

Estudo de Cerâmicas de Alumina com Adições de $Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO_3$

Study of Alumina Ceramics with Additions of $Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO_3$

Silva, P.C.M.⁽¹⁾, Carvalho, F.M.S.⁽²⁾, Guedes -Silva, C.C.⁽¹⁾

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN

²Instituto de Geociências - IGC/USP

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, São Paulo - SP, Brazil, 05508-000

paula.mendes1994@gmail.com

Esse trabalho visa avaliar o efeito da adição de $Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO_3$ na sinterização, microestrutura e propriedades mecânicas de cerâmicas de alumina. Composições foram preparadas pela moagem da alumina contendo 1 a 10% em massa de $Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO_3$. Após moagem e prensagem as pastilhas foram sinterizadas a 1400°C por 2 horas ao ar. As amostras foram caracterizadas quanto à densidade e porosidade aparentes, pelo método de Arquimedes. A microestrutura foi analisada por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados. A dureza e a tenacidade à fratura foram caracterizadas pelo método da impressão Vickers. Os resultados mostraram que a densidade e porosidade aparente foram favorecidas durante o processo de sinterização para amostras com menores teores de $Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO_3$. As análises obtidas por difração de raios X mostraram a presença fases cristalinas secundárias, indicando que o aditivo utilizado reagiu com a alumina durante o processo de sinterização. Altos valores de dureza (de até 13 GPa) e tenacidade à fratura (de até 5 MPa.m^{1/2}) puderam ser atingidos quando pequenas quantidades do aditivo foram utilizados.

This paper evaluates the effect of $Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO_3$ additions on the sintering, microstructure and mechanical properties of alumina ceramics. Compositions were prepared grinding alumina with 1 to 10 % wt $Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO_3$. After grinding and pressing, pellets were sintered at 1400 °C for 2 hours in air. Samples were characterized in regard to apparent density and porosity by the Archimedes method. The microstructure was analyzed by X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy. Hardness and fracture toughness were characterized by the Vickers impression method. The results showed the apparent density and porosity were favored during the sintering process for samples with lower amounts of $Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO_3$. X-ray diffraction analysis showed the presence of secondary crystalline phases, indicating that the additive reacted with alumina during the sintering process. High values of hardness (up to 13 GPa) and fracture toughness (up to 5 MPa.m^{1/2}) could be achieved when small amounts of the additive were used.

Palavras-chave: alumina, $Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO_3$, microestrutura, propriedades mecânicas.

Keywords: alumina, $Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO_3$, microstructure, mechanical properties.

INTRODUÇÃO

O óxido de alumínio (alumina - Al_2O_3) é uma cerâmica amplamente utilizada em aplicações de engenharia em virtude do alto módulo de Young, baixa densidade, estabilidades química e térmica [1], alta dureza, resistências ao desgaste e à corrosão em altas temperaturas [2,3], além de ótima relação custo/benefício. Dependendo de sua fase polimórfica, esta cerâmica pode apresentar propriedades adsorvedoras, abrasivas, dielétricas ou refratárias [4].

As propriedades térmicas e elétricas da alumina permitem sua aplicação em revestimentos de fornos de altas temperaturas. Sua elevada dureza a torna adequada para a utilização como abrasivo e em ferramentas de corte. A alumina também pode ser empregada como adsorvedor na limpeza de rios e tratamento de esgoto, e até como biomaterial devido às suas características de biocompatibilidade.

Aditivos óxidos e não óxidos são comumente utilizados durante a síntese ou processamento de cerâmicas de alumina com intuito de controlar as propriedades mecânicas, microestrutura e densificação.

A tenacidade à fratura dessas cerâmicas, por exemplo, pode ser melhorada devido a diferentes mecanismos de tenacificação pela ação de uma segunda fase de reforço, dando origem a um compósito cerâmico com matriz de alumina [5].

Muitos materiais cerâmicos podem ser incorporados à alumina como uma segunda fase inerte de modo a formar um compósito cerâmico. Alguns deles são: carbetos de silício, carbetos de titânio, diboreto de titânio, zircônia, carbetos de boro [5], ou nanotubos de carbono onde, Kin et al.[2], por exemplo, obtiveram compósitos de alumina com 3% de nanotubos de carbono com $4,7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Já Xihua et al.[1] promoveram um melhor desempenho na alumina com a adição de uma mistura de terras raras composta de Nd, Ce, La e Pr juntamente com ligas de AlTiC, obtendo um valor de $5,77 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ quando 5% da mistura de terras raras foi incorporada.

Chen & Yang [6] atingiram valores de tenacidade à fratura de $5,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ pela adição de 5% de BaTiO_3 na alumina e, com a adição de 0,03% de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, os autores constataram em trabalho posterior [7] um valor de $6,7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Por outro lado, Chih-Jen Wang et al.[8] constataram uma diminuição da temperatura de sinterização de 1450°C para 1350°C com adição de TiO_2 variando em 0 a 4% em alumina contendo 5% de ZrO_2 .

Dessa forma, este trabalho visa avaliar o efeito de adições de $Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO_3$, na densificação, microestrutura, dureza e tenacidade à fratura de cerâmicas de alumina

MATERIAIS E MÉTODOS

Primeiramente, foi realizada a síntese em estado sólido do composto $Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO_3$ (BST). Para tanto, pós de TiO_2 (Synyh), $CaCO_3$ (Vetec) e $BaCO_3$ (Vetec), foram moídos em moinho de alta energia a 300 rpm por 2 horas, secos em rotoevaporador e calcinados a $1400^\circ C$ por 4 horas. Após a confirmação da formação do óxido desejado por difração de raios X (Figura 1), composições contendo de 1 a 10% em peso de $Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO_3$ foram preparadas conforme a Tabela I:

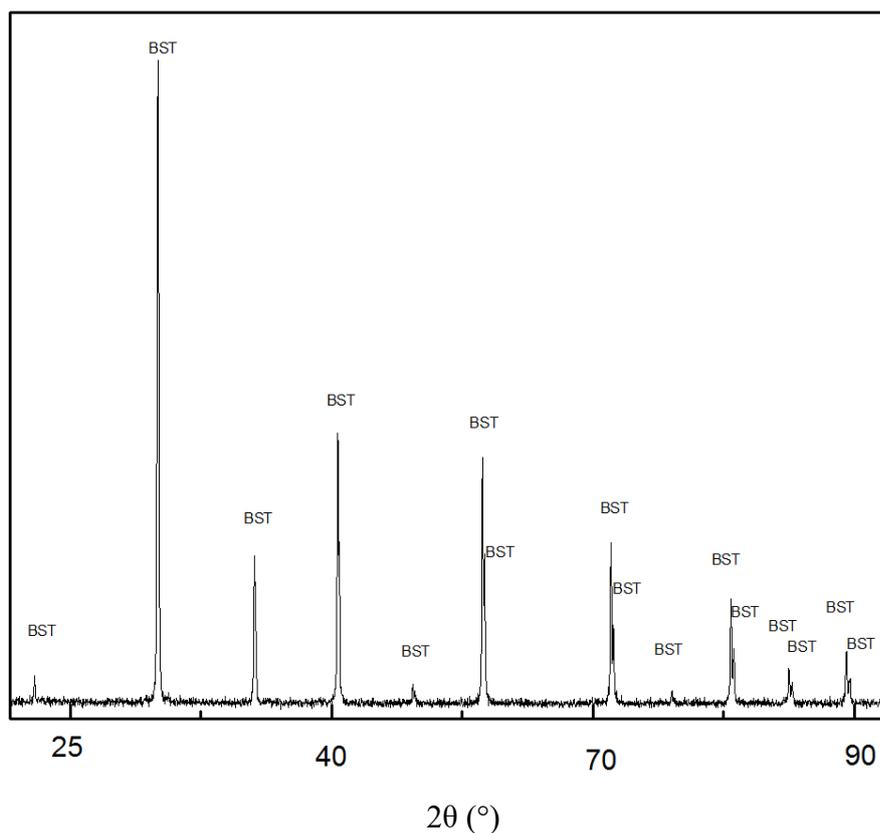


Figura 1 – Difratoograma de raios X das amostras estudadas. BST: $Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO_3$

Tabela I – Composições estudadas (% em peso)

Composições	Ba _{0,1} Sr _{0,9} TiO ₃	Al ₂ O ₃
TA.1	1	99
TA.3	3	97
TA.5	5	95
TA.10	10	90

As composições foram moídas em moinho de alta energia a 300 rpm por 2 horas, utilizando álcool isopropílico como meio líquido. Após a moagem, foi feita a secagem em rotoevaporador e desaglomeração em almofariz de ágata. Os pós foram compactados por prensagem uniaxial a 50MPa e, isostática a frio a 200MPa para posterior sinterização ao ar a 1400°C por 2 horas.

As amostras sinterizadas foram caracterizadas quanto à densidade pelo método de Arquimedes e quanto à microestrutura por difratometria de raios X (difratômetro de raios X Brucker D8, radiação CuK α) e microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (microscópio Hitachi TM 3000), sendo possível verificar a porosidade, as fases cristalinas ocorrentes e suas distribuições e o tamanho de grão e suas formas. A dureza e a tenacidade à fratura foram determinadas pelo método da impressão Vickers (Durômetro Buhler VH1150), sendo o calculo da tenacidade à fratura realizado por meio da equação de Anstis et al[9].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela II mostra os resultados de densidade relativa e porosidade aparente das amostras sinterizadas. Com base nos dados é possível observar que a adição de BST favoreceu a densificação da alumina principalmente considerando-se a baixa temperatura de sinterização de apenas 1400°C. Embora valores de 95 a 98 % da densidade teórica e de 0,7 a 2% de porosidade aparente tenham sido obtidos devido à presença do aditivo, os melhores os resultados de densificação foram atingidos quando baixos teores de BST foram utilizados.

Tabela II – Densidade relativa (%DT) e porosidade aparente (P) das amostras.

Amostra	% DT	% P
TA.1	98,05 ± 0,46	0,67 ± 0,31
TA.3	96,35 ± 0,26	0,90 ± 0,40
TA.5	95,90 ± 0,34	1,24 ± 0,33
TA.10	95,90 ± 0,18	2,10 ± 0,31

Os difratogramas de raios X (Figura 2), mostram que as amostras são de matriz de alumina contendo SrO(AlO₃)₆ e Ti₅O₉ como fases secundárias, indicando que o aditivo reagiu com a matriz durante o processo de sinterização. Nota-se, ainda, que a reação ficou mais favorável com o aumento do teor de aditivo, onde a fase Ti₅O₉ só pode ser observada nas amostras TA.5 e TA.10.

As diferentes fases da amostra podem ser observadas através da microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (Figura 3). É possível observar claramente a morfologia alongada dos grãos de alumina (fase cinza), a presença das fases secundárias em diferentes tons mais claros, onde a concentração é visivelmente maior com o aumento do teor de aditivo.

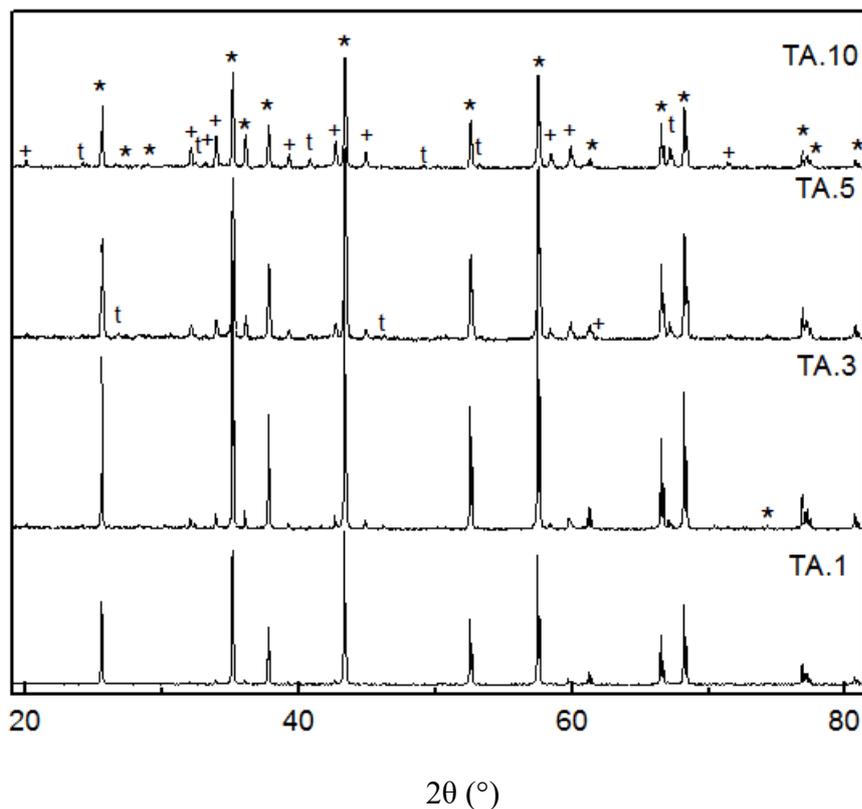


Figura 2 – Difratoograma de raios X das amostras estudadas. *:Al₂O₃; +:SrO(AIO₃)₆; t: Ti₅O₉.

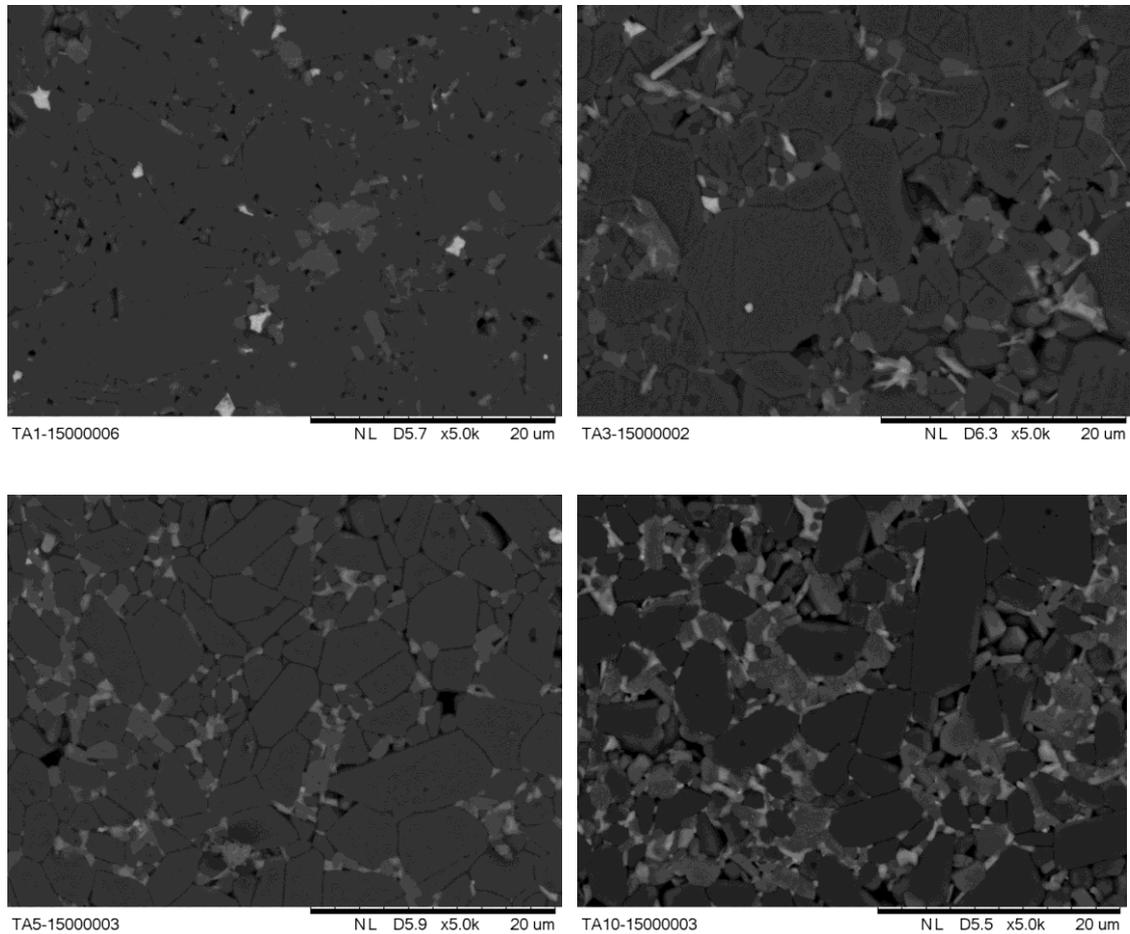


Figura 3 – Microscopia de varredura por elétrons retroespalhados. a)TA.1, b)TA.3, c)TA.5 e d)TA.10

A microestrutura dos materiais, como porosidade, composição de fase, tamanhos de grãos e suas formas, exerceu influência na dureza e tenacidade à fratura das amostras. A Tabela III exhibe as variações nos valores de dureza e tenacidade à fratura em função das composições estudadas. A amostra TA.1 contendo 1% de BST, apresentou altos valores de dureza e tenacidade à fratura, evidenciando que a presença do aditivo favorece o desenvolvimento de melhores resultados em propriedades mecânicas, desde que pequenas quantidades sejam utilizadas.

Tabela III– Dureza e tenacidade à fratura das amostras.

Amostra	HV (GPa)	K _{ic} (MPa.m ^{1/2})
TA.1	13,68 ± 2,30	5,31 ± 2,48
TA.3	12,12 ± 2,58	3,78 ± 1,88
TA.5	11,36 ± 0,66	3,70 ± 1,21
TA.10	10,75 ± 0,62	3,94 ± 1,87

CONCLUSÃO

As amostras apresentaram elevada densidade relativa e baixa porosidade aparente, apresentando os melhores resultados nas amostras contendo 1 e 3% de aditivos. Os difratogramas de raios X mostraram a formação das fases secundárias SrO(AlO₃)₆ e Ti₅O₉, sendo que com o aumento do teor de aditivo, a formação dessas fases se tornou mais favorável. Altos valores de tenacidade à fratura e de dureza também foram atingidos, principalmente para as amostras com pequenas quantidades do aditivo.

Portanto, os resultados obtidos indicam que a adição de pequenos teores de Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO₃ favorece significativamente a densificação da alumina, inclusive promovendo a sinterização à baixa temperatura, além de levar à formação de materiais com altos valores de dureza e tenacidade à fratura. Por outro lado, o aumento da concentração desse aditivo tende a degradar o comportamento de sinterização e as propriedades mecânicas finais.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa concedida.

REFERÊNCIAS

[1] ZHANG X., LIU C., LI M., ZHANG J.. Research on Toughening Mechanisms of Alumina Matrix Ceramic Composite Materials Improved by Rare Earth Additive. *Journal of Rare Earths*. 26 (2008) 367.

[2] Sung W. K., Won S. C., Kee-Sun S., Chang-Young S., Sunghak L.. Improvement of Flexure Strength and Fracture Toughness in Alumina Matrix Composites Reinforced with Carbon Nanotubos. *Materials Science and Engineering A*. 517 (2009) 293-299.

[3]García E. R., Silva D. H., Rojas E. T., Gracia J. A. R., Rangel E. R.. Microstructure of Alumina-Matrix Composites Reinforced with Nanometric Titanium and Titanium Carbide Dispersions. *Materials Research*.15 (2012) 898-902.

[4] D. T. Fukumori, L. L. Campos. Study of TL and OSL Dosimetric Properties of Electrofused Alumina Pellets.

[5] Rumbao A.H., Bressiani J.C. , Bressiani A.H.A.. Dureza e Tenacidade à Fratura do Compósito $Al_2O_3.Y_2O_3.NbC$. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 14 (2000).

[6] Chen X. M. Chen, Yang B. A New Approach for Toughening of Ceramics. *Elsevier Science*. 33 (1997) 237-240.

[7] Yang B., Chen X. M.. Alumina Ceramics Toughened by a Piezoelectric Secondary Phase. *Journal of the European Ceramic Society*. 20 (2000) 1687-1690.

[8] Wang C. J., Huang C. Y. Effect of TiO_2 Addition on the Sintering Behavior, Hardness and Fracture Toughness of an Ultrafine Alumina. *Materials Science and Engineering A*. 492 (2008) 306–310.

[9] Anstis G.R.; Chantikul P.; Lawn B.R.; Marshall D.B. A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements. *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 533-542.