

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materials – PPGEM

**CORRELAÇÃO ENTRE PROCESSAMENTO TÉRMICO,
MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES PIEZOELÉTRICAS DE
MICROFIBRAS CERÂMICAS DE PZT**

Felipe Nobre de Souza

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2006

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica
e de Materiais – PPGEM

CORRELAÇÃO ENTRE PROCESSAMENTO TÉRMICO,
MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES PIEZOELÉTRICAS
DE MICROFIBRAS CERÂMICAS DE PZT

Felipe Nobre de Souza

Engenheiro de Materiais

Proposta de tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Esta dissertação foi julgada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, na área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. João Marcos Hohemberger

Prof^a. Dr^a. Eleani Maria da Costa

Prof^a. Dr^a. Vânia Caldas de Sousa

Prof. Dr. Antônio Cezar Farias Vilela

Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

A Frank Clemens pela supervisão deste trabalho, e por sua hospitalidade, amizade, ensinamentos e paciência.

A todo o *EMPA Dübendorf*, onde os experimentos deste trabalho foram integralmente realizados, e em especial a Frank Clemens, Thomas Graule e Carlos Pérez Bergmann pela maravilhosa oportunidade.

A Juliane Heiber, para quem eu não poderia agradecer o suficiente, e sem a qual este trabalho não teria sido possível.

Ao Professor Carlos Pérez Bergmann por sua amizade e por todos os seus ensinamentos nestes mais de cinco anos de LACER.

A Juliana Jobim Jardim por sua contribuição inestimável tanto em meu trabalho quanto em minha vida.

A Mônica Garcez, Ladislav Gyorfy, Priscilla Mazieiro, Rebecca Comley e Uwe Klippel pela amizade e companheirismo.

Aos amigos Leonardo Ladeira Oliveira, Renato Bonadiman e Rubens Camaratta.

A todos os colegas do LACER, em especial, Antônio Takimi, Álvaro N.C. Lima e Juliane Vicenzi.

De maneira geral, a todos os meus amigos e entes queridos.

À minha família, pelo apoio e amor.

SUMÁRIO

| | |
|---|-----|
| AGRADECIMENTOS | IV |
| SUMÁRIO | V |
| ÍNDICE DE FIGURAS | VII |
| ÍNDICE DE TABELAS | IX |
| ÍNDICE DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS | X |
| RESUMO | XI |
| ABSTRACT | XII |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. OBJETIVOS | 3 |
| 3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA | 4 |
| 4. REVISÃO DE LITERATURA | 5 |
| 4.1. Definição e classes de materiais inteligentes | 5 |
| 4.2. Piezoeletricidade | 6 |
| 4.2.1. Conceitos e história da piezoeletricidade | 6 |
| 4.2.2. O Efeito Piezoeletrico | 8 |
| 4.2.3. Parâmetros piezoeletricos | 9 |
| 4.2.4. Fibras piezoeletricas e AFCs | 11 |
| 4.3. Obtenção de cerâmicas à base de PZT | 11 |
| 4.3.1. O sistema PbO-ZrO ₂ -TiO ₂ | 11 |
| 4.3.2. Controle de atmosfera na queima | 14 |
| 4.3.3. Influência da temperatura | 15 |
| 4.3.4. Efeito dos Dopantes | 16 |
| 5. MATERIAIS E MÉTODOS | 19 |
| 5.1. Características das matérias primas | 19 |
| 5.2. Produção das fibras | 20 |
| 5.3. Queima | 21 |
| 5.4. Caracterização das Fibras | 22 |
| 5.4.1. Resposta Ferroelétrica | 22 |
| 5.4.2. Retração e inspeção visual | 23 |
| 5.4.3. Ceramografia | 24 |
| 5.4.4. Difração de raios X | 25 |
| 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 26 |
| 6.1. Fases presentes | 31 |

| | | |
|--------|--|----|
| 6.2. | Grau de sinterização..... | 35 |
| 6.2.1. | Retração, mudança de cor e aderência..... | 36 |
| 6.2.2. | Porosidade e tamanho de grão | 39 |
| 6.3. | Modificações do EC65..... | 45 |
| 6.3.1. | Modificação do EC65 com 3,0 % molar de PbO | 45 |
| 6.3.2. | Modificação do EC65 com 0,5, 4,0 e 8,0 mol% de Lantânio..... | 50 |
| 7. | CONCLUSÕES | 57 |
| 8. | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 59 |
| 9. | REFERÊNCIAS | 60 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 4.1: Estrutura da perovskita. No caso do zirconato titanato de chumbo ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$), as posições <i>A</i> são ocupadas pelo chumbo (Pb) enquanto que as posições <i>B</i> são ocupadas por zircônio (Zr) ou titânio (Ti)..... | 5 |
| Figura 4.2: Mecanismo do efeito piezoelétrico (Wang, 2002). | 9 |
| Figura 4.3: Eixos que descrevem as forças sobre elementos piezoelétricos. | 10 |
| Figura 4.4: Diagrama ternário $\text{PbO} - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ (Webster, MacDonald e Bowman, 1965). 12 | |
| Figura 4.5: Diagrama de fase $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. As fases ferroelétricas romboédrica e tetragonal são mostradas, bem como a fase cúbica paraelétrica de alta temperatura (Wang, 2002). 13 | |
| Figura 5.1: Rota de produção das fibras piezoelétricas. Adaptado de (Heiber, Clemens e Graule, 2005)..... | 20 |
| Figura 5.2: Arranjo utilizado para a queima das fibras. As fibras são assentadas em substratos de ZrO_2 com depressões em forma de V, e enclausuradas em um recipiente de Al_2O_3 selado com pó deste mesmo material. A parte superior do recipiente é revestida com o pó que gerará a atmosfera – PbO ou $\text{PbZrO}_3/\text{ZrO}_2$. (Heiber, Clemens e Graule, 2005)..... | 21 |
| Figura 5.3: Curva de aquecimento empregada na queima das fibras. | 22 |
| Figura 5.4: Curva borboleta típica. Diversas informações podem ser obtidas a partir da curva, como: deformação máxima, deformação remanente e campo coercitivo. | 23 |
| Figura 5.5: Micrografia obtida por MEV de fibras cerâmicas de PZT. As micrografias assim obtidas eram processadas eletronicamente para quantificação do percentual de porosidade. | 24 |
| Figura 5.6: Micrografias obtidas por MEV para avaliação do tamanho de grão das fibras, com os contornos de grão revelados por ataque químico (a) e fratura intergranular (b). | 25 |
| Figura 6.1: Deformação máxima e a deformação remanente para as fibras de PZT obtidas a partir de diferentes pós e condições de queima..... | 27 |
| Figura 6.2: Curvas borboleta médias para fibras de PZT produzidas com EC65, e submetidas a queima em diferentes condições..... | 28 |
| Figura 6.3: Curvas borboleta médias para fibras de PZT produzidas com EC76 e submetidas a queima em diferentes condições. | 29 |
| Figura 6.4: Curvas borboleta médias para fibras de PZT produzidas com PCM51A e submetidas a queima em diferentes condições..... | 29 |
| Figura 6.5: Curvas borboleta médias para fibras de PZT produzidas com PZT5K e submetidas a queima em diferentes condições..... | 30 |
| Figura 6.6: Padrões de difração de raios X para as fibras cerâmicas obtidas com o pó EC65. Os picos para os planos (2 0 0) e (0 0 2) para a fase tetragonal são destacados no difratograma para melhor visualização. O pico para o plano (2 0 0) da fase romboédrica apresenta-se entre estes dois, a 44.5° | 32 |
| Figura 6.7: Padrões de difração de raios X para EC76, com a região entre 43° e 46° em destaque..... | 32 |

| | |
|--|----|
| Figura 6.8: Padrões de difração de raios X para o PCM51A, com a região entre 43° e 46° em destaque..... | 33 |
| Figura 6.9: Padrões de difração de raios X para o PZT5K..... | 34 |
| Figura 6.10: Difração de raios X no intervalo 2θ entre 43° e 46° para as amostras de EC65, EC76 e PCM1A..... | 35 |
| Figura 6.11: Retração das fibras cerâmicas em função do pó utilizado como matéria-prima, da atmosfera e temperatura de queima..... | 38 |
| Figura 6.12: Tamanho de grão correlacionado à retração das fibras cerâmicas após queima, em função da atmosfera e temperatura de queima. | 41 |
| Figura 6.13: Tamanho de grão correlacionado ao valor d ₅₀ do pó de utilizado na obtenção das fibras cerâmicas..... | 42 |
| Figura 6.14: Deformação máxima e remanente em função de tamanho de grão para os diferentes pós utilizados e em função da temperatura e atmosfera de queima. | 43 |
| Figura 6.15: Deformação máxima das fibras de PZT em função de sua porosidade. | 44 |
| Figura 6.16: Deformação máxima como função do tamanho de grão e da porosidade. | 45 |
| Figura 6.17: Padrões de difração de raios X para EC65 com 3.0 mol % PbO..... | 47 |
| Figura 6.18: Defeito presente na estrutura das fibras sinterizadas de EC65 com 3%-mol de PbO..... | 48 |
| Figura 6.19: Curvas borboleta para fibras produzidas com EC65 com 3%-mol de excesso de PbO..... | 49 |
| Figura 6.20: Retração em função da adição de La ao pó EC65..... | 51 |
| Figura 6.21: Padrões de difração de raios X para EC65 com 0.5%-mol La..... | 51 |
| Figura 6.22: Padrões de difração de raios X para EC65 com 4%-mol La..... | 52 |
| Figura 6.23: Padrões de difração de raios X para EC65 com 8%-mol La..... | 52 |
| Figura 6.24: Micrografia da superfície de fratura de uma fibra de EC65 / 8% La queimada a 1200°C/2h em PbO..... | 53 |
| Figura 6.25: Porosidade em função da adição de La ao pó EC65..... | 54 |
| Figura 6.26: Curvas borboleta para fibras de EC65 modificadas com La sinterizadas a diferentes condições..... | 55 |
| Figura 6.27: Deformação máxima em função do teor da adição de lantânio ao pó EC65 e da atmosfera e temperatura de queima..... | 56 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 4.1: Substituintes aliovalentes comuns em perovskitas de acordo com o tipo de dopagem e sítio de destino do íon dopante. Íons doadores diminuem a dureza piezoelétrica, enquanto que aceitadores aumentam-na (Moulson e Herbert, 2003) | 18 |
| Tabela 5.1: Propriedades dos pós comerciais de PZT utilizados. | 19 |
| Tabela 6.1: Medidas do comportamento ferroelétrico das fibras cerâmicas, em função do pó utilizado e da temperatura e atmosfera de queima de queima..... | 26 |
| Tabela 6.2: Características após queima das fibras de PZT produzidas com EC65..... | 36 |
| Tabela 6.3: Características após queima das fibras de PZT produzidas com EC76..... | 36 |
| Tabela 6.4: Características após queima das fibras de PZT produzidas com PCM51A | 37 |
| Tabela 6.5: Características após queima das fibras de PZT produzidas com PZT5K..... | 37 |
| Tabela 6.6: Porosidade e tamanho de grão para as fibras de PZT produzidas com EC65. | 39 |
| Tabela 6.7: Porosidade e tamanho de grão para as fibras de PZT produzidas com EC76. | 39 |
| Tabela 6.8: Porosidade e tamanho de grão para as fibras de PZT produzidas com PCM51A. | 40 |
| Tabela 6.9: Porosidade e tamanho de grão para as fibras de PZT produzidas com PZT5K. ... | 40 |
| Tabela 6.10: Porosidade e tamanho de grão das fibras de PZT, em função dos pós utilizados e das condições de queima. | 41 |
| Tabela 6.11: Avaliação da queima das fibras de EC65 com 3.0% mol de PbO..... | 46 |
| Tabela 6.12: Porosidade e tamanho de grão para as amostras de EC65 com excesso de 3%-mol de PbO..... | 48 |
| Tabela 6.13: Resposta ferroelétrica para as fibras EC65 com 3%-mol de PbO. | 49 |
| Tabela 6.14: Avaliação da sinterização do EC65 com 0.5% em moles de La. | 50 |
| Tabela 6.15: Avaliação da sinterização do EC65 com 4.0% em moles de La. | 50 |
| Tabela 6.16: Avaliação da sinterização do EC65 com 8% em moles de La. | 50 |
| Tabela 6.17: Porosidade e Tamanho de grão para as fibras de EC65 modificadas com lantânio. | 53 |
| Tabela 6.18: Resposta Ferroelétrica para as fibras de EC65 modificadas com La | 54 |

ÍNDICE DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

| | |
|------------|---------------------------------------|
| E_C | campo coercitivo |
| S_r | deformação remanente |
| k_{ij} | fator de acoplamento |
| d_{ij} | coeficiente piezoelétrico de carga |
| g_{ij} | coeficiente piezoelétrico de voltagem |
| S_{ij}^E | coeficiente elástico |
| Q_m | fator de qualidade mecânica |
| <i>MEV</i> | microscopia eletrônica de varredura |
| <i>MET</i> | microscopia eletrônica de transmissão |
| <i>PZT</i> | zirconato titanato de chumbo |
| <i>PZ</i> | zirconato de chumbo |
| <i>PT</i> | zirconato de titânio |

RESUMO

Neste trabalho foram investigadas fibras cerâmicas piezoelétricas produzidas por extrusão a partir de quatro diferentes pós comerciais de zirconato titanato de chumbo (PZT): EC65, EC76, PCM51A, PZT5K. Foram ainda testadas adituações com lantânio (0,5, 4,0 e 8,0 % mol) e PbO (3,0 % mol) em um dos pós (EC65). A queima das fibras foi realizada em duas diferentes temperaturas (1050°C e 1200°C) com patamar de duas horas. A queima foi realizada em atmosfera rica em chumbo, utilizando para controle da atmosfera: i) PbO e ii) mistura de PbZrO_3 e ZrO_2 . As propriedades piezoelétricas foram testadas em fibras individuais por meio de uma técnica específica original. As fibras foram polarizadas, aplicando um campo elétrico de 3,5 kV/mm por cinco minutos. Subseqüentemente, a evolução da deformação (S) para as fibras como função do campo elétrico aplicado (E) de ± 3 kV/mm foi medida em uma freqüência de 2,778 mHz.

Os resultados dos testes de queima mostram que retração mais elevada ocorre a temperaturas mais baixas na atmosfera de PbO. As medidas ferroelétricas mostraram que as fibras com composição próxima à fronteira de fase morfotrópica, com uma quantidade mais elevada de fase tetragonal combinada com um tamanho de grão maior possuem melhor resposta ferroelétrica. Comparando os resultados das medidas ferroelétricas dos quatro materiais sinterizados, o EC65 apresentou-se como o material mais promissor devido à sua elevada resposta ferroelétrica aliada a baixo crescimento de grão.

A adituação do pó EC65 com lantânio prejudicou a sinterabilidade e elevou a porosidade das fibras. Estes efeitos apresentaram-se mais significativos quanto maior o teor de lantânio utilizado, e suas conseqüências na microestrutura das fibras são suficientemente drásticas para mascarar quaisquer benefícios advindos do efeito dopante em si. Da mesma forma, a adição de excesso de 3% em moles de chumbo prejudicou a microestrutura final das fibras, e desencadeou o surgimento de um defeito no núcleo das fibras, possivelmente ocasionado por problemas de fluxo durante a extrusão.

ABSTRACT

In this investigation, ceramic piezoelectric fibers produced by using four different commercial PZT powders (EC65, EC76, PCM51A, PZT5K) were investigated. Modifications of EC65 with lanthanum (0.5, 4.0 and 8.0 mole-%) and PbO (3.0 mole-%) were also tested. The fibers were sintered using two different sintering temperatures (1050°C and 1200°C) in a PbO-rich atmosphere. To provide a PbO-rich atmosphere during the sintering, two different powder mixtures were enclosed: i) PbO ii) a mixture of PbZrO₃ and ZrO₂. The piezoelectric properties were tested on single fibers by means of a novel single fiber test method. The fibers were polarized by applying an electric field of 3.5 kV/mm for five minutes. Subsequently the free strain (S) evolution for the single fibers as function of the applied electric field (E; ± 3 kV/mm) was measured at a frequency of 2.778 mHz.

The results of the sintering experiments show that higher shrinkage occurs at lower temperatures in the PbO atmosphere. The ferroelectric measurements showed that fibers consisting of a composition near the morphotropic phase boundary with a slightly higher amount of tetragonal phase combined with a higher grain size possess improved free strain evolution. EC65 is the most promising material because of its high free strain combined with a comparable small grain size after sintering.

Modification of EC65 with Lanthanum has worsened the sinterability and increased porosity of the fibers. The effect was more intense for higher La contents, and its consequences in the microstructure of the fibers are drastic enough to mask any benefits of the doping effect itself. In the same way, the addition of excess of 3%-mole of lead oxide was detrimental to the final microstructure of the fibers, and caused a macroscopic defect in the nucleus of the fibers, possibly caused by flow problems during the extrusion.

1. INTRODUÇÃO

A palavra cerâmica vem do grego *keramikos*, que significa “matéria-prima queimada”, indicando a característica de que em geral estes materiais obtêm as propriedades desejadas através de um tratamento térmico de queima. Kingery (1976), de maneira mais ampla, define os materiais cerâmicos como “corpos sólidos que possuem como principal componente e são compostos em grande parte de materiais inorgânicos não-metálicos”.

Os materiais cerâmicos são comumente associados às cerâmicas tradicionais (aquelas cuja matéria-prima principal é geralmente a argila) e a produtos como louças, porcelanas, tijolos, telhas, azulejos e refratários. Modernamente, no entanto, o conceito de materiais cerâmicos evoluiu significativamente. A maior compreensão dos fenômenos que definem as propriedades destes materiais levou ao desenvolvimento de novas gerações de produtos para aplicações mais sofisticadas, como em componentes eletrônicos e na indústria aeroespacial, entre outras.

Dentro do grande grupo das cerâmicas avançadas, as cerâmicas elétricas e magnéticas tiveram intenso desenvolvimento após a década de 1940, quando foram utilizadas na indústria de componentes elétricos, inicialmente devido à sua estabilidade quando expostos a condições extremas de serviço, além de suas propriedades eletromagnéticas, como sua elevada resistividade elétrica (Moulson e Herbert, 2003).

O conceito de cerâmicas eletrônicas surgiu como resultado de intensa pesquisa sobre estes materiais durante a Segunda Guerra Mundial, se consolidando após a síntese do titanato de bário (BaTiO_3) no final dos anos 40 e do zirconato titanato de chumbo ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ou PZT) em 1954 (Trainer, 2003).

Entre os materiais elétricos, as cerâmicas piezoelétricas possuem aplicações fundamentais em sensores e atuadores. Embora boa parte de suas aplicações fosse conhecida anteriormente, seu desempenho era limitado até o desenvolvimento do titanato de bário e do PZT, após o quê seu emprego industrial cresceu e se consolidou. Segundo estudo da *Business Communicators Co. Inc.*, cerca de 80% do total do mercado de cerâmicas avançadas dos Estados Unidos é constituído por cerâmicas eletrônicas (Geiger, 1994).

Entre as cerâmicas eletrônicas, a forma de fibras com funções piezoelétricas atrai atualmente especial interesse, tanto em nível acadêmico quanto em nível industrial, para aplicações em sensores e atuadores. Os compósitos ativos à base de fibras (*Active Fiber*

Composites, ou *AFCs*) proporcionariam a integração das funções sensoriais e de atuação em um só material (French *et al.*, 1996).

O zirconato titanato de chumbo ($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$) ou PZT) se destaca entre os materiais com potencial de uso como *AFC* devido à sua elevada piezoeletricidade. Fibras de PZT apresentam uma série de vantagens sobre PZT monolítico – como maior anisotropia, excelente flexibilidade e maior resistência mecânica (Towata *et al.*, 2000). Por outro lado, as características de densificação das fibras diferem substancialmente das apresentadas por PZT monolítico de mesma composição devido ao aumento da razão área/volume. Esta característica é importante na compreensão dos efeitos dos parâmetros de processamento sobre a evolução da microestrutura da fibra (Hansch *et al.*, 2004).

O processamento deste material, entretanto, apresenta dificuldades porque é suscetível à perda de chumbo durante a queima pela elevada pressão de vapor do óxido de chumbo. Uma alternativa é promover a sinterização de PZT em atmosferas contendo chumbo para compensar a volatilização de PbO (Kington e Clark, 1983).

Para a obtenção de fibras cerâmicas, uma das alternativas mais recentemente investigadas é o processamento por extrusão. A plasticidade indispensável para a conformação por essa técnica é fornecida pelo emprego de um polímero termoplástico, em cujo interior se dispersa o precursor do material cerâmico. Após queima, obtém-se as fibras cerâmicas desejadas (Heiber, Clemens e Graule, 2005; Clemens *et al.*, 2005).

É bem sabido que as propriedades finais de um material dependem das matérias-primas iniciais e do processamento a que estas são submetidas. A microestrutura daí resultante define o conjunto de propriedades que os materiais apresentam, direcionadas a uma determinada aplicação industrial. Neste contexto, insere-se este trabalho, versando sobre a utilização de diferentes matérias-primas de zirconato titanato de chumbo, extrudadas para a obtenção de PZT na forma de fibras, após queima. A relação entre as fibras obtidas, suas propriedades ferroelétricas e as características iniciais das matérias-primas e as condições de queima a que foram submetidas, fornecem informações indispensáveis para o controle das propriedades de interesse, com base na microestrutura resultante.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo o estudo da sinterização de fibras de zirconato titanato de chumbo ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ou PZT) produzidas por um processo de extrusão. Além disso, buscou-se relacionar a resposta ferroelétrica, obtida para as fibras sinterizadas a diferentes condições, às suas características microestruturais.

De maneira específica, o trabalho objetivou:

- Realizar processos de queima de fibras produzidas por extrusão, a partir de diferentes pós comerciais de PZT, em diferentes temperaturas e atmosfera de queima.
- Avaliar os processos de queima através da caracterização das fibras quanto a:
 - Retração após queima;
 - Análise visual (mudanças de cor e distorção da forma da fibra)
- Avaliar a microestrutura das fibras sinterizadas por Microscopia Óptica (MO) e Eletrônica de Varredura (MEV) quanto a:
 - Porosidade;
 - Tamanho de grão.
- Avaliar a composição das fibras por difração de raios X quanto a:
 - Fases presentes;
 - Proporção das fases tetragonal e romboédrica
- Avaliar a resposta ferroelétrica das fibras através da aplicação de um campo variável e medição da deformação associada;
- Relacionar a resposta ferroelétrica com características microestruturais e composicionais das fibras para as diferentes condições de sinterização.
- Avaliar a influência nas características acima citadas das fibras, pela aditivação com:
 - Lantânio;
 - Óxido de chumbo.

3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

Para avaliação adequada do alcance dos resultados obtidos neste trabalho, as seguintes limitações devem ser levadas em consideração:

- As matérias-primas para a produção das fibras foram pós comerciais com características específicas de composição e ferroeletricidade. A contribuição das características de cada matéria-prima precisa ser considerada quando comparando os resultados a trabalhos realizados a partir de pós piezoelétricos distintos.
- A produção das fibras deu-se através de uma extrusora de laboratório. Os parâmetros de extrusão foram controlados a fim de manter a reprodutibilidade do processo, a partir de trabalho anteriormente realizado e relatado por Heiber, Clemens e Graule (2005) e Clemens *et al.* (2005). Fibras extrudadas em outros equipamentos ou com parâmetros de processamento diferentes podem apresentar comportamentos distintos dos retratados neste trabalho.
- A resposta ferroelétrica medida pode ser influenciada pela geometria do corpo-de-prova e pela técnica de ensaio utilizada.

4. REVISÃO DE LITERATURA

Zirconato titanato de chumbo (PZT) é um material de estrutura do tipo perovskita (Figura 4.1). É o mais típico dos materiais piezoelétricos (Jaffe, Cook e Jaffe, 1971; Wang, 2002) e tem sido o material piezoelétrico ferroelétrico de maior importância por cerca de 50 anos (Damjanovic, 2001). É frequentemente incluído na classe dos materiais inteligentes, e tem sido objeto de numerosos estudos desde sua descoberta.

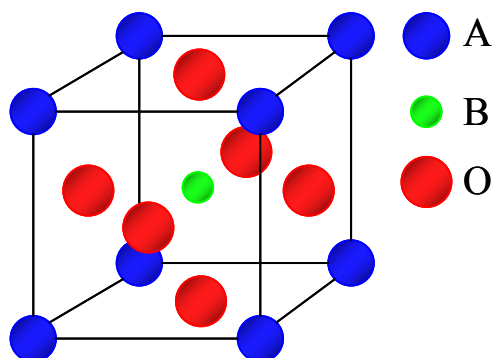


Figura 4.1: Estrutura da perovskita. No caso do zirconato titanato de chumbo ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$), as posições *A* são ocupadas pelo chumbo (Pb) enquanto que as posições *B* são ocupadas por zircônio (Zr) ou titânio (Ti).

A aplicação deste material na forma de fibras com diâmetro inferior a 300 μm é relativamente recente, tendo iniciado nos anos 90. Alguns aspectos desta tecnologia, portanto, permanecem desafiando pesquisadores e produtores (Sporn *et al.*, 2000).

4.1. Definição e classes de materiais inteligentes

Materiais inteligentes podem ser definidos como materiais que respondem ao ambiente de maneira apropriada. Em outras palavras, estes materiais respondem a alterações de deformação, tensão, temperatura, pressão hidrostática, umidade, pH, radiação ou campos elétricos e magnéticos (Harvey, 2002). Esta resposta frequentemente consiste em alterações particulares em determinadas variáveis do material – usualmente propriedades mecânicas ou elétricas, aparência, estrutura ou composição.

De maneira mais abrangente, materiais inteligentes são definidos como aqueles que recebem, transmitem ou processam um estímulo e respondem produzindo um efeito que possa ser aproveitado. O ato de recebimento do estímulo e resposta deve ser reversível. Estes

materiais geralmente possuem natureza assimétrica, característica que é especialmente crítica em materiais piezoelétricos. (Harvey, 2002)

Materiais inteligentes são frequentemente classificados de acordo com a natureza e aplicação da relação estímulo/resposta. Alguns dos principais grupos de materiais inteligentes são:

- Materiais piezoelétricos;
- Materiais eletrostrictivos;
- Materiais magnetostrictivos;
- Materiais elastostrictivos;
- Materiais eletro-reológicos;
- Materiais termoresponsíveis;
- Materiais sensíveis ao pH;
- Materiais sensíveis à luz;
- Polímeros inteligentes;
- Hidrogéis;
- Catalisadores inteligentes;
- Ligas de efeito memória.

4.2. Piezoeletricidade

A palavra *piezoeletricidade* vem da palavra grega *piezein* – pressionar firmemente ou apertar. Piezoeletricidade é a propriedade, presente em alguns materiais, pela qual polarização é induzida e um campo elétrico é estabelecido através de um espécime em resposta à aplicação de uma força externa (Callister, 2000). A reversão do sinal da força externa inverte a direção do campo gerado. Além disso, o efeito contrário também ocorre: através da imposição de um campo elétrico, deformação mecânica é produzida no material. Estes dois efeitos são chamados, respectivamente, efeito piezoelétrico indireto e efeito piezoelétrico direto.

4.2.1. Conceitos e história da piezoeletricidade

O fenômeno da piezoeletricidade foi descoberto no final do século dezenove (Trainer, 2003). Charles Augustin de Coulomb foi o primeiro a teorizar sobre a produção de cargas por manipulação mecânica de matéria sólida e, entre 1781 e 1806, ele submeteu importantes tratados sobre eletricidade e magnetismo à *Académie des Sciences* da França (Gilmour, 1971). Em 1817, René-Just Haüy observou que certos cristais apresentavam efeitos elétricos quando

comprimidos, efeito que foi confirmado três anos depois por Antoine-César Becquerel (Graff, 1981).

A descoberta propriamente dita é atribuída a Jaques e Pierre Curie, que demonstraram o efeito piezoelétrico em quartzo e sal de Rochelle em 1880 (Harvey, 2002; Curie e Curie, 1880). Cargas foram detectadas na superfície de cortes específicos do cristal desencadeadas pela colocação de pesos nestas superfícies. Adicionalmente, foi demonstrado que a magnitude da carga era proporcional à força aplicada (Harvey, 2002), e foi possível prever as classes de cristais e condições sob as quais o efeito piezoelétrico apareceria (Trainer, 2003). Em 1881 Gabriel Lipmann sugeriu a possibilidade de que o efeito inverso também poderia ocorrer – o que se provou correto pelo trabalho dos Curie no mesmo ano (Harvey, 2002; Trainer, 2003).

Os princípios governando o comportamento dos cristais foram descritos posteriormente por Franz Ernst Neumann em 1890 (Trainer, 2003). Três anos depois, William Thomson (Lord Kelvin) apresentou modelos e desenvolveu a base do que iria se tornar a teoria moderna da piezoeletricidade (Trainer, 2003). Nos anos seguintes (até 1910) as 20 classes de cristais em que o efeito piezoelétrico poderia ocorrer foram definidas, bem como os 18 coeficientes piezoelétricos macroscópicos possíveis e o rigoroso tratamento termodinâmico dos sólidos cristalinos utilizando análise tensorial. O último passo importante para a teoria no século dezenove foi o desenvolvimento por Woldemar Voigt das equações tensoriais que descrevem o comportamento linear dos cristais piezoelétricos (Nye, 1985). Em 1910 o *Lerhbuch der Kristallphysik* de Voigt foi publicado, tornando-se a referência para o entendimento dos fenômenos até então.

Não foi até a Primeira Guerra Mundial, entretanto, que as primeiras aplicações para materiais piezoelétricos surgiram (Trainer, 2003). Paul Langevin desenvolveu o primeiro detector ultra-sônico de submarinos entre os anos 1914 e 1918, utilizando transdutores à base de cristais de quartzo (Harvey, 2002; Trainer, 2003).

Nos anos seguintes, a maior parte das aplicações modernas de piezoelétricos foi desenvolvida - microfones, acelerômetros, transdutores ultra-sônicos, atuadores de flexão, filtros de sinal, etc. Os materiais e o conhecimento disponíveis à época limitavam o desempenho do dispositivo na maioria dos casos, conseqüentemente limitando a exploração comercial (Kornmann e Huber, 2002).

Após intensa pesquisa no campo durante a Segunda Guerra Mundial, titanato de bário (BaTiO_3) foi produzido pela primeira vez, seguido pelo zirconato-titanato de chumbo ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ou PZT) em 1954. Este material substituiu o titanato de bário, então bem estabelecido como material para transdutores piezoelétricos, em todas as aplicações em que a propriedade essencial era a piezoeletricidade. Cerâmicas à base de PZT tornaram-se as mais largamente usadas de todas as cerâmicas para materiais inteligentes, devido à elevada piezoeletricidade deste material (Trainer, 2003). Além disso, o uso de cerâmicas ao invés de cristais piezoelétricos oferecia a possibilidade de modificar o comportamento do material para aplicações específicas pelo uso de dopantes (Jordan e Ounaies, 2001).

4.2.2. O Efeito Piezoelétrico

O efeito piezoelétrico ocorre quando tensões de tração ou compressão aplicadas ao cristal modificam a separação entre as cargas positivas e negativas em cada célula unitária, levando a uma polarização da superfície do cristal (Harvey, 2002). O efeito é aproximadamente linear e reversível (Wang, 2002; Harvey 2002; Zhu e Meng, 2002), e a magnitude e sinal da polarização dependem respectivamente da magnitude e direção da tensão (Wang, 2002; Zhu e Meng, 2002).

O efeito piezoelétrico aparece em certos cristais encontrados na natureza, como o quartzo, a turmalina e o tartrato de sódio e potássio (Harvey 2002). A simetria apresentada pela célula unitária determina se a piezoeletricidade pode existir no cristal ou não. Entre os 32 grupos de ponto, 21 classes são não-centrossimétricas (uma condição necessária para a piezoeletricidade), e apenas 20 destas são piezoelétricas. A classe restante das 21, embora não possua um centro de simetria, não apresenta piezoeletricidade devido à combinação de outros elementos de simetria (Zhu e Meng, 2002). Alguns destes materiais são piezoelétricos, mas não ferroelétricos, ou seja, eles não possuem polarização espontânea: a tensão propriamente dita é a única maneira pela qual dipolos são gerados.

Considerando o tetraedro representado na Figura 4.2, a posição do átomo positivamente carregado no centro coincide com o centro de simetria das cargas negativas em torno dele. Ao submeter-se o tetraedro a uma tensão, uma deformação é produzida e o centro de simetria das cargas negativas não mais coincide com o cátion. Se todos os tetraedros em um determinado cristal apresentam a mesma orientação ou orientações mútuas que não permitam cancelamento, um dipolo macroscópico será percebido no cristal, e as duas faces

opostas do mesmo apresentarão cargas contrárias. Este arranjo funciona como um transdutor eletromecânico que converte um estímulo mecânico em sinal elétrico e vice-versa, permitindo que tais materiais sejam utilizados como sensores e atuadores em diversas aplicações (Wang, 2002).

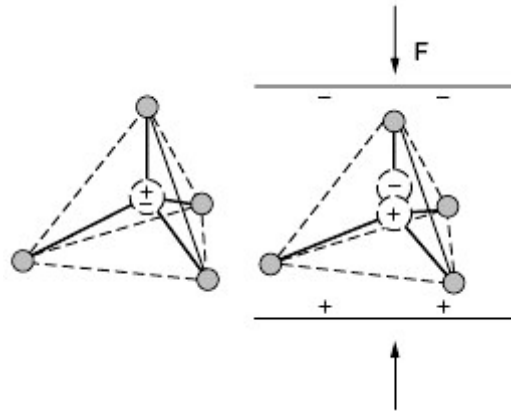


Figura 4.2: Mecanismo do efeito piezoelétrico (Wang, 2002).

4.2.3. Parâmetros piezoelétricos

Cerâmicas piezoelétricas são avaliadas por uma série de parâmetros como o fator de acoplamento piezoelétrico κ (κ_{33} , κ_{31} , e κ_p), fator de qualidade mecânica (Q_m), constante de frequência (N_1), e os coeficientes piezoelétricos, como os coeficientes d e g que descrevem a interação entre o comportamento mecânico e o elétrico (Zhu e Meng, 2002).

As constantes de proporcionalidade entre a deformação (x) e o campo elétrico aplicado (E) são relacionadas por $x = d.E$, onde d é o coeficiente piezoelétrico tensorial (Moulson e Herbert, 2003). Por convenção, define-se a direção de polarização como sendo eixo 3 (Figura 4.3). Os eixos de cisalhamento são indicados pelos índices 4, 5, e 6 e são perpendiculares às direções 1, 2, e 3, respectivamente. Por exemplo, d_{31} é o coeficiente que relaciona o campo ao longo do eixo polar à sua deformação perpendicular, e d_{33} corresponde ao coeficiente quando se toma tanto a deformação quanto o campo ao longo do eixo polar. Cisalhamento irá ocorrer somente quando o campo for aplicado no ângulo correto em relação ao eixo polar de forma que haja apenas um coeficiente, d_{15} . Há ainda coeficientes ligados a tensões hidrostáticas: $dh = d_{33} + 2d_{31}$ (Wang, 2002).

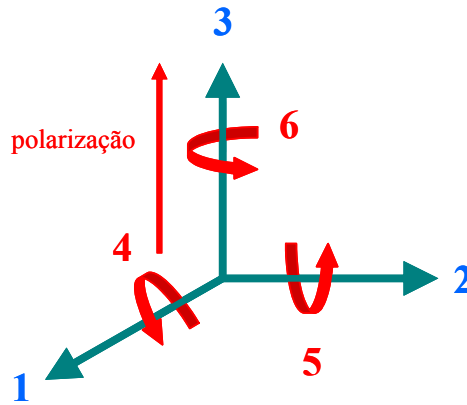


Figura 4.3: Eixos que descrevem as forças sobre elementos piezoelétricos.

Sob tensão mecânica paralela ao momento de dipolo, é induzido um incremento da polarização espontânea P ao longo do eixo 3. Quando uma tensão é aplicada perpendicularmente, cargas elétricas se desenvolvem transversalmente. Estes efeitos correspondem, respectivamente, ao d_{33} e o d_{31} . Quando o dipolo é inclinado por uma força cisalhante, cargas surgem nas faces laterais, correspondendo ao coeficiente d_{15} . A contribuição extrínseca ao coeficiente piezoelétrico está ligada principalmente à movimentação de paredes de domínio (Wang, 2002).

O coeficiente eletromecânico κ descreve a habilidade com a qual o transdutor cerâmico converte uma forma de energia a outra, e é calculado pelo quociente entre a energia mecânica convertida a elétrica e a energia mecânica fornecida, ou pelo quociente entre a energia elétrica convertida a mecânica e a energia elétrica fornecida ao sistema (Zhu e Meng, 2002).

O fator de qualidade mecânico Q_m representa o grau de perda mecânica de um piezoelétrico em ressonância, e é definido como (Zhu e Meng, 2002):

$$Q_m = 2\pi \frac{\text{energia mecânica armazenada em ressonância}}{\text{energia mecânica dissipada por ciclo ressonante}}$$

4.2.4. Fibras piezoelétricas e AFCs

A preparação de fibras piezoelétricas com diâmetro menor que 300 micrometros teve início nos anos 90, mas ainda apresenta uma série de desafios em termos de tecnologia dos materiais. Diferentes rotas são apresentadas na literatura, diferindo essencialmente quanto aos precursores usados, os diâmetros que se consegue alcançar, e as temperaturas de queima utilizadas (Sporn *et al.*, 2000). Fibras piezoelétricas atualmente atraem elevado interesse devido a seu potencial para aplicação em sensores e atuadores flexíveis, especialmente em *active fiber composites* (AFCs), transdutores ultra-sônicos e hidrofones (French *et al.*, 1996).

Active fiber composites são constituídos de fibras piezocerâmicas orientadas uniaxialmente posicionadas entre dois eletrodos interdigitados e embebidas em uma matriz polimérica (Barbezat *et al.*, 2004). Este tipo de compósito foi inicialmente desenvolvido por Bent e Hagood (1997), e oferece elevado potencia para aplicações em sensores e atuadores (Safari, Janas e Bandyopadhyay, 1997). Entre as aplicações de AFCs estão estruturas ativas (Paradies e Hertwig, 1999; Nelson, 2002) e sensores de emissão acústica (Sundaresan *et al.*, 2001). Compósitos na forma de fibras finas foram estudados para transdutores ultra-sônicos de alta frequência para aplicações médicas (Meyer *et al.*, 1997; Meyer, Shrout e Yoshikawa, 1998).

4.3. Obtenção de cerâmicas à base de PZT

4.3.1. O sistema PbO-ZrO₂-TiO₂

A sinterização do corpo é uma etapa essencial na maior parte dos processos de fabricação de materiais cerâmicos. Os corpos processados usualmente retêm significativo percentual de porosidade e, conseqüentemente, baixa resistência mecânica para a maior parte das aplicações práticas (Callister, 2000). O processo de sinterização é responsável pela densificação da cerâmica, pelo crescimento de grão e pela formação de ligações intergranulares que provém resistência mecânica ao material policristalino (Kornmann e Huber, 2002).

Por este motivo, a maior parte das rotas de processamento cerâmico inclui uma etapa de queima em que a água e outros auxiliares de processamento são queimados e removidos do

corpo cerâmico e ocorre a densificação. O mecanismo pelo qual o corpo é consolidado durante a queima é chamado sinterização. Em outras palavras, sinterização pode ser definida como a coalescência de partículas de um agregado por difusão, a qual é viabilizada pela queima a temperaturas elevadas (Callister, 2000).

Na sinterização de cerâmicas de PZT é preciso levar em consideração as particularidades deste sistema. A Figura 4.4 apresenta o diagrama de fase ternário do sistema $\text{PbO} - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$, enquanto que a Figura 4.5 mostra o diagrama para $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com as mudanças estruturais à temperatura de Curie (T_c) e o contorno de fase morfotrópica (*morphotropic phase boundary - MPB*) (Wang, 2002). A estrutura cristalina do PZT sofre no resfriamento uma transformação de fase displaciva com deslocamento de átomos de aproximadamente 0,1 Å. Para maximizar a polarização do PZT, composições próximas à transição de fase são escolhidas. À temperatura de Curie (T_c), o PZT sofre transformação de um estado paraelétrico com estrutura cúbica do tipo perovskita para uma fase ferroelétrica romboédrica ou tetragonal. Próximo à fronteira de fase morfotrópica entre o campo tetragonal e o campo romboédrico, coeficientes piezoelétricos bastante elevados são alcançados (Wang, 2002).

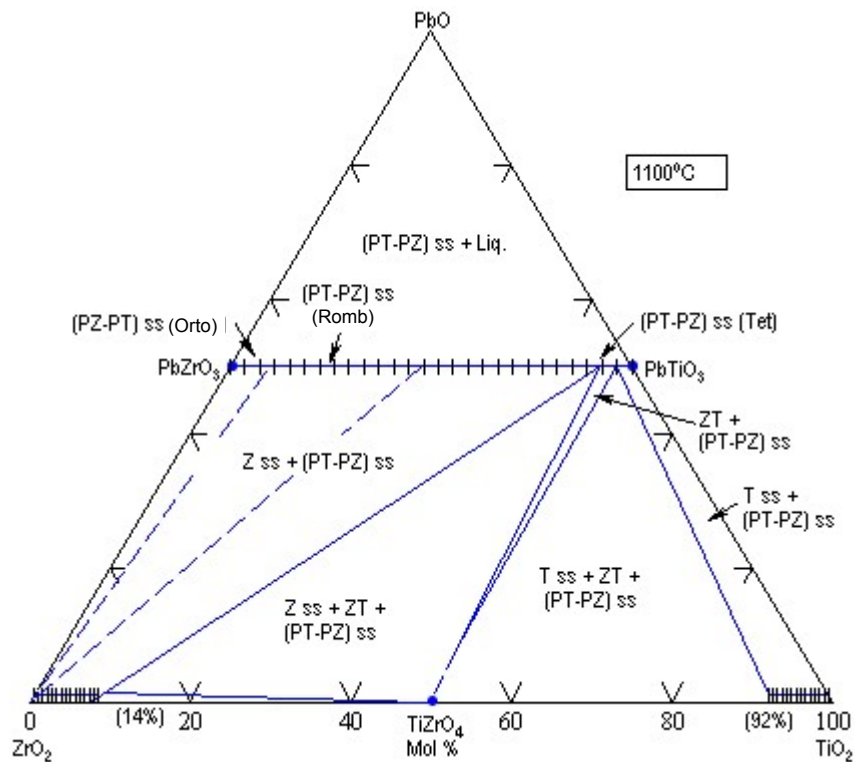


Figura 4.4: Diagrama ternário $\text{PbO} - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ (Webster, MacDonald e Bowman, 1965).

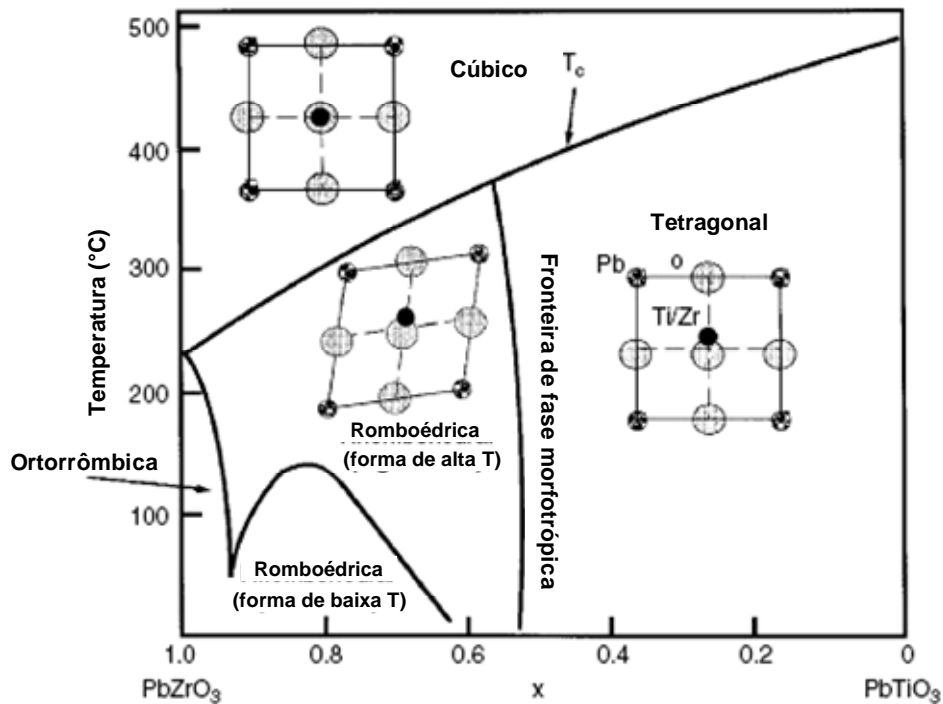


Figura 4.5: Diagrama de fase $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. As fases ferroelétricas romboédrica e tetragonal são mostradas, bem como a fase cúbica paraelétrica de alta temperatura (Wang, 2002).

A transição de fase morfotrópica em soluções sólidas de zirconato titanato de chumbo foi observada pela primeira vez por Shirane e Takeda (Shirane e Takeda, 1952; Shirane, Suzuki e Takeda, 1952). Na vizinhança de $\text{Zr}/\text{Ti} = 53/47$, a estrutura cristalina muda de tetragonal para romboédrica. Esta região corresponde à composição do contorno de fase morfotrópica (Okazaki, 1982). Propriedades piezoelétricas ótimas foram encontradas por Jaffe (Jaffe, Roth e Marzullo, 1954) na composição $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.55}\text{Ti}_{0.45})\text{O}_3$ próxima à composição da *MPB*.

Os motivos de a resposta eletro-mecânica alcançar valores máximos para composições próximas ao contorno de fase morfotrópica (*MPB*) foram estudados por diversos autores. Inicialmente acreditava-se que a alta resposta nesta composição devia-se à coexistência das duas fases, e que o efeito resultava da disponibilidade de diversas direções de polarização ferroelétrica possíveis, associada a essa coexistência (Heywang, 1965; Isupov, 1968). Outros autores sustentam que o máximo na resposta eletromecânica deve-se a um pico na constante

dielétrica causado pela instabilidade da fase tetragonal na região do contorno (Carl e Hardtl, 1971).

A correlação dos coeficientes de acoplamento eletromecânico planares (k_p) com as mudanças estruturais em cerâmicas de PZT próximas à *MPB* mostra que a resposta eletromecânica máxima em uma dada composição é função da temperatura, e ocorre no campo tetragonal adjacente à região de contorno (Mishra, Pandey e Singh, 1996). Desta maneira, embora a composição exata para propriedades ideais seja difícil de prever (Dent *et al.*, 2005), composições próximas à *MPB* ricas em fase tetragonal irão apresentar melhor resposta eletro-mecânica (Mishra, Pandey e Singh, 1996; Dent *et al.*, 2005).

4.3.2. Controle de atmosfera na queima

Em cerâmicas à base de PZT a maior dificuldade técnica na produção de materiais com boas propriedades piezoelétricas é a manutenção da estequiometria, isto é, o controle da perda de chumbo durante a sinterização. Cerâmicas de PZT são suscetíveis à perda de chumbo devido à alta pressão de vapor do óxido de chumbo acima de seu ponto de fusão e da reatividade de suas espécies. A perda de óxido de chumbo afeta tanto a densificação quanto as propriedades eletromecânicas do material (Kington, 1983). Além do fato de que o excesso de PbO no corpo cerâmico é essencial para a obtenção de densidades elevadas, a perda deste componente pode causar a segregação de ZrO₂, de maneira a alterar a razão Ti/Zr do zirconato titanato de chumbo na direção de conteúdos mais baixos de Zr (Härdtl e Rau, 1969). A perda de óxido de chumbo é, além disso, um obstáculo à preparação de produtos reprodutíveis (Garg e Agrawal, 1999), uma vez que resulta em variações microestruturais e de densificação (Chiang *et al.*, 1981).

Para contrabalancear este efeito, é comum que rotas de produção de PZT incluam a adição de PbO em excesso (Garg e Agrawal, 1999), e a sinterização geralmente se dê em cadinhos selados dentro dos quais se colocam fontes adicionais de óxido de chumbo a fim de gerar uma atmosfera contendo esta espécie (Kington e Clark, 1983; Hammer e Hoffmann, 1998; Hansch *et al.*, 2004). O objetivo é que a atividade do chumbo no produto de PZT e sua atividade na atmosfera sejam praticamente iguais (Garg e Agrawal, 1999).

O uso de uma atmosfera com pressão de vapor de PbO maior do que a do PZT como maneira de contrabalancear a perda deste material foi proposta pela primeira vez por Kulcsar (1959) que utilizou PbZrO₃ como pó para proporcionar um atmosfera adequada. Holman e

Fulrath discutiram o uso de pós de $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3 + \text{PbO}$ para controle da atmosfera. Estes pesquisadores mostraram que é particularmente eficiente a sinterização na presença de pós para controle da atmosfera que possuam uma pressão de vapor de PbO fixa na faixa de conteúdos de PbO utilizada (Wang, 2003).

Desvios na atividade de chumbo irão resultar em absorção ou perda de PbO de ou para a atmosfera (Northrop, 1967; Holman e Fulrath, 1972; Holman e Fulrath, 1973), e, portanto é necessário ajustar o equilíbrio de fase vapor entre o cerâmico a ser sinterizado e o pó de controle da atmosfera utilizado (Hou *et al.*, 2004). Dependendo se ocorre excesso ou falta de PbO , uma fase líquida rica em PbO ou uma fase ZrO_2 podem formar-se na amostra de PZT (Holman e Fulrath, 1973; Kingon e Clark, 1983a). A precipitação de ZrO_2 é precedida pela formação de uma estrutura de PZT deficiente em PbO (Garg e Agrawal, 1999). A presença de uma fase líquida rica em PbO que se forma acima do ponto de fusão do óxido de chumbo – 890°C – pode auxiliar na sinterização (Garg e Agrawal, 1999; Amarande, Miclea e Tanasoiu, 2002). Quantidade excessiva desta fase, entretanto, pode levar a uma densificação inicialmente rápida, mas com densidade final baixa devido à geração de vazios no corpo cerâmico (Kingon e Clark, 1983b; Garg e Agrawal, 1999).

O teor de excesso de PbO deve ser controlado adequadamente, uma vez que pode alterar as propriedades dielétricas, piezoelétricas e eletromecânicas do material (Amarande, Miclea e Tanasoiu, 2002).

4.3.3. Influência da temperatura

O controle tanto da atmosfera quanto da temperatura é fundamental para contrapor a perda de PbO durante a queima de materiais à base de PZT (Lucuta, Constantinescu e Barb, 1985). A temperatura e a atmosfera mantidas durante a sinterização irão controlar não apenas a estequiometria do material, mas também sua densidade e microestrutura, cuja influência nas propriedades ferroelétricas do material é bastante significativa (Lucuta, Constantinescu e Barb, 1985).

O zirconato titanato de chumbo é usualmente queimado a temperaturas em torno de 1200°C (Buckner e Wilcox, 1972), mas o uso de temperaturas elevadas aumenta os custos de produção, além de aumentar a tendência à perda de chumbo (Corker *et al.*, 2000). Sinterização a temperaturas mais baixas é possível através do emprego de pós finos obtidos por rotas químicas (Duran e Moure, 1985) ou por moagem (Maiwa *et al.*, 2005) ou através da

utilização de auxiliares de sinterização (Ogawa *et al.*, 1989; Hayashi *et al.*, 1999; Corker *et al.*, 2000), mas o uso de tais aditivos pode prejudicar as propriedades elétricas e eletromecânicas do produto (Maiwa *et al.*, 2005). Exemplos de aditivos para este fim são: MnO_2 (Cheng, Fu e Wei, 1987), combinação de Li_2CO_3 e $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ (Longtu, Xiaowen e Jinghe, 1990), e mistura de PbF_2 e NaF (Takahashi, 1980). São encontrados registros também de melhora da sinterabilidade através de moagem de alta energia (Kong *et al.*, 2000) e ativação mecânica (Lee *et al.*, 1999).

Para PZT com adição de Nb, Buckner e Wilcox mostraram que a densidade aumenta com temperatura e tempo até cerca de 1350°C , após o que a densidade decresce. Os mesmos autores registram que a temperatura de queima tem impacto mais significativo nas propriedades do que o tempo de patamar (Buckner e Wilcox, 2000).

A largura da região de coexistência das fases tetragonal e romboédrica também é dependente da temperatura (Kakegawa *et al.*, 1977; Mabud, 1980; Soares, Senos e Mantas, 1999) e uma relação também pode ser estabelecida entre esta largura e o tamanho médio de grão (Soares, Senos e Mantas, 1999).

Usualmente, a escolha da temperatura de sinterização precisa refletir um compromisso entre boa densidade e tamanho de grão, essenciais para a resposta piezoelétrica, (Lucuta, Constantinescu e Barb, 1985) e baixa perda de PbO .

4.3.4. Efeito dos Dopantes

A dopagem de PZT com íons doadores ou aceitadores pode mudar as propriedades significativamente (Uchino, 2003), e permite projetar as propriedades de maneira a tornar o material mais apropriado para determinadas aplicações (Jordan e Ounaies, 2001). O efeito de substituintes no material é bastante complexo, mas um número de generalizações importantes pode ser feito a respeito de substituintes aliovalentes em perovskitas (Moulson e Herbert, 2003).

Íons de valência maior que a dos íons a serem substituídos são chamados dopantes doadores. A presença deste tipo de dopante é compensada por vacâncias de cátions. Dopantes aceitadores são aqueles cuja carga é menor que a dos íons a serem substituídos, compensados

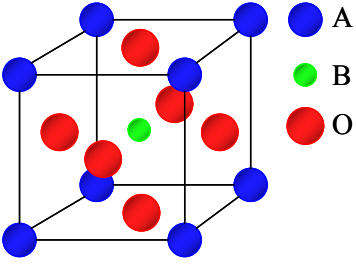
por vacâncias de oxigênio. Cada tipo de dopante tende ainda a suprimir o defeito que o tipo oposto provoca (Moulson e Herbert, 2003).

Em estruturas do tipo perovskita, uma diferença significativa entre a vacância de oxigênio e a vacância de cátion é a maior mobilidade da primeira. Cátions e suas vacâncias tendem a ficar separados por íons de oxigênio de forma que há uma barreira de energia considerável a ser superada para que o íon e sua vacância possam trocar de posição. Íons de oxigênio, por outro lado, formam uma rede contínua de maneira que vacâncias de oxigênio possuem íons oxigênio como vizinhos, podendo trocar de posição com estes facilmente (Moulson e Herbert, 2003). Dentro da faixa típica de concentrações, a presença de dopantes resulta na formação de pares dipolares entre os íons dopantes e as vacâncias. Assim, enquanto que pares doador-cátion podem ser assumidos como tendo orientação estável, de maneira que sua orientação randômica inicial não é afetada pela presença de polarização espontânea ou campo aplicado, pares aceitador-oxigênio podem sofrer reorientação termicamente ativada quando na presença de campo elétrico. Os dipolos, uma vez orientados em uma direção comum, irão gerar um campo que estabilizará a estrutura de domínios (Moulson e Herbert, 2003).

Com base nestas características, o PZT pode ser duro ou mole dependendo da facilidade com a qual os domínios podem se rearranjar. Dopagem com íons doadores como Nb^{5+} e Ta^{5+} resulta em PZTs moles, porque as vacâncias de Pb geradas na estrutura facilitam o movimento de domínios, enquanto que Fe^{3+} e Sc^{3+} levam a PZTs duros porque as vacâncias de oxigênio dificultam o movimento das paredes de domínio (Uchino, 2003). Uma redução na permissividade e nas perdas dielétricas e mecânicas, e um aumento no campo coercitivo irão resultar da inibição do movimento das paredes de domínio. Por outro lado, aumento da mobilidade das paredes irá gerar aumentos na permissividade, perda dielétrica, coeficiente elástico e coeficientes de acoplamento, e irá reduzir o fator de qualidade mecânica e a coercividade. A introdução de vacâncias de oxigênio através de íons aceitadores tende ainda a reduzir ligeiramente o tamanho da célula unitária, o que tende a reforçar os efeitos mencionados acima (Moulson e Herbert, 2003).

A Tabela 4.1 apresenta dopantes comuns em cerâmicos de estrutura perovskita. Dopantes são empregados tipicamente em concentrações em torno de 0,05 a 5 %-at. (Moulson e Herbert, 2003).

Tabela 4.1: Substituintes aliovalentes comuns em perovskitas de acordo com o tipo de dopagem e sítio de destino do íon dopante. Íons doadores diminuem a dureza piezoelétrica, enquanto que aceitadores aumentam-na (Moulson e Herbert, 2003)

| Doadores | |  |
|-------------|---|---|
| Posição A | $\text{La}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ | |
| Posição B | $\text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Sb}^{5+}$ | |
| Aceitadores | | |
| Posição A | K^+, Rb^+ | |
| Posição B | $\text{Co}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+},$ $\text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ | |

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos deste trabalho, desde a produção das fibras até a caracterização, foram realizados nas instalações do *EMPA* em Dübendorf (Zurique, Suíça) com exceção das medições de ferroeletricidade, realizadas no *ETH* em Zurique.

5.1. Características das matérias primas

As fibras cerâmicas piezoelétricas utilizadas neste trabalho foram produzidas por extrusão a partir de quatro diferentes pós comerciais de PZT (EC65, EC76, PCM51A, PZT5K). Foram ainda testadas fibras produzidas a partir de EC65 com adições de lantânio (0,5, 4,0 e 8,0 % mol) e PbO (3,0 % mol).

As informações quanto a propriedades piezoelétricas, distribuição de tamanho de partícula e fabricante para os pós comerciais de PZT utilizados são fornecidas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Propriedades dos pós comerciais de PZT utilizados.

| Propriedades | Símbolos | PZT5K | PCM51A | EC76 | EC65 |
|---|------------|-------------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Fator de acoplamento | K_p | 0,68 | 0,64 | | 0,92 |
| | K_{31} | | 0,37 | 0,38 | 0,36 |
| | K_{33} | 0,75 | 0,74 | 0,75 | 0,72 |
| Coeficiente piezoelétrico de carga ($10^{-12}C/N$) | $-d_{31}$ | 370 | 200 | 262 | 173 |
| | d_{33} | 870 | 425 | 583 | 380 |
| Coeficiente piezoelétrico de voltagem ($10^{-3}Vm/N$) | $-g_{31}$ | 6,8 | 11,3 | 8,6 | 11,5 |
| | g_{33} | 15,8 | 24,0 | 19,1 | 25,0 |
| Coeficiente Elástico ($10^{-12}m^2/N$) | S_{11}^E | | 16,2 | 15,6 | 15,2 |
| | S_{33}^E | | 18,7 | 19,8 | 18,3 |
| Fator de Qualidade Mecânico | Q_m | 65 | 80 | 65 | 100 |
| Densidade (g/cm^3) | ρ | 8,2 | 7,70 | 7,45 | 7,5 |
| Temperatura de Curie ($^{\circ}C$) | T_C | 160 | 340 | 190 | 350 |
| Área superficial BET (m^2/g) | | 2,181 | 1,111 | 1,443 | 1,009 |
| Distribuição de tamanho de partícula [μm] | d_{10} | 1,26 | 1,47 | 1,32 | 1,38 |
| | d_{50} | 2,40 | 3,03 | 2,78 | 2,66 |
| | d_{90} | 4,01 | 4,57 | 4,32 | 5,14 |
| | | <i>University of Leed, UK</i> | <i>Piezoceram, S.R.O.</i> | <i>EDO Electro-Ceramic</i> | <i>EDO Electro-Ceramic</i> |

| | | | | | |
|--|--|--|--|----------|----------|
| | | | | Products | Products |
|--|--|--|--|----------|----------|

Para a mistura e extrusão, ácido esteárico (Fluka AG, Suíça) e polietileno de baixa densidade (1700MN18C Lacqtene PEBD, Elf Atochem S.A., Suíça) foram utilizados. O polietileno utilizado possui temperatura de fusão de 108°C e um índice de fluidez (MFI) de 70g/10 min (ISO 1133).

5.2. Produção das fibras

Uma das rotas mais comuns para fabricação de fibras de PZT é a extrusão de uma mistura do pó cerâmico com a formulação desejada e um polímero termoplástico. Para esta investigação, misturas pó-polímero com 58% em volume de zirconato titanato de chumbo foram preparadas em um misturador de alto cisalhamento e então extrudadas através de uma matriz com orifício de 300µm de diâmetro a 140°C utilizando uma extrusora de pistão. O processo de mistura e extrusão (Figura 5.1) foi objeto de investigação anteriormente (Heiber, Clemens e Graule, 2005; Clemens *et al.*, 2005). As fibras são geradas de forma contínua e cortadas em comprimentos de dez milímetros.

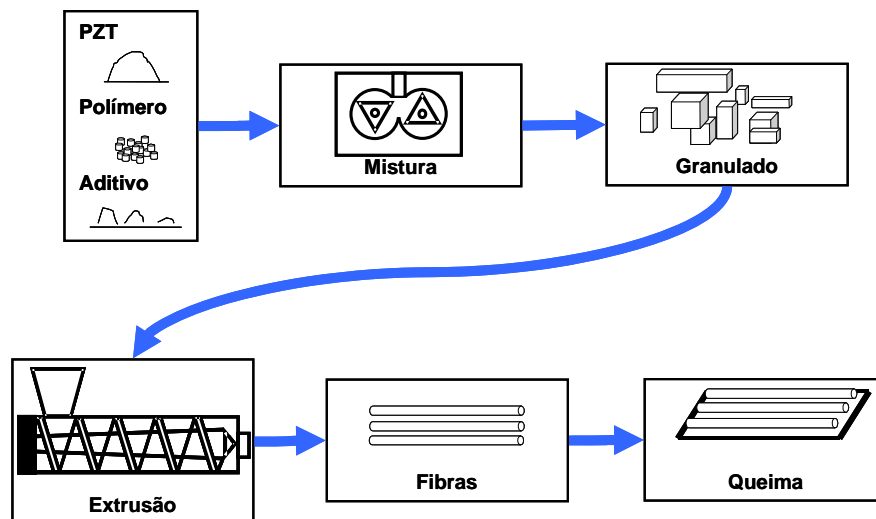


Figura 5.1: Rota de produção das fibras piezoelétricas. Adaptado de (Heiber, Clemens e Graule, 2005)

5.3. Queima

Para a etapa de queima, as fibras foram dispostas em substratos de ZrO_2 com depressões em forma de V, a fim de reduzir a distorção na forma da seção da fibra pela temperatura, e enclausuradas em um recipiente fechado de Al_2O_3 selado com pó deste mesmo material. A parte superior do recipiente foi revestida com 1g de um pó para controle da atmosfera, a fim de gerar uma atmosfera rica em PbO no interior do recipiente durante a queima, reduzindo assim a perda deste componente. Dois pós foram utilizados de acordo com práticas usuais na produção de PZT: PbO e uma mistura de $PbZrO_3$ e ZrO_2 na proporção em peso de 92 : 8. O arranjo utilizado está representado na Figura 5.2.

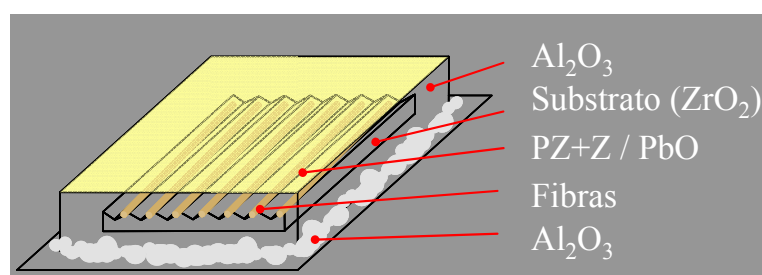


Figura 5.2: Arranjo utilizado para a queima das fibras. As fibras são assentadas em substratos de ZrO_2 com depressões em forma de V, e enclausuradas em um recipiente de Al_2O_3 selado com pó deste mesmo material. A parte superior do recipiente é revestida com o pó que gerará a atmosfera – PbO ou $PbZrO_3/ZrO_2$. (Heiber, Clemens e Graule, 2005)

A queima foi realizada em um forno com aquecimento resistivo (Pyrotech 1300C, Pyrotech, EUA.), e a temperatura foi monitorada por meio de termopar tipo S. A curva de queima seguiu duas etapas: aquecimento a 1 K/min até 500°C com tempo de patamar de duas horas – para eliminação do polímero – e aquecimento a 2,5 K/min até a temperatura de queima, com patamar de duas horas (Figura 5.3), seguido de resfriamento natural. Duas temperaturas de queima foram utilizadas: 1050°C e 1200°C, definidas com base em dados da literatura (Buckner e Wilcox, 1972; Kong *et al.*, 2000; Zeng *et al.*, 2006).

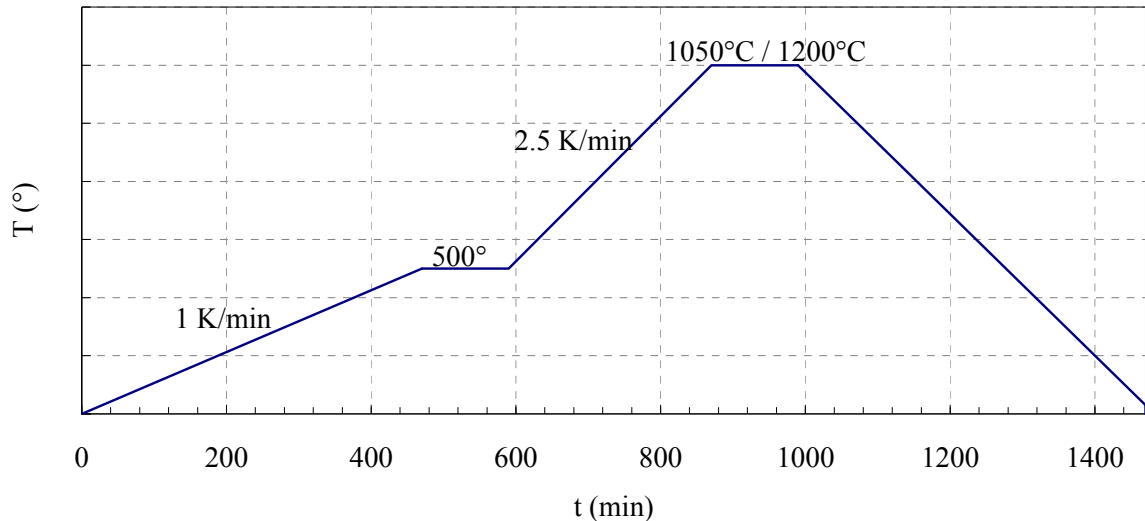


Figura 5.3: Curva de aquecimento empregada na queima das fibras.

5.4. Caracterização das Fibras

5.4.1. Resposta Ferroelétrica

As propriedades ferroelétricas foram medidas longitudinalmente em fibras individuais por meio de uma nova técnica para teste de fibras (Belloli *et al.*, em preparação). A aplicação do campo deu-se através de dois eletrodos conectados nas extremidades de uma seção de fibra de 2,5mm de comprimento. A deformação da fibra em função do campo aplicado era captada pela movimentação de uma sonda com precisão de 50nm. Fibras individuais sinterizadas foram polarizadas a temperatura ambiente pela aplicação de um campo elétrico de 3,5 kV/mm por cinco minutos. Após, a evolução da deformação para as fibras como função de um campo aplicado ($\pm 3 \text{ kV/mm}$) foi medida a uma frequência de 2,777 mHz. Três fibras para cada condição foram testadas.

A avaliação do deslocamento da sonda em relação ao campo aplicado pode ser expressa graficamente em uma curva de histerese usualmente denominada curva borboleta (*butterfly curve*) (Figura 5.4). A partir desta curva, são determinadas a máxima deformação alcançada pela fibra (*deformação máxima*) a deformação residual quando o campo elétrico está ausente (*deformação remanente*, S_r) e o campo para polarizar e despolarizar a amostra (*campo coercitivo*, E_C).

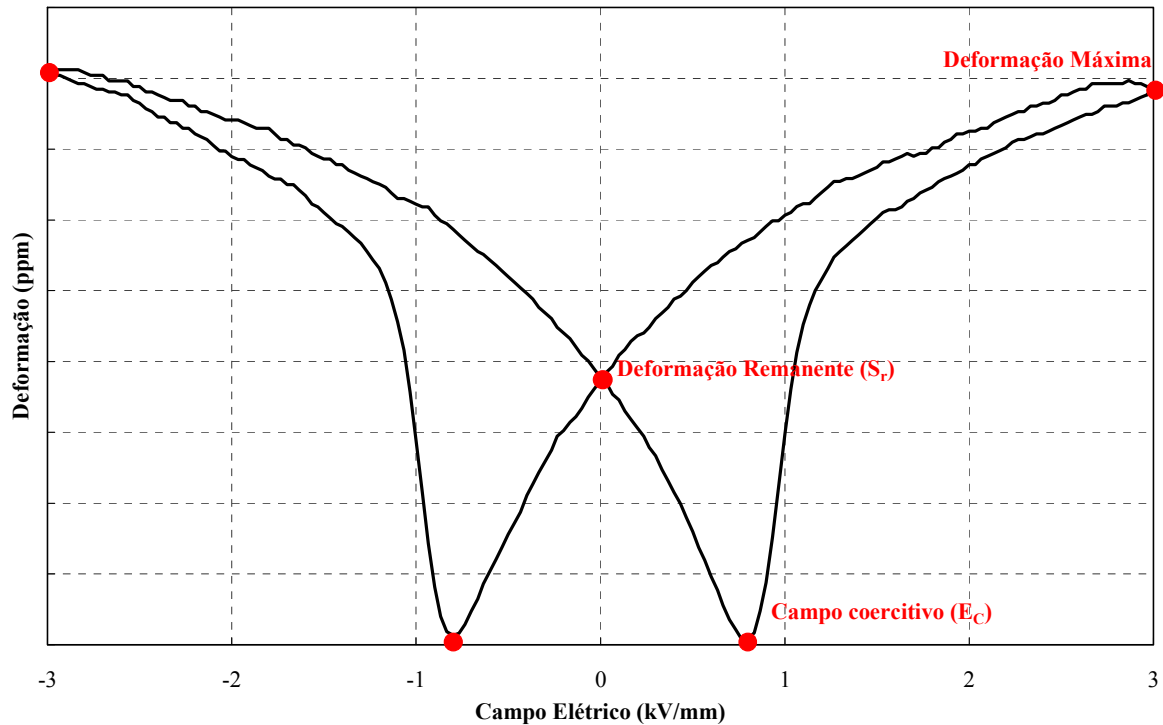


Figura 5.4: Curva borboleta típica. Diversas informações podem ser obtidas a partir da curva, como: deformação máxima, deformação remanente e campo coercitivo.

As propriedades ferroelétricas obtidas foram então discutidas em termos das características resultantes das diferentes condições, através da avaliação da retração, das características microestruturais, e da composição de fases.

5.4.2. Retração e inspeção visual

A retração das fibras após a queima foi medida através da medição do diâmetro antes e após a sinterização em microscópio óptico com micrômetro acoplado (Zeiss Axioplan, Carl Zeiss, Alemanha) e utilizada como critério para avaliar a sinterização a fim de selecionar as amostras a serem caracterizadas quanto à microestrutura e ferroeletricidade, uma vez que a retração está intimamente ligada à densificação do material.

A retração teórica necessária para garantir que fibras densas foram alcançadas durante a queima pode ser calculada a partir do carregamento de pó na massa utilizada para extrudar as fibras verdes. Para fibras produzidas com 58%-vol de pó, o índice de retração teórico situa-

se em torno de 17% (Heiber, Clemens e Graule, 2005). Para a análise subsequente, as fibras de maior retração para cada atmosfera e pó comercial foram escolhidas.

As fibras foram também analisadas por inspeção visual quanto à alterações de cor e forma.

5.4.3. Ceramografia

Para analisar a microestrutura das fibras, a superfície das fibras foi polida até abrasivo de SiO₂ de 0,04 μm. A porosidade foi calculada a partir de imagens obtidas por MEV, utilizando *software* analisador de imagens (*Digital Micrograph* versão 3.5.2.). A Figura 5.5 mostra micrografias típica das fibras cerâmicas utilizadas.

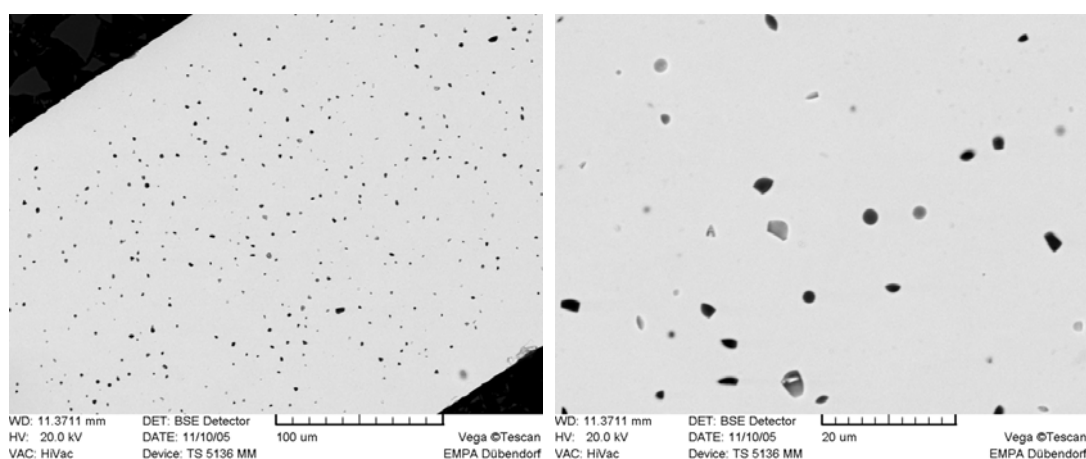


Figura 5.5: Micrografia obtida por MEV de fibras cerâmicas de PZT. As micrografias assim obtidas eram processadas eletronicamente para quantificação do percentual de porosidade.

Para avaliar a influência dos diferentes parâmetros no tamanho de grão após queima, dois métodos foram utilizados para revelar os contornos de grão: ataque químico com uma solução ácida (0.2 ml de HF-40% e 5 ml de HCl-37% em 95 ml de água destilada) (EMPA-report No. 880084, 2004) e análise de superfície de fratura (método usualmente encontrado em literatura (Chen, Yao e Zhang, 2002; Hansch *et al.*, 2004), e que permite a medição do tamanho de grão para o casos em que a fratura ocorre de forma intergranular. As fibras de PCM51A e EC76 queimadas a 1050°C em PbO, e as fibras de EC65 com 0,5% molar de lantânio (para todas as condições) tiveram os contornos de grão revelados pelo ataque

químico. As demais fibras (exceto EC76 sinterizadas a 1200°C em PZ + Z) tiveram os grãos revelados por fratura. As fibras de EC76 sinterizadas a 1200°C em PZ + Z não reagiram ao ataque químico, e apresentaram fratura transgranular, não podendo ter seu tamanho de grão aferido por nenhum dos métodos.

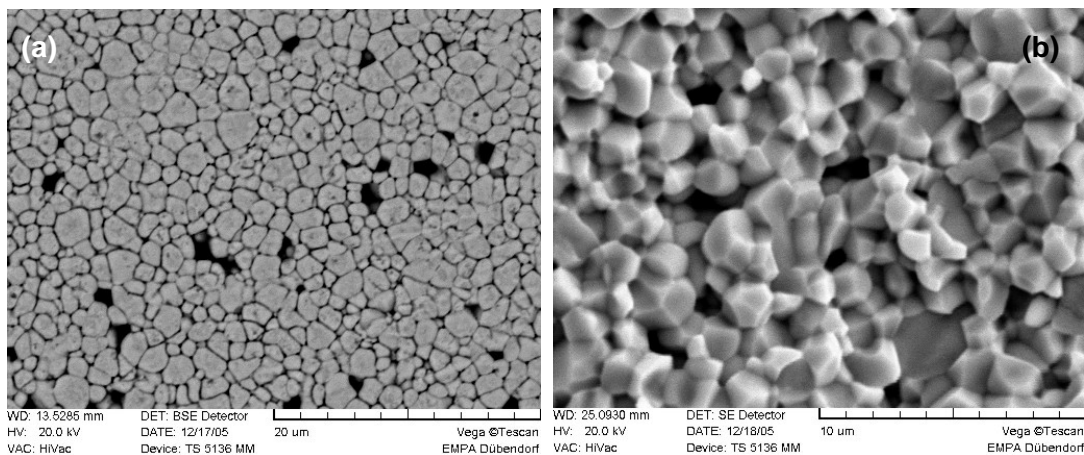


Figura 5.6: Micrografias obtidas por MEV para avaliação do tamanho de grão das fibras, com os contornos de grão revelados por ataque químico (a) e fratura intergranular (b).

As medições foram então realizadas através de um *software* analisador de imagens (*Image Tool* versão 3.00) utilizando o método do intercepto linear (ASTM E 112, 1996).

5.4.4. Difração de raios X

As análises de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro *X'PertPRO PANalytical MPD* (*PANalytical*, Holanda) operando a 40kV-40mA, com passos de 0,02° e 2s de tempo de exposição por passo. Tanto o pó *in natura* quanto as fibras após queima foram caracterizados. As fibras foram, para este fim, trituradas, e o pó desta maneira obtido foi analisado sobre um monocristal de silício.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nos ensaios de ferroeletricidade para as fibras de PZT fabricadas a partir de diferentes matérias-primas são apresentados na Tabela 6.1. A Figura 6.1 faz um comparativo gráfico dos resultados de deformação máxima e deformação remanente obtidos. Foram caracterizadas quanto à ferroeletricidade apenas as fibras sinterizadas à condição de temperatura que resultou em maior retração para cada pó de controle de atmosfera; informações de retração são apresentadas nos itens seguintes.

As deformações mais elevadas foram alcançadas pelas fibras fabricadas a partir de EC65 e PCM51A, particularmente as sinterizadas a 1200°C. Para as fibras de EC76 e PCM51A, aquelas sinterizadas a 1200°C, tendo $\text{PbZrO}_3 + \text{ZrO}_2$ como pó gerador da atmosfera, apresentaram mais alta ferroeletricidade que aquelas sinterizadas a baixa temperatura em PbO. Pode-se observar ainda que PCM51A e EC65 apresentaram polarização remanente (S_r) bastante elevada. O campo coercivo (E_c) variou pouco com as condições de sinterização.

Tabela 6.1: Medidas do comportamento ferroelétrico das fibras cerâmicas, em função do pó utilizado e da temperatura e atmosfera de queima de queima.

| | Condição de Sinterização | Deformação Máxima (ppm) | S_r (ppm) | E_c (kV/mm) | S_r /Deformação Máxima |
|--------|---|-------------------------|-------------|---------------|--------------------------|
| EC65 | 1200°C, $\text{PbZrO}_3 + \text{ZrO}_2$ | 4798 ± 265 | 2963 ± 116 | 1,166 ± 0,018 | 0,62 |
| | 1200°C, PbO | 4444 ± 25 | 2874 ± 57 | 1,034 ± 0,020 | 0,65 |
| EC76 | 1200°C, $\text{PbZrO}_3 + \text{ZrO}_2$ | 3424 ± 161 | 2131 ± 64 | 0,700 ± 0,020 | 0,62 |
| | 1050°C, PbO | 3353 ± 21 | 1868 ± 40 | 0,700 ± 0,020 | 0,56 |
| PCM51A | 1200°C, $\text{PbZrO}_3 + \text{ZrO}_2$ | 4896 ± 264 | 2989 ± 112 | 1,034 ± 0,037 | 0,61 |
| | 1050°C, PbO | 3657 ± 212 | 2144 ± 55 | 1,134 ± 0,076 | 0,59 |
| PZT5K | 1200°C, PbO | 4041 ± 54 | 1887 ± 20 | 0,766 ± 0,048 | 0,47 |

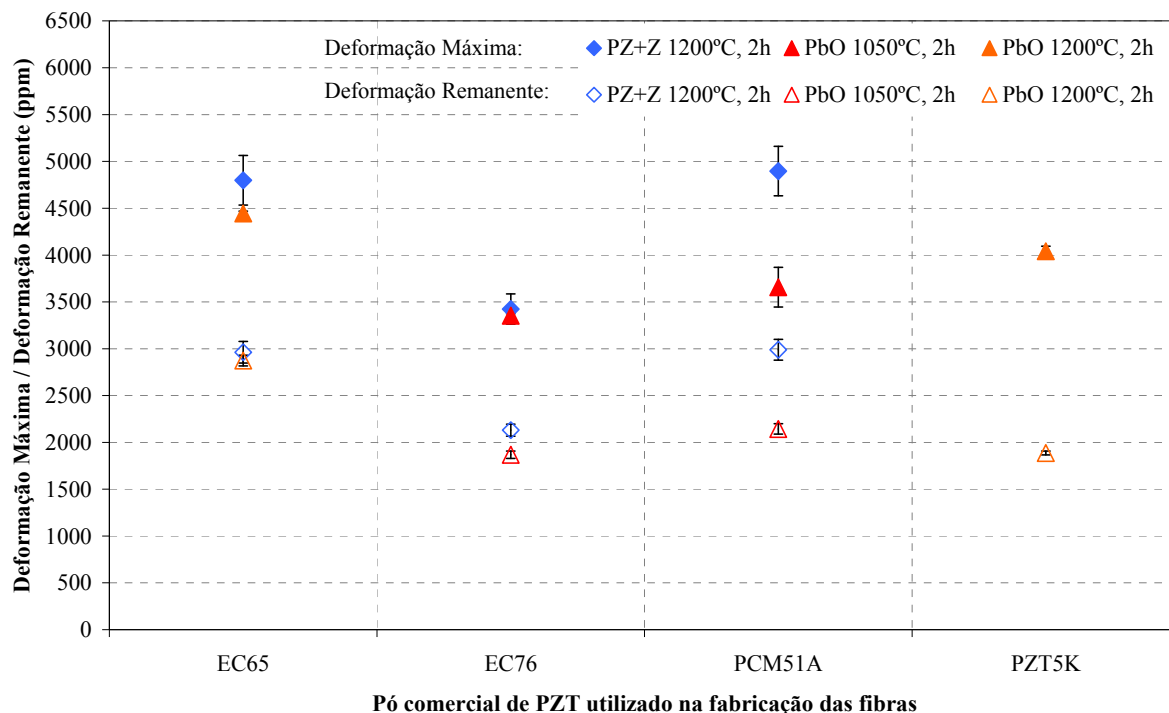


Figura 6.1: Deformação máxima e a deformação remanente para as fibras de PZT obtidas a partir de diferentes pós e condições de queima.

As Figuras 6.2 a 6.5 apresentam os resultados individuais dos ensaios de ferroeletricidade das fibras de PZT que apresentaram maior densidade, em função das condições de queima praticadas.

As fibras obtidas a partir do pó EC65, queimadas a 1200°C, nas duas atmosferas investigadas, não apresentaram diferenças significativas, sendo, porém, a maior resposta ferroelétrica para as fibras queimadas em atmosfera $\text{PbZrO}_3 + \text{ZrO}_2$. As curvas borboletas apresentadas na Figura 6.2 correspondem à média dos resultados obtidos nos ensaios para cada condição.

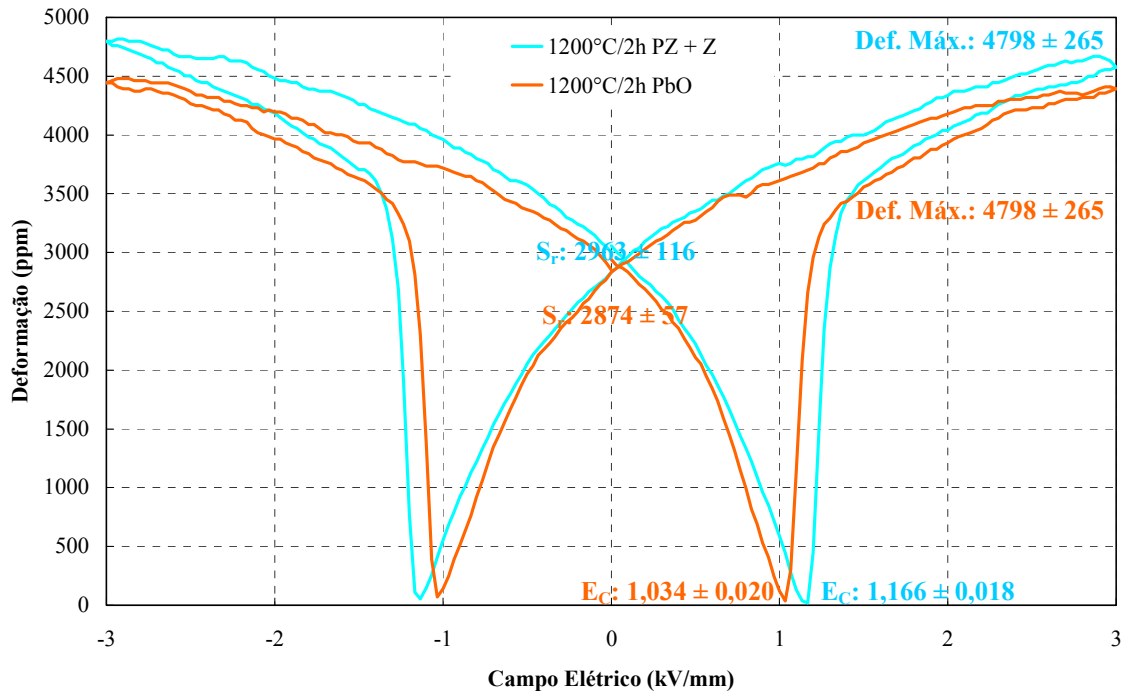


Figura 6.2: Curvas borboleta médias para fibras de PZT produzidas com EC65, e submetidas a queima em diferentes condições.

Também as fibras de PZT produzidas com EC76 e PCM51A apresentaram, como pode ser verificado nas Figuras 6.3 e 6.4, os resultados mais significativos para queima a 1200°C, com atmosfera de queima de $PbZrO_3 + ZrO_2$.

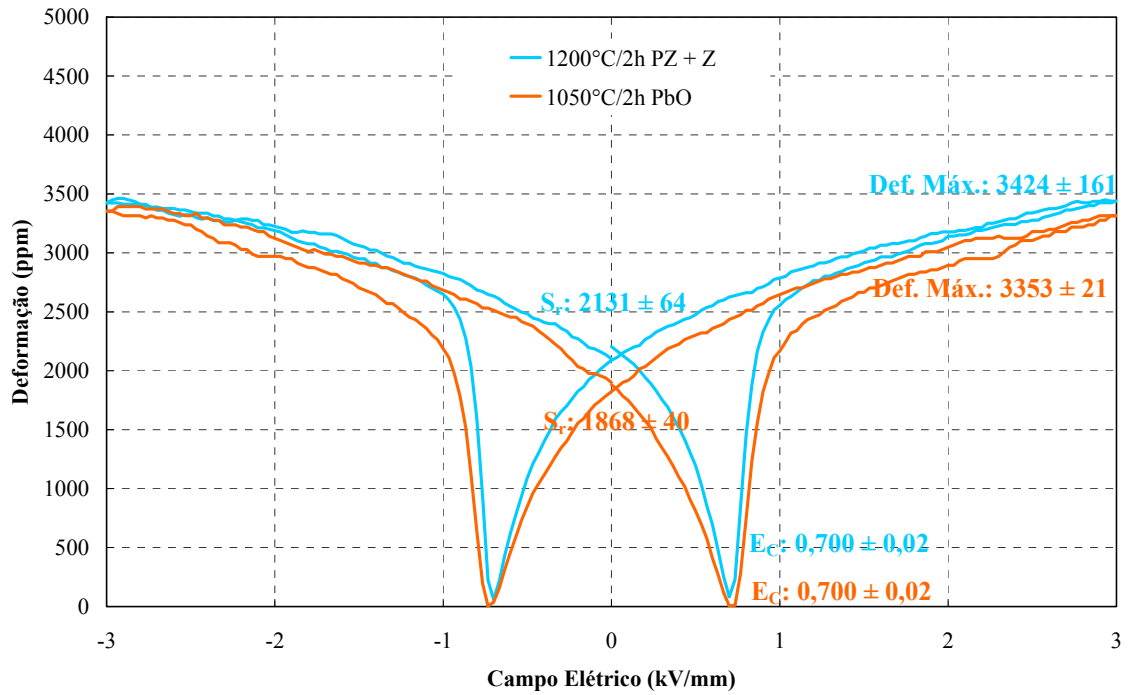


Figura 6.3: Curvas borboleta médias para fibras de PZT produzidas com EC76 e submetidas a queima em diferentes condições.

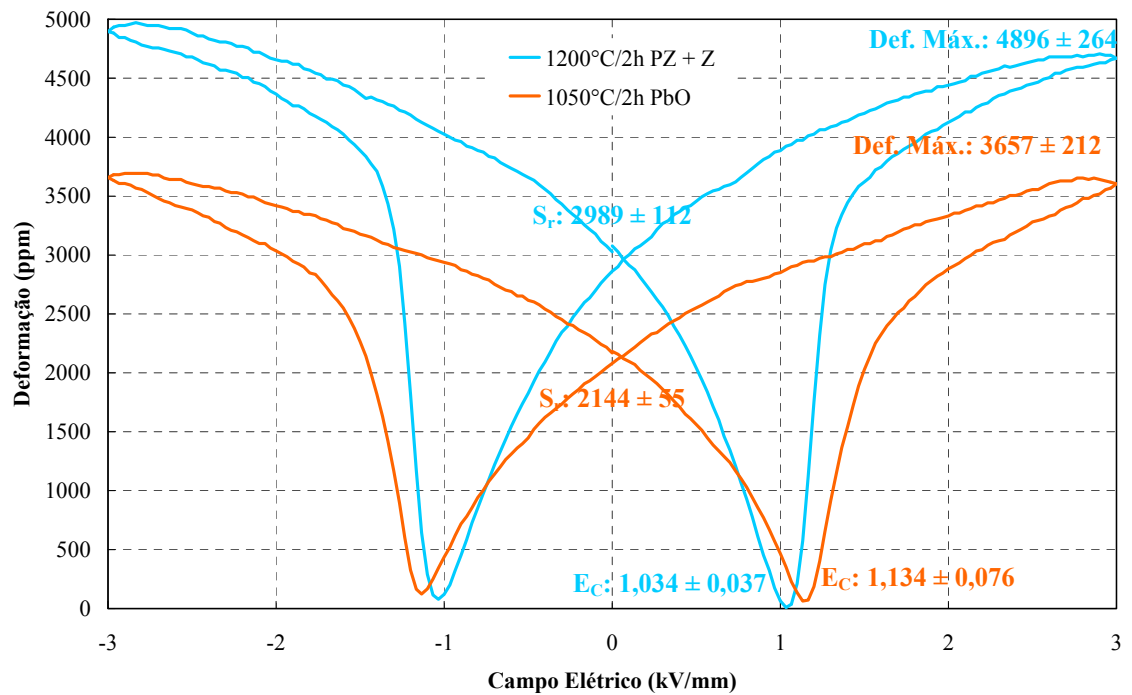


Figura 6.4: Curvas borboleta médias para fibras de PZT produzidas com PCM51A e submetidas a queima em diferentes condições.

Já as fibras de PZT produzidas com PZT5K, quando queimadas a 1050°C e/ou em atmosfera $\text{PbZrO}_3 + \text{ZrO}_2$, apresentaram retração muito baixa. Por esse motivo, somente as fibras queimadas a 1200°C e atmosfera de PbO tiveram suas propriedades ferroelétricas medidas para as fibras de PZT (Figura 6.5).

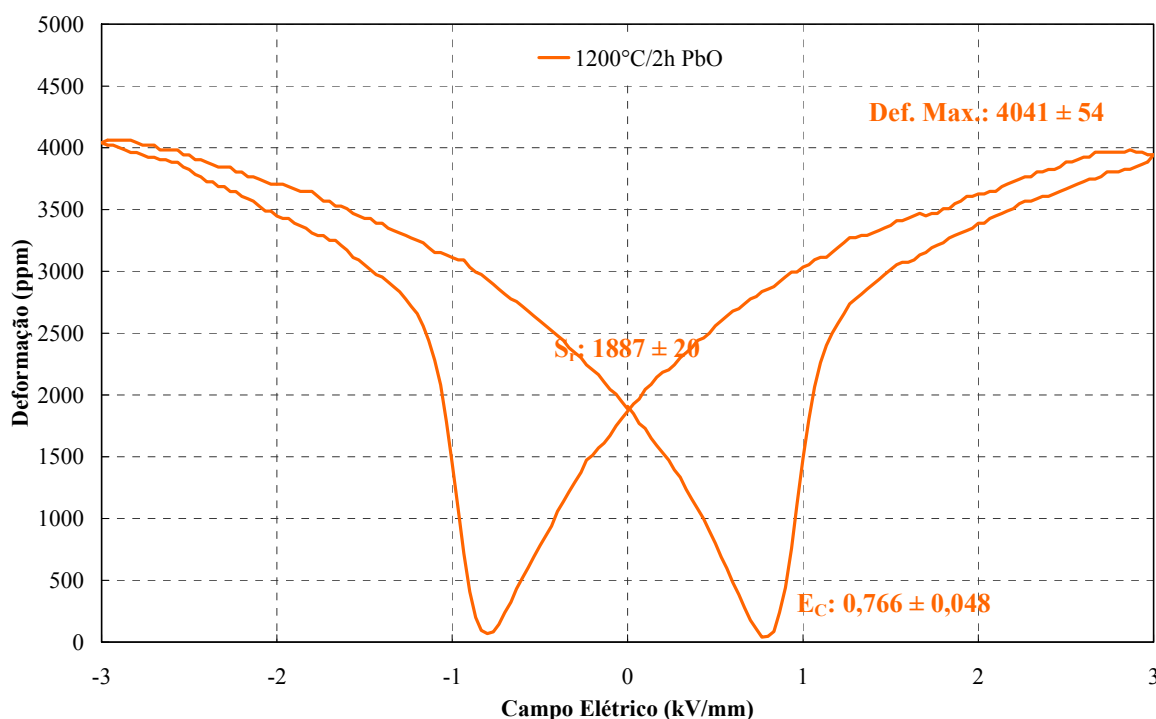


Figura 6.5: Curvas borboleta médias para fibras de PZT produzidas com PZT5K e submetidas a queima em diferentes condições.

As propriedades ferroelétricas são influenciadas pelas fases presentes na microestrutura das fibras de PZT, resultantes do processamento térmico. Deve-se esperar, da mesma forma, uma decisiva influência do grau de sinterização nas propriedades ferroelétricas das fibras de PZT. Estes fatores são a seguir discutidos.

6.1. Fases presentes

As Figuras 6.6 a 6.9 apresentam os padrões de difração de raios X obtidos para as diferentes fibras de PZT, segundo a matéria-prima empregada, respectivamente EC65, EC76, PCM51A e PZT5K. As amostras contêm tanto fase romboédrica quanto tetragonal, de estequiometria $\text{PbZr}_{0,58}\text{Ti}_{0,42}\text{O}_3$ (padrão de referência ICDD 01-073-2022) e $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ (padrão de referência ICDD 00-033-0784), respectivamente. A discussão subsequente refere-se a estas referências quando cita a presença de fase romboédrica e tetragonal.

A região que compreende os ângulos 2θ entre 43° e 46° é usualmente utilizada para avaliar qualitativamente a proporção entre estas duas fases (Dent *et al.*, 2005; Zhenrong *et al.*, 2005; Wang, 2003). Evidências da presença das fases citadas podem ainda ser encontradas pela separação dos picos em torno de 21° e $72^\circ - 74^\circ$.

A separação mais pronunciada dos picos mencionados para o caso das fibras de EC65 (Figura 6.6), sinterizadas em $\text{PbZrO}_2 + \text{ZrO}_2$, é indicativa de uma maior proporção de fase tetragonal nestas fibras, o que geralmente resulta em melhores propriedades piezoelétricas. Os picos para os planos (2 0 0) e (0 0 2) para a fase tetragonal são destacados no difratograma para melhor visualização. O pico para o plano (2 0 0) da fase romboédrica apresenta-se entre estes dois, a $44,5^\circ$. Por outro lado, utilizando-se o pó EC76 (Figura 6.7), a difração de raios X acusou poucas diferenças entre as condições testadas.

Da mesma forma, a difração de raios X das fibras fabricadas com o pó PCM51A não indicou nenhuma diferença consistente entre as duas condições de sinterização nos respectivos padrões de difração em termos de proporção da fase tetragonal (Figura 6.8).

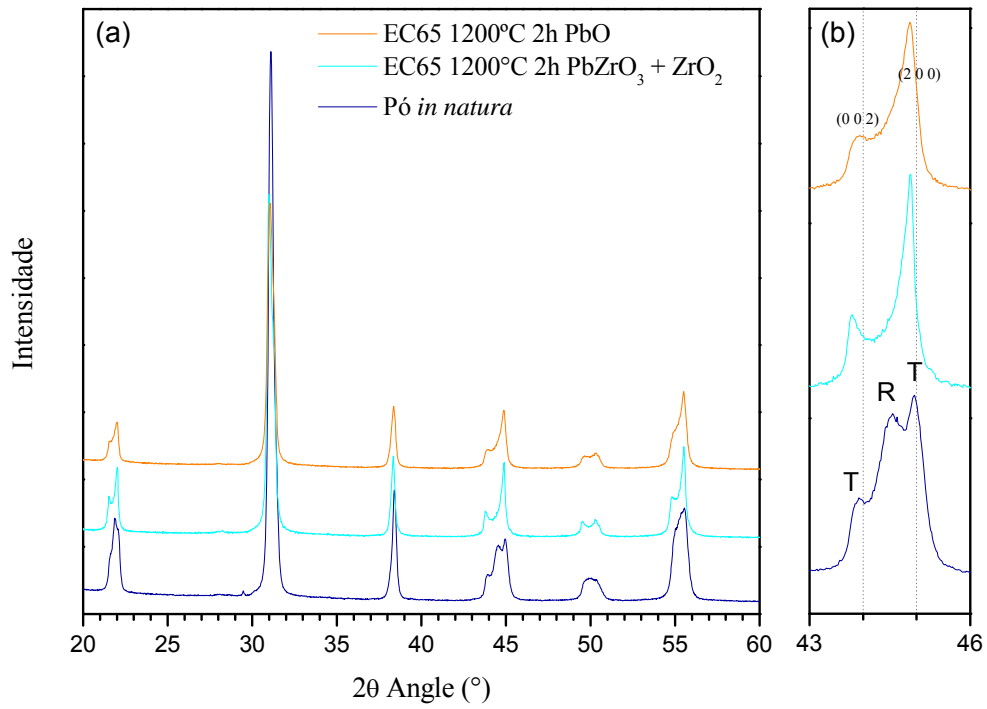


Figura 6.6: Padrões de difração de raios X para as fibras cerâmicas obtidas com o pó EC65. Os picos para os planos (2 0 0) e (0 0 2) para a fase tetragonal são destacados no difratograma para melhor visualização. O pico para o plano (2 0 0) da fase romboédrica apresenta-se entre estes dois, a 44.5°.

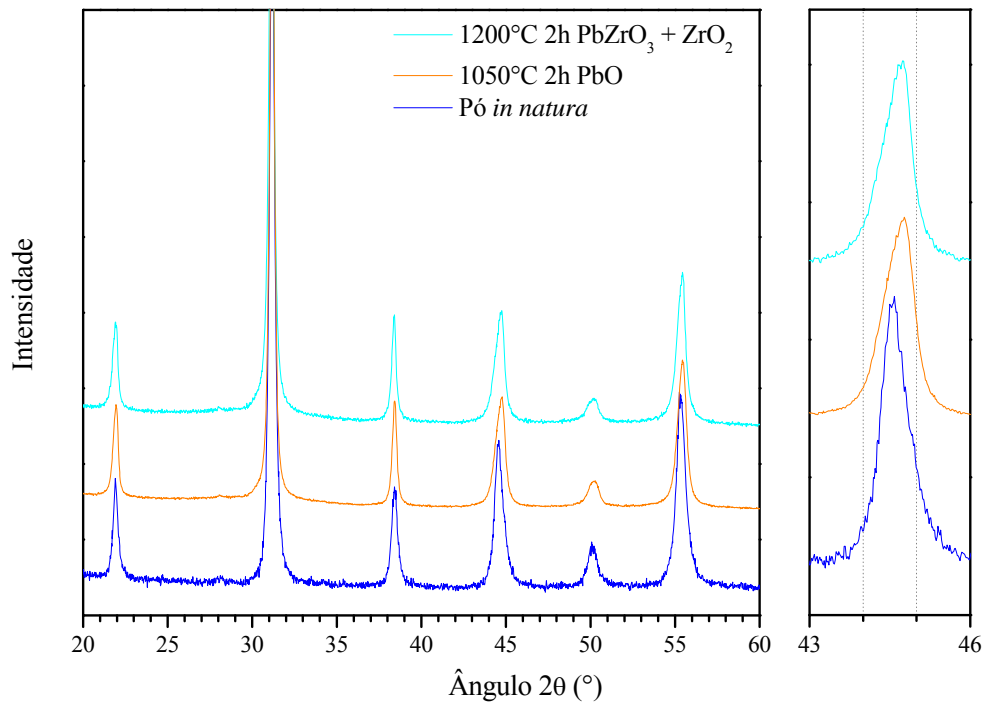


Figura 6.7: Padrões de difração de raios X para EC76, com a região entre 43° e 46° em destaque.

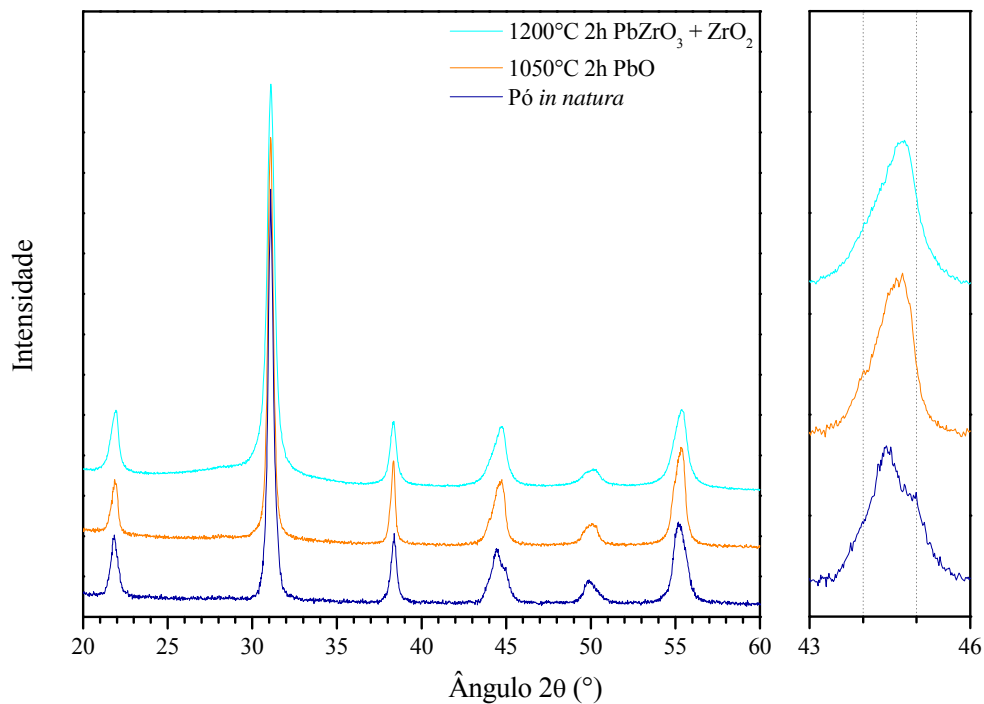


Figura 6.8: Padrões de difração de raios X para o PCM51A, com a região entre 43° e 46° em destaque.

No entanto, ao contrário do constatado até aqui com os outros pós, o pó *in natura* de PZT5K apresenta como fase majoritária PZT romboédrico, de estequiometria $\text{PbZr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$ (padrão de referência 01-070-0741) diferente da fase $\text{PbZr}_{0,58}\text{Ti}_{0,42}\text{O}_3$ encontrada nos demais pós de partida (Figura 6.9). Contém também quantidades pequenas do macedonita (PbTiO_3 , referência 01-075-1605), óxido de chumbo e rutila. Estas fases parecem desaparecer após queima, e a fase romboédrica rica em Zr dá o lugar às fases usuais encontradas nos outros sistemas.

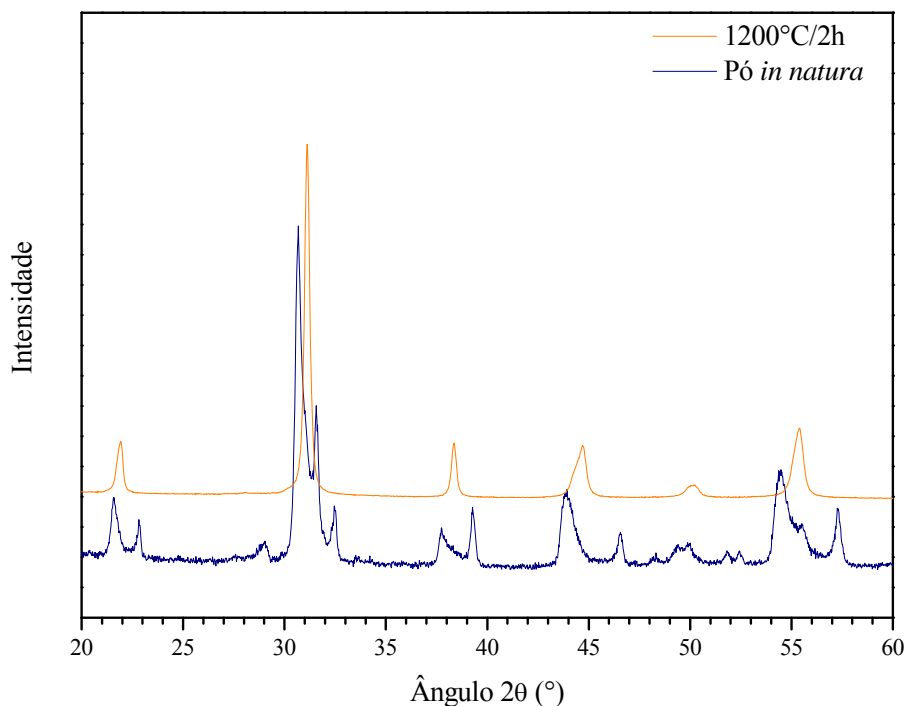


Figura 6.9: Padrões de difração de raios X para o PZT5K.

A difração de raios X mostrou, portanto, para todas as fibras analisadas, tanto a fase romboédrica quanto a tetragonal, correspondendo aos padrões de referência $\text{PbZr}_{0,58}\text{Ti}_{0,42}\text{O}_3$ (PDF: 01-073-2022) e $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ (PDF: 00-033-0784).

A presença de ambas as formas cristalinas indica composições próximas ao contorno de fase morfotrópica, caracteristicamente a faixa de composição com melhores propriedades piezoelétricas. A composição exata para propriedades ideais é difícil de prever, mas estudos apontam que composições próximas à fronteira morfotrópica e ricas em fase tetragonal apresentam melhor resposta piezoelétrica (Mishra, Pandey e Singh, 1996; Dent *et al.*, 2005).

A Figura 6.10 compara os resultados de difração de raios X para o EC65, EC76 e PCM51A, no intervalo 2θ entre 43° e 46° . Para as fibras obtidas a partir do pó EC65, há uma maior separação do pico para as fibras sinterizadas em $\text{PbZrO}_3 + \text{ZrO}_2$, indicando maior proporção de fase tetragonal. No caso das fibras obtidas com os pós PCM51A e, principalmente, EC76, o efeito é menos pronunciado. Não é possível observar diferenças significativas em termos de proporção das fases, mas a presença de ambas pode ser inferida

pela largura do pico. A maior separação do pico no caso do EC65 é indicativo de uma composição de fases mais próxima da ideal.

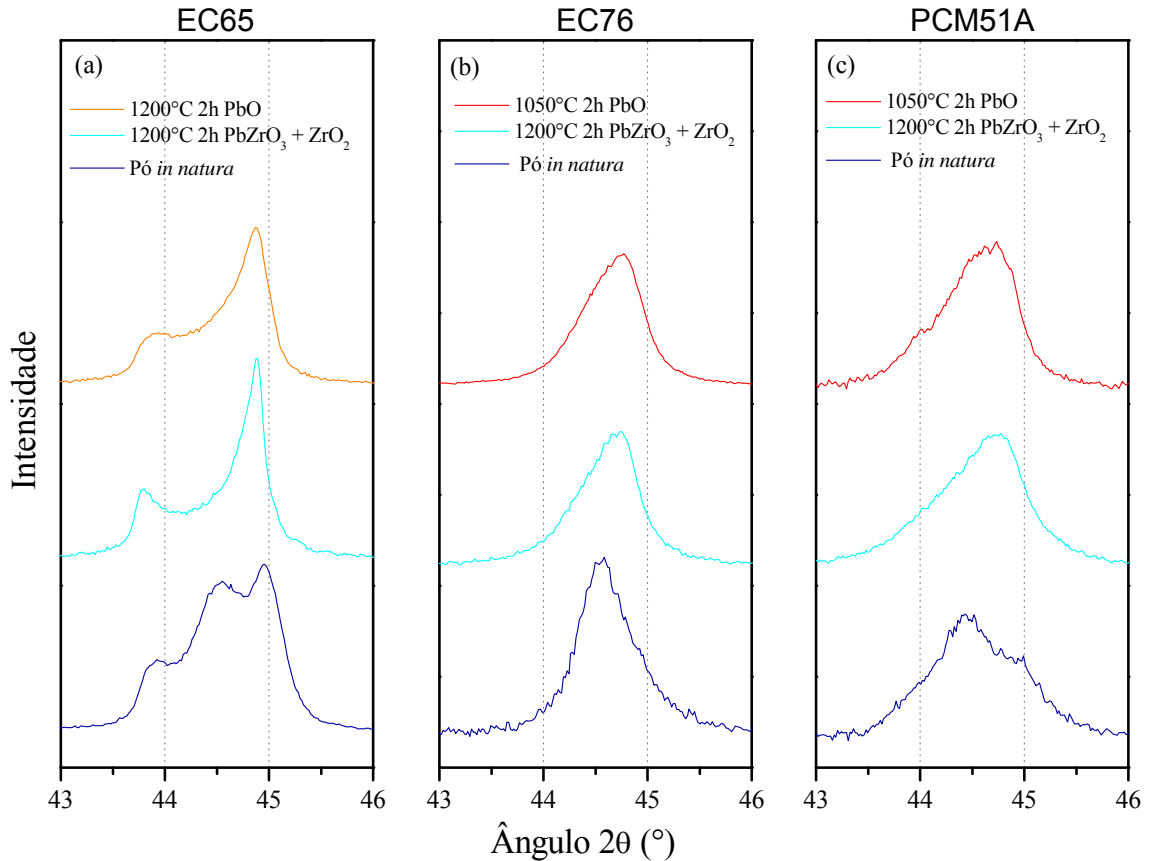


Figura 6.10: Difração de raios X no intervalo 2θ entre 43° e 46° para as amostras de EC65, EC76 e PCM1A.

6.2. Grau de sinterização

O grau de sinterização pode ser medido através de 3 parâmetros objetivos distintos, resultantes do processamento térmico a que as fibras de PZT foram submetidas: retração na queima, porosidade e tamanho de grão. Além destes, a observação de características subjetivas, como mudança de cor e aderência das fibras ao suporte, fornece informações quanto a mudanças de fase e/ou reações químicas durante a queima, além do aspecto de integridade, dado pela aderência ao suporte utilizado na queima das fibras de PZT.

6.2.1. Retração, mudança de cor e aderência

A Tabela 6.2 resume a retração e características (mudança de cor e aderência) após queima das fibras de PZT produzidas com EC65. Estas fibras apresentaram pouca distorção, sem alterações de cor (indicativo de uma eventual reação e/ou mudança de fase ou perda de dopantes) na faixa de temperaturas testada – 1050°C a 1200°C, com duas horas de tempo de patamar – para ambas as atmosferas. Além disso, as fibras obtidas com EC65 apresentaram pouca aderência aos substratos ZrO₂. A retração alcançou cerca de 16% para a queima a 1050°C e em torno de 18% para a queima a 1200°C, sendo sempre maior quando utilizada atmosfera de PbO.

Tabela 6.2: Características após queima das fibras de PZT produzidas com EC65.

| | 1050°C, 2h | | 1200°C, 2h | |
|-------------------|---------------------------------------|---------------|---------------------------------------|---------------|
| | PbZrO ₃ + ZrO ₂ | PbO | PbZrO ₃ + ZrO ₂ | PbO |
| Atmosfera | | | | |
| Retração (%) | 15,5 ± 0,44 | 16,5 ± 0,45 | 17,3 ± 0,57 | 19,1 ± 0,41 |
| Alterações de cor | Não observada | Não observada | Não observada | Não observada |
| Aderência | Não observada | Não observada | Não observada | Não observada |

Já as fibras produzidas com EC76 (Tabela 6.3) resultaram em uma cor mais escura em relação à obtida nas fibras produzidas com os outros pós, independente das condições de queima. Provavelmente, a mudança de cor pode ser imputada à presença de dopantes na matéria-prima, já que não houve a formação de novas fases detectáveis por difração de raio X. A retração variou significativamente em relação às condições de queima: de 5,2 a 23,5%.

Tabela 6.3: Características após queima das fibras de PZT produzidas com EC76.

| | 1050°C, 0h | 1050°C, 2h | | 1200°C, 2h |
|-------------------|-------------|---------------------------------------|-------------|---------------------------------------|
| | PbO | PbZrO ₃ + ZrO ₂ | PbO | PbZrO ₃ + ZrO ₂ |
| Atmosfera | | | | |
| Retração (%) | 17,5 ± 0,49 | 5,2 ± 1,20 | 23,5 ± 0,27 | 20,1 ± 1,1 |
| Alterações de cor | Sim | Sim | Sim | Sim |
| Aderência | Não | Não | Não | Não |

As fibras de PZT produzidas com PCM51A (Tabela 6.4) queimadas em atmosfera de PbO apresentaram ligeira distorção no comprimento, não sendo observada alteração de cor. A retração variou de 10,3% para a queima a 1050°C em atmosfera de PbZrO₃ + ZrO₂, a 19,2%, quando queimada a 1200°C, sob a mesma atmosfera.

Tabela 6.4: Características após queima das fibras de PZT produzidas com PCM51A

| | 1050°C, 2h | | 1200°C, 2h |
|-------------------|---------------------------------------|----------------|---------------------------------------|
| | PbZrO ₃ + ZrO ₂ | PbO | PbZrO ₃ + ZrO ₂ |
| Atmosfera | PbZrO ₃ + ZrO ₂ | PbO | PbZrO ₃ + ZrO ₂ |
| Retração (%) | 10,3 ± 0,62 | 17,4 ± 2,9 | 19,2 ± 3,7 |
| Alterações de cor | Não Observadas | Não Observadas | Não Observadas |
| Aderência | Baixa | Baixa | Não Observada |

Também as fibras produzidas com PZT5K (Tabela 6.5) apresentaram uma variação considerável de retração após queima, variando de 2,5% (queima a 1050°C, atmosfera PbZrO₃ + ZrO₂) a 15,94% (1200°C, mesma atmosfera).

Tabela 6.5: Características após queima das fibras de PZT produzidas com PZT5K.

| | 1050°C, 2h | | 1200°C, 2h | |
|-------------------|---------------------------------------|---------------|---------------------------------------|---------------|
| | PbZrO ₃ + ZrO ₂ | PbO | PbZrO ₃ + ZrO ₂ | PbO |
| Atmosfera | PbZrO ₃ + ZrO ₂ | PbO | PbZrO ₃ + ZrO ₂ | PbO |
| Retração (%) | 2,5 ± 0,81 | 9,9 ± 1,10 | 13,07 ± 0,76 | 15,94 ± 0,93 |
| Alterações de cor | Não observada | Não observada | Não observada | Não observada |
| Aderência | Não observada | Baixa | Não observada | Baixa |

A retração teórica a que a fibra PZT pode chegar durante o processamento térmico, supondo que a queima não promova alterações na composição química e de fases, está associada à produção por extrusão de fibras totalmente densas. Como visto, as fibras produzidas no escopo deste trabalho utilizaram 58% em volume de pó cerâmico. A retração para atingir a densidade teórica pode ser estimada como em torno de 17% (Heiber, Clemens e Graule, 2005).

A Figura 6.11 sumariza o valor médio e o desvio padrão do encolhimento das fibras sinterizadas em diferentes condições (temperatura e atmosfera). É possível observar que o

valor teórico (17%) em termos de retração não foi alcançado para algumas condições de queima, enquanto que para outras condições, a retração foi bastante superior. As diferenças em relação ao comportamento teórico podem ser atribuídas a mudanças de fase ou da composição química, especialmente no caso do PZT5K que, como observado pelas análises de difração de raio X, sofre transformações de fase durante a sinterização.

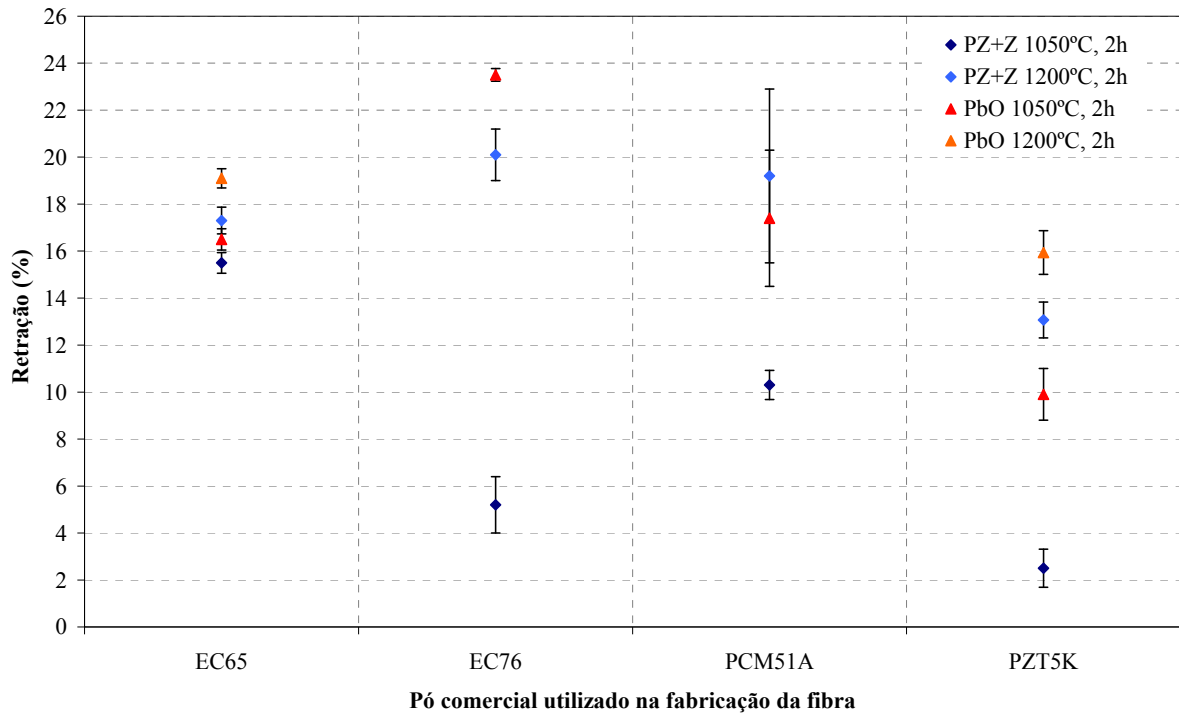


Figura 6.11: Retração das fibras cerâmicas em função do pó utilizado como matéria-prima, da atmosfera e temperatura de queima.

Considerando os resultados, pode-se observar que as fibras de PZT queimadas sob atmosfera de PbO alcançaram maiores valores de retração do que aquelas queimadas sob atmosfera de $\text{PbZrO}_3 + \text{ZrO}_2$ para a mesma temperatura. As fibras de PZT produzidas com EC76 alcançaram valores bastante elevados de retração na temperatura de queima mais baixa (1050°C).

6.2.2. Porosidade e tamanho de grão

A caracterização ceramográfica das fibras de PZT produzidas com EC65 indica que as fibras para ambas as condições de queima são densas, como esperado pelos resultados de retração, e que a porosidade é ligeiramente menor no caso das fibras queimadas em atmosfera de PbO – embora a diferença de resultados seja pequena. O tamanho de grão das fibras queimadas, tanto em atmosfera de $\text{PbZrO}_3 + \text{ZrO}_2$ como de PbO, ficou bastante próximo, entre 2,51 e 2,33 μm . Estes resultados são sumarizados na Tabela 6.10.

Tabela 6.6: Porosidade e tamanho de grão para as fibras de PZT produzidas com EC65.

| Atmosfera | EC65 1200°C, 2h | |
|-----------------------------------|---------------------------------|-------------|
| | $\text{PbZrO}_3 + \text{ZrO}_2$ | PbO |
| Porosidade % | 1,01 ± 0,46 | 0,54 ± 0,19 |
| Tamanho de grão (μm) | 2,51 ± 0,41 | 2,33 ± 0,38 |

As amostras de EC76 queimadas a 1200°C apresentaram porosidade ligeiramente superior à de baixa temperatura. Como anteriormente informado, o tamanho de grão das fibras sinterizadas para a condição de alta temperatura não pôde ser medido porque a amostra não reagiu ao sistema utilizado no ataque químico e apresentou fratura transgranular. A porosidade e o tamanho de grão para a condição restante são apresentados na Tabela 6.7.

Para as fibras de PZT produzidas com PCM51A, o tamanho de grão apresentou-se consideravelmente maior para queima a 1200°C, enquanto que a porosidade apresentou pouca variação entre as condições de queima praticadas (Tabela 6.8). As fibras de PZT produzidas com PZT5K apresentaram porosidade média de 1,54% e tamanho de grão médio de 1,02 μm . Estes dados são apresentados pela Tabela 6.9.

Tabela 6.7: Porosidade e tamanho de grão para as fibras de PZT produzidas com EC76.

| Atmosfera | 1050°C, 2h | 1200°C, 2h |
|-----------------------------------|-------------|---------------------------------|
| | PbO | $\text{PbZrO}_3 + \text{ZrO}_2$ |
| Porosidade (%) | 1,27 ± 0,51 | 3,07 ± 1,31 |
| Tamanho de grão (μm) | 1,37 ± 0,16 | N/A |

Tabela 6.8: Porosidade e tamanho de grão para as fibras de PZT produzidas com PCM51A.

| PCM51A | 1050°C, 2h | 1200°C, 2h |
|----------------------|-------------|--|
| Atmosfera | PbO | PbZrO₃ + ZrO₂ |
| Porosidade (%) | 1,45 ± 0,72 | 1,12 ± 0,44 |
| Tamanho de grão (µm) | 1,44 ± 0,16 | 3,59 ± 0,93 |

Tabela 6.9: Porosidade e tamanho de grão para as fibras de PZT produzidas com PZT5K.

| | 1200°C, 2h |
|----------------------|-------------|
| Atmosfera | PbO |
| Porosidade (%) | 1,54 ± 0,67 |
| Tamanho de grão (µm) | 1,02 ± 0,14 |

A porosidade em materiais à base de PZT afeta negativamente as propriedades piezoelétricas (Dent *et al.*, 2005). Os resultados da análise microestrutural são apresentados na Tabela 6.10, e apresentam boa correlação com os resultados de retração apresentados no item anterior. O tamanho de grão pareceu acompanhar o nível de retração alcançado na queima (Figura 6.12), e guarda correlação ainda com o tamanho de partícula do pó de partida (Figura 6.13). As fibras apresentaram valores médios de tamanho de grão entre 1,02 e 3,59 µm. Estes valores estão aproximadamente de acordo com a faixa de tamanhos de grão presente na literatura para fibras de PZT – valores em torno de 1 a 3 µm são encontrados com bastante frequência (Chua *et al.*, 2004; Hansch *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2005; Rosseti *et al.*, 2006).

Tabela 6.10: Porosidade e tamanho de grão das fibras de PZT, em função dos pós utilizados e das condições de queima.

| | | Atmosfera | |
|--------|----------------------|---------------------------------------|-------------------|
| | | PbZrO ₃ + ZrO ₂ | PbO |
| | | 1200°C, 2h | |
| EC65 | Porosidade (%) | 1,01 ± 0,46 | 0,54 ± 0,19 |
| | Tamanho de grão (µm) | 2,51 ± 0,41 | 2,33 ± 0,38 |
| | | 1200°C, 2h | 1050°C, 2h |
| EC76 | Porosidade (%) | 3,07 ± 1,31 | 1,27 ± 0,51 |
| | Tamanho de grão (µm) | - | 1,37 ± 0,16 |
| | | 1200°C, 2h | 1050°C, 2h |
| PCM51A | Porosidade (%) | 1,12 ± 0,44 | 1,45 ± 0,72 |
| | Tamanho de grão (µm) | 3,59 ± 0,93 | 1,44 ± 0,16 |
| | | | 1200°C, 2h |
| PZT5K | Porosidade (%) | - | 1,54 ± 0,67 |
| | Tamanho de grão (µm) | - | 1,02 ± 0,14 |

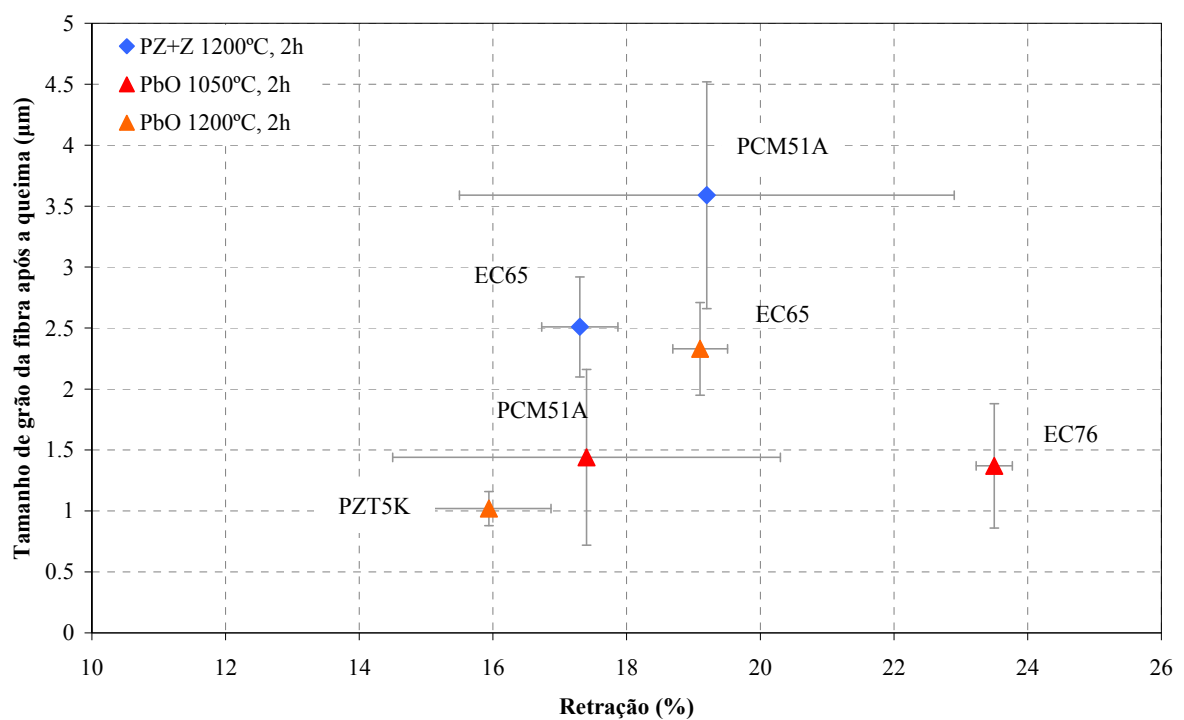


Figura 6.12: Tamanho de grão correlacionado à retração das fibras cerâmicas após queima, em função da atmosfera e temperatura de queima.

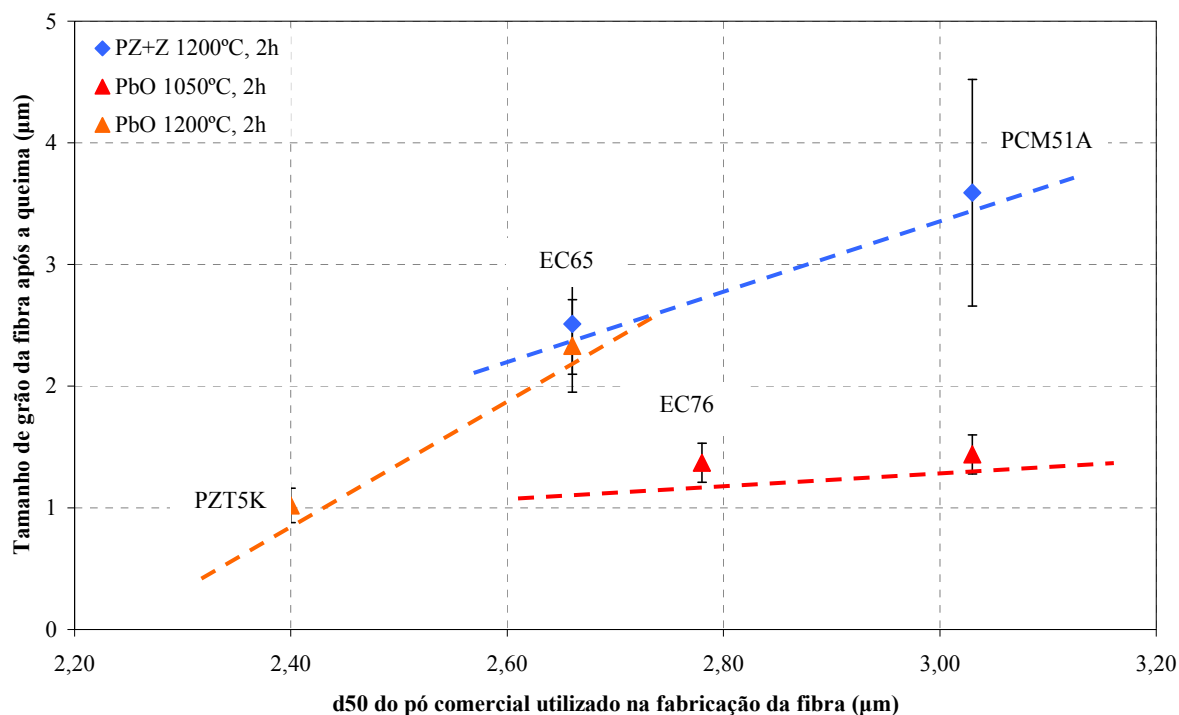


Figura 6.13: Tamanho de grão correlacionado ao valor d_{50} do pó de utilizado na obtenção das fibras cerâmicas.

No caso do PCM51A, o desempenho superior para a condição de alta temperatura pode ser facilmente compreendido pelo elevado crescimento de grão apresentado pelas fibras. É bastante documentado em literatura que tamanhos de grão pequenos são prejudiciais à resposta ferroelétrica devido ao maior volume de interface de contorno de grão e do conseqüente maior impedimento para formação e rearranjo de domínios (Dent *et al.*, 2005).

A Figura 6.14 apresenta a correspondência entre a resposta ferroelétrica medida e o tamanho de grão da fibra cerâmica. Uma tendência a respostas eletro-mecânicas maiores pode ser observada à medida que o tamanho de grão aumenta, a maior exceção sendo o PZT5K, cujo baixo tamanho de grão pode ter sido compensado pelo elevado valor de d_{33} apresentado pelo pó utilizado na obtenção da fibra cerâmica.

É preciso observar que o tamanho de grão elevado pode tornar-se uma limitação à aplicação em fibras de diâmetros menores. Neste caso, as propriedades mecânicas da fibra poderiam ficar bastante comprometidas. Nestas condições, o fato de que o EC65 ter alcançado boas propriedades sem crescimento excessivo de grão a 1200°C seria uma vantagem em favor deste material.

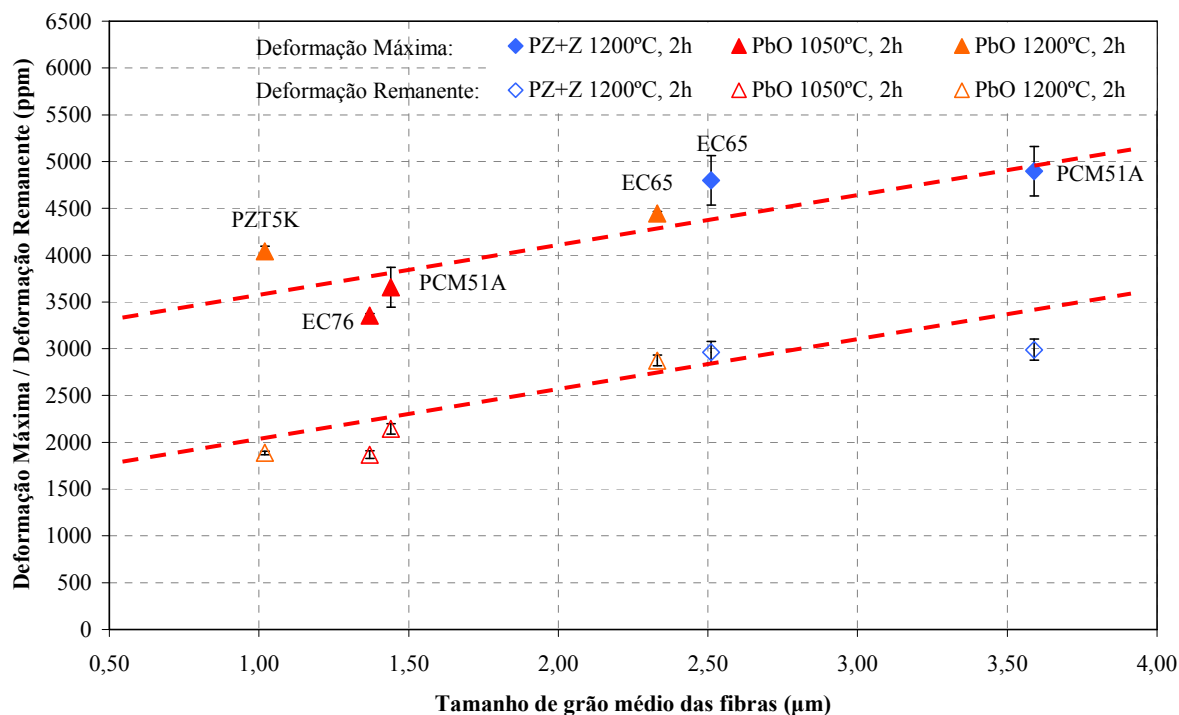


Figura 6.14: Deformação máxima e remanente em função de tamanho de grão para os diferentes pós utilizados e em função da temperatura e atmosfera de queima.

A porosidade manteve-se em valores bastante reduzidos, o que era esperado uma vez que as amostras seleccionadas para serem caracterizadas por microscopia apresentavam valores de retração que indicavam alta densificação. Por este motivo, na avaliação das características microestruturais, maior impacto é observado observado nas propriedades ferroelétricas pela variação do tamanho de grão, suplantando o efeito decorrente da variação de porosidade, como é observado na Figura 6.15. O tamanho de grão cresce acompanhando a porosidade para ambas os conjuntos, a exceção sendo o PZT5K. Neste caso, entretanto, o melhor desempenho em termos de resposta ferroelétrica pode ser explicado pelo valor elevado de d_{33} desta matéria prima. A dependência da resposta ferroelétrica tanto com o tamanho de grão quanto com a porosidade é consistente com resultados de literatura (Arlt, 1990; Yang, Kim e Park, 2001; Dent *et al.*, 2005).

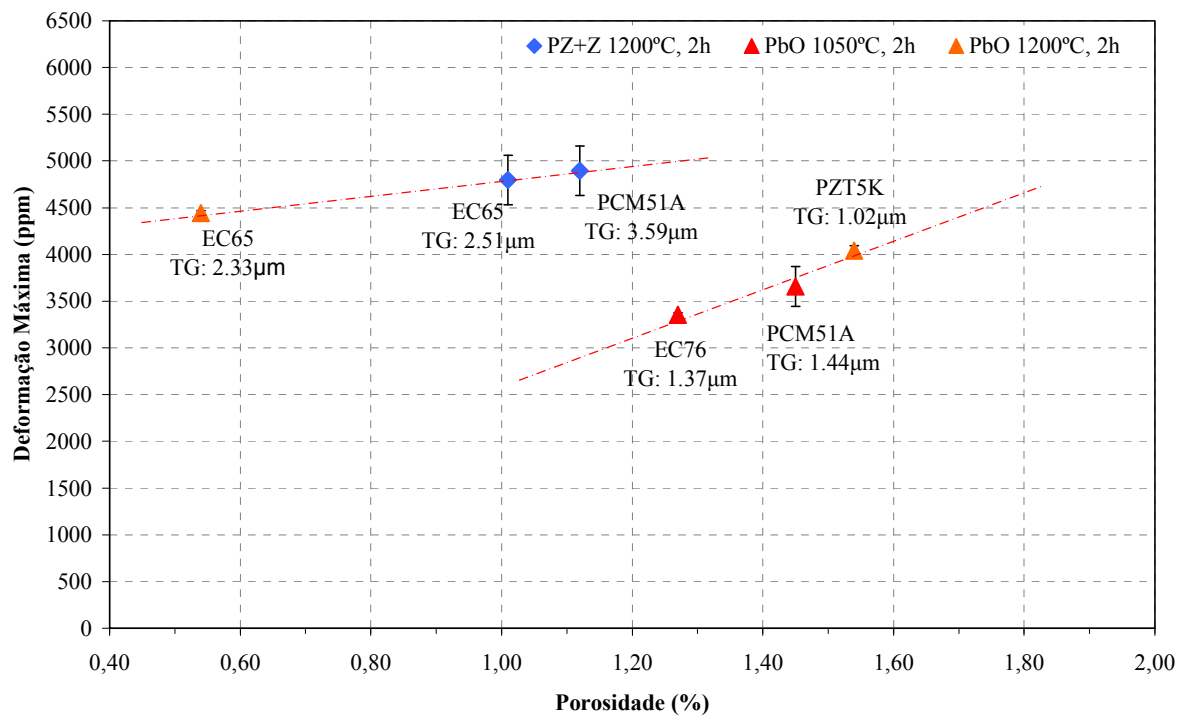


Figura 6.15: Deformação máxima das fibras de PZT em função de sua porosidade.

A Figura 6.16 apresenta uma representação da tendência da variação da deformação máxima em função do tamanho de grão e da porosidade. A tendência esperada (maior deformação máxima para as fibras com maior tamanho de grão e menor porosidade) é indicada pela seta branca. Uma vez que as fibras caracterizadas em ensaio de resposta ferroelétrica foram selecionadas com base em sua densidade esperada, a variação da resposta piezoelétrica com a porosidade não é tão proeminente quanto sua correlação com o tamanho de grão das fibras.

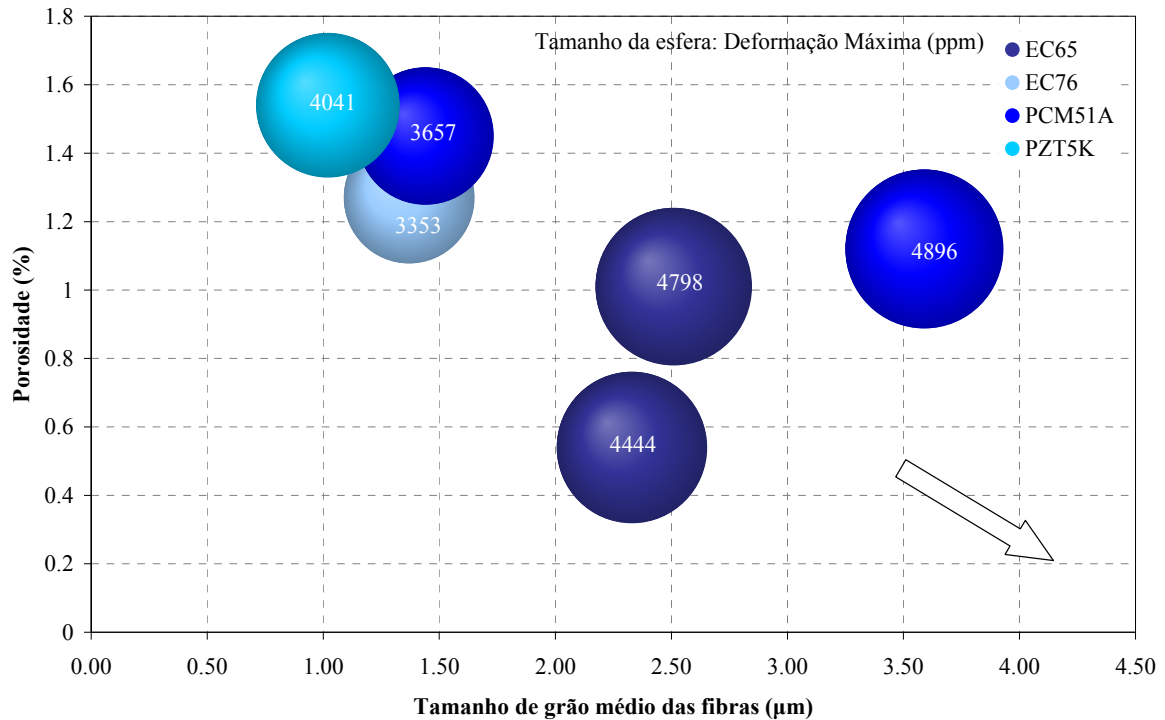


Figura 6.16: Deformação máxima como função do tamanho de grão e da porosidade.

6.3. Modificações do EC65

Dois tipos de modificações de cerâmicas a base de PZT são comumente encontradas na literatura: o uso de dopantes de forma a melhor ajustar as propriedades do produto final à aplicação, e a adição de excesso de PbO à massa cerâmica a fim de melhorar a densificação e compensar a perda de PbO para a atmosfera.

Neste trabalho, em adição aos testes com EC65 puro, modificações desta matéria-prima com 3,0% em moles de PbO ou com teores variados (0,5%, 4,0% e 8,0% em moles) de lantânio foram testadas.

6.3.1. Modificação do EC65 com 3,0 % molar de PbO

No caso das fibras com adição de PbO em excesso de 3% em mol, a prática é comum em literatura para melhorar a sinterabilidade e compensar a perda de chumbo para a

atmosfera. A melhora na sinterabilidade dá-se pela formação de uma fase líquida de PbO acima de 890°C, mas, como citado anteriormente, presença de excesso desta fase pode causar uma densificação inicial muito rápida com uma baixa densidade final (Kington e Clark, 1983b; Garg e Agrawal, 1999).

As fibras de EC65 com excesso de 3,0 % molar de PbO apresentaram maior retração do que as fibras sem adição na maioria dos casos. Houve um aumento também da aderência ao substrato de ZrO₂, mas sem que danos ocorressem durante a remoção das fibras. A Tabela 6.15 sumariza estas informações. Os resultados de difração de raios X obtidos para o EC65 modificado com PbO são apresentados na Figura 6.17. Diferenças podem ser vistas em relação ao EC65 *in natura*, mas não entre as condições testadas.

Tabela 6.11: Avaliação da queima das fibras de EC65 com 3.0% mol de PbO.

| | 1050°C, 2h | | 1200°C, 2h |
|-------------------|---------------------------------------|----------------|---------------------------------------|
| | PbZrO ₃ + ZrO ₂ | PbO | PbZrO ₃ + ZrO ₂ |
| Atmosfera | | | |
| Retração (%) | 14,2 ± 1,651 | 22,6 ± 1,386 | 17,4 ± 1,73 |
| Alterações de cor | Não observadas | Não observadas | Não observadas |
| Aderência | Baixa | Baixa | Baixa |

A análise ceramográfica das fibras de EC65 modificadas com PbO (Figura 6.18) revelou a existência de um defeito no centro do diâmetro da fibra, possivelmente gerado durante a extrusão devido a um problema de heterogeneidade do fluxo viscoso. A área da seção transversal abrangida pelo defeito pode ser estimada em aproximadamente 4% da total. Os valores de porosidade são apresentados na Tabela 6.12.

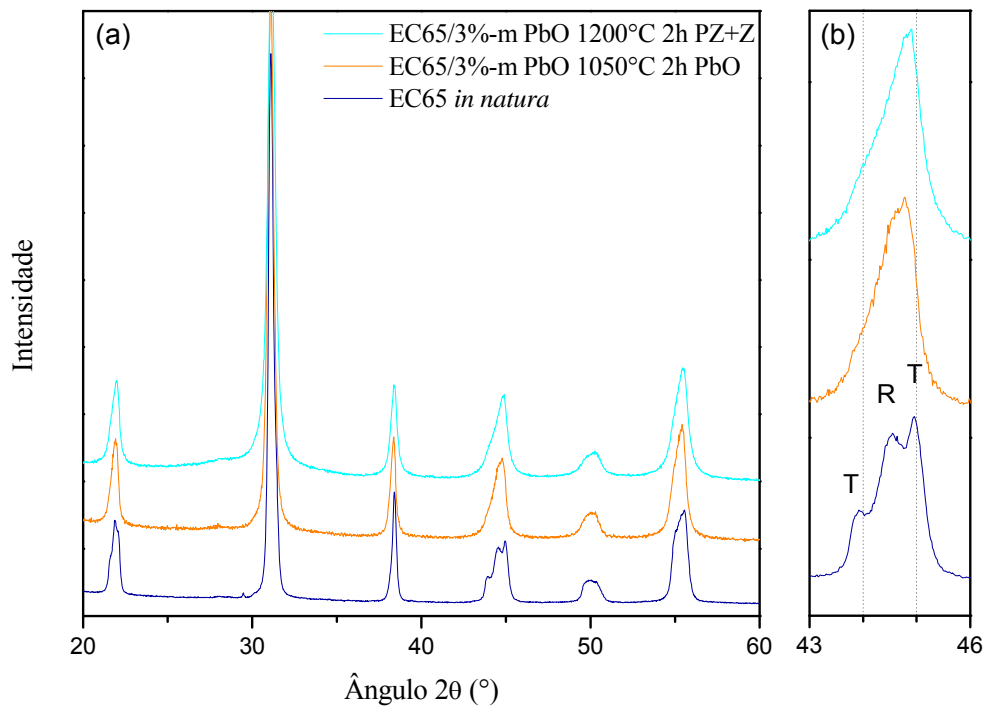


Figura 6.17: Padrões de difração de raios X para EC65 com 3.0 mol % PbO.

Além disso, verificou-se um aumento na porosidade das fibras queimadas contendo excesso de PbO em relação as fibras não modificadas.

A despeito da presença de um defeito abrangendo boa parte de sua seção transversal, as fibras de EC65 modificado apresentaram propriedades piezoelétricas comparáveis às do EC65 não modificado. As curvas borboleta são apresentadas na Figura 6.19, e os valores de resposta ferroelétrica na Tabela 6.13.

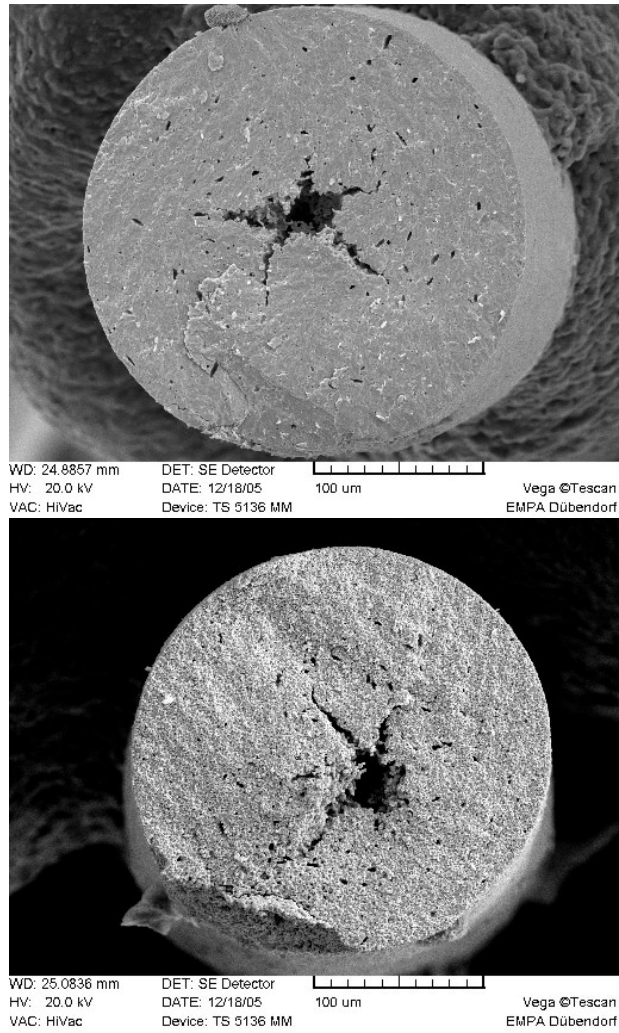


Figura 6.18: Defeito presente na estrutura das fibras sinterizadas de EC65 com 3%-mol de PbO.

Tabela 6.12: Porosidade e tamanho de grão para as amostras de EC65 com excesso de 3%-mol de PbO.

| | 1200°C, 2h | 1050°C, 2h |
|----------------------|---------------------------------------|-------------|
| Atmosfera | PbZrO ₃ + ZrO ₂ | PbO |
| Porosidade (%) | 1,46 ± 0,47 | 2,03 ± 1,08 |
| Tamanho de grão (µm) | 1,78 ± 0,42 | 1,35 ± 0,33 |

Tabela 6.13: Resposta ferroelétrica para as fibras EC65 com 3%-mol de PbO.

| | 1200°C, 2h | 1050°C, 2h |
|-----------------------------------|---------------------------------------|--------------|
| Atmosfera | PbZrO ₃ + ZrO ₂ | PbO |
| Deformação Máxima (ppm) | 4744 ± 658,3 | 3527 ± 168,1 |
| S _r (ppm) | 3119 ± 77,2 | 2205 ± 107,4 |
| E _c (kV/mm) | 1,1 | 1,1 |
| S _r /Deformação Máxima | 0,68 | 0,62 |

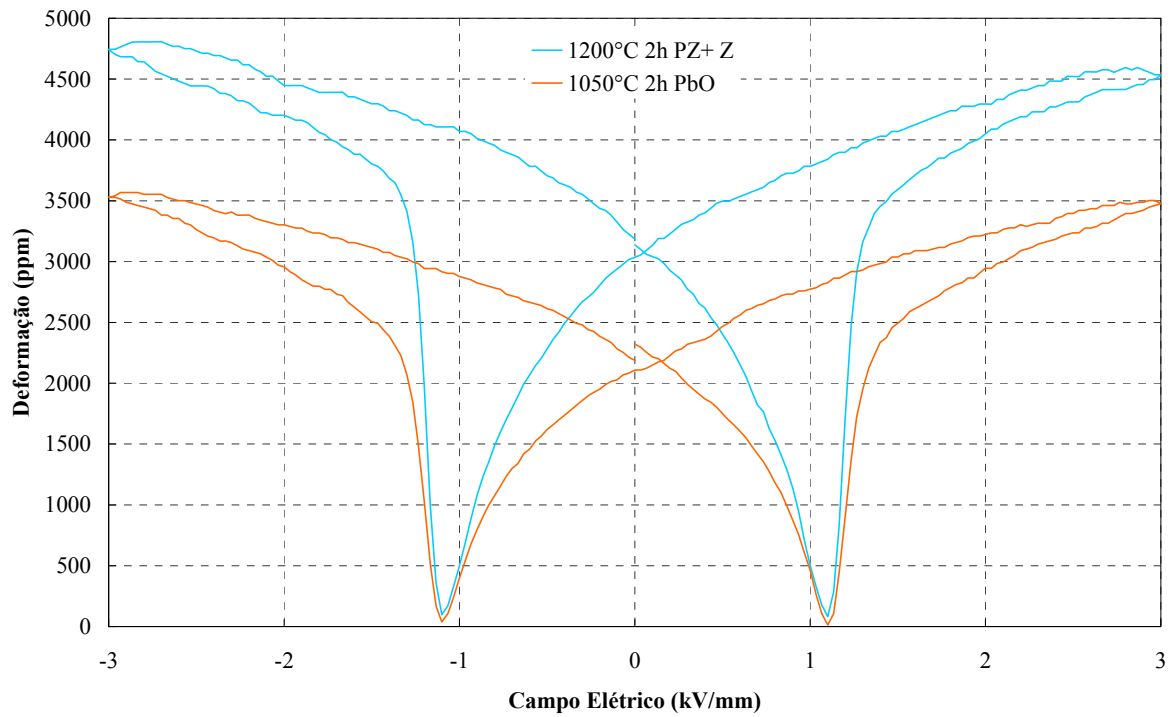


Figura 6.19: Curvas borboleta para fibras produzidas com EC65 com 3%-mol de excesso de PbO.

6.3.2. Modificação do EC65 com 0,5, 4,0 e 8,0 mol% de Lantânio

O lantânio é um dopante de valência 3 do tipo doador que entra na rede substitucionalmente nos sítios A (vide Tabela 4.1). Sua presença usualmente aumentaria a permissividade, perda dielétrica, coeficiente elástico e coeficientes de acoplamento, e reduziria o fator de qualidade mecânica e a coercividade (Moulson e Herbert, 2003).

O índice de retração e características pós-sinterização das fibras com 0,5, 4,0 e 8,0 % molar de lantânio são mostradas nas Tabelas 6.14, 6.15 e 6.16, respectivamente.

Tabela 6.14: Avaliação da sinterização do EC65 com 0.5% em moles de La.

| | 1050°C, 2h | | 1200°C, 2h | |
|-------------------|---------------------------------------|-------------|---------------------------------------|-------------|
| Atmosfera | PbZrO ₃ + ZrO ₂ | PbO | PbZrO ₃ + ZrO ₂ | PbO |
| Retração (%) | 13,5 ± 1,24 | 17,8 ± 0,73 | 18,2 ± 1,97 | 17,4 ± 0,49 |
| Alterações de cor | Não | Não | Não | Não |
| Aderência | Não | Baixa | Não | Baixa |

Tabela 6.15: Avaliação da sinterização do EC65 com 4.0% em moles de La.

| | 1050°C, 2h | | 1200°C, 2h | |
|-------------------|---------------------------------------|---------------|---------------------------------------|---------------|
| Atmosfera | PbZrO ₃ + ZrO ₂ | PbO | PbZrO ₃ + ZrO ₂ | PbO |
| Retração (%) | 3,5 ± 1,05 | 10,9 ± 1,01 | 11,5 ± 1,25 | 16,4 ± 0,54 |
| Alterações de cor | Não observada | Não observada | Não observada | Não observada |
| Aderência | Não | Baixa | Não | Baixa |

Tabela 6.16: Avaliação da sinterização do EC65 com 8% em moles de La.

| | 1050°C, 2h | | 1200°C, 2h | |
|-------------------|---------------------------------------|---------------|---------------------------------------|---------------|
| Atmosfera | PbZrO ₃ + ZrO ₂ | PbO | PbZrO ₃ + ZrO ₂ | PbO |
| Retração (%) | 2,7 ± 0,65 | 11,2 ± 1,308 | 14,8 ± 0,59 | 17,6 ± 0,36 |
| Alterações de cor | Não observada | Não observada | Não observada | Não observada |
| Aderência | Não | Baixa | Não | Baixa |

O comportamento segundo a adição de lantânio pode ser observado na Figura 6.20. A adição prejudicou a sinterabilidade das amostras, reduzindo a retração, especialmente para as amostras sinterizadas a baixas temperaturas.

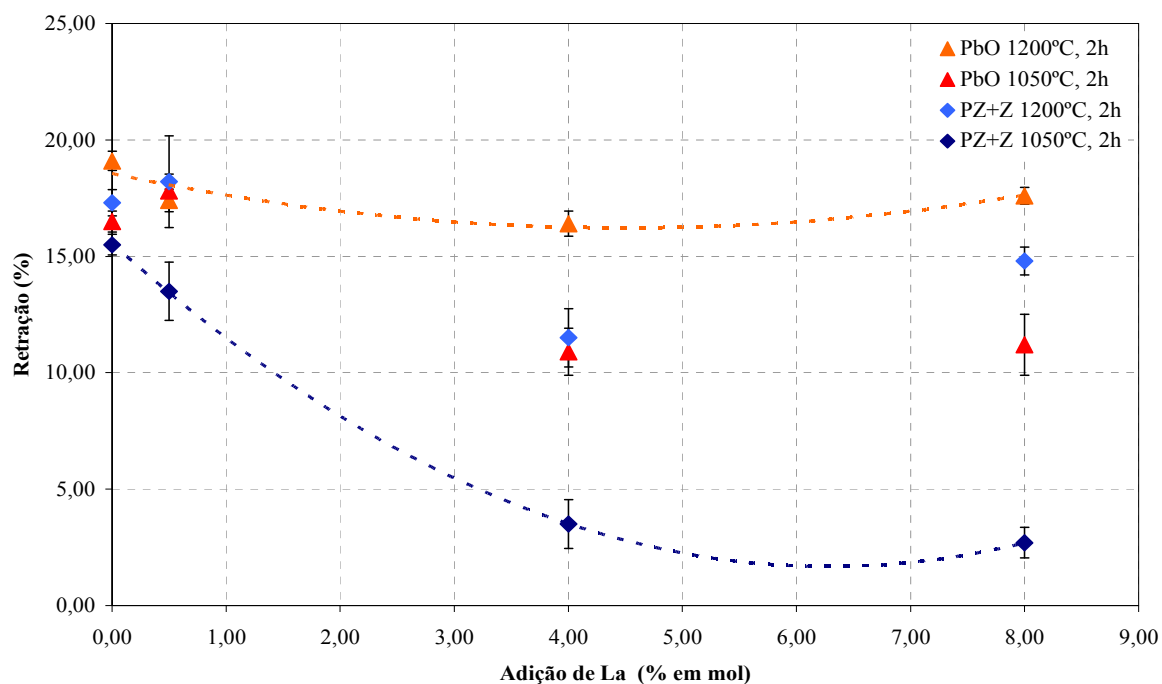


Figura 6.20: Retração em função da adição de La ao pó EC65.

As difrações de raios X para o EC65 com 0,5, 4,0 e 8,0 mol % de lantânio são apresentadas na Figura 6.21, Figura 6.22 e Figura 6.23, respectivamente.

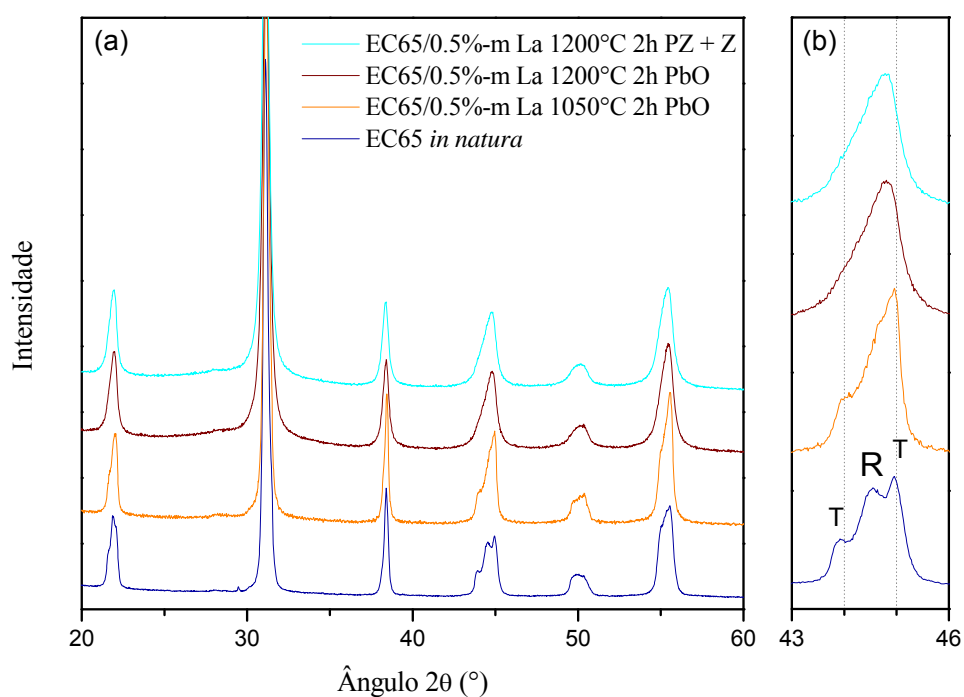


Figura 6.21: Padrões de difração de raios X para EC65 com 0.5%-mol La.

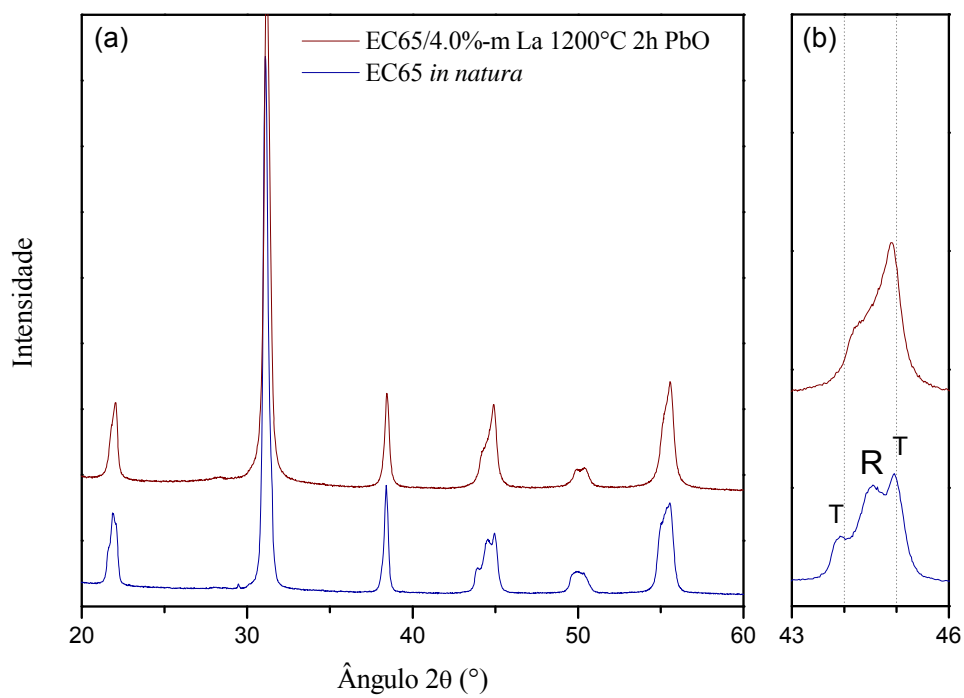


Figura 6.22: Padrões de difração de raios X para EC65 com 4%-mol La.

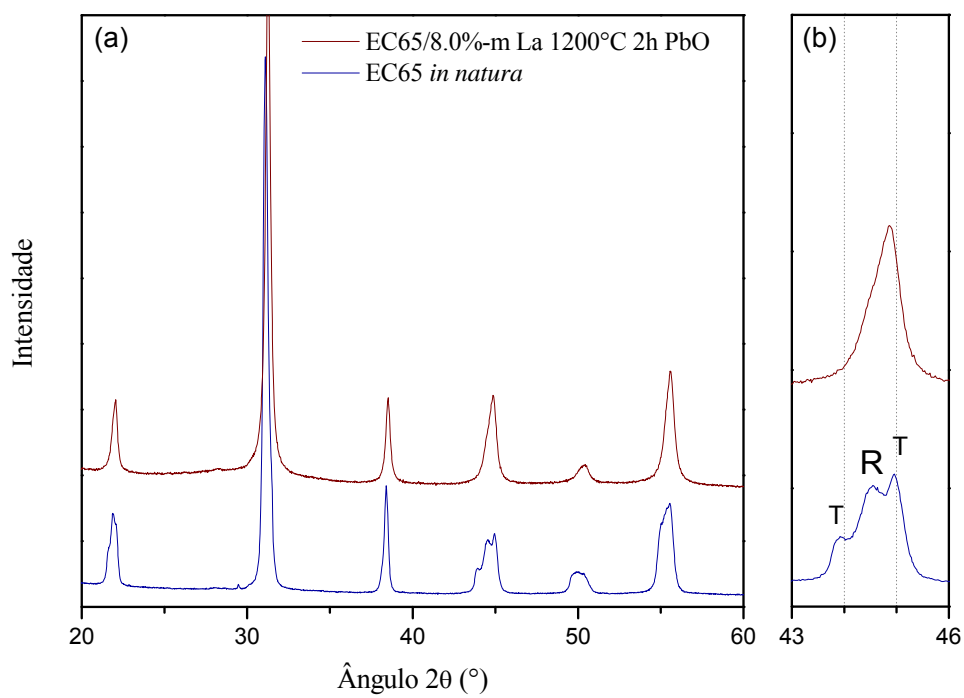


Figura 6.23: Padrões de difração de raios X para EC65 com 8%-mol La.

As fibras com 8% de lantânio apresentaram um defeito de extrusão similar ao que foi encontrado nas fibras de PbO (Figura 6.24), mas em menor escala. A caracterização ceramográfica para as condições selecionadas é mostrada na Tabela 6.17 e na Figura 6.25. É possível observar que houve aumento da porosidade com o aumento do percentual de La, e a presença do defeito sugere a possibilidade de problemas de dispersão na extrusão terem ocasionado este aumento de porosidade.

Tabela 6.17: Porosidade e Tamanho de grão para as fibras de EC65 modificadas com lantânio.

| | 0.5 mol % La | | | 4 mol % La | 8 mol % La |
|----------------------|--------------|---------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | 1050°C, 2h | 1200°C, 2h | | 1200°C, 2h | 1200°C, 2h |
| | PbO | PbZrO ₃ + ZrO ₂ | PbO | PbO | PbO |
| Atmosfera | | | | | |
| Porosidade (%) | 0,89 ± 0,59 | 1,20 ± 0,54 | 0,83 ± 0,56 | 2,30 ± 0,80 | 5,24 ± 2,01 |
| Tamanho de grão (µm) | 1,66 ± 0,14 | 1,92 ± 0,30 | 3,09 ± 0,47 | 1,21 ± 0,13 | 1,62 ± 0,27 |

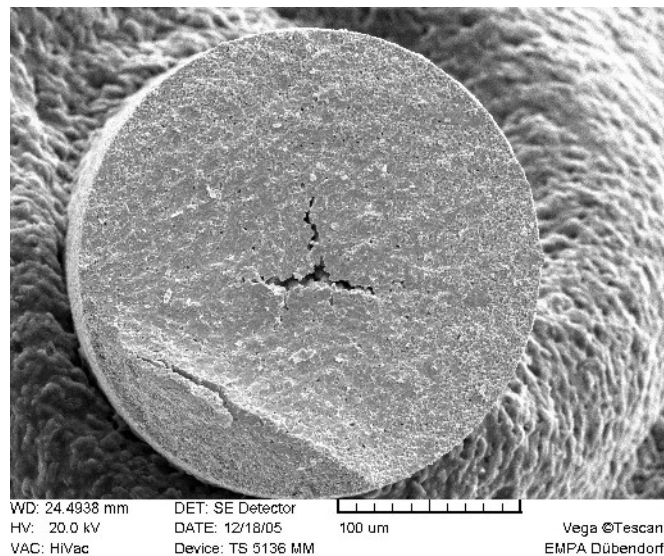


Figura 6.24: Micrografia da superfície de fratura de uma fibra de EC65 / 8% La queimada a 1200°C/2h em PbO.

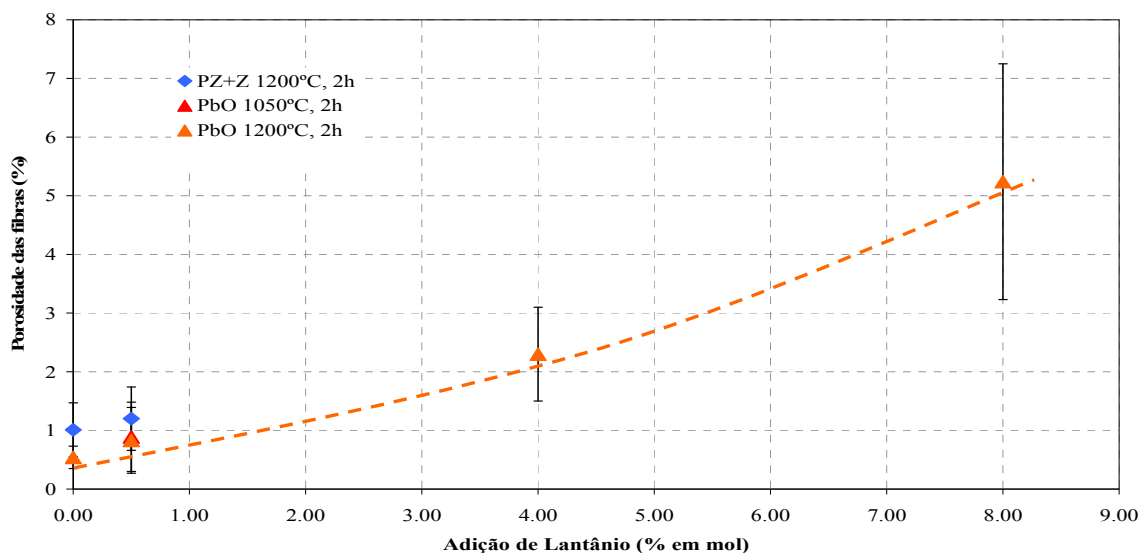


Figura 6.25: Porosidade em função da adição de La ao pó EC65.

A resposta ferroelétrica foi superior para as condições 1200°C/PZ + Z e 1200°C/PbO, e para as amostras com menor teor de lantânio (Tabela 6.18, Figura 6.26).

Tabela 6.18: Resposta Ferroelétrica para as fibras de EC65 modificadas com La

| | 0,5 mol % La | | | 4 mol % La | 8 mol % La |
|-----------------------------------|--------------|---------------------------------------|--------------|-------------|--------------|
| | 1050°C, 2h | 1200°C, 2h | | 1200°C, 2h | 1200°C, 2h |
| | PbO | PbZrO ₃ + ZrO ₂ | PbO | PbO | PbO |
| Atmosfera | | | | | |
| Deformação Máxima (ppm) | 3721 ± 30,6 | 4452 ± 130,1 | 4349 ± 264,1 | 2967 ± 56,7 | 2196 ± 110,1 |
| S _r (ppm) | 2209 ± 80,4 | 2808 ± 58,6 | 2468 ± 85,5 | 1402 ± 7,2 | 730 ± 50,1 |
| E _c (kV/mm) | 1,066 | 1,134 | 1,066 | 1,234 | 0,900 |
| S _r /Deformação Máxima | 0,59 | 0,63 | 0,57 | 0,47 | 0,33 |

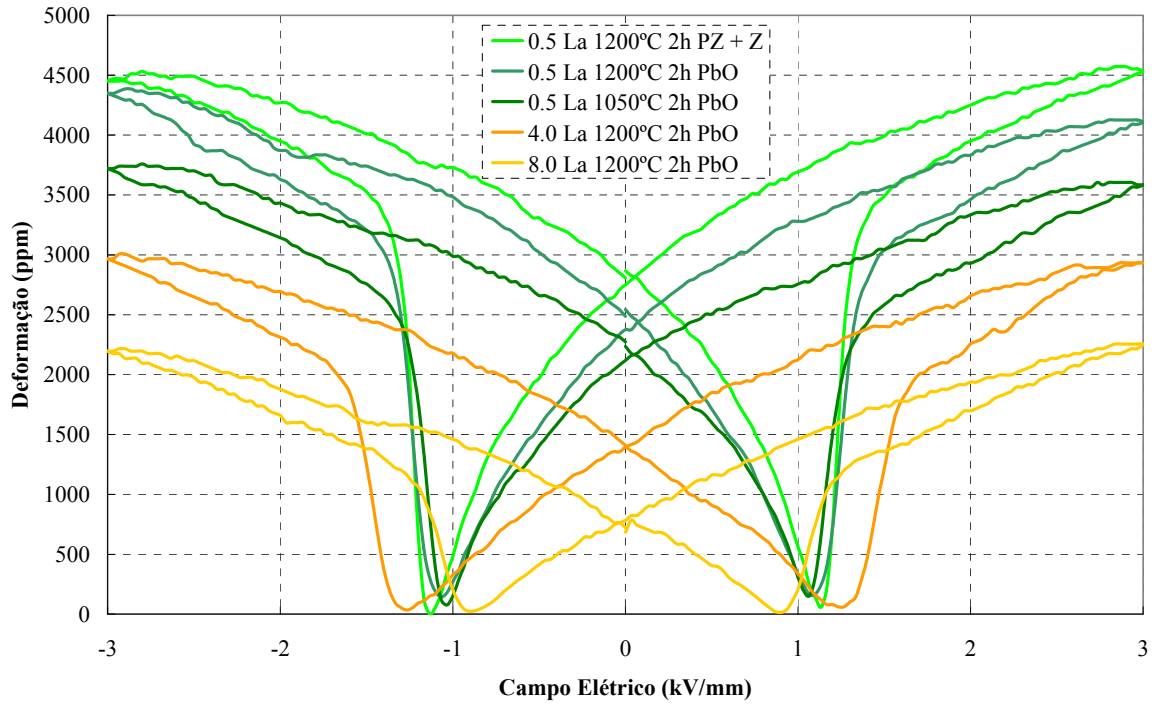


Figura 6.26: Curvas borboleta para fibras de EC65 modificadas com La sinterizadas a diferentes condições.

O uso de lantânio comprometeu a resposta ferroelétrica das fibras quando se compara esta resposta à das fibras de EC65 não-modificado, ao contrário do que é esperado pela literatura (Moulson e Herbert, 2003; Shannigrahi, 2004; Singh *et al.*, 2006). O aumento do teor de La claramente reduziu a deformação máxima e remanente das fibras, como mostrado na Figura 6.27.

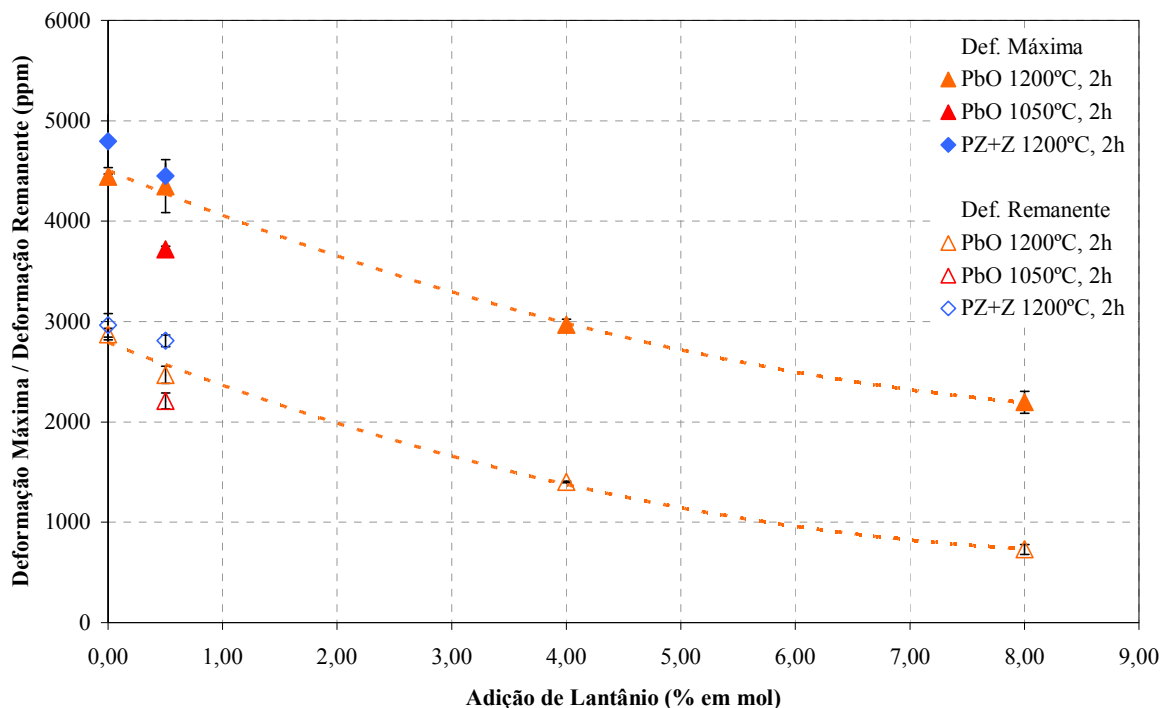


Figura 6.27: Deformação máxima em função do teor da adição de lantânio ao pó EC65 e da atmosfera e temperatura de queima.

A razão para este comportamento, no entanto, parece residir na microestrutura do material e não em efeitos do dopante na estrutura. Além da formação do defeito apontado para as fibras com 8% de lantânio, a presença deste elemento diminuiu a retração, aumentando a porosidade das fibras finais (Figura 6.20 e Figura 6.25 respectivamente). A presença do defeito leva a crer que problemas de heterogeneidade possam ter ocorrido durante o fluxo de material na extrusão, e este efeito pode ter contribuído para a maior porosidade entre estas amostras.

Embora o não aparecimento de lantânio sob forma de componente de uma segunda fase no difratograma de raios X seja indicativo que sua entrada na rede se deu como esperado, a gravidade dos efeitos microestruturais encontrados, e a porosidade elevada, podem ter contribuído para a formação de obstáculos ao alcance de propriedades piezoelétricas adequadas (Dent *et al.*, 2005), mascarando os efeitos estruturais da adição de lantânio ao PZT.

7. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, é possível inferir as seguintes conclusões:

Quanto aos diferentes pós comerciais de PZT utilizados na fabricação das fibras:

- As respostas ferroelétricas mais elevadas foram alcançadas pelas fibras fabricadas a partir de EC65 e PCM51A, particularmente as sinterizadas a 1200°C. Pode-se observar ainda que PCM51A e EC65 apresentaram polarização remanente (S_r) bastante elevada.
- O EC65 apresentou o melhor desempenho para uma aplicação como fibras devido a sua capacidade de alcançar uma elevada resposta ferroelétrica sem depender de um tamanho de grão elevado para este fim.

Quanto à influência das condições de queima:

- Para a maior parte dos pós, a condição de queima que resultou nas melhores propriedades piezoelétricas foi temperatura de queima de 1200°C, com 2h de patamar em atmosfera de $PbZrO_3 + 8\%$ em peso de ZrO_2 (PZ + Z). Deve-se isso provavelmente ao maior tamanho de grão obtido nessa temperatura. Além disso, nas fibras fabricadas a partir de EC65, a pressão de vapor gerada pela combinação PZ + Z manteve a composição de fases mais próxima da faixa ideal, próxima à *MPB* e rica em fase tetragonal.
- A queima tendo PbO como pó de controle da atmosfera provocou densificação das fibras a temperaturas menores.

Quanto à microestrutura:

- Os resultados das medições ferroelétricas apresentaram boa correlação com as características microestruturais das fibras (melhor resposta ferroelétrica para tamanho de grão mais elevado e nível de porosidade mais baixo). As características microestruturais foram função tanto das condições de sinterização quanto das propriedades dos pós de partida utilizados.

Quanto à modificação do EC65 com óxido de chumbo:

- A adição de excesso de 3% em moles de chumbo prejudicou a microestrutura final das fibras, e desencadeou o surgimento de um defeito no núcleo das fibras, possivelmente ocasionado por problemas de fluxo durante a extrusão, à semelhança da aditivação com lantânio.

Quanto à modificação do EC65 com Lantânio:

- A adição de lantânio prejudicou a sinterabilidade e elevou a porosidade das fibras (provavelmente decorrentes da conformação por extrusão). Estes efeitos apresentaram-se mais intensos quanto maior o teor de lantânio utilizado, e suas conseqüências na microestrutura das fibras são suficientemente drásticas para mascarar quaisquer benefícios advindos do efeito dopante em si.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos no escopo deste trabalho, é possível fazer as seguintes sugestões de trabalhos futuros:

- Avaliação das propriedades mecânicas das fibras obtidas: As propriedades mecânicas são importantes para aplicação em AFCs, e sua caracterização passa pela escolha de métodos adequados e reprodutíveis para a geometria das fibras.
- Avaliação de diferentes condições de queima, mais específicas quanto à contribuição de cada parâmetro (atmosfera, temperatura e patamar de queima) nas características finais das fibras.
- Quantificação da perda de chumbo das amostras: A quantificação da perda de chumbo, para a qual seria necessário adaptar métodos específicos para a queima, poderia auxiliar na compreensão dos mecanismos atuantes durante a queima e da eficiência do controle da perda de chumbo.

9. REFERÊNCIAS

AMARANDE, L.; Miclea, C.; Tanasoiu, C. Effect of excess PbO on the structure and piezoelectric properties of Bi-modified PbTiO₃ ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v.22, n.8, Aug. 2002, p.1269-1275.

ARLT, G: The Influence of microstructure on the properties of ferroelectric ceramics. **Ferroelectrics**, v.104, 1990, p.217-227.

ASTM E 112–96: Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. 1996, ASTM International.

BARBEZAT, M.; Brunner, A. J. Flüeler, P. Huber, C.; Kornmann, X. Acoustic emission sensor properties of active fiber composite elements compared with commercial acoustic emission sensors. **Sensors and Actuators A: Physical**, v.114, n.1, Aug. 2004, p.13-20.

BELLOLI, A.; Heiber, J.; Clemens, F.; Ermanni, P., Novel characterization procedure for single piezoelectric ceramic fibers. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, *in preparation*.

BENT, A.A.; Hagood, N.W. Piezoelectric fiber composites with interdigitated electrodes. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, v.8, 1997, p.903–919.

BUCKNER, D.A.; Wilcox, P.D. Effect of Calcining on Sintering of Lead zirconate-titanate Ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v.51, n.3, 1972, p.218-22.

CALLISTER, W.D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. John Wiley & Sons, E.U.A, 5ed., 2000.

CARL, K.; Hardtl, K.H. Composition dependences in solid solutions on the basis of lead–zirconate–titanate and sodium niobate. **Physica Status Solidi [a]**, v.8, 1971, p.87-91.

CHEN, M.; Yao, X.; Zhang, L. Grain size dependence of dielectric and field-induced strain properties of chemical prepared (Pb, La)(Zr, Sn, Ti)O₃ antiferroelectric ceramics. **Ceramics International**, v.28, n.2, 2002, p.201-207.

CHENG, S. Y., Fu, S. L. and Wei, C. C., Low-temperature sintering of PZT ceramics. **Ceramics International**, v.13, 1987, p. 223-231.

CHIANG, S.; Nasihoka, N.; Fulrath, R.M.; Pask, J.A. **American Ceramic Society Bulletin** v.60; n.4, 1981, p.484–489.

CHUA, B. W. Lu, L. Lai, M. O. Wong, G. H. L. Effects of complex additives on toughness and electrical properties of PZT ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v.381, n.1-2, Nov. 2004, p.272-277.

CLEMENS F.J., Heiber J., Graule T., Guimaraens E.; Bergmann, E.P.; Belloli, A. Influence of Lead Zirconate Titanate Powder on the Processing and Properties of PZT-Fibers. **EuroMat 2005**, Set. 5-8, Praga, República Tcheca.

CORKER, D.L.; Whatmore, R.W.; Ringgaard, E.; Wolny, W.W. Liquid-phase sintering of PZT ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v.20, 2000, p.2039-2045.

CURIE, J.; Curie, P. Développement par pression de lélectricite polaire dans les cristaux hémiedres á faces inclinées, **Comptes rendus de l'Académie des sciences**, v.91 1880, p.294.

DAMJANOVIC, Dragan. Piezoelectric properties of perovskite ferroelectrics: unsolved problems and future research. **Annales de Chimie Science des Materiaux**, v.26, 2001, p.99-106

DENT, A.C; Nelson, A. J.; Bowen, C. R.; Stevens, R.; Cain, M.; Stewart, M. Characterization and properties of fine scale PZT fibers. **Journal of the European Ceramic Society**, v.25, 2005, p.2387–2391

DURAN, P.; Moure, C. Sintering at near theoretical density and properties of PZT ceramics chemically prepared. **Journal of Materials Science**, v.20, 1985, p.827–835.

EMPA-report No. 880084. Evaluation of optimized parameters for successful grinding and polishing of PZT fibers. EMPA – Dübendorf, Suiça, 2004.

FRENCH, J., Weitz, G.E., Luke, J.E., Cass, R.B., Jadidian, B., Janas, V., Safari, A. Production of Continuous Piezoelectric Fibers for Sensor/Actuator Applications. **Proceedings of the Tenth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics**, 1996. Disponível online: <http://www.ieee-uffc.org/archive/fe/proceed/1996/proceed/i9610031.pdf> Acesso em: 20 Nov. 2006.

GARG, A.; Agrawal, D.C. Effect of net PbO content on mechanical and electromechanical properties of lead zirconate titanate ceramics. **Materials Science and Engineering B**, v.60, n.1, Maio 1999, p.46-50.

GEIGER, G. Advances in Dielectric Ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v.73, n.8, 1994, p.57-61.

GILMOUR, C.S **Coulomb and the Evolution of Physics and Engineering in Eighteenth-Century France**. 1971, Ed. Princeton University Press, Princeton, NJ, E.U.A

GRAFF, K.F. **A history of ultrasonics Physical Acoustics**. v.15. Ed. New York: Academic, 1981, pp 2–97

HAMMER, M.; Hoffmann, M.J., Sintering model for mixed-oxide-derived lead zirconate titanate ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v.81, 1998, p.3277-3284.

HANSCH, R.; Seifert, S.; Braue, W., Sporn, D.; Müller, G. The effect of the PbO content upon the microstructure and the ferroelectric properties of undoped Sol-Gel derived PZT (53/47) fibers. **Journal of the European Ceramic Society**, v.24, 2004, p.2485-2497

HÄRDTL, K.H.; Rau, H. PbO vapour pressure in the $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ system. **Solid State Communications**, v.7, 1969, p41-45.

HARVEY, James A. **Smart Materials**. In: Kutz, M. Handbook of Materials Selection, Ed. John Wiley & Sons, E.U:A, 2002

HAYASHI, T.; Inoue, T.; Akiyama, Y. Low-temperature sintering and properties of $(\text{Pb},\text{Ba},\text{Sr})(\text{Zr},\text{Ti},\text{Sb})\text{O}_3$ piezoelectric ceramics using sintering aids. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.38, 1999, p.5549–5552.

HEIBER, J.; Clemens, F.; Graule, T. Thermoplastic extrusion to highly-loaded thin green fibers containing $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$. **Advanced Engineering Materials**, v.7, n.5, 2005, p.404-408.

HEYWANG, W. Ferroelektrizitat in Perowskitischen Systemen Und Ihre Technischen Anwendungen. **Zeitschrift Fur Angewandte Physik**, v.19, 1965, p.473

HOU, YD.; Zhu, MK.; Wang, H.; Yang, B.; Tian, CS.; Yan, H. Effects of atmospheric powder on microstructure and piezoelectric properties of PMZN-PZT quaternary ceramics, **Journal of the European Ceramic Society**, v.24, n.15-16, Dez. 2004, p.3731-3737.

ISUPOV, V.A. The range of coexistence of phases in lead zirconate–titanate solid solutions. **Sovietic Physics Solid State**, v.10, 1968), p.989.

JAFFE, B.; Cook, W.B. Jaffe, H. **Piezoelectric Ceramics**. Ed. Academic Press, Londres, 1971.

JAFFE, B.; Roth, R.S.; Marzullo, S. Piezoelectric properties of lead zirconate—lead titanate solid-solution ceramics. **Journal of Applied Physics**, v.25, 1954, p.809–810.

JORDAN, T.; Ounaies, Z. **Piezoelectric Ceramics Characterization**, 2001, ICASE Report No. 2001-28, Disponível online: <<http://hdl.handle.net/2002/14062>>. Acesso em: 20.11.2006

KAKEGAWA, K., Mohri, J., Takahashi, T., Yamamura, H. and Shirasaki, S., A compositional Fluctuation and properties of Pb(Zr, Ti)O₃. **Solid State Communications**, v.24, 1977, p.769-772.

KINGERY, W.D., Bowen, H.K. and Uhlmann, D.R. **Introduction to Ceramics**, 2nd ed, John Wiley & Sons, 1976, New York.

KINGON, A.I. Clark, J.B. Sintering of PZT Ceramics: I. Atmosphere Control. **Journal of the American Ceramic Society**. v.66, n.4, Abril 1983, p.253-256.

KINGON, A.I. Clark, J.B. Brian, Sintering of PZT Ceramics: II. Effect of PbO Content on Densification Kinetics. **Journal of the American Ceramic Society**, v.66, n.4, Abril 1983, p.256-260.

KONG, L.B.; Ma, J.; Zhu, W.; Tan, O.K. Highly enhanced sinterability of commercial PZT powders by high-energy ball milling. **Materials Letters**, v.46, 2000, p.274–280

KORNMAN, X.; Huber, C.; **Piezoelectric Materials for Adaptive Material Systems**, 2002, EMPA, Suíça.

KULCSAR, F. Electromechanical Properties of Lead Titanate Zirconate Ceramics with Lead Partially Replaced by Calcium or Strontium, **Journal of the American Ceramic Society**, v.42, 1959, p.49

LEE, S.E.; Xue, J. M.; Wan, D. M.; Wang, J. Effects of mechanical activation on the sintering and dielectric properties of oxide-derived PZT. **Acta Materialia**, v.47, n.9, 1999, p. 2633-2639.

LONGTU, L., Xiaowen, Z. and Jinghe, C., Low-temperature sintering of PZT ceramics. **Ferroelectrics**, v.101, 1990, p.101-108.

LUCUTA, P.G.; Constantinescu, F.; Barb, D. Structural Dependence on Sintering Temperature of lead zirconate titanate Solid Solutions. **Journal of the American Ceramic Society**, v.68, n.10, 1985, p.533-37.

MABUD, S., The morphotropic phase boundary in PZT ceramics. **Journal of Applied Crystallography**, v.13, 1980, p.211-216.

MAIWA, H.; Kimura, O.; Shoji, K. Ochiai, H. Low temperature sintering of PZT ceramics without additives via an ordinary ceramic route. **Journal of the European Ceramic Society**, v.25, 2005, p.2383–2385

MEYER, R.J. Lopath, J. Yoshikawa, P.S. and Shroud, T.R. High-frequency 1–3 composite transducers fabricated from alkoxide-derived PZT fibers, **Proceedings IEEE Ultrasound. Symposium**, 1997, p.915–918.

MEYER, R.J. Shroud, T.R. Yoshikawa, S. Lead zirconate titanate fine fibers derived from alkoxide-based sol–gel technology. **Journal of the American Ceramic Society**, v.81, n.4, 1998, p.861–868.

MISHRA S.K. Pandey, D. Singh, A.P. Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ceramics. **Applied Physics Letters**, v.69, n.12, 1996, p.1707-1709

MOULSON, A.J.; Herbert, J.M. **Electroceramics - Materials, Properties, Applications**. John Wiley & Sons, Chichester, Inglaterra,. 2003

NELSON, L.-J. Smart piezoelectric fiber composites. **Materials Science and Technology**, v.18, n.11, 2002, p.1245–1256.

NYE, J.F. **Physical Properties of Crystals**. Ed. Oxford University Press, Inglaterra, 1985.

OGAWA, T., Sano, A., Senda, A. and Wakino, K. Ceramic composites of lead germanate glass and PZT ceramics. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.28-2, 1989, p.91-94.

OKAZAKI, K. Developments in fabrication of piezoelectric ceramics. **Ferroelectrics** v.41, 1982, p.77-96.

PARADIES, R. Hertwig, M. Shape control of adaptive composite reflectors. **Composites: B**. v.30, n.1, 1999, p.65-78.

ROSSETTI, G.A.; Popov, G.; Zlotnikov, E. Yao, N. Domain structures and nonlinear mechanical deformation of soft $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) piezoelectric ceramic fibers. **Materials Science and Engineering: A**, v.433, n.1-2, Out 2006, p.124-132.

SAFARI, A.; Janas, V. F.; Bandyopadhyay, A., Development of fine-scale piezoelectric composites for transducers. **Ceramics Processing**, 1997, v.43, n.11A, p.2849–2856.

SHANNIGRAHI, S.R.; Tay, F.E.H.; Yao, K.; Choudhary, R.N.P. Effect of rare earth (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er and Yb) ion substitutions on the microstructural and electrical properties of sol-gel grown PZT ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v.24, 2004, p.163–170

SHIRANE, G.; Suzuki, K.; Takeda, A. J. Phase Transitions in Solid Solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 .2. X-Ray Study. **Journal of the Physical Society of Japan**, v.7, n.1, 1952, p.12-18.

SHIRANE, G.; Takeda, A. Crystal Structure of $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$. **Journal of the Physical Society of Japan**, v.7, n.3, 1952, p.333.

SINGH, V.; Kumar, H.H.; Kharat, D.K.; Hait, S.; Kulkarni, M.P. Effect of Lanthanum substitution on ferroelectric properties of Niobium doped PZT ceramics. **Materials Letters** v.60, 2006, p.2964-2968.

SOARES, M.R.; Senos, A.M.R.; Mantas, P.Q. Phase Coexistence in PZT Ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v.19, 1999, p.1865-1871

SPORN, D.; Watzka, W.; Shönecker, A.; Pannkoke, K. **Smart Structures by Integrated Piezoelectric Thin Fibers**. In: Galassi et al. (eds.), *Piezoelectric Materials:*

Advances in Science, Technology and Applications. Ed. Kluwer Academic Publishers, Holanda, p.87-97.

SUNDARESAN, M.J. Ghioshal, A. Martin, W.N. Schulz, M.J. A continuous sensor to measure acoustic waves in plates. **Journal of Intelligent Materials Systems and Structures**, v.11, 2001, p.41-56.

TAKAHASHI, S. Sintering Pb(Zr,Ti)O₃ ceramics at low temperature. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.19, 1980, p.771-772.

TOWATA, A.; Hwang, H.J.; Yasuoka, M.; Sando, M. Seeding effects on crystallization and microstructure of sol-gel derived PZT fibers, **Journal of Materials Science**, v.35, 2000, p.4009-4013.

TRAINER, M. Kelvin and piezoelectricity. **European Journal of Physics**, v.24, 2003, p.535-542.

UCHINO, K. Piezoelectric Ceramics. In: Sōmiya, S.; Aldinger, F.; Claussen, N.; Spriggs, R.M.; Uchino, K.; Koumoto, K.; Kaneno, M. **Handbook of Advanced Ceramics. Volume II: Processing and Their Applications**. Ed. Elsevier Academic Press, Amsterdam, 2003

WANG, M.C.; Huang, MS.; Wu, NC. Effect of PbO excess on sintering and piezoelectric properties of 12Pb(Ni_{1/3}Sb_{2/3})O₃-40PbZrO₃-48PbTiO₃ ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v.77, n.1, Jan. 2003, p.103-109.

WANG, Z.L. Smart Perovskites. In: Schartz, M. **Encyclopedia of Smart Materials**, John Wiley & Sons, New York, E.U.A. 2002.

WEBSTER, A. H.; MacDonald, R. C.; Bowman, W. S. System PbO-ZrO₂-TiO₂ at 1100°C. **Journal of the Canadian Ceramic Society**, v.34, 1965, p.97-102.

YANG, JK.; Kim, W.S.; Park, HH. Effect of grain size of Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ sol-gel derived thin films on the ferroelectric properties, **Applied Surface Science**, v.169-170, n.15, Jan 2001, p.544-548.

ZENG, T.; Dong, X.L.; Chen, H.; Wang, Y.L. The effects of sintering behavior on piezoelectric properties of porous PZT ceramics for hydrophone application, **Materials Science and Engineering: B**, v.131, n.1-3, Jul. 2006, p.181-185.

ZHANG, M.; Wang, X.D.; Wang, F.M.; Salvado, I.M.M., Vilarinho, P.M.; Li, W.C. Preparation and ferroelectric properties of PZT fibers. **Ceramics International**, v.31, n.2, 2005, p.281-286.

ZHENRONG, Li.; Aiyang, Wu; Vilarinho, P.M.; Reaney, I.M. Core-shell microstructures in $0.68\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-0.32\text{PbTiO}_3$ at the morphotropic phase boundary. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.17, 2005, p.2167-2175.

ZHU, X. Meng, Z. Actuators, piezoelectric ceramic, functional gradient. In: Schartz, M. **Encyclopedia of Smart Materials**, Ed. John Wiley & Sons, New York, E.U:A., 2002.