



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 – TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**OBTENÇÃO DE COMPÓSITO CERÂMICA-POLÍMERO PELO
PROCESSO DE CO-EXTRUSÃO PARA APLICAÇÕES
PIEZOELÉTRICAS**

Viviane Lütz Bueno

00143158

Supervisor: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Porto Alegre, Dezembro de 2009

AGRADECIMENTOS

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

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 Marina Rojas Ismael, 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 se demonstrar sempre disponível para ajudar-nos em todas as situações.

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

Aos meus pais, pelo apoio, carinho e incentivo sem limite.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	2
SUMÁRIO.....	3
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	13
RESUMO.....	14
1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1 Objetivos.....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 Fundamentos de piezoeletricidade	18
2.1.1 Piezoeletricidade	18
2.1.2 Ferroeletricidade.....	18
2.1.3 Polarização.....	19
2.1.4 Histerese e curvas borboleta	20
2.1.5 Titanato-zirconato de chumbo.....	21
2.1.6 Materiais piezoelétricos	24
2.1.6.1 Fibras piezoelétricas	25
2.1.6.2 Fibras piezoelétricas ocas.....	27
2.2 Fundamentos de Reologia.....	28
2.2.1 A lei básica	29
2.2.2 Tensão de cisalhamento.....	29
2.2.3 Taxa de cisalhamento.....	30
2.2.4 Viscosidade	30
2.2.5 Fluidos Newtonianos.....	31
2.2.6 Fluidos não-Newtonianos	31

2.2.7	Curvas de fluxo e viscosidade	31
2.3	Uso do ácido esteárico como surfactante	32
3.	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	35
3.1	Materiais	35
3.1.1	Cerâmica piezoelétrica: Titanato-zirconato de chumbo (PZT).....	35
3.1.2	Os materiais provisórios	36
3.1.2.1	Negro de fumo (NF)	36
3.1.2.2	Amido de Batata (AB).....	39
3.1.2.3	Celulose micro-cristalina (MCC)	40
3.1.3	O ligante: Polietileno de baixa densidade (PEBD)	42
3.1.4	O surfactante: Ácido esteárico (AE)	43
3.2	Métodos.....	44
3.2.1	Recobrimento do PZT com ácido esteárico	44
3.2.2	Produção de fibras por extrusão	45
3.2.2.1	Visão geral do processo de extrusão.....	45
3.2.2.2	Preparo da mistura.....	46
3.2.2.3	Extrusão	52
3.2.3	Produção de fibras ocas por co-extrusão.....	54
3.2.3.1	Visão geral do processo de co-extrusão.....	54
3.2.3.2	Composição, equipamento e parâmetros da mistura.....	56
3.2.3.3	Fabricação do compósito pré-formado	57
3.2.3.4	Equipamento e parâmetros da co-extrusão	58
3.2.3.5	Análise da eficiência do processo de co-extrusão	59
3.2.4	Caracterização das fibras extrudadas e co-extrudadas (ocas) de PZT	59
3.2.4.1	Propriedades no estado verde.....	59
3.2.4.2	Retirada do ligante	60
3.2.4.3	Programa de sinterização.....	62
3.2.4.4	Medida da retração linear de queima	64

3.2.4.5 Ceramografia	64
3.2.4.6 Microestrututa e propriedades	66
3.2.4.7 Análise das fases (DRX)	67
3.2.4.8 Propriedades piezoelétricas	67
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1 Uso do ácido esteárico	68
4.2 Caracterização das fibras extrudadas de PZT	69
4.2.1 Propriedades no estado verde	70
4.2.2 Fibras sinterizadas.....	71
4.2.3 Retração linear na queima.....	72
4.2.4 Análise microestrutural	73
4.2.4.1 Porosidade.....	73
4.2.4.2 Tamanho de grão.....	75
4.2.4.3 Superfície de fratura.....	76
4.2.5 Análise de fases (DRX).....	79
4.2.6 Propriedades piezoelétricas.....	81
4.2.7 Conclusão quanto à escolha do pó de PZT	82
4.3 Produção das fibras ocas co-extrudadas de PZT.....	83
4.3.1 Troca do material provisório.....	83
4.3.1.1 O problema	83
4.3.1.2 Seleção dos possíveis materiais transitórios	85
4.3.1.3 A mistura com o polímero.....	86
4.3.1.4 Teste de queima	86
4.3.1.5 Escolha do programa de retirada do ligante	87
4.3.1.6 Definição dos teores de sólido.....	88
4.3.1.7 Adição de um corante na mistura de MCC	89
4.3.1.8 Medida da resposta piezoelétrica	90
4.3.2 Co-extrusão das fibras ocas	91

4.3.2.1 Usando 25 vol. % de NF.....	91
4.3.2.2 Usando 31 vol. % de MCC	93
4.3.2.3 Interface entre PZT e MCC	95
4.3.2.4 Usando 41 vol. % de MCC + AE	97
4.4 Caracterização das fibras ocas co-extrudadas de PZT	99
4.4.1 Propriedades no estado verde	99
4.4.2 Retirada do ligante.....	101
4.4.3 Fibras sinterizadas.....	102
4.4.4 Retração linear na queima.....	104
4.4.5 Análise microestrutural	104
4.4.5.1 Porosidade.....	104
4.4.5.2 Tamanho de grão.....	105
4.4.5.3 Superfície de fratura.....	106
4.4.6 Análise das fases (DRX).....	109
4.4.7 Propriedades piezoelétricas.....	110
5. CONCLUSÕES.....	112
6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	113
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1 Momentos de dipolo elétrico. (a) antes, (b) durante e, (c) após polarização [Piezoelectric Ceramics].	19
Figura 2-2 (a) Curva dielétrica de histerese. (b) Curva Borboleta [Piezoelectric ceramics]. .	21
Figura 2-3 Célula elementária do PZT. (a) estrutura cúbica de corpo centrado (acima da T _c); estrutura tetragonal (abaixo da T _c) [Piezoelectric ceramics].	22
Figura 2-4 Diagrama ternário PbO – ZrO ₂ – TiO ₂ [Webster, MacDonald e Bowman, 1965].	23
Figura 2-5 Diagrama de fase Pb(Zr _{1-x} T _x)O ₃ . As fases ferroelétricas romboédrica e tetragonal são mostradas, bem como a fase cúbica paraelétrica de alta temperatura [Schwartz, M. 2002].	23
Figura 2-6 Torneira com tampa que utiliza o princípio da piezoeletricidade. A água é ligada com apenas um toque na tampa.....	25
Figura 2-7 Exemplo de fibras de PZT extrudadas.	26
Figura 2-8 Exemplo das seções transversais de fibras ocas de PZT fabricadas por deposição eletroforética [Brei, Diann. 2003]......	28
Figura 2-9 Modelo de um fluido entre dois planos paralelos.	29
Figura 2-10 (a) Curvas de fluxo para diferentes tipos de comportamento reológico. (A) pseudoplástico; (B) plástico; (C) dilatante; (D) newtoniano. (- - - -) comportamento newtoniano extrapolado. (b) Curvas de viscosidade correspondentes às curvas de fluxo. ..	32
Figura 2-11 Estrutura molecular do ácido esteárico e a sua estabilização estérica.....	33
Figura 2-12 Adsorção específica do ácido esteárico na superfície do pó de PZT como uma função da concentração da solução de tolueno [McNulty, T. 1998]......	34
Figura 3-1 Imagem de microscopia eletrônica de uma partícula de negro de fumo [Carbon black, 2001].	37
Figura 3-2 Esquema das três principais características do negro de fumo [Carbon black, 2001].	38
Figura 3-3 Os dois tipos de molécula que compõem o amido de batata (a) amilose; (b) amilopectina.	39
Figura 3-4 (a) Mistura por moinho de jarros e bolas. (b) Evaporador rotatório.	45

Figura 3-5 Esquema de fluxo no reômetro capilar, quando utilizado para o processo de extrusão [Alves, Juliana. 2006].	46
Figura 3-6 Reômetro de torque utilizado para misturar as amostras.	46
Figura 3-7 Vista transversal da câmara onde a mistura é realizada no reômetro de torque e os rotores usados [Schramm, G. Thermo Haake. 2004].	47
Figura 3-8 Rotores do reômetro de torque.	47
Figura 3-9 Diagrama de torque (M) versus tempo (t) para um polímero ao longo de uma mistura no reômetro de torque [Bousmina, M. 1998].	49
Figura 3-10 Esquema do processo de mistura.	50
Figura 3-11 Torque vs. tempo para um sistema composto de um polímero e um pó.	51
Figura 3-12 (a) Esquema de um reômetro capilar. (b) Equipamento utilizado.	53
Figura 3-13 Esquema da co-extrusão de fibras de PZT.	55
Figura 3-14 (a) Prensa com sistema de aquecimento. (b) molde e pistão usados para a prensagem uniaxial.	57
Figura 3-15 (a) Esquema da produção do compósito pré-formado para a produção de fibras ocas de PZT por co-extrusão. (b) NF e PZT pré-compósito. (c) MCC e PZT pré-compósito.	58
Figura 3-16 Forno tubular usado para a remoção do ligante e do material provisório quando o NF foi usado.	61
Figura 3-17 Programa usado para a retirada do material provisório quando o NF foi usado.	61
Figura 3-18 Esquerda: forno usado; Direita: programa utilizado para a retirada do material provisório quando a MMC foi usada.	62
Figura 3-19 Programa de sinterização usado para as fibras de PZT extrudadas e co-extrudadas.	63
Figura 3-20 Esquema dos suportes usados na etapa de sinterização das fibras de PZT.	64
Figura 3-21 Amostra para as medidas piezoelétricas [Belloli, Alberto. 2008].	67
Figura 4-1 Torque vs. tempo de um sistema de PZT + PEBD.	68
Figura 4-2 Diagramas de tamanho de partícula para PZT.	69
Figura 4-3 Fibras extrudadas no estado verde. (a) Usando o pó SP-505; (b) Usando o pó SP-53.	70

Figura 4-4 Fibras sinterizadas. (a) Uso do PZT SP-505 (topo: 800 μm , base: 300 μm); (b) Uso do PZT SP-53 (topo: 1000 μm , base: 300 μm)	72
Figura 4-5 Gráfico das retrações medidas nas amostras e da teórica calculada.....	73
Figura 4-6 Micrografias das fibras investigadas (a) SP-505 e 300 μm ; (b) SP-505 e 800 μm ; (c) SP-53 e 300 μm ; (d) SP-53 e 1000 μm	74
Figura 4-7 Porosidades das fibras de PZT sinterizadas.	75
Figura 4-8 Imagens de MEV dos tamanhos de grão (a) SP-505 e 300 μm ; (b) SP-505 e 800 μm ; (c) SP-53 e 300 μm ; (d) SP-53 e 1000 μm	76
Figura 4-9 Superfície de fratura das fibras de SP-505 produzidas por extrusão. (a) vista geral e (b) vista de perto da fibra com 800 μm ; (c) vista geral e (d) vista de perto da fibra com 300 μm	77
Figura 4-10 Superfície de fratura das fibras de SP-53 produzidas por extrusão. (a) vista geral e (b) vista de perto da fibra com 800 μm ; (c) vista geral e (d) vista de perto da fibra com 300 μm	78
Figura 4-11 Espectro das amostras de fibras de PZT gerado por difração de raios x de $2\theta = 20 - 80^\circ$	79
Figura 4-12 Picos de uma cerâmica PZT morfotrófica [Kungl, Hans. 2005].	80
Figura 4-13 Espectro das amostras de fibras de PZT gerado por difração de raios x de $2\theta = 42 - 52^\circ$	81
Figura 4-14 Curvas borboleta para as fibras de 300 μm para diferentes composições de pó cerâmico de PZT.	82
Figura 4-15 Gráficos da porosidade versus tamanho de grão para diferentes amostras.	83
Figura 4-16 (a) Fibras extrudadas e (b) fibras co-extrudadas após a retirada do ligante.....	84
Figura 4-17 Curvas borboleta para fibras extrudadas e co-extrudadas de PZT [Ismael, M. e Clemens, F. 2009].	84
Figura 4-18 Torque vs. tempo para os possíveis materiais provisórios.	86
Figura 4-19 Teste de queima das misturas de material provisório e PEBD.....	87
Figura 4-20 Torque vs. tempo para as misturas de PZT, NF e MCC.....	88
Figura 4-21 Teste de queima para o corante selecionado.	89
Figura 4-22 Análise termogravimétrica do corante selecionado.	89

Figura 4-23 Toque vs. Tempo para as misturas de 31 vol. % de MCC com e sem corante..	90
Figura 4-24 Curvas borboleta para as fibras extrudada, co-extrudada de NF e co-extrudada de MCC.	91
Figura 4-25 Cortes transversais dos filamentos co-extrudados para produzir fibras ocas de PZT usando o NF como material transitório.....	92
Figura 4-26 Gráfico mostrando a capacidade do compósito pré-formado de PZT e NF de manter a geometria transversal após co-extrusão.	93
Figura 4-27 Cortes transversais dos filamentos co-extrudados para produzir fibras ocas de PZT usando o MCC como material transitório.....	94
Figura 4-28 Gráfico mostrando a capacidade do compósito pré-formado de PZT e MCC de manter a geometria transversal após co-extrusão.	94
Figura 4-29 Fotos das fibras ocas. (a) PZT/MCC após retirada do ligante; (b) PZT/MCC sinterizada; (c) PZT/NF após retirada do ligante; (d) PZT/NF sinterizada.	95
Figura 4-30 Fotos da interface entre PZT e MCC. (a), (b) e (c): mistura de MCC sem ácido esteárico; (d), (e) e (f): mistura de MCC com ácido esteárico.	96
Figura 4-31 Fotos da superfície da parte extrudada de MCC. (a) MCC sem ácido esteárico. (b) MCC com ácido esteárico.....	97
Figura 4-32 Cortes transversais dos filamentos co-extrudados para produzir fibras ocas de PZT usando o MCC + AE como material transitório.....	98
Figura 4-33 Gráfico mostrando a capacidade do compósito pré-formado de PZT e MCC + AE de manter a geometria transversal após co-extrusão.....	98
Figura 4-34 Fibras ocas co-extrudadas no estado verde. (a) PZT/CB. (b) PZT/MCC+AE. .	100
Figura 4-35 Dimensões teóricas do compósito pré-formado e da fibra verde co-extrudada.	100
Figura 4-36 Fibras após a retirada do ligante e do material fugitivo. (a) PZT/NF; (b) PZT/MCC e (c) PZT/MCC+AE.	102
Figura 4-37 Fibras ocas de PZT após a retirada do ligante e após a sinterização.	103
Figura 4-38 Dimensões teóricas do filamento co-extrudado à verde e da fibra oca de PZT sinterizada.	103
Figura 4-39 Imagens de MEV para as fibras investigadas. (a) Fibra oca de NF. (b) fibra oca de MCC + AE.....	105

Figura 4-40 Imagens MEV para medida do tamanho de grão. (a) fibras ocas de NF. (b) fibras ocas de MCC+AE.	106
Figura 4-41 Superfície de fratura das fibras ocas de NF. (a) vista geral; (b) superfície.	106
Figura 4-42 DRX para as fibras ocas de NF e MCC (de $2\theta = 5^\circ$ a 80°).....	109
Figura 4-43 DRX para as fibras ocas de NF e MCC (de $2\theta = 40^\circ$ a 52°).....	110
Figura 4-44 Curvas borboleta para as fibras ocas co-extrudadas de NF e MCC e para uma fibra simples extrudada de mesmo diâmetro.....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1 Propriedades dos pós: SP-505 e SP-53 (por CeramTec).....	36
Tabela 3-2 Propriedades do negro de fumo (NF) usados neste trabalho.	38
Tabela 3-3 Propriedades da celulose micro-cristalina (MCC) usada neste trabalho.....	41
Tabela 3-4 Propriedades do ácido lacaico.	42
Tabela 3-5 Propriedades do polietileno de baixa densidade (PEBD)	43
Tabela 3-6 Propriedades do ácido esteárico (AE).....	43
Tabela 3-7 Propriedades e parâmetros empregados na mistura de PZT (SP-53 ou SP-505) e PEBD.....	52
Tabela 3-8 Parâmetros usados na extrusão de fibras de PZT.	54
Tabela 3-9 Composições usadas como material provisório.	56
Tabela 3-10 Etapas de lixamento e polimento e seus parâmetros.	65
Tabela 4-1 Medidas dos diâmetros a verde, sinterizados, inchamento do extrudado e retração linear na queima.	71
Tabela 4-2 Resultados do método de interceptação linear para as fibras de PZT.....	75
Tabela 4-3 T_{50} e resíduos das misturas a 550°C derivados das análises termogravimétricas.	88
Tabela 4-4 Diâmetros a verde e sinterizado, inchamento do extrudado e retração linear das fibras de PZT.	101
Tabela 4-5 Retração, porosidade e tamanho de grão para fibras ocas de PZT.....	105
Tabela 4-6 Dimensões e superfícies de fratura para as fibras ocas de MCC + AE.	108

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<i>AB</i>	amido de batata
<i>AE</i>	ácido esteárico
d_{ij}	coeficiente piezoelétrico de carga
E_C	campo coercitivo
K_{ij}	fator de acoplamento
<i>MCC</i>	celulose microcristalina
<i>MEV</i>	microscopia eletrônica de varredura
<i>NF</i>	negro de fumo
<i>PEBD</i>	polietileno de baixa densidade
<i>PZT</i>	zirconato titanato de chumbo
S_r	deformação remanente
<i>TGA</i>	análise termogravimétrica
γ	taxa de cisalhamento
η	viscosidade
σ	desvio padrão
τ	tensão de cisalhamento

RESUMO

Primeiramente, fibras piezoelétricas de titanato-zirconato de chumbo (PZT) foram produzidas por extrusão, utilizando dois tipos de pós cerâmicos de PZT, SP-505 e SP-53 ambos comercialmente disponíveis pela CeramTec. Para extrudar, foram empregados dois diâmetros de molde, sendo eles 300 e 1000 μm em um reômetro capilar. Após, as fibras foram caracterizadas de acordo com a microestrutura, composição de fases e resposta ferroelétrica. Sendo assim, o melhor pó para aplicações em sensores e acionadores foi escolhido, além disso, as influências do diâmetro da fibra na microestrutura foram estudadas.

Em seguida, o processo já conhecido de co-extrusão para a fabricação de fibras de PZT foi empregado na tentativa de produzir fibras ocas de PZT. O princípio desta técnica é usar duas misturas de materiais, os quais fluam juntos construindo um compósito, ao invés de usar um molde complexo para a fabricação da mesma seção transversal. A mistura principal foi composta do pó de PZT escolhido e de PEBD, o qual por ser termoplástico promoveu melhores propriedades mecânicas para as fibras no estado verde, além de gerar o comportamento fluido da mistura na co-extrusão. O material provisório, o qual possui funções estruturais na fibra no estado verde, é retirado antes da sinterização do PZT.

Testes foram realizados utilizando uma mistura de negro de fumo (NF) e polietileno de baixa densidade (PEBD) como material provisório, mas as impurezas deixadas pelo após a retirada do ligante a 550° C causaram uma queda nas propriedades piezoelétricas da fibra. Por isso, um novo material foi selecionado de acordo com as várias limitações do processo. A celulose microcristalina (MCC) foi o material mais indicado para o uso nas condições de processamento e sinterização empregadas, gerando uma resposta piezoelétrica comparável às fibras simples extrudadas.

As fibras ocas foram então produzidas usando uma composição de 58 vol. % de PZT e PEBD, variando os materiais provisórios (25 vol. % de NF, 31 vol. % MCC e 41 vol. % de MCC + ácido esteárico). Após, elas foram caracterizadas e comparadas entre elas para observar a influência dos diferentes materiais provisórios usados e, ainda, com as fibras extrudadas a fim de comparar os processos e a influência da geometria das fibras na resposta piezoelétrica.

1. INTRODUÇÃO

Todos os materiais sofrem alteração nas dimensões quando submetidos a um campo elétrico. Alguns materiais podem mostrar também o efeito inverso – o desenvolvimento de polarização quando eles estão submetidos a uma força. Esses materiais são chamados de piezoelétricos [Moulson, A. J. 2003]. Durante alguns anos, os materiais piezoelétricos cerâmicos são fabricados e comercializados sob o nome de PZT (do inglês: *lead zirconate titanate*, que significa titanato-zirconato de chumbo). Todos esses materiais cerâmicos são compostos de zirconato de chumbo e titanato de chumbo, os quais são manufaturados pelos mais modernos métodos de produção sempre objetivando qualidade, pureza e confiabilidade. Uma das principais vantagens é que as propriedades desse composto podem ser otimizadas para específicas aplicações, usando para isso, um ajuste apropriado da razão zirconato/titanato.

Cerâmicas piezoelétricas são duras, quimicamente inertes e completamente insensíveis a umidade ou outras influências atmosféricas. Suas propriedades mecânicas são similares às dos conhecidos isolantes cerâmicos e seus processos de fabricação são também similares. Componentes piezoelétricos são ideais para todos os tipos de transdutores eletromecânicos. Alguns exemplos das muitas aplicações dos materiais PZT são: dínamos, transdutores sônicos e ultra-sônicos, medidas de distância no ar, sensores e acionadores ultra-sônicos de alta-freqüência [Piezoelectric Ceramics].

As cerâmicas piezoelétricas possuem alta inflexibilidade estrutural, o que permite uma forte resposta como acionadores (dependente da voltagem aplicada). No passado, os componentes dos diferentes ramos de estruturas inteligentes eram obtidos usando fatias monolíticas de um material piezoelétrico. Entretanto, existem muitas limitações práticas para o uso desse delicado tipo de material, sendo uma delas a natureza frágil das cerâmicas, o que faz elas vulneráveis ao manuseio e procedimentos de montagem, assim como, a sua habilidade limitada para conformação em superfícies curvas e a alta densidade devido à presença de chumbo.

A idéia de um compósito formado por uma fase de fibras ativas de PZT embebida em uma matriz polimérica pode resolver muitas limitações citadas anteriormente. Geralmente, materiais cristalinos são mais resistentes quando na forma de fibra, sendo que a diminuição no volume também diminui a probabilidade de defeitos e falhas, o que justifica o aumento em força. Ainda, a matriz polimérica protege as fibras diminuindo a fragilidade e

permitindo a conformação do material em superfícies curvas, o que é adequado para aplicações industriais realísticas [Williams, Brett. 2003].

Atuais pesquisas com sensores e acionadores piezoelétricos estão se direcionando à miniaturização dos equipamentos para obter uma melhor resolução e densidades de energia. Alta resolução e tamanhos pequenos são necessários em aplicações tais como: biomédicas, supersônicos, sondas para operações invasivas, controle de ruído, testes não-destrutivos para compósitos e instrumentação automotiva. Altas frequências e melhor impedância combinadas são especialmente vantajosas para transdutores submersos e equipamentos biomédicos supersônicos. A introdução de um espaço aberto no eixo das fibras (como um tubo) resolve ambos os critérios. Na maioria dos casos, um design cuidadoso para compósitos piezoelétricos com espaços abertos leva ao desenvolvimento de transdutores seguros, vigorosos e de baixo custo [Fernandez, J. F. 1995].

As características finas desse tipo de fibra oca requerem um processo de fabricação chamado micro-fabricação por co-extrusão (MFCX, do inglês *microfabrication by co-extrusion*). Esse processo prático foi escolhido, pois atualmente é o único capaz de produzir rapidamente e com um baixo custo, fibras longas com arbitrarias geometrias na seção transversal (incluindo tubos) e pequenos diâmetros. O MFCX é composto de quatro passos: a conformação dos materiais a serem co-extrudados em um cilindro com a mesma geometria das fibras desejadas, a extrusão, o processo de retirada do ligante e por último a sinterização [Cannon, Bryan. 2000]. Sendo assim, o uso de co-extrusão tem como objetivo a eliminação de uma série de passos, sendo que os materiais são conformados no formato da fibra desejada e então, extrudados e sinterizados ao mesmo tempo.

Entretanto, muitos aspectos precisam ser avaliados para permitir a co-extrusão de materiais no formato de fibras ocas. O principal requisito do processo de co-extrusão é que os materiais devem apresentar as mesmas propriedades reológicas. Isso previne a formação de defeitos devido ao fluxo e permite o processamento contínuo da co-extrusão [Powell, Jonathan. 2008]. Nesta tese, os parâmetros reológicos foram investigados, assim como a formulação das misturas e o processo de fabricação em si.

1.1 Objetivos

Primeiramente o objetivo foi a fabricação por extrusão de fibras de PZT com dois diâmetros diferentes, usando dois pós comerciais. A partir da caracterização quanto à

microestrutura, composição de fases e resposta piezoelétrica das mesmas, o melhor pó e a melhor geometria para as fibras puderam ser determinados.

Considerando o processo de co-extrusão já conhecido para a produção de fibras simples de PZT, a tentativa de fabricar fibras ocas foi realizada, usando como base o pó de PZT escolhido anteriormente. Para isso, o uso de uma mistura como material provisório é necessário. O negro de fumo misturado com PEBD é geralmente usado, mas obtivemos dados que comprovaram que o NF deixa resíduos que interferem nas propriedades piezoelétricas das fibras mesmo após a sua sinterização. Sendo assim um novo material provisório deveria ser investigado para substituir o NF no processo de co-extrusão.

Portanto, para a co-extrusão, o estudo do comportamento reológico das misturas usadas para a fabricação das fibras ocas também precisou ser realizado, ou seja, o tipo de material, formato da partícula, conteúdo de sólido na mistura e demais propriedades que interferem na reologia.

Após serem produzidas e sinterizadas, as fibras ocas de PZT também precisariam ser caracterizadas quanto à microestrutura, composição de fases e resposta piezoelétrica para ser comparadas entre elas (material provisório usado) e com o processo de extrusão simples (geometria da fibra).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fundamentos de piezoeletricidade

2.1.1 Piezoeletricidade

Os materiais podem ser classificados em três grupos de acordo com as propriedades elétricas: condutores, isolantes e semicondutores. Materiais isolantes têm uma grande diferença de energia entre as bandas de condução e valência. Sendo assim, as resistividades desses materiais são bastante altas. As cerâmicas, em grande maioria, são dielétricas, constituídas da mistura de ligações iônicas e covalentes. Apesar desses materiais não conduzirem corrente elétrica, eles não são inertes à aplicação de campo elétrico. Eles sofrem uma pequena mudança no balanço das cargas e um dipolo elétrico é formado. Dependendo da intensidade da polarização, uma mudança nas dimensões pode ser observada. Todos os materiais dielétricos que apresentam esse tipo de comportamento são chamados de piezoelétricos [Moulson, A. J. 2003].

A palavra “piezoeletricidade” vem do grego e significa “pressão elétrica”. Esse nome foi proposto por Hankel em 1881 para nomear o fenômeno descoberto um ano antes por Pierre e Jacques Curie. Eles observaram que cargas elétricas positivas e negativas eram geradas em várias partes da superfície de um cristal quando comprimido em diferentes direções, as quais eram previamente escolhidas de acordo com a simetria do cristal. Para um cristal exibir características piezoelétricas, ele não pode ter um centro de geometria [Piezoelectric Ceramics]. Entre as 32 classes de monocristais existentes, 21 não apresentam simetria no centro, e 20 destas exibem efeitos piezoelétricos. A exceção é o sistema cúbico o qual devido às suas características simétricas não gera piezoeletricidade. As outras 11 classes possuem centro de simetria e, portanto, não podem ser polarizadas. Para estas, a aplicação de uma força resulta em deslocamentos iônicos simétricos, o que não gera um dipolo.

2.1.2 Ferroeletricidade

Materiais ferroelétricos são incluídos em um subgrupo da classe dos piezoelétricos, no qual a polarização espontânea pode ser revertida com a aplicação de um campo elétrico. O nome vem da analogia com o ferromagnetismo, que ocorre em materiais

como o ferro, os quais são formados por pequenos magnetos que podem se alinhar quando um campo magnético é aplicado [Musameh, S. 2003]. A analogia é inclusive mais abrangente, sendo que eles também exibem histerese, altas constantes dielétricas e suas propriedades dependem da temperatura [Piezoelectric Ceramics].

Os materiais ferroelétricos diminuem a magnitude da polarização espontânea com o aumento da temperatura e finalmente se torna nula na temperatura crítica chamada de Curie (T_C). A mudança nas propriedades de ferroelétrico para paraelétrico é geralmente resultado das mudanças estruturais que ocorrem na T_C [Musameh, S. 2003].

2.1.3 Polarização

Após a sinterização, os domínios do corpo cerâmico irão apresentar uma orientação arbitrária, sendo assim, ele será isotrópico e possuirá capacidades piezoelétricas (Figura 2-1a). As propriedades piezoelétricas são geradas pela polarização [Ceramtec, 2005].

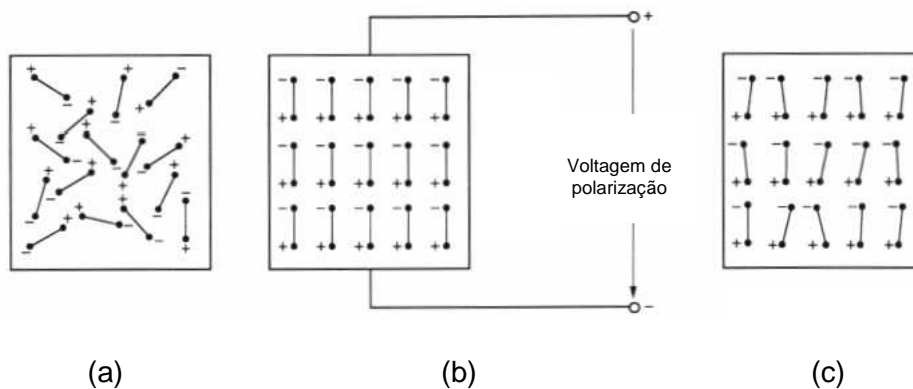


Figura 2-1 Momentos de dipolo elétrico. (a) antes, (b) durante e, (c) após polarização [Piezoelectric Ceramics].

A polarização em meios dielétricos, homogêneos e não lineares é atribuída ao espontâneo deslocamento dos átomos, abaixo da T_C , criando momentos de dipolo permanente [Akdogan, E. K. 2008]. No processo, o material é exposto a um campo elétrico forte, em uma temperatura levemente abaixo da de Curie, o que ocasiona a orientação dos dipolos na direção do campo elétrico (Figura 2-1b). Sendo assim, eles irão manter de certa forma esta orientação, inclusive quando o campo elétrico for retirado, gerando uma polarização remanente e uma deformação permanente, tornando o material anisotrópico (Figura 2-1c) [Ceramtec, 2005].

2.1.4 Histerese e curvas borboleta

A aplicação de um campo elétrico E a um material dielétrico causa uma leve separação nas cargas elétricas induzindo um momento de dipolo elétrico localizado. O deslocamento D é definido como:

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad \text{[Equação 2.1]}$$

onde ε_0 é a permissividade do vácuo e P é a densidade dos momentos de dipolos elétricos permanente e induzidos no material, denominado densidade de polarização. A permissividade é uma grandeza física que descreve como um campo elétrico pode afetar e ser afetado por um material dielétrico. Ela determina a habilidade de polarização do material em resposta a um campo, ou seja, a habilidade do material de transmitir um campo elétrico.

A Figura 2-2a ilustra como a polarização remanente é produzida. A densidade de polarização P é representada versus o campo elétrico aplicado E . Quando a polarização inicia, os dipolos começam a se alinhar (ponto A) e então, P aumenta com E no início da curva até alcançar a saturação (ponto C). Se o campo for retirado, P irá diminuir insignificadamente (ponto D), e a polarização nestas condições é chamada de remanente. Quando o campo elétrico é aplicado na direção oposta, P diminuirá até se tornar zero e a intensidade do campo elétrico neste ponto será conhecida como campo coercitivo (ponto F). Se campos elétricos forem aplicados em ambas as direções e mais de uma vez, as curvas não irão mais coincidir, pois a curva inicial não poderá mais ser atingida. A curva resultante é conhecida como curva de histerese (Figura 2-2a).

Se a deformação D causada pela aplicação do campo elétrico for representada, como, por exemplo, na Figura 2-2b, uma curva em formato de borboleta será obtida. A deformação primeiramente aumenta seguindo a curva inicial até atingir o ponto de saturação. No nível da polarização remanente, a cerâmica terá a deformação remanente. Após, se aplicado um campo elétrico no outro sentido, a deformação irá primeiramente diminuir. Então, irá desaparecer rapidamente antes de iniciar a aumentar novamente. A curva da deformação também apresenta histerese. A deformação remanente que o material possui define o ponto de operação do componente piezoelétrico. Na vizinhança daquele ponto, a cerâmica irá responder a pequenas variações do campo elétrico, modificando levemente as suas dimensões, efeitos que dão origem às diversas aplicações [Ceramtec, 2005].

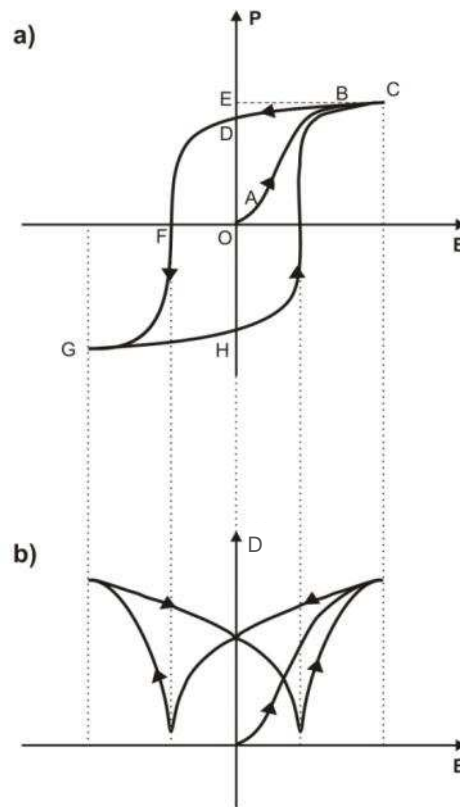


Figura 2-2 (a) Curva dielétrica de histerese. (b) Curva Borboleta [Piezoelectric ceramics].

2.1.5 Titanato-zirconato de chumbo

O efeito piezoelétrico é exibido por um número de cristais naturais, como por exemplo: quartzo, turmalina e tartrate de sódio e potássio, os quais são usados como transdutores eletromecânicos [Piezoelectric Ceramics]. Porém, o material piezoelétrico mais comum é o titanato-zirconato de chumbo, o qual consiste de uma solução sólida de zirconato de chumbo (PbZrO_3) e titanato de chumbo (PbTiO_3). Tais óxidos possuem uma estrutura composta de inúmeros cristais (domínios) e cada um deles é formado por uma infinidade de células elementares, as quais exibem estrutura cristalina na forma de perovskita, que pode ser descrita pela fórmula $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3^{2-}$.

A Figura 2-3 mostra a célula unitária da estrutura cristalina. Os ânions estão situados no centro das faces do cubo e o cátion tetravalente é corpo-centrado, enquanto os cátions bivalentes são localizados nos cantos do cubo. Em temperaturas acima do ponto de Curie, a estrutura cristalina será cúbica de corpo centrado (Figura 2-3a).

Em temperaturas abaixo do ponto de Curie, a estrutura sofre distorções e o centro de carga muda de posição, originando o momento de dipolo, sendo esta a polarização espontânea. No caso do PZT, a distorção pode gerar tanto uma estrutura

tetragonal como uma romboédrica, dependendo da razão molar entre zircônio e titânio na composição do pó (Figura 2-3b) [Ceramtec, 2005].

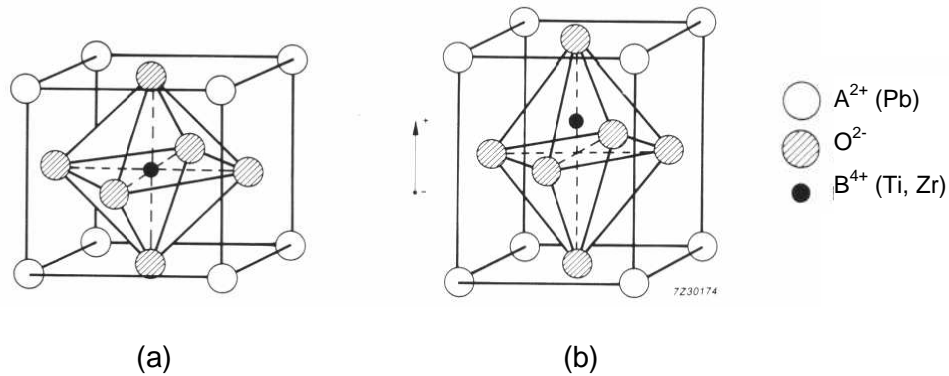


Figura 2-3 Célula elementária do PZT. (a) estrutura cúbica de corpo centrado (acima da T_c); estrutura tetragonal (abaixo da T_c) [Piezoelectric ceramics].

A Figura 2-4 apresenta o diagrama de fase ternário do sistema $PbO - ZrO_2 - TiO_2$, enquanto que a Figura 2-5 mostra o diagrama para $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 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).

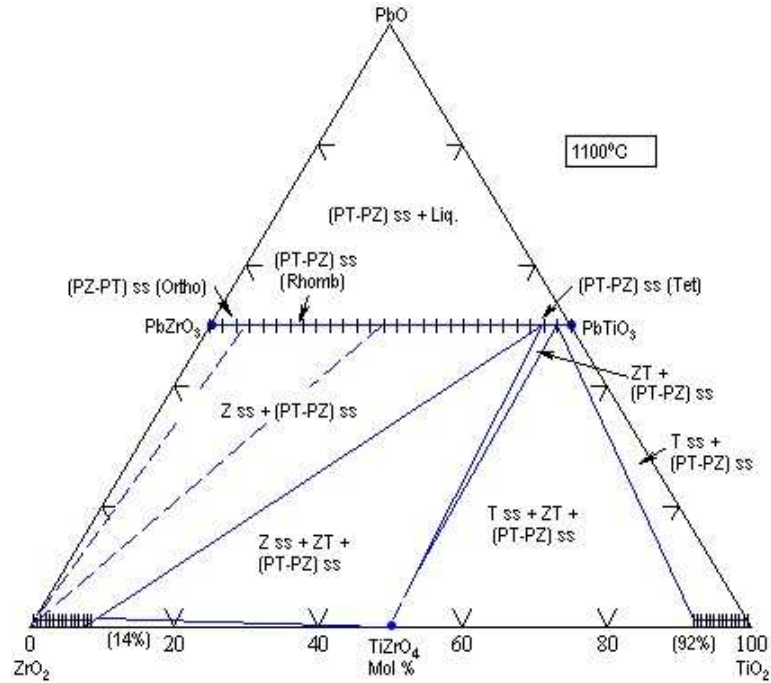


Figura 2-4 Diagrama ternário PbO – ZrO₂ – TiO₂ [Webster, MacDonald e Bowman, 1965].

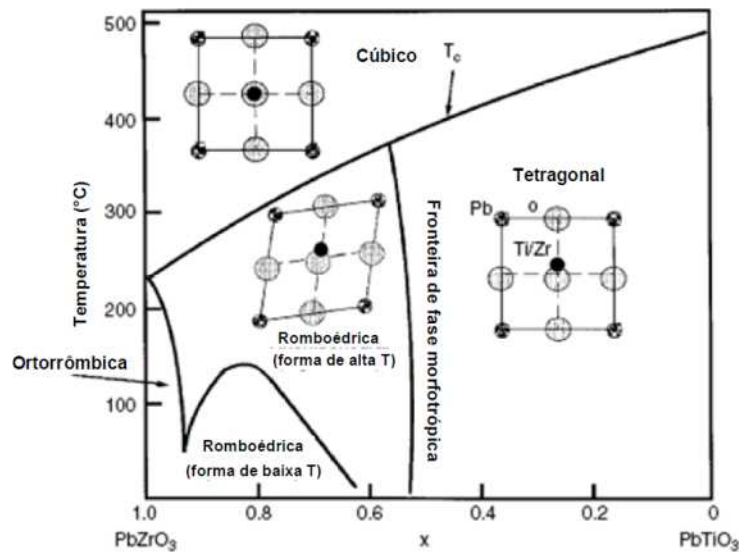


Figura 2-5 Diagrama de fase Pb(Zr_{1-x}T_x)O₃. As fases ferroelétricas romboédrica e tetragonal são mostradas, bem como a fase cúbica paraelétrica de alta temperatura [Schwartz, M. 2002].

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 Zr/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 associadas 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).

2.1.6 Materiais piezoelétricos

Nas últimas décadas foi realizado o desenvolvimento e integração de materiais ativos dentro de uma variedade de estruturas hospedeiras, servindo como acionadores sensíveis às forças exercidas sobre/pela estrutura. Existem vários tipos de materiais inteligentes para este tipo de aplicação, tais como: liga de memória de forma e Fluidos magnéticos. Porém, o tipo mais difundido são as cerâmicas piezoelétricas devido às suas inúmeras formas de uso (Figura 2-6). Primeiramente, elas possuem alta dureza estrutural, o que permite um acionamento sensível, dependente da voltagem. Entretanto, existem inúmeras limitações práticas para a aplicação deste tipo de material, como a sua fragilidade, que impossibilita o manuseio e montagem das partes do sistema, além da dificuldade de conformar em superfícies curvas e da alta densidade [Williams, Brett. 2003].



Figura 2-6 Torneira com tampa que utiliza o princípio da piezoelectricidade. A água é ligada com apenas um toque na tampa.

Geralmente, as cerâmicas piezoelétricas são duras, inertes quimicamente e completamente insensíveis à umidade e outras influências atmosféricas. Suas propriedades mecânicas são similares às apresentadas pelas cerâmicas isolantes, assim como, o método de fabricação também. Alguns exemplos de aplicações são: geradores (convertem energia mecânica para energia elétrica), transdutores sônicos e supersônicos (convertem energia elétrica em energia mecânica), sensores (convertem força mecânica ou movimento em sinais elétricos, como o exemplo mostrado na Figura 2-6) e acionadores (convertem sinais elétricos em deformações mecânicas).

2.1.6.1 Fibras piezoelétricas

Compósitos ativos possuem uma ou mais fases de um material inteligente. A idéia de um compósito ativo consistindo de uma fase ativa de PZT embebida em uma matriz polimérica resolve os problemas relativos à fragilidade das cerâmicas, além da sua baixa conformabilidade para aplicações práticas. Além disso, os materiais cristalinos possuem melhor resistência quando se apresentam na forma de fibra, pois com a diminuição do volume a probabilidade de defeitos irá também diminuir. Fibras cerâmicas extrudadas podem ser verificadas na Figura 2-7.



Figura 2-7 Exemplo de fibras de PZT extrudadas.

Sendo assim, elas possuem vantagens por serem mais resistentes e por não apresentarem efeitos obstrutivos no controle do fluxo, os quais são geralmente gerados por acionadores de grande volume. O comprimento das fibras de PZT irá determinar várias propriedades do compósito formado, como por exemplo: frequência da resposta, características mecânicas, intensidade da deformação, capacidade de isolamento, tipo de estrutura do compósito, etc. [Williams, Brett. 2003].

Métodos de fabricação: Pelo menos quatro rotas diferentes já foram citadas na literatura para a produção de fibras de PZT. Elas se diferem, essencialmente, pelos precursores usados, o método de preparar-los, os diâmetros atingidos após sinterização e as condições de queima. Os métodos mais conhecidos são:

* Extrusão termoplástica: será usada para a produção das fibras de PZT neste trabalho e está detalhada no item 3.2.2.1. A extrusão termoplástica de fibras de PZT com pequenos diâmetros requer boa compatibilidade e dispersão do pó cerâmico na matriz polimérica. Essa tecnologia convencional produz fibras retilíneas, livre de contaminações, diâmetros de 80 a 250 μm com um tamanho de grão em torno de 2 μm , a um custo baixo quando comparado aos demais processos (Figura 2-7) [Nelson, L. J. 2002].

* Processo *spinning* de suspensão viscosa (VSSP, do inglês *viscous suspension spinning process*): esta rota é baseada em uma suspensão do pó de PZT em uma solução de xantogenato de celulose. Fibras com um diâmetro final de 20 μm foram obtidas, mas a temperatura de sinterização necessária é tão alta (1250°C), que muitas vezes, as fibras são obtidas emaranhadas, não podendo ser manuseadas como fibras simples. O resultado é um agregado fibroso de PZT, que pode ser usado em materiais adaptados acusticamente, como

por exemplo, hidrofones. Recentemente, foram obtidas fibras simples com um diâmetro entre 10 e 25 μm [Zhou, Y. 2005].

* Sol-gel: esta técnica teve vasto desenvolvimento devido às limitações das rotas convencionais por pó quanto à homogeneidade molecular. Além disso, o uso do sol-gel é favorável, pois fibras com boa qualidade mais finas que 30 μm podem ser produzidas a uma temperatura baixa de sinterização (menos de 1000° C), as quais podem ser manuseadas facilmente [Yue, Jialing. 2008].

* Co-extrusão: esse processo vem sendo largamente utilizado na fabricação de laminados, tubos multicamadas objetos complexos de fina escala, biocerâmicas, fibras e compósitos com estrutura *honeycomb* ou com estrutura alinhada em fina escala. Nesta técnica, dois ou mais materiais são extrudados pela mesma matriz ao mesmo tempo, gerando um filamento único com uma seção transversal uniforme. Devido à redução das etapas de processamento, a co-extrusão é um processo barato para a fabricação das cerâmicas e dos compósitos mencionados (o processo é explicado detalhadamente na Figura 3-13) [Kaya, C. 2002].

2.1.6.2 Fibras piezoelétricas ocas

Idealmente as cerâmicas piezoelétricas precisam ter alta resposta (deformação) ao campo elétrico aplicado, mantendo baixa densidade e alta flexibilidade. PZT é amplamente utilizado devido às suas altas constantes piezoelétricas, porém ele possui alta densidade e baixas propriedades mecânicas (frágil e inflexível). Sendo assim, os compósitos de PZT e polímeros foram desenvolvidos para resolver tais problemas.

O conceito de que a matriz fazendo o contato entre as fases individuais pode controlar as propriedades resultantes foi demonstrada em vários tipos de compósitos com diferentes geometrias. Atuais pesquisas com sensores e acionadores piezoelétricos estão se direcionando à miniaturização dos equipamentos para obter uma melhor resolução e densidades de energia. Alta resolução e tamanhos pequenos são necessários em aplicações tais como: biomédicas, supersônicos, sondas para operações invasivas, controle de ruído, testes não-destrutivos para compósitos e instrumentação automotiva. Altas frequências e melhor impedância combinadas são especialmente vantajosas para transdutores submersos e equipamentos biomédicos supersônicos. A introdução de um espaço aberto no eixo das fibras (como um tubo) resolve ambos os critérios (Figura 2-8). Na maioria dos casos, um design cuidadoso para compósitos piezoelétricos com espaços

abertos leva ao desenvolvimento de transdutores seguros, vigorosos e de baixo custo [Fernandez, J. F. 1995].

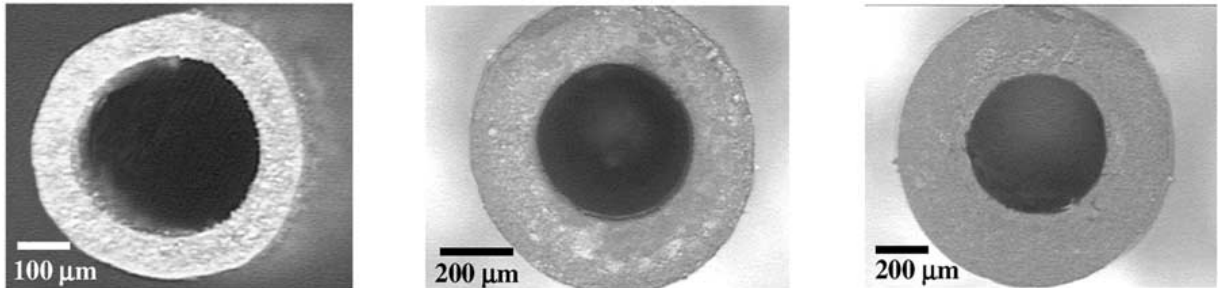


Figura 2-8 Exemplo das seções transversais de fibras ocas de PZT fabricadas por deposição eletroforética [Brei, Diann. 2003].

Métodos de fabricação:

* Micro-fabricação por co-extrusão: será usada para a produção das fibras ocas de PZT neste trabalho e está detalhada no item 3.2.3.1. Seguindo o princípio da co-extrusão (dois materiais extrudados ao mesmo tempo) a micro-fabricação foi gerada, permitindo a extrusão de seções transversais complexas. A redução nas dimensões geradas durante a co-extrusão pode gerar objetos microscopicamente pequenos em duas dimensões, os quais podem ser unidos e então co-extrudados novamente, diminuindo mais uma vez o diâmetro, resultando em micro-fabricação.

* Deposição eletroforética: suspensões são preparadas adicionando pós PZT em uma solução de etanol e então submetidas ao ultrassom. As células eletroforéticas incluem um cátodo de grafite no qual as partículas serão depositadas a uma voltagem constante e dependente da espessura desejada para o tubo (Figura 2-8).

2.2 Fundamentos de Reologia

Reologia descreve o comportamento dos materiais sob a influência de forças externas [Shenoy, A. V. 1999]. O termo reologia vem da palavra grega “*Rheos*” que significa rio, fluir, fluidez. Sendo assim, reologia é literalmente a ciência dos Fluidos. Entretanto, os experimentos reológicos não revelam apenas o comportamento dos líquidos como um fluido, mas também o comportamento durante a deformação de sólidos [Mezger, T. G. 2002]. Sólidos ideais deformam elasticamente, ou seja, a energia requerida para a deformação é completamente recuperada quando as forças são removidas. Fluidos ideais, tais como líquidos e gases deformam-se irreversivelmente, pois eles podem fluir. A energia requerida

para a deformação é dissipada pelo fluido como forma de calor e não pode ser recuperada simplesmente removendo as forças. Sendo assim, corpos ideais não são nem sólidos nem fluidos ideais, eles exibem comportamento de líquido ou sólido, dependendo das condições de tensão de cisalhamento, taxa ou tempo aplicados [Schrann, Gebhard. 2004].

2.2.1 A lei básica

Isaac Newton foi o primeiro a expressar a lei básica da reologia, a qual descreve o comportamento de fluido de um líquido ideal [Schramm, Gebhard. 2004].

$$\tau = \eta \times \dot{\gamma} \quad \text{[Equação 2.2]}$$

onde, τ é a tensão de cisalhamento, η é a viscosidade e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento. Considerando a situação na Figura 2-9 na qual um líquido é comprimido entre duas placas paralelas separadas por uma distância x . Os efeitos resultantes podem ser vistos quando uma tensão de cisalhamento é aplicada. Esse modelo ajuda a definir os conceitos de força e taxa de cisalhamento.

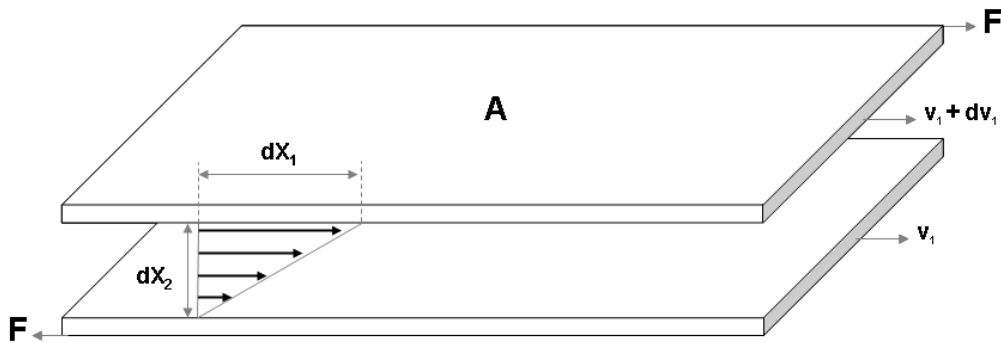


Figura 2-9 Modelo de um fluido entre dois planos paralelos.

2.2.2 Tensão de cisalhamento

A força F foi aplicada tangencialmente ao plano superior de área A , entre os planos existe uma camada de líquido. A velocidade do fluxo, que pode ser mantida por certa força, é controlada pela resistência interna do líquido, o que podemos chamar de viscosidade. A força necessária para cisalhar o material entre os planos é definida como tensão de cisalhamento (τ) e, ela é, basicamente, uma função do gradiente de velocidade. A representação matemática é dada na Equação 2.3. As unidades usadas são dynes/cm³, Newton/m² ou Pascal.

$$\tau = \frac{F}{A} = f\left(\frac{dv_1}{dv_2}\right) \quad \text{[Equação 2.3]}$$

2.2.3 Taxa de cisalhamento

A tensão de cisalhamento força o líquido a fluir com uma configuração especial. Uma máxima velocidade do fluxo é encontrada próximo do prato que está se movendo. Essa velocidade sofre uma queda ao longo do intervalo entre os pratos e, atinge o zero no contato com o prato estacionário. Essa queda de velocidades é denominada de taxa de cisalhamento e a sua forma geral é definida por uma diferencial ($\dot{\gamma}$). O termo dx_1/dx_2 representa a deformação do material, ou seja, é a tensão de cisalhamento. Sendo assim, a taxa de cisalhamento é a taxa de deformação ou taxa da tensão de cisalhamento e é expressa em segundos recíprocos (sec^{-1}) [Schramm, G. 2004].

2.2.4 Viscosidade

O coeficiente de viscosidade η indica a resistência interna do líquido para fluir. Esta é devida a fricção entre as moléculas que o formam [Reed, J. S. 1995]. Este coeficiente pode depender de seis parâmetros:

$$\eta = f(S, T, p, \dot{\gamma}, t, E)$$

O parâmetro S denota a natureza físico-química da substância, sendo a primeira influência na viscosidade. O parâmetro T é a temperatura da substância que influencia fortemente a viscosidade. O parâmetro p representa a pressão e não influencia tanto como os primeiros, mas a pressão pode comprimir os líquidos e aumentar a resistência intermolecular. O parâmetro taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ é um fator decisivo na influência na viscosidade. O parâmetro tempo t define o fenômeno que algumas substâncias, geralmente dispersões, apresentam em relação à viscosidade, dependendo do histórico de cisalhamento, ou seja, de acordo com o tempo que a substância está submetida ao cisalhamento contínuo ou foi deixada descansando antes de ser testada. O parâmetro E é o campo elétrico e é relacionado com a família de suspensões caracterizadas por um fluxo que pode ser alterado pelo campo elétrico aplicado.

2.2.5 Fluidos Newtonianos

Uma tensão de cisalhamento é requerida para iniciar e manter um fluxo laminar em um líquido simples. Quando a tensão de cisalhamento é linearmente dependente do gradiente de velocidade o líquido é dito Newtoniano [Reed, J. S. 1995] e a constante de proporcionalidade η_0 é dita “Viscosidade Newtoniana” [Mezger, T. G. 2002]. O comportamento Newtoniano acontece em experimentos conduzidos à temperatura e pressão constantes e somente a tensão de cisalhamento é gerada como uma força, em um simples fluxo de cisalhamento. A viscosidade não varia com a tensão de cisalhamento e tempo (curvas D na Figura 2-10).

2.2.6 Fluidos não-Newtonianos

Todos os demais líquidos que não apresentam esse comportamento ideal são chamados de “fluidos não-Newtonianos”. Esses líquidos apresentam comportamento pseudoplástico sob certas condições de força ou taxa de cisalhamento (curvas A na Figura 2-10). Muitos líquidos mostram uma queda drástica na viscosidade quando a taxa de cisalhamento é modificada de baixos para altos níveis. Tecnicamente isso pode significar que para uma dada força ou pressão, mais massa pode fluir ou menos energia é requerida para manter o fluxo iniciado. Fluidos que se tornam menos viscosos enquanto a taxa de cisalhamento é aumentada se chamam “pseudoplásticos”.

2.2.7 Curvas de fluxo e viscosidade

A correlação entre a taxa e a tensão de cisalhamento definindo o comportamento de um material é graficamente representada por um diagrama de τ no eixo das ordenadas e $\dot{\gamma}$ nas abscissas. Este diagrama é chamado de “Curva de Fluxo” (Figura 2-10a). Outro diagrama muito útil é a viscosidade η representada versus a $\dot{\gamma}$. Este diagrama é chamado de “Curva de Viscosidade” (Figura 2-10b).

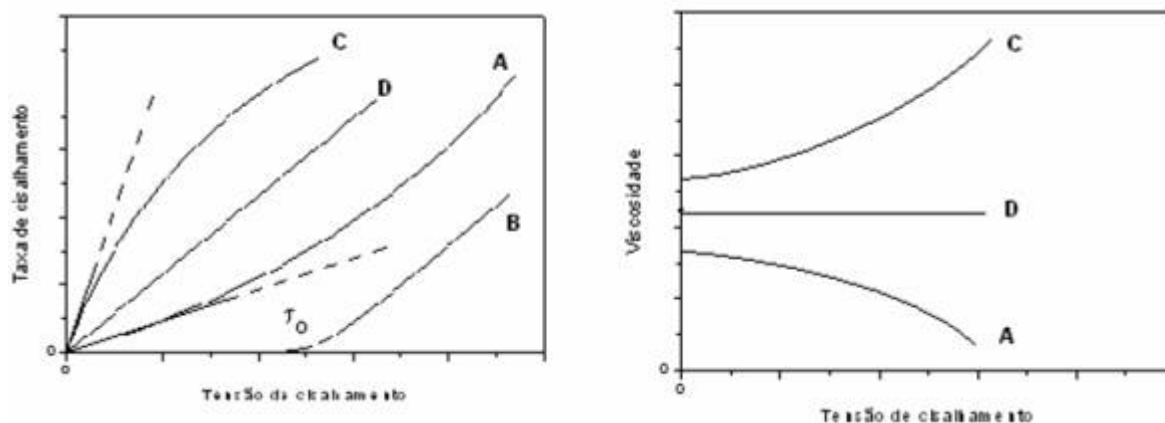


Figura 2-10 (a) Curvas de fluxo para diferentes tipos de comportamento reológico. (A) pseudoplástico; (B) plástico; (C) dilatante; (D) newtoniano. (- - -) comportamento newtoniano extrapolado. (b) Curvas de viscosidade correspondentes às curvas de fluxo.

2.3 Uso do ácido esteárico como surfactante

O sistema usado para a produção de fibras de PZT (tanto por extrusão quanto por co-extrusão) pode ser descrito como uma mistura heterogênea de dois componentes incompatíveis: um pó cerâmico (PZT) e um polímero (PEBD). Dessa forma, alguma forma de dispersante precisa ser usada para evitar aglomeração. A dispersão de pós cerâmicos pode ser realizada de diferentes formas, e como ela irá funcionar depende das características de sistema para sistema. Usualmente quando um polímero termoplástico é usado como ligante, a estabilização estérica deve ser feita.

Apesar de um bom ligante ser essencial, esta não é a única condição para atingir o alto conteúdo de sólido desejável na mistura de PZT + PEBD, o qual é requisito para obter fibras com baixa porosidade devido à capacidade de densificação. O grau de dispersão do pó no polímero fundido exerce um papel fundamental nas propriedades reológicas do composto resultante. Em geral, quanto melhor o pó é disperso no polímero, menor será a viscosidade resultante e, sendo assim, maior será o conteúdo de sólido possível de ser adicionado no sistema [Tseng, W. 1999].

Em geral, moléculas polares tendem a ser adsorvidas em superfícies de pós polares, enquanto as apolares tendem a ser adsorvidas em superfícies também apolares. O ácido esteárico, como outros ácidos de longa cadeia, contém um grupo funcional polar em uma ponta da sua cadeia (O e H) e, um grupo apolar (C e H) na outra (Figura 2-11). Entretanto, essas moléculas podem ser absorvidas em ambas as superfícies (polar e apolar), dependendo somente do grupo que ataca e do tipo de superfície do pó.

Finalmente, a adsorção a partir de uma solução é fortemente dependente da concentração das moléculas a serem adsorvidas e da natureza química do meio no qual a adsorção acontece. Então, desde que o grau de adsorção depende do solvente, um solvente apolar deve ser usado para limitar as interações entre o este e o surfactante e, ainda, para limitar a possível adsorção competitiva entre um solvente polar e o grupo polar do surfactante na superfície do pó cerâmico [McNulty, T. 1998].

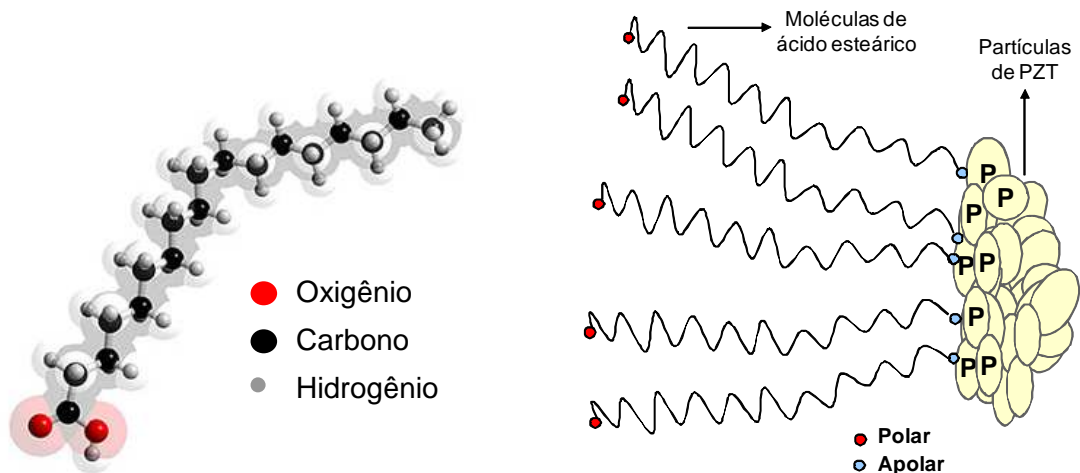


Figura 2-11 Estrutura molecular do ácido esteárico e a sua estabilização estérica.

O ácido esteárico é uma substância sólida e a sua solubilidade em tolueno é relativamente baixa, dessa forma, a concentração da solução de ácido esteárico pode estar próxima do limite de solubilidade em tolueno. A adsorção nas superfícies sólidas é fortemente dependente da quão próxima a concentração de surfactante na solução está do limite de solubilidade do mesmo no solvente. Isso leva a conclusão de que as moléculas de ácido esteárico devem sair da solução e tendem a ser adsorvidas na superfície do pó, devido a sua baixa solubilidade em tolueno, sendo esta a força direcional da adsorção em superfícies sólidas.

O grupo funcional COOH do ácido esteárico liga-se facilmente às moléculas de hidrogênio. Isso se deve a alta polaridade dos grupos de ácidos carboxílicos e também ao considerável número de sítios quimicamente ativos presentes no COOH [McNulty, T. 1998].

A Figura 2-12 ilustra uma curva de adsorção medida para o ácido esteárico em PZT usando tolueno como um solvente. Pode ser visto que uma concentração inicial da solução com 30 g/L é suficiente para garantir a adsorção de uma camada de ácido esteárico. O aumento da concentração de ácido esteárico além de 30 g/L não leva a uma maior adsorção na superfície do pó.

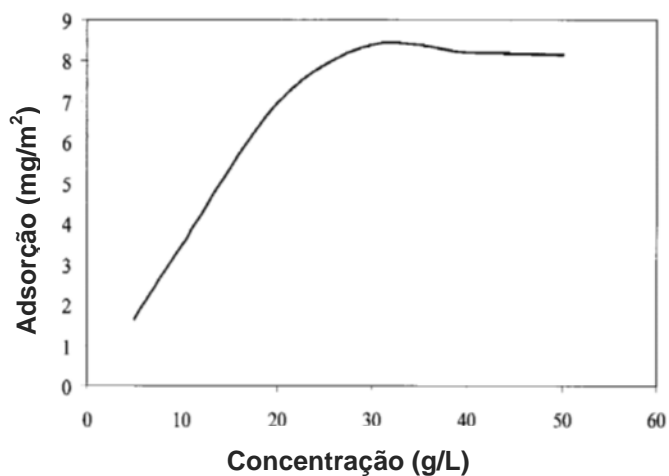


Figura 2-12 Adsorção específica do ácido esteárico na superfície do pó de PZT como uma função da concentração da solução de tolueno [McNulty, T. 1998].

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Materiais

3.1.1 Cerâmica piezoelétrica: Titanato-zirconato de chumbo (PZT)

Para decidir qual pó comercial seria mais apropriado para o desenvolvimento desta tese, primeiramente uma caracterização foi realizada usando fibras extrudadas de PZT. Para isso, dois tipos de pós foram usados, sendo que ambos são disponibilizados comercialmente por *CeramTec Corporation*. Após esta escolha, somente a cerâmica piezoelétrica SP-505 foi usada. Eles são adequados para a produção de acionadores, sofrem considerável deslocamento de cargas e a razão de zirconato de chumbo e titanato de chumbo é 52:48. Esses pós foram especialmente desenvolvidos para obter altas constantes dielétricas com alta sensibilidade e, baixas taxas de degradação, altas permissividades e coeficientes de voltagem e relativamente altas temperaturas de Curie. A **Error! Reference source not found.** mostra algumas propriedades físicas, elétricas e elásticas obtidas do fornecedor [Ceramtec, 2005]. A densidade, área superficial e distribuição de tamanho de grão foram medidas no EMPA.

A densidade foi medida usando um picnômetro de hélio (micromeritics, Accupyc 1330). A área superficial foi determinada a partir da isoterma de cinco pontos obtida por adsorção física de nitrogênio na superfície do pó (Beckman-Coulter SA3100, Beckman-Coulter, USA). O tamanho de partícula foi obtido por difração de raio laser (LS230, Beckman-Coulter, USA).

Tabela 3-1 Propriedades dos pós: SP-505 e SP-53 (por CeramTec)

Propriedade	Símbolo	Sonox® P505	Sonox® P53
Fator de acoplamento	K_p	0,65	0,65
	K_{31}	0,33	0,38
	K_{33}	0,73	0,74
Constante piezoelétrica de carga (10-12 C/N)	d_{33}	475,00	680,00
	d_{31}	-180,00	-275,00
Constante piezoelétrica de voltagem (10 ⁻³ Vm/N)	g_{30}	-10,80	
	g_{32}	28,50	20,20
Coeficiente elástico (10-12m ² /N)	S_{11}^E	17,90	15,80
	S_{33}^E	24,00	22,90
Fator de qualidade mecânica	Q_m	80,00	75,00
Densidade (g/cm ³)	ρ	7,863 ± 0,019	8,196 ± 0,025
Temperatura de Curie (°C)	T _C	335,00	215,00
Área superficial (m ² /g)	S. A.	1,96 ± 0,05	2,31 ± 0,01
Distribuição de tamanho de partícula (µm)	d ₁₀	1,34	0,88
	d ₅₀	2,53	1,55
	d ₉₀	3,97	2,75

3.1.2 Os materiais provisórios

O material provisório será aquele que durante a co-extrusão auxilia o extrudado a manter o formato geométrico desejado e, após, durante a retirada do ligante ou sinterização é degradado, não fazendo parte do produto final. Considerando o processo de micro-fabricação por co-extrusão termoplástica, o material provisório pode ser qualquer substância que possa ser extrudada e que possua propriedades reológicas similares às do material principal, lembrando que precisa ser totalmente removida após sinterização. Isso inclui materiais que podem ser dissolvidos, degradados, evaporados ou removidos por reação química [Van Hoy, C. 1997].

3.1.2.1 Negro de fumo (NF)

Negro de fumo é um material produzido pela combustão incompleta das frações pesadas do petróleo, além de uma pequena quantidade a partir do óleo vegetal. NF é uma forma amorfa de carbono, a qual possui alta razão de área superficial por volume, sendo ainda mais baixa do que a do carvão ativado. NF é usado como um pigmento e reforço em

produtos da borracha e do plástico. Grande parte do NF é usado em pneus como um excelente reforço para a borracha. NF é ainda um ótimo agente colorante para preto e, portanto é amplamente usado em tintas de impressora, tintas normais e *toners*. Além disso, NF é usado em várias outras aplicações como um agente condutor para aplicações elétricas, incluindo filmes anti-estáticos, fibras e disquetes [Carbon Black, 2001].

Negro de fumo é uma substância muito conveniente para ser usada como material provisório para ser co-extrudado com materiais que devem ser sinterizados a altas temperaturas. Ele possui um preço acessível e geralmente é formulado para obter boa dispersão em polímeros. Durante lenta queima em ar, o NF não oxida até temperaturas perto de 500° C, sendo que o polímero que faz parte da mistura já foi degradado nestas temperaturas. Dessa forma, o ligante e o material provisório são removidos separadamente. Sob apropriadas condições, a oxidação do NF é gradual, o que não causa danos nas fibras co-extrudadas [Van Hoy, C. 1997].

Quando as partículas de NF são observadas no microscópio (Figura 3-1) uma complexa estrutura é verificada, com algumas partículas esféricas sendo fundidas. O diâmetro dessas partículas esféricas é o “tamanho de partícula” do NF, e o comprimento da cadeia é chamado de “estrutura”. Vários grupos funcionais que estão presentes na superfície das partículas, e as suas quantidades ou composições são denominadas de “superfície química” [Carbon Black, 2001].



Figura 3-1 Imagem de microscopia eletrônica de uma partícula de negro de fumo [Carbon black, 2001].

As propriedades citadas acima são as três características básicas do NF e são mostradas na Figura 3-2. Elas exercem um grande efeito nas propriedades práticas do NF, tais como: poder de pigmentação e dispersabilidade, quando ele é adicionado a tintas, borrachas ou resinas, sendo que o tamanho de partícula é a propriedade que mais causa influência. Em geral, quanto menor o tamanho de partícula maior será o poder de pigmentação do NF. Entretanto, isso desfavorece a dispersão desde que aumenta a força

de aglomeração devido à maior área superficial. Geralmente, o aumento no tamanho da cadeia melhora a dispersabilidade, mas diminui o poder de coloração [Carbon Black, 2001].

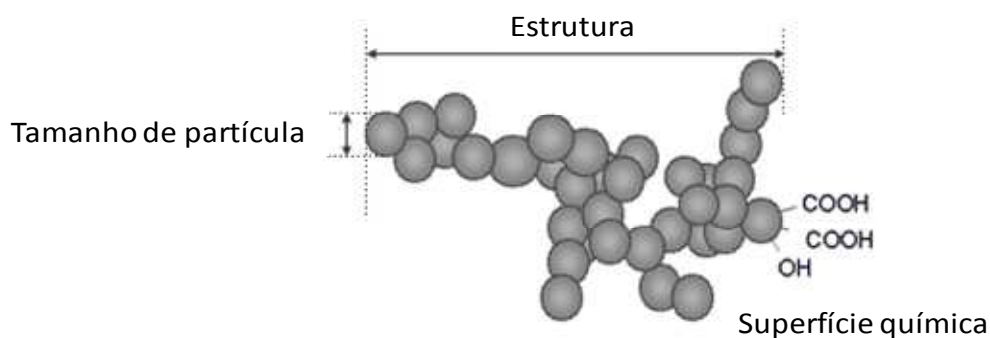


Figura 3-2 Esquema das três principais características do negro de fumo [Carbon black, 2001].

Os tipos de grupos funcionais presentes na superfície química da molécula e as suas quantidades modificam a afinidade com outros elementos. NF com uma grande quantidade do grupo hidroxila, o que pode ser proporcionado com um tratamento de oxidação, tem grande afinidade para produzir tintas para impressoras e vernizes, devido à excelente dispersabilidade [Carbon Black, 2001].

O NF usado neste trabalho foi adquirido da empresa *CABOT Corporation*, com sede nos Estados Unidos. O nome comercial é “*Black Pearls 120*”. Algumas propriedades importantes são indicadas na Tabela 3-2.

Tabela 3-2 Propriedades do negro de fumo (NF) usados neste trabalho.

Propriedade	Símbolo	Valor
Densidade (g/cm ³)	ρ	1,9
Temperatura de Degradação (°C)	T _D	350,00
Área superficial (m ² /g)	S.A.	30,33 ± 0,03
Distribuição de tamanho de partícula (µm)	d ₁₀	0,96
	d ₅₀	2,19
	d ₉₀	7,63

3.1.2.2 Amido de Batata (AB)

Os polímeros formadores do grânulo de amido são a amilose, polissacarídeo linear de (1→4)- α -D-glucose e a amilopectina, molécula ramificada, onde cadeias de de (1→4)- α -D-glucana são conectadas por ligações α (1→6). O amido deve muito de sua funcionalidade a estas duas macromoléculas, assim como a organização física das mesmas dentro da estrutura granular. Os teores de amilose e amilopectina variam com a fonte botânica. O amido de batata apresenta em média cerca de 20% de amilose e 80% de amilopectina, contudo, o estado de desenvolvimento da planta é um dos fatores que pode influenciar esta porcentagem. Tais moléculas são mostradas na Figura 3-3.

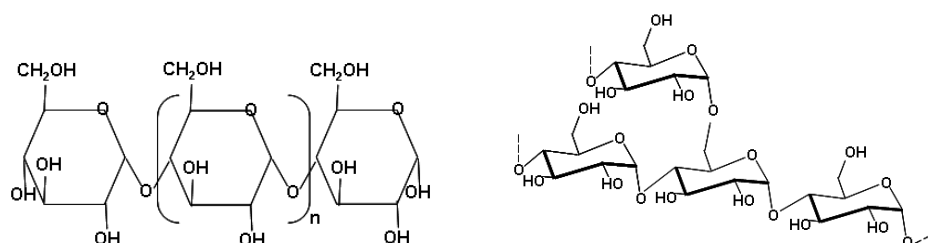


Figura 3-3 Os dois tipos de molécula que compõem o amido de batata (a) amilose; (b) amilopectina.

Outro parâmetro importante na avaliação de amidos é o tamanho e a forma dos grânulos que são característicos da planta de origem, e constituem-se num fator tecnológico de importância, uma vez que definem a abertura das malhas das peneiras de extração e purificação, podendo influenciar o rendimento industrial e a aplicação tecnológica do amido. Além disso, o tamanho e a distribuição dos grânulos estão entre os fatores que mais acentuadamente afetam o comportamento desses. A forma e tamanho de grânulos de amido de cultivares de batata (*Solanum tuberosum*) utilizando a microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram analisados e, diferenças significativas para estes parâmetros foram observadas. Quanto á forma, esta variou de oval para regular ou cuboidal, com diâmetros médios variáveis de 15-20 μ m e 20-45 μ m, respectivamente, para grânulos pequenos e grandes.

Com relação às propriedades de pasta do amido de batata este apresenta pico agudo de viscosidade com acentuada queda de viscosidade antes de atingir 95°C, revelando baixa estabilidade da pasta a quente sob agitação. Apresenta baixa temperatura de pasta (64,8°C) e baixa tendência a retrogradação. Estas características fazem com a

fécula de batata seja utilizada como espessante em suspensões e carga em polímeros [Leonel, Magali. 2005].

3.1.2.3 Celulose micro-cristalina (MCC)

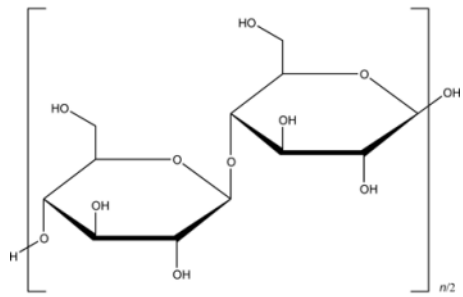
Celulose micro-cristalina (MCC do inglês *microcrystalline cellulose*) é uma forma purificada das subunidades da poli- α -celobiose, as quais são derivadas da celulose através da hidrólise ácida do algodão ou madeira. Sendo assim, enquanto celulose é um material abundante, MCC pode ser derivado apenas a partir de uma pequena parcela.

Este material possui amplas aplicações industriais e científicas, pois pode ser usado como matéria-prima na fabricação de fios de lã, ou em aplicações tecnológicas, como por exemplo, em farmacologia, cosméticos e materiais cerâmicos. MCC é amplamente usada na indústria farmacêutica combinado com ingredientes ativos, devido à sua natureza inerte, atóxica e por ser higroscópica. MCC tem um alto grau de cristalinidade, pois é obtida da hidrólise da celulose com um ácido mineral. MCC é usado também como um ligante seco na fabricação de comprimidos, processos de granulação e extrusão [Ardizzone, S. 1999].

MCC revolucionou a forma de fabricar comprimidos devido às suas capacidades de compressibilidade e de transportar outros elementos. Ela compacta-se com mínimas pressões, possui uma alta capacidade de ligação com elementos e cria comprimidos com extrema dureza, estabilidade e rápida desintegração. Outras vantagens incluem, baixa friabilidade, auto-lubrificante e o mais alto poder de dissolução conhecido para um ligante. Essas propriedades fazem da MCC um material ideal para ser usado como cargas e ligantes para formulações preparadas diretamente por compressão [MCC, 2002].

A MCC usada neste trabalho foi fornecida pela *Sigma Aldrich Corporation*, suas mais importantes propriedades para este trabalho são mostradas na Tabela 3-3.

Tabela 3-3 Propriedades da celulose micro-cristalina (MCC) usada neste trabalho.

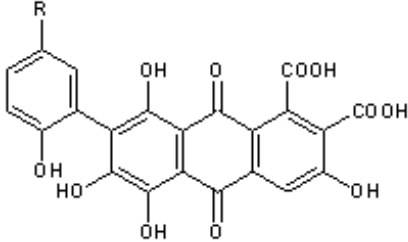
Propriedade	Símbolo	Valor
Densidade (g/cm ³)	ρ	1,58
Temperatura de Degradação (°C)	T _D	220,00
Área superficial (m ² /g)	S.A.	0.95 ± 0,05
Fórmula molecular	-	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n
Estrutura molecular	-	

O corante: Ácido Lacaico: Devido a similaridade entre as cores do PZT e da MCC um corante foi usado para auxiliar na diferenciação da interface entre esses materiais. O corante escolhido foi comprado da *Sigma Aldrich Company* e o nome comercial é “*Natural red 25*”. Ele pode ainda ser chamado de ácido lacaico ou goma-laca.

Este corante é extraído de uma mistura de resinas secretadas por um inseto. O corante ácido lacaico é extraído do processamento da laca no seu estado natural. O inseto ainda secreta uma cera fina e branca juntamente com a laca, o que deve ser removido neste processo [Dye. 2001].

O ácido lacaico é uma resina dura, rija e possui boa resistência à água. Ele é solúvel em alcoóis, em soluções aquosas alcalinas, em ácidos orgânicos e cetonas, mas insolúvel em água. Ele se apresenta em forma desde lâminas transparentes á um pó de cor vermelha. A mostra as propriedades desse corante.

Tabela 3-4 Propriedades do ácido lacaico.

Propriedade	Valor
Densidade (g/cm ³)	1,95
Temperatura de Degradação (°C)	460,00
Peso molecular (g/mol)	537,43
Fórmula molecular	C ₂₆ H ₁₉ NO ₁₂
Composição	C (58,11 %), H (3,56 %), N (2,61 %), O (35,72 %)
Estrutura molecular	 <p>Laccic Acid A R = CH₂CH₂NHCOCH₃</p>

3.1.3 O ligante: Polietileno de baixa densidade (PEBD)

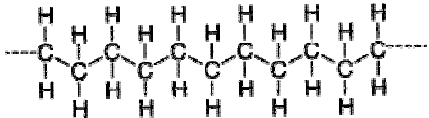
As moléculas de polímeros podem ser adsorvidas em partículas cerâmicas formando uma ligação entre esses materiais [Reed, J. S. 1995]. O polímero usado neste trabalho, como ligante, foi o polietileno de baixa densidade. PEBD é preparado a partir do gás etileno sob alta pressão (mais que 350 MPa) e altas temperaturas (mais que 350°C) na presença de iniciadores como por exemplo os peróxidos. Esse processo gera uma estrutura polimérica com ramificações curtas, semicristalina e com alta flexibilidade.

Este é um polímero termoplástico, ou seja, capaz de fundir quando a temperatura aumenta e enrijecer novamente quando ela diminui. Se um polímero apresenta peso molecular muito alto ele pode somente degradar, retornar a forma de monômeros ou gerar um resíduo negro de carbono, devido ao alto número de emaranhados, o que dificulta a sua fusão. No processo de co-extrusão, durante a etapa de retirada do ligante, é desejável que o polímero degrade totalmente, sem gerar qualquer tipo de resíduo que possa interferir nas propriedades das fibras produzidas. Sendo assim, o polímero de baixa densidade foi escolhido, pois o PEBD é apropriado para ambas às especificações, sendo que ele degrada a uma temperatura próxima a 400°C sem formar qualquer tipo de resíduo.

Outro motivo para a escolha foi à baixa viscosidade apresentada pelo PEBD, pois como um pó cerâmico precisa ser adicionado, aumentando drasticamente a viscosidade do composto, um balanço precisava ser encontrado para atingir a viscosidade final desejada com um alto teor de sólido.

O PEBD usado neste trabalho foi comprado da empresa suíça *Lacqtene, Elf Atochem S.A.* Algumas propriedades são mostradas na Tabela 3-5.

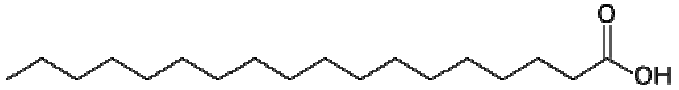
Tabela 3-5 Propriedades do polietileno de baixa densidade (PEBD)

Propriedade	Valor
Densidade (g/cm ³)	0,92
Hidrofilia	Hidrofóbico
Temperatura de Degradação (°C)	400,00
Temperatura de fusão (°C)	108,00
Peso molecular (g/mol)	28,00
Fórmula molecular	(CH ₂ - CH ₂) _n
Estrutura molecular	

3.1.4 O surfactante: Ácido esteárico (AE)

O ácido esteárico é caracterizado por melhorar o molhamento entre o pó e o veículo orgânico e reduzir a viscosidade da mistura, foi utilizado como componente surfactante. A Tabela 3-6 mostra algumas propriedades do ácido esteárico utilizado neste trabalho.

Tabela 3-6 Propriedades do ácido esteárico (AE).

Propriedade	Valor
Densidade (g/cm ³)	0,847
Temperatura de fusão (°C)	79,00
Temperatura de ebulição (°C)	383,00
Peso molecular (g/mol)	284,47
Fórmula molecular	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Estrutura molecular	

3.2 Métodos

3.2.1 Recobrimento do PZT com ácido esteárico

Alguns problemas podem ocorrer durante a extrusão de fibras com diâmetros menores do que 300 µm a partir de misturas de pó cerâmico e polímero. Os aglomerados do pó podem bloquear o molde, obstruindo o fluxo do material. Para isso, um recobrimento das partículas precisou ser realizado para evitar aglomerações e permitir um apropriado comportamento reológico.

Como foram mencionadas na literatura, diversas condições precisam ser satisfeitas para garantir a adsorção das moléculas de um surfactante nas partículas de PZT para permitir uma boa dispersão estérica. Sendo que o PZT é uma mistura de óxidos cerâmicos, ele possui superfície polar. Portanto, o grupo polar de um surfactante seria adsorvido, ficando livre, no meio, a terminação apolar desta molécula. Por isso um solvente apolar precisa ser usado para permitir a dispersão das partículas recobertas.

Assim, ácido esteárico foi usado como surfactante e tolueno como o meio para a adsorção. Ambos foram fornecidos por Fluka Chemie AG, uma empresa suíça. A quantidade de ácido esteárico foi calculada utilizando alguns parâmetros do pó e do ácido. A Equação 3.1 permite calcular a quantidade de ácido esteárico a ser usada para produzir uma monocamada adsorvida.

$$Monocamada = \frac{AS_{PZT} \times W_{PZT} \times M_{Ac.Estearico}}{Al_{Ac.Estearico} \times N_A \times 10^{-18}} \quad \text{[Equação 3.1]}$$

onde, AS_{PZT} é a área superficial do pó de PZT (1,96 m²/g), W_{PZT} é o peso de pó a ser recoberto (300 g), $M_{Ac.Estearico}$ é o peso molecular da molécula de ácido esteárico (284,47 g/mol), $Al_{Ac.Estearico}$ é o índice de alocação do ácido esteárico (0,2 m²/molécula) e N_A é o número de Avogadro (6,022 x 10⁻²³ mol⁻¹).

Pode ser considerada uma monocamada quando a substância é capaz de recobrir toda a superfície do pó. Resolvendo a Equação 3.1, a quantidade necessária de ácido esteárico para produzi-la seria 1,39 g. Neste trabalho, a quantidade necessária para assegurar pelo menos três monocamadas (4,167 g) foi adicionada para garantir a homogeneização, sendo adequada com o limite de 7,74 g em 258 mL de tolueno (veja a Figura 2-12).

Para realizar o recobrimento, ácido esteárico (4,167 g) foi misturado em um moinho de jarra com 560 g de bolas de zircônia com 2,5 mm de diâmetro e 258 mL de tolueno durante 20 horas (Figura 3-4a). Então, a mistura foi seca em um evaporador rotatório (Buechi R-134, Buechi B-480) e armazenada em um pote plástico (Figura 3-4b).



(a)



(b)

Figura 3-4 (a) Mistura por moinho de jarros e bolas. (b) Evaporador rotatório.

3.2.2 Produção de fibras por extrusão

3.2.2.1 Visão geral do processo de extrusão

A extrusão é o processo que conforma o material, forçando-o a passar por um orifício devido a aplicação de altas pressões (Figura 3-5) [Rigiz, D. 2001]. O processo simples de extrusão é dito eficiente quando a mistura termoplástica é capaz de manter o formato adquirido após a passagem pelo orifício do molde, sem a ação de outras forças, por um tempo suficiente longo que permita os próximos passos do processo [Benbow, J. 2000].

Os elementos do composto a ser extrudado são misturados a altas taxas de cisalhamento e a composição é escolhida de acordo com as propriedades desejadas, sendo que a presença de um ligante é fundamental para garantir a plasticidade da pasta. Para as fibras de PZT um elevado teor de sólido é necessário para permitir a densificação do material.

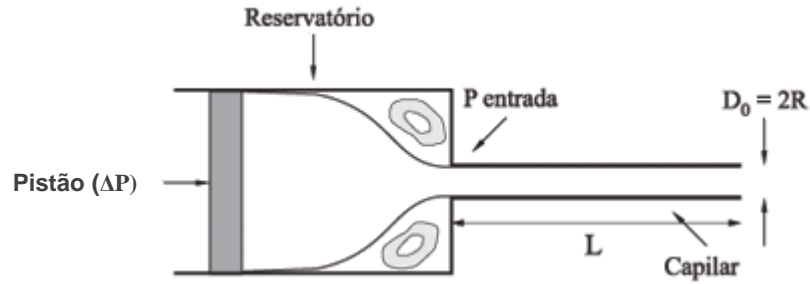


Figura 3-5 Esquema de fluxo no reômetro capilar, quando utilizado para o processo de extrusão [Alves, Juliana. 2006].

3.2.2.2 Preparo da mistura

Equipamento: Reômetro de torque: O reômetro de torque foi criado para medir as propriedades reológicas de polímeros. Um dos problemas encarados pelos usuários desse instrumento é a interpretação dos dados obtidos. Indicações qualitativas da viscosidade do fundido, dependência da viscosidade com a temperatura, degradação e reticulação podem ser obtidas, mas elas não são facilmente convertidas em unidades reológicas absolutas [Goodrich, J. 1967]. Uma visão geral deste reômetro pode ser conferida na Figura 3-6.

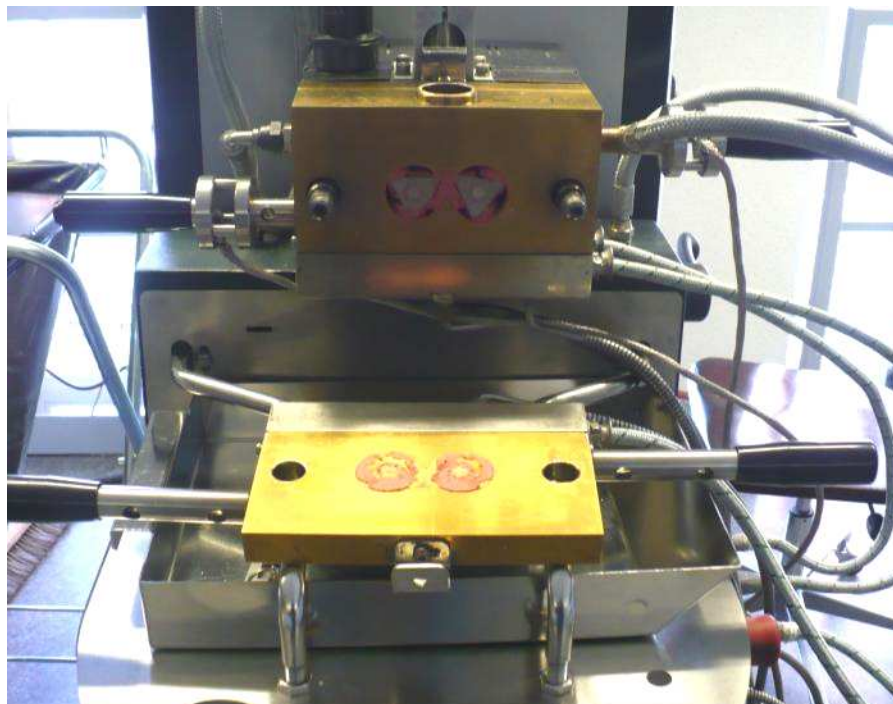


Figura 3-6 Reômetro de torque utilizado para misturar as amostras.

A misturadora consiste de uma câmara e dois rotores alinhados paralelamente e a uma mesma distância um do outro (Figura 3-7 e Figura 3-8). Esses rotores possuem uma velocidade medida em rotações por minuto e na proporção de 3:2, ou seja, enquanto o direito rota a 20 RPM, o esquerdo irá rotar a 30 RPM, por exemplo, além de rotarem em diferentes direções (esquerdo no sentido horário e direito no sentido anti-horário). Os rotores foram desenhados para criar o mais intenso fluxo turbulento possível, de modo a proporcionar uma mistura completamente homogênea, como poder ser visto na Figura 3-8. Olhando para o esquema na Figura 3-7, a menor distância entre o rotor e a parede do compartimento (y_1) gera a máxima taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}_1$). Sendo assim, a maior distância (y_2) irá gerar a menor taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}_2$). Essa avaliação leva a concluir que o processo de mistura não possui uma definida taxa de cisalhamento, mas sim uma faixa distribuída ao longo dos rotores e do compartimento. A situação é ainda mais complexa, porque os rotores foram desenhados não apenas para mover a massa radialmente, mas sim para baixo e para cima ao longo do eixo do rotor, com o fim de melhorar a ação de mistura [[Schramm, G. Thermo Haake. 2004]].

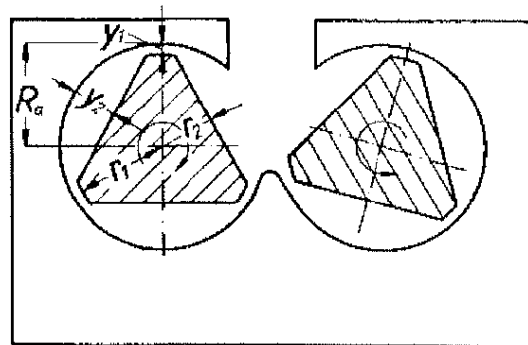


Figura 3-7 Vista transversal da câmara onde a mistura é realizada no reômetro de torque e os rotores usados [Schramm, G. Thermo Haake. 2004].



Figura 3-8 Rotores do reômetro de torque.

Uma quantidade de material/mistura termoplástica suficiente para preencher o compartimento é adicionada e fundida pela aplicação de uma temperatura. O torque total (M) requerido para girar os rotores durante a fusão a uma determinada velocidade (RPM) é variável, portanto é medido continuamente por um sistema de alavancas. A temperatura do termoplástico, a qual muda com o passar do tempo devido à dissipação de energia viscosa é determinada por termopares presentes no interior do compartimento. Sendo assim, os dados obtidos consistirão de valores para torque e temperatura a uma velocidade constante em função do tempo [Blyler, L. L. 1967].

Metodologia do processo de mistura: A Figura 3-9 ilustra o histórico termo-mecânico de um polímero durante a mistura. Quando o polímero é colocado no interior do compartimento, as partículas oferecem certa resistência à rotação dos rotores e, portanto, o torque aumenta. Quando as partículas são desaglomeradas, essa resistência é ultrapassada. Assim, o torque necessário para a rotação a mesma velocidade constante é diminuído e irá entrar em equilíbrio por certo período de tempo. Posteriormente, o torque aumenta novamente devido a fusão da superfície dos grânulos que irão coalescer gerando pequenas partículas. Quando a transferência de calor é suficiente para fundir completamente o centro das partículas, o comportamento será mais fluido. Conseqüentemente, o torque irá diminuir novamente, assim como, atingirá um estado de equilíbrio e então, dois fenômenos podem acontecer com o polímero: reticulação ou degradação. Na prática, o tempo correspondente ao primeiro máximo é bastante curto e raramente observado.

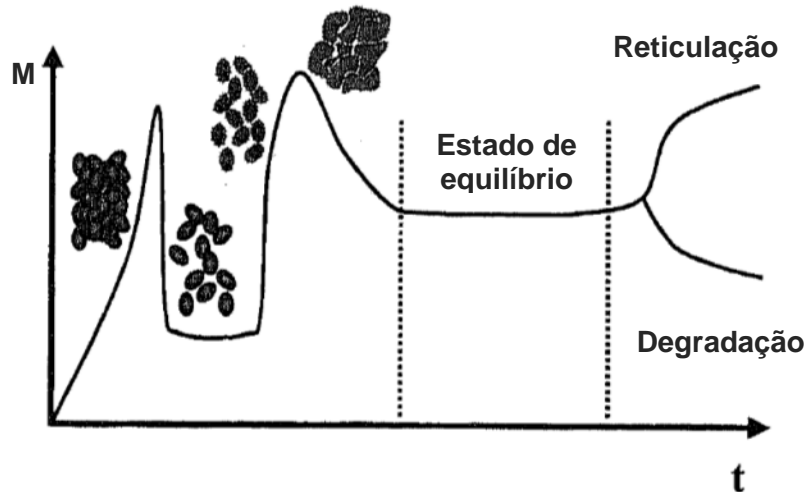


Figura 3-9 Diagrama de torque (M) versus tempo (t) para um polímero ao longo de uma mistura no reômetro de torque [Bousmina, M. 1998].

A homogeneidade do material durante e após a mistura precisa ser avaliada. A qualidade desta é importante, pois durante o processo de extrusão um sistema homogêneo é requerido para manter o comportamento reológico e para atingir fibras com propriedades uniformes após a sinterização. Dessa forma, para promover a consolidação de partículas e a uniformidade microscópica, é necessário submeter à mistura a um processo de alta taxa de cisalhamento. A mistura foi realizada em um reômetro de torque (HAAKE PolyLab Mixer, Rheomix 600, Thermo Scientific) como o ilustrado na Figura 3-6.

O compartimento do reômetro de torque (mostrado na Figura 3-7) possui um volume de 69 cm^3 quando ambos os rotores já estão na posição de trabalho. Para promover a homogeneização necessária somente 70 % do volume da câmara foi preenchido, sendo este valor 49 cm^3 . Dessa forma, as quantidades dos materiais a serem adicionados foram calculadas a partir das suas densidades e do seu conteúdo de sólido na mistura. Os parâmetros de mistura foram baseados em trabalhos anteriores [Bohac, W. M. 2008]. O esquema na Figura 3-10 descreve o processo de mistura usado. Inicialmente o instrumento foi configurado na temperatura de 130°C e 10 RPM.

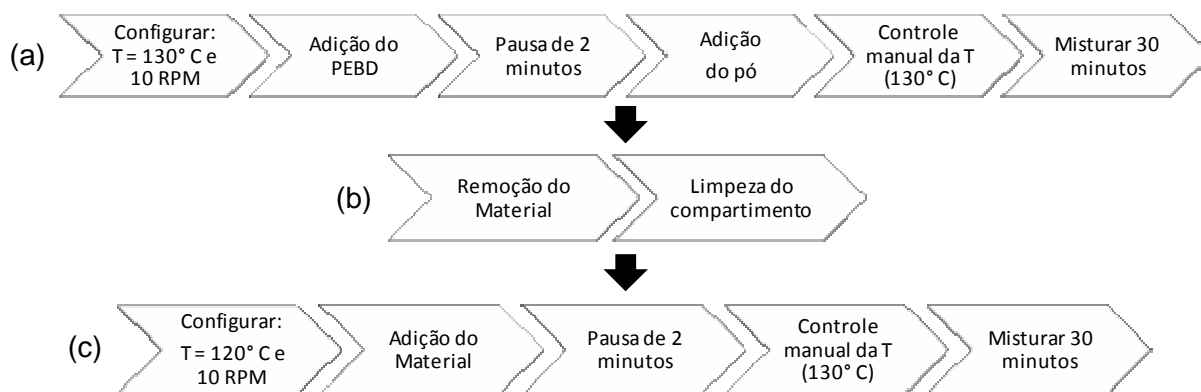


Figura 3-10 Esquema do processo de mistura.

No gráfico representado na Figura 3-11 o processo de mistura pode ser acompanhado considerando a temperatura e o torque gerado. Os materiais foram adicionados, primeiramente o polímero (uma pausa de dois minutos foi realizada para permitir a fusão do mesmo além de distribuí-lo no compartimento e na superfície dos rotores), em seguida o pó pode ser adicionado. Seguindo a etapa 1 e 2 (indicadas na Figura 3-10), quando os materiais são adicionados, a temperatura cai drasticamente devido a temperatura ambiente dos mesmos ao serem adicionados, aumentando, dessa forma, o torque. Ambos, torque e temperatura entrarão em equilíbrio quando o equilíbrio térmico também acontecer, significando que todo o material estará fundido e molhado pelo ligante termoplástico. Porém, desde que os rotores geram um fluxo turbulento, a fricção entre as partículas será transformada em energia térmica, o que aumenta a temperatura do sistema. Devido a este fenômeno, a temperatura do compartimento deve ser controlada manualmente para manter as medidas obtidas pelos termopares próximas aos 130° C desejados na primeira etapa da mistura.

Na Figura 3-11 após quatorze minutos a temperatura de 130° C foi atingida e, portanto, a contagem dos 30 minutos de mistura a temperatura constante pode ser iniciada, finalizando a primeira etapa do processo (Figura 3-10a).

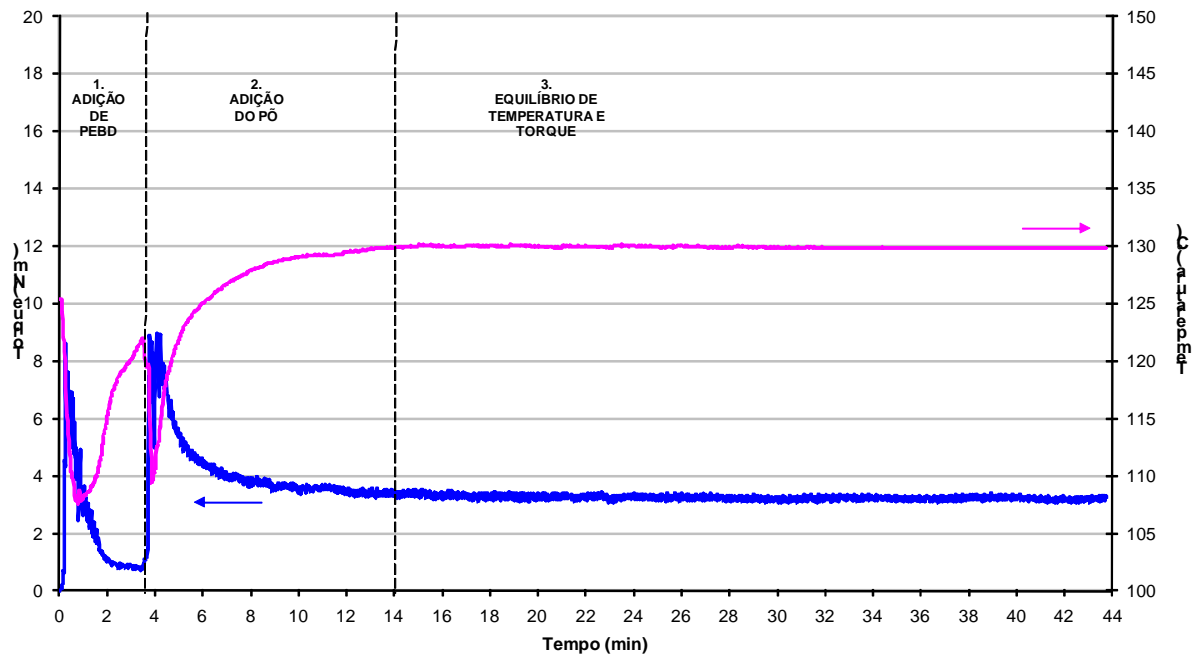




Figura 3-11 Torque vs. tempo para um sistema composto de um polímero e um pó.

A próxima etapa do processo foi a remoção do material do compartimento de mistura, devido à presença de material puro aderido na superfície dos rotores, tornando necessária uma segunda etapa de mistura para tornar o material completamente livre de heterogeneidades (Figura 3-10b). Para isso a temperatura selecionada no reômetro foi de 120°C e o mesmo material foi re-adicionado. Assim como na primeira etapa, a temperatura foi manualmente controlada devido à temperatura inicial do material e, considerando que neste ponto os aglomerados já estão parcialmente destruídos, a energia interna da mistura é modificada e então, menos energia de fricção será transformada em calor, o que significa que na segunda etapa menos ajustes quanto à manutenção da temperatura precisarão ser feitos (Figura 3-10c).

Composições usadas: No processo de extrusão apenas uma mistura entre o pó de PZT (recoberto com ácido esteárico) e o PEBD precisa ser realizada. Para isso, 58 % de pó cerâmico foram adicionados em volume na mistura, pois tal proporção oferece boas propriedades reológicas ao ser misturada com polímero, além de originar fibras com boa densificação após a sinterização [Heiber, J. 2009]. Na produção de fibras simples de PZT os dois pós de PZT apresentados foram utilizados: SP-53 e SP-505, as quantidades são mostradas na Tabela 3-7.

Tabela 3-7 Propriedades e parâmetros empregados na mistura de PZT (SP-53 ou SP-505) e PEBD.

Propriedades	Valores
Vol.% de PZT (SP-53 ou SP-505) recoberto	58.00
Vol.% de PEBD	42.00
Massa de pó de PZT recoberto (g)	205.90
Massa de LDPE (g)	18.66
Densidade teórica da mistura (g/cm ³)	4.55
Torque da mistura (N.m)	4.2
Matérias-prima antes da mistura	
Mistura homogênea	

3.2.2.3 Extrusão

Equipamento: Reômetro capilar: A reometria capilar é uma técnica que direciona o fluxo através do capilar de um molde pela aplicação de pressão por meio de um pistão (Figura 3-12). Próximo da entrada do molde existe um sensor de pressão, o qual permite a obtenção das propriedades reológicas do material processado. Durante o fluxo do material no interior do capilar, as propriedades de força e taxa de cisalhamento, próximas à parede, podem ser derivadas da relação de Poiseulle:

$$\gamma_{ap} = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad \text{[Equação 2.5]}$$

$$\tau_{ap} = \frac{R\Delta P}{2L} \quad \text{[Equação 3.2]}$$

onde γ_{ap} e τ_{ap} denotam a taxa de cisalhamento aparente na parede (s^{-1}) e a tensão de cisalhamento (Pa), respectivamente, para um fluxo através de um capilar de raio R e comprimento L, a um fluxo volumétrico Q obtido pela diminuição da pressão ΔP . A viscosidade aparente é dada pela Equação 3.3.

$$\eta_{ap} = \frac{\tau_{ap}}{\gamma_{ap}} \quad \text{[Equação 3.3]}$$

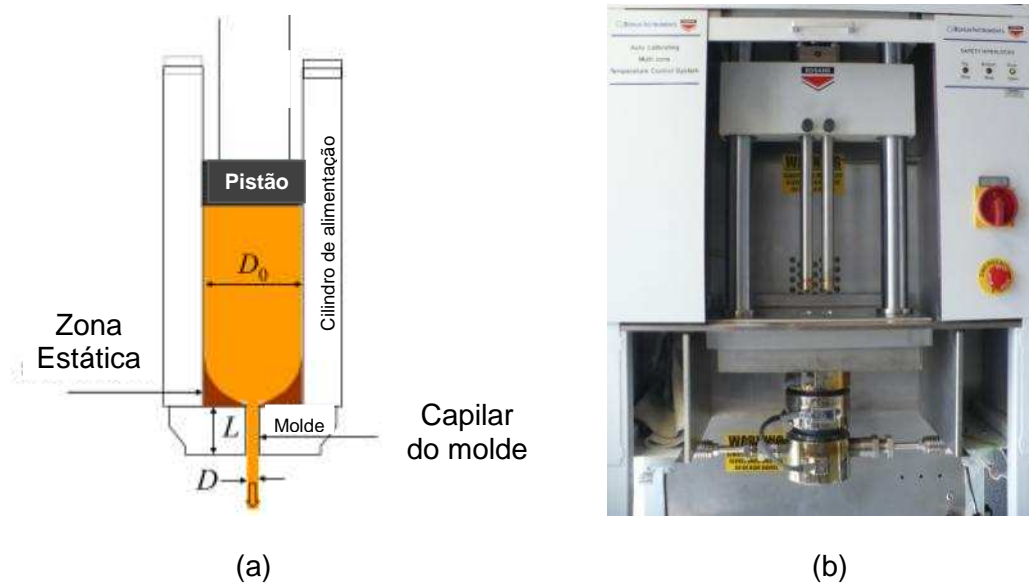


Figura 3-12 (a) Esquema de um reômetro capilar. (b) Equipamento utilizado.

Como o molde pode ser modificado e a velocidade do pistão bem definida para gerar específica taxa de cisalhamento, esse sistema pode ser usado para extrudar fibras, enquanto o acompanhamento reológico do material é realizado.

Parâmetros usados: Os processos de extrusão foram realizados com o reômetro capilar (Capillary Rheometer Flowmaster RH7 from Rosand). Os parâmetros utilizados são mostrados na Tabela 3-8.

Tabela 3-8 Parâmetros usados na extrusão de fibras de PZT.

Parâmetros	Extrusão do PZT (SP-505 e SP-53)
Taxa de cisalhamento (1/s)	20
Temperatura (°C)	120
Diâmetro do molde (µm)	1000 e 300
Comprimento do molde (mm)	16
Ângulo de entrada do molde (°)	60

3.2.3 Produção de fibras ocas por co-extrusão

3.2.3.1 Visão geral do processo de co-extrusão

Seguindo o princípio da extrusão, o processo de co-extrusão pode ser definido como a passagem de duas pastas plásticas (compostas da cerâmica e do polímero termoplástico) pelo mesmo orifício do molde, gerando um corpo verde de seção transversal uniforme. Este processo está sendo usado recentemente para a produção de cerâmicas e tubos multicamadas, além de fibras. A maior vantagem do uso da co-extrusão é a diminuição do número de etapas do processo [Kaia, C. 2002].

Na extrusão convencional, o objeto fabricado adquire o formato transversal do orifício do molde usado para a extrusão e não pode ser menor do que ele. Um molde complexo é necessário para formar um produto de complexa seção transversal por simples extrusão. Já quando co-extrusão é usada, um molde simples redondo ou quadrado pode ser utilizado para redução de diâmetros e formação de produtos de complexa geometria. A geometria é definida quando os materiais que farão parte do processo são prensados e então colocados de uma maneira possível de ser co-extrudada e manter a geometria após a redução do diâmetro. Este é o material de alimentação do processo de co-extrusão, e neste trabalho o cilindro será denominado de “pré-formato”.

A Figura 3-13 esquematiza a fabricação de fibras de PZT por co-extrusão. Nela, dois materiais previamente misturados a altas taxas de cisalhamento (usando um reômetro de torque) estão sendo co-extrudados. O primeiro é denominado “principal” por ser a mistura feita de PZT e PEBD, a qual originará as fibras de PZT (Figura 3-13a). O segundo material é denominado “provisório”, sendo que sua função é preencher o espaços em torno da fibra de PZT (Figura 3-13b). O material principal e provisório precisam apresentar o mesmo comportamento reológico para possibilitar a redução do diâmetro da seção transversal mantendo a geometria [Van Hoy, C. 1997]. Para isso, a quantidade de sólidos foi ajustada

em ambas as misturas a fim de obter o mesmo torque no reômetro e, portanto, a mesma viscosidade (Figura 3-13c).

A montagem do compósito pré-formado (Figura 3-13f) é realizada em duas etapas. Após misturar o PZT e o PEBD em altas taxas de cisalhamento, um cilindro com 7,7 mm de diâmetro e 50 mm de comprimento é extrudado usando o reômetro capilar (Figura 3-13d). Posteriormente, a mistura do material provisório é prensada com o formato de um cilindro de 24 mm de diâmetro e 50 mm de comprimento (Figura 3-13e). Um orifício é feito usando uma broca de 7,7 mm. Neste, o cilindro de PZT é introduzido. Se as propriedades reológicas estiverem semelhantes, a redução do diâmetro poderá ser realizada sem alterar a geometria do compósito pré-formado, como exemplificado na etapa g da Figura 3-13, gerando os monofilamentos (Figura 3-13h).

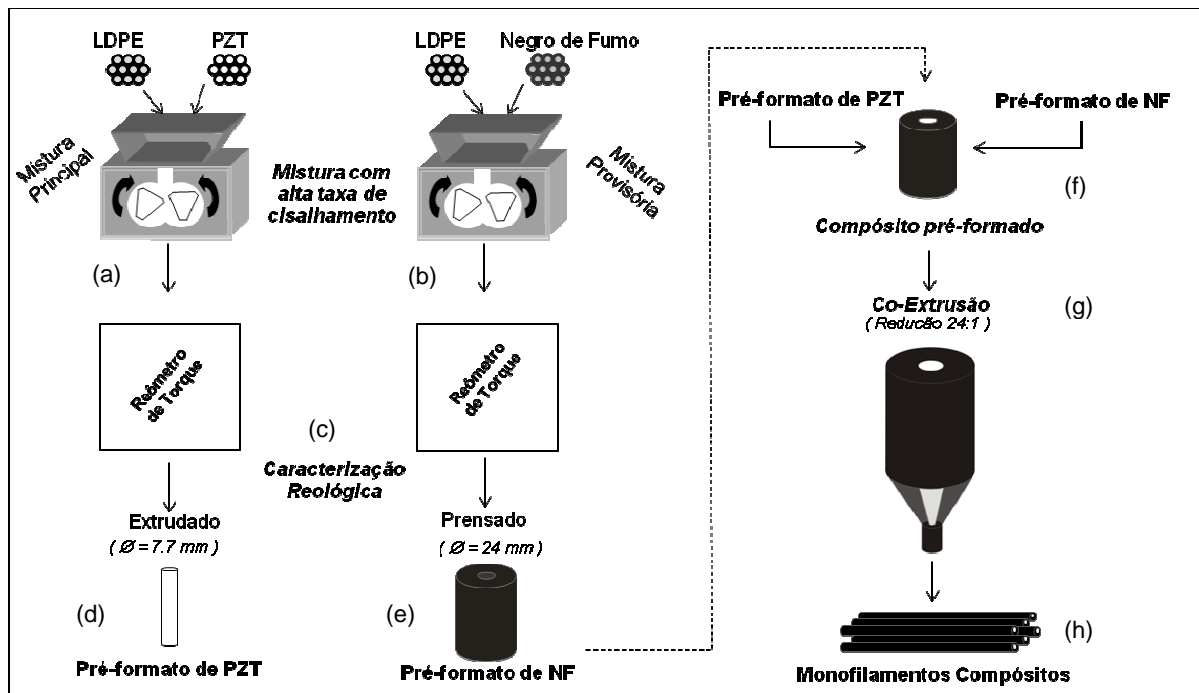





Figura 3-13 Esquema da co-extrusão de fibras de PZT.

Porém, neste trabalho, o objetivo foi a co-extrusão de fibras ocas de PZT. Sendo assim, as posições dos materiais no compósito pré-formado, precisaram ser invertidas. Dessa forma o material provisório foi o cilindro inserido no centro do tubo de 24 mm composto de PZT, nesta situação. O material provisório será degradado no processo de retirada dos ligantes, formando o orifício da fibra oca.

3.2.3.2 Composição, equipamento e parâmetros da mistura

As misturas foram realizadas usando um reômetro de torque, de acordo com o método já descrito no item 3.2.2.2.2.

Tabela 3-9 Composições usadas como material provisório.

Propriedades	MCC	MCC + AE	NF
Vol.% de pó	31.00	41.00	25.00
Vol.% de PEBD	69.00	59.00	75.00
Massa de pó (g)	23.66	31.29	22.94
Massa de PEBD (g)	30.66	26.22	33.33
Massa de corante (g)	0.124	0.132	0.00
Massa de ácido esteárico (g)	0.00	0.14	0.00
Densidade teórica da mistura (g/cm ³)	1.12	1.19	1.17
Torque da mistura (N.m)	4.08 ± 0.04	4.20 ± 0.06	4.04 ± 0.04
Matérias-primas antes da mistura			
Mistura homogênea			

3.2.3.3 Fabricação do compósito pré-formato

Prensagem do pré-formato de PZT: Os cilindros de PZT com 24 mm de diâmetro foram conformados pela técnica de prensagem uniaxial (Opus, Römheld). Devido ao polímero termoplástico presente na formulação (PEBD), um sistema de aquecimento foi usado para elevar a temperatura da matriz metálica (Figura 3-14). Primeiramente, a mistura foi deixada por 40 minutos dentro de uma estufa a 140° C para diminuir a viscosidade e permitir o manuseio do material ao preencher o orifício da matriz. A matriz usada é mostrada na Figura 3-14b. O pré-formato de PZT gerado é um cilindro com 24 mm de diâmetro (mesmo diâmetro do orifício do reômetro capilar, dessa forma ele irá encaixar perfeitamente) e o seu comprimento depende da quantidade de material colocada no interior do molde e da pressão aplicada, sendo o máximo 60 mm (Figura 3-15).

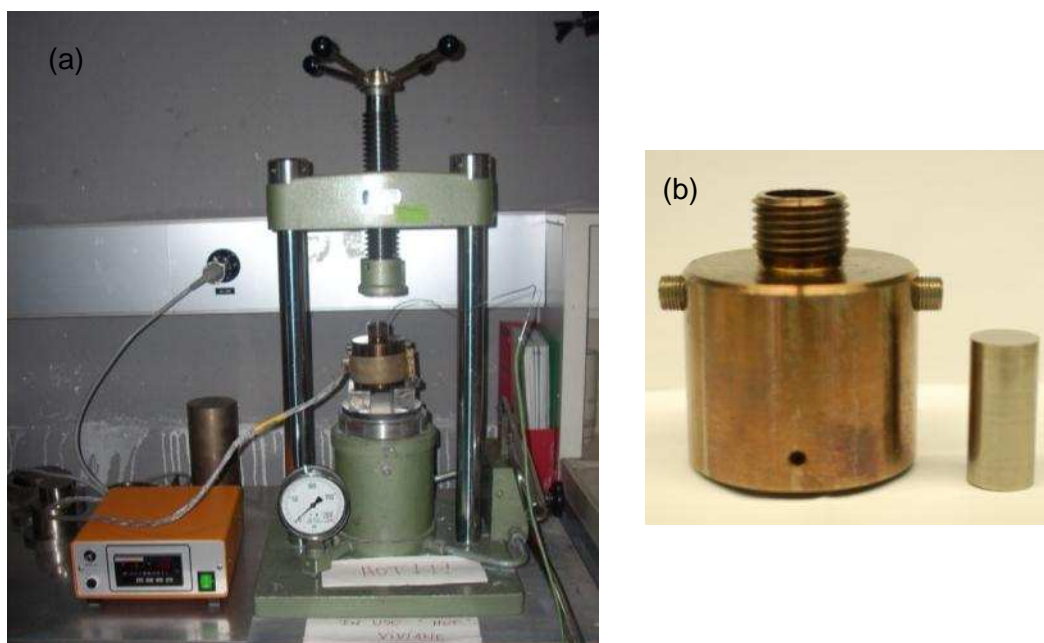


Figura 3-14 (a) Prensa com sistema de aquecimento. (b) molde e pistão usados para a prensagem uniaxial.

O sistema de aquecimento foi setado para manter uma temperatura de 120° C. Dessa forma a superfície do cilindro obtida do contato entre a mistura e a parede do molde é lisa. Caso contrário, se o molde estivesse frio durante o seu preenchimento, quando a mistura tocasse as paredes, o polímero iria perder calor, gerando uma superfície defeituosa e diminuindo a temperatura de sistema de prensagem. A pressão aplicada foi em torno de 20 MPa.

Extrusão do pré-formato de MCC/NF: Junto com o já mencionado pré-formato de PZT com 24 mm, existe a necessidade de conformar a parte interna formada pelo material provisório, sendo esta um cilindro de 7,7 mm de diâmetro. Este foi extrudado usando o reômetro de capilar a temperatura de 108° C e velocidade do pistão de 10 mm/min. Como o objetivo era a produção de fibras ocas, um orifício de 7,7 mm foi perfurado no eixo central do cilindro de 24 mm, no qual o pré-formato de material provisório foi adicionado. O esquema e os pré-compósitos obtidos são mostrados na Figura 3-15.

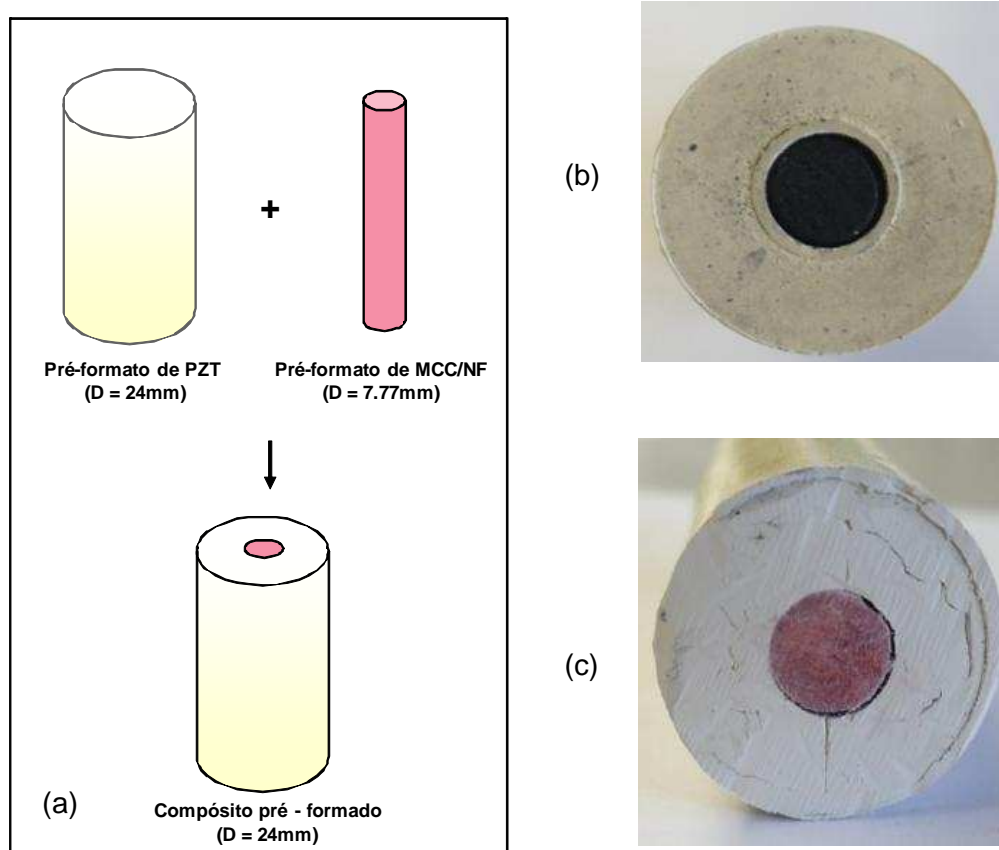


Figura 3-15 (a) Esquema da produção do compósito pré-formatado para a produção de fibras ocas de PZT por co-extrusão. (b) NF e PZT pré-compósito. (c) MCC e PZT pré-compósito.

3.2.3.4 Equipamento e parâmetros da co-extrusão

A extrusão foi realizada em um reômetro capilar como descrito em 3.2.2.3. Os mesmos parâmetros da Tabela 3-8 foram usados, porém apenas o molde com 1000 μm de diâmetro foi utilizado.

3.2.3.5 Análise da eficiência do processo de co-extrusão

Para verificar a capacidade do compósito pré-formado de manter a sua geometria após a redução do diâmetro na co-extrusão, fotos foram tiradas da superfície transversal dos filamentos (a fim de medir o diâmetro da parte interna formada de material provisório). Para isso, um microscópio Leica – Wild M3Z foi utilizado. As áreas da parte externa (PZT) e da parte interna (material provisório) foram medidas por meio de um software e comparadas com as proporções originais (24 mm no externo e 7.7 mm no interno).

3.2.4 Caracterização das fibras extrudadas e co-extrudadas (ocas) de PZT

Duas geometrias de fibras foram determinadas para serem produzidas ao longo deste trabalho. O primeiro tipo fabricado foram fibras simples de PZT, provenientes do processo simples de extrusão. Posteriormente, o processo de co-extrusão foi empregado para a fabricação de fibras ocas de PZT. Sendo assim, ambos os tipos de fibras foram sinterizados e caracterizados usando os mesmos parâmetros.

3.2.4.1 Propriedades no estado verde

As fibras foram produzidas a partir dos pós cerâmicos de PZT, por extrusão contínua e coletadas manualmente a cada 15 cm. São consideradas propriedades no estado verde as características observadas entre o processo de moldagem dos materiais na forma de fibra e a etapa de sinterização para fibras simples e de retirada do ligante para fibras ocas. São elas:

- * Capacidade de manter a geometria após a conformação no formato de fibras, considerando o diâmetro e a curvatura longitudinal.

- * Defeitos superficiais visíveis.

- * Inchamento do extrudado, isto é, a razão entre a medida do diâmetro das fibras e do diâmetro do orifício do molde usado na conformação.

Para os dois primeiros itens somente a análise visual foi utilizada. Para o terceiro, as medidas dos diâmetros das fibras foram feitas usando um microscópio óptico (Leica – Wild M3Z) acoplado com um micrômetro.

3.2.4.2 Retirada do ligante

Para as fibras simples a retirada do ligante foi realizada juntamente com o processo de sinterização, devido a sua geometria. Sendo assim, esta etapa foi utilizada somente para as fibras ocas fabricadas por co-extrusão, pois somente elas possuem o material provisório localizado no eixo central, o qual precisa ser degradado de forma extremamente lenta para não causar danos na parte exterior, a qual gerará a fibra piezoelétrica. Após esse procedimento, espera-se que as fibras não possuam qualquer parcela orgânica e que suas estruturas continuem intactas, pois se não, a etapa de sinterização seria realizada em vão.

Análises termogravimétricas (TGA): As análises termogravimétricas foram realizadas com as matérias-primas utilizadas para avaliar o comportamento de volatilização. Esse teste revela em qual temperatura o material inicia a decomposição, como ela se dá e em qual temperatura ele é completamente eliminado. As análises foram realizadas utilizando as misturas de pó e polímero. O equipamento usado foi um Mettler Toledo TGA/SDTA 851-E. Os parâmetros foram 1° C/min como taxa de aquecimento e a temperatura de 25° C a 650° C, realizadas duas vezes com diferentes atmosferas (oxigênio e ar).

Quando o NF é o material provisório: A primeira queima das fibras ocas co-extrudadas usando o NF como material provisório foi realizada em um forno tubular com atmosfera de oxigênio (Figura 3-16). As temperaturas dos patamares foram escolhidas de acordo com as taxas de degradação obtidas da análise termogravimétrica da mistura de 25 vol. % de NF + 75 vol. % de PEBD. A atmosfera foi escolhida de acordo com o menor resíduo presente a 550° C (ATG em ar e em oxigênio foram realizadas). A Figura 3-17 mostra o programa de temperaturas utilizadas.



Figura 3-16 Forno tubular usado para a remoção do ligante e do material provisório quando o NF foi usado.

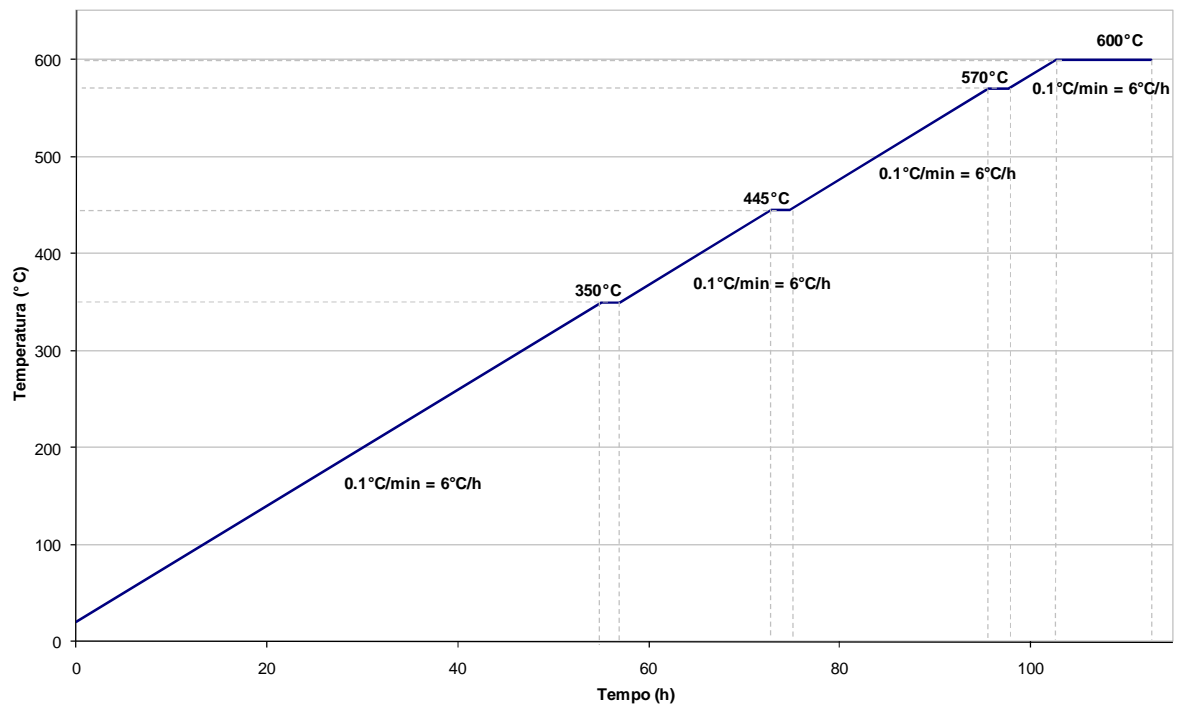


Figura 3-17 Programa usado para a retirada do material provisório quando o NF foi usado.

Quando a MCC é o material provisório: Análise termogravimétrica também foi base para a escolha das temperaturas e atmosfera, quando a mistura de 31 vol. % de MCC e 69 vol. % de PEBD foi usada. A queima foi efetuada em um forno de aquecimento resistivo (Pyrotech 1300C, Pyrotech, EUA) comum em ar. A curva de queima está ilustrada na Figura 3-18.

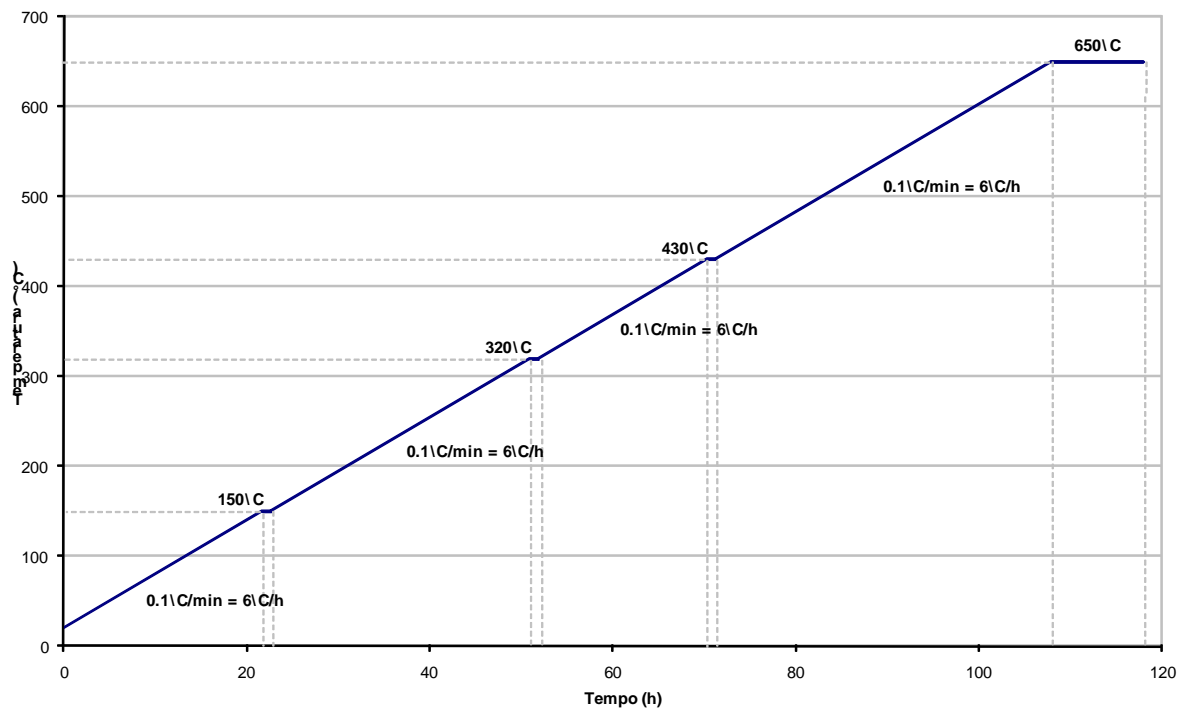


Figura 3-18 Programa utilizado para a retirada do material provisório quando a MMC foi usada.

3.2.4.3 Programa de sinterização

O programa usado na sinterização de ambos os tipos de fibras (Figura 3-19), foi definido por diferentes tratamentos térmicos aplicados às fibras de PZT, sendo que o que gerou as melhores propriedades piezoelétricas foi determinado como padrão [Heiber, J. 2007]. O primeiro patamar foi estabelecido à temperatura de 550°C por duas horas, para garantir a retirada das impurezas e resíduos orgânicos antes do início da densificação do PZT (etapa mais importante para as fibras extrudadas sendo que a etapa de retirada do ligante não foi realizada). Após, as fibras foram sinterizadas a 1100°C, com um patamar de duas horas.

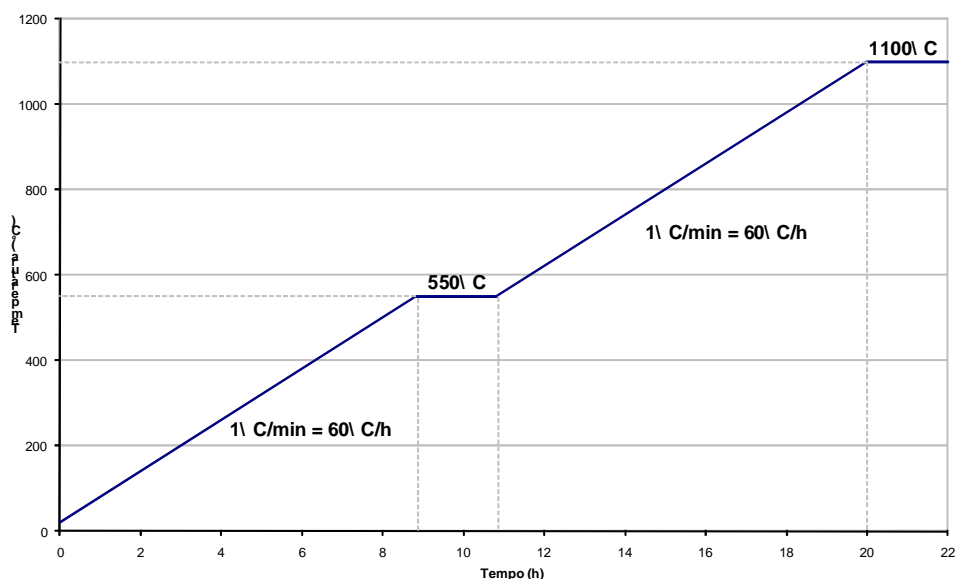


Figura 3-19 Programa de sinterização usado para as fibras de PZT extrudadas e co-extrudadas.

Excluindo os defeitos microestruturais e as partes heterogêneas da composição, o maior problema durante a sinterização do PZT é a volatilização do óxido de chumbo (PbO) em altas temperaturas. Isso pode ser minimizado reduzindo a temperatura de sinterização para abaixo de 900° C. Porém, para as mesmas propriedades serem alcançadas, um pó com tamanho de grão menor do que 1 µm precisa ser usado para garantir a densificação. O uso de dopantes como neodímio e lantânio pode ser empregado, pois eles melhoram as propriedades ferroelétricas mesmo com uma microestrutura mais pobre.

A alternativa usada neste estudo para manter a estequiometria do PZT, ou seja, para auxiliar na contenção da volatilização do PbO, foi o uso de uma atmosfera enriquecida com chumbo. Para isso, na parte interna da tampa de alumina uma camada formada por pós de chumbo foi adicionada. Ela foi composta pelos seguintes materiais e quantidades: 0,92 g de PbZrO₃ e 0,08 g de ZrO₂ e denominada PZ + Z.

Para espalhar homogêneamente os pós na superfície interna da tampa, eles foram dissolvidos em acetona, a qual após evaporação pode também mantê-los aderidos. Um substrato de zircônia com pequenos entalhes foi usado para acomodar as fibras. Após ele foi colocado em uma base de alumina e coberto com a tampa também de alumina, como mostrado na Figura 3-20. Após, pó de alumina foi colocado entre a tampa e a base para selar a atmosfera de PbO durante a sinterização das fibras.

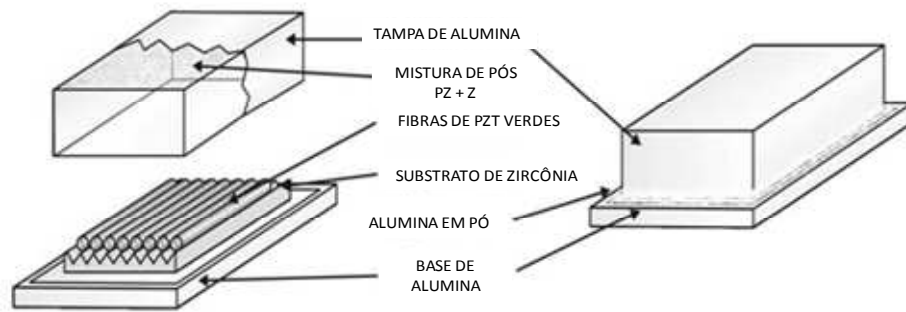


Figura 3-20 Esquema dos suportes usados na etapa de sinterização das fibras de PZT.

3.2.4.4 Medida da retração linear de queima

Os diâmetros das fibras antes e após a etapa de sinterização foram medidos usando um microscópio óptico (Leica – Wild M3Z) acoplado com um micrômetro. Considerando que a retração das fibras foi isotrópica e linear (considerando retração em diâmetro), o cálculo foi realizado a partir da Equação 3.4.

$$R_{linear} (\%) = \frac{\bar{D}_{verde} - \bar{D}_{sinterizado}}{\bar{D}_{verde}} \times 100 \quad \text{[Equação 3.4]}$$

onde \bar{D}_{verde} é o diâmetro médio das fibras a verde e $\bar{D}_{sinterizado}$ é o diâmetro médio das fibras sinterizadas. A retração linear teórica pode ser calculada usando a relação:

$$R_{teorica} (\%) = 1 - \sqrt[3]{\frac{vol.\% \text{ de PZT}}{100}} \times 100 \quad \text{[Equação 3.5]}$$

3.2.4.5 Ceramografia

Ceramografia é o estudo da morfologia e estrutura das cerâmicas. Para a realização desta análise, o plano de interesse da amostra é cortado, lixado, polido e atacado com um reagente químico, de modo a revelar as interfaces entre os diferentes constituintes que compõem o material. Quanto ao tipo de observação, são subdivididas, basicamente em análises macroscópicas e microscópicas.

Embutimento das amostras: As fibras foram embutidas para permitir a avaliação da microestrutura usando microscopia de varredura (MEV, Tescan TS51368M). Após sinterizadas as fibras foram cortadas manualmente em pedaços com 10 mm de comprimento, em média. Um sistema de resinas com cura a frio (Kulzer Technorit 4000) foi

usado para o embutimento das amostras, pois ele apresenta boa resistência a abrasão (necessária durante o lixamento e polimento) e certa plasticidade, o que auxilia nos problemas gerados pela fragilidade, sensibilidade e dimensões das fibras cerâmicas [Täffner, Ulisses. 2004].

Polimento das amostras: Após a cura da resina, as amostras embutidas foram lixadas e polidas usando um sistema no qual o tamanho dos grãos abrasivos nas lixas foi sendo diminuído ao longo do processo (Tabela 3-10) em uma politriz *Jean Wirtz Phoenix 4000*. Após a última etapa, uma superfície lisa e espelhada pôde ser obtida, permitindo a avaliação da superfície real do material PZT.

Tabela 3-10 Etapas de lixamento e polimento e seus parâmetros.

Etapa	Sistema Abrasivo	Base	Grão (μm)	Lubrificante	Vel. (RPM)	Pressão (N)	Tempo (min)
Lixar	SiC	Papel abrasivo	325	Água	150	Manual	Até obter superfície plana
Lixar finamente	Susp. de diamante	Pano de polir	6	Óleo	100	20	30
Polir	Susp. de diamante	Pano de polir	3	Óleo	100	20	30
Polir finamente	Susp. de diamante	Pano de <i>Nylon</i>	1	Óleo	100	20	10
Finalizar	Suspensão de alumina	Pano de polir	0,04	Água	100	15	30

Preparação de amostras para MEV: Depois de serem polidas, as fibras embutidas foram recobertas com uma camada de ouro-paládio em um *Cressington Sputter Coater 108 auto*. Esta etapa é fundamental desde que as fibras de PZT não são condutoras, e a condutividade é a propriedade fundamental para a análise no microscópio de varredura.

Ataque químico das amostras: Por serem cerâmicas de alto desempenho, as fibras de PZT foram atacadas quimicamente. Muitos materiais cerâmicos apresentam alta resistência química e por isso requerem a aplicação de componentes químicos agressivos para permitir a revelação das fronteiras de grão e dessa forma, a obtenção do tamanho de grão. As amostras foram atacadas usando uma solução de 1 mL de ácido fluorídrico (40 %

concentrado), 4 mL de ácido clorídrico (32 % concentrado) e 95 mL de água destilada, na qual foram mantidas por 8 segundos. O tempo do ataque foi o mesmo para ambos os tipos de fibras e diâmetros.

3.2.4.6 Microestrutura e propriedades

Porosidade: Para a determinação da porosidade, fotos foram tiradas das amostras polidas e sem estarem atacadas quimicamente usando o MEV. Elas foram analisadas por meio do programa *Gatan Digital Micrograph*, o qual considera o contraste entre os poros (pontos negros) e da superfície do material (área clara). A parte negra gera um número de pixels que é dividido pelo total de pixels da figura, obtendo um valor em porcentagem para a porosidade.

Tamanho de grão: Nesta etapa as mesmas amostras após serem re-polidas (para retirar a camada condutora necessária para o MEV) e atacadas quimicamente foram usadas. Para medir o tamanho de grão, o método de intercepção linear foi usado, seguindo o padrão britânico 623-313 e por meio do software de análise de imagem *Lince*.

As imagens obtidas por MEV foram de boa qualidade, desde que a diferença entre o tamanho de grãos pode ser vista claramente. Entretanto, o método de medida por ele mesmo é sujeito a falhas. Especialmente o ataque químico, o qual causa certa incerteza, pois varia de amostra para amostra, sendo que frações de segundo a mais ou menos, podem deixar de revelar os limites entre os grãos de forma apropriada. Quando atacadas a mais, produtos de corrosão são formados na superfície da amostra e falsas fronteiras de grão podem ser verificadas. Quando deixadas por pouco tempo em contato com a solução, apenas uma parcela das fronteiras é revelada, causando a medida de um tamanho de grão errôneo, maior que o real. Portanto, para sanar tais problemas um número maior de 500 grãos foi medido para cada tipo de amostra.

Superfície de fratura: O tipo de superfície de fratura das fibras de PZT foi avaliado. Elas foram quebradas manualmente e após as superfícies geradas foram analisadas por MEV.

3.2.4.7 Análise das fases (DRX)

As fibras sinterizadas foram moídas até formar um pó com pequeno tamanho de grão por meio de um pistilo. Os materiais moídos foram colocados como uma camada no topo de um porta-amostra para difração de raios x, formado por um monocristal de silício.

A análise de DRX foi feita em um difratômetro da marca *X'pert PRO PANalytical MPD*. As configurações do programa utilizado foram: ângulos de 5° a 80°, passo de 0,02° e tempo de exposição de 1,25 segundos por passo. A fonte de radiação foi $\text{CuK}\alpha$, operando a 40kV-40mA.

3.2.4.8 Propriedades piezoelétricas

A resposta piezoelétrica das fibras de PZT foram medidas usando um método desenvolvido pelo Centro de Tecnologias Estruturais da *ETH*, em Zurique (Suíça). O método se baseia nas pequenas alterações dimensionais que acontecem quando um campo elétrico é aplicado por um analisador mecânico dinâmico [Belloli, Alberto. 2008].

As amostras precisam ser preparadas para análise como demonstrado na Figura 3-21.

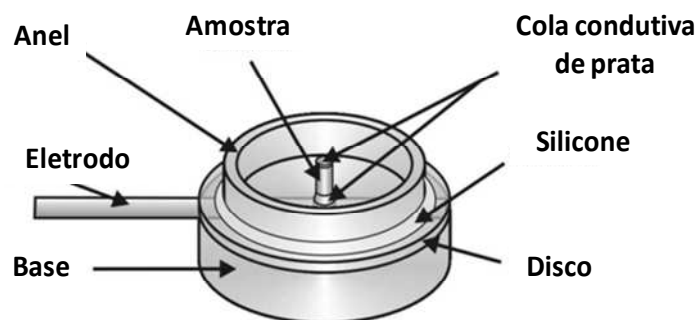


Figura 3-21 Amostra para as medidas piezoelétricas [Belloli, Alberto. 2008].

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Uso do ácido esteárico

Na Figura 4-1 a diferença entre os torques de uma mistura de PZT e PEBD com moléculas de ácido esteárico adsorvidas e outra sem recobrir é mostrada. Como esperado, para uma composição com 58 vol. % de PZT, o torque medido com a presença de ácido esteárico foi muito menor do que quando este não foi adicionado à mistura, comprovando a capacidade de dispersão e conseqüentemente, nas propriedades reológicas.

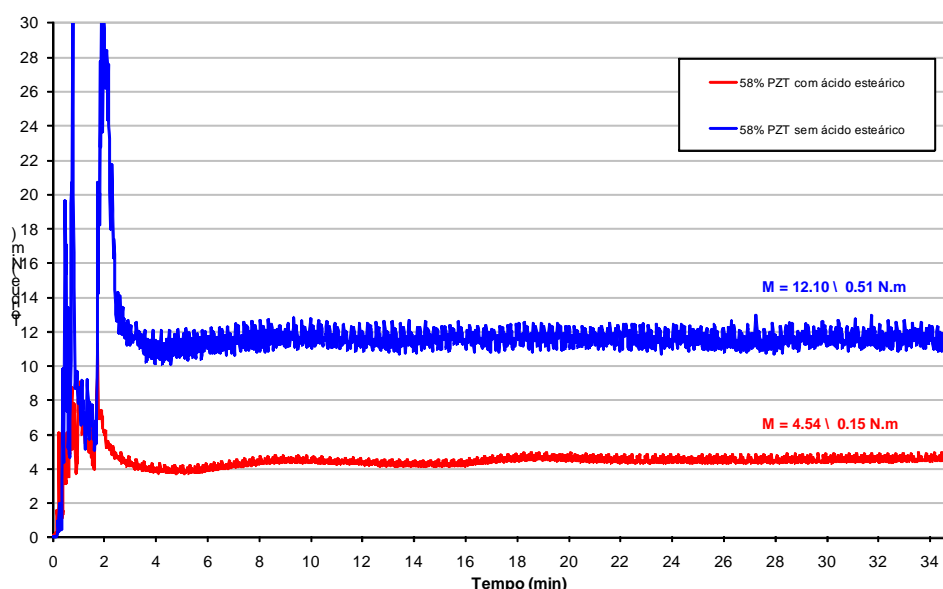


Figura 4-1 Torque vs. tempo de um sistema de PZT + PEBD.

Quando recoberto, o número de aglomerados de partículas deveria ser reduzido devido à melhor homogeneização do pó melhorada pelo uso de surfactante. O efeito pode ser verificado medindo o tamanho de partícula antes e depois do processo de adsorção. Como esperado, o PZT recoberto com ácido esteárico exibiu o menor tamanho de partícula Figura 4-2. Somente os resultados para o pó SP-505 estão sendo mostrados.

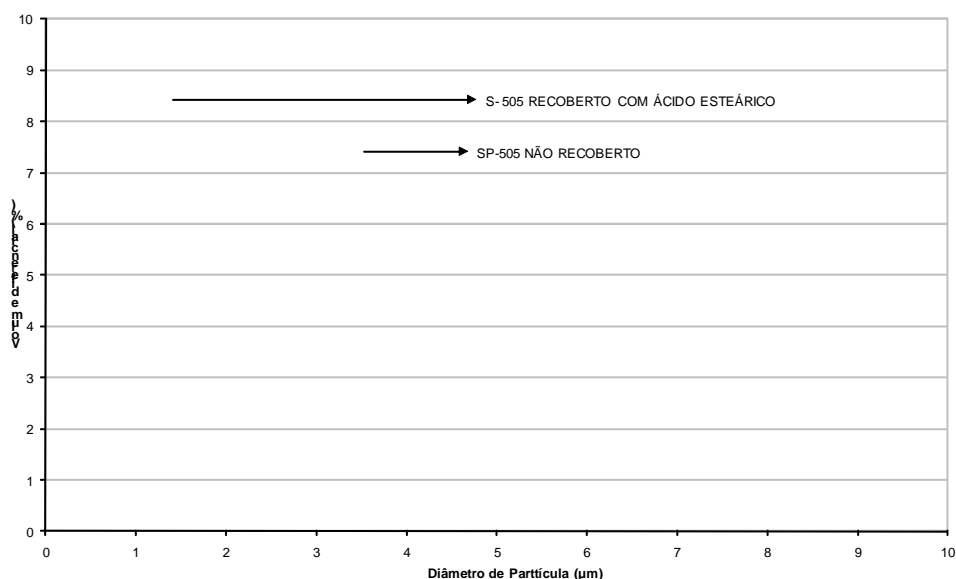


Figura 4-2 Diagramas de tamanho de partícula para PZT.

Sendo que após a adsorção de uma camada de ácido esteárico na superfície das partículas de PZT, a densidade foi modificada. Quando dois ou mais componentes são misturados, a densidade final pode ser calculada usando a regra das misturas. Aqui, foi utilizada a expressão:

$$W_{rec.} \times \rho_{rec.} = W_{nao-rec.} \times \rho_{nao-rec.} + W_{acido-est.} \times \rho_{acido-est.} \quad [\text{Equação 3.6}]$$

onde, W é a massa adicionada de material e ρ é a densidade.

Como o ácido esteárico usado neste trabalho possuía uma densidade de 0,85 g/cm³ e a densidade do PZT sem recobrir era 7,863 g/cm³, então a densidade calculada utilizando a Equação 3.6 foi 7,767 g/cm³. Para verificar, o valor de densidade foi medido em um picnômetro de hélio e o resultado foi 7,35 g/cm³ (o qual foi usado no cálculo das porcentagens em volume na mistura).

4.2 Caracterização das fibras extrudadas de PZT

Para a produção das fibras por extrusão os dois pós de PZT disponíveis foram utilizados. As fibras geradas com dois diferentes diâmetros foram caracterizadas. Os resultados são mostrados na seqüência.

4.2.1 Propriedades no estado verde

Quando o pó SP-53 foi usado na mistura para a extrusão, as fibras não foram capazes de manter o formato linear, curvando-se como mostrado na b para ambos os diâmetros usados. Isso pode ser explicado se considerarmos o tamanho de partícula e a área superficial. Considerando os dados obtidos na caracterização dos pós de PZT (Tabela 3-1), podemos ver que a área superficial das partículas de SP-53 é maior do que as de SP-505. Sendo assim, o processo de recobrimento das partículas com ácido esteárico, pode não ter sido eficiente o suficiente para formar uma camada tripla em todas as partículas, não garantindo a completa estabilização do pó no polímero. Outro motivo pode ser o processo de mistura dos componentes a serem extrudados, sendo que se uma mistura homogênea, entre o pó e o polímero, não é realizada, posteriormente durante o aquecimento do sistema e extrusão do termoplástico, a capacidade de manter o formato geométrico é prejudicada, devido às diferentes concentrações de sólido, gerando o curvamento verificado.

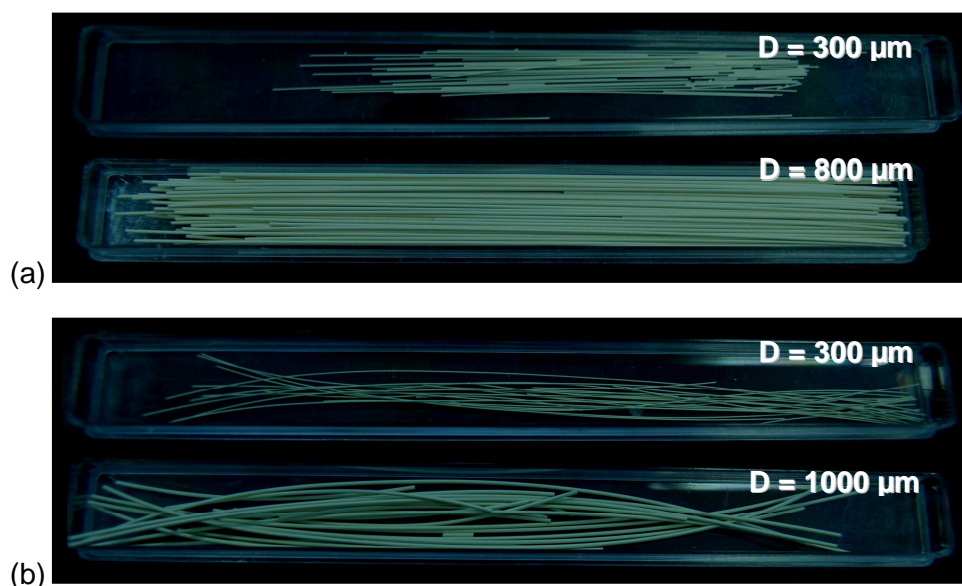


Figura 4-3 Fibras extrudadas no estado verde. (a) Usando o pó SP-505; (b) Usando o pó SP-53.

Para medir o diâmetro das fibras a verde, quando o pó SP-53 foi usado, elas foram colocadas em um substrato de zircônia (com entalhes) e deixadas por 30 minutos em uma estufa a 130°C para tentar recuperar o formato reto da fibra.

Tabela 4-1 mostra os diâmetros a verde e sinterizados, assim como os valores obtidos para o inchamento do extrudado e retração linear. As fibras extrudadas pela matriz de diâmetro 300 μm usando ambos os pós cerâmicos, exibiram em inchamento do extrudado mais alto, devido as suas menores dimensões e, portanto, ao maior tempo de

compressão do material durante processamento, pois a velocidade do pistão depende do diâmetro do molde em uso (Equação 3.2). Isso provoca um melhor empacotamento das partículas, que após sair do capilar do molde, tendem a inchar, como uma forma de aliviar as tensões geradas.

Tabela 4-1 Medidas dos diâmetros a verde, sinterizados, inchamento do extrudado e retração linear na queima.

Pó	Diâmetro da matriz (μm)	$D_{\text{verde}} + \sigma$ (μm)	σ/D_{verde} (%)	Inchamento do extrudado (%)	$D_{\text{sinterizado}} + \sigma$ (μm)	$\sigma/D_{\text{sinterizado}}$ (%)	Retração (%)
SP-505	300	324 ± 7	2.03	8.04 ± 0.021	239 ± 8	3.24	26.32 ± 2.28
	800	803 ± 25	3.09	0.42 ± 0.031	664 ± 19	2.90	17.26 ± 2.58
SP-53	300	328 ± 8	2.52	9.20 ± 0.024	263 ± 15	5.66	19.71 ± 5.38
	1000	999 ± 14	1.37	-0.10 ± 0.014	794 ± 37	4.71	20.54 ± 4.06

Como as fibras extrudadas foram fornecidas prontas no estado verde, quando o diâmetro foi medido, as fibras do pó SP-505 que deveriam possuir 1000 μm de diâmetro, tinham na realidade 800 μm . Sendo assim, a comparação entre estas e as fibras de 1000 μm feitas com o pó SP-53 não seria apropriado. Para resolver esse problema, a comparação foi realizada para o mesmo pó e diferentes diâmetros, permitindo a análise da influência do diâmetro nas propriedades. Após, para a comparação entre os pós, os resultados para 300 μm foram usados, para verificas as diferenças no desempenho.

4.2.2 Fibras sinterizadas

Depois da sinterização, as fibras SP-505 mantiveram o mesmo formato geométrico, sem danos superficiais, para ambos os diâmetros. Entretanto, as fibras de 300 μm ficaram aderidas ao substrato de zircônia. Sendo assim, a sinterização foi refeita usando um novo substrato. Como pode ser visualizado na Figura 4-4, as fibras de SP-53 não mantiveram o formato retilíneo atingido após o período na estufa, curvando-se novamente após a sinterização. Uma densificação heterogênea devido a uma mistura não homogênea dos componentes pode ser a razão.

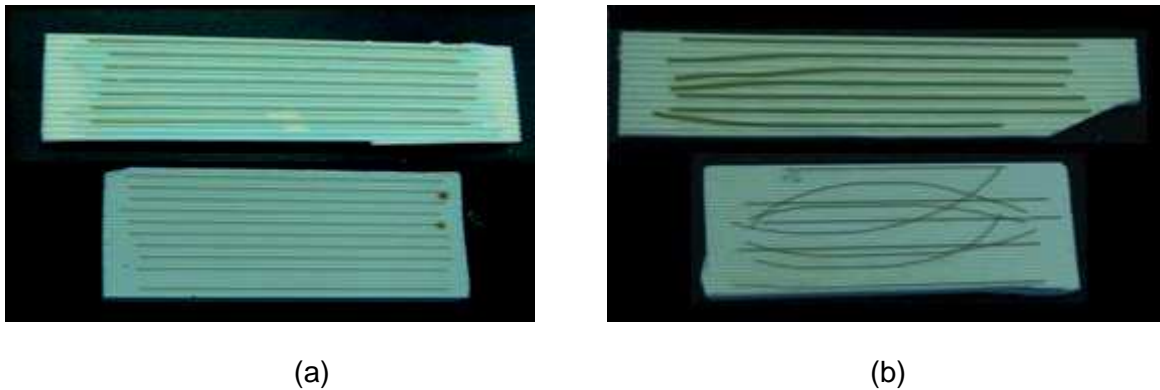


Figura 4-4 Fibras sinterizadas. (a) Uso do PZT SP-505 (topo: 800 μm , base: 300 μm); (b) Uso do PZT SP-53 (topo: 1000 μm , base: 300 μm)

Ao medir o diâmetro das fibras sinterizadas (Tabela 4-1), as fibras SP-505 mostraram um desvio padrão menor do que as SP-53. Isso significa que elas puderam manter as propriedades geométricas de uma forma mais eficiente durante a densificação, o que prova a melhor homogeneidade dessa mistura.

4.2.3 Retração linear na queima

A retração linear teórica durante a queima foi calculada para um conteúdo de sólido de 58 % em volume e ela seria 16,60 %. Depois da sinterização, a mais alta retração foi apresentada pelas fibras SP-505 de 300 μm e dessa forma, a mais alta densificação. Para as fibras do pó SP-53, a retração não mostrou uma dependência significativa em relação ao diâmetro da fibra (). Quando os desvios padrões das fibras a verde e sinterizadas foram comparados (Tabela 4-1), as fibras do SP-53 após a sinterização mostraram quase o dobro de variação dimensional comparado aos valores à verde, enquanto as SP-505 mantiveram a mesma faixa.

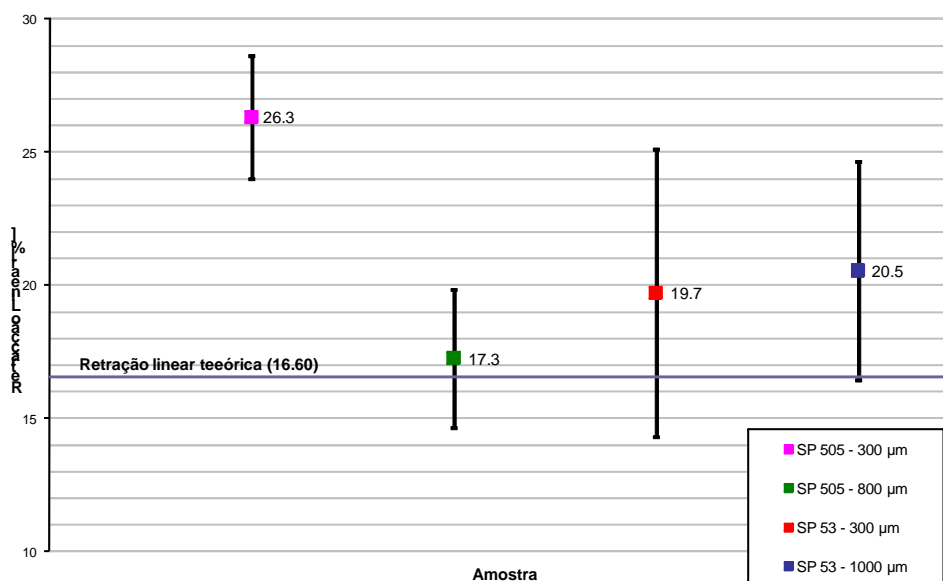


Figura 4-5 Gráfico das retrações medidas nas amostras e da teórica calculada.

4.2.4 Análise microestrutural

A análise da microestrutura foi necessária para uma caracterização apropriada das fibras de PZT. Para isso, avaliações da porosidade, tamanho de grão e superfície de fratura foram realizadas.

4.2.4.1 Porosidade

Cerâmicas bem consolidadas são requeridas para desenvolver bons fatores de acoplamento eletromecânicos, desde que alta densidade e baixa porosidade são desejadas para aplicação em acionadores [Dent, A. C. 2005]. A Figura 4-6 mostra as imagens obtidas por MEV, onde a superfície das fibras depois de polidas mostra a porosidade. As porosidades medidas e seus desvios padrões são indicados na Figura 4-7.

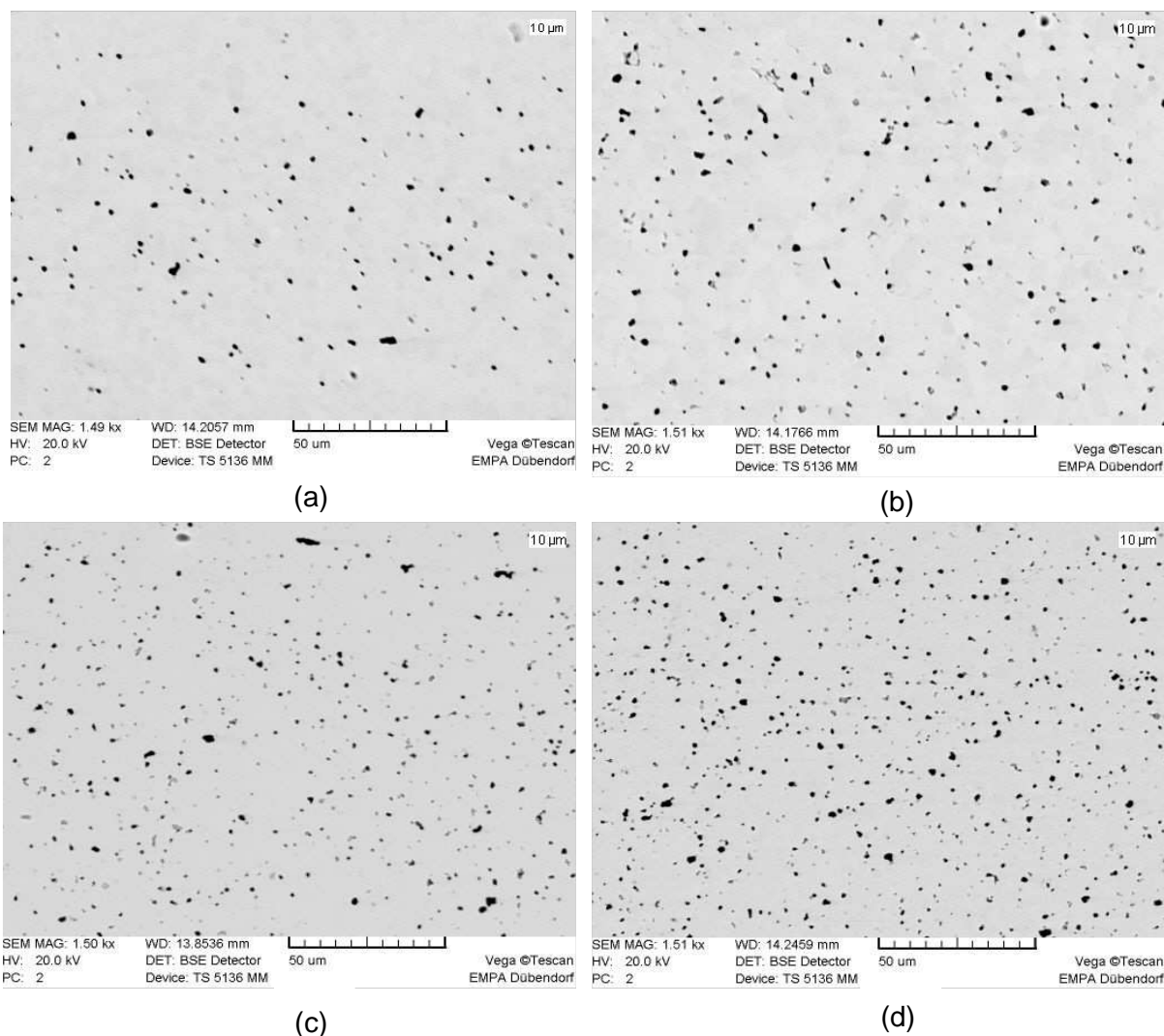


Figura 4-6 Micrografias das fibras investigadas (a) SP-505 e 300 μm ; (b) SP-505 e 800 μm ; (c) SP-53 e 300 μm ; (d) SP-53 e 1000 μm .

A porosidade mais baixa foi encontrada para as fibras de SP-505 com 300 μm , o que faz sentido, desde que a mais alta retração também foi encontrada para este material (Figura 4-5). As porosidades para as fibras SP-53 foram similares (cerca de 4,5 %), concordando também com os resultados obtidos na retração. Porém, as fibras de SP-505 com 800 μm tiveram uma porosidade intermediária e a mais baixa retração. Esses efeitos podem ser explicados de acordo com o maior tamanho de grão encontrado (Tabela 4-2), o que sugere uma sinterização insuficiente [Heiber, J. 2007]. Considerando que todas as amostras apresentaram quase a mesma margem de desvios padrões, isso pode indicar que a homogeneidade na distribuição dos poros também foi similar (Figura 4-6).

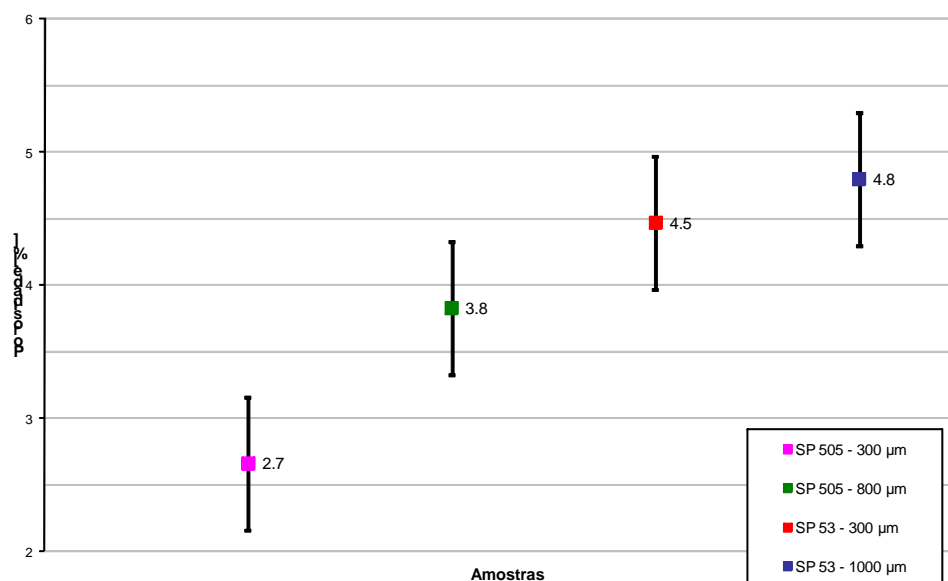


Figura 4-7 Porosidades das fibras de PZT sinterizadas.

4.2.4.2 Tamanho de grão

É bem documentado na literatura que pequenos grãos são prejudiciais para o acoplamento piezoelétrico, devido ao aumento do volume de fronteiras de grão, o que impede a formação dos domínios [Dent, A. C. 2005]. Sendo assim, um grande tamanho de grão é preferencial para aplicações em acionadores.

Considerando o mencionado, o maior tamanho de grão foi documentado para as fibras feitas com o pó SP-505 e com diâmetro de 800 µm, posteriormente, as fibras feitas com o mesmo pó e com 300 µm (Tabela 4-2). Para as fibras feitas com SP-53, o tamanho de grão não se mostrou dependente do diâmetro, desde que os valores observados foram similares.

Tabela 4-2 Resultados do método de interceptação linear para as fibras de PZT.

Powder	Theoretical Diameter (µm)	Mean Grain size (µm)	Largest Grain size (µm)	Smallest Grain size (µm)
SP 505	300	4.65 ± 0.60	5.23	0.84
SP 505	800	6.73 ± 0.36	7.99	0.97
SP 53	300	2.66 ± 0.10	6.09	0.39
SP 53	1000	2.96 ± 0.20	6.62	0.70

A Figura 4-8 indica algumas das imagens usadas para medir o tamanho de grão, após as fronteiras serem reveladas com ataque químico. Olhando as imagens, podemos ver que para todas as amostras, uma distribuição heterogênea de tamanhos de grão foi verificada, na qual grãos grandes são cercados de grãos menores, sendo que a gradiente é maior nas amostras do pó SP-53. Na Tabela 4-2, o maior e o menor grão encontrados para cada amostra são mostrados.

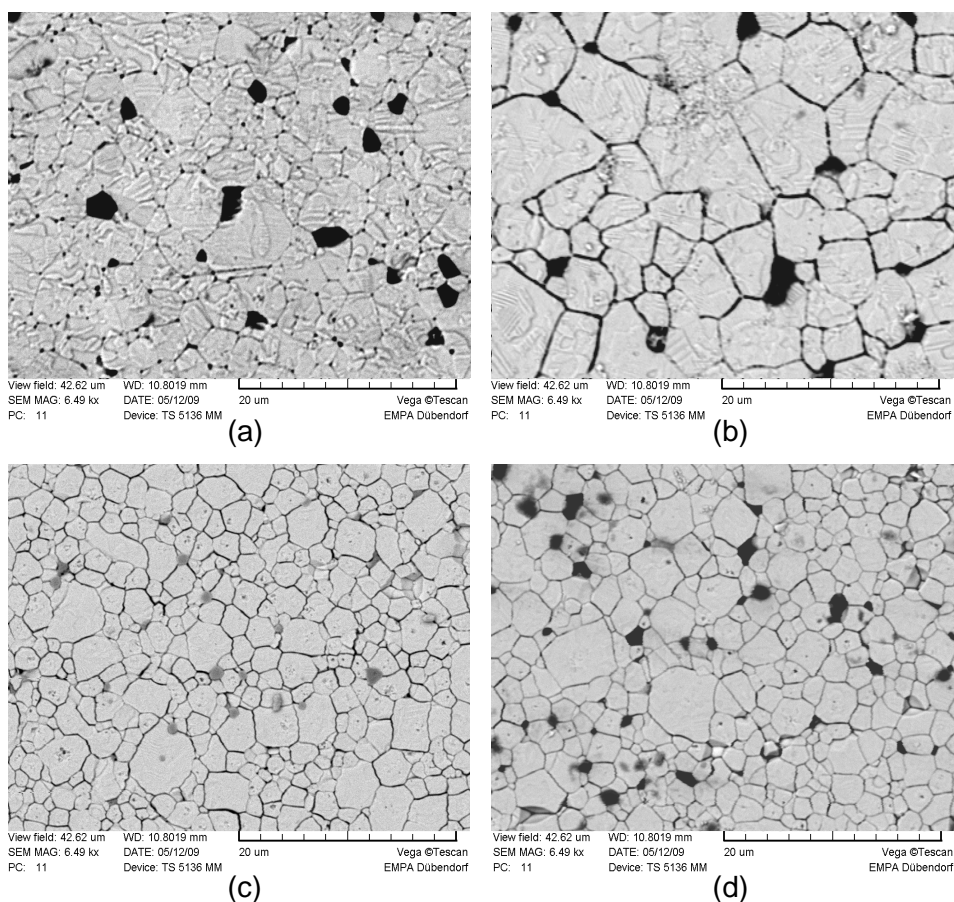


Figura 4-8 Imagens de MEV dos tamanhos de grão (a) SP-505 e 300 μm ; (b) SP-505 e 800 μm ; (c) SP-53 e 300 μm ; (d) SP-53 e 1000 μm .

4.2.4.3 Superfície de fratura

Durante a sinterização, uma fase composta de PbO líquido é formada. Dependendo da intensidade e quantidade desta fase, a geração de diferentes tipos de ligações entre os grãos acontece. A intensidade depende da quantidade de PbO na composição do pó de PZT e da razão entre a superfície e o volume da fibra [Hansch, R. 2003]. Sendo assim, uma quantidade maior de PbO em fase líquida é esperada em fibras finas, pois elas possuem maior relação superfície/volume melhorando a densificação do

material. Então, quanto mais fina for a fibra, maior será a tendência ao tipo de fratura transgranular devido a melhor ligação entre as partículas proporcionadas pela presença da fase líquida. As superfícies de fratura das fibras investigadas são mostradas na Figura 4-9 e Figura 4-10.

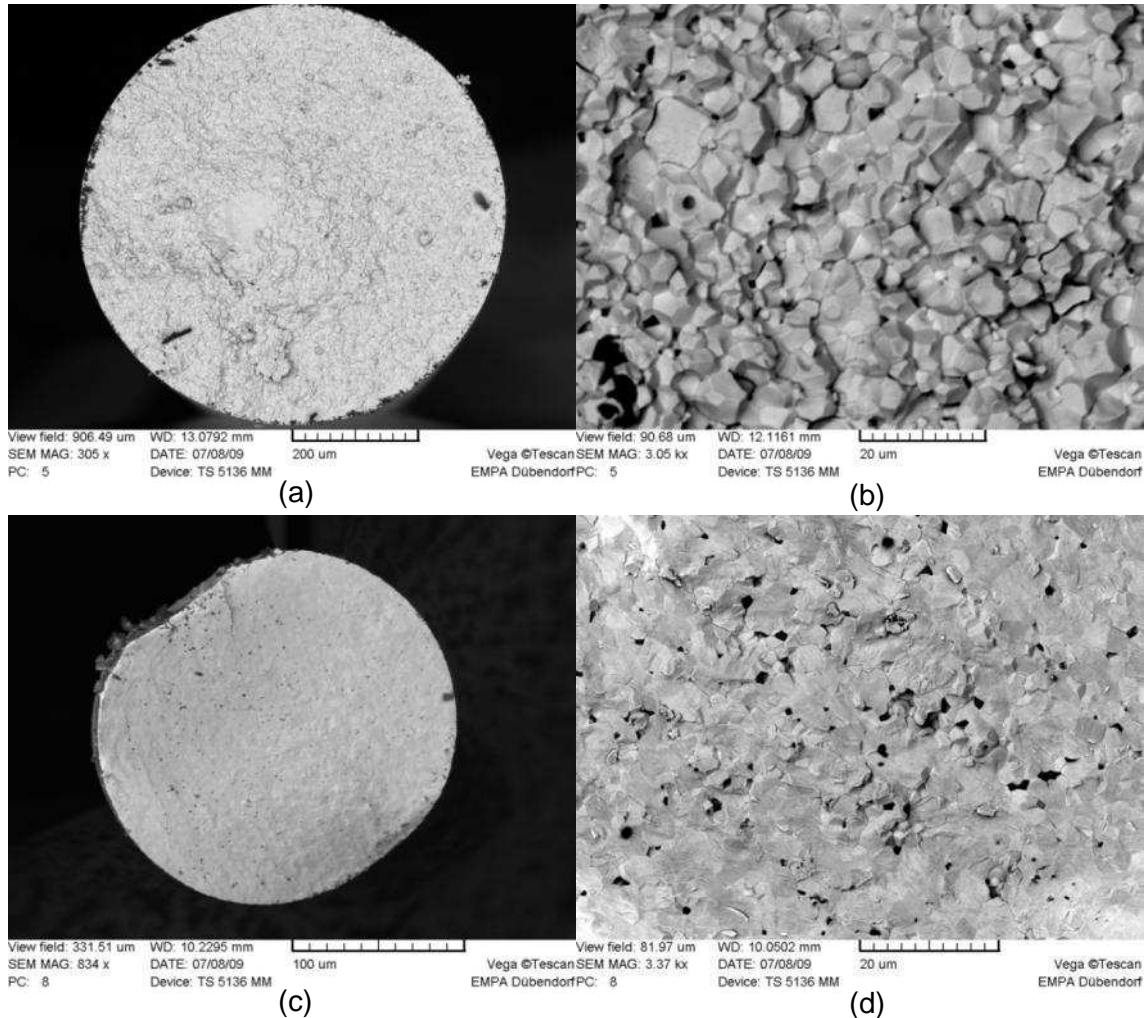


Figura 4-9 Superfície de fratura das fibras de SP-505 produzidas por extrusão. (a) vista geral e (b) vista de perto da fibra com 800 µm; (c) vista geral e (d) vista de perto da fibra com 300 µm.

Como mostrado na Figura 4-9, ambas as fibras feitas com o pó SP-505 atingiram uma boa densificação na temperatura usada para sinterizar, desde que os grãos exibiram formatos poliedrais e as porosidades atingidas foram baixas. As fibras com diâmetro de 800 µm (Figura 4-9b) mostraram um tamanho de grão maior do que as de 300 µm (Figura 4-9d), mas apresentaram fratura, em alto grau, intergranular (Figura 4-9b). Sendo assim, as fibras com 300 µm apresentaram fratura transgranular, confirmando que quanto mais fina é a fibra, maior será a presença da fase líquida de PbO durante o processo de sinterização, causando alta densificação.

Considerando que as fibras feitas com o pó SP-53 foram sinterizadas nas mesmas condições (temperatura e atmosfera), o tipo de superfície de fratura verificado foi completamente diferente (Figura 4-10). Primeiro, levando em conta que as fibras com 1000 μm de diâmetro possuem a menor relação entre superfície e volume, a menor fração de PbO em fase líquida seria esperada. Essa poderia ser o motivo para a fratura predominantemente intergranular apresentada por esse grupo de fibras. Para a mesma composição (pó SP-53), mas para os diferentes diâmetros, as fibras de 300 μm começaram a apresentar fratura transgranular em algumas partes, devido a maior relação entre superfície e volume. Tal diferença pode ser verificada na Figura 4-10.

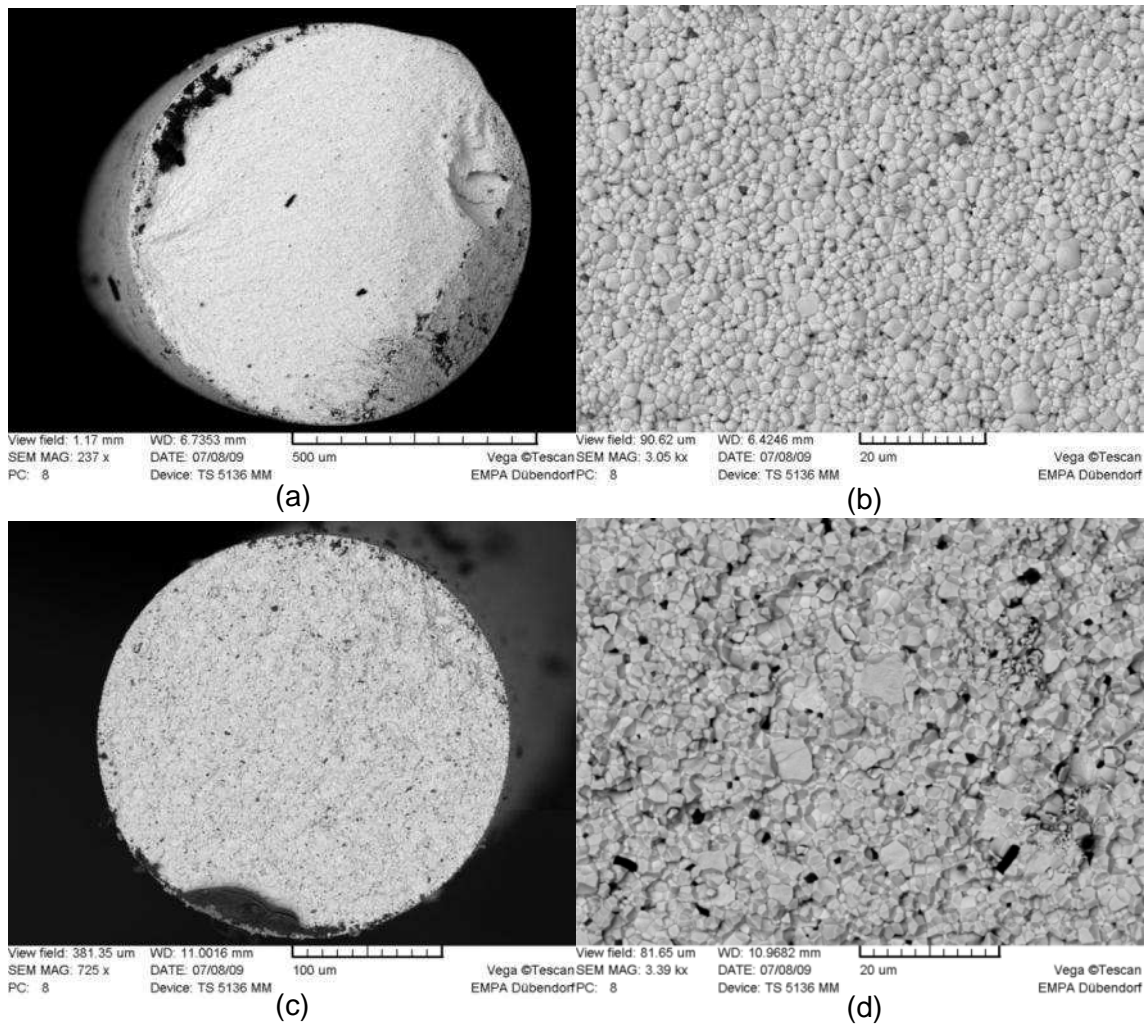


Figura 4-10 Superfície de fratura das fibras de SP-53 produzidas por extrusão. (a) vista geral e (b) vista de perto da fibra com 800 μm ; (c) vista geral e (d) vista de perto da fibra com 300 μm .

4.2.5 Análise de fases (DRX)

A difração de raios x foi usada para identificar as fases presentes. A presença de ambas as fases romboédrica (devido ao PbZrO_3) e tetragonal (devido ao PbTiO_3), indica uma composição próxima ao contorno de fase morfotrófica, no qual a cerâmica apresenta as melhores propriedades piezoelétricas. A composição exata para um desempenho otimizado é difícil de ser prevista, mas foi amplamente divulgado que a proporção das fases romboédrica e tetragonal pode influenciar as propriedades piezoelétricas das fibras de PZT [Dent, A. C. 2005]. Na Figura 4-11 as análises de DRX são mostradas após serem normalizadas com relação ao pico de maior intensidade, ou seja, o pico próximo a 2θ igual a 31° . Todos os espectros obtidos foram semelhantes de acordo com a posição dos picos e as suas intensidades. Não foram verificadas maiores alterações além de alguns picos faltando ou adicionais, sendo que todos os resultados puderam ser diretamente analisados por comparação direta com o banco de dados, gerando apenas a fase PZT sem a presença de outras fases.

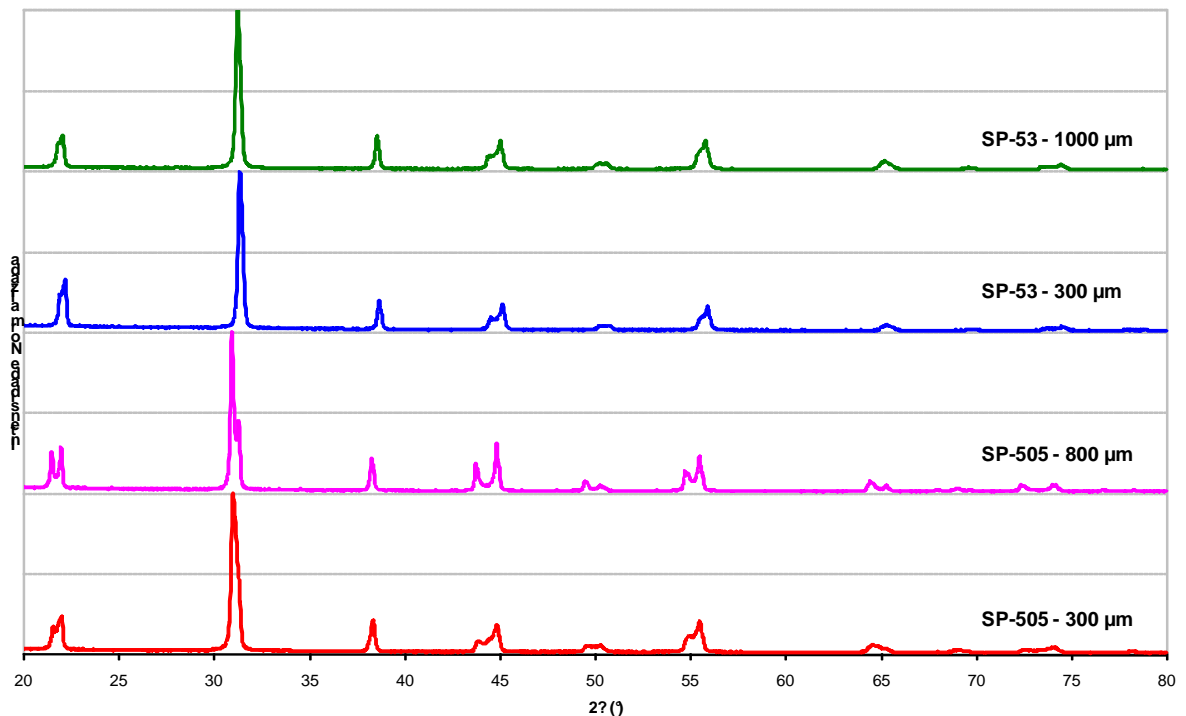


Figura 4-11 Espectro das amostras de fibras de PZT gerado por difração de raios x de $2\theta = 20 - 80^\circ$.

Como citado anteriormente, a coexistência das fases romboédrica e tetragonal caracteriza a composição morfotrófica das fibras de PZT. Sendo assim, para a investigação dos parâmetros eletromecânicos e dielétricos, a identificação das fases presentes é

fundamental. O grupo de reflexão (2 0 0) é especialmente indicado para a análise qualitativa das frações presentes de cada fase devido a sua alta intensidade e boa distinguibilidade [Kungl, Hans. 2005]. A aparência do padrão de difração entre os ângulos de 43° e 46° é governada por dois reflexos tetragonais (0 0 2) e (2 0 0), bem como por um reflexo romboédrico (2 0 0) (Figura 4-12).

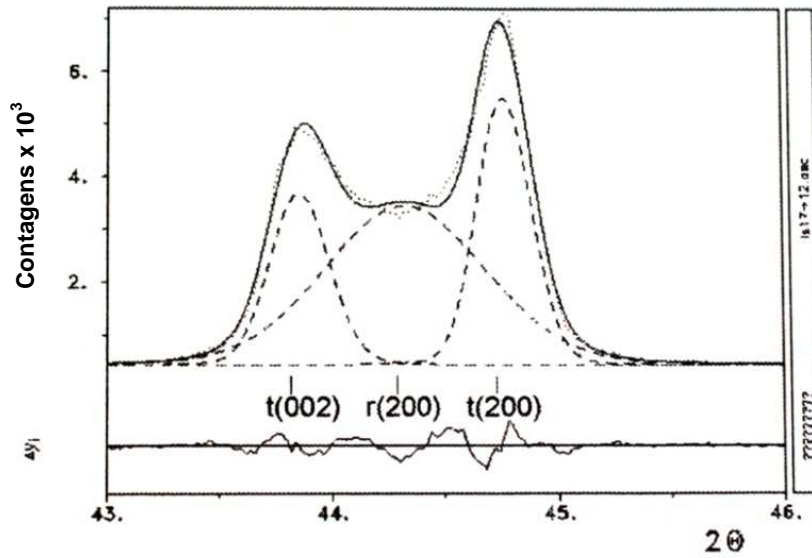


Figura 4-12 Picos de uma cerâmica PZT morfotrófica [Kungl, Hans. 2005].

A Figura 4-13 ilustra os espectros das fibras de PZT entre os ângulos de 42° a 52°, os quais foram normalizados com relação à maior intensidade. Ela gera uma visualização mais detalhada da região importante para o material analisado (PZT), permitindo a comparação entre as amostras. Os resultados mostram que todas as espécies de fibras apresentaram uma mistura de fases, levando a concluir que suas composições estavam próximas ao contorno de fase morfotrópico.

Como resultado, quando o pó SP-53 foi usado, a intensidade da fase romboédrica foi maior do que quando usado o pó SP-505. Isso pode ser explicado pela temperatura de Curie mais baixa apresentada pelo pó SP-53 (Tabela 3-1), ou ainda pelos diferentes níveis de evaporação de chumbo, desde que as fibras foram sinterizadas em cadinhos semelhantes com a mesma atmosfera, mas as camadas de alumina usadas para selar a atmosfera podem ter sofrido falha por terem sido adicionadas manualmente. Quando comparados os diferentes diâmetros das fibras de SP-53, os comportamentos observados foram similares, assim como, a composição das fases.

Enquanto isso, para a fibra de 800 μm feita com o pó SP-505, a menor intensidade da fase romboédrica foi observada, o que indica que após sinterização essa combinação de diâmetro e pó gerou a menor fração de PbZrO_3 . As fibras com 300 μm também mostraram uma baixa fração de fase romboédrica quando comparada as fabricadas com o pó SP-53. Na comparação entre os pós, isso pode ser encarado como uma maior evaporação do chumbo que compõe o PbZrO_3 , diminuindo a fase romboédrica, ou ainda a diminuição da evaporação do chumbo ligado ao PbTiO_3 , aumentando a fase tetragonal nas amostras de SP-505.

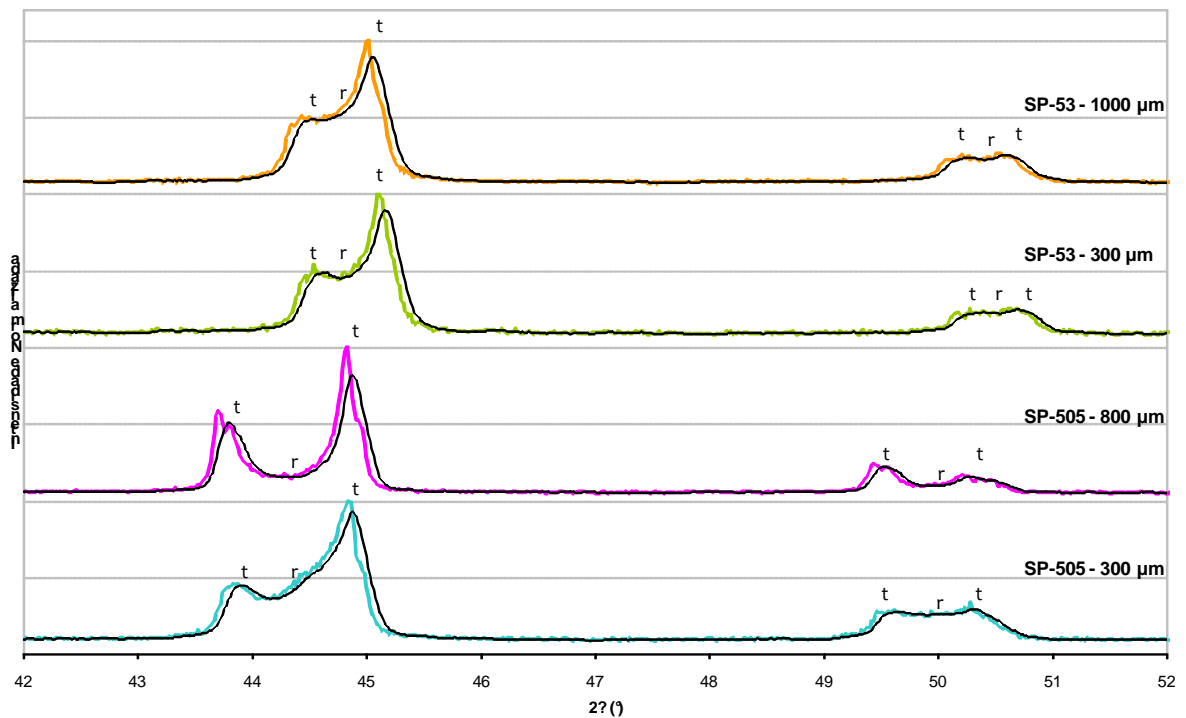


Figura 4-13 Espectro das amostras de fibras de PZT gerado por difração de raios x de $2\theta = 42 - 52^\circ$.

4.2.6 Propriedades piezoelétricas

As propriedades ferroelétricas das fibras de PZT dependem principalmente da porosidade, tamanho de grão e composição das fases. Se a porosidade for alta, o tamanho de grão for pequeno e a composição de fases longe do contorno de fase morfológico, o resultado será um baixo desempenho piezoelétrico. Comparando o comportamento ferroelétrico, maiores deformações são observadas em fibras compostas de fases tetragonais (PbTiO_3) mais altas. Dessa forma, fibras com alto conteúdo de fase romboédrica geram uma menor deformação máxima. Em adição, as mudanças na composição das fases

alteram o campo coercitivo. Com o aumento da fase romboédrica, o campo coercitivo será diminuído [Heiber, J. 2007].

A caracterização ferroelétrica das fibras foi realizada somente para o diâmetro de 300 μm com ambos os pólos para permitir a comparação entre os mesmos. As demais não foram medidas devido à dificuldade do preparo de fibras com diâmetros maiores que 500 micrometros. As curvas borboletas obtidas da média de três medidas são mostradas na Figura 4-14.

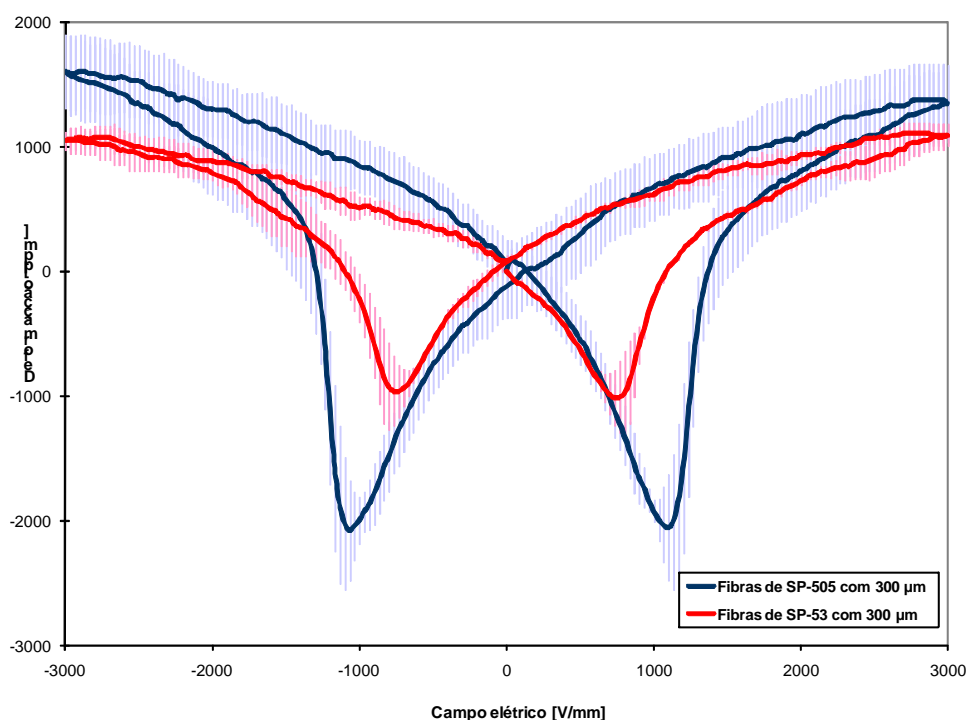


Figura 4-14 Curvas borboleta para as fibras de 300 μm para diferentes composições de pó cerâmico de PZT.

Para as fibras fabricadas a partir de SP-505 a maior deformação pode ter sido verificada, devido à informação obtida da análise de fases por DRX, a qual sugere que esse pó após a sinterização possui uma maior fração de fase tetragonal. Dessa forma, as fibras de SP-53 apresentaram uma menor deformação e campo coercitivo devido à influência do seu alto teor de fase romboédrica.

4.2.7 Conclusão quanto à escolha do pó de PZT

Considerando o tamanho de grão, retração linear na queima e a porosidade, as fibras produzidas por extrusão usando o pó SP-505 e sinterizadas a 1100° C em PZ + Z

atmosfera, atingiram propriedades mais adequadas para a aplicação em sensores e acionadores, já que baixa porosidade e grãos grandes são ideais para elas. Um resumo dos resultados para porosidade e tamanho de grão é mostrado na Figura 4-15. Após a análise das superfícies de fratura, DRX e das propriedades piezoelétricas, o pó SP-505 também apresentou as melhores propriedades.

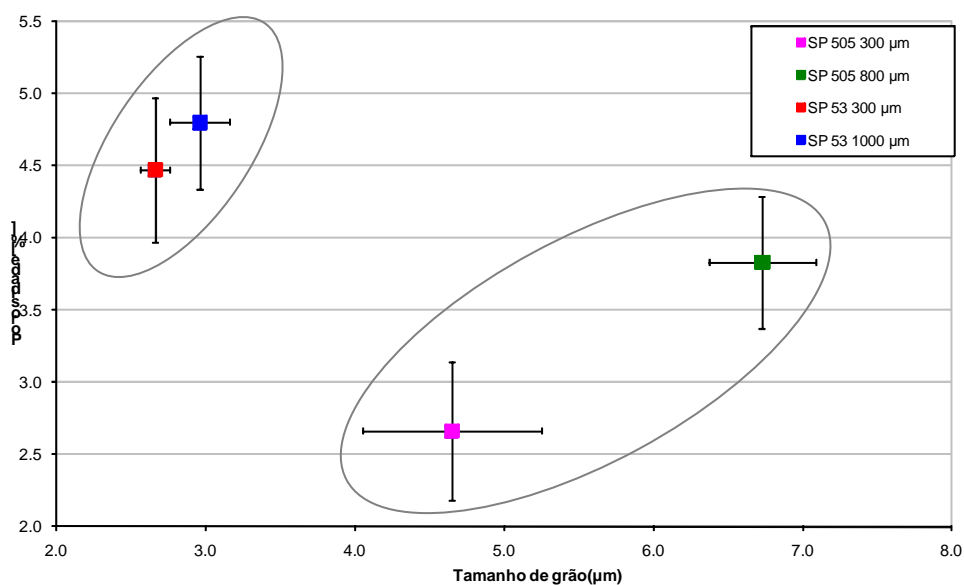


Figura 4-15 Gráficos da porosidade versus tamanho de grão para diferentes amostras.

4.3 Produção das fibras ocas co-extrudadas de PZT

4.3.1 Troca do material provisório

4.3.1.1 O problema

Em trabalhos anteriores sobre co-extrusão de fibras de PZT e suas propriedades, a presença de impurezas residuais vindas do negro de fumo foram encontradas após a retirada do ligante [Ismael, M. e Clemens, F. 2009], como mostrado na Figura 4-16.

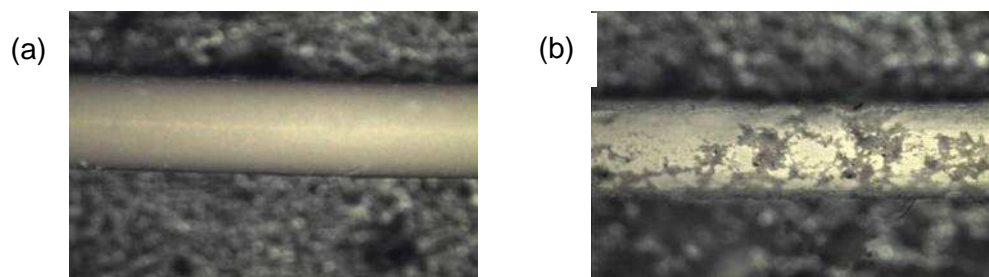


Figura 4-16 (a) Fibras extrudadas e (b) fibras co-extrudadas após a retirada do ligante.

Essas impurezas podem ser a causa da queda na deformação verificada quando as propriedades piezoelétricas das fibras co-extrudadas (com NF como material provisório) foram comparadas com às das fibras extrudadas de mesmo diâmetro (Figura 4-17). A alta temperatura de decomposição do carbono pode levar a quedas localizadas da pressão de oxigênio, aumentando a geração de sub-óxidos de chumbo instáveis e dissociativos, sob forma de um resíduo negro. Os resíduos deixados pelo NF foram analisados por fluorescência de raios x. Uma alta quantidade de S, Fe e K, entre outras impurezas foram detectadas. Considerando isso, pode ser assumido que a difusão de um dopante acceptor no interior do volume da fibra de PZT possa acontecer durante o aquecimento, devido à existência de porosidades abertas na fibra verde. Esse fato pode afetar as propriedades ferroelétricas, pois a modificação ou alinhamento dos domínios do PZT é dificultada pela presença dessas impurezas difundindo [Ismael, M. e Clemens, F. 2009].

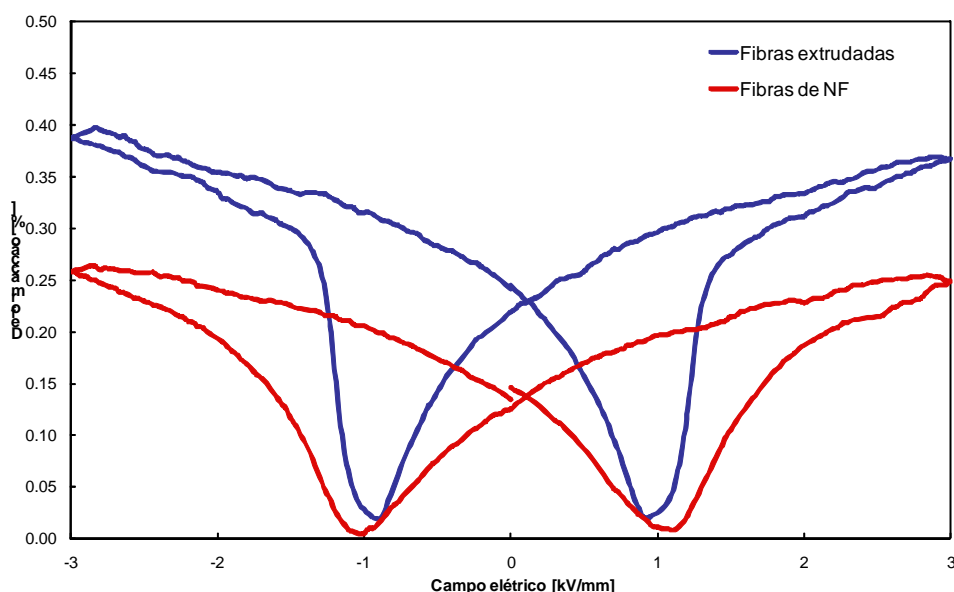


Figura 4-17 Curvas borboleta para fibras extrudadas e co-extrudadas de PZT [Ismael, M. e Clemens, F. 2009].

Sendo assim, a substituição do material provisório poderia ser uma das opções mais simples para melhorar as propriedades piezoelétricas das fibras produzidas pelo processo de co-extrusão. Dessa forma, alternativas para esse uso foram estudadas.

4.3.1.2 Seleção dos possíveis materiais transitórios

O material usado como provisório no processo de co-extrusão possui diversas limitações para a sua eficiência e uso. Dessa forma, os seguintes critérios foram considerados na escolha de um material para substituir o NF normalmente usado:

* Pureza do material: desde que com o NF problemas provavelmente devido aos resíduos deixados após a etapa da retirada do ligante aconteceram, um material de queima total e limpa precisa ser selecionado.

* Tamanho de grão: como as propriedades reológicas da mistura de NF e PEBD foram comparáveis às da mistura de PZT e PEBD e, desde que o tamanho e o formato das partículas de pó influenciam o fluxo da mistura, seria desejado que tais propriedades do novo material fossem próximas às do NF.

* Interação com o polímero: como o processamento de pós por extrusão necessita um polímero termoplástico, o material escolhido precisa interagir com este, gerando uma mistura homogênea.

* Degradação: durante o processo de mistura altas taxas de cisalhamento são aplicadas nos componentes e a degradação ao longo do processo não pode acontecer, assim como a temperaturas menores do que 200° C, pois estas são usadas ao longo do processamento.

Além destes, o fator mais importante para a escolha do material provisório é o tipo de queima e a sua temperatura de degradação. Sendo assim, foi definido que eles precisariam ser totalmente decompostos a uma temperatura menor do que 550° C, desde que a 600° C, as partículas finas de PZT começam a sinterização.

Finalmente, através de pesquisa na literatura, dois materiais foram selecionados para serem testados como material provisório foram eles: amido de batata e celulose microcristalina, os quais além de cumprirem todos os requisitos citados, ainda são de origem natural o que é mais viável ambientalmente quando comparado ao NF (produto do petróleo).

4.3.1.3 A mistura com o polímero

As substâncias selecionadas e o NF (para comparação) foram adicionados a um teor de sólido de 40 vol. % com PEBD, para comparar o seu comportamento reológico. A Figura 4-18 ilustra as curvas originadas do reômetro de torque para os três materiais analisados. Para as mesmas condições de mistura e conteúdo de sólido, o NF mostrou o maior torque. Isso deve ser devido às diferentes densidades, tamanho de grão, formato de partícula e molhabilidade entre as substâncias. Entretanto, as misturas após processamento mostraram boa homogeneidade.

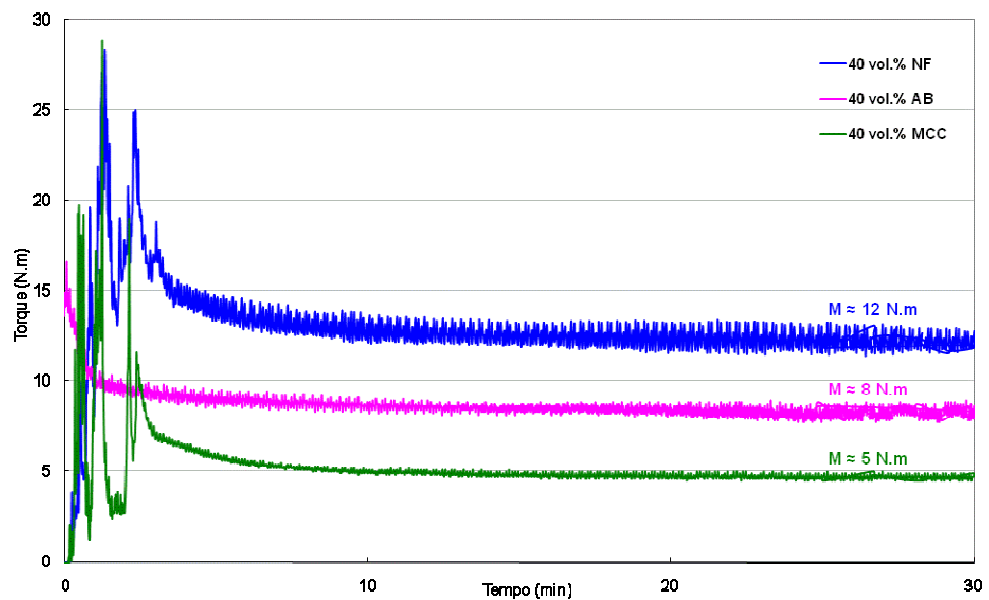


Figura 4-18 Torque vs. tempo para os possíveis materiais provisórios.

4.3.1.4 Teste de queima

Após, as misturas foram queimadas a uma temperatura de 650° C, a uma taxa de 1° C/min, com um patamar de duas horas. A partir da Figura 4-19, pode ser visto que a MMC praticamente não deixou resíduos após a queima. Esse foi o melhor resultado, considerando que uma queima limpa e livre de resíduos é importante para o processo.

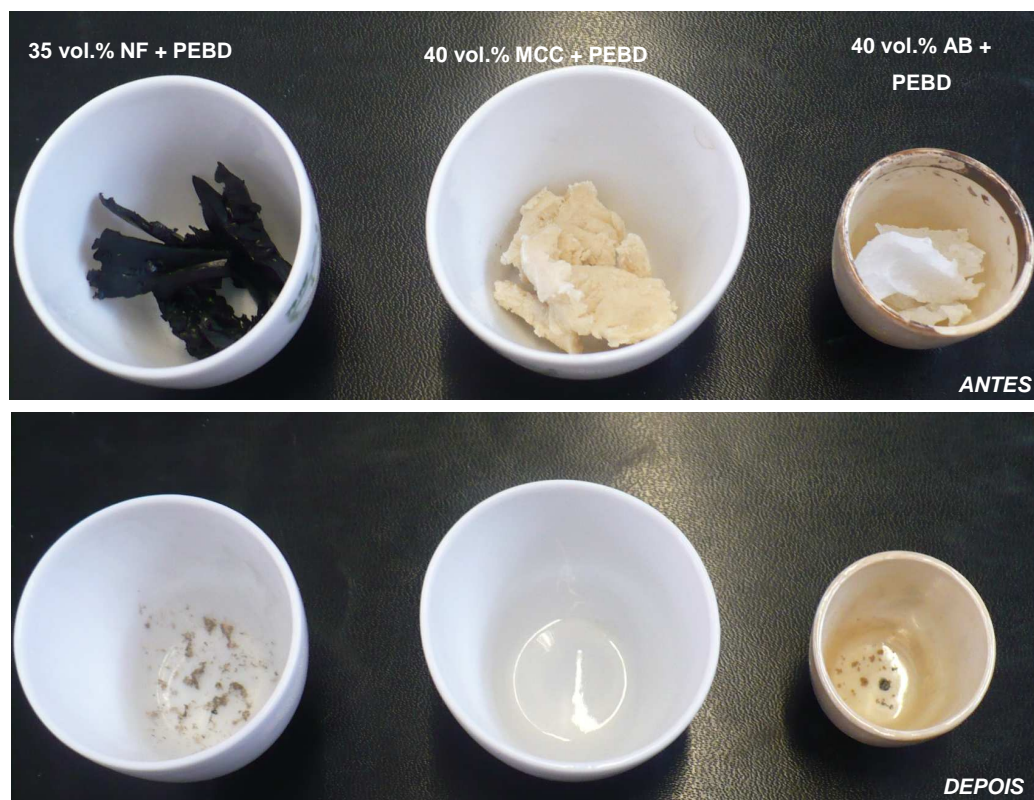


Figura 4-19 Teste de queima das misturas de material provisório e PEBD.

4.3.1.5 Escolha do programa de retirada do ligante

Análises termogravimétricas foram realizadas em duas atmosferas (ar e oxigênio) para as mesmas composições utilizadas no teste de queima. A partir da Tabela 4-3 pode ser verificado que os resíduos foram menores para todas as composições quando a atmosfera de oxigênio foi usada, devido à melhor qualidade da queima. Também, o melhor desempenho da mistura de MCC para a aplicação especificada entre os materiais selecionados pôde ser verificada, desde que menos de 1 % de resíduo foram encontrados para ambas as atmosferas.

Dessa forma, a MCC foi o material selecionado para ser usado como provisório na produção das fibras ocas de PZT. Como atmosfera de queima, ar foi escolhido, devido a maior simplicidade do procedimento e a não tão significativa diferença na quantidade de resíduos quando comparado com a queima em oxigênio.

Tabela 4-3 T_{50} e resíduos das misturas a 550°C derivados das análises termogravimétricas.

Condição	T_{50} (°C)	Resíduo a 550°C (%)
NF em ar	507	42.00
NF em oxigênio	466	32.00
AB em ar	398	1.00
AB em oxigênio	373	0.35
MCC em ar	381	0.58
MCC em oxigênio	358	0.00

4.3.1.6 Definição dos teores de sólido

Como já definido em trabalhos anteriores, o teor de sólido de 58 % de PZT, em volume, foi definido como padrão por gerar fibras com boas propriedades microestruturais e piezoelétricas. Para isso, essa mistura (58 vol. % de PZT + 42 vol. % de PEBD) foi realizada usando o reômetro de torque, e o torque gerado por ela foi determinado como o padrão. Dessa forma, os teores de sólido dos materiais provisórios foram escolhidos de forma a gerar o mesmo torque do padrão de PZT, para terem o mesmo comportamento reológico esperado durante um processo de co-extrusão. A Figura 4-20 mostra o gráfico das composições de NF (25 vol. %) e MCC (31 vol. %) escolhidas para serem usadas.

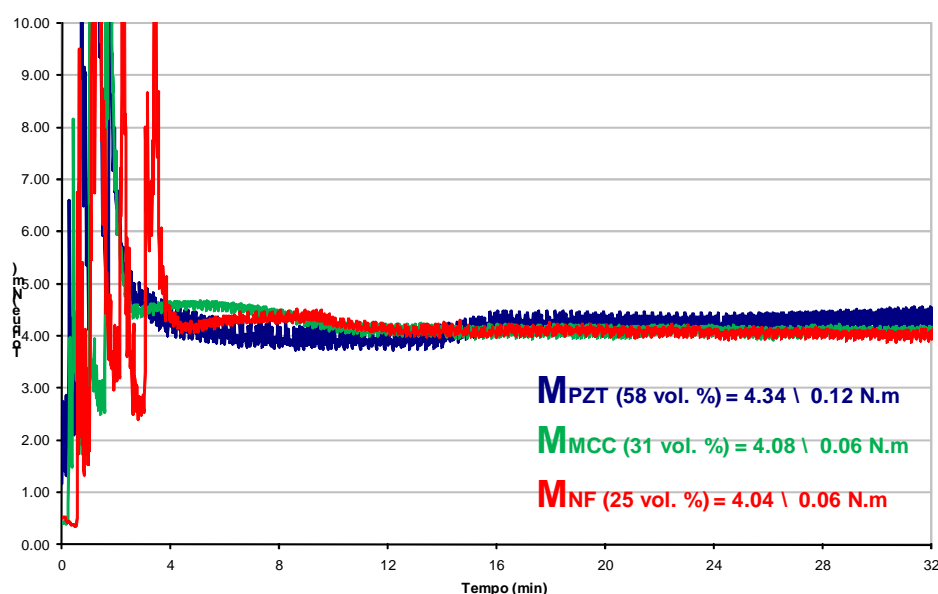


Figura 4-20 Torque vs. tempo para as misturas de PZT, NF e MCC.

4.3.1.7 Adição de um corante na mistura de MCC

A próxima etapa foi a seleção de um corante para ser adicionado à mistura de MCC, pois sem ele, os compostos de MCC e PZT teriam cores similares, o que não permite a análise da interface entre eles após a co-extrusão. Uma corante a base de laca foi escolhido, por ser natural e ter temperatura de degradação menor do que 550° C (Figura 4-22).

Os testes de queima e análise termogravimétrica foram realizados para o corante. Na Figura 4-21 pode ser vista a presença de resíduo pode ser verificada. Por isso, a TGA foi realizada para medir a quantidade deste a 550° C. Sendo assim, foi determinado que da massa colocada no teste, 50 % estava degradada a uma temperatura de 432° C e a 550° C, existe uma quantidade de resíduo de 0,56% d a massa colocada (Figura 4-22). Sendo assim, este material poderia ser integrado como um componente da mistura de MCC e PEBD.

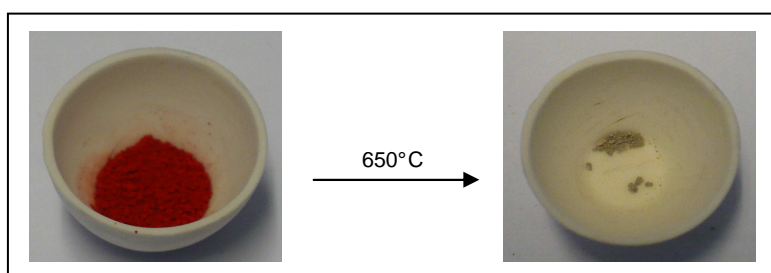


Figura 4-21 Teste de queima para o corante selecionado.

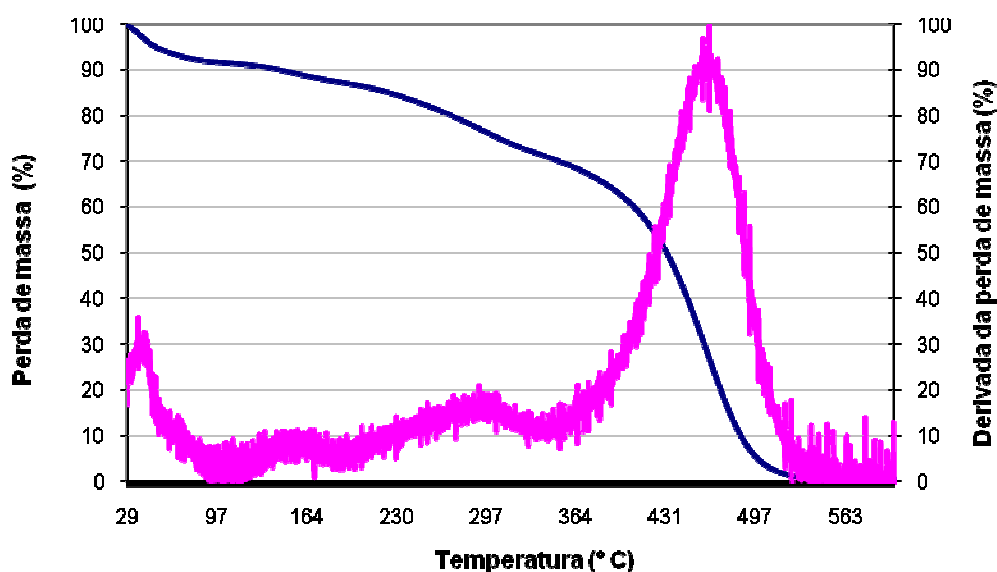


Figura 4-22 Análise termogravimétrica do corante selecionado.

Algumas misturas foram feitas usando 31 vol. % de MCC + PEBD e variando a massa de corante. O valor em peso de 0,23 % foi o mínimo encontrado, o qual ainda possibilita uma boa diferenciação entre as fases. Em seguida, o torque obtido com a adição do corante foi graficamente representado com o torque gerado da mistura sem corante, como mostrado na Figura 4-23. Nenhuma diferença significativa pode ser verificada, provando que a presença do corante não altera as propriedades reológicas da mistura, o que pode ser explicado pela pequena quantidade adicionada.

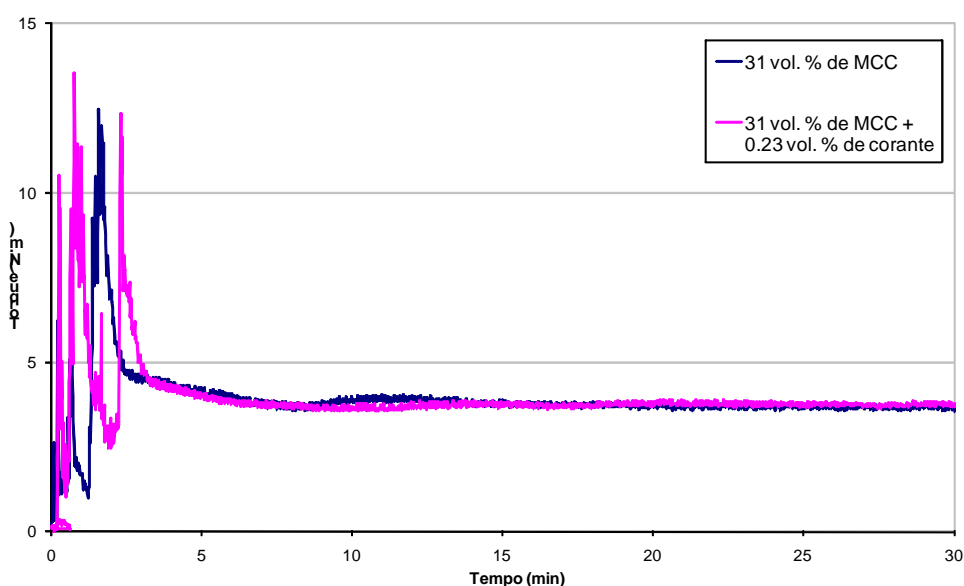


Figura 4-23 Torque vs. Tempo para as misturas de 31 vol. % de MCC com e sem corante.

4.3.1.8 Medida da resposta piezoelétrica

Fibras de PZT usando MCC foram produzidas segundo processo do esquema mostrado na Figura 3-13. Em seguida, a verificação da melhoria das propriedades piezoelétricas resultantes da substituição do material transitório foi realizada, [Ismael, M. 2009]. A Figura 4-24 mostra as curvas borboleta para um fibras extrudada e as co-extrudadas usando NF ou MCC como material provisório. Desde que a deformação obtida para a fibra de PZT usando MCC foi similar à da fibra extrudada e ambas superiores à deformação da fibra de NF, a melhoria das propriedades piezoelétricas foi comprovada quando um material de queima limpa foi usado como transitório, inclusive quando as mesmas condições de processamento, retirada do ligante e sinterização foram empregadas.

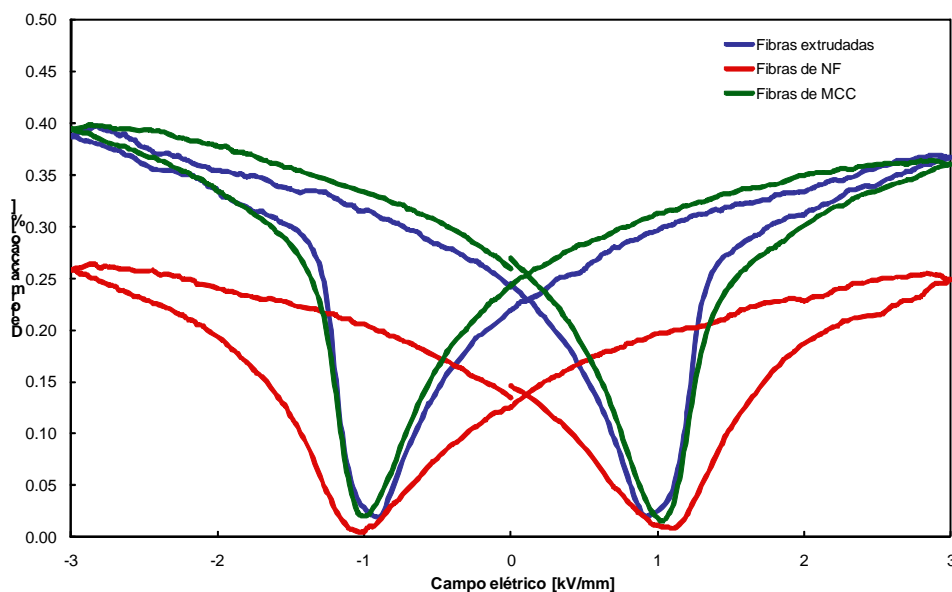


Figura 4-24 Curvas borboleta para as fibras extrudada, co-extrudada de NF e co-extrudada de MCC.

4.3.2 Co-extrusão das fibras ocas

A co-extrusão das fibras ocas foi realizada usando as composições definidas considerando o torque gerado pelo padrão assumido (58 vol. % de PZT) segundo o processo descrito na Figura 3-13. Primeiramente, O NF foi utilizado, pois o comportamento deste material já era conhecido. Posteriormente, a mistura de MCC foi empregada.

4.3.2.1 Usando 25 vol. % de NF

O NF foi misturado com PEBD a um teor de sólido de 25 vol. %. O compósito pré-formado foi montado como ilustrado na Figura 3-15. Após, foi extrudado, as seções transversais das fibras foram fotografadas, os diâmetros dos cilindros internos (NF) e externos (PZT) foram medidos, e então as respectivas áreas foram calculadas (Figura 4-25). Com base nas proporções do compósito pré-formado, se a redução do diâmetro foi eficiente, ou seja, os filamentos coletados com 1 mm de diâmetro (diâmetro do molde) mantiveram a geometria do pré-formato de 24 mm de diâmetro, a redução seria de 24 vezes. Desta forma, para o cilindro interno, inicialmente com 7,7 mm, após a redução de 24 vezes ele deveria apresentar um diâmetro de 320 μm , se o processamento fosse praticamente perfeito.

De acordo com a Figura 4-25, podemos ver que no início da co-extrusão, o NF começou a fluir antes do PZT. Isso pode ser devido à geometria do compósito pré-formado na qual o cilindro fabricado de NF fica no centro, próximo à entrada no molde. No final da co-extrusão algumas perturbações do equilíbrio foram observadas, sendo que o material

provisório não mais se localizou exatamente no centro do filamento, mudando a sua localização para áreas mais próximas da parede do molde, fenômeno explicado pelo consumo de NF puro no início do processo e então, a falta dele no final.

Com base nestas informações o gráfico ilustrado na Figura 4-26 foi construído. Neste, a linha pontilhada representa a proporção ideal da área interna do NF quando dividida pela área total do filamento. O volume foi calculado de acordo com as dimensões das fibras coletadas, já que o diâmetro é conhecido e o comprimento foi em média 18 cm por fibra. No caso da co-extrusão representada na Figura 4-26, oitenta e três fibras foram coletadas, cada uma com 18 cm x 0,1 cm, após os diâmetros foram medidos a cada duas.

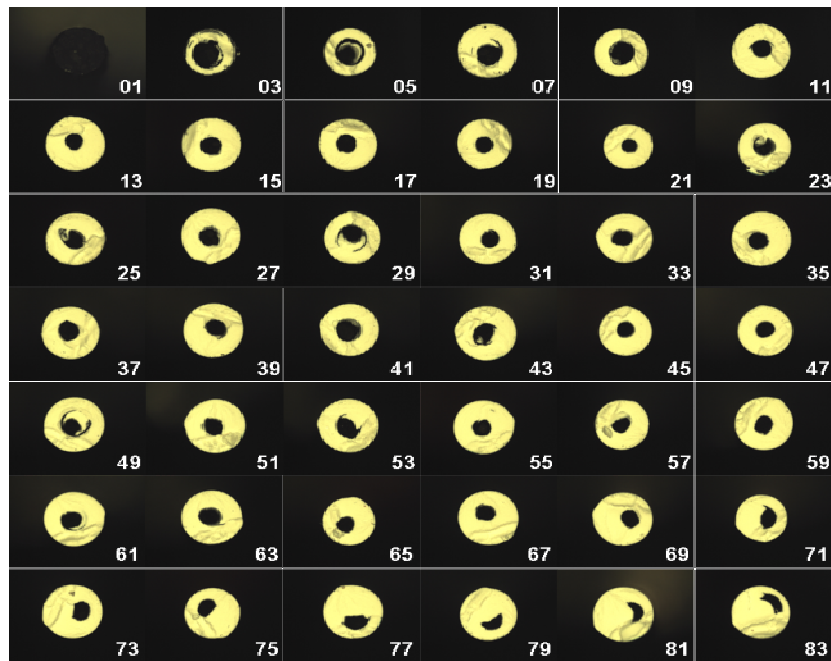


Figura 4-25 Cortes transversais dos filamentos co-extrudados para produzir fibras ocas de PZT usando o NF como material transitório.

Usando tal gráfico da razão dos diâmetros pelo volume co-extrudado (Figura 4-26), podemos perceber que o equilíbrio foi aproximadamente alcançado após a extrusão de 2 cm³ do compósito pré-formado e se manteve até 11 cm³, sendo esse intervalo de semi-equilíbrio cerca de 75 % do processo.

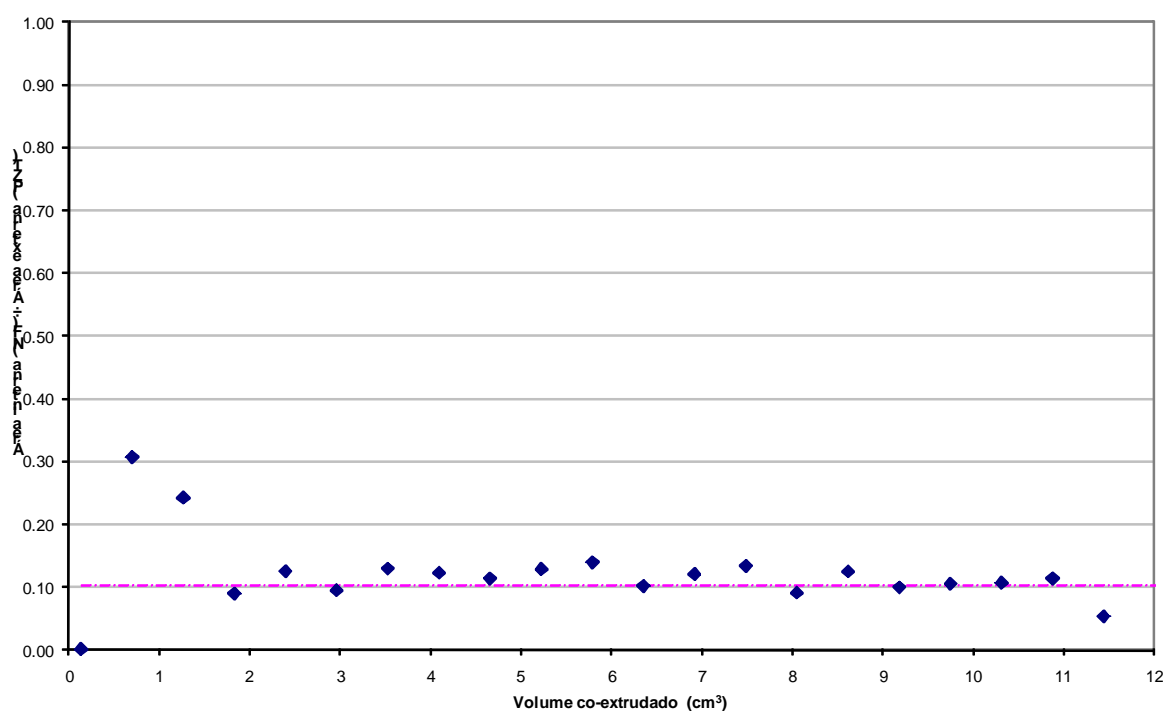


Figura 4-26 Gráfico mostrando a capacidade do compósito pré-formado de PZT e NF de manter a geometria transversal após co-extrusão.

4.3.2.2 Usando 31 vol. % de MCC

Como definido anteriormente, 31 vol. % de MCC + corante foram usados como material provisório na produção de fibras ocas de PZT. Portanto, como pode ser visualizado na Figura 4-27, tal sistema não pôde atingir o equilíbrio como o de NF. O mesmo gráfico para análise da redução do diâmetro foi elaborado (Figura 4-28) e, o equilíbrio foi parcialmente alcançado, apenas, no intervalo entre 2 e 4 cm³ de volume de material co-extrudado, sendo isso 15 % do processo.

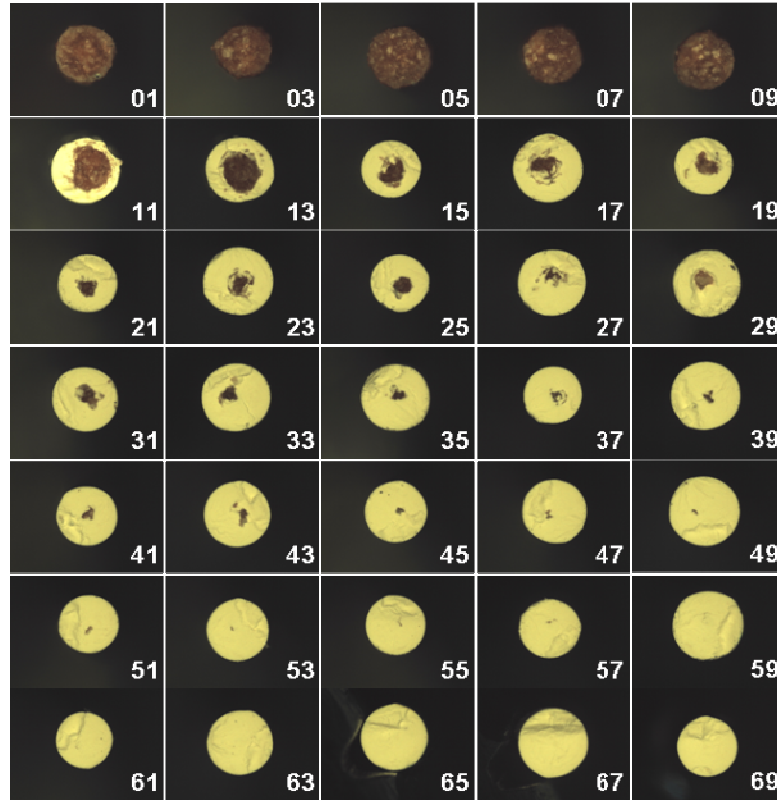


Figura 4-27 Cortes transversais dos filamentos co-extrudados para produzir fibras ocas de PZT usando o MCC como material transitório.

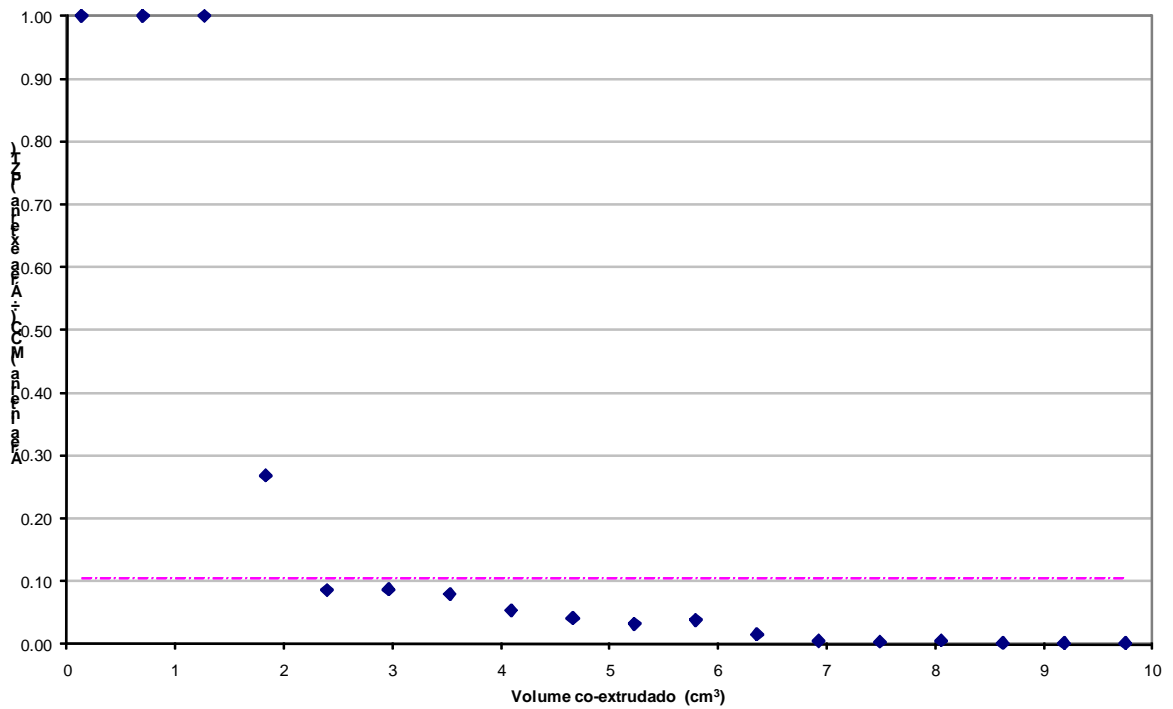


Figura 4-28 Gráfico mostrando a capacidade do compósito pré-formado de PZT e MCC de manter a geometria transversal após co-extrusão.

4.3.2.3 Interface entre PZT e MCC

As etapas de retirada do ligante e sinterização foram realizadas para as fibras ocas que atingiram o equilíbrio quando fabricadas com NF ou MCC. Como mostrado na Figura 4-29 podemos ver que usando MCC como o material provisório, uma interface bem definida não foi obtida, gerando uma fibra de baixa qualidade. Já para as fabricadas com NF, a interface ficou bem definida antes e após a sinterização. Considerando os efeitos mencionados, uma melhoria na interface entre as misturas de MCC e PZT precisava ser atingida.

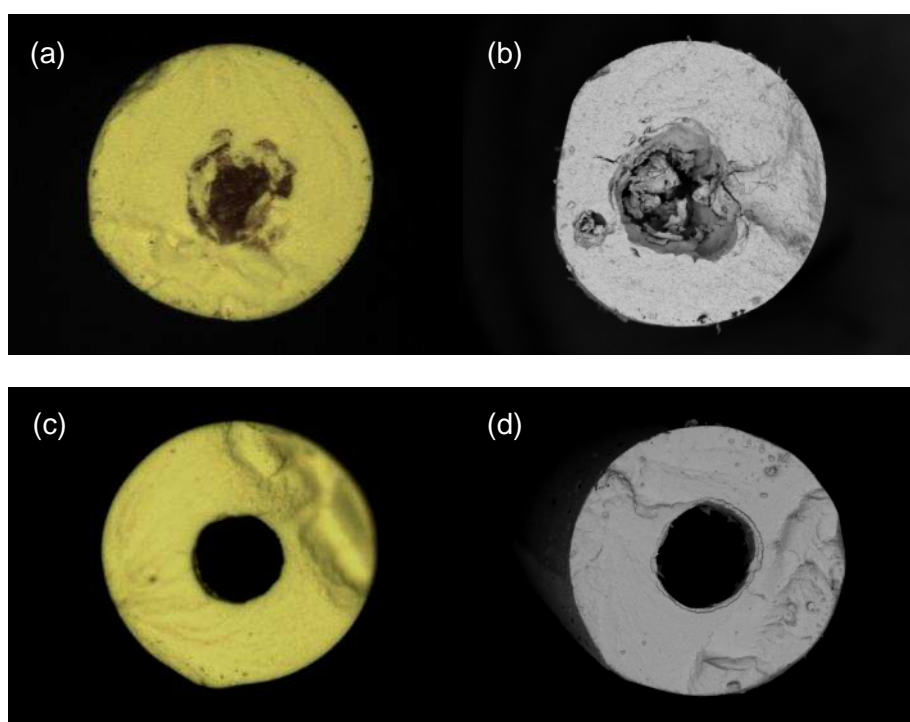


Figura 4-29 Fotos das fibras ocas. (a) PZT/MCC após retirada do ligante; (b) PZT/MCC sinterizada; (c) PZT/NF após retirada do ligante; (d) PZT/NF sinterizada.

É amplamente conhecido que quando o ácido esteárico é adicionado a uma mistura contendo partículas sólidas polares e polímero, ele atua como surfactante, sendo adsorvido na superfície sólida, melhorando a homogeneidade da mistura. Dessa forma, este foi usado na mistura de MCC e PEBD, desde que o pó apresenta superfície polar. A quantidade de ácido foi calculada seguindo o cálculo descrito na seção 545, a qual descreve o recobrimento do PZT, a fim de gerar duas monocamadas adsorvidas nas partículas de MCC. O teor de sólido de 41 vol. % de MCC e 0,14 g de ácido esteárico foram encontrados para gerar um torque similar ao padrão assumido, ou seja, pela mistura de 58 vol. % de PZT.

A mistura de 41 vol. % MCC + AE foi co-extrudada com a de 58 vol. % de PZT. Após, a análise foi realizada utilizando MEV para permitir a comparação entre as interfaces de MCC e PZT quando o ácido esteárico foi adicionado ou não. Na Figura 4-30 interfaces melhores definidas puderam ser verificadas entre as misturas nas quais o ácido esteárico havia sido utilizado.

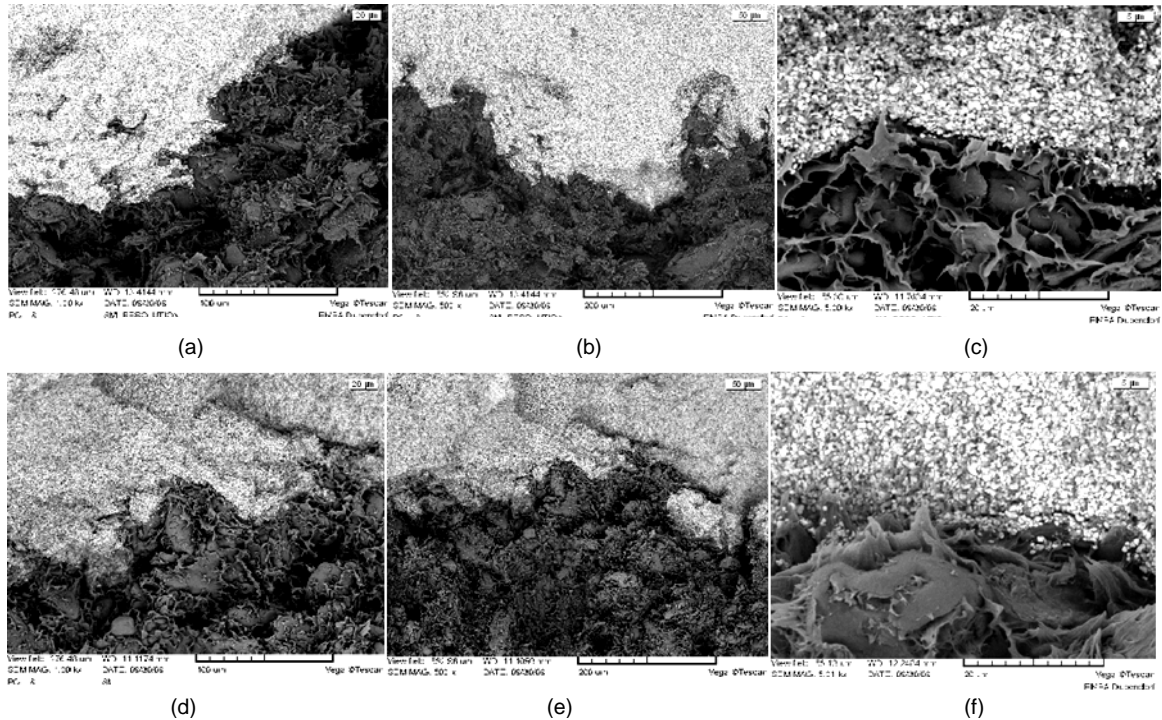


Figura 4-30 Fotos da interface entre PZT e MCC. (a), (b) e (c): mistura de MCC sem ácido esteárico; (d), (e) e (f): mistura de MCC com ácido esteárico.

Considerando a superfície conformada do MCC + AE durante a passagem pelo molde, pode ser visto que ela apresenta menor rugosidade superficial do que a mistura sem o surfactante. A Figura 4-31 mostra a diferença entre a rugosidade das superfícies, além de mostrar para a mistura com AE, um composto com aparência mais homogênea.

Dessa forma, foi verificado que a adição de surfactante para a produção de fibras ocas pode melhorar as propriedades geométricas do compósito formado através de uma melhora da interação do MCC com o PEBD e, portanto, no contato com o PZT. Porém, a interface entre os materiais (principal e provisório) ainda é menos definida do que quando o NF foi utilizado.

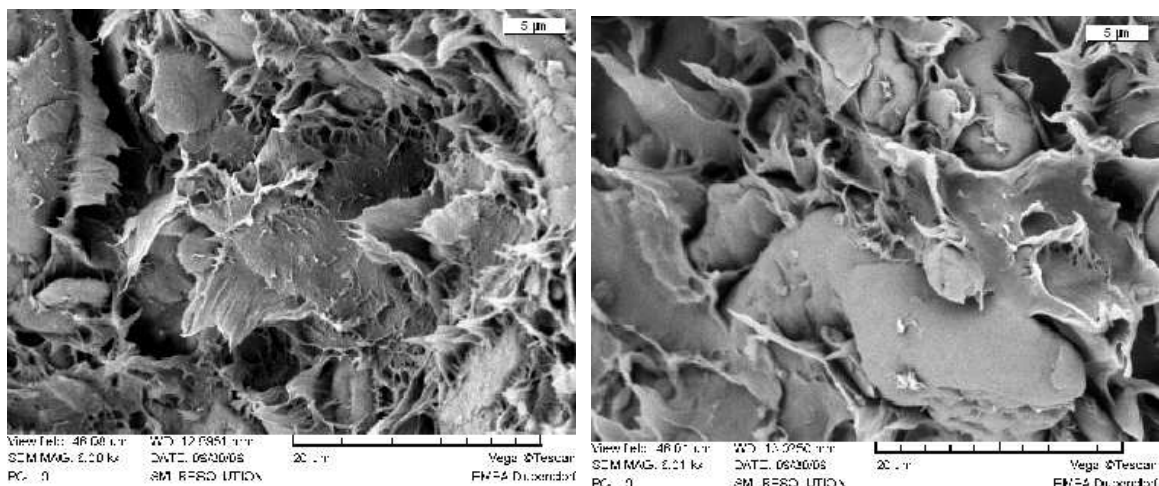


Figura 4-31 Fotos da superfície da parte extrudada de MCC. (a) MCC sem ácido esteárico. (b) MCC com ácido esteárico.

4.3.2.4 Usando 41 vol. % de MCC + AE

Um compósito pré-formado de PZT e MCC+AE foi montado e co-extrudado a uma taxa de cisalhamento de 20 s^{-1} . Após tirar as fotos das superfícies transversais (Figura 4-32), medir e calcular as áreas o gráfico foi construído (Figura 4-33). Pelas seções transversais pode ser visto que esta composição apresentou melhores características durante a extrusão, desde que a parte de material provisório ficou localizada exatamente no centro das fibras de PZT. Porém, os diâmetros internos de MCC+AE foram diminuindo do início do processo até o final dele, atingindo o equilíbrio por um curto período, ou seja, a partir de 3 cm^3 a $6,5 \text{ cm}^3$ (valores aproximados), equivalendo a cerca de 40 % do processo total.

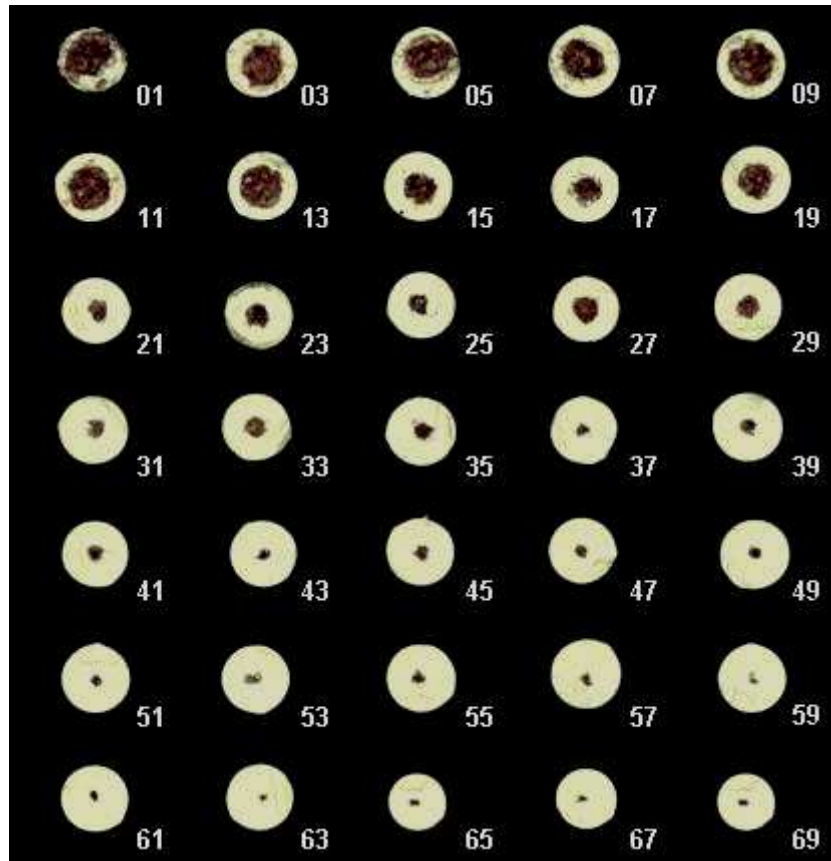


Figura 4-32 Cortes transversais dos filamentos co-extrudados para produzir fibras ocas de PZT usando o MCC + AE como material transitório.

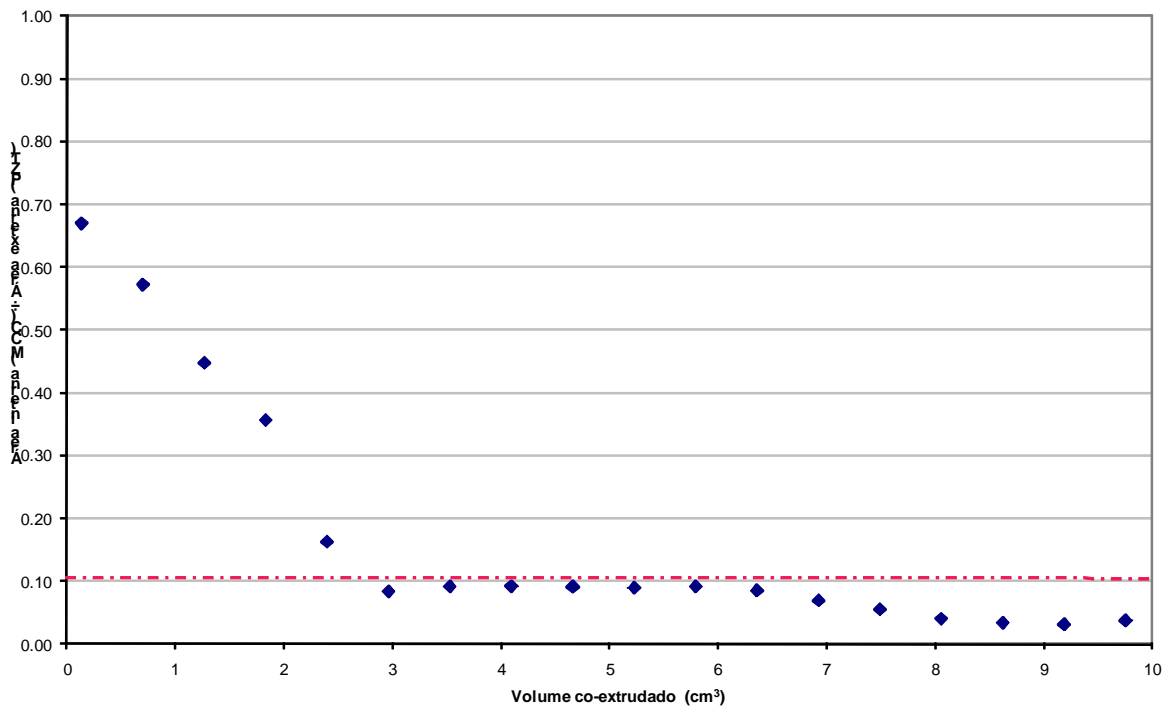


Figura 4-33 Gráfico mostrando a capacidade do compósito pré-formado de PZT e MCC + AE de manter a geometria transversal após co-extrusão.

4.4 Caracterização das fibras ocas co-extrudadas de PZT

Fibras ocas de PZT foram produzidas usando três composições para o material provisório, sendo elas: 25 vol. % de NF, 31 vol. % de MCC e 41 vol. % de MCC+AE. Para a caracterização das mesmas, apenas as fibras de NF e MCC+AE foram consideradas por terem mantido as proporções geométricas do compósito pré-formado de maneira mais eficiente. Para isso, somente as fibras com dimensões próximas às das ideais foram selecionadas, ou seja, as fibras que estavam no intervalo de equilíbrio do processo.

4.4.1 Propriedades no estado verde

As fibras ocas foram produzidas com o pó SP-505, o qual foi escolhido após a caracterização das fibras extrudadas de PZT. Após a co-extrusão, fotos do estado verde foram tiradas para ambas as composições de fibras ocas, como indicado na Figura 4-34.

Pode ser visto que no início do processo, as fibras ocas de NF apresentaram uma forma de recobrimento preto, formado por esse material. Isso se deve a posição do cilindro de NF no interior do PZT, ou seja, perto da entrada do molde. Sendo assim, por ser um material pegajoso, quando inicia a passagem pelo molde, ele se adere às paredes, sujando-as. Dessa forma, quando o PZT flui, ele está de certa forma, limpando o molde, carregando os resíduos de NF na sua superfície externa (Figura 4-34a).

Já quando o MCC+AE foi usado, as primeiras fibras coletadas apresentaram uma superfície rugosa, a qual se formou devido à irregularidade da superfície do MCC, recoberta (no início) por uma fina camada de PZT. Quando a camada de PZT aumentou a sua espessura, a superfície da fibra se tornou lisa, provando que problemas na interface interna entre o PZT e o MCC existiriam, mesmo com o uso do AE.

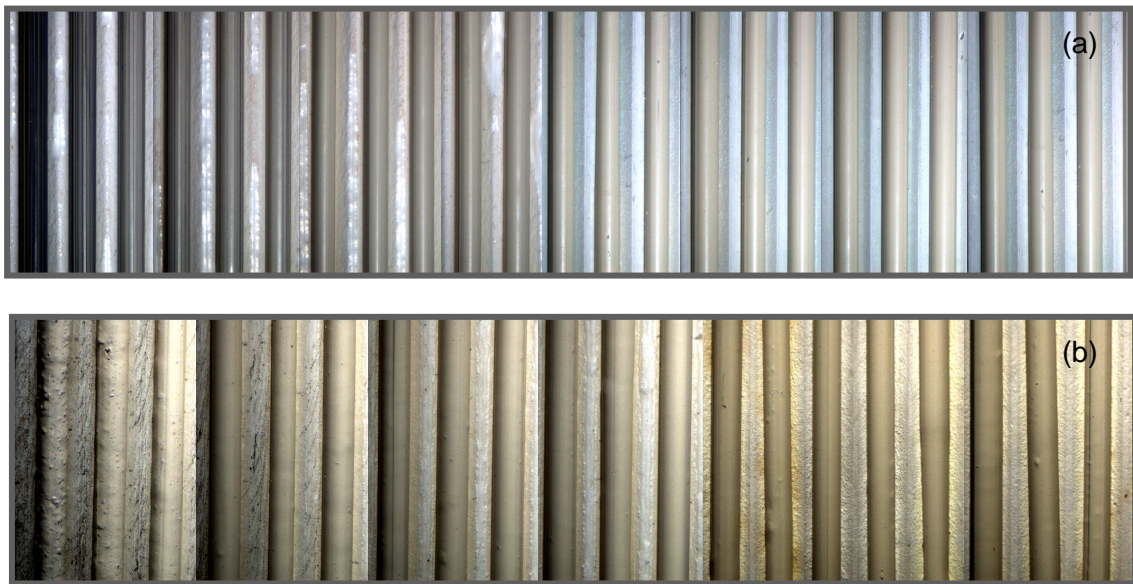


Figura 4-34 Fibras ocas co-extrudadas no estado verde. (a) PZT/CB. (b) PZT/MCC+AE.

A Figura 4-35 indica os diâmetros interno e externo para o compósito pré-formado e para os filamentos co-extrudados. Considerando as dimensões teóricas para as fibras verdes conformadas (após a redução do diâmetro pela passagem pelo molde), somente algumas foram selecionadas para a caracterização. Para as fibras ocas de NF os filamentos foram coletados após a co-extrusão (em volume) de 2 cm^3 do compósito até 11 cm^3 (Figura 4-26), enquanto que para as fibras de MCC+AE entre os volumes co-extrudados de 3 e 7 cm^3 (Figura 4-33).

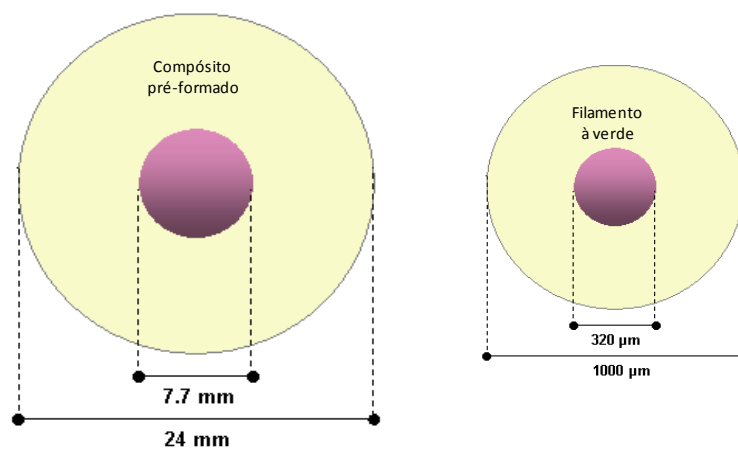


Figura 4-35 Dimensões teóricas do compósito pré-formado e da fibra verde co-extrudada.

Os diâmetros das partes internas (material provisório) e externas (PZT) dos filamentos foram medidos, assim como, calculados os seus desvios padrões (σ). Como forma de analisar a variação desses valores, o desvio padrão calculado pode ser dividido pela média das medidas obtidas. Dessa forma, quando calculada esta razão, σ/D_{verde} , os valores encontrados para a variação dos diâmetros internos foram similares, para ambos os materiais usados como provisórios (Tabela 4-4). Já para os diâmetros externos, quando as fibras foram produzidas com NF, a variação nos diâmetros foi quase o dobro do que quando o MCC foi usado.

Ainda, considerando que a dimensão teórica da parte externa de PZT após a redução na co-extrusão é de 1000 μm , vimos que ambos os tipos de fibras ocas puderam manter suas dimensões próximas a esse valor padrão, quando o desvio padrão é considerado. Porém, os diâmetros internos sofreram diferentes variações. A parte de NF ficou, em média, 4 % maior do que o esperado mesmo na zona de equilíbrio, ao passo que o centro de MCC ficou 12 % menor. A partir desses termos, podemos afirmar que o uso de NF como material fugitivo foi mais eficiente devido às suas melhores propriedades de interação com a mistura de PZT, gerando um compósito mais suscetível para manter a sua geometria transversal após uma redução de diâmetro.

Tabela 4-4 Diâmetros a verde e sinterizado, inchamento do extrudado e retração linear das fibras de PZT.

Compó-sito	Material e D_{ideal}	D_{verde} (μm)	$\frac{\sigma}{D_{verde}}$	$\frac{D_{verde}}{D_{ideal}}$	$D_{sinterizado}$ (μm)	$\frac{\sigma}{D_{sinterizado}}$	$\frac{D_{sinterizado}}{D_{ideal}}$	Retração linear (%)
			(%)	(%)		(%)	(%)	
PZT e NF	PZT e 1000 μm	999 \pm 59	5.90	-0.10	763 \pm 41	5.37	-4.26	23.62 \pm 0.87
	NF e 320 μm	334 \pm 41	12.27	4.38	280 \pm 19	6.78	9.38	19.13 \pm 0.54
PZT e MCC+AE	PZT e 1000 μm	1009 \pm 32	3.17	0.9	798 \pm 48	6.01	-0.25	22.42 \pm 1.75
	MCC+AE e 320 μm	281 \pm 36	12.81	-12.19	308 \pm 66	21.43	20.31	-9.69 \pm 0.79

4.4.2 Retirada do ligante

A retirada do ligante foi possível de ser realizada desde que as fibras após tal etapa, não apresentaram defeitos superficiais, descontinuidades ou fraturas, como pode ser visto na Figura 4-37. Fotos das superfícies transversais após a retirada do ligante foram

tiradas para três composições de material provisório: 25 vol. % de NF, 31 vol. % de MCC e 41 vol. % de MCC + AE.

Para as misturas de NF e MCC + AE, a retirada do ligante e do próprio material provisório puderam ser realizadas, sendo que após esta etapa apenas um orifício oco no eixo central longitudinal da fibra pode ser verificado (Figura 4-36a e c). Entretanto, a fibra de NF ainda apresentou melhores propriedades geométricas.

Além disso, como já havia sido citado, quando a MCC foi usada sem ácido esteárico, resíduos de PZT foram encontrados no interior do orifício central (Figura 4-36b), o que pode ter sido gerado pela influência de um fluxo turbulento nesta parte do compósito e a incapacidade das fases de se manterem distintas, seguindo o princípio de que misturas com menores viscosidades tendem a se direcionar para áreas de maior taxa de cisalhamento (próximo à parede do molde). Neste caso, o MCC poderia ter exibido uma menor viscosidade e então tentado migrar para a parede do molde, dando lugar a parcelas de PZT no centro da fibra oca.

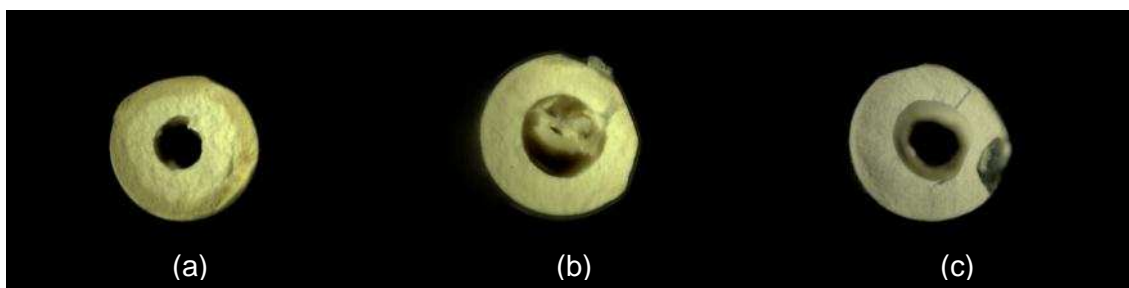


Figura 4-36 Fibras após a retirada do ligante e do material fugitivo. (a) PZT/NF; (b) PZT/MCC e (c) PZT/MCC+AE.

4.4.3 Fibras sinterizadas

Em seguida, as fibras foram sinterizadas a 1100° C. Visualmente, nenhuma alteração na forma das fibras foi verificada, assim como, fraturas de qualquer tipo, sendo o programa de temperaturas e atmosfera usado eficiente para esta composição e geometria de fibras (Figura 4-37).

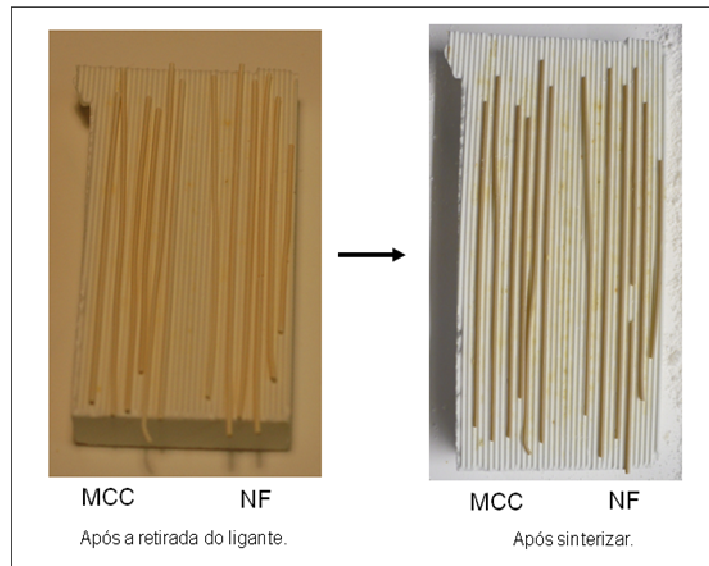


Figura 4-37 Fibras ocas de PZT após a retirada do ligante e após a sinterização.

Considerando que na prática, fibras de PZT fabricadas com o pó SP-505 e 1000 μm de diâmetro, ao serem sinterizadas a uma temperatura de 1100° C apresentam uma retração de aproximadamente 20 % (Tabela 4-1), as dimensões esperadas para os diâmetros externos e internos após a sinterização seriam, respectivamente, 800 μm e 256 μm , como mostra o esquema da Figura 4-38.

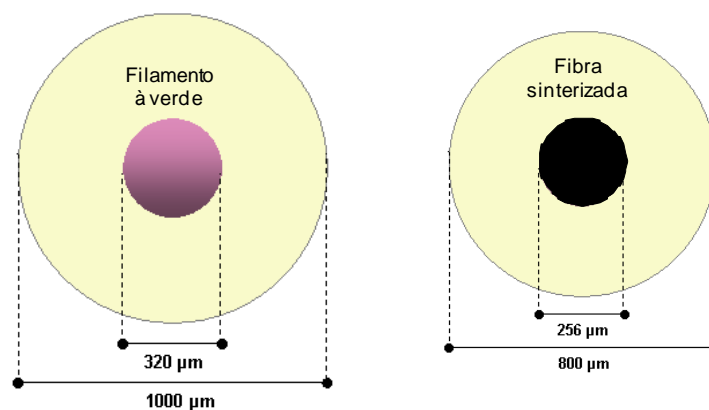


Figura 4-38 Dimensões teóricas do filamento co-extrudado à verde e da fibra oca de PZT sinterizada.

Na Tabela 4-4 as médias e os desvios padrões dos diâmetros das fibras medidos após a sinterização estão indicados. A razão $\sigma/D_{\text{sinterizado}}$ nos dá idéia da variação das dimensões das fibras nesta etapa. Sendo assim, os diâmetros externos apresentaram médias e desvios similares para NF e MCC+AE (cerca de 6%). Já a média obtida para os diâmetros internos foi mais contrastante. Para as fibras ocas de NF, o valor foi na mesma

faixa dos diâmetros externos o que pode ser interpretado como uma retração linear. Porém, quando o MCC + AE foi usado, os desvios padrões encontrados foram cerca de três vezes maiores, além de uma média maior do que os 256 μm esperados, indicando que a parte interna da fibra onde estava localizada a mistura de MCC+AE+PEBD, sofreu uma expansão durante a queima e saída deste material.

4.4.4 Retração linear na queima

Como já mencionado, a retração linear teórica, para fibras com 58 vol. % de PZT de teor de sólido, é 16,60 %. Como podemos verificar na Tabela 4-4, as retrações encontradas para as fibras de NF e MCC+AE foram similares e próximas a 23 %. O diâmetro interno das fibras de NF seguiu a mesma tendência. Porém, quando medimos percebemos que o diâmetro da parte interna (quando composto por MCC) aumentou durante a sinterização. Isso pode ser causado devido às irregularidades na interface do PZT/MCC o que pode dificultar as medidas por análise de imagem. Ainda, o MCC pode ter migrado ligeiramente para o interior da mistura de PZT devido a diferenças entre viscosidade e taxa de cisalhamento. Sendo assim, ao retirar o MCC durante a queima, o diâmetro do orifício poderia ser aumentado, explicando a expansão.

4.4.5 Análise microestrutural

As propriedades microestruturais em fibras ocas variam de acordo com os diâmetros interno e externo apresentados pelas mesmas, o que modifica a espessura da “parede” da fibra e, portanto, o volume de material, levando a alterações na etapa de sinterização. Sendo assim, foram selecionadas fibras ocas produzidas com 25 vol. % de NF e 41 vol. % de MCC + AE com os mesmos diâmetros interno e externo para permitir a caracterização e comparação das suas estruturas.

4.4.5.1 Porosidade

O menor teor de poros possível é desejado em cerâmicas piezoelétricas para aplicações em sensores e acionadores. Para as fibras ocas produzidas com ambos os materiais provisórios, uma porosidade menor de 2 % foi verificada, sendo este um valor aceitável (Tabela 4-5). Quando comparamos os valores obtidos com as fibras normais extrudadas, percebemos que a porosidade foi menor para as fibras ocas (Figura 4-7). Como ambos os tipos foram sinterizadas nas mesmas condições de temperatura e atmosfera,

podemos considerar que a sinterização das fibras ocas foi mais eficiente devido ao menor volume de material, ou seja, o canal no centro faz com que se formem paredes mais finas, facilitando o processo.

Tabela 4-5 Retração, porosidade e tamanho de grão para fibras ocas de PZT.

Material Provisório	Retração (%)	Porosidade (%)	Tamanho de grão (μm)
NF	23.62 ± 0.87	1.01 ± 0.34	11.535 ± 0.82
MCC + AE	22.42 ± 1.75	1.78 ± 0.49	2.49 ± 0.42

Considerando a margem dos desvios padrões dos valores médios das porosidades, podemos ver que eles foram semelhantes, indicando que as amostras possuem a mesma homogeneidade nas distribuições dos poros (Figura 4-39).

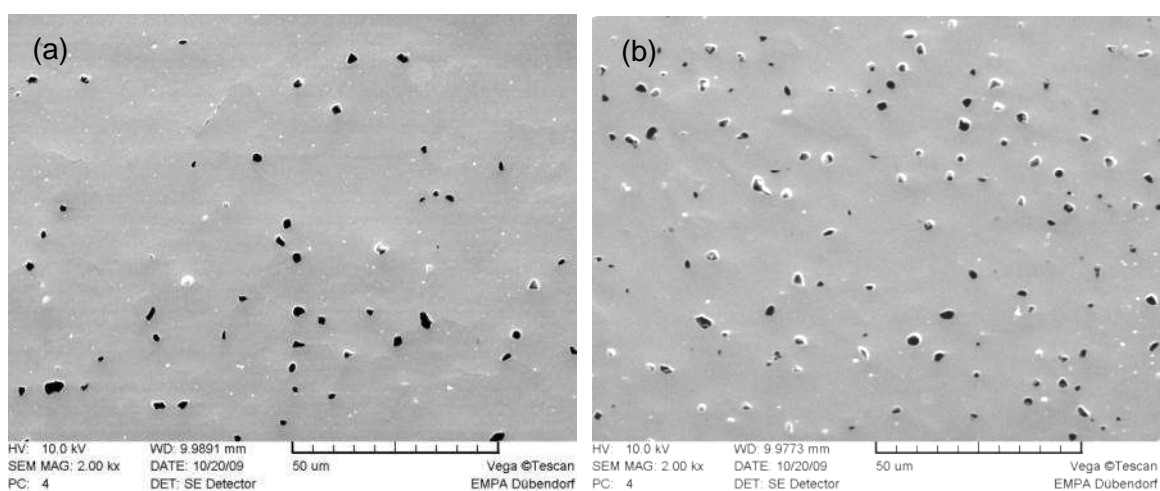


Figura 4-39 Imagens de MEV para as fibras investigadas. (a) Fibra oca de NF. (b) fibra oca de MCC + AE.

4.4.5.2 Tamanho de grão

Um grão grande é desejado para as aplicações desejadas, pois as fronteiras de grãos são prejudiciais para a formação dos domínios e, portanto, para a polarização do PZT. O maior tamanho de grão foi encontrado para as fibras ocas produzidas com NF. A Figura 4-40 mostra as imagens da superfície das fibras após o ataque químico. As fronteiras de grão foram reveladas e nas duas já foi possível visualizar a formação dos domínios. As medidas para os tamanhos de grão e suas variações são apresentadas na Tabela 4-5.

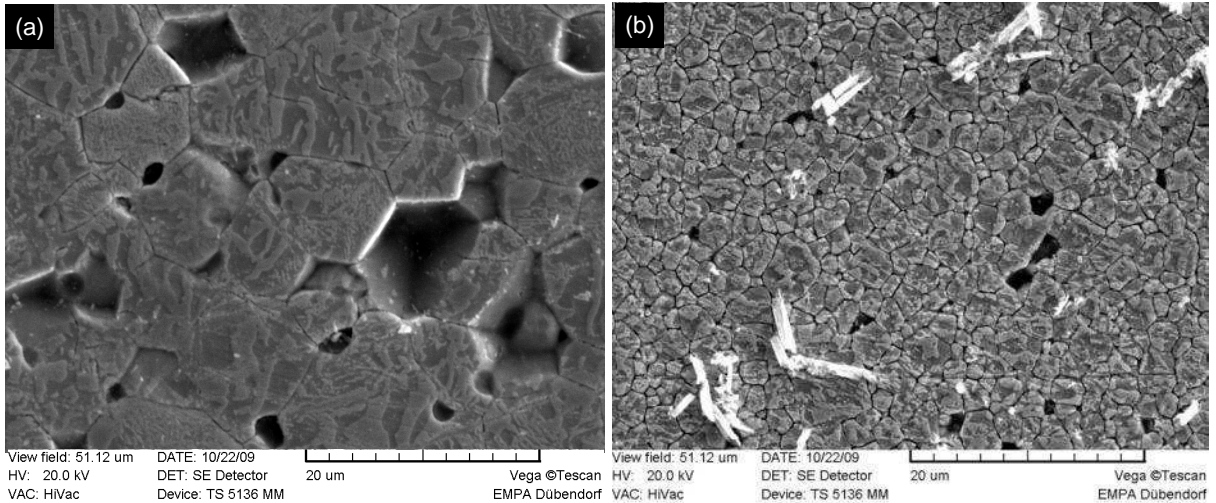


Figura 4-40 Imagens MEV para medida do tamanho de grão. (a) fibras ocas de NF. (b) fibras ocas de MCC+AE.

4.4.5.3 Superfície de fratura

Maiores quantidades da fase PbO no estado líquido são esperadas em fibras com menores volumes, gerando uma melhor densificação, ou seja, ligação entre os grãos do material. Sendo assim, o tipo de fratura esperada, neste caso, seria a transgranular. A superfície da fratura das fibras de NF é mostrada na Figura 4-41. Sendo que as fibras quando produzidas com NF puderam atingir de certa forma o equilíbrio, mantendo a sua geometria durante a co-extrusão, elas exibiram uma razão constante entre os diâmetros internos e externos e, portanto, o tipo de fratura apresentado. Da Figura 4-41b podemos ver que a superfície de fratura foi intergranular, sendo que a fibra atingiu total densificação devido ao formato poliedral dos grãos.

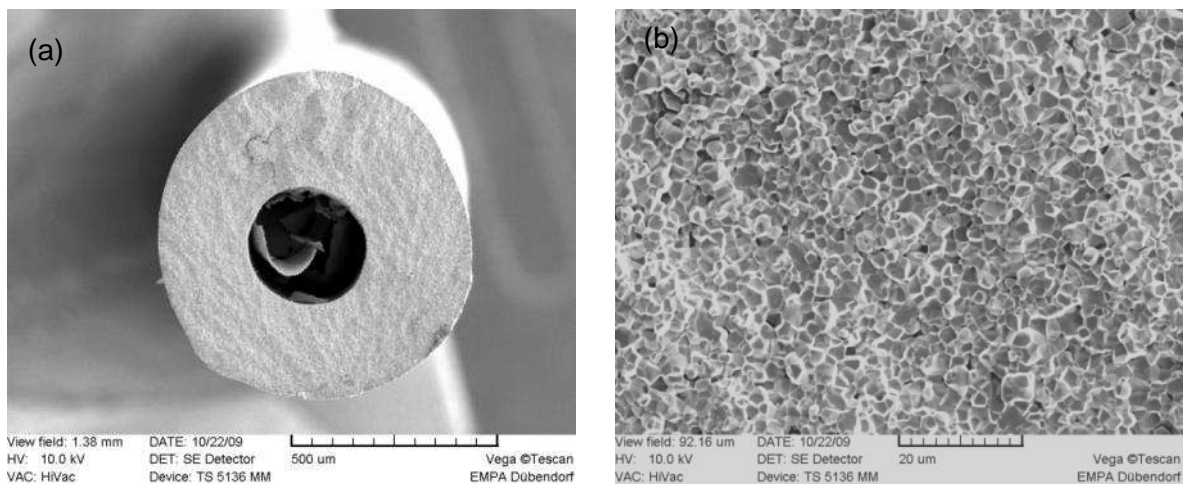
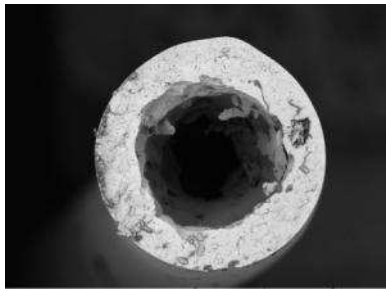
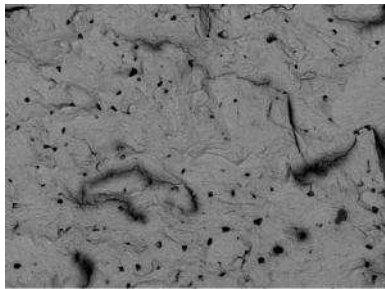
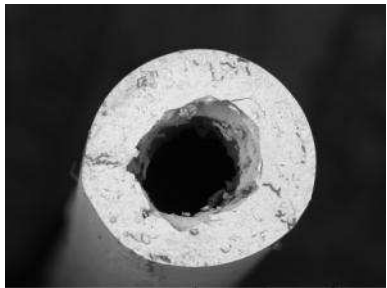
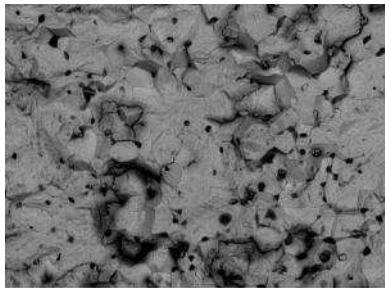
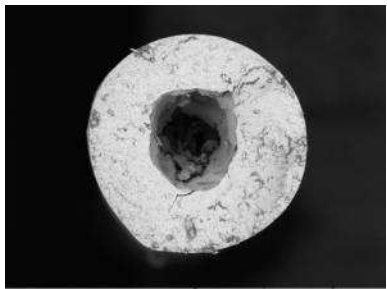
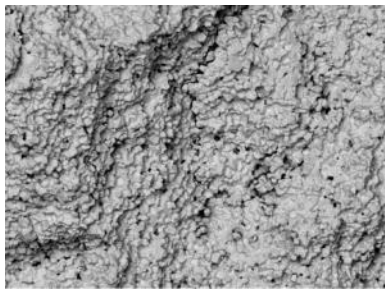
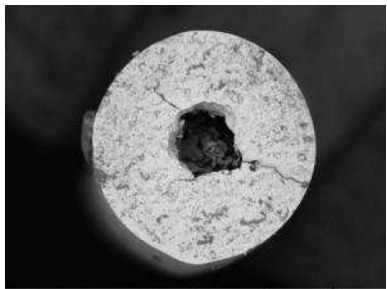
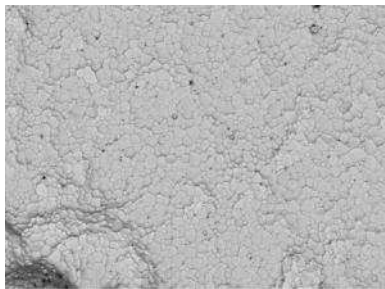

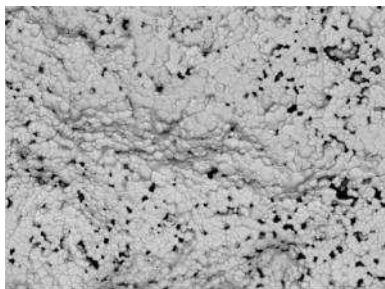


Figura 4-41 Superfície de fratura das fibras ocas de NF. (a) vista geral; (b) superfície.

Porém, durante a co-extrusão das fibras de MCC+AE o equilíbrio durou apenas um curto período e, além disso, as dimensões foram medidas no estado verde das fibras, as quais percebemos que mudaram singularmente após a retirada do ligante e sinterização. Dessa forma, variações nos diâmetros internos e externos aconteceram, assim como, o tipo de fratura encontrado devido aos diferentes volumes das fibras. A Tabela 4-6 mostra as diferentes dimensões encontradas para as fibras de MCC + AE após a sinterização, sendo que supostamente elas estariam no equilíbrio no estado verde. Como seria esperado as primeiras fibras a serem co-extrudadas tiveram um maior diâmetro interno (MCC + AE) e, dessa forma, uma menor parede e volume, gerando superfícies de fratura transgranular. Enquanto o diâmetro interno foi aumentando, tivemos também a mudança do tipo de fratura, como exemplificado na Tabela 4-6, sendo que para a fibra de menor diâmetro interno uma fratura predominantemente intergranular foi encontrada.

Tabela 4-6 Dimensões e superfícies de fratura para as fibras ocas de MCC + AE.

Dimensões		Vista geral	Vista da superfície
$D_{externo}$ (μm)	844		
$D_{interno}$ (μm)	528		
$\frac{D_{externo}}{D_{interno}}$	1.60		
$D_{externo}$ (μm)	820		
$D_{interno}$ (μm)	400		
$\frac{D_{externo}}{D_{interno}}$	2.05		
$D_{externo}$ (μm)	808		
$D_{interno}$ (μm)	364		
$\frac{D_{externo}}{D_{interno}}$	2.22		
$D_{externo}$ (μm)	820		
$D_{interno}$ (μm)	264		
$\frac{D_{externo}}{D_{interno}}$	3.11		
$D_{externo}$ (μm)	722		
$D_{interno}$ (μm)	204		
$\frac{D_{externo}}{D_{interno}}$	3.54		

4.4.6 Análise das fases (DRX)

O espectro normalizado para as DRX das fibras ocas de NF e MCC+AE são mostrados na Figura 4-42, na qual não foram encontradas significantes diferenças entre as análises considerando intensidade e posição dos picos, indicando apenas a fase de PZT presente em quantidades consideráveis. Porém, como os picos característicos para o PZT se encontram entre $2\theta = 42^\circ$ e 52° , esta parte detalhada é mostrada na Figura 4-43.

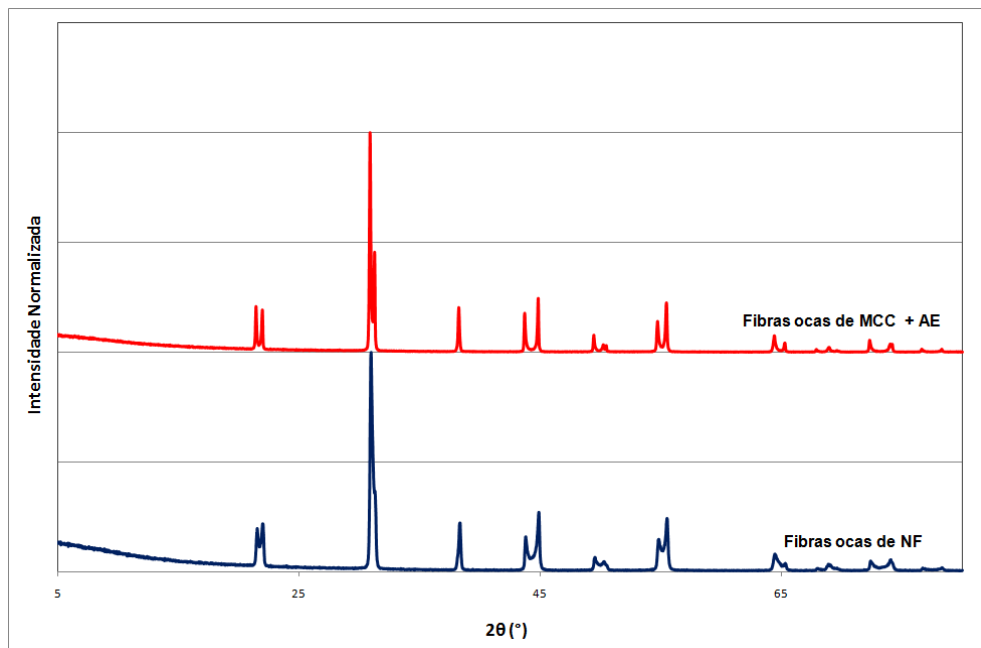


Figura 4-42 DRX para as fibras ocas de NF e MCC (de $2\theta = 5^\circ$ a 80°).

As fases romboédricas e tetragonais estão presentes para ambos os tipos de fibras ocas, indicando uma composição próxima à fronteira de fase morfotrópica do PZT. Quando comparamos as quantidades de cada fase para as fibras ocas fabricadas, percebemos que as fibras de NF apresentaram uma fase romboédrica mais significativa do que as fibras de MCC+AE, indicando menor evaporação da parte de PbZrO_3 ou uma maior evaporação da porção de PbTiO_3 , a qual gera a fase tetragonal.

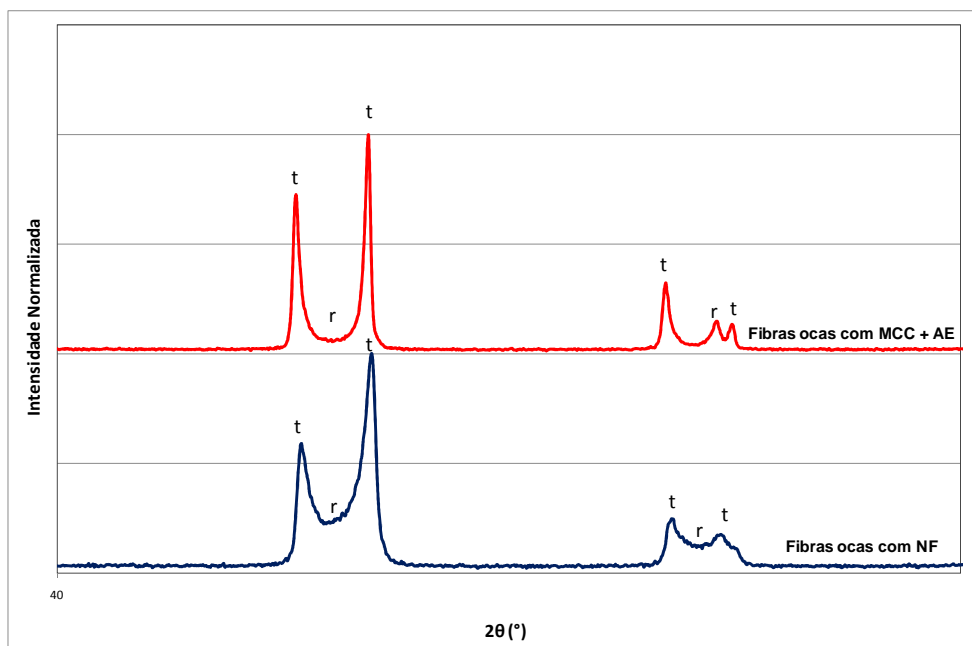


Figura 4-43 DRX para as fibras ocas de NF e MCC (de $2\theta = 40^\circ$ a 52°).

4.4.7 Propriedades piezoelétricas

Para a caracterização piezoelétrica, três amostras foram preparadas: fibra oca e MCC+AE, fibra oca de NF e uma fibra simples extrudada fabricada com o mesmo pó (SP-505). As curvas borboleta resultantes para tais amostras são exibidas na Figura 4-44. Como esperado, podemos ver que a fibra extrudada apresentou as melhores características ferroelétricas, considerando a deformação obtida (em torno de 38 %), além do maior campo coercitivo. Porém, as fibras de MCC + AE mostraram um bom desempenho piezoelétrico, sendo isto uma deformação em torno de 35 % e campo coercitivo comparável à fibra extrudada. Considerando que as fibras co-extrudadas ainda possuem vários defeitos estruturais a serem melhorados durante o processo de co-extrusão e sinterização, esse resultado foi bastante positivo. De outra forma, para as fibras ocas de NF, a deformação não passou dos 25 %, o que já era esperado devido a experimentos anteriores e ao conhecimento de que este material quando degradado, gera os resíduos que podem interferir no desempenho do material piezoelétrico.

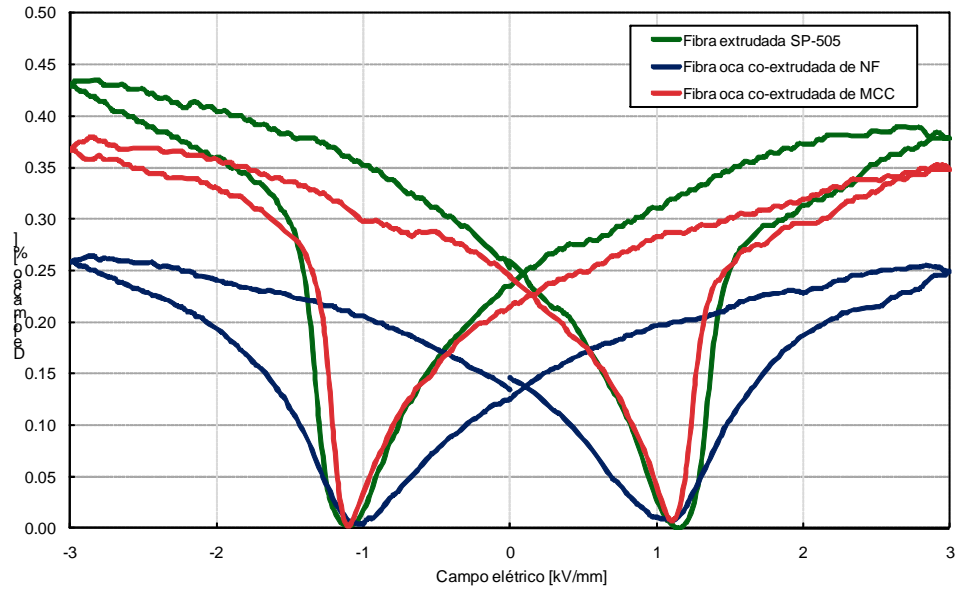


Figura 4-44 Curvas borboleta para as fibras ocas co-extrudadas de NF e MCC e para uma fibra simples extrudada de mesmo diâmetro.

5. CONCLUSÕES

Considerando a caracterização realizada para as fibras extrudadas, o pó de PZT mais apropriado para aplicações em sensores e acionadores pôde ser escolhido, baseando-se nas propriedades microestruturais, composição de fases e resposta piezoelétrica. O pó escolhido foi o SP-505 disponibilizado comercialmente pela companhia CeramTec.

A alteração do material provisório foi possível. A queda nos valores para deformação, verificada na caracterização piezoelétrica quando o NF foi usado como provisório pôde ser resolvida quando o MCC foi usado, desde que as fibras exibiram deformações comparáveis às fibras extrudadas de mesmo diâmetro. Sendo assim, MCC foi escolhido como material provisório.

Mesmo sendo possível a co-extrusão com a mistura de PZT, uma melhor investigação do comportamento reológico da MCC quando misturada com o polímero e então co-extrudada precisa ser realizada. Isso se deve ao fato dessas duas misturas não apresentarem uma interface bem definida. A adição de ácido esteárico na mistura de MCC + PEBD pôde melhorar a interface e superfície do MCC, devido a melhor homogeneização, mas investigações mais aprofundadas nas quantidades e no uso de outros aditivos precisam ser realizadas.

A produção de fibras ocas foi possível usando o processo de co-extrusão, quando ambos os materiais provisórios foram utilizados. Porém, quando a mistura de 25 vol. % de NF + PEBD foi usada, o compósito pré-formado (NF + PZT) pôde manter suas dimensões após a redução do diâmetro durante 75 % do processo, enquanto para a mistura de 31 vol. % de MCC apenas 15 % do processo estava em equilíbrio. Com a adição de ácido esteárico esse valor se elevou para 40 % volume co-extrudado em equilíbrio, com uma composição de 41 vol. % de MCC + LDPE + AE, o que prova uma significativa melhora, mas ainda inferior ao processo realizado com NF.

6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- a) Estudo reológico da mistura de MCC e PEBD, considerando o uso de aditivos.
- b) Estudo dos efeitos de parede do capilar do molde com o material sendo extrudado.
- c) Estudo da viscoelasticidade da mistura de MCC e PEBD.
- d) Melhora das propriedades piezoelétricas inclusive para as fibras extrudadas.
- e) Tentativa de troca da atmosfera e condições de sinterização das fibras.
- f) Descoberta de outra forma de analisar o equilíbrio do processo de co-extrusão.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKDOGAN, E.K. 2008. Chapter 1: Thermodynamics of ferroelectricity. *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications*

ARDIZZONE, S. 1999. Microcrystalline cellulose powders: structure, surface features and water sorption capability, *Cellulose*, 6.

BELLOLI, Alberto. 2008. Novel characterisation procedure for single piezoelectric fibres. *Journal of intelligent systems and structures*, 20.

BENBOW, J. 2000. Paste flow and co-extrusion.

BLYLER, L.L. 1967. An analysis of Brabender Torque-rheometer data. *Polymer engineering and science*, 1967.

BOHAC, W. M. 2008. Study of different binder systems for the production of PZT fibres using thermoplastic co-extrusion process. *Diploma Thesis, EMPA Switzerland, Universidade Federal de São Carlos.*

BOUSMINA, M. 1998. Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data. *The Society of Rheology*, 43.

BREI, Diann. 2003. Piezoceramic hollow fibre active composites. *Composites science and technology*, 64.

CANNON, Bryan. 2000. Feasibility study of microfabrication by co-extrusion (MFXC) hollow fibres for active composites. *Journal of intelligent materials system and structures*, 11.

CARBON BLACK. 2001. Available on line: <http://www.carbonblack.jp/en/cb/index.html>

CASS, R, 2006. Development of an Innovative Technology to Make Ceramic Fiber Composites for Energy Harvesting to Power Electronic Components and Active

Structural Control.

CERAMTEC. 2005. High performance ceramics in piezo applications. Available on line on: www.ceramtec.com

DENT, A.C. 2005. Characterisation and properties of fine scale PZT fibres. *Journal of European ceramic society*, 25.

DITTMER, R. 2008. Physical and Chemical Properties of Ceramic Lead zirconate titanate Fibers Prepared by Extrusion and Spinning Processes. *Diploma Thesis, EMPA Switzerland, Technische Universität Dresden.*

DUNETS, A.A. 1975. Rheological properties of concentrated suspensions in the presence of the wall effect. *Inzhenerno-Fizicheskii Zhurnal*, 29.

DYE. 2001. Available on line: <http://www.drugfuture.com/chemdata/laccaic-acid.html>

FERNANDEZ, J.F. 1995. Hollow piezoelectric compounds. *Sensors and actuators*, 51.

GOODRICH, J. 1967. A rheological interpretation of torque-rheometer data. *Polymer engineering and science*, January, 1967.

ANSCH, R. 2003. The effects of the PbO content upon the microstructure and the ferroelectric properties of undoped sol-gel derived PZT(53/47) fibres. *Journal of European Ceramic Society*, 24.

HEIBER, J. 2007. Ferroelectric characterisation of single PZT fibres. *Journal of intelligent systems and structures*, 00.

HEIBER, J. 2009. Properties of Pb(Zr,Ti)O₃ fibres with a radial gradient structure. *Acta Materialia*, 55.

ISMAEL, M. R. 2009. Effects of rheology on the interface of PZT monofilament composites obtained by co-extrusion. *Journal of European Ceramic Society.*

ISMAEL, M. R. and CLEMENS, F. 2009. Processing, microstructure and electrical properties of Pb(Zr,Ti)O₃ fibres obtained by thermoplastic co-extrusion. *18th IEEE International Symposium on the application of piezoceramics.*

KALYON, D. 2005. Apparent slip and viscoplasticity of concentrated suspensions. *The Society of Rheology, 49.*

KALYON, D. and DALWADI, D. 2005. Rheological behaviour of concentrated suspensions as affected by the dynamics of the mixing process. *Rheology Acta, 45.*

KAYA, C. 2002. Co-extrusion of Al₂O₃/ZrO₂ bi-phase high temperature ceramics with fine scale aligned microstructures, *Journal of the European Ceramic Society, 23.*

KUNGL, Hans. 2005. *Dehnungsverhalten von morphotropem PZT.* Karlsruhe : Universität Karlsruhe, 2005.

KWON, T.H. 1995. Slip characterisation of powder/binder mixtures and its significance in the filling process analysis of powder injection moulding. *Powder Technology, 85.*

LANTERI, B. 1996. Rheological behaviour of a polymer-ceramic blend used for injection moulding. *Journal of Materials Science, 31.*

LEE, G.C. 1969. Brabender viscometry: Conversion of Brabender curves to piston flow curves. *Polymer engineering and science, 9.*

MAI, Manfang. 2009. Preparation and Characterization of Lead zirconate titanate ceramic fibres with alkoxide-based sol-gel route. *Journal of physics, 152.*

MCC. 2002. Available on line: http://www.enerec.ca/articles/microcrystalline_cellulose_old.htm

McNULTY, T. 1998. Dispersion of lead zirconate titanate for fused deposition of ceramics. *Journal of American Ceramic Society, 82.*

MEZGER, T. G. 2002. The rheology handbook. *Edited by Dr. Ulrich Zorll.*

MOULSON, A.J. 2003. Electroceramics: Materials, Properties, Applications, *John Wiley & Sons; Ltd, Chichester, England.*

MUSAMEH, S. 2003. X-ray diffraction of ferroelectric PZT thin films. *Journal of the Islamic University of Gaza, 11.*

NELSON L.J. 2002. Smart piezoelectric fibre composites, *Materials Science and Technology, 18.*

PIEZO SYSTEMS, Inc.: *History of Piezoelectricity*, <http://www.piezo.com/tech4history.html>

PIEZOELECTRIC CERAMIC – Properties & Applications, Chapter2: Physical Basis, available in: <http://www.morganelectroceramics.com/pdfs/chapter2.pdf>

QIU, Jinhao. 2003. Fabrication of piezoelectric ceramic fibres by extrusion of Pb(Zr,Ti)O₃ powder and Pb(Zr,Ti)O₃ sol mixture. *Smart materials and structures, 12.*

REED, J.S. 1995. Principles of Ceramic Processing, *John Wiley & Sons, Inc, New York/Chichester/Brisbane/Toronto/Singapore.*

RIGIZ, D. 2001. Extensional Flow Properties Of Polymer Melts Using Converging Flow Methods, available in: <http://midas.npl.co.uk/midas/content/mn040.html>.

ROSAND, RH7. 2006. User manual. *Malvern instruments Ltda. England.*

SCHRAMM, G. Thermo Haake. 2004. Rheological interpretation of torque-rheometer mixer test data.

SCHRAMM, Gebhard. 2004. A Practical Approach to Rheology and Rheometry. 2nd Edition.

SCHWARTZ, M. 2002. Encyclopedia of Smart Materials, John Wiley & Sons, Inc, New York.

SHENOY, A. V. 1999. Rheology of filled polymer systems. *Klunwer academic publishers. 1st edition.*

TÄFFNER, Ulisses. 2004. Preparation and microstructural analysis of high-performance ceramics. *ASM Handbook: Metallography and Microstructures*, 9.

TAKASE, M. 1998. Three-dimensional viscoelastic numerical analysis of the encapsulation phenomena in coextrusion, *Rheology Acta*, 67.

TSENG, Wengea. 1999. Influence of stearic acid on suspension structure and green microstructure of injection-molded zirconia ceramics. *Ceramics International*, 25.

VAN HOY, C. 1997. Microfabrication of ceramics by co-extrusion. *Journal of American Ceramic Society*, 81.

VLACHOPOULOS, J. 2006. The role of rheology in polymer extrusion.

WILLIAMS, Brett. 2003. An overview of composite actuators with piezoceramic fibres.

YUE, Jianling. 2008. The influence of sintering conditions on the dielectric and piezoelectric properties of PbZrTiO-PbMgNbO ceramic tubes. *Journal of alloys and compounds*, 470.

ZHOU, Y. 2005. Optimization of Fiber Shapes in Biocomposites, *Dissertation University of Notre Dame, Indiana*.