho_{AT}$ , é a razão entre toda a massa da amostra pelo volume total da mesma, o que inclui todos os poros e os espaços ocupados por eles. Na prática, a densidade aparente total é determinada usando o método de Arquimedes (empuxo), que consiste em relacionar a massa do material analisado imerso em um líquido de densidade conhecida com a massa desse mesmo material ainda impregnado com o líquido em atmosfera livre. A expressão matemática para  $\rho_{AT}$  é dado na forma 3.2 [30]:

$$\rho_{AT} = \frac{M_{sinterizada}}{M_{Impregnada}} \frac{M_{Empuxo}}{M_{Empuxo}} \rho_{H2O} \quad (3.2)$$

Sendo:

$M_{sinterizada}$  = massa seca da amostra

$M_{Impregnada}$  = massa da amostra impregnada com o líquido de densidade conhecida

$M_{Empuxo}$  = massa da amostra medida submersa no líquido

$\rho_{H2O}$  = densidade do líquido conhecido



A densidade relativa, ( $\rho_R$ ), que nos informa quão próxima da densidade teórica se encontra a amostra analisada, é obtida por meio do cálculo da razão entre a densidade aparente total ( $\rho_{AT}$ ) e a densidade teórica ( $\rho_T$ ), ou seja:

$$\rho_R = \frac{\rho_{AT}}{\rho_T} \quad (3.3)$$

A densidade é uma característica importante nos materiais, a sua determinação permite avaliar a porosidade do material sinterizado, pela comparação entre a densidade teórica ( $\rho_T$ ) e a densidade aparente total ( $\rho_{AT}$ ) do material sinterizado [38,39], a partir da equação 3.4:

$$\gamma(\%) = \left(1 - \frac{\rho_{AT}}{\rho_T}\right).100 \quad (3.4)$$

$\gamma$  (%): porosidade percentual;

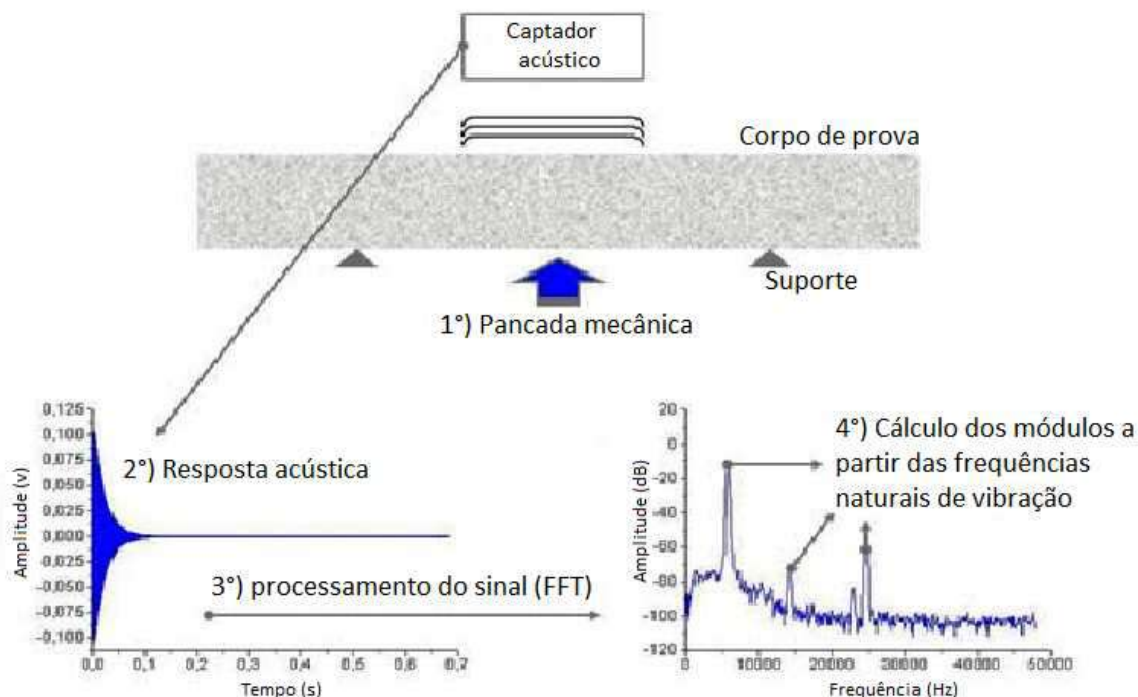
$\rho_{AT}$ : densidade do material sinterizado;

$\rho_T$ : densidade teórica.

### 3.6 Método de Excitação por Impulso

O método de excitação por impulso é uma técnica não destrutiva de caracterização elástica de materiais e consiste em calcular os módulos de elasticidade e o amortecimento acústico, a partir das frequências naturais de vibração e dos parâmetros geométricos de peça analisada. O procedimento de caracterização consiste em excitar o corpo de prova com um leve impulso mecânico (uma pancada ou batida leve), e calcular os módulos de elasticidade e o amortecimento a partir das frequências e da atenuação da resposta acústica [40], como esquematicamente ilustrado na Figura 3.9.





**Figura 3.9:** Princípio de funcionamento da técnica de excitação por impulso [41].

A resposta acústica representa o som emitido pelo corpo de prova e tem origem nas suas frequências naturais de vibração, que são frequências que dependem da massa, dimensões, geometria e dos módulos de elasticidade do material testado [42]. A técnica de excitação por impulso é melhor aplicada para a caracterização de corpos de prova com geometria simétrica, tais como barras quadradas, cilindros, placas, discos e anéis. Basicamente, são três os modos de vibração analisados, longitudinal, flexional e torcional [42]. Os dois primeiros permitem o cálculo do módulo de elasticidade (Modulo Young) e o último possibilita a determinação do Módulo de Cisalhamento e da razão de Poisson [42]. O modo flexional de vibração é o mais complexo dos três modos em consideração, pois a frequência de ressonância é afetada pela razão entre o comprimento e secção transversal. No caso de barras delgadas, é muito mais fácil excitar a vibração flexional do que a longitudinal. Portanto, a vibração flexional é a mais recomendada na determinação do módulo de Young de barras delgadas [40,43].



Existe uma série de nós (pontos de amplitude zero, interferência destrutiva) e anti-nós ou ventres (máximo de amplitude, interferência construtiva) ao longo do comprimento de uma barra apoiada em um suporte que é colocado para vibrar. Na menor frequência de ressonância, ou frequência fundamental (o modo fundamental), os pontos nodais estão localizados a  $0,224L$  ( $L$  é o comprimento da barra) de cada extremidade da barra, com os anti-nós no centro e em cada extremidade [40].

Os modelos matemáticos utilizados neste trabalho seguem a norma ASTM E-1876\_09 para o cálculo do Módulo de Young ( $E$ ) de barra de secção retangular excitada em flexão, ou seja:

$$E = 0,9465 \left( \frac{mf_f^2}{b} \right) \left( \frac{L^3}{t^3} \right) T_1 \quad (3.5)$$

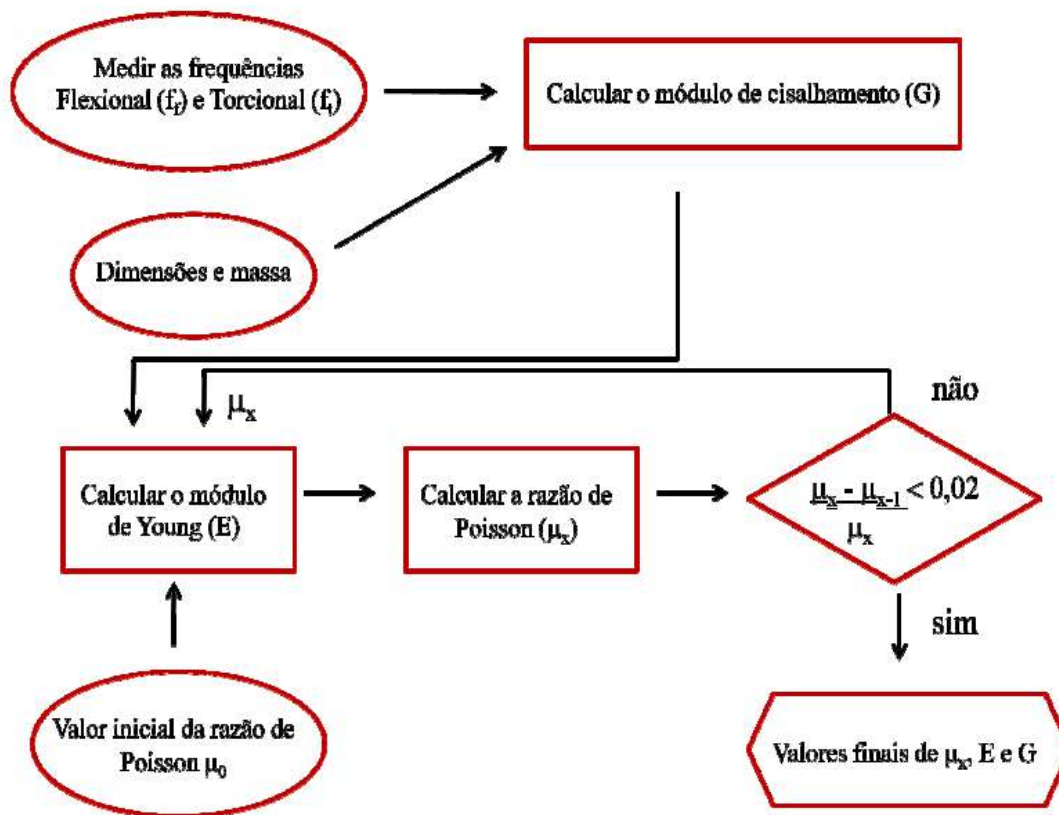
Em que  $m$  é a massa da barra,  $L$  o comprimento,  $b$  a largura e  $t$  a altura da barra,  $f_f$  é a frequência de ressonância fundamental flexional e  $T_1$  é um fator de correção para o modo fundamental flexional, dado por:

$$T_1 = 1 + 6,585(1 + 0,0752\mu + 0,8109\mu^2) \left( \frac{t}{L} \right)^2 \left[ \frac{0,340(1 + 0,2023\mu + 2,173\mu^2) \left( \frac{t}{L} \right)^4}{1,000 + 6,338 \left( 1 + 0,1408\mu + 1,536(\mu)^2 \left( \frac{t}{L} \right)^2 \right)} \right] \quad (3.6)$$

em que  $\mu$  é a razão de Poisson.

Quando a geometria das amostras tem a razão  $L/t < 20$  e a razão de Poisson é desconhecida, será usado um processo iterativo para calcular a razão de Poisson, que está fundamentado em resultados experimentais calculados do Módulo de Young e do Módulo de Cisalhamento [26,29]. Tal procedimento está ilustrado na Figura 3.10.





**Figura 3.10:** Fluxograma ilustra o processo para calcular a razão de Poisson quando a geometria das amostras possuir a razão  $L/t < 20$  [40,43].

Para calcular o módulo de Cisalhamento ( $G$ ) iniciamos com a determinação das frequências de ressonância fundamentais dos modos flexional ( $f_f$ ) e torcional ( $f_t$ ) e das dimensões e massas das amostras, utilizando a equação:

$$G = \frac{4Lmf_f^2}{bt} R \quad (3.7)$$

em que  $G$  é o módulo de cisalhamento,  $f_t$  é a frequência de ressonância fundamental torcional e  $R$  é um fator dependente da relação entre a largura e altura da amostra, dado por:



$$R = \left[ \frac{1 + \left(\frac{b}{t}\right)^2}{4 - 2,521 \frac{t}{b} \left(1 - \frac{1,991}{e^{\pi b / t + 1}}\right)} \right] \left[ 1 + \frac{0,00851 n^2 b^2}{L^2} \right] 0,06 \left(\frac{nb}{L}\right)^{3/2} \left(\frac{b}{t} - 1\right)^2 \quad (3.8)$$

Após a obtenção do Módulo de Cisalhamento ( $G$ ) é encontrado o Módulo de Young ( $E$ ) da frequência fundamental pode ser determinado utilizando as dimensões, massa e um valor inicial da razão de Poisson ( $\mu_0$ ). Com os valores do Módulo de Young e do Módulo de Cisalhamento obtidos, esses valores são substituídos na Equação 3.9 para a determinação da razão de Poisson [40,43].

$$\mu = \left( \frac{E}{2G} \right) - 1 \quad (3.9)$$

Um novo valor para a razão de Poisson ( $\mu_x$ ) é gerado para iniciar outra interação. Essas etapas são repetidas até que uma diferença não significativa (2% ou menor) seja observada entre o último valor e o valor atual computado para a razão de Poisson. Dessa forma, o processo iterativo termina com os valores finais do Módulo de Young ( $E$ ), Módulo de Cisalhamento ( $G$ ) da razão de Poisson ( $\mu$ ) [40,43].

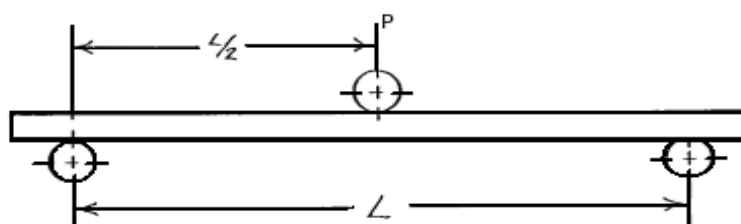
### 3.7 Determinação da Tenacidade a Fratura

Os métodos para a determinação da tenacidade a fratura são descritos como quase-estáticos ou ensaios destrutivos, nos quais os corpos de prova ficam usualmente inutilizados após a realização do ensaio. Esses métodos de caracterização consistem na aplicação lenta de uma carga mecânica sobre o corpo de prova, com a monitoração da deformação induzida [40]. Aplicando uma carga ao material e deformando-o, obtemos uma curva tensão-deformação em que a tensão corresponde a uma força por unidade de área, e a deformação à



mudança nas dimensões por unidade da dimensão inicial. No caso dos métodos estáticos, a carga, que pode ser estática ou alterar-se de maneira relativamente lenta ao longo do tempo, é aplicada uniformemente sobre uma secção reta ou na superfície de um corpo de prova e a deformação é medida e relacionada ao módulo elástico que, dependendo do tipo de ensaio, pode ser o módulo de Young ou de Cisalhamento [40].

No método quase-estático de flexão 3-pontos, ensaio consiste basicamente em apoiar um corpo de prova e aplicar uma força de flexão ( $P$ ) que pode ser concentrada ou distribuída, de forma a produzir uma deflexão no mesmo até sua ruptura [44]. O corpo de prova é submetido a uma tensão mecânica ( $\sigma$ ) e as deformações ( $\epsilon$ ) sofridas pelo corpo de prova, em função da tensão aplicada são medidas. Na Figura 3.11 está ilustrado um ensaio mecânico no qual o corpo de prova é submetido a uma força de flexão.



**Figura 3.11:** Ensaio de 3-pontos em uma barra de secção reta retangular submetida a uma força  $P$  [44].

A deformação do corpo de prova ( $\epsilon$ ) depende da magnitude da tensão ( $\sigma$ ), a qual ele é submetido. Para a maioria dos materiais cristalinos, quando são aplicados níveis de tensão relativamente baixos, a tensão e a deformação são proporcionais entre si, sendo que essa proporcionalidade pode ser representada pela lei de Hooke, na forma [40]:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (3.10)$$

sendo:

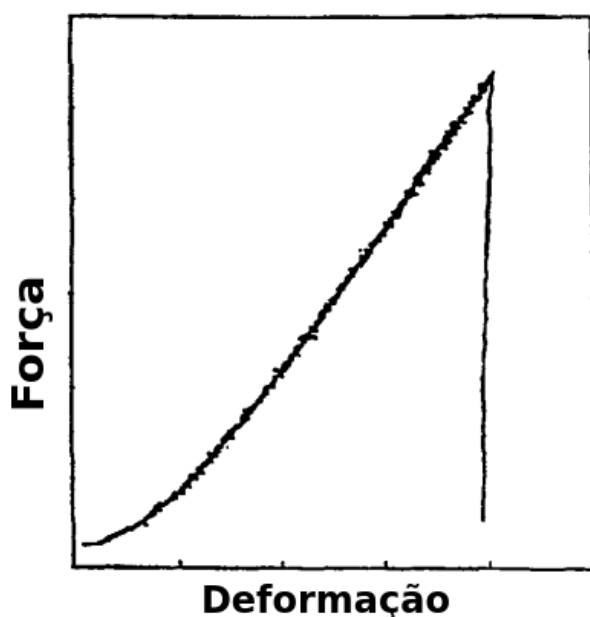
$E$  = Módulo de elasticidade ou módulo de Young (Pa),



$\sigma$ = Tensão aplicada (Pa),

$\varepsilon$ = Deformação longitudinal do corpo de prova (adimensional).

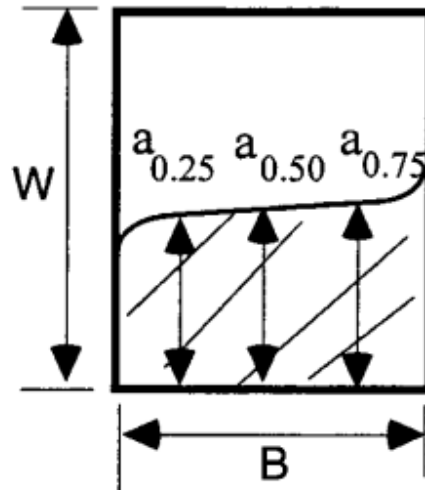
A lei de Hooke é válida para o regime elástico linear. Nessa região, o Módulo de Young pode ser obtido por meio da determinação do coeficiente angular do gráfico Força deformação, como ilustrado na Figura 3.12 [42].



**Figura 3.12:** Curva Força deformação no regime elástico linear [45,46].

Para realizar o ensaio de flexão de 3-pontos, pode-se utilizar o método SEVNB (Single-Edge-V-Notched Beam) que consiste na quebra por flexão de uma barra entalhada em “V” (V-Notch), nas especificações indicadas na norma C1421-15, nessa norma o comprimento do entalhe ( $a$ ) deve estar no intervalo  $0,12 \leq a/W \leq 0,30$  (sendo  $W$  dimensão da barra) e a espessura do entalhe não pode ser maior que 0,1 mm [45,46]. Após as medidas de três tamanhos de comprimentos dos entalhes, é feita uma média para obter o valor de “a”, como ilustrado na Figura 3.13 e representado na equação (3.11):





**Figura 3.13:** Ilustração para obter a medida de três tamanhos de comprimentos do entalhe, e a média para obter o valor de “a” [45].

$$a = \frac{a_{0.25} + a_{0.5} + a_{0.75}}{3} \quad (3.11)$$

sendo:

$a_{0.25}$ =comprimento do entalhe em 0,25B

$a_{0.50}$ =comprimento do entalhe em 0,50B

$a_{0.75}$ =comprimento do entalhe em 0,75B

Desta forma, com os valores do comprimento dos entalhes de cada amostra, a tenacidade a fratura pode ser calculada, e a equação matemática para tenacidade a fratura ( $K_{Ic}$ ) pode ser expressa na forma:

$$K_{Ipb} = g \left[ \frac{P_{max} S_0 10^6}{BW^{3/2}} \right] \left[ \frac{3[a/W]^{1/2}}{2[1 - a/W]^{3/2}} \right] \quad (3.12)$$

$$g = g(a/W) \quad (3.13)$$



$$g = \frac{1,99 \left[ \frac{a}{W} \right] \left[ 1 - \frac{a}{W} \right] \left[ 2,15 - 3,93 \left[ \frac{a}{W} \right] + 2,7 \left[ \frac{a}{W} \right]^2 \right]}{1 + 2 \left[ \frac{a}{W} \right]} \quad (3.14)$$

Sendo:

$g(a/W)$ - é a função da razão  $a/W$ , que advém do método pb (precrack beam) para flexão de 3-pontos

$P_{max}$  -Força máxima

$S_0$  -distância entre os pontos de apoio para flexão de 3-pontos

$B$  - dimensão da amostra perpendicular ao comprimento do entalhe “ $a$ ”

$W$  - dimensão da amostra paralelo ao comprimento “ $a$ ” do entalhe

$a$  – profundidade (comprimento) do entalhe



# CAPÍTULO 4

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 PREPARAÇÕES DE AMOSTRAS

A solução sólida Titanato Niobato de Bário e Sódio, nas composições  $Ba_{0.3}Na_{0.7}Ti_{0.3}Nb_{0.7}O_{0.3}$  (BTNN30/70) e  $Ba_{0.2}Na_{0.8}Ti_{0.2}Nb_{0.8}O_{0.2}$  (BTNN20/80), foi obtida a partir dos precursores carbonato de bário  $BaCO_3$ , carbonato de sódio  $Na_2CO_3$ , óxido de titânio ( $TiO_2$ ) e óxido de nióbio  $Nb_2O_5$ , com marcas e purezas especificadas na Tabela 4.1. As composições estequiométricas foram medidas individualmente, em uma balança analítica *Shimadzu AUW220D*. No entanto, como reportado em estudos anteriores [3], foi necessário acrescentar 11 % a mais de  $Na_2CO_3$  devido à alta volatilidade desse carbonato, nas temperaturas de sínteses utilizadas para a sinterização das cerâmicas.

**Tabela 4.1:** Pureza e marca dos precursores utilizados na preparação da cerâmica.

Precursor	Fabricante	Pureza (%at.)
$BaCO_3$	Alfa Aesar	99,9%
$Na_2CO_3$	Vetec	99%
$TiO_2$	Alfa Aesar	99,8%
$Nb_2O_5$	Alfa Aesar	99,9%

#### 4.1.1 Moagem em Altas Energias (MAE)

Para a MAE, utilizou-se um moinho planetário de bolas *Retsch PM 100* do Grupo de Desenvolvimento e Inovação em Dispositivos Multifuncionais do DFI/UEM (GDDM/UEM). O vaso de moagem e as esferas de aço cromo (10 mm



de diâmetro) utilizadas, foram de aço carbono endurecido VC-131. Os parâmetros de moagem utilizados foram os mesmos definidos por Rosso [3], ou seja: tempo de moagem de 3 h, velocidade de 300 RPM ( $32 \text{ rad.s}^{-1}$ ) e razão massa de amostra/massa de esferas de 1:12. A moagem ocorreu em atmosfera livre (ao ar).

#### *4.1.2 Tratamento Térmico – Calcinação*

Após o processo de MAE, realizou-se a calcinação do pó cerâmico em forno tubular, no qual o material permaneceu durante uma hora a  $1180^\circ\text{C}$  em fluxo de oxigênio ( $0,013 \text{ mls}^{-1}$ ). A taxa de aquecimento foi de  $5^\circ\text{C/min}$ , e o resfriamento ocorreu por inércia térmica. Posteriormente, a desaglomeração do pó calcinado foi realizada manualmente em almofariz de Ágata. Objetivando selecionar partículas com tamanhos homogêneos, o pó foi peneirado em peneira granulométrica de 100 mesh.

#### *4.1.3 Difractometria de Raios X*

Os difratogramas de raios X foram obtidos no Grupo de Desenvolvimento e Inovação em Dispositivos Multifuncionais do DFI/UEM (GDDM/UEM) utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-7000, com radiação do Cobre ( $\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$ ). Para identificação de fases, foram feitas medidas no modo contínuo, com velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ , no intervalo de  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $110^\circ$  à temperatura ambiente.

#### *4.1.4 Conformação Uniaxial e Prensagem Isostática*

As amostras foram conformadas uniaxialmente com pressão de  $12,41 \text{ MPa}$  no formato de barras com comprimentos entre 20 e 50 mm, largura de 4 mm e espessura de 3 mm conforme ASTM C1421\_15. Na sequência, os corpos cerâmicos foram prensados em uma prensa isostática a  $148 \text{ MPa}$  por 30 min.



#### *4.1.5 Tratamento Térmico – Sinterização*

As barras foram sinterizadas em forno tubular durante uma hora a 1220 °C em atmosfera de oxigênio. A taxa de aquecimento foi de 5°C/min e o resfriamento ocorreu por inércia térmica. Um detalhado estudo dos processos de síntese desses materiais pode ser encontrado em trabalhos anteriores [2,3].

#### *4.1.6 Medidas de Densidade*

As medidas de porosidade  $\gamma(\%)$  e densidade aparente total ( $\rho_{AT}$ ) dos corpos cerâmicos foram realizadas com o auxílio de uma balança digital de precisão analítica (*Shimadzu AUW220D*) e kit de densidade. Todas as amostras foram aferidas três vezes e tomou-se a média das medidas. Adotou-se como erro das medidas a maior diferença apresentada em relação à média. As densidades teóricas ( $\rho_T$ ) foram calculadas a partir dos difratogramas das amostras BTNN30/70 e BTNN20/80.

#### *4.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura*

As micrografias de todo trabalho foram feitas no microscópio eletrônico de varredura FEI, modelo Quanta 250, do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa - COMCAP, UEM. Para as amostras cerâmicas, com o intuito de revelar os contornos de grão foi feito um polimento de superfície, seguido de um ataque térmico na temperatura de sinterização da amostra. Na sequência, depositou-se uma fina camada de ouro (pelo método de “Sputtering”) sobre a superfície polida.



## 4.2 Técnicas de Caracterização Mecânica

### 4.2.1 Determinação do Módulo Elástico, Módulo Cisalhamento e Razão de Poisson.

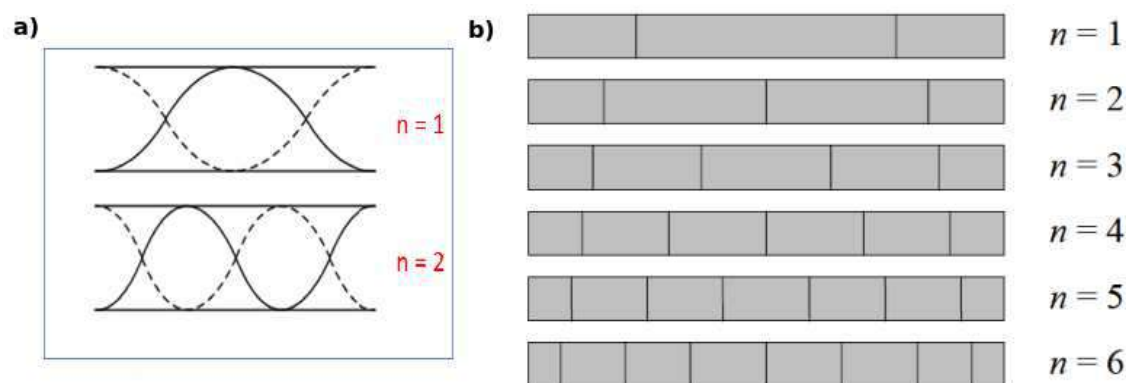
A determinação do Módulo Elástico e de Cisalhamento e da Razão de Poisson foi realizada à temperatura ambiente por meio da técnica de excitação por impulso. As análises foram conduzidas em corpos de prova feitos conforme os critérios da ASTM C1421\_15, utilizando o equipamento Sonelastic®, fabricado pela ATPC Engenharia Física. As massas das amostras secas foram medidas em balança analítica (Shimadzu AUW220D) e seus comprimentos, largura e espessura foram medidos com paquímetro e/ou micrômetro, respectivamente. Com os parâmetros fornecidos ao equipamento Sonelastic®, as amostras foram posicionadas como ilustrado na Figura 4.1.



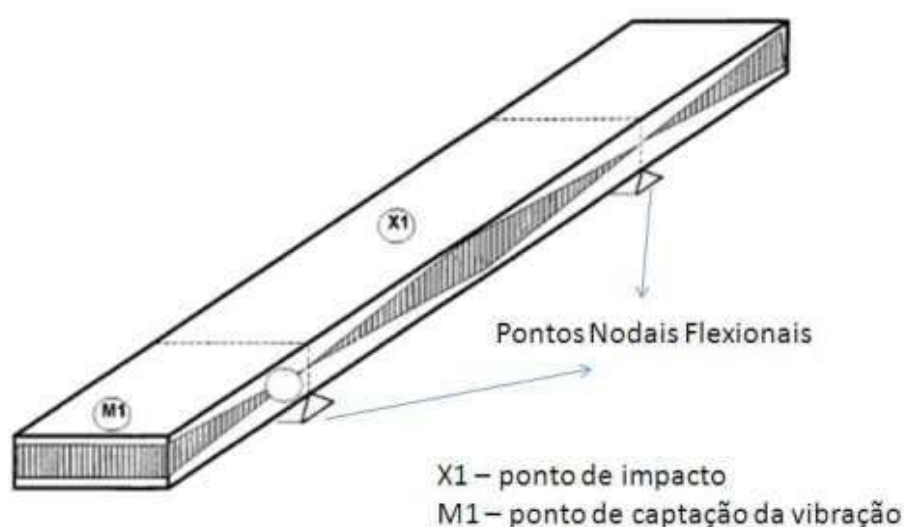
**Figura 4.1:** Imagem do posicionamento da amostra para o ensaio de excitação por impulso da cerâmica BTNN, apoiada em seus pontos nodais por cabos do suporte ajustável de barras e cilindros, modelo SA\_BC.



A Figura 4.2 ilustra os pontos de nós e anti-nós para a vibração flexional de barras. E a Figura 4.3 ilustra uma barra de secção retangular e seus pontos de captação e excitação para o modo flexional [4544].



**Figura 4.2:** a) Nós e anti-nós. b) Linhas nodais do modo flexional para uma barra de secção reta retangular [45].

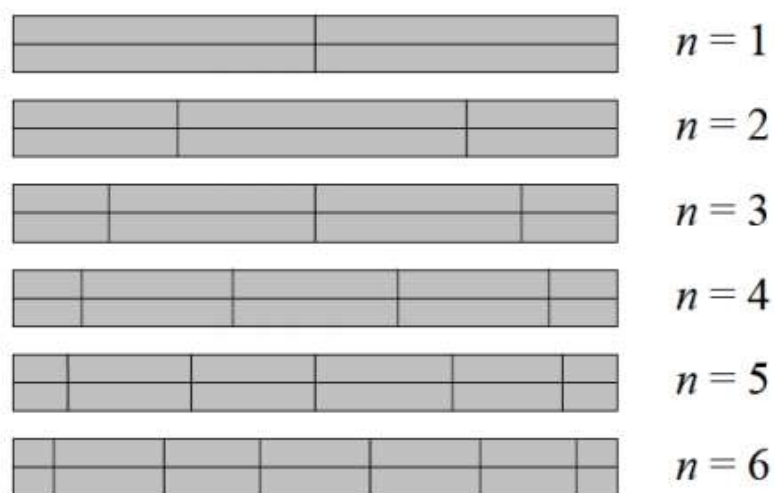


**Figura 4.3:** Barra retangular e seus pontos de captação e excitação para a determinação do modo flexional de uma barra de secção reta retangular [45].

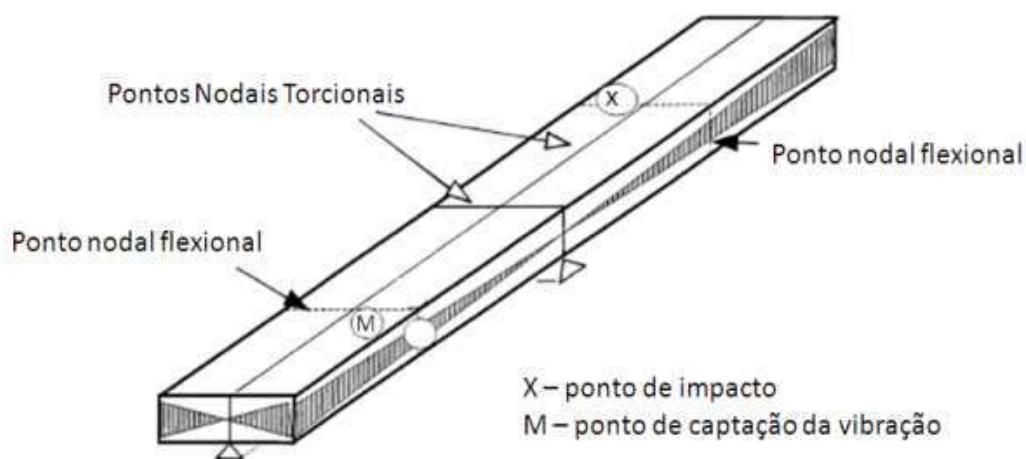
Para o cálculo do módulo de Cisalhamento e da razão de Poisson é utilizado o modo de vibração torcional. Para obter essas frequências torcionais o impacto deve ser fora do centro da barra, sobre um ponto nodal. A Figura 4.4



ilustra as linhas nodais de uma barra de secção retangular do modo vibracional torcional. Na Figura 4.5 observa-se onde deve ser a excitação e a captação desse tipo de vibração [45].



**Figura 4.4:** Linhas nodais de uma barra de secção reta retangular para o modo vibracional torcional [45].



**Figura 4.5:** Pontos de excitação e captação para o modo flexional e torcional de uma barra de secção reta retangular [45].

Para a caracterização do corpo de prova, o mesmo deve ser apoiado em seus pontos nodais para que vibre livremente ao receber a excitação. Os cálculos



utilizados para relacionar as frequências flexionais e/ou torcionais com os módulos elásticos são feitos em equipamentos modernos que utilizam softwares avançados, simplificando a medição e o tratamento dos dados [45].

Para cada amostra foram adquiridos valores em 2 pontos equidistantes por meio do método que consiste em uma leve excitação, com o excitador do equipamento Sonelastic. Nesse caso um impacto constante (assegurado pelo software) foi aplicado nas múltiplas leituras, na extremidade oposta ao microfone. Após captar o sinal relativo à vibração mecânica, o software forneceu os valores do Módulo Elástico, Módulo de Cisalhamento e da Razão de Poisson como apresentado anteriormente no capítulo 03.

#### *4.2.2 Determinação da Tenacidade a Fratura.*

Para a determinação da Tenacidade a Fratura ( $K_{Ic}$ ) foram feitos entalhes nas amostras com a função de induzir o posicionamento da fissura. O entalhe foi realizado com lâmina de barbear devido aos valores exigidos pela norma ASTM C1421\_15, em que o comprimento do entalhe deve estar entre o intervalo  $0,12 \leq a/W \leq 0,30$  e a espessura não pode ser maior que 0,1 mm. O entalhe foi realizado a mão conforme a ISO 23146:2008 [33]. Foi empregado um conjunto placa/amostra em que as amostras foram fixadas com fita dupla face em uma placa de granito. Uma lâmina de barbear de espessura 0,09 mm apoiada com navalhete inox, (Figura 4.6 (a)) e Alumina em suspensão (granulação de  $1\mu\text{m}$  e  $0,05\mu\text{m}$ ) como abrasivo (Figura 4.6 b)) foram empregadas na produção dos entalhes.

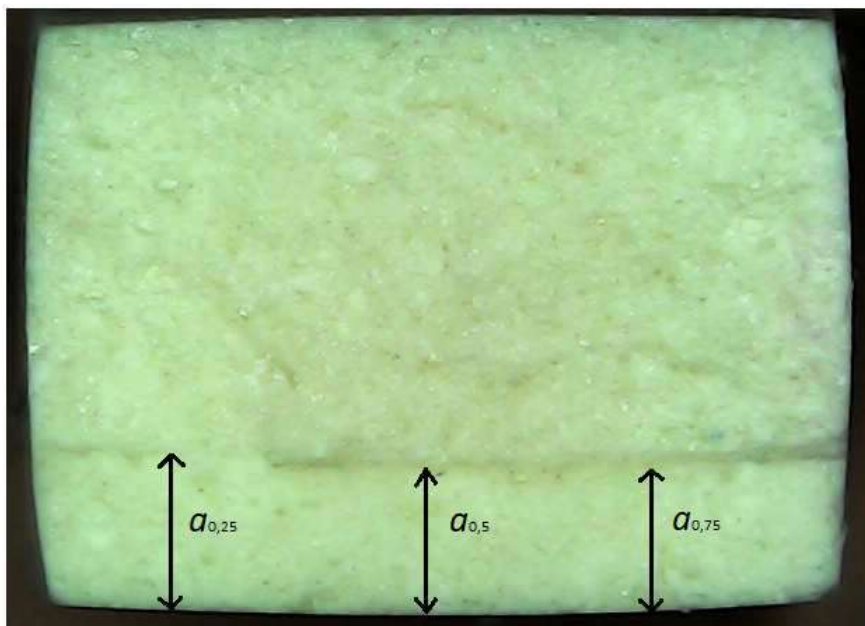




**Figura 4.6:** a) Entalhe na amostra sendo realizado com lâmina de barbear fixada em uma placa de granito com fita dupla face. b) Reservatório de Alumina líquida de granulação de 1 $\mu$ m e de 0,05 $\mu$ m.

Após o entalhamento das amostras, foi realizado o ensaio mecânico em flexão de 3-pontos em dois equipamentos para ensaio mecânico, Shimadzu Material Testing Operation Software TrapeziumX e outro da Emic DL1000. Os parâmetros obtidos no ensaio foram: Força Máxima, Deformação Máxima, Deformação de Ruptura, Tensão Máxima e Tensão de Ruptura. A amostra foi inserida no aparelho de flexão alinhada de modo que ficasse centralizada diretamente abaixo do eixo da aplicação da força. O entalhe também permaneceu alinhado com a linha central do eixo de aplicação da força do dispositivo de flexão de três pontos. Em seguida, utilizou-se um microscópio óptico para medir o comprimento do entalhe em três posições: no centro do entalhe e no meio do caminho entre o centro e as extremidades, como ilustrado na Figura 4.7. A média entre essas três medidas do comprimento do entalhe foi usada para calcular a Tenacidade a Fratura.

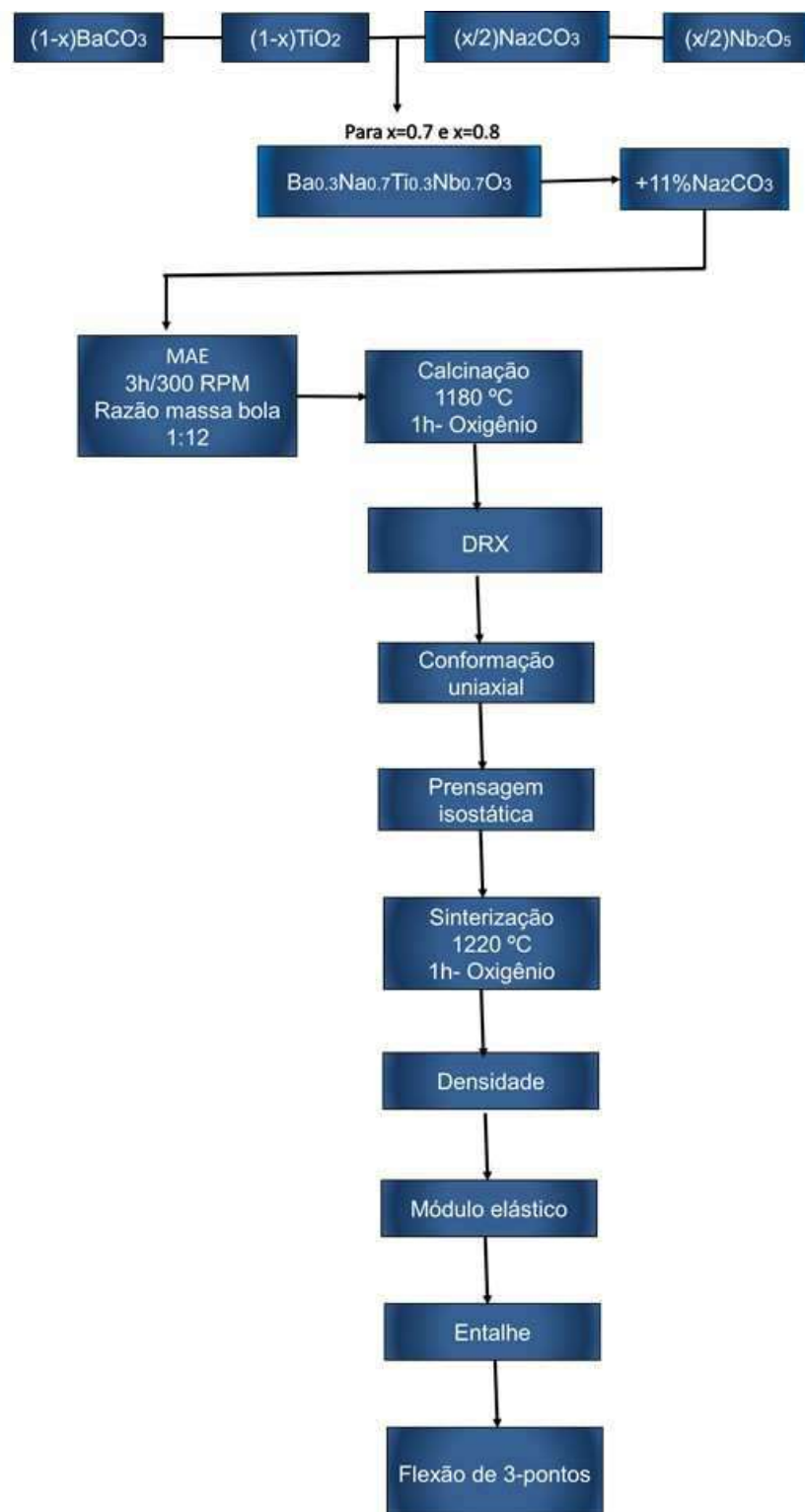




**Figura 4.7:** Imagem feita em microscópio óptico mostrando o local onde foram realizadas as três medições para obter o valor médio de “a” (profundidade do entalhe), em todas as amostras.

Por fim, apresentamos um fluxograma com as técnicas de preparação e caracterização empregadas na cerâmica BTNN(1-x)/x com  $0,7 \leq x \leq 0,8$ , Figura 4.8:





**Figura 4.8:** Fluxograma contendo todos os passos de processamento e caracterização das amostras cerâmicas, BTNN30/70 e BTNN20/80.

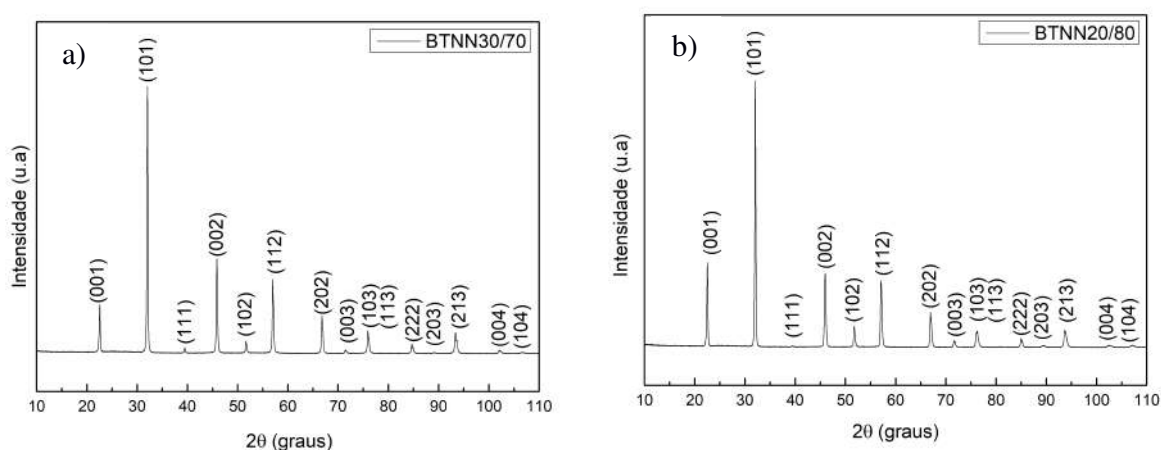


# CAPÍTULO 5

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Difractometria de Raios X

Na Figura 5.1 estão ilustrados os difratogramas das soluções sólidas BTNN30/70 e BTNN20/80, na forma de pó, obtidos à temperatura ambiente. Pode-se observar que as amostras produzidas neste trabalho são completamente monofásicas, ou seja, considerando o limite de detecção da técnica de DRX, não foram identificadas fases espúrias nos difratogramas apresentados na Figura 5.1.



**Figura 5.1:** Difratogramas dos compostos cerâmicos policristalinos a) BTNN30/70, b) BTNN20/80, obtidos à temperatura ambiente (pós calcinados).

### 5.2 Densidade

Nas Tabelas 5.1 e 5.2 estão listados os valores obtidos para a densidade aparente total  $\rho_{AT}$ , densidade relativa  $\rho_{Rel}$  e porosidade das barras dos compostos BTNN3070 e BTNN2080, respectivamente. Os valores de  $\rho_{ap}$  foi calculada usando a Equação 3.2, com a densidade do meio líquido de  $0,9978 \text{ g/cm}^3$  e a densidade teórica das amostras BTNN3070 e BTNN2080,  $4,73 \text{ g/cm}^3$  e  $4,63 \text{ g/cm}^3$ ,



respectivamente, foram calculados a partir dos difratogramas da Figura 5.1. De fato, os resultados obtidos para densidade teórica  $\rho_T$  estão de acordo com o reportado na literatura [2,3].

**Tabela 5.1:** Densidade aparente total ( $\rho_{ap}$ ) e a densidade relativa ( $\rho_{Rel}$ ), e porosidade ( $\gamma$ ) para as barras de BTNN30/70.

Barras	$\rho_{AT} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_{Rel} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\gamma(\%)$
1	$3,700 \pm 0,001$	0,78	21,98
2	$3,730 \pm 0,002$	0,79	20,94
3	$4,000 \pm 0,008$	0,84	15,35
4	$3,730 \pm 0,002$	0,79	20,94
5	$3,95 \pm 0,01$	0,83	16,32
6	$3,720 \pm 0,002$	0,78	21,2
7	$3,84 \pm 0,03$	0,81	18,77
8	$3,77 \pm 0,01$	0,79	20,15

**Tabela 5.2:** Densidade aparente total ( $\rho_{ap}$ ), densidade relativa ( $\rho_{Rel}$ ) e porosidade ( $\gamma$ ) para as barras de BTNN20/80.

Amostra	$\rho_{AT} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_{Rel} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\gamma(\%)$
1	$3,590 \pm 0,005$	0,77	22,29
2	$3,410 \pm 0,002$	0,73	26,19
3	$3,47 \pm 0,01$	0,75	24,89
4	$3,230 \pm 0,002$	0,69	30,06
5	$3,470 \pm 0,001$	0,75	24,89
6	$3,350 \pm 0,005$	0,72	27,48
7	$3,580 \pm 0,002$	0,77	22,51
8	$3,420 \pm 0,001$	0,74	25,97



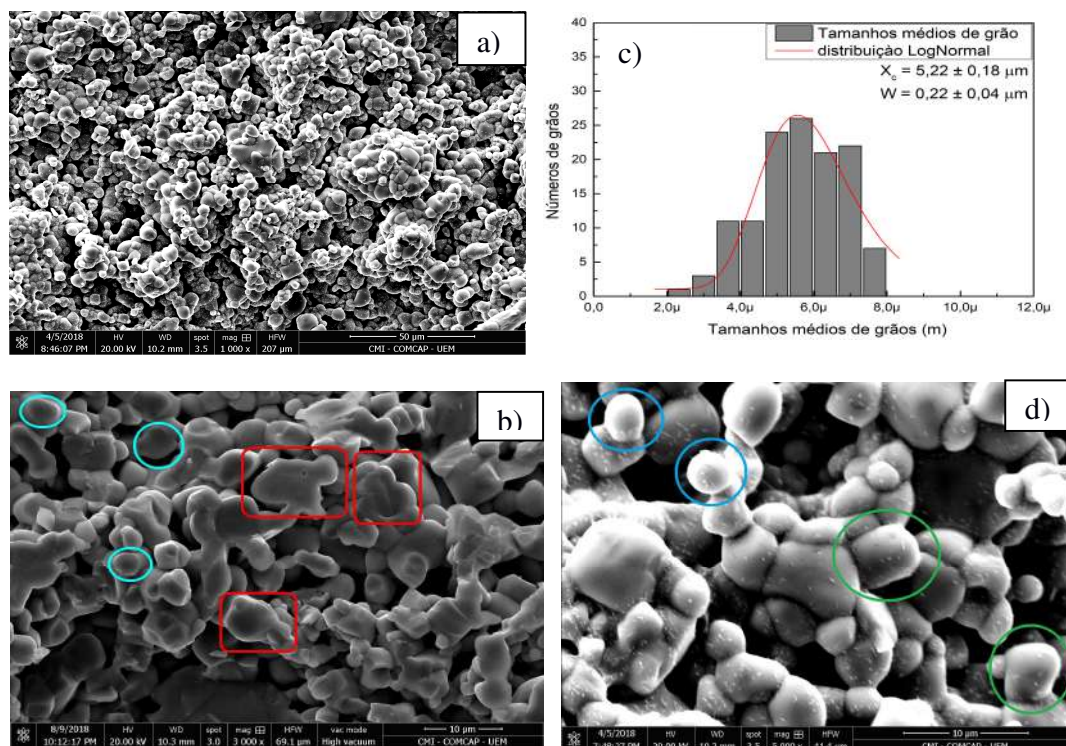
### 5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os aspectos morfológicos das amostras BTNN30/70 e BTNN20/80, obtidos a partir de análises de MEV (com detecção de elétrons secundários), são apresentados nas Figuras 5.2 a 5.15. Por meio de uma inspeção visual, observa-se que as amostras apresentam grãos com morfologia cúbica e/ou tetragonal, que está coerente com trabalhos anteriores que reportaram a coexistência de fases tetragonal ( $P4mm$ ) e cúbica ( $Pm-3m$ ) nessas composições de soluções sólidas BTNN [3].

Com o propósito de aprofundar a análise das imagens, foram construídos histogramas relativos à distribuição de tamanhos médios de grão. Para a sua execução, calculou-se a média das medidas da diagonal maior e menor de cerca dos 150 grãos presentes na imagem. Em seguida, os gráficos do número de grãos em função do tamanho médio de grão (com ajuste matemático usando uma distribuição LogNormal) foram construídos para cada amostra. Tanto para as barras BTNN30/70 quanto para as BTNN20/80 o que se observa é uma distribuição de grãos estreita, com tamanho médio de grão variando de  $1,92 \pm 0,02 \mu\text{m}$  a  $5,22 \pm 0,02 \mu\text{m}$  para as barras BTNN30/70, e variando de  $2,35 \pm 0,1 \mu\text{m}$  a  $4,59 \pm 0,2 \mu\text{m}$  para as barras BTNN20/80. Essa estreita distribuição de tamanhos de grão pode estar relacionado aos altos valores encontrados para a porosidade em ambas as composições.

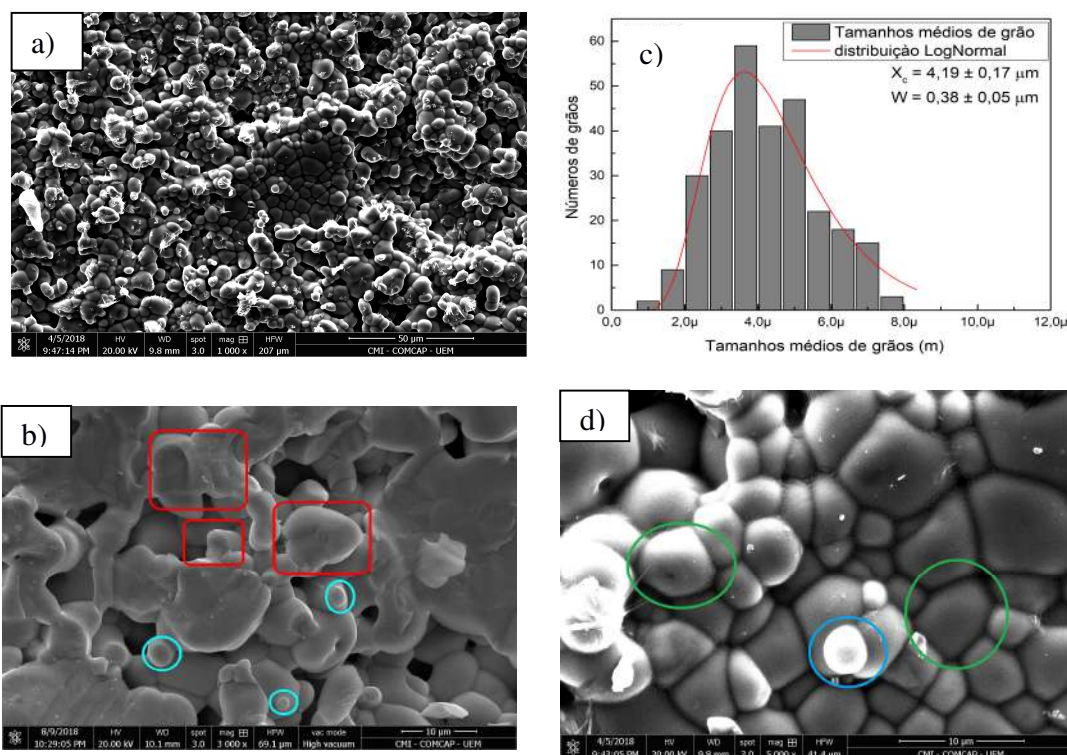
Nas micrografias de fratura, Figuras 5.2 (c) a 5.15 (c) (vide destaques nas cores azul e vermelho no interior das figuras), observam dois tipos de fratura: transgranular (a fratura rompe o grão ao meio) e intergranular (a fratura se dá ao longo do contorno do grão); com predominância de fraturas transgranulares para as barras de BTNN30/70, e predominância de fraturas intergranulares para as barras de BTNN20/80.





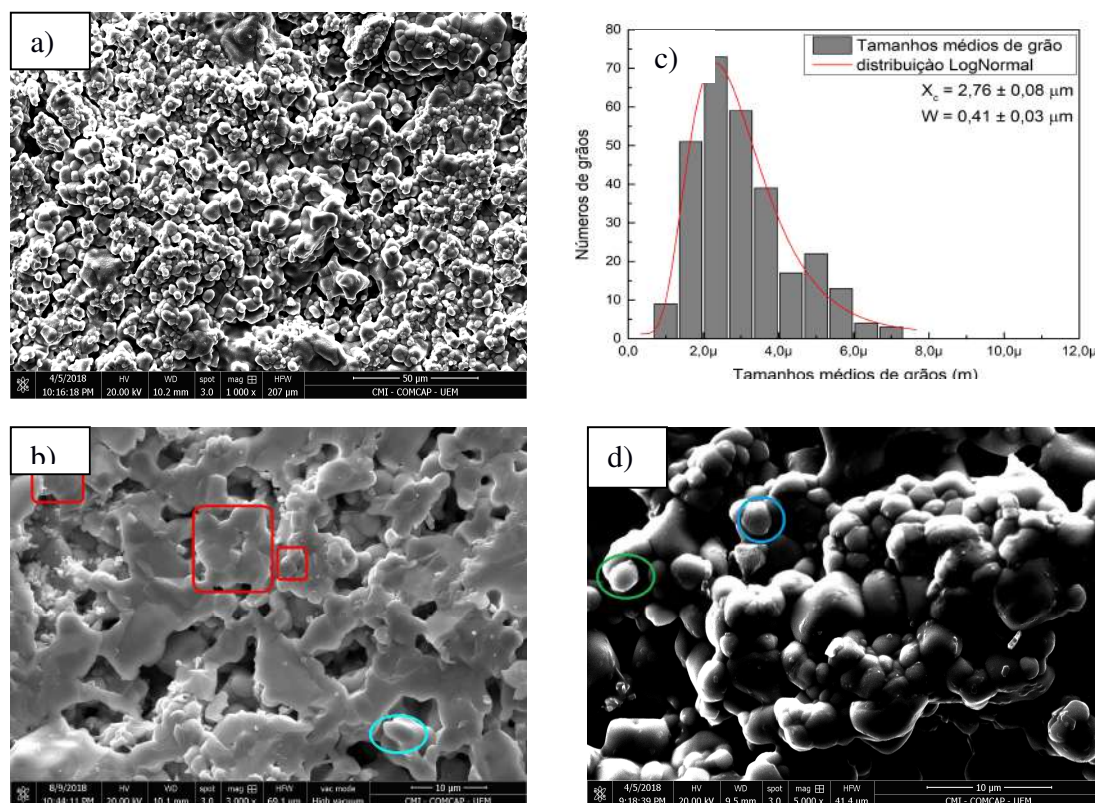
**Figura 5.2:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo de detecção de elétrons secundários (SE), para a cerâmica  $Ba_{0.3}Na_{0.7}Ti_{0.3}Nb_{0.7}O_3$  (BTNN30/70, barra01). (a) micrografia de superfície. (b) micrografia de superfície fraturada - os círculos (em azul) e os retângulos (em vermelho) destacam, respectivamente regiões com fraturas intergranulares e transgranulares, (c) histograma de distribuição de tamanhos médios de grão- linha em vermelho: ajuste com função LogNormal.  $X_c$ - tamanho médio de grão.  $W$  - largura a meia altura da curva em vermelho, (d) grãos de superfície com morfologia cubica (em azul) e grãos com morfologia tetragonal (em verde).





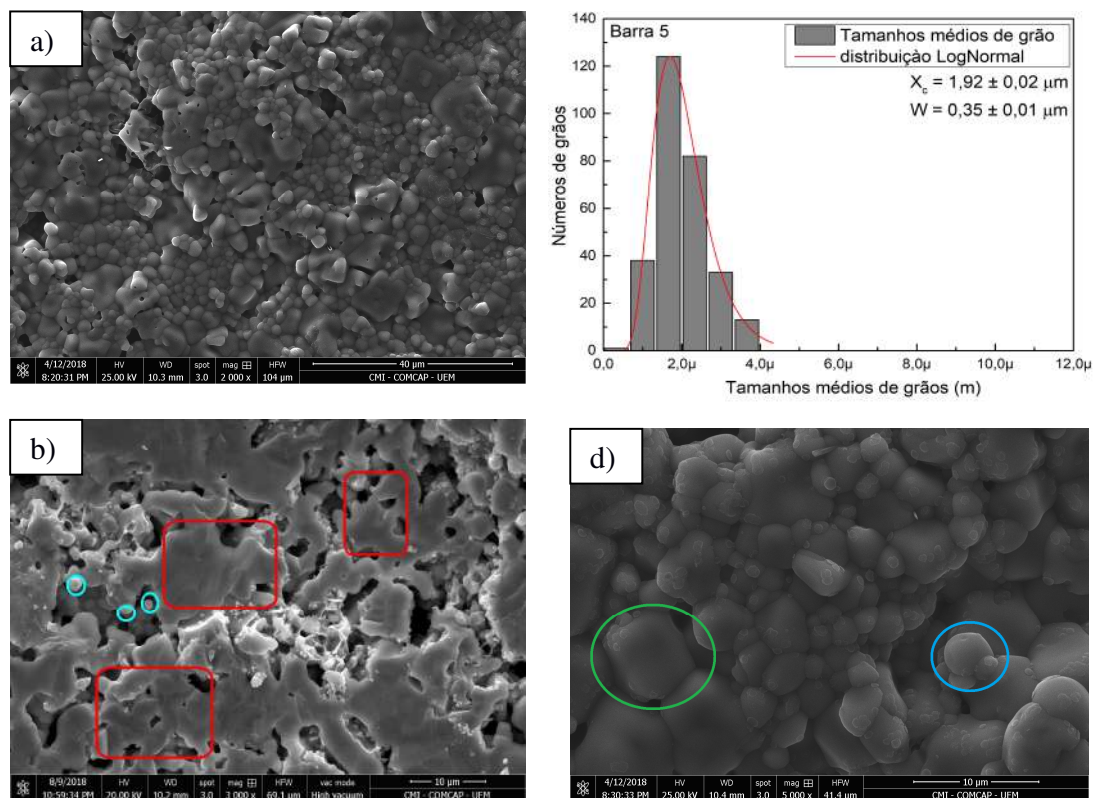
**Figura 5.3:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo de detecção de elétrons secundários (SE), para a cerâmica  $\text{Ba}_{0.3}\text{Na}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_3$  (BTNN30/70, barra 02). (a) micrografia de superfície. (b) micrografia de superfície fraturada - os círculos (em azul) e os retângulos (em vermelho) destacam, respectivamente regiões com fraturas intergranulares e transgranulares, (c) histograma de distribuição de tamanhos médios de grão- linha em vermelho: ajuste com função LogNormal.  $X_c$ - tamanho médio de grão.  $W$  - largura a meia altura da curva em vermelho, (d) grãos de superfície com morfologia cubica (em azul) e grãos com morfologia tetragonal (em verde).





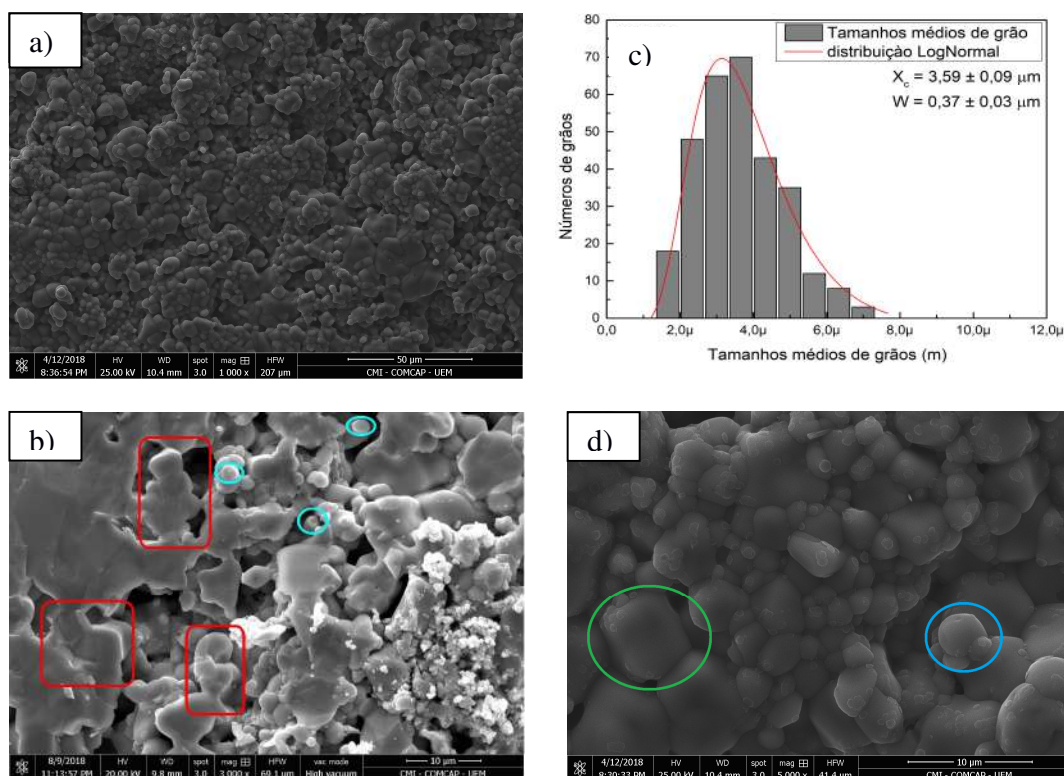
**Figura 5.4:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo de detecção de elétrons secundários (SE), para a cerâmica  $\text{Ba}_{0.3}\text{Na}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_3$  (BTNN30/70, barra 03). (a) micrografia de superfície. (b) micrografia de superfície fraturada - os círculos (em azul) e os retângulos (em vermelho) respectivamente regiões com fraturas intergranulares e transgranulares, (c) histograma de distribuição de tamanhos médios de grão- linha em vermelho: ajuste com função LogNormal.  $X_c$ - tamanho médio de grão.  $W$  - largura a meia altura da curva em vermelho, (d) grãos de superfície com morfologia cubica (em azul) e grãos com morfologia tetragonal (em verde).





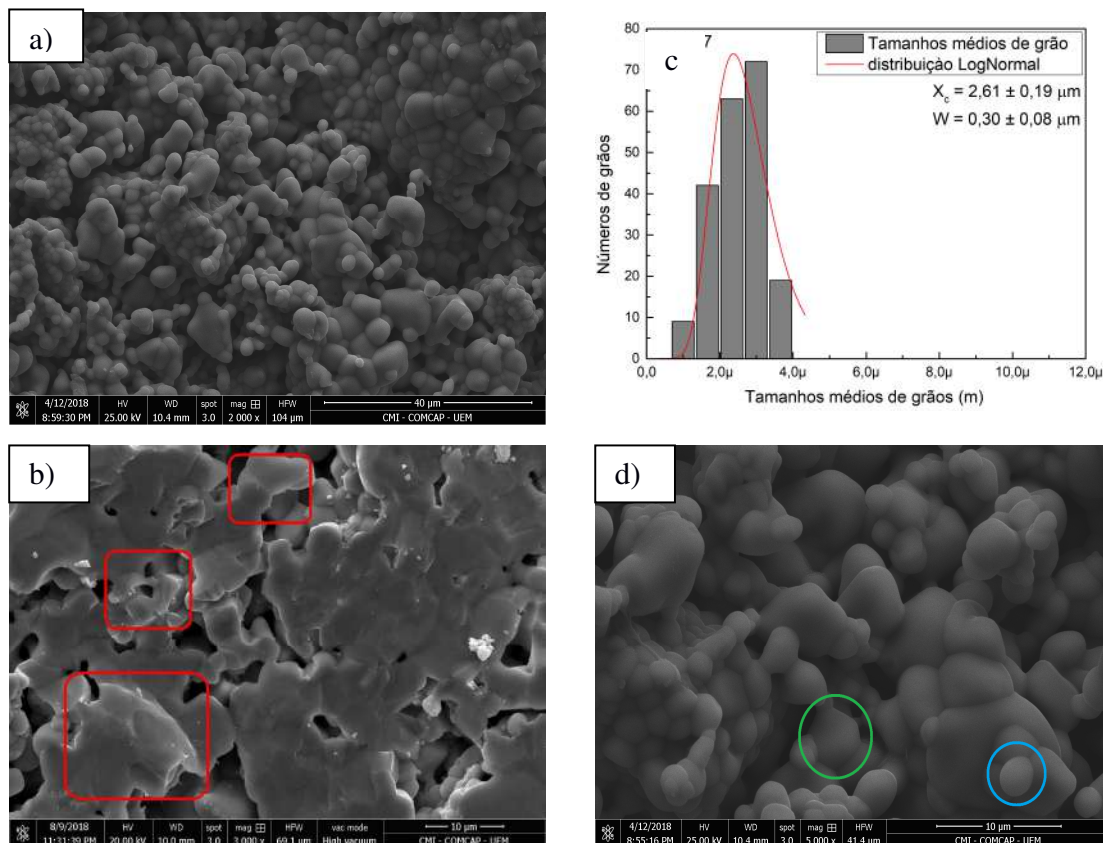
**Figura 5.5:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo de detecção de elétrons secundários (SE), para a cerâmica  $Ba_{0.3}Na_{0.7}Ti_{0.3}Nb_{0.7}O_3$  (BTNN30/70, barra 05). (a) micrografia de superfície. (b) micrografia de superfície fraturada - os círculos (em azul) e os retângulos (em vermelho) destacam respectivamente regiões com fraturas intergranulares e transgranulares, (c) histograma de distribuição de tamanhos médios de grão- linha em vermelho: ajuste com função LogNormal.  $X_c$ - tamanho médio de grão.  $W$  - largura a meia altura da curva em vermelho, (d) grãos de superfície com morfologia cubica (em azul) e grãos com morfologia tetragonal (em verde).





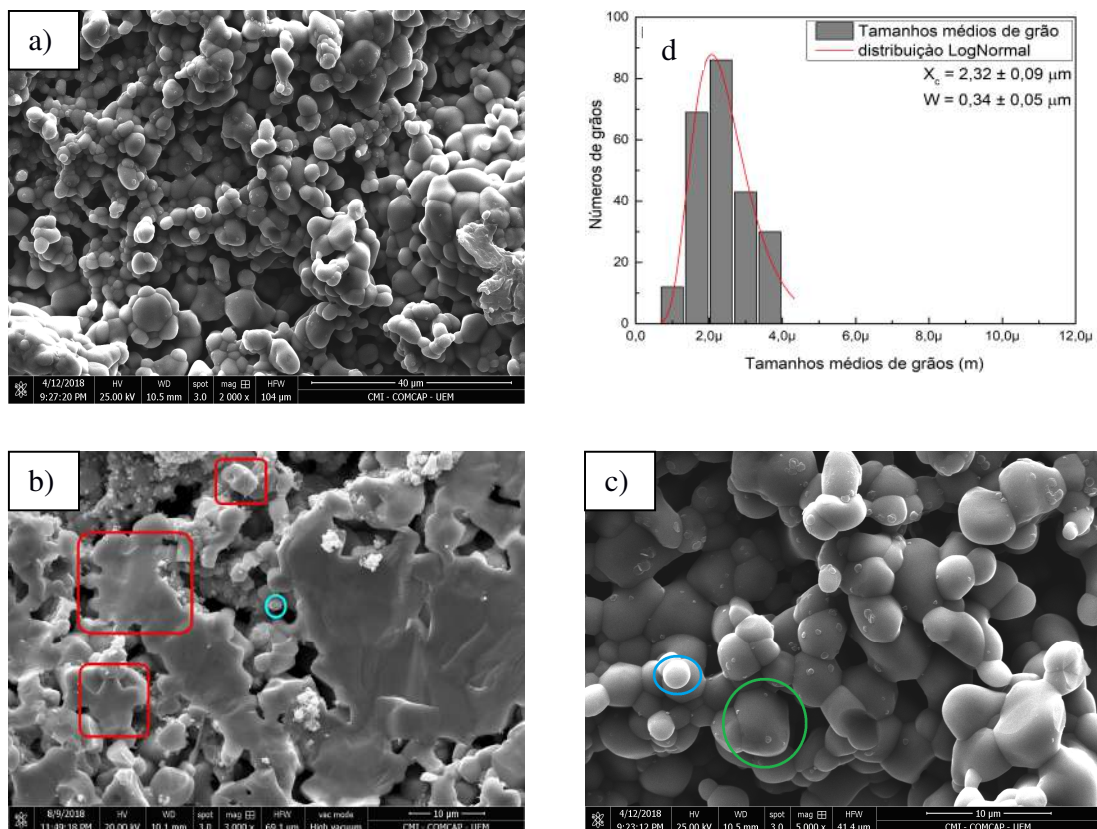
**Figura 5.6:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo de detecção de elétrons secundários (SE), para a cerâmica  $\text{Ba}_{0.3}\text{Na}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_3$  (BTNN30/70, barra 06). (a) micrografia de superfície. (b) micrografia de superfície fraturada - os círculos (em azul) e os retângulos (em vermelho) destacam respectivamente regiões com fraturas intergranulares e transgranulares, (c) histograma de distribuição de tamanhos médios de grão- linha em vermelho: ajuste com função LogNormal.  $X_c$ - tamanho médio de grão.  $W$  - largura a meia altura da curva em vermelho, (d) grãos de superfície com morfologia cubica (em azul) e grãos com morfologia tetragonal (em verde).





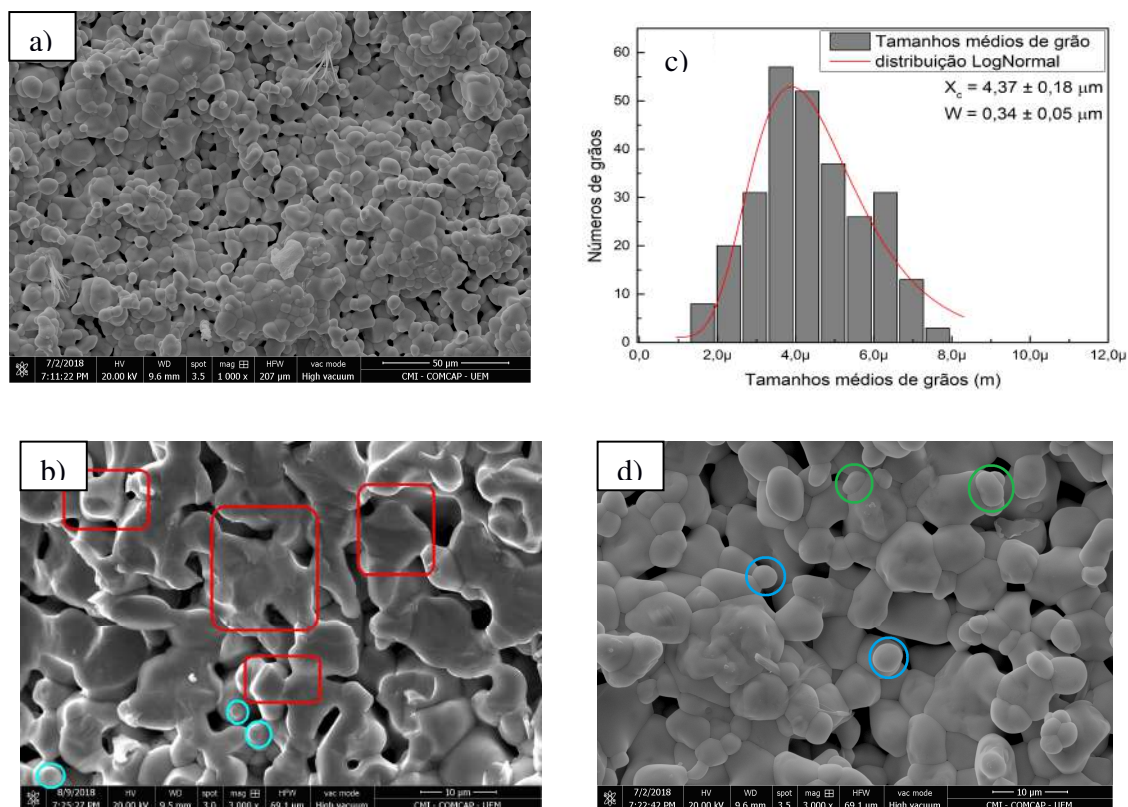
**Figura 5.7:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo de detecção de elétrons secundários (SE), para a cerâmica  $\text{Ba}_{0.3}\text{Na}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_3$  (BTNN30/70, barra 07). (a) micrografia de superfície. (b) micrografia de superfície fraturada - os círculos (em azul) e os retângulos (em vermelho) destacam respectivamente e regiões com fraturas intergranulares e transgranulares, (c) histograma de distribuição de tamanhos médios de grão- linha em vermelho: ajuste com função LogNormal.  $X_c$ - tamanho médio de grão.  $W$  - largura a meia altura da curva em vermelho, (d) grãos de superfície com morfologia cubica (em azul) e grãos com morfologia tetragonal (em verde).





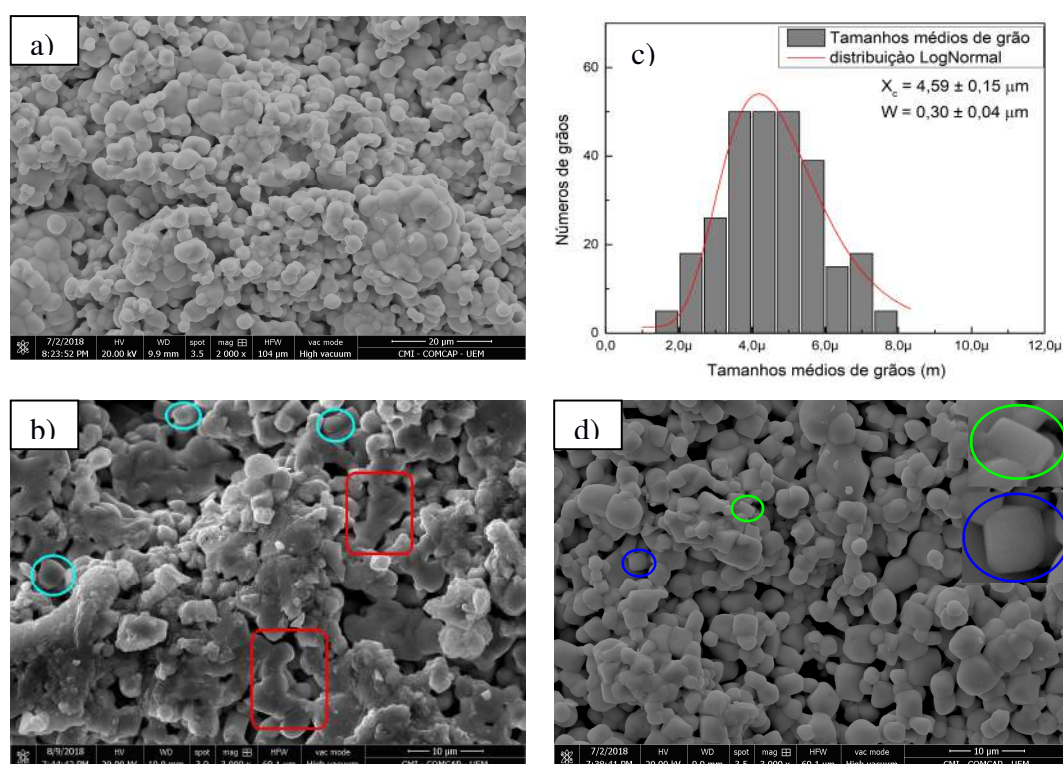
**Figura 5.8:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo de detecção de elétrons secundários (SE), para a cerâmica  $\text{Ba}_{0.3}\text{Na}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_3$  (BTNN30/70, barra 08). (a) micrografia de superfície. (b) micrografia de superfície fraturada - os círculos (em azul) e os retângulos (em vermelho) destacam respectivamente de regiões com fraturas intergranulares e transgranulares, (c) histograma de distribuição de tamanhos médios de grão- linha em vermelho: ajuste com função LogNormal.  $X_c$ - tamanho médio de grão.  $W$  - largura a meia altura da curva em vermelho, (d) grãos de superfície com morfologia cubica (em azul) e grãos com morfologia tetragonal (em verde).





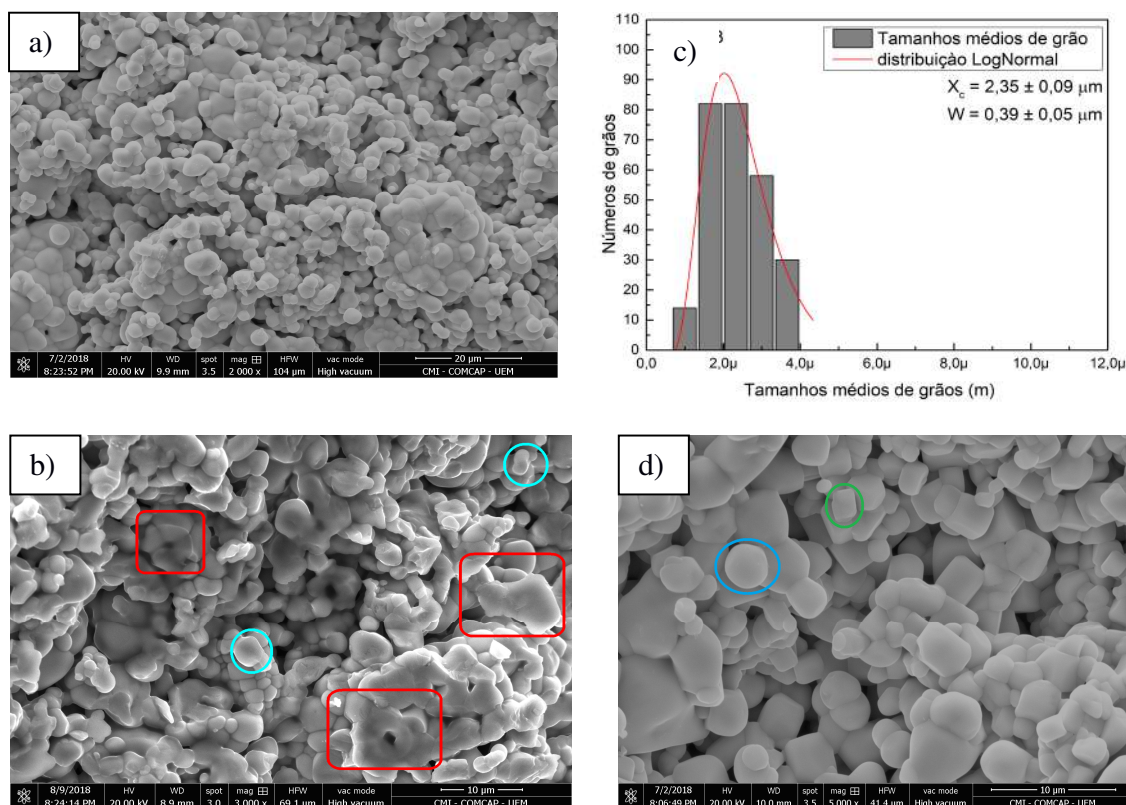
**Figura 5.9:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo de detecção de elétrons secundários (SE), para a cerâmica Ba<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> (BTNN2080, barra 01). (a) micrografia de superfície. (b) micrografia de superfície fraturada - os círculos (em azul) e os retângulos (em vermelho) destacam respectivamente regiões com fraturas intergranulares e transgranulares, (c) histograma de distribuição de tamanhos médios de grão- linha em vermelho: ajuste com função LogNormal.  $X_c$ - tamanho médio de grão.  $W$  - largura a meia altura da curva em vermelho, (d) grãos de superfície com morfologia cubica (em azul) e grãos com morfologia tetragonal (em verde).





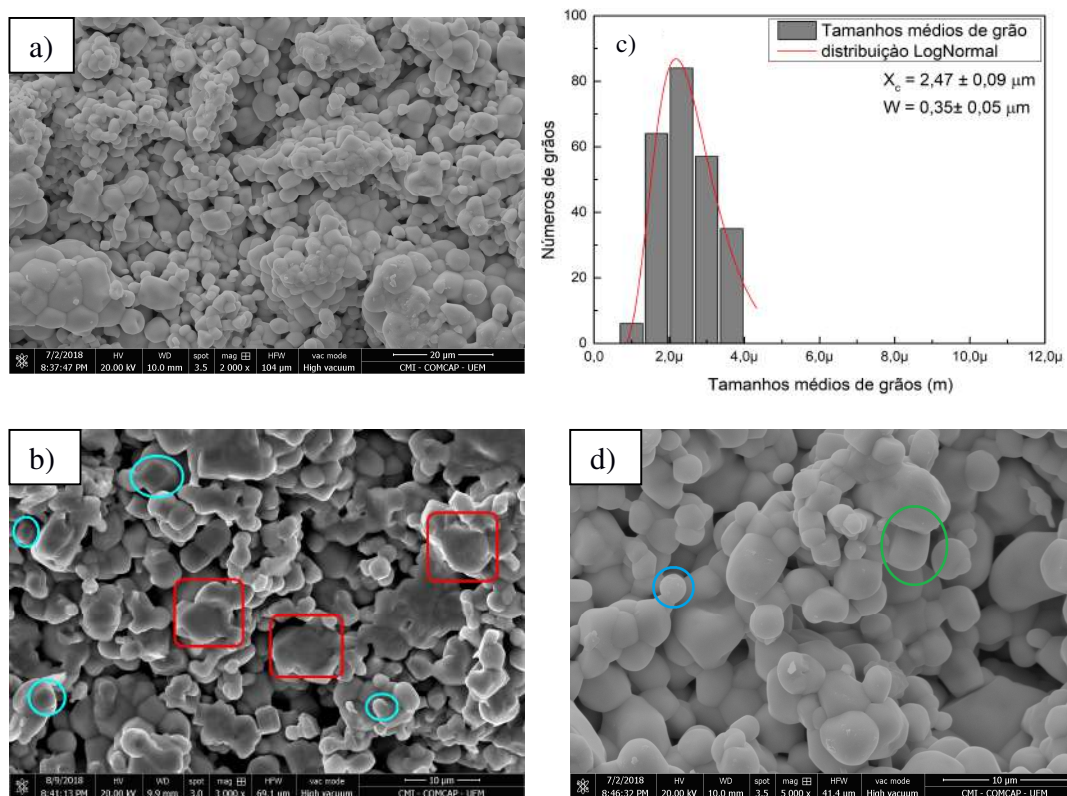
**Figura 5.10:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo de detecção de elétrons secundários (SE), para a cerâmica  $\text{Ba}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$  (BTNN20/80, barra 02). (a) micrografia de superfície. (b) micrografia de superfície fraturada - os círculos (em azul) e os retângulos (em vermelho) destacam respectivamente regiões com fraturas intergranulares e transgranulares, (c) histograma de distribuição de tamanhos médios de grão- linha em vermelho: ajuste com função LogNormal.  $X_c$ - tamanho médio de grão.  $W$  - largura a meia altura da curva em vermelho, (d) grãos de superfície com morfologia cubica (em azul) e grãos com morfologia tetragonal (em verde).





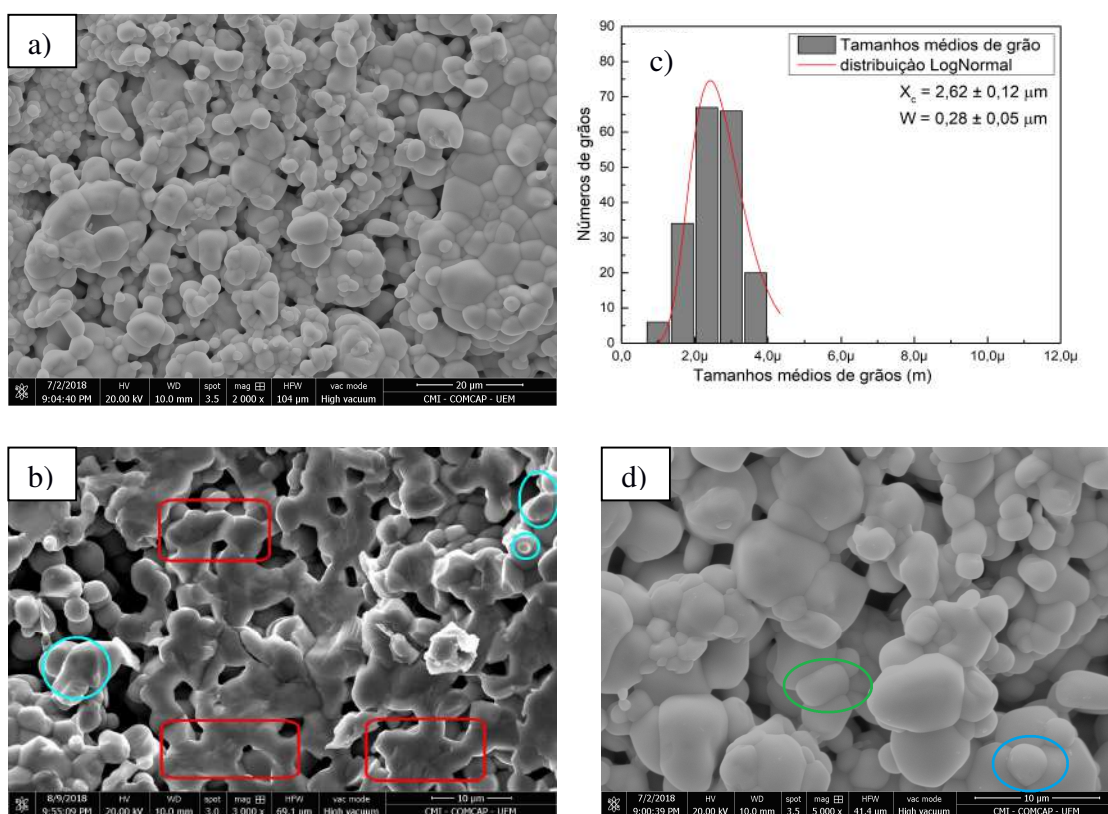
**Figura 5.11:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo de detecção de elétrons secundários (SE), para a cerâmica Ba<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> (BTNN2080, barra 03). (a) micrografia de superfície. (b) micrografia de superfície fraturada - os círculos (em azul) e os retângulos (em vermelho) destacam respectivamente regiões com fraturas intergranulares e transgranulares, (c) histograma de distribuição de tamanhos médios de grão- linha em vermelho: ajuste com função LogNormal.  $X_c$ - tamanho médio de grão.  $W$  - largura a meia altura da curva em vermelho, (d) grãos de superfície com morfologia cubica (em azul) e grãos com morfologia tetragonal (em verde).





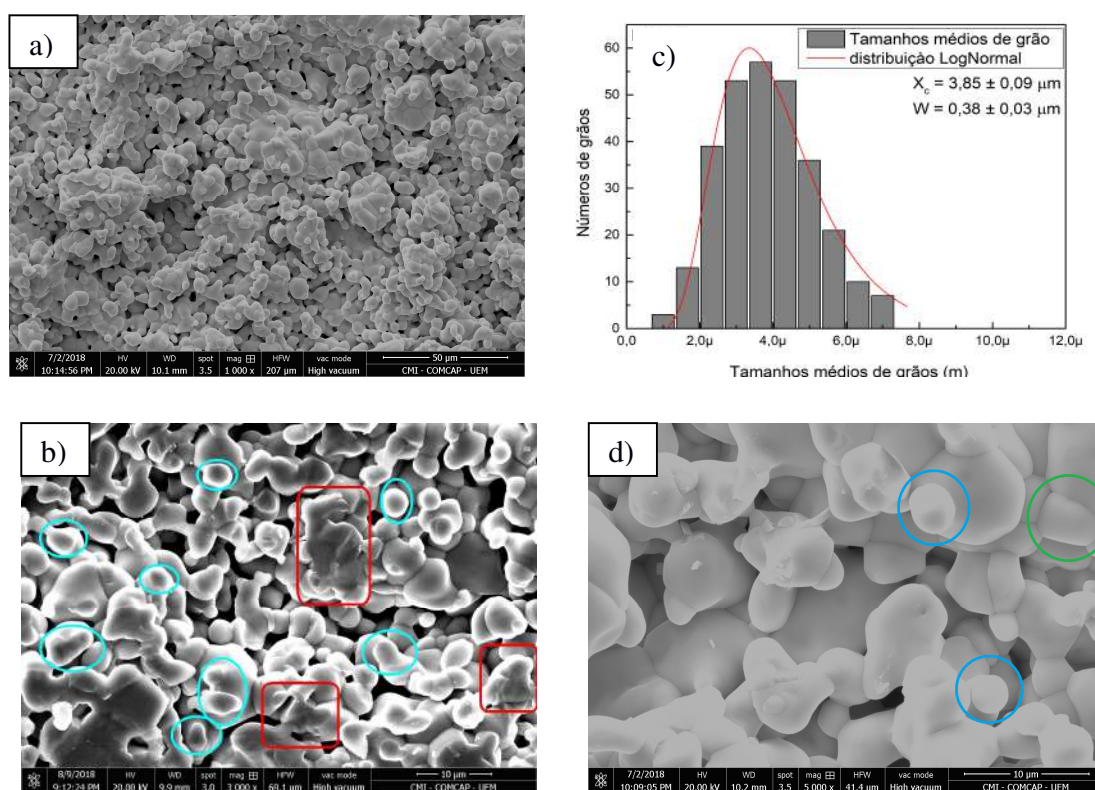
**Figura 5.12:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo de detecção de elétrons secundários (SE), para a cerâmica  $\text{Ba}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$  (BTNN20/80, barra 04). (a) micrografia de superfície. (b) micrografia de superfície fraturada - os círculos (em azul) e os retângulos (em vermelho) destacam respectivamente regiões com fraturas intergranulares e transgranulares, (c) histograma de distribuição de tamanhos médios de grão- linha em vermelho: ajuste com função LogNormal.  $X_c$ - tamanho médio de grão.  $W$  - largura a meia altura da curva em vermelho, (d) grãos de superfície com morfologia cubica (em azul) e grãos com morfologia tetragonal (em verde).





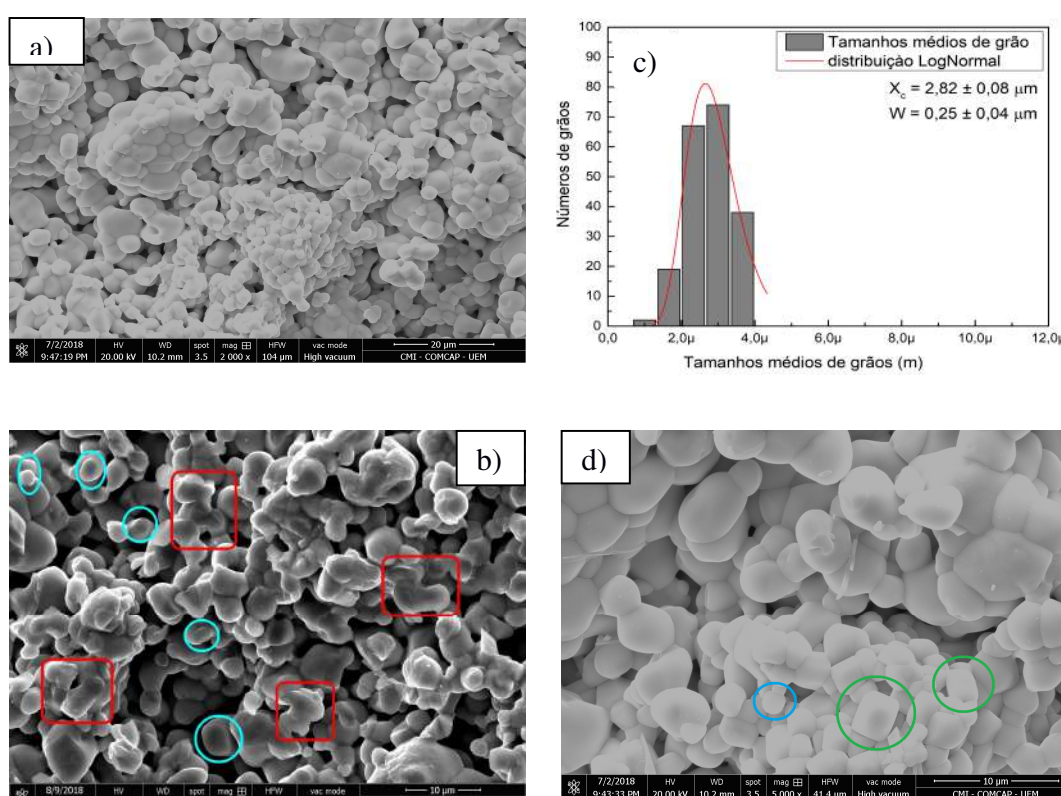
**Figura 5.13:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo de detecção de elétrons secundários (SE), para a cerâmica  $\text{Ba}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$  (BTNN20/80, barra 05). (a) micrografia de superfície. (b) micrografia de superfície fraturada - os círculos (em azul) e os retângulos (em vermelho) destacam respectivamente regiões com fraturas intergranulares e transgranulares, (c) histograma de distribuição de tamanhos médios de grão- linha em vermelho: ajuste com função LogNormal.  $X_c$ - tamanho médio de grão.  $W$  - largura a meia altura da curva em vermelho, (d) grãos de superfície com morfologia cubica (em azul) e grãos com morfologia tetragonal (em verde).





**Figura 5.14:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo de detecção de elétrons secundários (SE), para a cerâmica  $\text{Ba}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$  (BTNN20/80, barra 07). (a) micrografia de superfície. (b) micrografia de superfície fraturada - os círculos (em azul) e os retângulos (em vermelho) destacam respectivamente regiões com fraturas intergranulares e transgranulares, (c) histograma de distribuição de tamanhos médios de grão- linha em vermelho: ajuste com função LogNormal.  $X_c$ - tamanho médio de grão.  $W$  - largura a meia altura da curva em vermelho, (d) grãos de superfície com morfologia cubica (em azul) e grãos com morfologia tetragonal (em verde).





**Figura 5.15:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo de detecção de elétrons secundários (SE), para a cerâmica  $\text{Ba}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$  (BTNN20/80, barra 08). (a) micrografia de superfície. (b) micrografia de superfície fraturada - os círculos (em azul) e os retângulos (em vermelho) destacam respectivamente regiões com fraturas intergranulares e transgranulares, (c) histograma de distribuição de tamanhos médios de grão- linha em vermelho: ajuste com função LogNormal.  $X_c$ - tamanho médio de grão.  $W$  - largura a meia altura da curva em vermelho, (d) grãos de superfície com morfologia cubica (em azul) e grãos com morfologia tetragonal (em verde).



## 5.4 Módulos Elásticos

Os módulos elásticos (Módulo de Young,  $E$ , Módulo de Cisalhamento,  $G$ , e razão de Poisson,  $\mu$ ) foram determinados por meio do método de excitação por impulso (ASTM E1876\_09) e estão listados nas tabelas 5.4 e 5.6. Como realizamos várias medidas das frequências naturais de vibração, e como o erro na medição é baixo, a precisão do cálculo dos módulos elásticos é elevada. Considerando, ainda, que as tolerâncias de fabricação e medição das faces laterais é de 0,13 mm para as barras das amostras estudadas, o erro nos módulos elásticos varia de 0,01 a 0,04 GPa, quando calculados a partir das vibrações flexionais e torcionais das barras estudadas.

Na Tabela 5.3 estão listadas as medidas de comprimento,  $L$ , largura,  $b$ , espessura,  $t$ , massa,  $m$ , distância até o ponto nodal,  $P_{\text{nodal}}$ , e densidade geométrica,  $\rho_{\text{geom}}$ , para as amostras de BTNN3070. Esses dados são usados para a determinação dos módulos elásticos, conforme as equações 3.4, 3.6 e 3.8 do Capítulo 3.

**Tabela 5.3:** Comprimento,  $L$ , massa,  $m$ , largura,  $b$ , espessura,  $t$ , ponto nodal,  $P_{\text{nodal}}$  e densidade geométrica,  $\rho_{\text{geom}}$ , todas dentro das especificações exigidas pela norma (ASTM E1876\_09) para as amostras BTNN30/70 sinterizadas a 1220 °C/1h em fluxo de oxigênio.

<b>Barras</b>	<b><math>L</math> (mm) <math>\pm 0,05</math></b>	<b><math>b</math> (mm) <math>\pm 0,001</math></b>	<b><math>t</math> (mm) <math>\pm 0,001</math></b>	<b><math>m</math> (g) <math>\pm 0,00001</math></b>	<b><math>P_{\text{nodal}}</math> (mm) <math>\pm 0,05</math></b>	<b><math>\rho_{\text{geom}}</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>01</b>	46,06	4,07	3,01	2,05	10,31	3,63
<b>02</b>	44,73	4,04	3,08	2,08	10,01	3,73
<b>03</b>	42,87	4,01	3,05	2,06	9,60	3,92
<b>04</b>	45,51	4,07	3,05	2,03	10,19	3,59
<b>05</b>	20,62	4,00	3,08	0,99	4,61	3,89
<b>06</b>	43,27	4,07	2,90	1,89	9,69	3,7
<b>07</b>	44,27	4,05	3,07	2,07	9,91	3,76
<b>08</b>	44,03	4,07	2,98	1,95	9,86	3,65
<b>09</b>	23,65	4,11	2,97	1,06	5,29	3,67



Na Tabela 5.4 estão listados os valores da média de E, G e  $\mu$  de 15 medidas realizadas para as amostras (barras) de amostras de BTNN3070. Esses módulos elásticos foram calculados com o uso do software Sonelastic 3.0 do equipamento Sonelastic a partir dos dados geométricos de entrada das amostras, e das frequências de ressonância naturais de vibração dos modos flexionais e torcionais.

**Tabela 5.4:** Módulo Elástico ou Módulo de Young, E, Módulo de Cisalhamento, G, e razão de Poisson,  $\mu$ , obtidos para as amostras BTNN30/70 sinterizadas a 1220 °C/1h em fluxo de oxigênio.

Barras	E(GPa)	G(GPa)	$\mu$
1	61,54±0,04	24,55±0,01	0,25
2	78,66±0,04	31,64±0,02	0,24
3	97,60±0,06	39,35±0,02	0,24
4	61,02±0,04	24,67±0,02	0,23
5	99,8±0,10	39,99±0,05	0,24
6	81,98±0,05	32,79±0,02	0,25
7	81,05±0,05	32,73±0,02	0,23
8	79,29±0,10	32,03±0,02	0,23

Na Tabela 5.5 estão listadas as medidas de comprimento, L, largura, b, espessura, t, massa, m, distância até o ponto nodal,  $P_{nodal}$ , e densidade geométrica,  $\rho_{geom}$ , para as amostras de BTNN20/80. Esses dados são usados para a determinação dos módulos elásticos, conforme as equações 3.4, 3.6 e 3.8 do Capítulo 3.

**Tabela 5.5:** Comprimento, L, massa, m, largura, b, espessura, t, ponto nodal,  $P_{nodal}$  e densidade geométrica,  $\rho_{geom}$ , todas dentro das especificações exigidas pela norma (ASTM E1876\_09) para as amostras BTNN20/80 sinterizadas a 1220 °C/1h em fluxo de oxigênio.

Barras	L (mm) ± 0,05	b (mm) ± 0,001	t (mm) ± 0,001	m (g) ± 0,00001	$P_{noda}(mm) \pm$ 0,05	$\rho_{geom}$ (g/cm <sup>3</sup> )
01	46,04	4,01	3,03	2,08	10,31	3,71
02	45,78	4,04	3,02	1,95	10,25	3,49
03	46,07	4,06	3,09	1,98	10,31	3,42
04	38,02	3,95	3,03	1,51	8,51	3,31
05	46,35	4,08	3,06	1,98	10,38	3,42
06	41,66	3,98	2,91	1,64	9,33	3,39
07	46,19	4,06	2,98	2,01	10,34	3,59
08	46,36	4,12	3,09	2,03	10,38	3,43



Na Tabela 5.6 estão listados os valores da média de E, G e  $\mu$  de 15 medidas realizadas para as amostras (barras) de amostras de BTNN20/80. Esses módulos elásticos foram calculados com o uso do software do equipamento Sonelastic a partir dos dados geométricos de entrada das amostras e das frequências de ressonância naturais de vibração dos modos flexionais e torcionais.

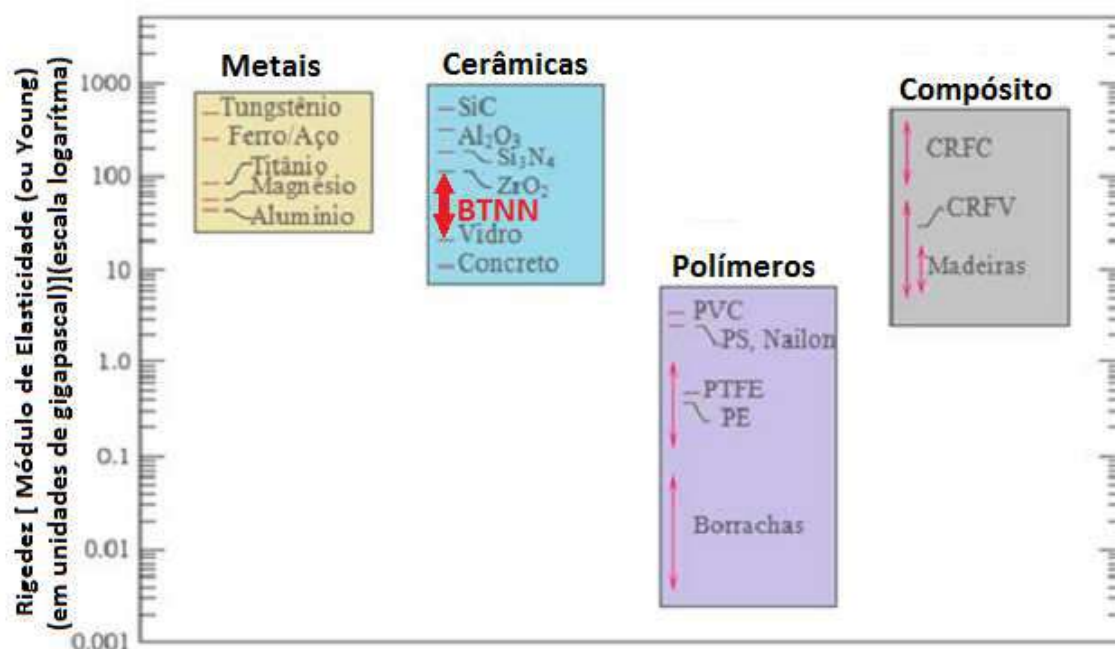
**Tabela 5.6:** Módulo Elástico ou Módulo de Young E, Módulo de Cisalhamento G e razão de Poisson  $\mu$  obtidos para as amostras BTNN30/70 sinterizadas a 1220 °C/1h em fluxo de oxigênio.

Barras	E(GPa)	G(GPa)	$\mu$
1	57,28±0,03	22,95±0,01	0,248
2	38,62±0,02	15,63±0,01	0,235
3	38,42±0,02	15,46±0,01	0,244
4	31,90±0,02	12,90±0,01	0,236
5	39,20±0,02	15,82±0,01	0,241
6	40,67±0,02	16,47±0,01	0,236
7	46,90±0,02	18,88±0,01	0,248
8	34,87±0,01	14,06±0,01	0,245

A Figura 5.16 ilustra os valores dos módulos elásticos de diversos materiais metálicos e não metálicos. Os valores experimentais apresentados nas Tabelas 5.4 e 5.6, foram incluídos nessa figura para podermos compará-los com os usualmente reportados na literatura. Desta forma, podemos afirmar que os compostos BTNN30/70, com valores de E variando de ~ 61 a ~ 98 GPa, e BTNN20/80, com valores de E variando de ~ 32 a ~ 57 GPa, possuem módulos elásticos adequados, típicos de materiais cerâmicos convencionais, o que é um ponto muito positivo para aplicações práticas. Ou seja, verificamos que devido ao fato de que as propriedades elétricas do BTNN30/70 e do BTNN20/80 estão dentro do intervalo observado para outros materiais cerâmicos polares, como BaTiO<sub>3</sub> [47], NaNbO<sub>3</sub> [48], LiNbO<sub>3</sub> [35] PZT etc. E também devido ao fato desses materiais apresentarem excelentes propriedades dielétricas e piezoelétricas [2,3],



os mesmos podem ser potencialmente aplicados, como dispositivos piezoelétricos, eletrostritivos e piroelétricos, por exemplo.

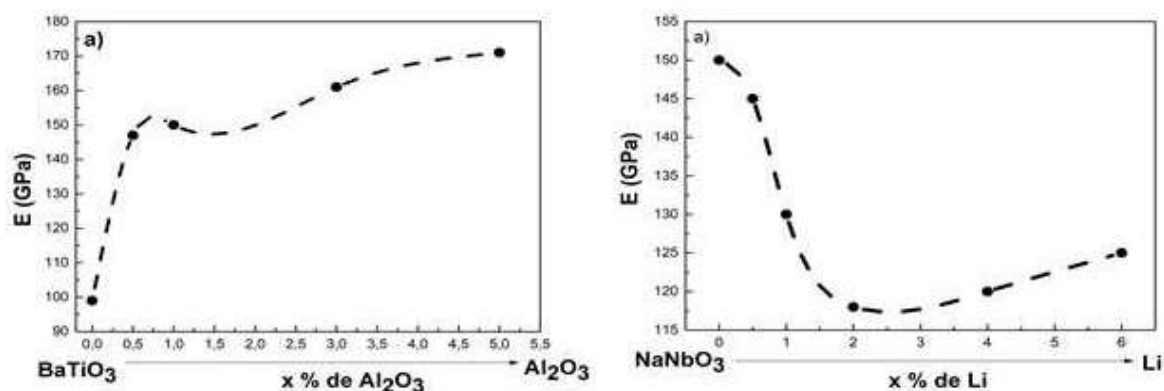


**Figura 5.16:** Gráfico de barras dos valores de Módulo Elástico (Young), à temperatura ambiente, para vários materiais metálicos, cerâmicos, polímeros e compósitos com destaque para as cerâmicas BaTiO<sub>3</sub>-NaNbO<sub>3</sub> (BTNN) (adaptado de [4]) com os resultados obtidos para o BTNN30/70 e BTNN20/80, que estão no intervalo de (32 a 98 GPa).

Comparando-se o BTNN com os materiais ferroelétricos que são bem utilizados em aplicações tecnológicas, suas características básicas são a ocorrência de uma polarização espontânea cuja direção pode ser alterada por meio de um campo elétrico externo. Entre os materiais ferroelétricos conhecidos, os que possuem estrutura do tipo perovskita são os mais interessantes. Como exemplos podemos citar o Niobato de Sódio, NaNbO<sub>3</sub> e o Titanato de Bário BaTiO<sub>3</sub>. Algumas soluções sólidas baseadas no Niobato de Sódio e também no BaTiO<sub>3</sub> têm propriedades piezoelétricas interessantes, além de não conterem chumbo, cumprindo assim uma demanda importante da indústria de alta tecnologia com relação à redução do impacto ambiental associados a utilização de metais pesados em dispositivos eletro-eletrônicos [47,48].



A título de resultado a Figura 5.17 ilustra o comportamento de E para uma solução sólida de  $\text{BaTiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  e para o  $\text{NaNbO}_3$  dopado com Li. Quando comparados com os valores de E obtidos neste trabalho, torna-se evidente o fato de que o BTNN30/70 e BTNN20/80 podem substituir os materiais analisados na Figura 5.17 em aplicações próprias.



**Figura 5.17:** Comportamento do Módulo de Young (a) em soluções sólidas  $\text{BaTiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  em função da concentração  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b) em soluções sólidas de  $\text{NaNbO}_3\text{-Li}$  em função da concentração de Li [47,48].

#### 5.4.1 Tenacidade à Fratura

Um dos desafios para calcular a Tenacidade à Fratura de um material cerâmico é conseguir fazer o entalhe nas amostras de acordo as especificações das normas relativas à técnica SEVNB (vide Cap.4). Como os entalhes foram feitos manualmente, uma pequena inclinação da lâmina de barbear durante a realização do entalhe é suficiente para fraturar a cerâmica, como de fato aconteceu com a sexta amostra do composto BTNN20/80. A Tabela 5.7 lista os valores dos comprimentos dos entalhes ( $a_i$ ), como ilustrado na Figura 4.7 (Cap.4), e a razão entre a espessura da amostra (W) e a média dos três comprimentos medidos no entalhe ( $a$ ).



**Tabela 5.7:** Valores de três medidas do comprimento do entalhe ( $a_1, a_2, a_3$ ) para cada amostra do composto BTNN30/70 e a razão entre a média dessas três medidas e a espessura da amostra ( $a/W$ ).

<b>Barras</b>	<b><math>a_1(\text{mm})</math></b>	<b><math>a_2(\text{mm})</math></b>	<b><math>a_3(\text{mm})</math></b>	<b><math>a/W</math></b>
<b>1</b>	0,65	0,73	0,65	0,22
<b>2</b>	0,52	0,45	0,5	0,16
<b>3</b>	0,45	0,32	0,35	0,12
<b>4</b>	0,73	0,79	0,80	0,25
<b>5</b>	0,43	0,34	0,44	0,13
<b>6</b>	0,43	0,41	0,34	0,13
<b>7</b>	0,3	0,29	0,37	0,10
<b>8</b>	0,4	0,35	0,33	0,12

Após a obtenção dos valores dos comprimentos dos entalhes, as amostras foram submetidas ao ensaio de flexão de três pontos, o que resultou nos valores necessários da força aplicada ( $P_{\max}$ ) para o cálculo da Tenacidade à Fratura usando a equação 3.12. A Tabela 5.8 lista os parâmetros necessários para o cálculo da Tenacidade à Fratura utilizando as equações 3.12 e 3.14.

**Tabela 5.8:** Força de aplicação  $P_{\max}$ , largura da amostra  $B$ , espessura da amostra  $W$ , e função da razão de  $a/W$ . Esses são parâmetros necessários para o cálculo da Tenacidade à Fratura ( $K_{Ic}$ ) das amostras BTNN30/70.

<b>Barras</b>	<b><math>P_{\max}(\text{N})</math></b>	<b><math>B(\text{mm})</math></b>	<b><math>W(\text{mm})</math></b>	<b><math>a/W</math></b>	<b><math>g(a/W)</math></b>	<b><math>K_{Ic}(\text{MPam}^{1/2})</math></b>
<b>1</b>	14,65	4,04	3,01	0,22	3,11	1,11
<b>2</b>	21,39	4,07	3,08	0,16	2,61	1,00
<b>3</b>	21,99	4,01	3,05	0,12	2,37	0,77
<b>4</b>	12,92	4,07	3,05	0,25	3,47	1,2
<b>5</b>	25,30	4,00	3,08	0,13	2,43	0,95
<b>6</b>	21,79	4,07	2,90	0,13	2,43	0,88
<b>7</b>	26,10	4,05	3,07	0,10	2,28	0,78
<b>8</b>	19,27	4,07	2,98	0,12	2,37	0,69



A Tabela 5.9 lista os valores dos comprimentos dos entalhes ( $a_i$ ), como ilustrado na Figura 4.7 (Cap.4), e a razão entre a espessura da amostra ( $W$ ) e a média dos três comprimentos medidos no entalhe ( $a$ ).

**Tabela 5.9:** Valores de três medidas do comprimento do entalhe ( $a_1, a_2, a_3$ ) para cada amostra do composto BTNN20/80 e a razão entre a média dessas três medidas e a espessura da amostra ( $a/W$ ).

Barras	$a_1(\text{mm})$	$a_2(\text{mm})$	$a_3(\text{mm})$	$a/W$
1	0,55	0,5	0,52	0,17
2	0,68	0,65	0,65	0,21
3	0,8	0,75	0,75	0,24
4	0,75	0,74	0,85	0,25
5	0,62	0,55	0,55	0,17
7	0,64	0,56	0,55	0,19
8	0,95	0,95	0,95	0,30

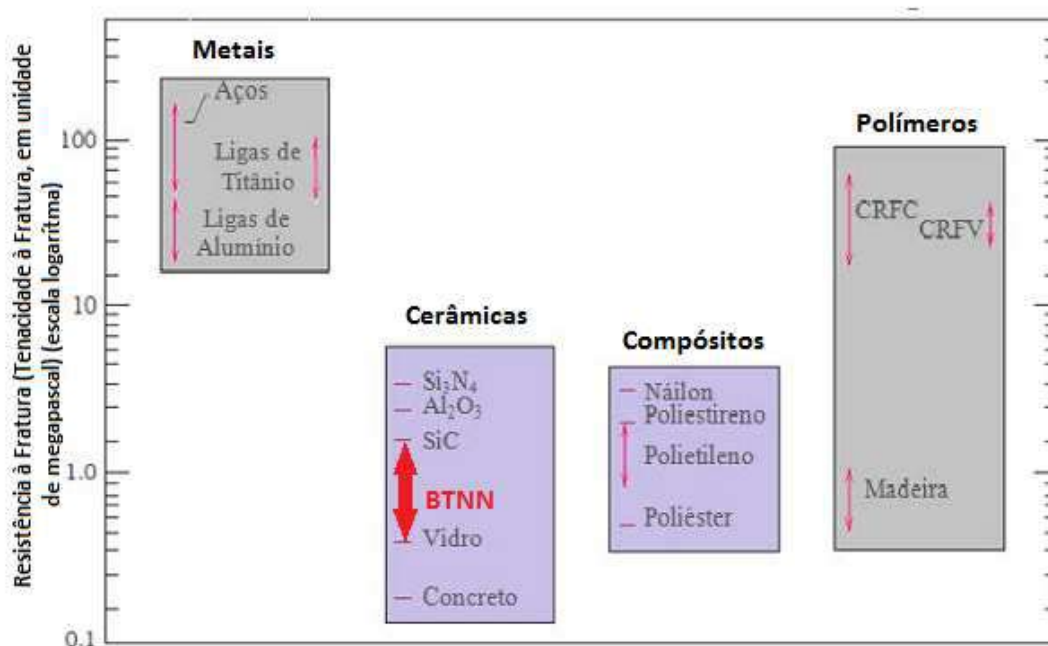
Após a obtenção dos valores dos comprimentos dos entalhes, as amostras foram submetidas ao ensaio de flexão de três pontos, o que resultou nos valores necessários da força aplicada ( $P_{\max}$ ) para o cálculo da tenacidade à fratura usando a equação 3.12. A tabela 5.10 lista os parâmetros necessários para o cálculo da tenacidade à fratura utilizando as equações 3.12 e 3.14.

**Tabela 5.10:** Força de aplicação  $P_{\max}$ , largura da amostra  $B$ , espessura da amostra  $W$ , e função da razão de  $a/W$ . Esses são parâmetros necessários para o cálculo da Tenacidade a Fratura ( $K_{ic}$ ) das amostras BTNN20/80.

Barras	$P_{\max}(\text{N})$	$B(\text{mm})$	$W(\text{mm})$	$a/W$	$g(a/W)$	$K_{ic}(\text{MPa.m}^{1/2})$
1	23,25	4,01	3,03	0,17	2,68	2,28
2	14,65	4,04	3,02	0,21	3,01	1,03
3	11,36	4,06	3,09	0,24	3,34	0,96
4	11,7	3,95	3,03	0,25	3,47	1,13
5	17,89	4,08	3,06	0,17	2,68	0,9
7	14,42	4,06	2,98	0,19	2,83	0,88
8	10,14	4,12	3,09	0,3	4,33	1,39



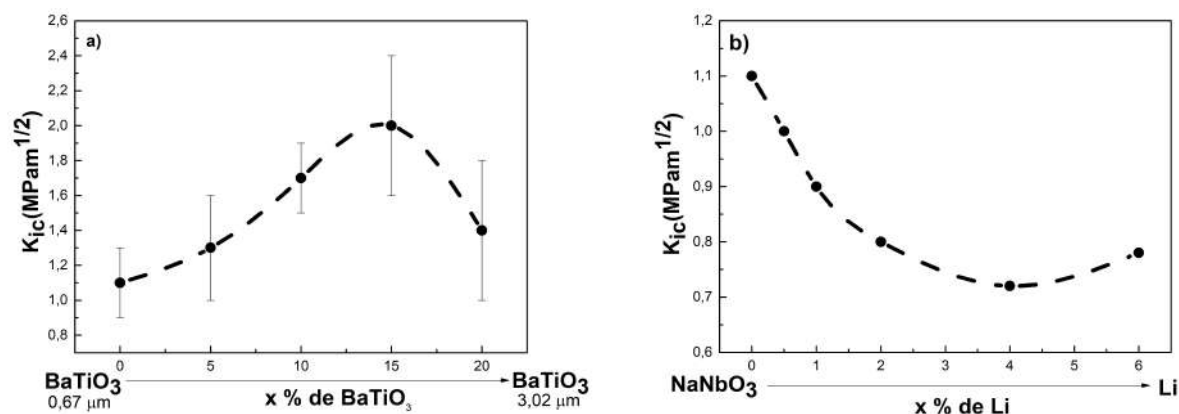
Os valores obtidos e apresentados nas Tabelas 5.8 e 5.10 para a Tenacidade à Fratura, à temperatura ambiente, estão dentro do esperado para cerâmicas em geral ( $0,1$  a  $10 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ) [4]. A Figura 5.18 ilustra os valores de  $K_{Ic}$  para vários materiais, (metálicos, cerâmicos, polímeros e compósitos). Com destaque, inserimos os resultados obtidos para o BTNN30/70 e BTNN20/80, que estão no intervalo de ( $0,69$  a  $2,4 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ).



**Figura 5.18:** Gráfico de barras de valores de Tenacidade à Fratura ( $K_{Ic}$ ) à temperatura ambiente para vários materiais (metálicos, cerâmicos, polímeros e compósitos), com destaque para as cerâmicas de BaTiO<sub>3</sub>-NaNbO<sub>3</sub> (BTNN) processados nesse trabalho (adaptado de [4]).

A Figura 5.19 apresenta gráficos os valores da Tenacidade à Fratura obtidos para o (BaTiO<sub>3</sub>) [22], e o (NaNbO<sub>3</sub>) [48]. O que observa-se é que os valores de  $K_{Ic}$  obtidos para as amostras (barras) BTNN30/70 e BTNN20/80, mais uma vez, os qualifica para aplicações práticas nos quais  $K_{Ic}$  é um fator crucial para o bom desempenho do dispositivo proposto.





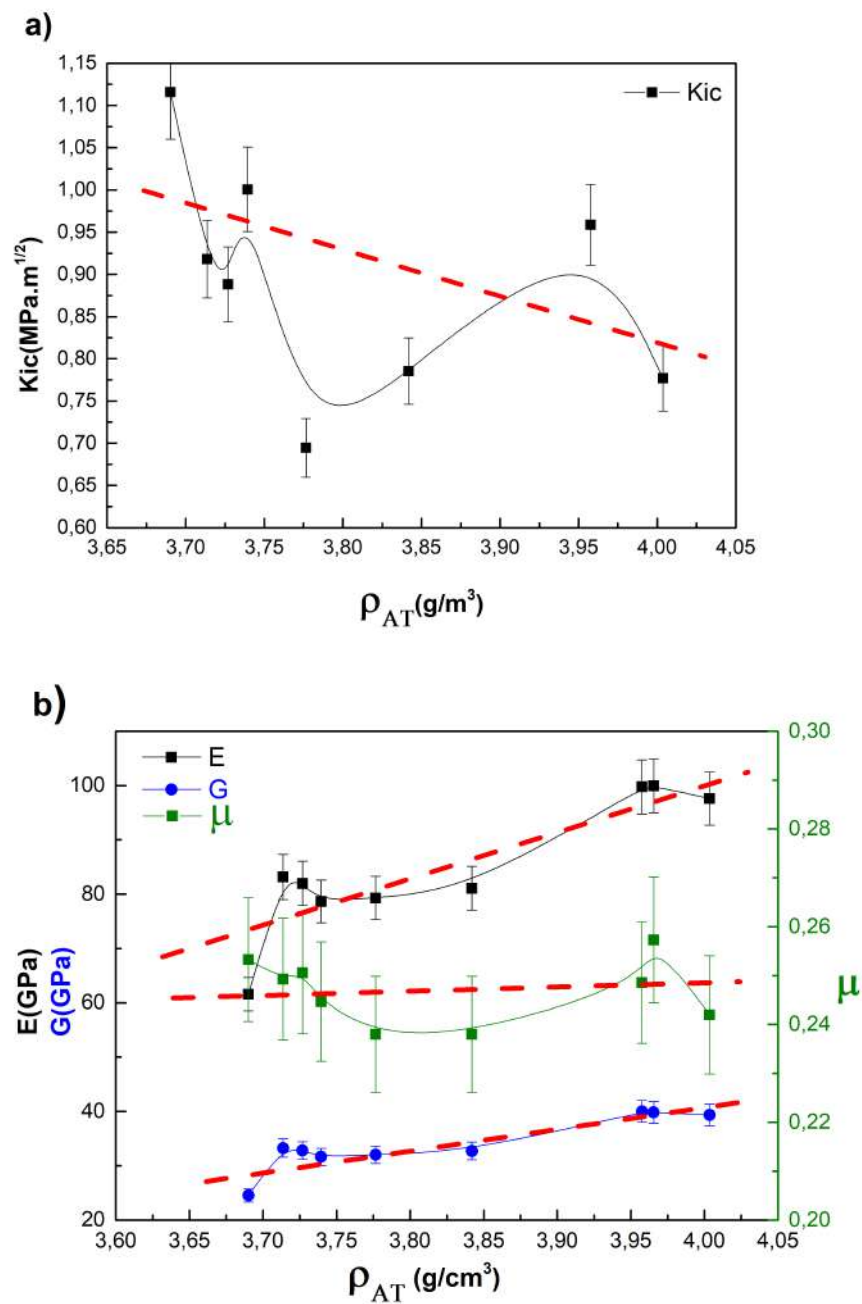
**Figura 5.19:** Comportamento da Tenacidade à fratura (a) para mistura de  $\text{BaTiO}_3$  com diferentes tamanhos médio de grão. (b) para o  $\text{NaNbO}_3$  dopado com Li [22,48].

#### 5.4.2 Tenacidade à Fratura e Módulos Elásticos: correlação com fatores microestruturais

Neste trabalho pode ser observado que, a despeito de formas utilizadas o mesmo protocolo de síntese e caracterização envolve uma variação significativa nos valores dos resultados das propriedades mecânicas para as amostras (barras) de BTNN30/70 e de BTNN20/80. Devido a esse fato, nesta seção vamos tentar correlacionar os resultados obtidos com os fatores microestruturais das amostras, com o intuito de encontrar uma resposta para essa variação dos valores das propriedades elásticas e de  $K_{Ic}$ .

Na Figura 5.20 são apresentados os gráficos e linhas de tendência (vide legenda da figura) de  $K_{Ic}$ ,  $E$ ,  $G$  e  $\mu$  em função da densidade aparente total ( $\rho_{AT}$ ) para as amostras (barras) de BTNN3070.

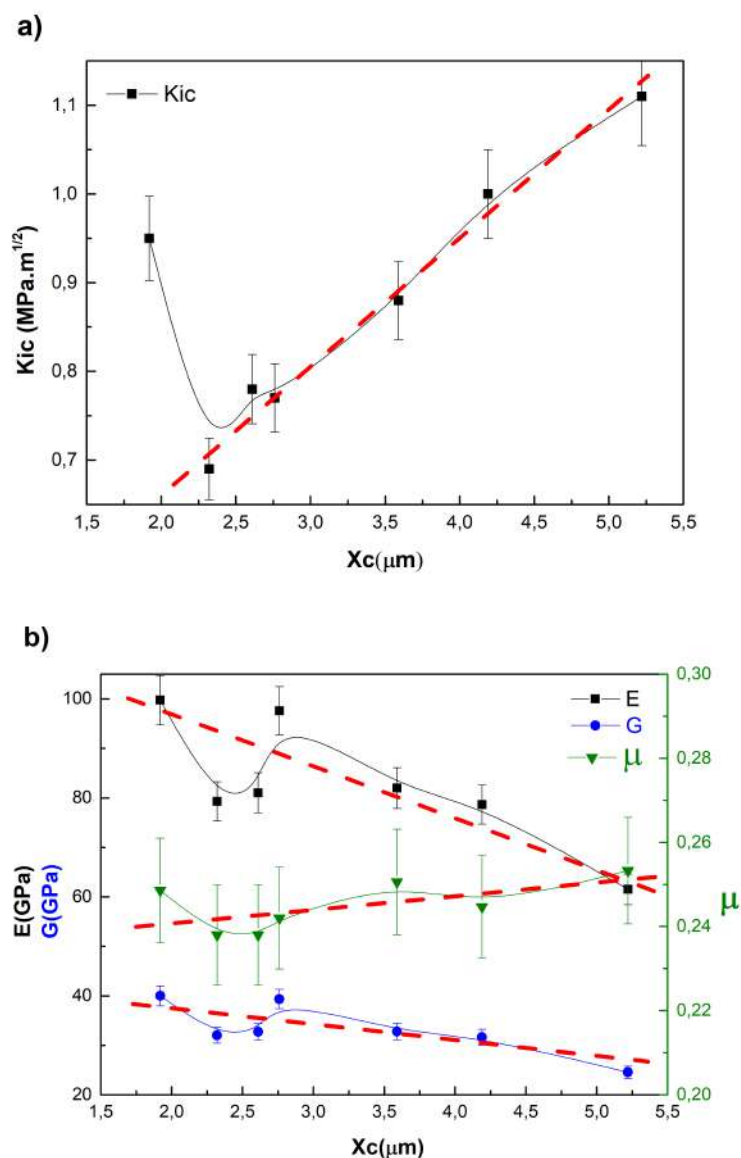




**Figura 5.20:** a) Tenacidade à Fratura,  $K_{ic}$  e b) Módulo de Young,  $E$ , Módulo de Cisalhamento,  $G$ , e razão de Poisson,  $\mu$ , em função da densidade aparente total,  $\rho_{AT}$ , para as barras de BTNN30/70. As linhas são guias para os olhos. As retas tracejadas, em vermelho, traçam linhas de tendência de variação da propriedade ou parâmetro correspondente com o aumento da densidade das amostras de BTNN30/70.



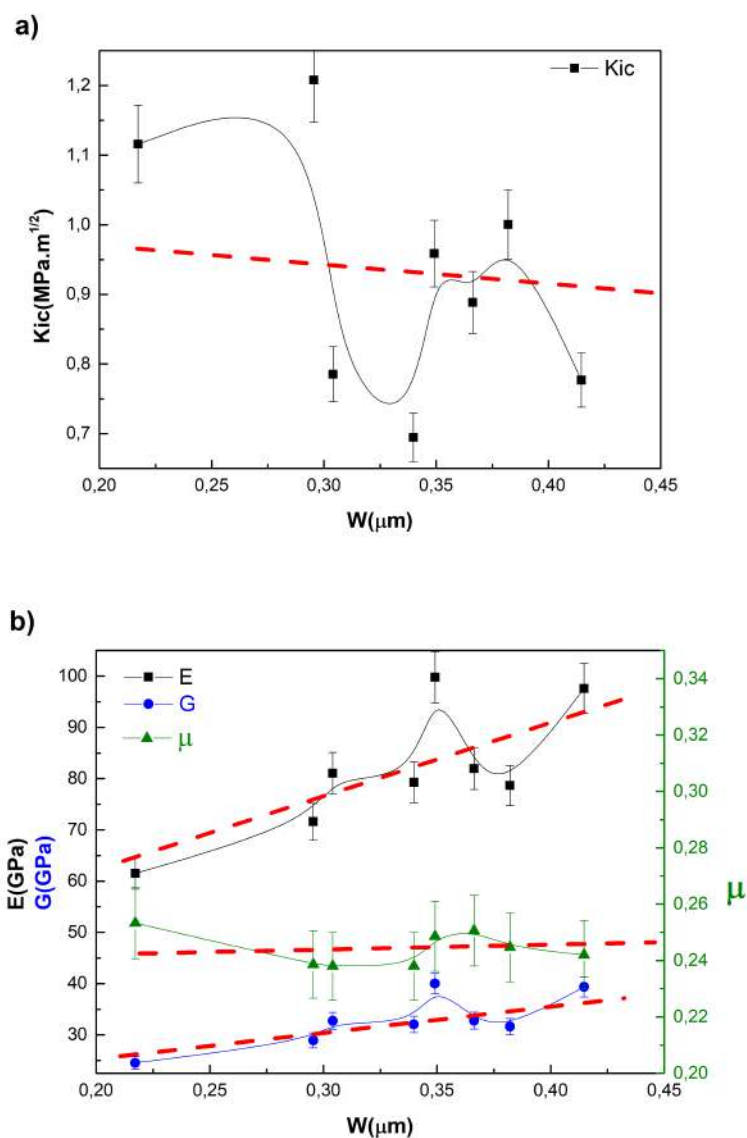
Na Figura 5.21 são apresentados os gráficos e linhas de tendência (vide legenda da figura) de  $K_{ic}$ ,  $E$ ,  $G$ , e  $\mu$ , em função do tamanho médio de grãos ( $X_c$ ) para as amostras (barras) de BTNN30/70.



**Figura 5.21:** a) Tenacidade à Fratura,  $K_{ic}$ , e b) Módulo de Young,  $E$ , Módulo de Cisalhamento,  $G$ , e razão de Poisson,  $\mu$ , em função do tamanho médio de grão ( $X_c$ ) para as barras de BTNN30/70. As linhas são guias para os olhos. As retas tracejadas em vermelho, traçam linhas de tendência de variação da propriedade ou parâmetro correspondente com o aumento do tamanho médio de grão das amostras de BTNN30/70.



Na Figura 5.22 são apresentados os gráficos e linhas de tendência (vide legenda da figura) de  $K_{ic}$ ,  $E$ ,  $G$  e  $\mu$  em função da largura meia altura da distribuição de tamanhos de grão para as amostras (barras) de BTNN30/70.

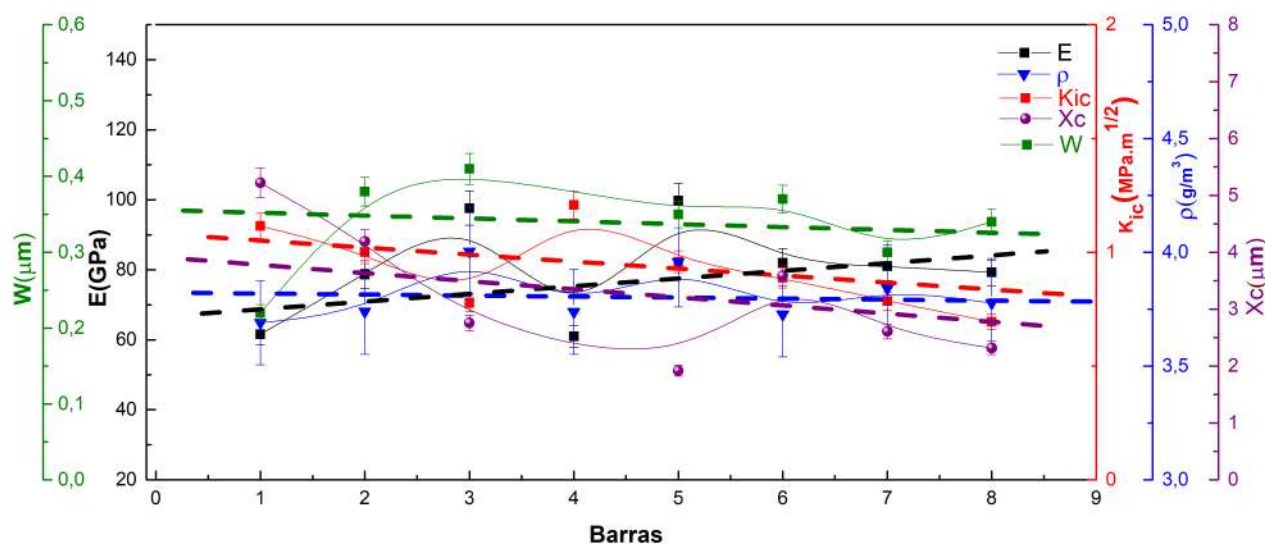


**Figura 5.22:** a) Tenacidade à Fratura,  $K_{ic}$ , e b) Módulo de Young,  $E$ , Módulo de Cisalhamento,  $G$ , e razão de Poisson,  $\mu$ , em função da largura meia altura para as barras de BTNN30/70. As linhas são guias para os olhos. As retas tracejadas em vermelho, traçam linhas de tendência de variação da propriedade ou parâmetro correspondente com o aumento da largura meia altura das amostras de BTNN30/70.



Com o propósito de aprofundar ainda mais análise do comportamento das propriedades físicas e sua dependência com às características microestruturais das amostras analisadas ( $K_{Ic}$ ,  $E$ ,  $W$ ,  $X_c$ ,  $\rho$ ) é apresentado para cada amostra individual analisada na Figura 5.23. Curiosamente, ao que tudo indica, parece não haver uma dependência clara de nenhum desses parâmetros quando compararmos os valores obtidos para cada um deles nas amostras individuais.

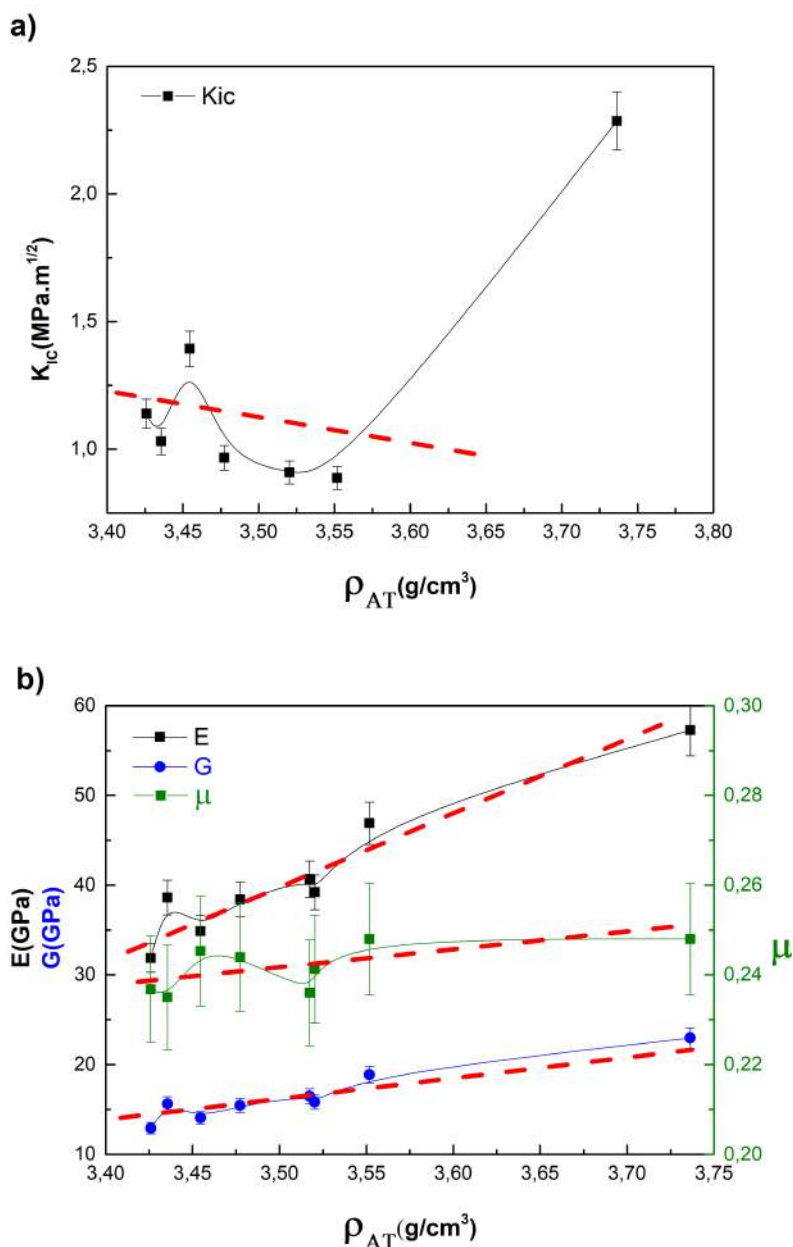
Das análises anteriores podemos observar que os parâmetros característicos das propriedades mecânicas das barras de BTNN30/70 apresentam comportamentos distintos quando se considera a distribuição de tamanhos de grão e os tamanhos médios de grão. Na verdade, nota-se uma tendência do  $K_{Ic}$  aumentar com o aumento do tamanho médio de grão, enquanto os parâmetros elásticos diminuem. Ou seja, a medida que a amostra torna-se elasticamente mais robusta, há a necessidade de aplicação de cargas maiores para que a mesma sejam fraturadas. Curiosamente, com relação à distribuição de tamanhos de grão, há um comportamento inverso.



**Figura 5.23** Os comportamentos dos parâmetros Tenacidade à Fratura,  $K_{Ic}$ , Módulo de Young,  $E$ , densidade, largura meio altura,  $W$ , tamanho médio de grão,  $X_c$  para barras individuais de BTNN30/70. As linhas são guias para os olhos. As retas tracejadas correspondente a cor de cada parâmetro, traçam linhas de tendência de variação da propriedade ou parâmetro correspondente com as amostras de BTNN30/70.



Na Figura 5.24 são apresentados os gráficos e linhas de tendência (vide legenda da figura) de  $K_{IC}$ ,  $E$ ,  $G$ , e  $\mu$ , em função da densidade para as amostras (barras) de BTNN20/80.

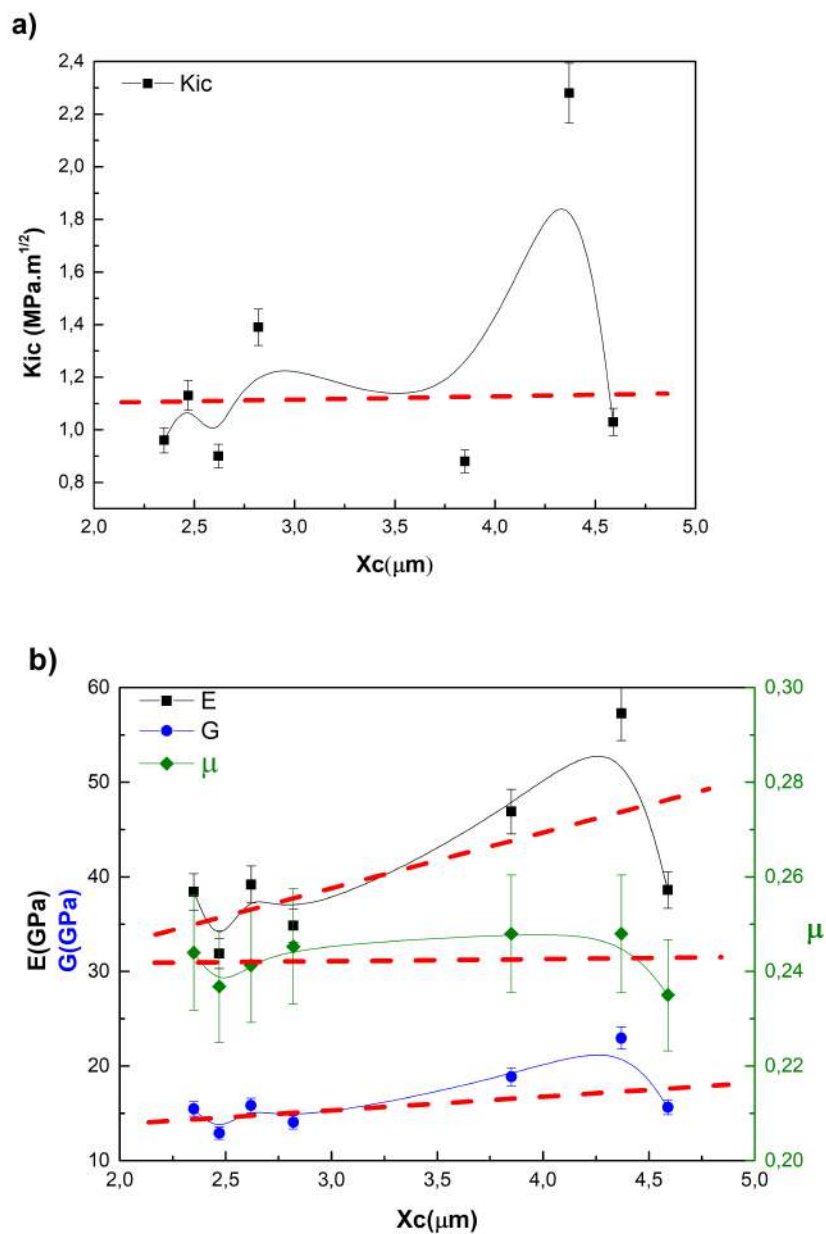


**Figura 5.24:** a) Tenacidade à Fratura  $K_{IC}$ , e b) Módulo de Young  $E$ , Módulo de Cisalhamento,  $G$ , e razão de Poisson,  $\mu$ , em função da densidade aparente total ( $\rho_{AT}$ ) para as barras de BTNN20/80. As linhas são guias para os olhos. As retas tracejadas em vermelho, traçam linhas de tendência de variação da propriedade



ou parâmetro correspondente com o aumento da densidade das amostras de BTNN20/80.

Na Figura 5.25 são apresentados os gráficos e linhas de tendência (vide legenda da figura) de  $K_{ic}$ ,  $E$ ,  $G$  e  $\mu$  em função do tamanho médio de grão para as amostras (barras) de BTNN20/80.

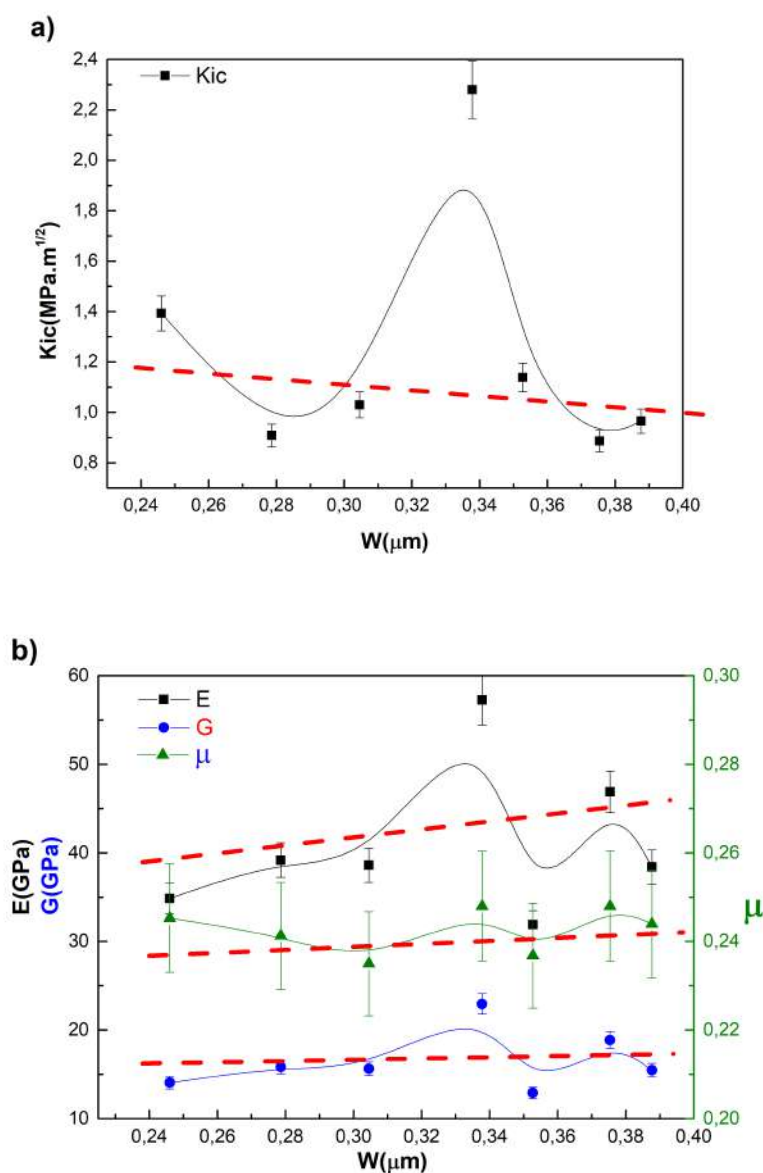


**Figura 5.25:** a) Tenacidade à Fratura  $K_{ic}$ , e b) Modulo de Young,  $E$ , Módulo de Cisalhamento,  $G$ , e razão de Poisson,  $\mu$ , em função do tamanho médio de grão ( $X_c$ ) para as barras de BTNN20/80. As linhas são guias para os olhos. As retas



tracejadas em vermelho, traçam linhas de tendência de variação da propriedade ou parâmetro correspondente com o aumento do tamanho médio de grão amostras de BTNN20/80.

Na Figura 5.26 são apresentados os gráficos e linhas de tendência (vide legenda da figura) de  $K_{ic}$ ,  $E$ ,  $G$  e  $\mu$  em função da largura meia altura para as amostras (barras) de BTNN20/80.



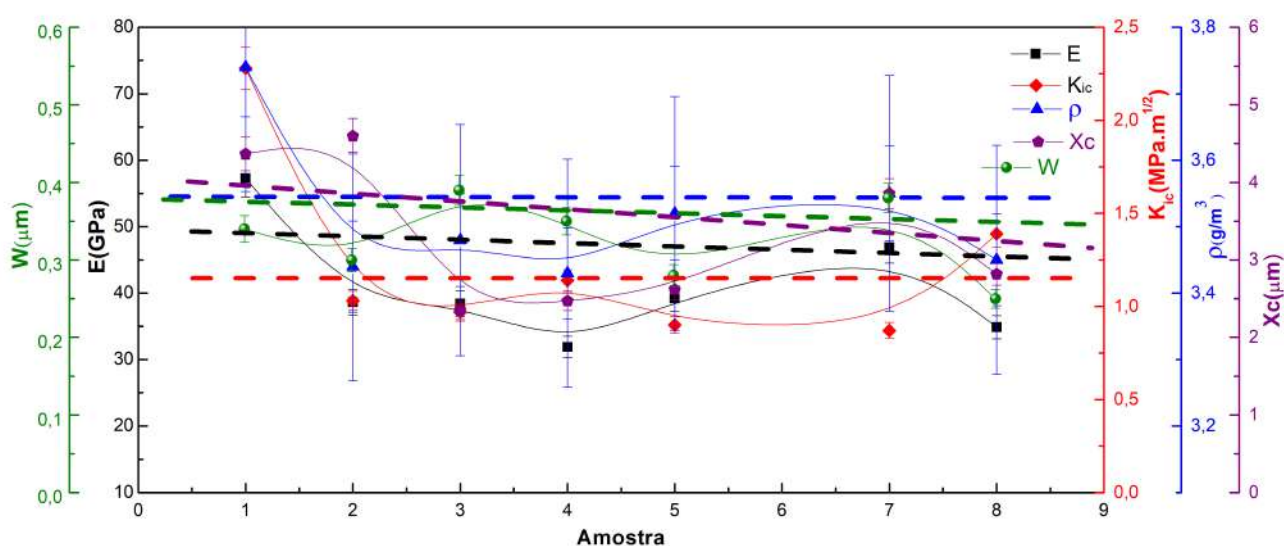
**Figura 5.26:** a) Tenacidade à Fratura  $K_{ic}$ , e b) Módulo de Young,  $E$ , Módulo de Cisalhamento,  $G$ , e razão de Poisson,  $\mu$ , em função da largura meia altura da distribuição de tamanhos de grão para as barras de BTNN20/80. As linhas são guias para os olhos. As retas tracejadas em vermelho, traçam linhas de tendência



de variação da propriedade ou parâmetro correspondente com o aumento da largura meia altura das amostras de BTNN20/80.

Com esses comportamentos distintos e não conclusivo das barras de BTNN20/80, a Figura 5.27 ilustra a Tenacidade à Fratura, Módulo de Young, densidade e largura meia altura para cada amostra individual com o objetivo de verificar se todas as barras analisadas apresentam comportamento similar. Nota-se claramente, que a primeira barra diverge das demais, com um valor muito acima.

Das análises anteriores podemos observar que os parâmetros característicos das propriedades mecânicas das amostras (barras) de BTNN20/80 apresentam comportamentos distintos quando se considera a distribuição de tamanhos de grão e os tamanhos médios de grão. Na verdade o  $K_{Ic}$  parece não ter dependência do tamanho médio de grão, enquanto os parâmetros elásticos aumentam.



**Figura 5.27:** Os comportamentos dos parâmetros Tenacidade à Fratura,  $K_{Ic}$ , Módulo de Young,  $E$ , densidade, largura meia altura,  $W$ , tamanho médio de grão,  $X_c$  para barras individuais de BTNN20/80. As linhas são guias para os olhos. As retas tracejadas correspondentes a cor de cada parâmetro, traçam linhas de tendência de variação da propriedade ou parâmetro correspondente com as amostras de BTNN20/80.



# CAPÍTULO 6

## 6. Conclusões e Perspectivas

### 6.1 Conclusões

Algumas conclusões obtidas com base nas análises dos resultados de caracterizações experimentais das barras das soluções sólidas BTNN30/70 e BTNN20/80 podem ser elencadas, como segue:

Não há claramente um conjunto de parâmetros microestruturais (densidade, tamanho médio de grão, etc) que é preponderantemente para o controle ou sintonização das propriedades mecânicas das amostras estudadas.

Há uma tendência que controlando o tamanho médio de grão, possivelmente, consigamos controlar as propriedades mecânicas tanto no regime elástico ( $E$ ,  $G$ ,  $\mu$ ) como no regime plástico ( $K_{ic}$ ).

O BTNN pode potencialmente ser empregados em aplicações práticas nas quais suas propriedades elásticas ( $E$ ,  $G$  e  $\mu$ ) e plásticas ( $K_{ic}$ ) encontram-se dentro do intervalo de valores apresentados por outros materiais cerâmicos empregados para tais fins.

### 6.2 Perspectivas de Trabalhos Futuros

- Controlar a densificação por meio de controle de parâmetros de processo (temperatura e fluxo de pós).
- Controlar o tamanho médio de grãos nas sínteses das soluções sólidas BTNN, por meio de controle dos parâmetros de sinterização, mas também do controle da distribuição de tamanhos de grão.
- Utilizar métodos de simulação por elementos finitos para analisar e comparar resultados experimentais.



## Referências

- 
- [1] GALLEGO, J. A. Piezoelectric Ceramics and Ultrasonic Transducers. **Journal of the American Ceramic Society**, v.95, n.10, p.804-816, 1989.
- [2] ZAMPIERE, R. B. **Propriedades Ferróicas de soluções sólidas  $\text{NaNbO}_3$  –  $\text{BaTiO}_3$** . Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.
- [3] ROSSO, J. M. **Estudos de síntese e propriedades ferróicas de soluções sólidas  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{NaNbO}_3$** . Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2017.
- [4] CALLISTER, W. D. Jr.; RETHWISCH, D.G. **Ciência e engenharia de materiais-Uma introdução**, v. 8, p. 134-146, 2012.
- [5] HAUERT, A.; ROSSOLL, A.; MORTENSEN A.; **Young's modulus of ceramic particle reinforced aluminium: Measurement by the impulse excitation technique na confrontation with analytical models**. *Composites: Part A* 40, p. 524-529 (2009).
- [6] VALASEK, J. Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt. **Physics Review**, v. 17, n.4, p. 475, 1921.
- [7] LINES, M.E.; GLASS, A.M. **"Principles and aplications of ferroelectrics and related materials"**. Oxford: Clarendon Press, 1977.
- [8] IKEDA, T. **Fundamentals of piezoelectricity**. New York: Oxford Science, 1990.
- [9] HAERTLING, G. H. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, p. 797–818, 1999.
- [10] PRASAD K. et al. Electrical conduction in 0-3  $\text{BaTiO}_3$ /PVDF composites. **Integrated Ferroelectrics**, v.117, p. 55-67, 2010.
- [11] SAMARA, G. A. Ferroelectricity revisited - advances in materials and physics. **Solid State Physics**, v. 56, p. 239-458, 2001.
- [12] GUARANY, C. A. ***Estudo de transições de fases estruturais nos sistemas PZT e PMNTPor espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de***



---

**impedância.** Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual “Julio de Mesquita Filho”. Ilha Solteira, São Paulo, 2009.

[13] C. JULIAN. **Investigation of Polarization Swithing Over Broad Time and Field Domains in Various Ferroelectrics.** Tese. B. S., University of Technology of Compiègne, France, 2002.

[14] I.ZOLIN. **Ensaio mecânicos e análises de falhas**, Colégio técnico industrial de Santa Maria, p. 15-35, 2010.

[15] M. GRUBER, A. LEITNER, D. KIENER, P. SUPANCIC, R. BERMEJO. **Incipient plasticity and surface damage in LiTaO<sub>3</sub> and LiNbO<sub>3</sub> single crystals**, Materials & Design 2018.

[16] PEREIRA MM, VASCONCELOS WL, ZAVAGLIA CAC. Materiais cerâmicos – ciência e aplicação como biomateriais. In: Oréfice RL, Magalhães MM, Mansur HS, eds. Biomateriais: fundamentos e aplicações. Rio de Janeiro: Cultura Médica; 2006. p. 61-81

[17] G. G. PISARENKO, V. M. CHUSHKO, S. P. KOVALEV. **Anisotropy of Fracture Toughness of Piezoelectric Ceramics**, Institute for Problems of Strength of the Academy of Sciences of the Ukrainian Soviet Socialist Republic, Kiev 2014, USSR.

[18] M. OKAYASU, G. OZEKI, M. MIZUNO. **Fatigue failure characteristics of lead zirconate titanate piezoelectric ceramics.** Yurihonjo-city, Akita, 2009, Japan.

[19] I. SMELTERE, M. ANTONOVA, M. DUNCE, M. LIVINSH, B. GARBARZ-GLOS **Electrical and mechanical properties of KNN based lead-free ceramics**, 2011 Riga, Latvia and Krakow, Poland.

[20] R. BERMEJO, H. GRÜNBICHLER, J. KREITH, C. AUER. **Fracture resistance of a doped PZT ceramic for multilayer piezoelectric actuators: Effect of mechanical load and temperature**, Journal of the European Ceramic Society (2009).

[21] J.Y. LI, H.DAI, X.H. ZHONG, Y.F. ZHANG, X.F. MA, J. MENG, X.Q. CAO. **Lanthanum zirconate ceramic toughened by BaTiO<sub>3</sub> secondary phase.** Beijing 2006, China.

[22] S. RATTANACHAN, Y. MIYASHITA, Y. MUTOH. **Effect of polarization on fracture toughness of BaTiO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites**, Nagaoka-shi 2003, Japan

[23] T. NOSE, T. FUJI. **Evaluation of Fracture Toughness for Ceramic Materials by a Single-Edge-Precracked-Beam Method**, Kawasaki, 1988 Japan.



- 
- [24] HENCH L. **Biomateriais: uma introdução**. In: Oréfice RL, Magalhães MM, Mansur HS,. **Biomateriais: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro:Cultura Médica;2006. p.1-7.
- [25] PEREIRA MM. **Conceitos básicos de ciência dos materiais**. In: Oréfice RL, Magalhães MM, Mansur HS, **Biomateriais: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro:Cultura Médica; 2006. p.13-37.
- [26] HENCH LL, BEST S. Ceramics, glasses and glass-ceramics. In: Ratner BD, Hoffman AS, Schoen FJ, Lemons JE, eds. *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*. Londres: Elsevier Academic Press;2004. p.153-70.
- [27] PEREIRA MM, VASCONCELOS WL, ZAVAGLIA CAC. Materiais cerâmicos – ciência e aplicação como biomateriais. In: Oréfice RL, Magalhães MM, Mansur HS, eds. *Biomateriais: fundamentos e aplicações*. Rio de Janeiro:Cultura Médica; 2006. p. 61-81.
- [28] R. BERMEJO, H. GRÜNBICHLER, J. KREITH, C. AUER. **Fracture resistance of a doped PZT ceramic for multilayer piezoelectric actuators: Effect of mechanical load and temperature**, Journal of the European Ceramic Society (2009).
- [29] GOTARDO, R. A. M. **Preparação e caracterização do sistema Magnetoelétrico (X)BiFeO<sub>3</sub>-(1-X)BaTiO<sub>3</sub>**. Dissertação (Dissertação de Mestrado) -Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.
- [30] DIAS, G.S. **Mecanossíntese e caracterização de cerâmicas de Bi(1-x)IaxFeO<sub>3</sub> obtidas por diferentes rotas de sinterização**. Dissertação (Dissertação de Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.
- [31] SURYANARAYANA, C. Progress In Materials, **Science**, v. 46, p. 1-184, 2001
- [32] CIÊNCIA dos materiais. Disponível em: <http://www.cienciadosmateriais.org>>. Acesso em: 06 mar. 2012.
- [33] PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia microestrutura e propriedades**. Curitiba: Hemus, 2000.
- [34] MANUAL de Instruções: Difrátômetro de raios X – Shimadzu – Maxima\_X XRD – 7000. Disponível em:< [www.shimadzubrasil.com.br](http://www.shimadzubrasil.com.br)>.
- [35]MALISKA, A. M. Microscopia eletrônica de varredura. Universidade Federal de Santa Catarina



- 
- [36] Microscópio eletrônico de Varredura. Disponível em : <https://internetparatodos.blogs.sapo.pt/142930.html>. Acesso em: 05 de junho 2018.
- [37] Manual of Weighing Applications, Part 1, Density, Sartorius, February 1999.
- [38] WEINAND, W. R. **Hidroxiapatita natural obtida por calcinação de osso de peixe e sua aplicação na produção de materiais compósitos cerâmicos biocompatíveis**. 211 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.
- [39] MURALITHRAN, G.; RAMESH, S. The effects os sintering temperature on the properties of hidroxyapatite, **Ceramics International**,26, p.221, 2009.
- [40] COSSOLINO, L.C; PEREIRA A.H.A. **Módulos elásticos visão geral Método de caracterização**. Informativo Técnico-Científico. ATCP Engenharia Física, 2010
- [41] Disponível em: <http://www.atcp.com.br/pt/produtos/caracterizacao-materiais/sonelastic.html>. Acesso em: 05/08/2018.
- [42] MORAES,C.A.P. **Determinação do modulo elástico dinâmico em concreto via tecnica de excitação por impulso**. Dissertação (Dissertação de Mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2012;
- [43] E1876-09 Standard Test Methods for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration,2009.
- [44] FREDEL, M.C; ORTEGA, P.; BASTOS, E. **Propriedades mecânicas: Ensaio Fundamentais** Vol.1. Universidade Federal de Santa Catarina.
- [45] ASTM C1421\_15. Standard Test Methods for Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, 2015.
- [46] C1161-02c Standard Test Methods for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature (2002).
- [47] D.Z. JIN, X.M. CHEN; BaTiO<sub>3</sub> ceramics toughened by dispersed coarse particles. **Ceramics International** 29 p.371–375 (2003).
- [48] W. ŚMIGA, A. B. GARBARZ-GLOS; Structural and Mechanical Properties of Ceramic Solid Solutions Na<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> for  $x \leq 0.06$ . **Ferroelectrics** 377:137–145 (2008).