

Universidade Estadual de Maringá



**CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

CECILIA IRENE BERVEGLIERI

**Síntese e determinação do Módulo Elástico de cerâmicas de
 $0,6\text{BiFeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com La**

PEM
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica | UEM

Maringá

2015

CECILIA IRENE BERVEGLIERI

**Síntese e determinação do Módulo Elástico de cerâmicas de
 $0,6\text{BiFeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com La**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, do Departamento de Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais

Orientador: Prof. Dr. IVAIR APARECIDO DOS SANTOS

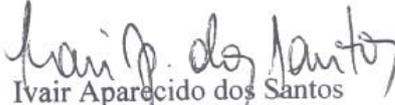
Maringá

2015



I

Este é o exemplar definitivo da Dissertação apresentada por Cecília Irene Berveglieri, perante a Comissão julgadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica em 24 de Agosto de 2015.


Ivair Aparecido dos Santos
Presidente – PEM/UEM


Silvia Luciana Fávaro Rosa
Membro – PEM/UEM


Valdirlei Fernandes Freitas
Membro – UNICENTRO – Guarapuava – PR.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Ao meu esposo e aos meus demais familiares.

Ao meu orientador Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos pela grande ajuda.

Ao Prof. Dr. Otávio Augusto Protzek por ensinar-me a técnica MAE.

À Jordina Oliveira do Prado e aos professores Prof. Dr. Cleber Santiago Alves, ao Prof. Dr. Júlio César Dainezi de Oliveira e Prof. Dra. Silvia Luciana Fávaro Rosa.

Ao Prof. Dr. Wilson Ricardo Weinand, Prof. Me. José Aduino da Cruz, Prof. Dr. Valdirlei Fernandes Freitas, ao Prof. Dr. Diogo Z. Montanher, à Taiana Bonadio e à Flávia Regina Estrada.

Aos colegas do Grupo GEFFE, Giselly Bianchini, Robson Muniz, Rogério Ribeiro e Tiago Victor Moreno.

A todos os colegas do GDDM em especial ao Anuar J. Mincache, Daniel M. Silva, Gustavo S. Dias, Guilherme M. Santos, Jaciele M. Rosso, Ludmilla Magalhães e Paula Nunes de Oliveira.

À Gláucia Volponi de Souza da Biblioteca Central.

Aos meus colegas de mestrado, especialmente à Bruna Arruda de Oliveira.

Aos meus amigos.

RESUMO

O Módulo Elástico de um material é um parâmetro fundamental para a engenharia e aplicação de materiais, pois está associado a outras propriedades mecânicas como tensão de escoamento e tensão de ruptura. A avaliação desse parâmetro para o composto de ferrita de bismuto e titanato de chumbo torna-se importante uma vez que em aplicações piezelétricas os dispositivos trabalham dentro do regime elástico. Neste trabalho, amostras cerâmicas de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 3, 5 e 10% de La em massa foram processadas por moagem em altas e baixas energias e sinterização ao ar, nas temperaturas de 1015, 1065 e 1115 °C por 1 h. Seus Módulos Elásticos foram determinados por meio da Técnica de Excitação por Impulso. A Técnica de Excitação por Impulso é uma técnica não destrutiva para avaliação das propriedades elásticas e de amortecimento dos materiais. Os resultados mostraram um Módulo Elástico máximo de 74 GPa para a amostra dopada com 3% de lantânio e sinterizada à 1115 °C. Para todas as amostras foi observado o aumento do Módulo Elástico com o aumento da temperatura de sinterização, com conseqüente diminuição dessa propriedade com o aumento da concentração de lantânio.

Palavras-chave: Módulo Elástico. Técnica de Excitação por Impulso. Piezelétrico.

ABSTRACT

The Elastic Modulus is a key parameter for engineering and application of materials; and is associated with other mechanical properties, such as yield stress and rupture stress. The assessment of this parameter for the compound of bismuth ferrite and lead titanate becomes important since the application of piezoelectric devices work in the elastic regime. In this study, 3, 5 and 10% of La doped $0.6\text{BiFeO}_3\text{-}0.4\text{PbTiO}_3$ ceramics were processed through high and low-energy ball milling, followed by sintering in air at 1015, 1065 and 1115 ° C for 1 h. Their Elastic Moduli were determined by the Impulse Excitation Technique. The Impulse Excitation Technique (IET) is a non-destructive technique for evaluation of the elastic and damping properties of materials. The results showed a maximum elastic modulus of 74 GPa to 3% doped with lanthanum and sintered at 1115 ° C. For the other samples, it was observed an increase of the Elastic Modulus with the temperature increasing, with a consequent decrease of this property with the increase of lanthanum content.

Keywords: Elastic Modulus. Impulse Excitation Technique, Piezoelectric.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama com a classificação cristalográfica de acordo com a simetria de um cristal	16
Figura 2 - Esquema típico de uma estrutura perovskita, ABO_3	17
Figura 3 - Efeito piezoelétrico. (a) No cristal em equilíbrio o momento de dipolo elétrico total é nulo; (b) O dipolo elétrico resultante da deformação mecânica não é nulo	18
Figura 4 - Diagrama de blocos de um aparelho pelo método de excitação por impulso	24
Figura 5 - Disco no primeiro modo de vibração natural	27
Figura 6 - Disco no segundo modo de vibração natural.....	28
Figura 7 - Princípio de funcionamento do equipamento.....	31
Figura 8 - Processo de síntese do composto $0,6BiFeO_3-0,4PbTiO_3$	34
Figura 9 – Tela de aquisição de dados do Software Sonelastic®	37
Figura 10: Corpo de prova posicionado para ensaio por meio da Técnica de Excitação por Impulso.....	38
Figura 11 - Padrões de difração de raios X obtidos para as amostras de $0,6BiFeO_3-0,4PbTiO_3$ dopadas com 3% de lantânio e sinterizados à diferentes temperaturas.	39
Figura 12 - Padrões de difração de raios X obtidos para as amostras de $0,6BiFeO_3-0,4PbTiO_3$ dopadas com 5% de lantânio e sinterizados à diferentes temperaturas.	40
Figura 13 - Padrões de difração de raios X obtidos para as amostras de $0,6BiFeO_3-0,4PbTiO_3$ dopadas com 10% de lantânio e sinterizados à diferentes temperaturas.	40
Figura 14 – Valores do Módulo Elástico e do coeficiente de Poisson, amostra 2, 5% La e 1115 °C.	45
Figura 15 – Módulos Elásticos em função da densidade aparente para as cerâmicas de $0,6BiFeO_3-0,4PbTiO_3$ estudadas neste trabalho	48
Figura 16 - Módulos Elásticos normalizados pela densidade relativa em função da concentração de lantânio para as cerâmicas de $0,6BiFeO_3-0,4PbTiO_3$ estudadas neste trabalho	48
Figura 17 - Módulos Elásticos normalizados pela densidade relativa em função da temperatura de sinterização para as cerâmicas de $0,6BiFeO_3-0,4PbTiO_3$ estudadas neste trabalho	49
Figura 18 – Módulo de Young, tensão coerciva e residual para soluções sólidas de $BiFeO_3-PbTiO_3$	50
Figura 19 - Módulos Elásticos em função da concentração de $PbTiO_3$ (Dados retirados de NJIWA, 2006).....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de k_i em função da espessura/raio do disco, t/r e do Coeficiente de Poisson, ν	29
Tabela 2 - Valores de densidade aparente total ρ_{ap} , para as amostras de $0,6\text{BiFeO}_3$ - $0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 3% de La.....	41
Tabela 3 - Valores de densidade aparente total ρ_{ap} , para as amostras de $0,6\text{BiFeO}_3$ - $0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 5% de La.....	41
Tabela 4 - Valores de densidade aparente total ρ_{ap} , para as amostras de $0,6\text{BiFeO}_3$ - $0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 10% de La.....	42
Tabela 5 - Valores de densidade aparente total ρ_{ap} , densidade teórica ρ_{teor} , e densidade relativa ρ_{rel} , para as amostras de $0,6\text{BiFeO}_3$ - $0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 3% de La.....	42
Tabela 6 - Valores de densidade aparente total ρ_{ap} , densidade teórica ρ_{teor} , e densidade relativa ρ_{rel} , para as amostras de $0,6\text{BiFeO}_3$ - $0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 5% de La	43
Tabela 7 - Valores de densidade aparente total ρ_{ap} , densidade teórica ρ_{teor} , e densidade relativa ρ_{rel} , para as amostras de $0,6\text{BiFeO}_3$ - $0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 10% de La	43
Tabela 8 – Diâmetro d , espessura t , e densidade geométrica, ρ_{geom} para amostras de $0,6\text{BiFeO}_3$ - $0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 3% La.	44
Tabela 9 - Diâmetro, d , espessura t , e densidade geométrica, ρ_{geom} para amostras de $0,6\text{BiFeO}_3$ - $0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com com 5% La.	44
Tabela 10 - Diâmetro, d , espessura t , e densidade geométrica, ρ_{geom} para amostras de $0,6\text{BiFeO}_3$ - $0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com com 10% La.	44
Tabela 11 - Valores obtidos do Módulo Elástico, E e Coeficiente de Poisson, ν , para amostras de $0,6\text{BiFeO}_3$ - $0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 3% La.....	45
Tabela 12 - Valores obtidos do Módulo Elástico, E e Coeficiente de Poisson, ν , para amostras de $0,6\text{BiFeO}_3$ - $0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 5% La.....	45
Tabela 13 - Valores obtidos do Módulo Elástico, E e Coeficiente de Poisson, ν , para amostras de $0,6\text{BiFeO}_3$ - $0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 10% La.....	46
Tabela 14 - Valores dos Módulos Elásticos medidos (E_m) e calculados (E_c) para amostras de $0,6\text{BiFeO}_3$ - $0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 3% La:	46
Tabela 15 - Valores dos Módulos Elásticos medidos (E_m) e calculados (E_c) para amostras de $0,6\text{BiFeO}_3$ - $0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 5% La.....	47
Tabela 16 - Valores dos Módulos Elásticos medidos (E_m) e calculados (E_c) para amostras de BFPT60/40 dopadas com 10% La.....	47

Tabela 17 Valores de composição e parâmetros de rede para as amostras de $0,6\text{BiFeO}_3$ - $0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 3% de La.....	60
Tabela 18 - Valores de composição e parâmetros de rede para as amostras de $0,6\text{BiFeO}_3$ - $0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 5% de La.....	60
Tabela 19 - Valores de composição e parâmetros de rede para as amostras de $0,6\text{BiFeO}_3$ - $0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 10% de La.....	60

LISTA DE SÍMBOLOS

D	Deslocamento elétrico na direção da polarização
d	Coefficiente piezoelétrico
T	Tensão mecânica
ϵ	Permissividade elétrica
E_e	Campo elétrico
C	Coulomb
m	Metro
V	Volt
N	Newton
S	Deformação
s	Coefficiente elástico
e_x	Deformação na direção x
σ_x	Tensão na direção x
E	Módulo Elástico ou Módulo de Young
ν	Coefficiente de Poisson
G	Módulo de cisalhamento ou rigidez
τ	Tensão de cisalhamento
γ	Ângulo de distorção
σ_e	Tensão de escoamento
b	Vetor de Burgers
l_d	Comprimento livre da linha de discordância
σ_f	Tensão de ruptura em materiais frágeis
γ_{ff}	Energia efetiva de superfície
ψ	Fator geométrico
c_i	Metade do comprimento de um defeito crítico
ΔT_c	Variação da temperatura crítica
α	Coefficiente de expansão térmica linear
ω	Deslocamento
C	Constante arbitrária
n	Número de diâmetros nodais
θ	Ângulo de fase
φ	Ângulo arbitrário
u (r)	Função de derivadas parciais
f	Frequência de ressonância
k	Fator geométrico para a frequência de ressonância
r	Raio do disco
t	Espessura do disco
ρ	Densidade do disco
n	Número de átomos na cela unitária
ρ_{teor}	Densidade teórica
N_A	Número de Avogadro
V	Volume da cela unitária
a, c	Parâmetros de rede da cela unitária
d	Distância interplanar
m_s	Massa da amostra seca
m_l	Massa da amostra imersa no líquido
ρ_l	Densidade do líquido.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVOS GERAIS	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 PIEZELETRICIDADE E MATERIAIS PIEZELÉTRICOS.....	15
3.2 PIEZELETRICIDADE E ELASTICIDADE.....	18
3.3 O SISTEMA $0,6\text{BiFeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$	19
3.4 MÓDULO ELÁSTICO	21
3.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS SÓLIDOS	22
3.5.1 A Técnica de Excitação por Impulso	24
4 METODOLOGIA	32
4.1 SÍNTESE DO $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$	32
4.2 CARACTERIZAÇÃO.....	35
4.2.1 Difração de raios X	35
4.2.2 Densidades.....	35
4.2.3 Módulo Elástico	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	39
5.2 DENSIDADE	41
5.3 MÓDULO ELÁSTICO	43
5.4 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES OBTIDAS DAS CERÂMICAS $0,6\text{BiFeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$ COM DADOS DA LITERATURA E MATERIAL USADO COMERCIALMENTE.....	50
6 CONCLUSÃO	53
7 PERSPECTIVAS	54
REFERÊNCIAS	55
APÊNDICE A	60

1 INTRODUÇÃO

Os materiais multiferróicos têm sido o objeto de muitos estudos nos últimos anos, pois apresentam simultaneamente mais de uma ordem ferróica (ZHAI; WANG., 2015). Em especial, os materiais magnetoelétricos têm despertado interesse, pois apresentam diferentes ordenamentos ferróicos (ferroeletricidade e ferromagnetismo), simultâneos (KAMBALE; JEONG; RYU, 2012). Essa propriedade é fundamental para o desenvolvimento de dispositivos multifuncionais, ou seja, componentes que podem realizar mais de uma tarefa simultaneamente. Essas aplicações poderão resultar em uma nova geração de equipamentos de armazenamento de dados. Dentre outros, um dos principais meios de se armazenar informação é por meio de dispositivos construídos com materiais ferromagnéticos, já o ordenamento ferroelétrico e ferroelástico é utilizado em sensores, assim como em dispositivos de armazenamento de informação e transdutores ultra-sônicos (LI *et al.*, 2010).

Atualmente, a solução sólida $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{PbTiO}_3$, ou BFPT, tem atraído a atenção de pesquisadores como um material multiferróico promissor, pois apresenta acoplamento magnetoelétrico que é uma característica que permite polarizações elétricas e magnéticas simultaneamente. No acoplamento magnetoelétrico, por meio da manipulação de campo elétrico externo, os materiais apresentam variação de magnetização, e na aplicação de campo magnético externo observa-se variação no estado de polarização elétrica. (GOLOSOVSKI *et al.*, 2015; SAFI, SHOKROLLAHI, 2012; SIDDARAMANNA *et al.*, 2013). Esses compostos são exemplos clássicos de materiais eletroeletrônicos com estrutura tipo perovskita (ABO_3), e é um dos mais importantes materiais com essa estrutura. Essas soluções sólidas apresentam um alto fator de tetragonalidade (razão entre os parâmetros de rede), atingindo um valor de pico de 1,18 na proporção 70/30. Possuem propriedades piezoelétricas, ferroelétricas e antiferromagnéticas que são estáveis sob temperaturas elevadas, sendo que a temperatura de transição ferroelétrica, T_c , pode alcançar 632 °C, dependendo da composição na solução sólida BF-PT (ESAT; COMYN; BELL, 2014).

Desta forma, o composto $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ pode ser considerado uma alternativa entre os materiais piezoelétricos e ferroelétricos que pode ser utilizado em aplicações tecnológicas avançadas, tendo sido apontado como um bom candidato para ser aplicado em dispositivos piezoelétricos à altas temperaturas, com potencial aplicabilidade em transdutores eletromecânicos e transformadores de alta potência (FREITAS, 2011). No entanto, devido à

sua elevada fragilidade mecânica, especialmente para a composição $0,6\text{BiFeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$ pura, essa cerâmica ainda não vem sendo utilizada em aplicações práticas.

Estudos realizados por Freitas e colaboradores (2011) comprovaram que a modificação de compostos de $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ com terras raras, e em especial com o lantânio, resulta num material com estrutura adequada para aplicações práticas e com relativa estabilidade estrutural, que é adequada para aplicações dentro do regime elástico. De fato, Shi *et al.* (2011) destaca que a solução $0,6\text{BiFeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$ dopada com o lantânio é uma alternativa competitiva devido às suas propriedades piezoelétricas superiores. Além disso, a adição de dopantes permite um maior controle sobre as propriedades apresentadas pelo material, uma vez que essas podem ser otimizadas dependendo da quantidade de dopante (SANTOS *et al.*, 1999).

Embora muito tenha sido estudado sobre as propriedades elétricas, dielétricas, ferroelétricas e piroelétricas das principais famílias de cerâmicas multiferróicas e ferroelétricas, poucos estudos foram dedicados às suas propriedades mecânicas (GOBBI *et al.*, 2003).

A determinação do Módulo Elástico do composto torna-se importante quando o mesmo é usado como material piezoelétrico, uma vez que, nesta aplicação, os dispositivos eletrônicos trabalham dentro do regime elástico.

Este trabalho apresenta um estudo para a determinação do Módulo Elástico e o coeficiente de Poisson de soluções sólidas de $0,6\text{BiFeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com La, em diferentes composições, por meio de medições usando um método dinâmico de ensaio denominado Técnica de Excitação por Impulso.

O método dinâmico é um método não destrutivo e uma alternativa aos métodos estáticos. A Técnica de Excitação por Impulso é uma técnica simples, de baixo custo e precisa nos resultados, na qual as vibrações são detectadas por um microfone e são analisadas por um processador de sinais para determinar a frequência fundamental de ressonância. As propriedades elásticas são então calculadas a partir dessa frequência, da densidade e dos parâmetros geométricos da amostra (HAUERT; ROSSOL; MORTENSEN, 2009; TOGNANA *et al.*, 2010).

A simplicidade, a rapidez na realização do ensaio e a flexibilidade de formas para a amostra ensaiada, motivaram a escolha da Técnica de Excitação por Impulso para a avaliação do Módulo Elástico e do coeficiente de Poisson. Uma vantagem adicional do método é o tamanho da amostra, tornando a técnica adequada para pequenos corpos de prova, o que demanda pouca quantidade de material.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Preparação e caracterização mecânica de cerâmicas de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com La.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar o composto $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ com dopagens de 3, 5 e 10% de La.

Obter corpos cerâmicos densos e com dimensões que permitam suas caracterizações.

Caracterizar os corpos de prova obtidos quanto à densidade, utilizando o princípio de Arquimedes, e quanto à estrutura, utilizando difração de raios X.

Aplicar a Técnica de Excitação por Impulso na caracterização dos compostos para a determinação do Módulo Elástico e do coeficiente de Poisson.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

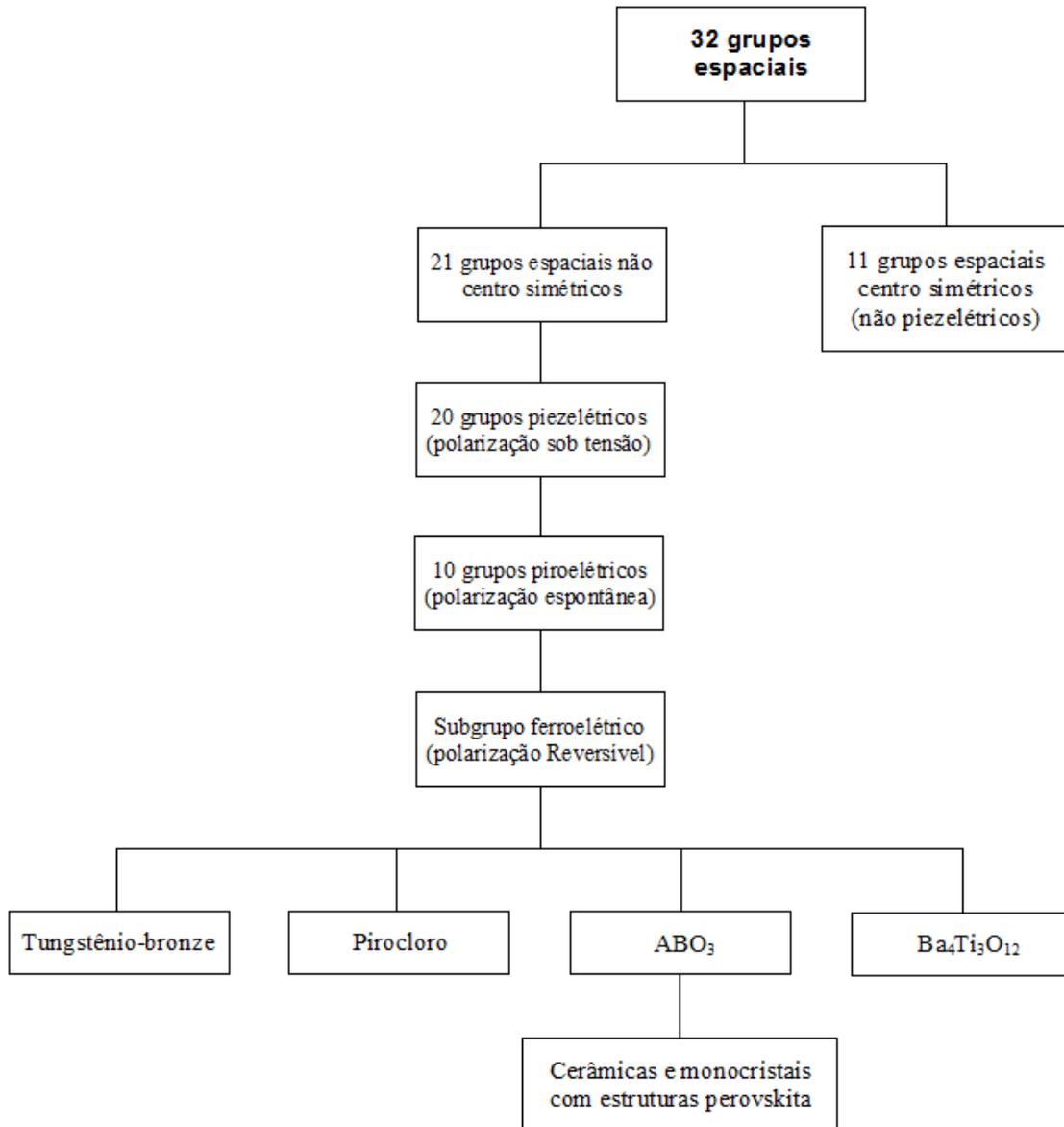
Neste capítulo serão apresentados os fundamentos teóricos que embasam a linha de pesquisa na qual o trabalho está inserido. Desta forma, são abordados os conceitos referentes à estrutura, características e os fenômenos inerentes ao comportamento físico da ferrita de bismuto (BiFeO_3), do titanato de chumbo (PbTiO_3) e de soluções sólidas $0,6\text{BiFeO}_3$ - $0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com lantânio, bem como a descrição de propriedades mecânicas e o método utilizado nessas caracterizações, ou seja, a Técnica de Excitação por Impulso.

3.1 PIEZELETRICIDADE E MATERIAIS PIEZELÉTRICOS

O efeito piezométrico direto foi observado em cristais de quartzo, blenda de zinco e turmalina, em 1880, pelos irmãos Pierre e Jacques Curie, em seus detalhados estudos sobre a influência da pressão na separação de cargas elétricas nesses cristais. O termo *piezo* deriva-se do grego *piezen*, que significa pressionar, indicando que a piezeletricidade é a geração de eletricidade em resposta a um esforço mecânico. No ano seguinte, Gabriel Lippmann, deduziu matematicamente, a partir de princípios termodinâmicos, o efeito piezo inverso, ou seja, a geração interna de uma tensão mecânica, resultante de um campo elétrico aplicado (DAHIYA; VALLE, 2013).

O efeito piezométrico ocorre naturalmente em alguns cristais e está relacionado com a simetria apresentada pela cela unitária. A ausência de um centro de simetria é a condição mais importante para a presença de piezeletricidade. Os cristais são divididos em 32 classes com simetrias diferentes, das quais 21 classes não apresentam centro de simetria (Figura 1).

Figura - Diagrama com a classificação cristalográfica de acordo com a simetria de um cristal



Fonte: DEFAÏ (2011).

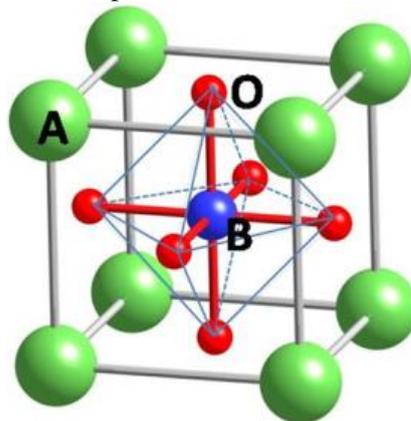
Conforme a Figura 1, dos trinta e dois grupos espaciais existentes entre os cristais, vinte deles possuem a propriedade da piezeletricidade, pois não apresentam centro de simetria. Desses vinte, 10 grupos apresentam polaridade intrínseca e 10 tipos são cristais suscetíveis à polarização por indução externa, que é o alinhamento dos momentos de dipolos, por um campo elétrico aplicado externamente (DEFAÏ, 2011).

O subgrupo dos materiais ferroelétricos pode ser dividido em 4 sub categorias conforme o tipo de cela unitária. Uma delas compreende o grupo das cerâmicas com estrutura perovskita, nome dado inicialmente ao mineral CaTiO_3 , o titanato de cálcio. Os óxidos dessa

família de ferroelétricos possuem estrutura cristalográfica e fórmula química muito simples ABO_3 , em que A é o cátion de um metal divalente ou trivalente e B é o cátion de um metal trivalente ou tetravalente. (KELLY; KNOWLES, 2012).

Uma cela unitária típica do sistema ABO_3 está ilustrada na Figura 2, na qual a estrutura é descrita como uma cela cúbica simples, com o cátion A ocupando os vértices do cubo, enquanto os átomos menores B estão localizados em seu centro. Por sua vez, os átomos de oxigênio estão centrados nas faces do cubo, formando uma estrutura na forma de um octaedro, com os átomos do Sítio B no centro do octaedro de oxigênios (PRADHAN; ROY, 2013).

Figura - Esquema típico de uma estrutura perovskita, ABO_3



Fonte: PRADHAN; ROY (2013).

Cerâmicas policristalinas, polímeros semicristalinos e materiais compósitos também podem exibir o fenômeno da piezoelectricidade, e embora as primeiras aplicações de materiais piezoelétricos tenham sido realizadas utilizando cristais, particularmente o quartzo, o crescimento no número de aplicações ocorreu nos anos 50, a partir do descobrimento das cerâmicas piezoelétricas (à base de titanato zirconato de chumbo). Desde então, as piezocerâmicas são utilizadas em inúmeras aplicações práticas, como transdutores, microfones, sonares, etc. (ERTURK; INMAN, 2011).

Os materiais cerâmicos (policristalinos) apresentam vantagens em relação aos cristais. De fato, o processo de obtenção é mais barato, e podem ser preparados em uma grande variedade de composições, o que permite controlar ou alterar suas propriedades físicas, além da possibilidade de serem produzidos numa maior variedade de geometrias. Quando recém-

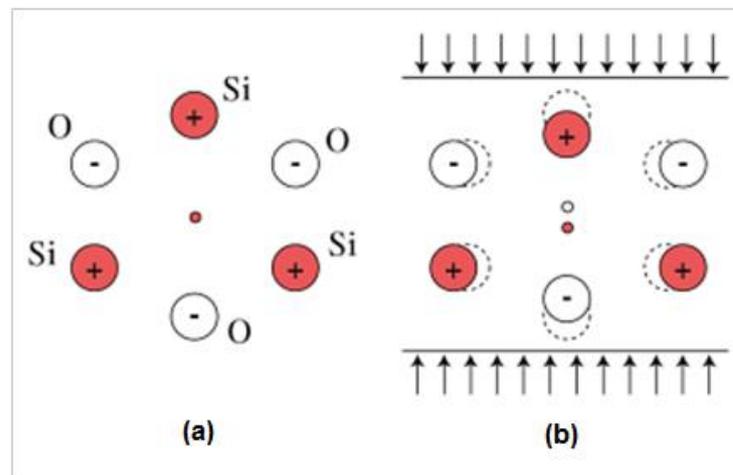
produzidos, são isotrópicos, não apresentando uma orientação macroscópica da polarização espontânea. Por isso requerem que, para que seja possível utilizá-los como elementos piezoelétricos, sejam polarizados sob a aplicação de altos campos elétricos estáticos (EIRAS, 2004).

3.2 PIEZELETRICIDADE E ELASTICIDADE

Uma característica essencial num material piezoelétrico é a validade de relações lineares entre o campo elétrico aplicado e a tensão mecânica ou deformação mecânica produzida (IKEDA, 1996).

A Figura 3 ilustra, por meio de um modelo bidimensional, como a compressão induz um momento de dipolo elétrico na direção da deformação, em um cristal de quartzo.

Figura - Efeito piezoelétrico. (a) No cristal em equilíbrio o momento de dipolo elétrico total é nulo; (b) O dipolo elétrico resultante da deformação mecânica não é nulo



Fonte: FLEMING; LEANG (2014).

Antes de o material ser submetido a uma tensão, os centros das cargas positivas e negativas de cada cela unitária/molécula coincidem, resultando em uma cela unitária/molécula eletricamente neutra. Quando uma tensão mecânica é aplicada, a deformação cria um deslocamento na posição do centro de cargas, originando um dipolo elétrico na cela unitária (FLEMING; LEANG, 2014).

Considerando o material linear, homogêneo e isotrópico, as equações que relacionam deformação e deslocamento elétrico com a tensão e campo elétrico podem ser descritas de forma simplificada (abandonando a notação tensorial), pelas Equações 1.a e 1.b, como segue:

$$D = d\sigma + \varepsilon E_e \quad (1.a)$$

Em que: D é o deslocamento elétrico na direção da polarização, [$C.m^{-2}$]; d é o coeficiente piezoelétrico, [$m.V^{-1}$]; σ é a tensão mecânica, [$N.m^{-2}$]; ε a permissividade elétrica, [$C.V^{-1}.m^{-1}$]; E_e é o campo elétrico, [$V.m^{-1}$];

$$S = s\sigma + dE_e \quad (1.b)$$

Em que: S é a deformação, [m/m]; s é o coeficiente elástico, [$m^2.N^{-1}$] e d é o coeficiente piezoelétrico, [$C.N^{-1}$].

A primeira equação descreve o modo direto e a segunda o efeito piezoelétrico inverso. É importante notar que esse efeito apresenta uma dependência linear da deformação com o campo elétrico aplicado, de forma que, se o sentido do campo for invertido, o sentido da deformação também o será.

3.3 O SISTEMA $0,6BiFeO_3-0,4PbTiO_3$

A ferrita de bismuto é um dos materiais multiferróicos mais estudado. O $BiFeO_3$ apresenta simultaneamente propriedades magnéticas e ferroelétricas, demonstrando o melhor potencial de aplicação em virtude de sua elevada temperatura de transição ferroelétrica, $T_C = 850 \text{ }^\circ\text{C}$, e temperatura antiferromagnética, $T_N = 370 \text{ }^\circ\text{C}$. Esse composto é um candidato para aplicações tecnológicas no armazenamento de informação devido à possibilidade de orientar dipolos elétricos com campos magnéticos, e vice-versa, e ter memórias não voláteis de múltiplos estados, assim como a fabricação de transdutores com piezoeletricidade modulada magneticamente. Sua estrutura é do tipo perovskita, e possui simetria romboédrica distorcida (grupo espacial $R3c$) (SAFI; SHOKROLLAHI, 2012).

Apesar das excelentes propriedades apresentadas pelo $BiFeO_3$, sua utilização, especialmente na sua forma pura, é limitada por inconvenientes como baixos valores de

polarização ferroelétrica e magnetização, baixa estabilidade termodinâmica e a dificuldade de aliviar as altas densidades de corrente de fuga, que levam à baixa rigidez dielétrica do material (YAN *et al.*, 2015).

Portanto, modificações são necessárias, e materiais com estrutura perovskita são comumente introduzidos para formar soluções sólidas com o BiFeO_3 . O titanato de chumbo, PbTiO_3 , demonstra ser um dos melhores compostos, pois estabiliza a fase perovskita e diminui a condutividade elétrica. Além disso, a adição de PT na solução sólida também pode formar um contorno de fases morfotrópico (MPB) que é a região de coexistência de duas ou mais fases estruturais, intensificando a piezeletricidade e diminuindo o campo coercitivo (ZHU; GIO; YE, 2007).

De fato, o PbTiO_3 é considerado um dos membros mais importantes da família de ferroelétricos com estrutura perovskita. Ele apresenta a temperatura de Curie elevada ($T_c = 490$ °C), elevado coeficiente piroelétrico, e alta polarização espontânea. Embora não seja utilizado na sua forma pura, ele constitui-se num componente significativo na produção de materiais eletro-eletrônicos, como capacitores, transdutores de ultrassom e outros dispositivos. O PbTiO_3 é também um material promissor para aplicações em detectores de radiação infravermelha, devido ao seu grande coeficiente piroelétrico e relativamente baixa permissividade elétrica e tem sido extensivamente usado em uma variedade de aplicações em piezelétricos. Além disso, o PT tem uma forte anisotropia, com relação ao tamanho dos eixos de sua cela unitária, sendo c/a de aproximadamente 1,06, o que o torna favorável para aplicações piezelétricas (CHAUDHARI; BICHILE, 2013).

Atualmente, muitos estudos têm sido dedicados à solução sólida de $1-x (\text{BiFeO}_3) - x (\text{PbTiO}_3)$, também conhecida como BFPT. Esses materiais apresentam forte acoplamento magnetoelétrico, característica que permite a existência de polarizações elétricas e magnéticas simultâneas. O composto foi preparado pela primeira vez por Venevstev e colaboradores em 1960. Mais tarde vários outros pesquisadores estudaram a sua estrutura cristalográfica e suas propriedades elétricas (GOLOSOVSKY, 2015).

Um trabalho de Fedulov, publicado em 1965, demonstrou que o composto poderia ser viável para várias aplicações piezelétricas em altas temperaturas, e desde então, muitas variantes do composto foram estudadas. O composto de $1-x (\text{BiFeO}_3) - x (\text{PbTiO}_3)$ tem se

mostrado promissor por alguns motivos, a saber: possui alta temperatura de transição ferroelétrica (uma vez que a temperatura de Curie varia entre 500 e 800 °C, dependendo da concentração de bismuto) e apresenta um alto fator de tetragonalidade (relação c/a , alcança até 1,18) o que lhe confere um alto grau de polarização. Em segundo lugar o teor de chumbo é relativamente baixo, o que o deixa em conformidade com a tendência atual de desenvolvimento de piezocerâmicas com teores de chumbo reduzidos (NJIWA *et al.*, 2006).

O composto possui estrutura perovskita e apresenta uma região de coexistência das fases (contorno de fases morfotrópico) romboédricas e tetragonal para $x \sim 0,3$. Nesse contorno a razão entre os parâmetros de rede c/a é bastante alta, aproximadamente 18%, e diminui com o aumento da concentração de PbTiO_3 , até 6%. Assim, os compostos $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbTiO}_3$ possuem estrutura romboédrica para $x < 0,2$, uma região de contorno de fases morfotrópico para x entre 0,2 e 0,4 e estrutura tetragonal para $x > 0,4$ (WANG *et al.*, 2005).

Para se obter cerâmicas do composto de $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbTiO}_3$ tecnologicamente aplicáveis, algumas questões devem ser resolvidas, como a elevada condutividade elétrica e instabilidade estrutural causadas por tensões mecânicas internas. Cótica et al, 2012, destaca que em estudos recentes foram relatados aumento da resistividade elétrica e da magnetização remanescente, redução do campo coercitivo, aumento do coeficiente piezoelétrico e diminuição da constante dielétrica com o aumento da concentração de lantânio em cerâmicas de $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbTiO}_3$. Segundo os autores, especialmente a solução sólida $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$, dopada com 3% de lantânio, é muito interessante para aplicações eletrônicas, uma vez que apresenta simultaneamente propriedades ferroelétricas e magnéticas.

3.4 MÓDULO ELÁSTICO

O Módulo Elástico, ou Módulo de Young, é um parâmetro chave no projeto de engenharia e desenvolvimento de materiais. É uma propriedade intrínseca do material e é a medida da sua rigidez mecânica. O Módulo Elástico está relacionado com a energia das ligações atômicas/moleculares, e ao fator de empacotamento atômico. Esse módulo permite o cálculo de tensões e deformações, quando um material é submetido a esforços mecânicos dentro do regime elástico (MORREL, 2006).

Segundo Hosford (2005), em um material homogêneo e isotrópico as propriedades são as mesmas em todas as direções. Se uma carga axial é aplicada na direção x , a deformação é dada pela Equação 2, ou Lei de Hooke:

$$e_x = \frac{\sigma_x}{E} \quad (2)$$

Em que: e_x é a deformação na direção x , [m/m]; σ_x é a tensão na direção x , [N.m⁻²] e E é o Módulo Elástico, ou módulo de Young [N/m²].

A carga axial também causa deformações laterais que são expressas pela Equação 3:

$$e_y = e_z = -\nu e_x \quad (3)$$

Em que: ν é o coeficiente de Poisson, que é a relação entre a deformação transversal e a deformação longitudinal, portanto é adimensional. O sinal negativo foi inserido na equação para compensar o fato de que a deformação lateral e axial normalmente têm sinais contrários.

O Módulo Elástico está relacionado também com a frequência natural de vibração da estrutura. Um componente com baixo Módulo Elástico tem uma frequência natural de vibração menor do que outro que tenha maior módulo, desde que a massa específica seja a mesma (SCHREIBER, 1974).

O Módulo Elástico apresenta valores relativamente altos para materiais muito rígidos, como metais estruturais. Os aços têm um módulo de aproximadamente 200 GPa. Para o alumínio, valores em torno de 70 GPa, são típicos. Materiais mais flexíveis por sua vez, têm um Módulo Elástico mais baixo (GERE; GOODNO, 2013). Para cerâmicas, os valores de referência podem variar entre 70 e 500 GPa, e o módulo é relativamente independente da temperatura, o que é comum em cerâmicas convencionais (MITCHELL, 2004).

3.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS SÓLIDOS

Existe um grande número de métodos que podem ser usados para a determinação do Módulo Elástico. Tradicionalmente, os módulos elásticos de materiais metálicos são avaliados

pelo ensaio de tração, no qual E_x , é obtido pela inclinação da curva do diagrama de tensão/deformação. Contudo, esse procedimento não é apropriado para cerâmicas, pois o teste de tração exige que haja um acoplamento do corpo de prova nos elementos de fixação da máquina de ensaio, o que provocará a quebra do corpo de prova pela ação do contato das garras sobre as extremidades do mesmo. Outro fator que limita o uso do teste de tração é a presença de desalinhamento entre as barras de tração criando momentos no plano de carregamento do corpo de prova ou na direção transversal, gerando tensões de cisalhamento na seção (CARVALHO, 1997).

De fato, os métodos estáticos de caracterização de propriedades mecânicas dos materiais são métodos destrutivos e consistem em submeter o corpo de prova a um esforço que pode ser de tração, compressão, flexão ou torção, com baixas velocidades de aplicação de carga, gerando assim um diagrama de tensão/deformação (CALLISTER; WILLIAM, 2008).

As dificuldades associadas à determinação de propriedades mecânicas em cerâmicas levaram à busca de métodos mais adequados, como métodos que não utilizam contatos mecânicos nos corpos. Para a análise do Módulo Elástico desses materiais, os métodos empregados são os métodos dinâmicos (MORREL, 1996).

Os métodos dinâmicos são não-destrutivos e podem ser usados para todos os tipos de materiais. Eles consistem, basicamente, na determinação da frequência natural de vibração de um corpo de prova pelo emprego da energia das ondas elásticas e na medição da velocidade de propagação dessas ondas através de um corpo. A vantagem dessa técnica é que as tensões aplicadas são muito menores que no caso estático, garantindo que o material esteja no regime elástico. Dentre os métodos dinâmicos para caracterizar materiais cerâmicos destacam-se as técnicas ultra-sônicas, a técnica de ressonância mecânica de barras e a Técnica de Excitação por Impulso (SAITO; SMITH, 2006).

A técnica da velocidade de pulso ultra-sônico envolve a medida do tempo de propagação de pulsos mecânicos gerados eletronicamente através dos corpos de prova. As medidas são repetitivas e precisas. É um método rápido e muito utilizado para a caracterização de refratários (NANECAR; SHAH, 2003).

O método de ressonância mecânica de barras está fundamentado no estímulo de um corpo de prova com frequência variável, na busca das frequências de ressonância de vibração

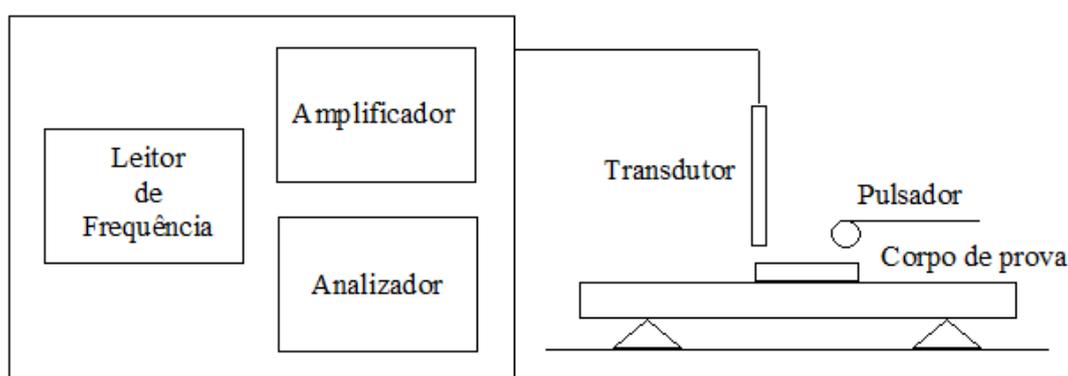
desse corpo e, por meio de relações matemáticas, determinam-se os módulos elásticos, sendo que essas relações são específicas para cada geometria de corpo de prova. A rigor, essa técnica deve ser aplicada em meio sólido homogêneo, isotrópico e perfeitamente elástico. Entretanto, esse método tem sido utilizado com sucesso para concretos e argamassas (ALMEIDA, 2012).

3.5.1 A Técnica de Excitação por Impulso

Essa técnica consiste em um ensaio para a determinação dos módulos elásticos e do amortecimento de materiais por meio da determinação das frequências naturais de vibração de um corpo de prova. O princípio dessa técnica é a perturbação do corpo de prova com um leve impulso mecânico (uma pancada ou batida leve) e a captação das frequências fundamentais de vibração, as quais dependem das propriedades do material. As propriedades elásticas então são calculadas a partir dessas frequências, da densidade volumétrica do corpo de prova, e em função da geometria da amostra (HAUERT; ROSSOL; MORTENSEN, 2009).

O teste de excitação por impulso usa uma ferramenta de impacto e um suporte simples de amostras, não havendo exigência para sistemas de apoio complexo que requeiram configuração elaborada ou alinhamento, conforme ilustrado na Figura 4.

Figura - Diagrama de blocos de um aparelho pelo método de excitação por impulso



Fonte: ASTM E1876-09 (2012).

O transdutor, em contato com o amplificador, detecta a intensidade do som da vibração mecânica resultante do impulso e a converte em sinais elétricos. Os sinais são analisados e a frequência fundamental de ressonância é isolada e medida pelo analisador que

proporciona a leitura numérica que é proporcional ou a frequência ou ao período de vibração da amostra (LEMMENS, 1990).

A partir das frequências medidas pela Técnica de Excitação por Impulso são obtidos:

- O Módulo Elástico (E);
- O coeficiente de Poisson (ν);
- O amortecimento (ξ), que é fenômeno pelo qual a energia mecânica de um sistema é dissipada e determina a amplitude de vibração na ressonância e o tempo de persistência da vibração depois de cessada a excitação (SILVA, 2007).

A determinação de E e ν são importantes na descrição de outros parâmetros, por exemplo:

O módulo de cisalhamento (G), que está relacionado com a distorção de um elemento quando este é submetido a um esforço, e é expresso pela Equação 4, ou lei de Hooke para o cisalhamento (BEER *et al.*, 2010):

$$\tau = G\gamma \quad (4)$$

Em que: τ é a tensão de cisalhamento, [N.m⁻²], G é o módulo de cisalhamento ou rigidez [N.m⁻²] e γ é o ângulo de distorção [radianos].

Esse módulo pode ser calculado usando E e ν , por meio da equação 5:

$$G = \frac{E}{2(\nu-1)} \quad (5)$$

A tensão de escoamento, σ_e , pode ser calculada usando G, por meio da Equação 6:

$$\sigma_e = \frac{2Gb}{l_d} \quad (6)$$

Em que: b é o vetor de Burgers, que é descrito pelos índices de Miller da direção cristalográfica e l_d é o comprimento livre da linha de discordância, [m].

O vetor de Burgers define a magnitude e a direção do deslizamento, tornando-se a principal característica da discordância. As discordâncias são defeitos em linha que fazem parte dos mecanismos de deformação dos cristais de metais e ligas, auxiliando inicialmente o cisalhamento entre planos (KELLY; KNOWLES, 2012).

A tensão de ruptura em materiais frágeis, σ_f , expressa pela teoria de Griffith, é dada em função de E, conforme a Equação 7:

$$\sigma_f = \frac{\sqrt{2\gamma_{eff}E}}{(\psi\sqrt{\pi c_i})} \quad (7)$$

Em que: γ_{ff} é energia efetiva de superfície, [N.m]; ψ é o fator geométrico e c_i é a metade do comprimento de um defeito crítico (característica microestrutural relacionada ao processamento do material), [m] e E o módulo elástico.

A teoria de Griffith considera que um corpo frágil contém pequenas falhas (microtrincas). Quando um esforço de tensão externo é aplicado, as pontas das microtrincas atuam como concentradores de tensão. Como o corpo não pode liberar estas tensões através de deformação plástica, a tensão local na região próxima à ponta da microtrinca mais severa (crítica) aumenta até atingir a resistência teórica, causando a ruptura do corpo (SIH, 1999).

A variação da temperatura crítica, ΔT_c , para a propagação de trincas sob a ação de choque térmico, segundo a teoria de Hasselman, envolve ν , conforme a Equação 8:

$$\Delta T_c = \frac{\sigma_f(1-\nu)}{E\alpha} \quad (8)$$

Em que: α é o coeficiente de expansão térmica linear, [K⁻¹].

A Equação 8 é conhecida como a teoria unificada de choque térmico para um sólido uniformemente resfriado que define um parâmetro de estabilidade de trincas.

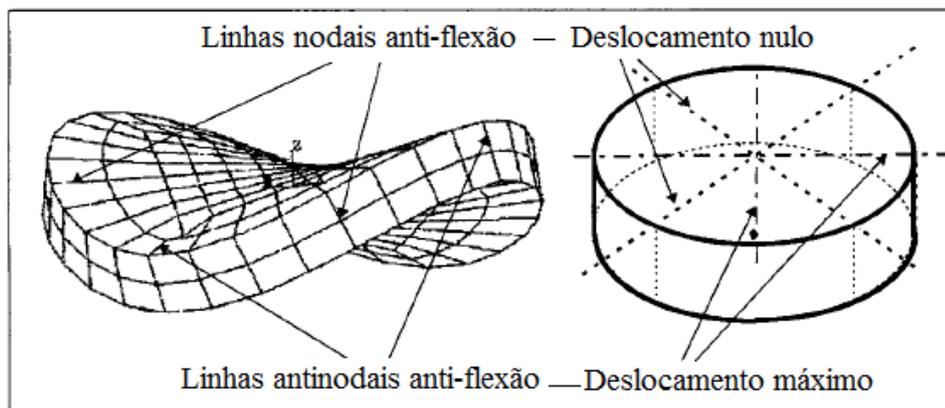
3.5.1.1 A Técnica de Excitação por Impulso para placas circulares

A aplicação da Técnica de Excitação por Impulso é fundamentada na Norma ASTM E1876-09: *Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration*, sendo especialmente adequado para determinação do Módulo Elástico do material elástico, homogêneo e isotrópico, à temperatura ambiente sendo indicada para barras delgadas (seção retangular) e hastes (cilíndricas). Essa norma também regulamenta os testes para placas planas e amostras em formato de discos que podem ser medidas de forma semelhante por meio dessa técnica.

A ASTM E1876-09 abrange a avaliação de amostras circulares para a determinação das propriedades dinâmicas elásticas à temperatura ambiente. Na amostra em forma de disco o coeficiente de Poisson é determinado usando as frequências de ressonância dos dois primeiros modos de vibração natural. O módulo de cisalhamento dinâmico e o módulo dinâmico de Young são, então, calculados utilizando o coeficiente de Poisson, obtido por meio das frequências ressonantes fundamentais, das dimensões e da massa da amostra.

Um sistema com n graus de liberdade, possui n frequências naturais, cada uma associada a sua própria forma nodal. Na Figura 5 está ilustrado uma rede nodal de deslocamentos num disco circular esquemático com as linhas nodais e anti-nodais no primeiro modo de vibração natural do disco.

Figura - Disco no primeiro modo de vibração natural



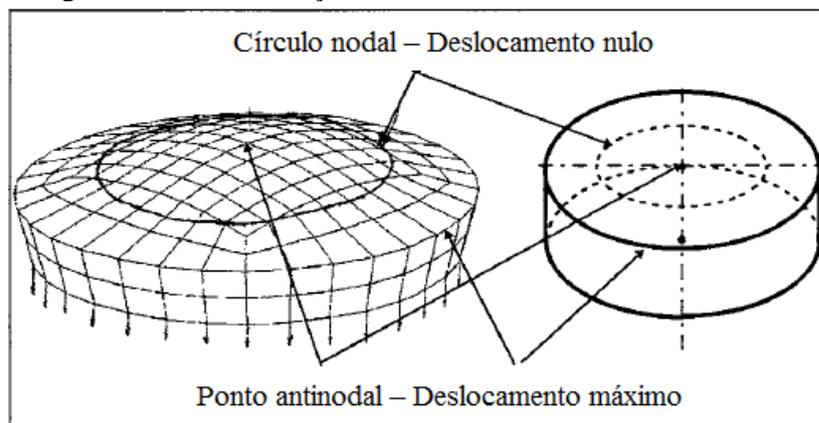
Fonte: ASTM E1876-09 (2012).

O primeiro modo de vibração de flexão ocorre quando os deslocamentos no plano transversal são normais em relação ao plano e simétricos em relação a dois planos que se

interceptam ortogonalmente. No primeiro modo de vibração, os nós, que são pontos que têm deslocamento nulo, estão localizados ao longo de dois eixos ortogonais a 45° a partir do ponto de excitação. Os anti-nodos, pontos com deslocamentos máximos, estão localizados ao longo de dois eixos ortogonais interceptando o ponto de excitação da vibração (ASTM E1876-09, 2012).

O segundo modo de vibração natural ocorre quando os deslocamentos no plano transversal (o plano que é paralelo ao plano do disco) são normais ao plano e deslocam-se uniformemente e radialmente a partir do centro ao longo de todo o arco de 360°. Essa é a vibração de flexão de simetria axial. Para o segundo modo de vibração natural de um disco, os nós estão localizados dentro de um círculo concêntrico ao eixo do disco, a um raio de 0,681 do raio do disco. Os anti-nodos estão localizados no centro e em torno da circunferência da amostra, conforme ilustra a Figura 6.

Figura - Disco no segundo modo de vibração natural



Fonte: ASTM, (2012).

Os deslocamentos ω , dados em função do raio da placa circular, r , podem ser calculados usando a Equação 9:

$$\omega(r, \theta) = A_n \cos(n\theta + \varphi) u(r), n= 1, 2, 3... \quad (9)$$

Em que: A é uma constante arbitrária e depende das condições de contorno, n é o número de diâmetros nodais, θ é o ângulo de fase, φ é um ângulo arbitrário, e $u(r)$ é uma função que consiste de derivadas parciais que considera a influência da deformação de cisalhamento e a inércia de rotação, cujas soluções podem ser obtidas utilizando-se as equações de Bessel.

Valores computáveis e suficientemente precisos das frequências naturais de vibração de uma placa circular podem ser obtidos a partir das equações de frequência, considerando que a primeira forma natural de vibração tem duas linhas diamétricas perpendiculares entre si e a segunda forma de vibração natural tem um círculo nodal (MARTINCEK, 1964).

A equação fundamental proposta por Martincek, usada na ASTM E1876, define a relação entre a frequência de ressonância natural, as propriedades do material e as dimensões do disco e é dada pela Equação 10:

$$f = \frac{k}{2\pi r^2} \sqrt{\frac{A}{\rho t}} \quad (10)$$

Em que: f : frequência de ressonância de interesse, k é o fator geométrico para a frequência de ressonância, cujo valor é dado pela relação espessura/raio do disco em função do coeficiente de Poisson, conforme mostrado na Tabela 1, r é o raio do disco, ρ é a densidade do disco, t é a espessura do disco e A é a constante do disco, que é expressa pela Equação (10.a).

$$A = \frac{Et^3}{[12(1-\nu^2)]} \quad (10.a)$$

Em que: E é o Módulo Elástico e ν é o coeficiente de Poisson.

Tabela - Valores de k_i em função da espessura/raio do disco, t/r e do Coeficiente de Poisson, ν .

N	t/r										
	0,100	0,110	0,120	0,130	0,140	0,150	0,160	0,170	0,180	0,190	0,200
0,14	5,746	5,739	5,722	5,710	5,696	5,683	5,670	5,654	5,642	5,629	5,608
0,16	5,694	5,687	5,670	5,664	5,698	5,632	5,619	5,602	5,590	5,576	5,556
0,18	5,641	5,634	5,617	5,608	5,592	5,579	5,566	5,549	5,537	5,523	5,502
0,20	5,587	5,576	5,563	5,551	5,538	5,524	5,510	5,495	5,479	5,463	5,448
0,22	5,531	5,524	5,507	5,495	5,481	5,468	5,455	5,439	5,427	5,411	5,388
0,24	5,474	5,467	5,450	5,438	5,424	5,410	5,396	5,379	5,366	5,351	5,328
0,26	5,415	5,408	5,391	5,379	5,364	5,350	5,336	5,318	5,304	5,289	5,266
0,29	5,354	5,347	5,330	5,317	5,301	5,287	5,273	5,255	5,241	5,225	5,201
0,30	5,290	5,279	5,266	5,253	5,238	5,223	5,207	5,190	5,173	5,154	5,135
0,32	5,224	5,217	5,200	5,187	5,172	5,157	5,142	5,123	5,108	5,091	5,067
0,34	5,156	5,148	5,131	5,118	5,103	5,088	5,073	5,053	5,037	5,020	4,997

Fonte: ASTM E1876-09 (2012).

3.5.1.2 Limitações para o uso da Técnica de Excitação por Impulso

O protocolo experimental da técnica envolve a medição de vibrações elásticas transientes. Os materiais com elevada capacidade de amortecimento podem oferecer dificuldade na medição com essa técnica se a vibração for amortecida antes que o contador de frequência possa medir o sinal.

Tratamentos superficiais específicos, como revestimentos e usinagem, alteram as propriedades elásticas do material próximo da superfície, assim como amostras com níveis de descontinuidades significativas, como trincas internas e de superfície, também terão maior probabilidade de erro. Contudo, sendo o método sensível a essas descontinuidades, pode ser usado no controle de qualidade, dando informações acerca da integridade do material ou do corpo de prova.

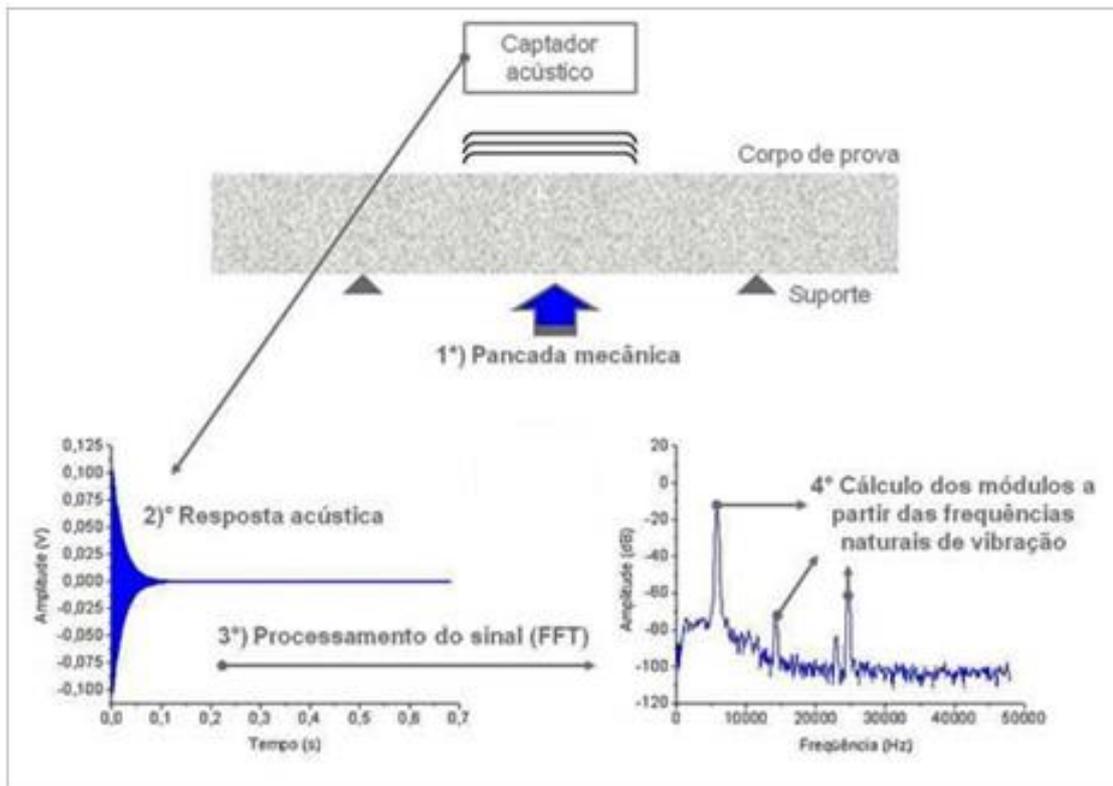
Como as equações analíticas são aplicadas para as geometrias regulares do corpo de prova, os desvios das tolerâncias dimensionais vão mudar as frequências ressonantes e introduzirão erro nos cálculos. Tratamentos de pontas também não são considerados nas equações. Portanto, bordas com chanfros provocam acúmulos na frequência de ressonância dos corpos de prova e introduzem erros nos cálculos. É recomendado que a amostra não tenha chanfros ou bordas arredondadas.

3.5.1.3 Equipamento para ensaio utilizando a Técnica de Excitação por Impulso

O Soneslatic[®], produzido pela ATCP Engenharia Física, mede o Módulo Elástico e o Coeficiente de Poisson de qualquer material rígido. Com o software acoplado ao equipamento é possível a obtenção dessas propriedades para corpos de prova em formatos regulares, como barras retangulares, cilindros, anéis ou discos, de acordo com a ASTM E1876-09.

O equipamento consiste de um software, um suporte, um microfone e um pulsador eletromagnético automático. Uma visão geral da operação do equipamento está ilustrada na Figura 7:

Figura - Princípio de funcionamento do equipamento



Fonte: ATP Engenharia Física.

O software identifica as frequências de vibração pelo processamento da resposta acústica produzida pela excitação da amostra. Essa resposta é transformada em um sinal elétrico e o software extrai os espectros de frequência via Transformadas Rápidas de Fourier. A partir dessas frequências e da informação das características do corpo de prova, é então calculado o Módulo Elástico e os demais parâmetros de interesse.

4 METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DO BIFEO₃-PBTIO₃

O material, de composição nominal 0,6BiFeO₃-0,4PbTiO₃, foi estequiometricamente preparado a partir dos precursores (Alfa Aesar) óxido de bismuto (Bi₂O₃), óxido de ferro (Fe₂O₃), óxido de chumbo (PbO) e óxido de titânio (TiO₂). Foram preparados 3 lotes de material com aproximadamente 18 g, utilizando o método convencional de reação no estado sólido, ou mistura de óxidos, cujo procedimento básico é a mistura estequiométrica dos precursores de partida e sua posterior homogeneização por meio de moagem em altas ou baixas energias.

As massas dos óxidos precursores foram determinadas em balança analítica (Shimadzu AUW220D). Os pós foram misturados manualmente em almofariz de ágata e então submetidos à moagem em altas energias sob atmosfera livre, em moinho planetário de bolas (Retsch PM 100), por 1 hora, à velocidade de 300 rpm, em vaso e esferas de aço endurecido (VC 131) de 8 mm de diâmetro, na relação massa de bolas/massa de amostra de 30:1. Após a moagem, foram determinadas as massas de cada lote em balança analítica (Shimadzu AUW220D) e então adicionado lantânio e misturado manualmente em um almofariz de ágata. Os lotes foram dopados com 3, 5 e 10% em massa de lantânio (La₂O₃), respectivamente.

O pó dopado foi submetido a tratamento térmico, à uma taxa de aquecimento de 3 °C/min até a temperatura de 1065 °C, na qual foi calcinado por 1 hora em atmosfera livre.

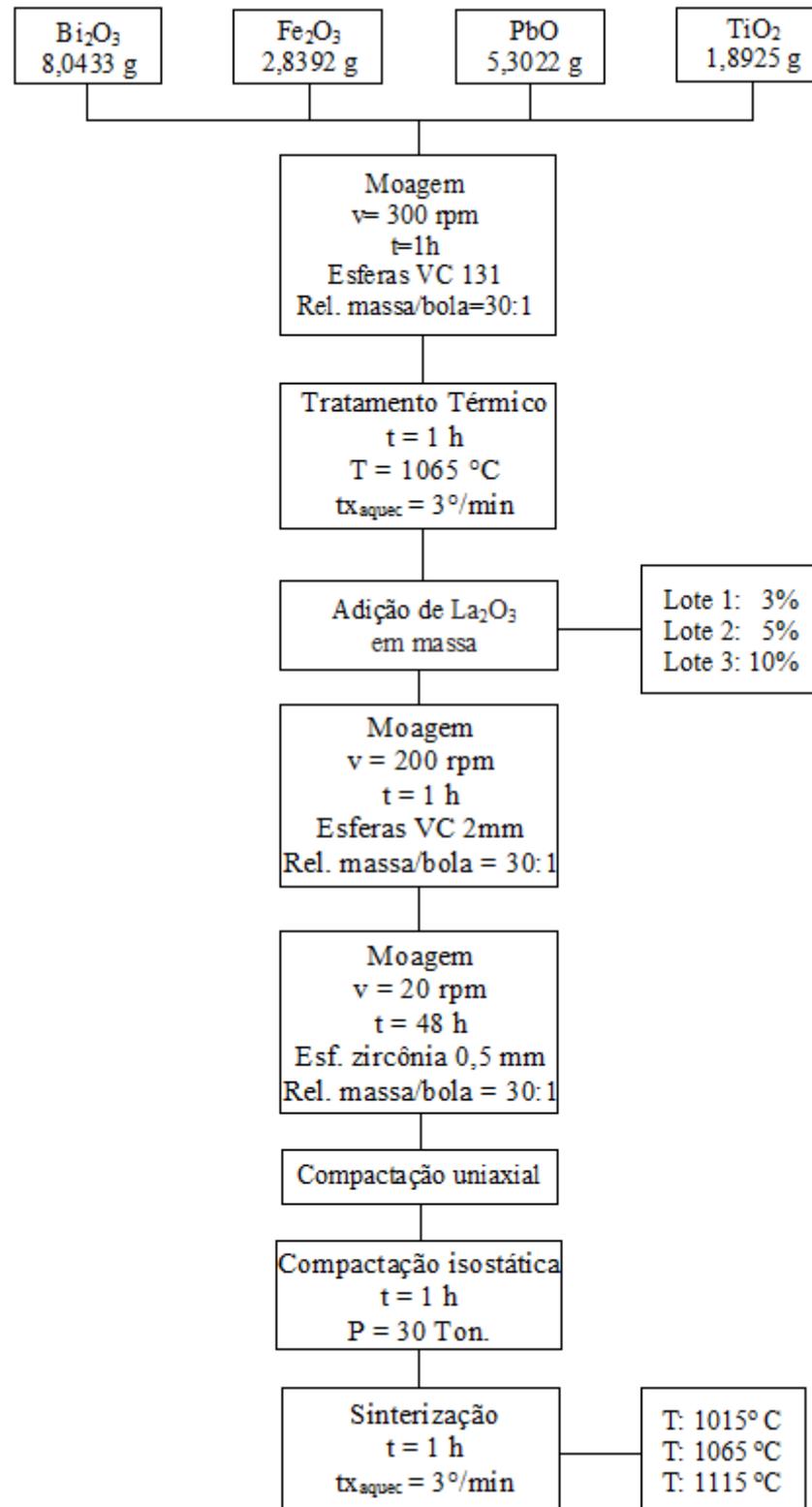
Após o tratamento térmico, o material foi desaglomerado e novamente submetido à moagem em altas energias com esferas de aço de diâmetro 2 mm, à velocidade de 200 rpm, com os parâmetros de tempo, relação massa/bola e atmosfera iguais aos da primeira moagem.

Seguido a esse processo, para obtenção de um material manoestruturado, o mesmo foi levado à moagem em baixas energias em vaso de polietileno com esferas de zircônia estabilizadas com ítrio de diâmetro de 0,5 mm na proporção 30:1, em álcool isopropílico à velocidade de 20 rpm. Após 48 h de moagem, o pó foi filtrado com álcool isopropílico e seco em estufa durante 48 h à 80 °C.

O material seco foi conformado para o processo de sinterização. Para a compactação os pós de cada lote foram divididos em massas de aproximadamente 1,3 g e prensados uniaxialmente em forma de pastilhas com 20 mm de diâmetro aproximadamente 2 mm de espessura. As amostras resultantes desse processo foram então compactadas isostaticamente à temperatura ambiente sob uma carga de 30 T por 30 min.

Para cada composição foram conformadas 12 pastilhas, das quais 3 não foram submetidas à sinterização. As demais pastilhas, separadas em grupos de 3 amostras, foram então sinterizadas às temperaturas de 1015, 1065 e 1115 °C, respectivamente. O tempo de sinterização foi de 1 hora sob uma taxa de aquecimento de 3 °C/min.

A Figura 8, ilustra o fluxograma do processo usado na síntese do $0,6\text{BiFeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$ dopado com La.

Figura - Processo de síntese do composto $0,6\text{BiFeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$ 

Fonte: O autor

4.2 CARACTERIZAÇÃO

Dos 36 corpos de provas produzidos, uma amostra de cada concentração de lantânio e de cada temperatura de sinterização foi caracterizada quanto à estrutura cristalina por meio de difração de raios X. Todas as amostras foram caracterizadas quanto a densidade, usando o método de Arquimedes e quanto às propriedades mecânicas por meio da Técnica de Excitação por Impulso.

4.2.1 Difração de raios X

As análises por difratometria de raios X (DINNEBIER; BILLINGE, 2008, CULLITY; STOCK, 2001) foram conduzidas utilizando um difratômetro da marca Shimadzu (Modelo XRD 7000) com radiação de cobre, Cu K α . Os corpos cerâmicos foram analisados à velocidade de varredura de 2 °/min, com 0,6 segundos de interação por ponto e 2 θ no intervalo de 10 à 60°.

4.2.2 Densidades

4.2.2.1 Densidade teórica

A densidade teórica é a densidade da cela unitária, que é a razão da massa dos átomos que contribuem em cada cela pelo volume da cela unitária, dada pela Equação 11:

$$\rho_{teór} = \frac{n \cdot A}{N_A \cdot V} \quad (11)$$

Em que: n é o número de átomos na cela unitária, A é massa de cada átomo, [g.mol⁻¹]; N_A é o número de Avogadro, 6,022.10⁻²³ [átomo.mol⁻¹] e V é o volume da cela unitária, [cm³].

O volume da cela unitária em função dos parâmetros de rede das simetrias tetragonal e romboédrica é dado pelas Equações 12.a e 12.b, respectivamente (PRINCE, 2004):

$$V_{tetr} = a^2 c \quad (12.a)$$

$$V_{romb} = a^3 \cos \alpha \quad (12.b)$$

Em que: a e c são os parâmetros de rede da cela correspondentes, [Å] e α é o ângulo entre esses parâmetros.

Os parâmetros de rede da cela são obtidos dos índices de Miller (h, k, l) e das distâncias interplanares associadas aos planos cristalográficos responsáveis pela difração dos raios X, relacionados pela Equação 13.a para a simetria tetragonal, e pela Equação 13.b para a romboédrica (HAHN, 2005).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (13.a)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2+k^2+l^2)\text{sen}^2\alpha+2(hk+hl+kl)(\text{cos}^2\alpha-\text{cos}\alpha)}{a^2(1-3\text{cos}^2\alpha+2\text{cos}^3\alpha)} \quad (13.b)$$

Em que: d é a distância interplanar, [Å].

4.2.2.2 Densidade aparente total

A medida da densidade aparente total das amostras cerâmicas foi realizada considerando o método de Arquimedes, que utiliza como fundamento o princípio do empuxo. Nesta técnica, a densidade é calculada a partir da Equação 14 (FREITAS, 2009):

$$\rho_{ap} = \frac{m_s}{m_s - m_l} \rho_l \quad (14)$$

Em que: ρ é a densidade da amostra, [g.cm⁻³], m_s é a massa da amostra seca, [g]; m_l é a massa da amostra imersa no líquido, [g], ρ_l é a densidade do líquido, [g.cm⁻³].

Cada amostra foi pesada em balança analítica (Shimadzu AUW220D) primeiramente a seco e em seguida colocada no suporte imerso em água destilada, e obtida sua massa úmida.

4.2.2.3 Densidade relativa

A densidade relativa, ρ_{rel} é calculada tomando-se a razão entre a densidade aparente total da amostra e a densidade teórica na forma da Equação 15:

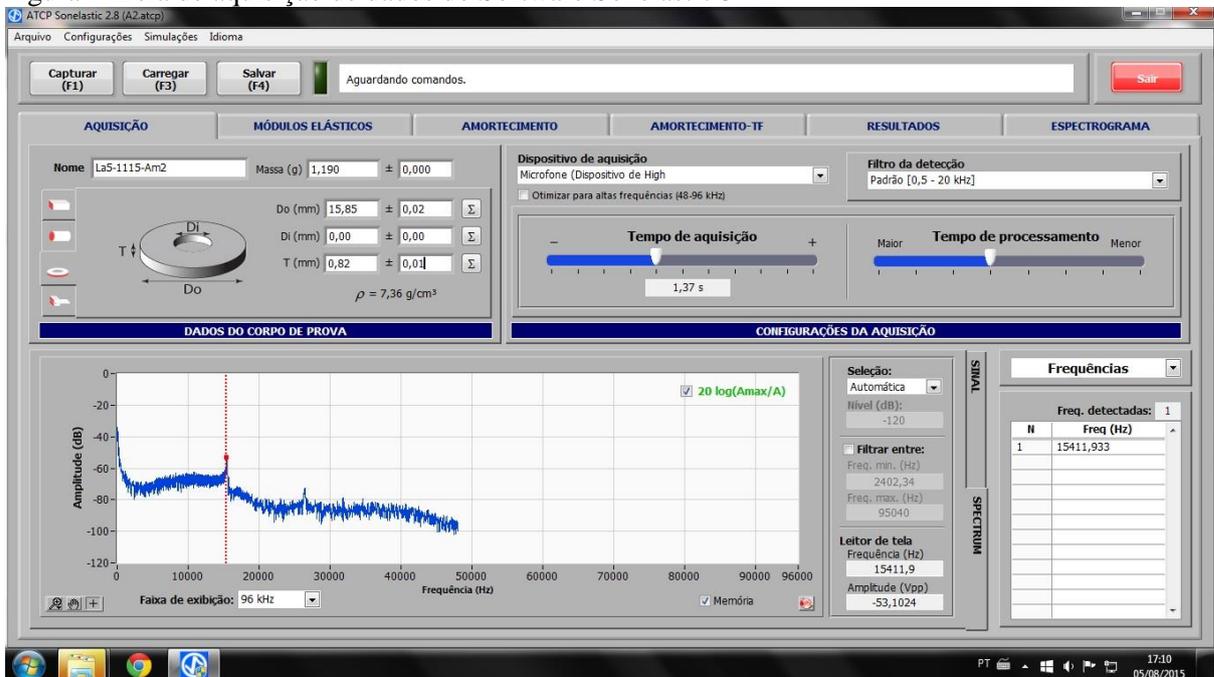
$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{ap}}{\rho_{teór}} \quad (15)$$

4.2.3 Módulo Elástico

A determinação do Módulo Elástico foi realizada à temperatura ambiente por meio da Técnica de Excitação por Impulso, analisando-se corpos de prova com dimensões conforme os critérios da ASTM E1876-09, com o equipamento Sonelastic®, fabricado pela ATPC Engenharia Física.

As massas das amostras secas foram medidas em balança analítica (Shimadzu AUW220D), e o diâmetro e espessura foram medidos com paquímetro e micrômetro, respectivamente. Na Figura 9 é apresentada a tela de aquisição de dados do software Sonelastic®, na qual são mostradas as medidas efetuadas na amostra com 5% de La, sinterizada a 1115 °C, referente a amostra 2. As medidas para as demais amostras são apresentadas nas Tabelas 5, 6 e 7.

Figura – Tela de aquisição de dados do Software Sonelastic®



Fonte: O Autor.

Com os parâmetros fornecidos ao equipamento Sonelastic®, e as amostras foram posicionadas como ilustrado na Figura 10.

Figura : Corpo de prova posicionado para ensaio por meio da Técnica de Excitação por Impulso.



Fonte: O autor

Para cada amostra foram adquiridos valores em 3 pontos equidistantes, por meio do método manual, que consiste em uma batida leve, com uma haste de impacto na extremidade oposta ao microfone, assegurando que a força usada para impactar seja constante nas múltiplas leituras.

Captado o sinal relativo à vibração mecânica, o software forneceu os valores do Módulo Elástico e do coeficiente de Poisson.

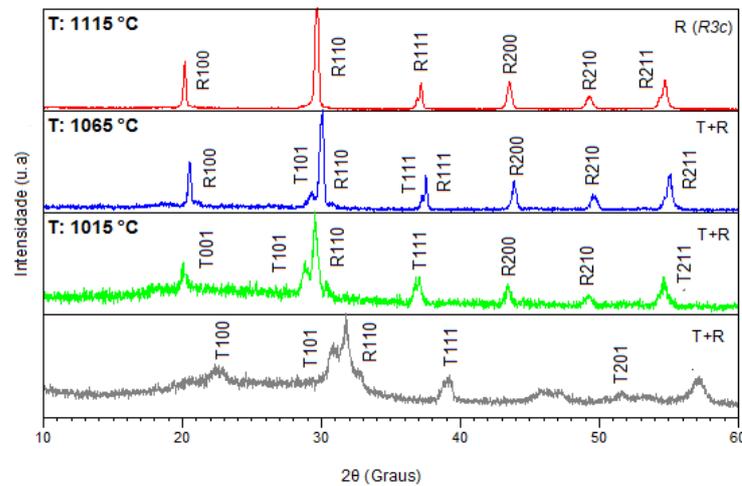
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os padrões de difração de raio X foram indexados usando o banco de dados do software X'Pert HighScore Plus (PANalytical), e a base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), os parâmetros de rede e as composições das fases foram obtidas com auxílio do software DBWSTool e são apresentados no Apêndice A.

Os resultados das análises de difração de raios X estão ilustrados nas Figuras 10, 11 e 12. Nos difratogramas observa-se que as reflexões mais intensas ocorrem em torno de 30 graus (2θ), como reportado na literatura (CÓTICA *et al.*, 2012; SAHU; KAR; PANIGRAHI, 2008).

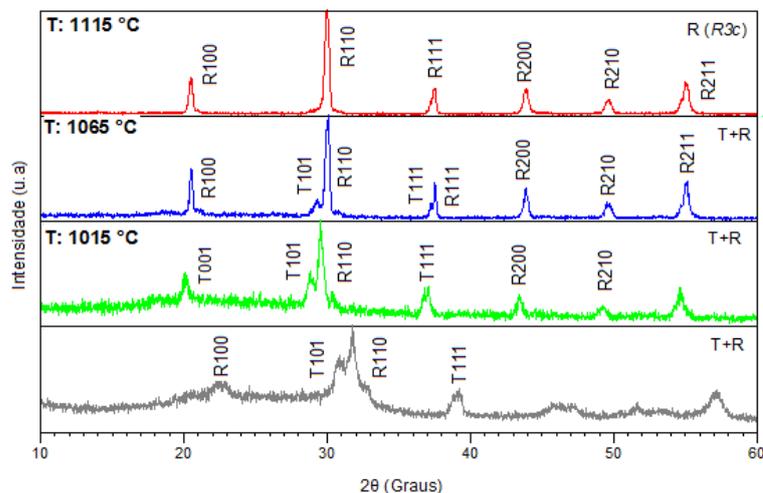
Figura - Padrões de difração de raios X obtidos para as amostras de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 3% de lantânio e sinterizados à diferentes temperaturas.



Fonte: O autor.

Nos padrões de difração mostrados nas Figuras 10 observou-se predominância da simetria tetragonal ($P4mm$) e a presença das duas simetrias, tetragonal e romboédrica ($R3c$) nas temperaturas de 1015 e 1065 °C. Com o aumento da temperatura de sinterização a simetria tetragonal desaparece e uma única simetria é observada, a romboédrica ($R3c$), à 1115 °C.

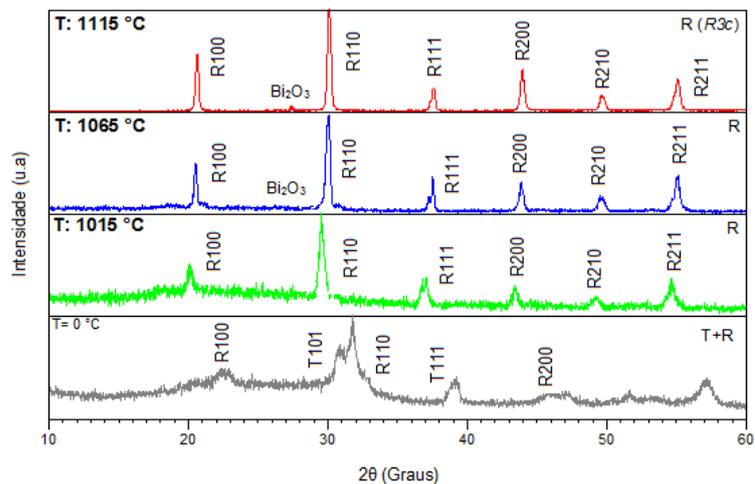
Figura - Padrões de difração de raios X obtidos para as amostras de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 5% de lantânio e sinterizadas à diferentes temperaturas.



Fonte: O autor.

O composto dopado com 5% de lantânio, cujos difratogramas foram apresentados na Figura 11, apresentou simetrias tetragonal e romboedra na amostra sem sinterização bem como nos corpos cerâmicos sinterizados à 1015 e 1065 °C, para a temperatura de 1115 °C somente a simetria romboedra foi observada.

Figura - Padrões de difração de raios X obtidos para as amostras de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 10% de lantânio e sinterizadas à diferentes temperaturas.



Fonte: O autor.

Os padrões de difração de raios X obtidos para o composto dopado com 10% de lantânio, ilustrados na Figura 12, revelam, inicialmente, a presença das simetrias tetragonal e romboédrica, que evoluem para a simetria romboedra com o aumento da temperatura de sinterização. Observa-se, ainda, a presença de fases espúrias (predominantemente Bi_2O_3). A presença do BiO_3 é atribuída ao fato de que o íon La^{3+} ocupa o sítio A da estrutura perovskita

(sítio do íon chumbo ou do íon bismuto), expulsando o Pb e o Bi presentes na forma de PbO e/ou Bi₂O₃ (HENNING, 1972). Essa fase espúria poderia ser eliminada se as cerâmicas fossem expostas a um tempo maior de sinterização, uma vez que os óxidos PbO e Bi₂O₃ se volatilizam a temperaturas próximas à 800 °C (FREITAS, 2008). Contudo, tal expediente não foi utilizado porque ele poderia levar a uma diminuição da densidade das amostras, comprometendo irremediavelmente suas propriedades elásticas.

5.2 DENSIDADE

Nas tabelas 2, 3 e 4, estão listados os valores da densidade aparente total obtidos à temperatura de 22,5 °C e calculados usando a Equação 14, com $\rho_1=0,99765 \text{ g/cm}^3$ (PERRY, 1999).

Na Tabela 2, estão listados os valores de densidade aparente total obtidos para as amostras de 0,6BiFeO₃-0,4PbTiO₃, dopadas com 3% de lantânio:

Tabela - Valores de densidade aparente total ρ_{ap} , para as amostras de 0,6BiFeO₃-0,4PbTiO₃ dopadas com 3% de La.

T _{sint} (°C)	Densidade aparente total (g/cm ³)			
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média
-	5,82	5,82	5,51	5,72 ± 0,17
1015	7,66	7,68	7,68	7,67 ± 0,01
1065	7,68	7,68	7,68	7,68 ± 0,01
1115	7,74	7,74	7,74	7,74 ± 0,01

Fonte: O autor.

Na Tabela 3, estão listados os valores de densidade aparente total obtidos para as amostras de 0,6BiFeO₃-0,4PbTiO₃, dopadas com 5% de lantânio.

Tabela - Valores de densidade aparente total ρ_{ap} , para as amostras de 0,6BiFeO₃-0,4PbTiO₃ dopadas com 5% de La.

T _{sint} (°C)	Densidade aparente total (g/cm ³)			
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média
-	4,48	4,45	4,44	4,45 ± 0,02
1015	7,19	7,47	6,91	7,19 ± 0,28
1065	7,68	7,64	7,68	7,67 ± 0,02
1115	7,74	7,65	7,72	7,70 ± 0,04

Fonte: O autor.

Na Tabela 4, estão listados os valores de densidade aparente total obtidos para as amostras de 0,6BiFeO₃-0,4PbTiO₃, dopadas com 10 % de lantânio.

Tabela - Valores de densidade aparente total ρ_{ap} , para as amostras de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 10% de La.

$T_{sint} (^{\circ}\text{C})$	Densidade aparente total (g/cm^3)			Média
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	
-	4,29	4,50	4,18	$4,32 \pm 0,16$
1015	6,89	6,97	7,28	$7,05 \pm 0,21$
1065	7,21	7,29	7,39	$7,30 \pm 0,09$
1115	7,40	7,54	7,42	$7,45 \pm 0,08$

Fonte: O autor.

A análise dos resultados apresentados nas Tabelas 2, 3 e 4 mostra que os valores da densidade aparente total apresentaram uma queda em relação ao aumento da concentração de lantânio nas amostras, o que já era esperado, uma vez que a massa atômica do lantânio é menor que as massas atômicas do bismuto e do chumbo. Observou-se, também, que houve aumento da densidade das amostras com o aumento da temperatura de sinterização. As amostras que não foram sinterizadas apresentaram valores abaixo de $6 \text{ g}/\text{cm}^3$ para 3% de lantânio, e em torno de $4,5 \text{ g}/\text{cm}^3$ para 5 e 10% de lantânio, o que está associado a porosidade das cerâmicas verdes.

Nas Tabelas 5, 6 e 7 são apresentados os valores médios de densidade aparente total, ρ_{ap} , densidade teórica, ρ_{teor} , calculada pela indexação dos picos dos difratogramas e densidade relativa, ρ_{rel} , calculada usando a Equação 15.

Na Tabela 5, estão listados os valores de densidade obtidos para as amostras de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$, dopadas com 3% de lantânio:

Tabela - Valores de densidade aparente total ρ_{ap} , densidade teórica ρ_{teor} , e densidade relativa ρ_{rel} , para as amostras de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 3% de La.

$T_{sint} (^{\circ}\text{C})$	Densidades (g/cm^3)		
	ρ_{teor}	ρ_{ap}	ρ_{rel}
-	$8,23 \pm 0,01$	$5,72 \pm 0,01$	$0,69 \pm 0,02$
1015	$7,87 \pm 0,02$	$7,67 \pm 0,02$	$0,97 \pm 0,01$
1065	$8,27 \pm 0,01$	$7,68 \pm 0,01$	$0,95 \pm 0,01$
1115	$8,29 \pm 0,01$	$7,74 \pm 0,01$	$0,95 \pm 0,01$

Fonte: O Autor.

Na Tabela 6, estão listados os valores de densidade obtidos para as amostras de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$, dopadas com 6% de lantânio:

Tabela - Valores de densidade aparente total ρ_{ap} , densidade teórica ρ_{teor} , e densidade relativa ρ_{rel} , para as amostras de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 5% de La.

T_{sint} (°C)	Densidades (g/cm ³)		
	ρ_{teor}	ρ_{ap}	ρ_{rel}
-	$8,08 \pm 0,01$	$4,45 \pm 0,01$	$0,55 \pm 0,02$
1015	$7,58 \pm 0,02$	$7,19 \pm 0,02$	$0,95 \pm 0,01$
1065	$8,03 \pm 0,01$	$7,67 \pm 0,01$	$0,96 \pm 0,01$
1115	$8,17 \pm 0,01$	$7,70 \pm 0,01$	$0,94 \pm 0,01$

Fonte: O Autor.

Na Tabela 7, estão listados os valores de densidade obtidos para as amostras de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$, dopadas com 10% de lantânio:

Tabela - Valores de densidade aparente total ρ_{ap} , densidade teórica ρ_{teor} , e densidade relativa ρ_{rel} , para as amostras de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 10% de La.

T_{sint} (°C)	Densidades (g/cm ³)		
	ρ_{teor}	ρ_{ap}	ρ_{rel}
-	$7,71 \pm 0,02$	$4,32 \pm 0,01$	$0,60 \pm 0,02$
1015	$7,39 \pm 0,01$	$7,05 \pm 0,02$	$0,95 \pm 0,01$
1065	$8,02 \pm 0,01$	$7,30 \pm 0,01$	$0,91 \pm 0,01$
1115	$8,06 \pm 0,01$	$7,45 \pm 0,01$	$0,93 \pm 0,01$

Fonte: O Autor.

Os resultados mostrados nas Tabelas 5, 6 e 7 indicaram valores de densidade relativa superiores a 90% para todas as amostras sinterizadas. Os melhores valores foram obtidos para as amostras dopadas com 3% de lantânio, alcançando 97% para a amostra sinterizada a 1015 °C. Os baixos valores apresentados pelas amostras sem sinterização confirmam a porosidade nessas cerâmicas.

5.3 MÓDULO ELÁSTICO

Na Tabela 8 estão listadas as medidas de diâmetro d , espessura t , e densidade geométrica ρ_{geom} , das amostras de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$, dopadas com 3% de lantânio. Esses dados são usados para determinação dos módulos elásticos, conforme a Equação 10, do Capítulo 3.

Tabela – Diâmetro d, espessura t, e densidade geométrica, ρ_{geom} para amostras de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 3% La.

$T_{\text{sint}} (\text{°C})$	Amostra 1			Amostra 2			Amostra 3		
	$d \pm 0,02$ (mm)	$t \pm 0,01$ (mm)	$\rho_{\text{geom.}} \pm 0,01$ (g/cm^3)	$d \pm 0,02$ (mm)	$t \pm 0,01$ (mm)	$\rho_{\text{geom.}} \pm 0,01$ (g/cm^3)	$d \pm 0,02$ (mm)	$t \pm 0,01$ (mm)	$\rho_{\text{geom.}} \pm 0,01$ (g/cm^3)
-	18,10	1,33	3,86	18,20	1,20	4,27	18,20	1,36	4,12
1015	16,15	1,00	6,98	15,80	1,13	5,46	16,5	1,28	4,99
1065	16,05	0,85	6,98	15,70	1,00	6,20	16,50	1,00	6,53
1115	15,90	1,00	7,36	15,85	0,82	7,36	16,3	0,92	7,27

Fonte: O autor.

Na Tabela 9, estão listadas as medidas de diâmetro d, espessura t e densidade geométrica das amostras de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$, dopadas com 5% de lantânio:

Tabela - Diâmetro, d, espessura t, e densidade geométrica, ρ_{geom} para amostras de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com com 5% La.

$T_{\text{sint}} (\text{°C})$	Amostra 1			Amostra 2			Amostra 3		
	$d \pm 0,02$ (mm)	$t \pm 0,01$ (mm)	$\rho_{\text{geom.}} \pm 0,01$ (g/cm^3)	$d \pm 0,02$ (mm)	$t \pm 0,01$ (mm)	$\rho_{\text{geom.}} \pm 0,01$ (g/cm^3)	$d \pm 0,02$ (mm)	$t \pm 0,01$ (mm)	$\rho_{\text{geom.}} \pm 0,01$ (g/cm^3)
-	18,10	1,29	4,41	17,75	1,15	4,72	17,85	1,29	4,50
1015	16,80	1,00	6,79	16,35	0,9	6,46	16,70	0,96	6,48
1065	15,95	0,88	6,87	16,35	0,83	6,86	16,65	0,89	7,12
1115	15,80	0,88	6,94	15,85	0,82	7,46	16,3	0,93	7,21

Fonte: O Autor.

Na Tabela 10, estão listadas as medidas de diâmetro, espessura e densidade geométrica das amostras de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$, dopadas com 10% de lantânio:

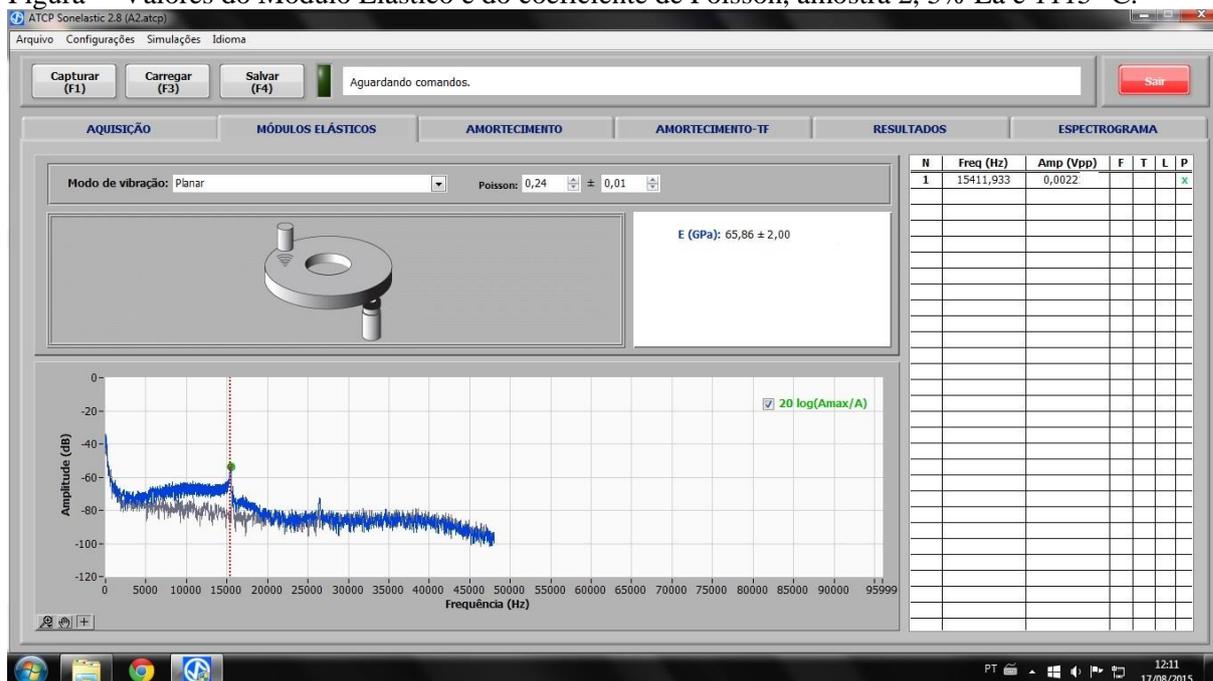
Tabela - Diâmetro, d, espessura t, e densidade geométrica, ρ_{geom} para amostras de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com com 10% La.

$T_{\text{sint}} (\text{°C})$	Amostra 1			Amostra 2			Amostra 3		
	$d \pm 0,02$ (mm)	$t \pm 0,01$ (mm)	$\rho_{\text{geom.}} \pm 0,01$ (g/cm^3)	$d \pm 0,02$ (mm)	$t \pm 0,01$ (mm)	$\rho_{\text{geom.}} \pm 0,01$ (g/cm^3)	$d \pm 0,02$ (mm)	$t \pm 0,01$ (mm)	$\rho_{\text{geom.}} \pm 0,01$ (g/cm^3)
-	18,50	1,08	4,31	18,20	1,20	4,27	18,20	1,36	4,12
1015	16,35	1,08	5,32	15,80	1,13	5,46	16,5	1,28	4,99
1065	15,65	1,01	6,17	15,70	1,00	6,20	16,50	1,00	6,53
1115	15,40	1,00	6,48	15,6	0,95	6,68	16,30	0,92	7,27

Fonte: O autor.

Na Figura 14 é apresentada a tela com o Módulo Elástico e o Coeficiente de Poisson calculado pelo software a partir dos dados de entrada e da frequência medida, na qual são mostradas as medidas efetuadas na amostra com 5% de La, sinterizada a 1115 °C, referente a amostra 2. Os resultados obtidos para todas as amostras são apresentados nas Tabelas 11, 12 e 13.

Figura – Valores do Módulo Elástico e do coeficiente de Poisson, amostra 2, 5% La e 1115 °C.



Fonte: O autor

Na Tabela 11 estão listados os valores dos Módulos Elásticos e Coeficientes de Poisson obtidos para as amostras de $0,6\text{BiFeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$, dopadas com 3% de lantânio.

Tabela - Valores obtidos do Módulo Elástico, E e Coeficiente de Poisson, ν , para amostras de $0,6\text{BiFeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 3% La.

$T_{\text{sint}} (\text{°C})$	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3	
	$E \pm 2$ (GPa)	$\nu \pm 0,01$	$E \pm 2$ (GPa)	$\nu \pm 0,01$	$E \pm 2$ (GPa)	$\nu \pm 0,01$
-	23	0,24	25	0,24	24	0,24
1015	69	0,24	68	0,24	68	0,24
1065	70	0,24	72	0,24	72	0,24
1115	72	0,24	74	0,24	74	0,24

Fonte: O autor.

Na Tabela 12, estão listados os valores dos Módulos Elásticos e coeficientes de Poisson obtidos para as amostras de $0,6\text{BiFeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$, dopadas com 5% de lantânio.

Tabela - Valores obtidos do Módulo Elástico, E e Coeficiente de Poisson, ν , para amostras de $0,6\text{BiFeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 5% La.

$T_{\text{sint}} (\text{°C})$	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3	
	$E \pm 2$ (GPa)	$\nu \pm 0,01$	$E \pm 2$ (GPa)	$\nu \pm 0,01$	$E \pm 2$ (GPa)	$\nu \pm 0,01$
-	22	0,24	22	0,24	22	0,24
1015	59	0,24	59	0,24	59	0,24
1065	67	0,24	69	0,24	69	0,24
1115	68	0,24	66	0,24	68	0,24

Fonte: O autor.

Na Tabela 13, estão listados os valores dos Módulos Elásticos e coeficientes de Poisson obtidos por meio do equipamento para as amostras de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$, dopadas com 10% de lantânio.

Tabela - Valores obtidos do Módulo Elástico, E e Coeficiente de Poisson, ν , para amostras de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 10% La.

$T_{\text{sint}} (\text{°C})$	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3	
	$E \pm 2$ (GPa)	$\nu \pm 0,01$	$E \pm 2$ (GPa)	$\nu \pm 0,01$	$E \pm 2$ (GPa)	$\nu \pm 0,01$
-	18	0,24	19	0,24	19	0,24
1015	53	0,24	48	0,24	54	0,24
1065	64	0,24	62	0,24	63	0,24
1115	64	0,24	66	0,24	65	0,24

Fonte: O autor.

As Tabelas 14, 15 e 16 apresentam os valores dos Módulos Elásticos medidos (E_m) e os módulos calculados (E_c), obtidos por meio da Equação 10, usando o diâmetro e a espessura medidos nas amostras, a densidade geométrica calculada pelo software e os valores de k tomados da Tabela 1 a partir do Coeficiente de Poisson e da relação espessura/raio do disco. Por meio dessas tabelas é possível analisar a eficiência da técnica a partir da equação fundamental proposta por Martincek e usada na ASTM E1876-09, expressa pela Equação 10.

Na Tabela 14 estão listados os valores dos Módulos Elásticos medidos e calculados para as amostras de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$, dopadas com 3% de lantânio.

Tabela - Valores dos Módulos Elásticos medidos (E_m) e calculados (E_c) para amostras de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 3% La.

$T_{\text{sint}} (\text{°C})$	Amostra 1			Amostra 2			Amostra 3		
	$E_m \pm 2$ (GPa)	$E_c \pm 2$ (GPa)	Erro (%)	$E_m \pm 2$ (GPa)	$E_c \pm 2$ (GPa)	Erro (%)	$E_m \pm 2$ (GPa)	$E_c \pm 2$ (GPa)	Erro (%)
-	23	24	4	25	23	8	24	23	4
1015	69	69	-	68	66	3	68	65	5
1065	70	70	-	72	73	1	72	72	0
1115	74	76	3	74	75	1	74	77	4

Fonte: O autor.

Na Tabela 15 estão listados os valores dos módulos elásticos medidos e calculados para as amostras de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$, dopadas com 5% de lantânio.

Tabela - Valores dos Módulos Elásticos medidos (E_m) e calculados (E_c) para amostras de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 5% La.

$T_{\text{sint}} (\text{°C})$	Amostra 1			Amostra 2			Amostra 3		
	$E_m \pm 2$ (GPa)	$E_c \pm 2$ (GPa)	Erro (%)	$E_m \pm 2$ (GPa)	$E_c \pm 2$ (GPa)	Erro (%)	$E_m \pm 2$ (GPa)	$E_c \pm 2$ (GPa)	Erro (%)
-	21	21	-	22	20	9	22	21	5
1015	59	63	6	59	61	3	59	58	2
1065	67	71	6	66	68	3	68	69	-
1115	68	69	1	69	67	3	68	66	3

Fonte: O autor.

Na Tabela 16 estão listados os valores dos Módulos Elásticos medidos e calculados para as amostras de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$, dopadas com 10% de lantânio.

Tabela - Valores dos Módulos Elásticos medidos (E_m) e calculados (E_c) para amostras de BFPT60/40 dopadas com 10% La.

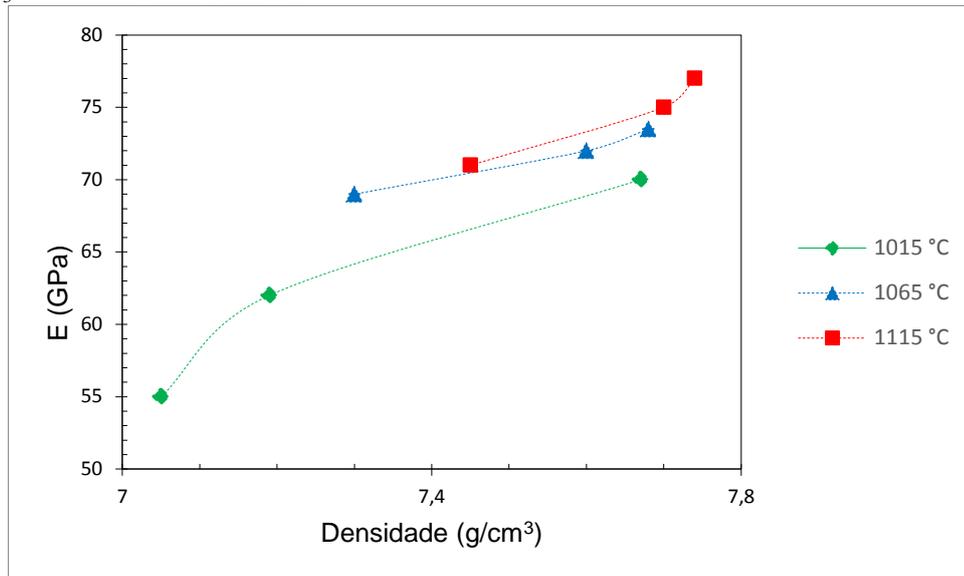
$T_{\text{sint}} (\text{°C})$	Amostra 1			Amostra 2			Amostra 3		
	$E_m \pm 2$ (GPa)	$E_c \pm 2$ (GPa)	Erro (%)	$E_m \pm 2$ (GPa)	$E_c \pm 2$ (GPa)	Erro (%)	$E_m \pm 2$ (GPa)	$E_c \pm 2$ (GPa)	Erro (%)
-	18	18	-	19	20	5	19	18	5
1015	54	56	4	48	52	8	54	55	2
1065	64	65	1	62	62	-	63	66	5
1115	64	67	4	66	66	-	65	67	3

Fonte: O autor.

Comparando-se os valores dos Módulos Elásticos obtidos pelos ensaios com os valores calculados pela Equação 10, (Tabelas 11, 12 e 13), nota-se que os desvios percentuais entre dois valores, para a maioria das amostras, ficaram abaixo de 5%, e podem ter sido originados na aproximação do valor de k. Contudo a eficiência da técnica é comprovada, uma vez que os valores foram calculados usando a frequência registrada no ensaio.

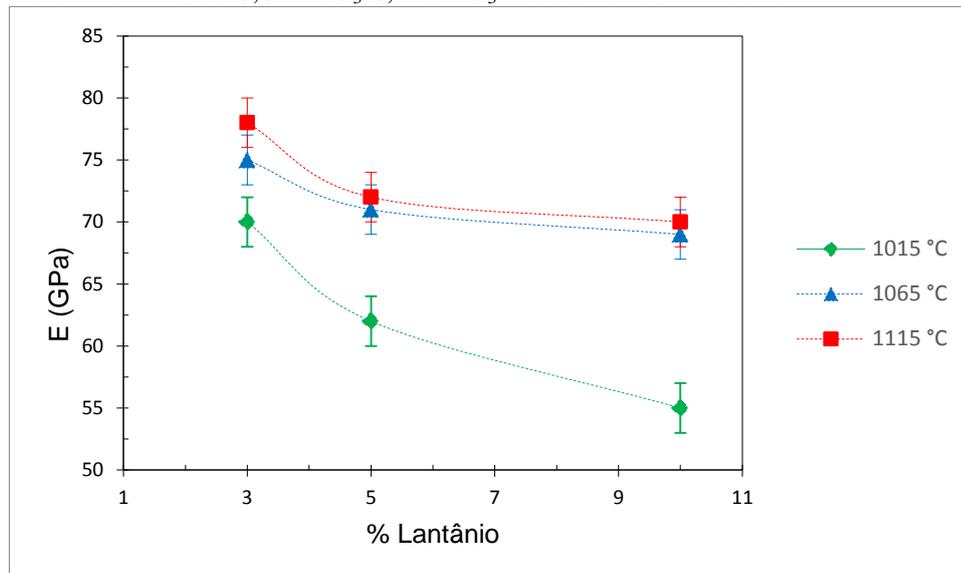
O comportamento do Módulo Elástico em função da densidade aparente, da concentração de lantânio e da temperatura de sinterização está ilustrado na Figura 15, 16 e 17, respectivamente.

Figura – Módulos Elásticos em função da densidade aparente para as cerâmicas de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ estudadas neste trabalho



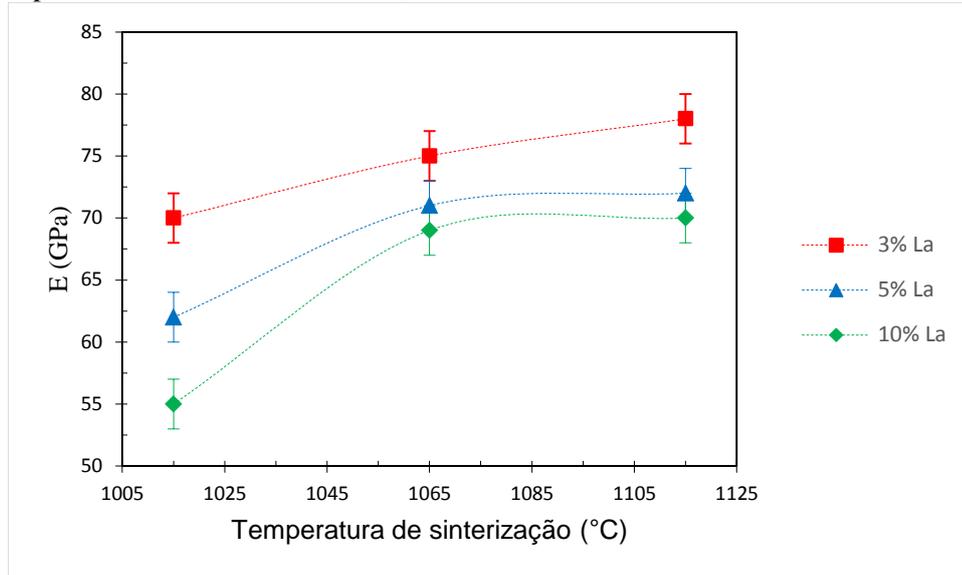
Fonte: O autor.

Figura - Módulos Elásticos normalizados pela densidade relativa em função da concentração de lantânio para as cerâmicas de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ estudadas neste trabalho



Fonte: O autor.

Figura - Módulos Elásticos normalizados pela densidade relativa em função da temperatura de sinterização para as cerâmicas de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ estudadas neste trabalho



Fonte: O autor

Na Figura 16 observa-se que o Módulo Elástico diminui com o aumento na quantidade de lantânio adicionado nas amostras, cujo resultado pode estar associado com o fato que o cátion La^{3+} substitui o cátion Pb^{2+} localizado no sítio A da estrutura perovskita, essa substituição dos átomos no sítio A pode indiretamente enfraquecer a força de ligação entre os átomos. A variação do Módulo Elástico observada na Figura 16 indica que o Módulo Elástico aumenta com o aumento da temperatura de sinterização

O comportamento observado nos três casos aponta para uma dependência do Módulo Elástico com a densidade das amostras cerâmicas obtidas. Como o Módulo Elástico está relacionado com as ligações atômicas, com a microestrutura e com os micro e macro defeitos das amostras analisadas (como poros e trincas no material, por exemplo) (PADMAVATHI, 2011) Com relação a concentração de lantânio a diminuição do Módulo Elástico pode estar associada ao fato de que a massa atômica do lantânio é menor que as massas atômicas do bismuto e do chumbo, havendo então uma diminuição na densidade dessas amostras. No segundo caso, a diminuição dos poros é influenciada pelo aumento da temperatura de sinterização, havendo um aumento da densificação e consequente aumento do Módulo Elástico.

5.4 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES OBTIDAS DAS CERÂMICAS $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ COM DADOS DA LITERATURA E COM MATERIAL USADO COMERCIALMENTE.

Na Figura 18 são apresentados resultados referentes a estudos realizados por Njiwa e colaboradores (2006), dentre os quais são reportados valores de Módulos Elásticos para cerâmicas puras, ou seja, sem a adição de dopantes, de compostos $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{PbTiO}_3$ ($x=0,25$; $0,3$ e $0,35$), obtidas por reação no estado sólido e sinterizadas à temperatura entre 1000 e 1025 °C. Nesse estudo, as amostras com densidade de aproximadamente 95 % da densidade teórica, foram submetidas à teste estático de tração e obtidos os módulos elásticos das três composições.

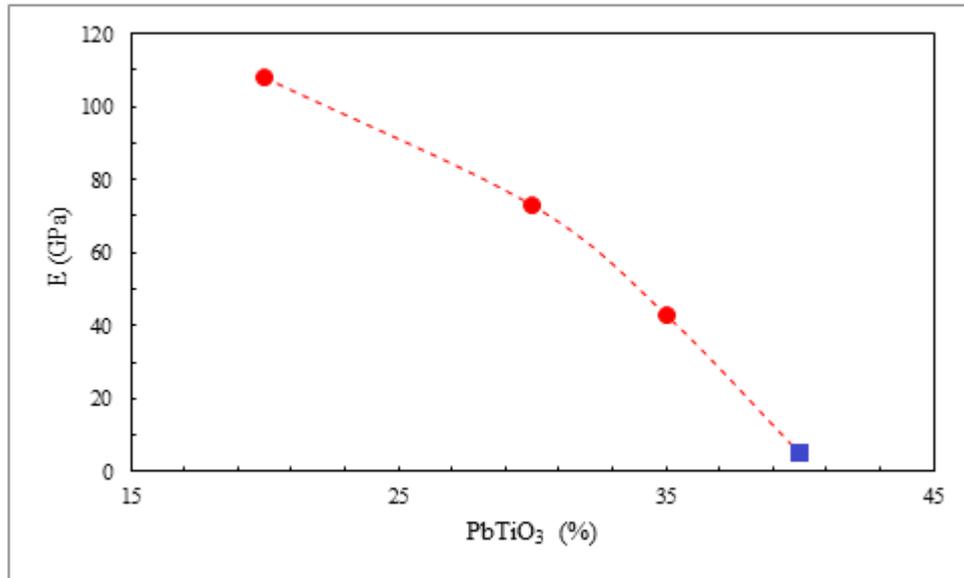
Figura – Módulo de Young, tensão coerciva e residual para soluções sólidas de $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$

Table I. Young's Modulus, Remanent Strain, and Coercive Stress of the $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ Compositions Utilized in this Work			
	$0.8\text{BiFeO}_3\text{-}0.2\text{PbTiO}_3$	$0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$	$0.65\text{BiFeO}_3\text{-}0.35\text{PbTiO}_3$
Young's modulus E (GPa)	108 ± 1	73 ± 1	43 ± 1
Remanent strain (%)	0	0.047	0.2
Coercive stress (MPa)	–	≈ 257	≈ 185

Fonte, Njiwa et al, 2006.

Na Figura 19 é apresentado um diagrama construído a partir dos resultados mostrados na Figura 8, cujos valores dos Módulos Elásticos são dados em função das concentrações de 20, 30 e 35% de PbTiO_3 . Seguindo a tendência da curva obtida, foi aproximado um valor para a concentração de 40% de PbTiO_3 .

Figura - Módulos Elásticos em função da concentração de PbTiO_3 (Dados retirados de NJIWA, 2006)



Fonte: O autor.

Os estudos apresentados demonstram que a adição de lantânio às soluções sólidas de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ promovem uma melhoria significativa de suas propriedades mecânicas. Comparando os resultados obtidos neste trabalho com àqueles reportados na literatura para amostras de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ sem a adição de La (NJIWA, 2006) pode-se perceber que há um aumento significativo do Módulo Elástico nas amostras dopadas com La em relação às não dopadas. De fato, e independentemente da temperatura de sinterização ou da concentração de La em cada amostra apresentada neste estudo, o Módulo Elástico sempre foi superior ao reportado na literatura, alcançando 74 GPa para a amostra sinterizada a 1115 °C, o que é um valor 67% maior que o apresentado por Njiwa e colaboradores para amostras de $0,65\text{BiFeO}_3-0,35\text{PbTiO}_3$ processadas por meio do método cerâmico convencional, e que possuem estequiometria e densidade relativa (~95%) próximas às das amostras estudadas neste trabalho, e ensaiadas sob teste estático de compressão. Considerando que essas amostras possuem o mesmo nível de densificação, esse resultado confirma a baixa estabilidade das cerâmicas puras relatado na literatura (FREITAS, 2014) e melhoria das propriedades mecânicas quando o composto é dopado com lantânio, principalmente com a adição de 3% de lantânio, uma vez que nessa concentração foram encontrados os melhores valores dos módulos elásticos e uma boa densificação das cerâmicas.

As propriedades do composto $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ dopado com lantânio aqui demonstradas, podem garantir sua competitividade em aplicações piezelétricas quando

comparado a outro material já usado comercialmente. Segundo Esat (2013), as cerâmicas piezelétricas compostas à base de titanato zinconato de chumbo, ou PZT, foram extensivamente estudadas, é o material piezelétrico mais comum e como o $0,6\text{BiFeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$, também possui estrutura perovskita.

Em tabelas disponibilizadas pelos fabricantes: Morgan, Sinoceramic e CTS, os valores padrão do Módulo Elástico de cerâmicas piezelétricas à base de PZT variam entre 55 e 80 GPa, o coeficiente de Poisson entre 0,24 e 0,35 e a densidade apresenta valores típicos em torno de $7,7 \text{ g/cm}^3$. De acordo com a Ceram Tec do Brasil a densidade dos materiais piezelétricos para aplicação em atuadores, sensores e transdutores de energia varia entre 7,65 e $7,83 \text{ g/cm}^3$, faixas nas quais encontram-se o coeficiente de Poisson, os valores dos Módulos Elásticos e da densidade para as cerâmicas sinterizadas, alcançada para o $0,6\text{BiFeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$. As cerâmicas dopadas com 3% de lantânio também exibem valores próximos aos reportados para o PZT-5A, que é o material piezelétrico mais usado comercialmente em aplicações piezelétricas, cujo valor de referência é de 70 GPa para o Módulo Elástico e de 0,28 para o coeficiente de Poisson (JAH, 2008).

Visto que os valores encontrados para as propriedades avaliadas nas amostras do composto $0,6\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ obtidos neste trabalho são semelhantes aos valores tabelados, os resultados apontam o $0,6\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ dopado com lantânio como um bom candidato para aplicações como cerâmicas piezelétricas. Njiwa e colaboradores (2006) destacam vantagens no uso desse composto em comparação ao PZT, como maior duração de polarização e melhor desempenho a altas temperaturas, o que seria viável na indústria aeroespacial.

6 CONCLUSÃO

Os corpos cerâmicos das soluções sólidas de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com lantânio nas concentrações de 3, 5 e 10% foram sintetizados a partir de precursores por reação no estado sólido, empregando-se moagens em altas e baixas energias, compactação uniaxial e isostática e tratamentos térmicos. Em todas as amostras foram obtidas densificação, geometria e dimensões adequadas para a caracterização.

Através da caracterização por difração de raios X, foi possível identificar as estruturas presentes no composto, e a evolução da simetria trigonal para romboédrica com a variação de composição do dopante e temperatura de sinterização.

A rapidez e a facilidade no ensaio mostraram que a Técnica de Excitação por Impulso é uma boa ferramenta para ensaios não destrutivos e corpos de prova com dimensões reduzidas. Os resultados obtidos indicaram a eficiência da técnica, uma vez que os valores dos Módulos Elásticos medidos pelo equipamento são semelhantes aos módulos calculados usando a correlação descrita na literatura.

O material estudado apresentou boa densificação e propriedades que o torna um concorrente em potencial quando comparado ao material comercialmente produzido e usado em aplicações piezelétricas. Isso pode representar um avanço sobre o atual PZT, uma vez que apresentou um Módulo Elástico de 74 GPa, superior ao do PZT-5A, o tipo mais comum. Além disso o PZT é limitado à temperatura do ambiente de operação, assim o composto de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ tem a vantagem de ser mais viável em aplicações sob altas temperaturas. Outra vantagem é que o seu teor de chumbo é relativamente baixo, o que deixa em conformidade com as atuais exigências de teores de chumbo reduzidos.

Esse estudo também preenche uma lacuna existente, uma vez que os estudos realizados com o composto $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ estão associados às suas propriedades elétricas, não havendo relatos de suas propriedades mecânicas atribuídas às cerâmicas puras especificamente nessa concentração ou dopadas com lantânio.

7 PERSPECTIVAS

Os valores encontrados para as propriedades avaliadas nas amostras do composto $0,6\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ neste trabalho são semelhantes aos valores tabelados, assim o $0,6\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ dopado com lantânio torna-se um material promissor para aplicações como cerâmicas piezelétricas.

As propriedades resultantes desse estudo podem ser melhoradas ajustando a quantidade do dopante e otimizando as temperaturas de sinterização. A identificação dos melhores valores dessas variáveis permite que o material tenha um melhor desempenho, abrindo assim, novas possibilidades em diversos segmentos.

Outros experimentos poderão ser realizados para complementar o estudo do material, como o estudo do Módulo Elástico, via nanoindentação para comparação com os Módulos Elásticos obtidos por meio da Técnica de Excitação por Impulso. Outros estudos relevantes serão feitos em relação às suas propriedades elétricas, dentre eles as análises elétricas, análises magnéticas e análises magnetoelétricas.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, S. M. **Análise do Módulo de Elasticidade Estático e Dinâmico do concreto de Cimento Portland Através de Ensaio de Compressão Simples e de Frequência Ressonante**. 2012. 212 p. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **ASTM E1876-09**: Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **ASTM C1259-15**: Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio for Advanced Ceramics by Impulse Excitation of Vibration, 2015.

BEER, F.; JOHNSTON, E. R.; DEWOLF, J.; MAZUREK. **Mechanics of Materials**. 6th ed. New York: McGraw-Hill; 2011. 832p.

CALLISTER, Jr.; WILLIAM D. **Ciências e engenharia de Materiais**, Uma Introdução. 8. ed., Rio de Janeiro: LTC, 2008, 740 p.

CARVALHO, E. A. **Characterization of the Effect of Severe Environment on Advanced Materials**. Texas A & M University, 1997, 408 p.

CHAUDHARI, V. A.; BICHILE, G. K. Synthesis, Structural, and Electrical Properties of Pure PbTiO₃ Ferroelectric Ceramics. **Smart Materials Research**, p. 1-10, mar. 2013.

CÓTICA, L. F.; ESTRADA, F. R.; FREITAS, V.F.; SANTOS, I. A. EIRAS, J. A.; GARCIA, D. Ferroic states in La doped BiFeO₃-PbTiO₃ multiferroic compounds. **Journal of Applied Physics**, v. 111, p. 1-6, 2012.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3th ed. Prentice Hall, 2001, 664 p.

DAHIYA, R. S.; VALLE, M. **Robotic Tactile Sensing: Technologies and System**. New York: Springer Science & Business Media, 2013, 238 p.

DEFAY, E. **Integration of Ferroelectric and Piezoelectric Thin Films: Concepts and Applications for Microsystems**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2011, 404 p.

DINNEBIER, R. E.; BILLINGE, S. J. L. **Powder Diffraction**. Theory and Practice. 1st Ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2008, 604 p.

ERTURK, A.; INMAN, D. J. **Piezoelectric Energy Harvesting**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2011, 416 p.

ESAT, F.; COMYN, T. P.; BELL, A. J. Microstructure development of BiFeO₃-PbTiO₃ films deposited by pulsed laser deposition on platinum substrates. **Acta Materialia**, v. 66, p. 44-53, 2014.

FLEMING, A. J.; LEANG, K.K. Design, Modeling and Control of Nanopositioning Systems (Advances in Industrial Control), **New York: Springer**; 2014, 411 p.

FREITAS, V. F.; CÓTICA, L. F.; SANTOS, I. A.; GARCIA, D.; EIRAS, J. A. Synthesis and multiferroism in mechanically processed $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ **Ceramics. Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, p. 2965–2973, 2011.

FREITAS, V. F.; **O Composto $0,6\text{BiFeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$, dopado com La: Relações Propriedades/Estrutura**. 2011. 182 p. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná.

FREITAS, V. F.; **Mecanosíntese e Caracterizações Ferróicas de Cerâmicas de $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}(x)\text{PbTiO}_3$** . 2009. 112 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná.

FREITAS, V. F.; SANTOS, I. A. Mecanosíntese do composto BiFeO_3 . **Cerâmica**, v. 54, Cerâmica, v.54, n.331, jul./set. 2008.

GERE, J. M.; GOODNO, B. J. **Mechanics of Materials**. 8th ed. Stanford: Cengage Learning, 2013. 1130 p.

GOBBI, A. C.; NEGREIRA, C. A.; FARIA, T. A.; BASSORA, L. A.; GARCIA, D. EIRAS, J.A. Módulos Elásticos de Eletrocromicas em Função da Frequência e da Temperatura. **Jornadas SAM/ CONAMET/ Simposio Materia**, 2003. p. 1-4.

GOLOSOVSKY, I. V.; VAKHRUSHEV, S. B.; GARCÍA-MUÑOZ, J. L.; BRUNELLI, M.; ZHU, W-M.; YE, Z-G.; SKUMRYEV, V. Neutron diffraction study of the $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}(\text{PbTiO}_3)_x$ solid solution: nanostructured multiferroic system. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 27, p. 1-9, jan. 2015.

HAHN, T. **International Tables for Crystallography Volume A: Space-group Symmetry**. 5th Ed. New York: Springer, 2005, 910 p.

HAUERT, A.; ROSSOL A.; MORTENSEN. A. Young's modulus of ceramic particle reinforced aluminium: Measurement by the Impulse Excitation Technique and confrontation with analytical models. **Composites: Part A, Applied Science and Manufacturing**, v. 40, I. 4, p. 524-529, apr. 2009.

HENNINGS, D.; Hennings, ROSENSTEIN. G. X-Ray Structure Investigation of Lanthanum Modified Lead Titanate With A-site and B-site vacancies. **Materials Research Bulletin**, v. 7, p. 1505-1514, 1972.

HOSFORD, W. F. **Mechanical Behavior of Materials, Content Technologies**, Cambridge University Press, 2005, 425 p.

IKEDA, T. Fundamentals of Piezoelectricity. Oxford University Press, 1996, 274 p.

KAMBALE, R. C.; JEONG, D.; RYU, J. Current Status of Magnetoelectric Composite Thin/Thick Fil. **Advances in Condensed Matter Physics**, v. 2012, p. 1-16.

KELLY, A.; KNOWLES, K. M. **Crystallography and Crystal Defects**, 2th ed. United Kingdom: John Wiley & Sons, Inc, 2012, 536 p.

LEMMENS, J. W. **Impulse Excitation: A technique for Dynamic Measurement, Dynamic Elastic Modulus Measurements in Materials**. n. 1045, American Society for Testing and Materials 1990, 100 p.

LI, L. J.; YANG, Y.; SHU, Y. C.; LI, J. Y. Continuum theory and phase-field simulation of magnetoelectric effects in multiferroic bismuth ferrite. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 58, p. 1613-1627, 2010.

MARTINCEK, G. The Determination of Poisson's Ratio and the Dynamic Modulus of Elasticity from the Frequencies of Natural Vibration in Thick Circular Plates, **F. Sound Vib.** p. 116-127, 1965.

MITCHELL, B. S. **An Introduction Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineering**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2004, 968 p.

MORREL, R. **NPL Measurement Good Practice Guide - Elastic Module Measurement**. UK National Physical Laboratory Report, n. 98, 2006. 100 p.

MORREL, R., **Measuring elastic properties of advanced technical ceramics: A review**. National Physical Laboratory Report, 1996, 39 p.

NANEKAR, P. P.; SHAH B. K. Characterization of Material Properties by Ultrasonics. **Barc Newsletters**. I. 49, 2003, p. 25-38.

NJIWA, A.B.; AULBACH, E.; RÖDEL, J.; TURNER, S. L.; COMYN, T. P.; BELL, A. J. Ferroelasticity and R-Curve Behavior in BiFeO₃-PbTiO₃. **Journal of the American Ceramic Society**, 89, i. 5, p. 1761-1763, may 2006.

PADMAVATHI, D. A. Potential Energy Curves & Material Proper. **Materials Sciences and Applications**, V. 2, P. 97-104, 2011.

PRADHAN, S.; ROY, G. S. Study the Crystal Structure and Phase Transition of BaTiO₃ – A Pervoskite. **Researcher**, v. 5, i. 3, p. 65-67, mar. 2013.

PERRY, R. H.; GREEN, D.W. **Chemical Engineers' Handbook**. New York: McGraw-Hill, 1999, 2582 p.

SAFI, R.; SHOKROLLAHI, H. Physics, chemistry and synthesis methods of nanostructured bismuth ferrite (BiFeO₃) as a ferroelectro-magnetic material. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 40, p. 6-15, 2012.

SAHU, N., KAR, M., PANIGRAHI, S. Retivield Analysis of a single phase PbTiO₃. **Conference National Conference on Mechanism Science and Technology: from Theory to Application**, p. 1-5, 2008.

SAITO, T., SMITH, L. **Springer Handbook of Materials Measurement Methods**, Horst Czichos, 2006, 1176 p.

SANTOS, I. A., SPÍNOLA, D. U., PÓVOA, J. M., GARCIA, D., EIRAS, J.A. Propriedades dielétricas de cerâmicas (Sr,Ba)Nb₂O₆ dopadas com terras raras. **Cerâmica**, V. 45, 1999.

SCHREIBER E.; ANDERSON O. L.; SOGA N. **Elastic Constants and Their Measurements**. 1th ed. New York: McGraw-Hill, 1974, 196 p.

SHI, G.; CHEN, J.; ZHAO, L.; YU, S.; CHENG, J.; HONG, L.; LI, G. Electromechanical properties of La and Mn co-modified 0.6BiFeO₃ e 0.4PbTiO₃ ceramics for high power application. **CURRENT APPLIED PHYSICS**, V. 11, P. 251-254, 2011.

SIDDARAMANNA, A.; SRIVASTAVA, C.; RAO, RAJEEV, B. N.; RAO.; RANJAN, R. Effect of crystallite size and clustering in influencing the stability of phases of a very large tetragonality ferroelectric system 0.6BiFeO₃–0.4PbTiO₃. **Solid State Communications**. V. 160, P. 56-60, 2013.

SHI, G. **Mechanics of Fracture Initiation and Propagation: Surface and volume energy density applied as failure criterion** (Engineering Applications of Fracture Mechanics) 1991 ed. New York: Springer. 410 p.

SILVA, C.W. **Vibration Damping, control, and design**. Vancouver :Taylor & Francis Group, 2007. 536 p.

TAYLOR D. A., *Advanced Ceramics – The Evolution, Classification, Properties, Production, Firing, Finishing and Design of Advanced Ceramics*. **Materials Australia**. V. 33, N. 1. p. 20-22 Jan./Feb. 2001.

TOGNANA, S.; SALGUEIRO, W.; SOMOZA, A.; MARZOCCA, A. Measurement of the Young's modulus in particulate epoxy composites using the impulse excitation technique. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, p. 4619–4623, 2010.

WANG, N.; CHENG, J.; PYATAKOV, A.; ZVEZDIN, A. K.; LI, J. F.; CROSS L. E. VIEH, D. Multiferroic properties of modified BiFeO₃-PbTiO₃-based ceramics: Random-field induced release of latent magnetization and polarization. **Physical Review B**, v. 72, p. 1-5, Sept. 2005.

YAN, X.; TAN, G.; LIU, W.; REN, H.; AO, X. Structural, electric and magnetic properties of Dy and Mn co-doped BiFeO₃ thin films. *Ceramics International*, v. 41, i. 2, p. 3202-3207, nov. 2014.

ZHAI, L.; WANG, H. Effects of magnetic correlation on the electric properties in multiferroic materials. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 377, p. 121-125, 2015.

ZHAI, L.; SHI, Y. G.; GAO, J. L.; TANG, S.L.; DU, Y. W. Multiferroic properties of single-crystalline Bi_{0.8}La_{0.2}FeO₃ microsized particles synthesized by molten salt method. **Ceramics international**, v. 37, i. 8, p. 3687-3690, dec. 2011.

ZHU, W-M.; GUO, H-Y.; YE, Z-G. Structure and properties of multiferroic (1-x)BiFeO₃-xPbTiO₃ single crystals. *Journal of Materials Research*, v. 22, i. 8, aug. 2007.

DBWSTools Software.

http://www.raiosx.ufc.br/site/?page_id=296

F-CHART SOFTWARE. EES Engineering Equation Solver Demo version.
Disponível em: <<http://www.fchart.com/ees/demo.php>>

ICSD - Inorganic Crystal Structure Database
Disponível em: <http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd_web.html>

PANalytical X'Pert HighScore – X'Pert HighScore plus software.
Disponível em: <<http://panalytical-x-pert-highscore.software.informer.com/>>

CTS Corporation
Disponível em: <<http://www.ctscorp.com/components/PZT/>>

Ceram Tec do Brasil.
Disponível em: <<http://www.ceramtec.com.br/>>

Morgan Advanced Materials.
Disponível em: <<http://www.morgantechnicalceramics.com/materials/lead-zirconate-titanate-pzt>>

Sinocera Inc.
Disponível em: <http://www.sinocera.net/en/piezo_material.asp>

APÊNDICE A

Tabela - Valores de composição e parâmetros de rede para as amostras de $0,6\text{BiFeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 3% de La

Temperatura de Sinterização (°C)	Simetria	Composição (%)	Grupo Espacial	Parâmetros de rede (Å)	
				A=b	c
-	Tetragonal	89	P4mm	3,938	4,062
	Romboédrica	11	R3c	3,982	-
1015	Tetragonal	58	P4mm	3,88	4,413
	Romboédrica	42	R3c	4,1673	-
1065	Tetragonal	24	P4mm	3,84	4,44
	Romboédrica	76	R3c	4,328	-
1115	Tetragonal	-	-	-	-
	Romboédrica	100	R3c	4,04	-

Fonte: O Ator.

Tabela - Valores de composição e parâmetros de rede para as amostras de $0,6\text{BiFeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 5% de La.

Temperatura de Sinterização (°C)	Simetria	Composição (%)	Grupo Espacial	Parâmetros de rede (Å)	
				A=b	c
-	Tetragonal	89	P4mm	3,824	4,423
	Romboédrica	11	R3c	3,919	-
1015	Tetragonal	86	P4mm	4,140	4,510
	Romboédrica	14	R3c	3,72	-
1065	Tetragonal	18	P4mm	3,98	4,824
	Romboédrica	82	R3c	4,150	-
1115	Tetragonal	-	-	-	-
	Romboédrica	100	R3c	4,127	-

Fonte: O Ator.

Valores de composição e parâmetros de rede para as amostras de $0,6\text{BiFeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 10% de La.

Tabela - Valores de composição e parâmetros de rede para as amostras de $0,6\text{BiFeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 10% de La.

Temperatura de Sinterização (°C)	Simetria	Composição (%)	Grupo Espacial	Parâmetros de rede (Å)	
				a=b	c
-	Tetragonal	36	P4mm	3,706	4,220
	Romboédrica	64	R3c	4,854	-
1015	Tetragonal	-	P4mm	-	-
	Romboédrica	100	R3c	4,322	-
1065	Tetragonal	-	P4mm	-	-
	Romboédrica	82	R3c	4,106	-
1115	Tetragonal	-	-	-	-
	Romboédrica	100	R3c	3,907	-

Fonte: O Ator.