

unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
EM
ENGENHARIA ELÉTRICA

1210001176



Nº 56

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE POLARIZAÇÃO
DE UM COMPÓSITO PIEZOELÉTRICO COM
ADIÇÃO DE FASE CONDUTORA
ALUNO: EDMILSON DE SOUZA
CO-ORIENTADOR: APARECIDO A. DE CARVALHO

Te.1176

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE POLARIZAÇÃO DE UM COMPÓSITO PIEZOELÉTRICO COM ADIÇÃO DE FASE CONDUTORA

1210001176



NIRD 009/01 - Proc. 040/01

UNESP - FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA	
SERVIÇO TÉCNICO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO	
DATA DE CRIAÇÃO	DATA DE TOMBO <i>31/3/01</i>
REGISTRADO POR <i>Lélia</i>	TOMBO <i>1176</i>
AQUISIÇÃO <i>Doacas R\$ 1000 Auto</i>	CLASSIFICAÇÃO <i>5729.0</i>

3040104- Piezoelétrico

DISSERTAÇÃO APRESENTADA À
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA
SOLTEIRA – UNESP PARA A OBTENÇÃO
DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA ELÉTRICA.

CANDIDATO: EDMILSON DE SOUZA

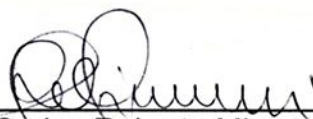
ORIENTADOR: PROF.DR. WALTER KATSUMI SAKAMOTO

ILHA SOLTEIRA – SP, MAIO DE 2000

“Otimização do Processo de Polarização de um Compósito Piezoelétrico com Adição de Fase Condutora”

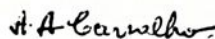
Edmilson de Souza

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA – UNESP – COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA ELÉTRICA (ME).

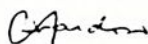


Prof. Dr. Carlos Roberto Minussi – Coordenador

COMISSÃO EXAMINADORA:



Prof. Dr. Aparecido Augusto de Carvalho – co-orientador



Prof. Dr. Celso Xavier Cardoso



Prof. Dr. José Antonio Malmonge

Ilha Solteira – SP, maio de 2000

À Deus, pela luz de todos estes dias...
...por me permitir tamanha oportunidade, de
compreender e discorrer à cerca da pontinha ínfima do iceberg
desta ciência maravilhosa, a Física.

**"A Simplicidade ensina a conhecer e,
a admirar o essencial das coisas."**



Dedico:

À memória de meus avós paternos Cecília e Manoel e,
ao meu querido avô materno seu Zé

À Tania, por seu amor, e compreensão. Esposa Maravilhosa!

À Lorena Marx, minha filha, pela alegria e calor de sua presença.

À meus pais, Mauro e Damiana, pelo seu amor, dedicação e,
Incansável empenho em permitir mais este sonho realizado.

À meus irmãos, Neide e Edilson, pelo seu incentivo e ajuda.

Agradecimentos:

Ao Professor Walter Katsumi Sakamoto, pela orientação, pela amizade e, paciência. Obrigado pela dedicação de ter mantido correspondência via e-mail de forma assídua e atenciosa, atenuando as inúmeras dificuldades que surgiram ao longo deste trabalho.

Ao Professor Aparecido Augusto de Carvalho, pela orientação, pela confiança, e atenção despendida na fase conclusiva deste trabalho.

Ao Professor Washington Mello, pela orientação inicial no programa de pós-graduação, e pelo seu senso de rigor, que muito me auxiliou nos trabalhos posteriores à sua orientação.

Ao Professor José Malmonge, pela amizade, pelas inúmeras discussões e dicas, pela atenção despendida a este trabalho, sempre enfocando o rigor nas medidas e, também, por estabelecer um ambiente de trabalho agradável junto ao GPOL.

Ao Professor Chico, pela amizade, pelas explicações dosadas de boa didática, e pelas piadas.

Ao Professor Hermes pelas dicas sobre condutividade, pela boa amizade, pelo empréstimo de material bibliográfico e, da prensa manual.

Ao Professor Edinilton Cavalcante, pela amizade, pelas críticas, que não foram poucas, mas sempre preocupadas com a boa formação e, rigor nos procedimentos teóricos e experimentais. Obrigado pelas indicações bibliográficas, pela prensa hidráulica, e pelas piadas.

À Professora Darcy por esclarecer diversas dúvidas e, ajuda nas medidas de TSC.

Ao Professor Haroldo pelo empréstimo de material sobre condutividade.

Ao Professor Cláudio pela tinta prata, e dicas a respeito de seu uso.

Aos Professores Paulo Neres, Janete, Glaucia e Gustavo, da UEMS-Cassilândia pelo auxílio, confiança e compreensão no sentido de viabilizar as inúmeras idas a Ilha Solteira, sem o qual não seria possível a conclusão deste trabalho.

Ao Técnico Mário pela sua dedicação e, excelente trabalho na metalização de boa parte das amostras utilizadas neste trabalho.

Ao Acadêmico de Engenharia Elétrica, Marcio Ematsu, pela ajuda na realização das medidas e confecção de parte das amostras.

À Cleoniza, minha companheira de laboratório. Obrigado pela sua amizade, pelos biscoitinhos, e agradável ambiente de trabalho.

Aos Técnicos Deoclécio e Carlos Alex, pela ajuda nos problemas de informática.

Aos secretários, Arlindo e Fafá, da pós-graduação e, Nancy e Meire, da Física, pela sua competência e boa vontade, nos serviços prestados aos alunos da pós.

Ao GPOL – Grupo de Polímeros do Departamento de Física e Química da Unesp de Ilha Solteira, por permitir o uso de seus laboratórios para o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos Professores do curso de pós-graduação em Engenharia Elétrica da FEIS, pela busca contínua da excelência e da qualidade dos trabalhos e condições de realização dos mesmos, em especial ao Professor Carlos Minussi.

A todos os amigos do curso de pós-graduação tanto da Física quanto da Engenharia Elétrica, que de certa forma contribuíram para a concretização deste trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho estudamos o compósito cerâmica/polímero preparado à base de óleo vegetal(mamona), o poliuretano e, o titanato zirconato de chumbo(PZT), adicionando uma fase condutora(grafite mineral).

A atividade piezoelétrica foi estudada através do coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} , como função do campo elétrico de polarização, temperatura de polarização, pressão e tempo suficiente para a completa polarização.

Foram realizadas medidas da constante dielétrica e fator de perdas.

A melhor condição de polarização foi estudada nos limites entre 0,5% a 2,0% em volume de grafite mineral(fase condutora) para amostras com 60% em volume de PZT. As partículas de grafite são entrepostas com os grãos de cerâmica, aumentando o fluxo elétrico, otimizando o processo de polarização.

É apresentado o modelo de Maxwell-Wagner, este modelo estabelece uma relação entre o campo elétrico e a condutividade das fases do compósito.

A adição de grafite eleva a condutividade na matriz polimérica, tornando o polímero um controlador do fluxo elétrico no grão cerâmico.

Resultados obtidos indicam que uma pequena quantidade de fase condutora aumenta a atividade piezoelétrica do compósito e contribui para que o processo de polarização do mesmo seja completo em poucos minutos.

Abstract

Composites polymer/ceramic were prepared from castor oil based polyurethane and Lead Zirconate Titanate (PZT) powder, and adding few amounts conductive phase, with the purpose of improving the poling process.

Piezoelectric activity was studied by longitudinal coefficient d_{33} as a function of poling field, poling temperature, pressure and sufficient time to full poling.

The measure of the dielectric constant and loss factor also was performed.

The better poling condition was studied in the range 0,5% to 2,0% (volume) of mineral graphite (conductive phase) for sample with 60% volume of PZT. The particles of graphite are trapped between ceramic grains, increasing the electric flux and optimizing the poling process.

This effect is explained by Maxwell-Wagner model. On this model the conductivity is very relevant to 0-3 composite, it leads to a relationship between the electric field strength and conductivity of the two phases.

Addition of graphite raises the conductivity of the polymer matrix, making the polymer a controller electric flux on ceramic grain.

Preliminary results show that few amounts of conductive phase increase the composite piezoelectric activity and contribute to perform the composite polarization in few minutes.

Publicações

- **The effect of semiconductor ceramic on poling of PZT/PU composites.** E.de Souza, W.K.Sakamoto, L.F.Malmonge, H.A .Aquino;
SBPN – Scientific Journal – ed. 7 , p.794.
Londrina – Julho de 1999
- **Dielectric and Eletroactive properties of smart sensors.** W.K.Sakamoto, D.K.Das-Gupta, E.de Souza;
World Polymer Congress – Macro IUPAC 2000
Warsaw/Lodz – Polônia – Julho de 2000
- **Síntese e Caracterização de um compósito piezoelétrico com fase condutora.** E.de Souza, W.K.Sakamoto, A . A de Carvalho, H.A Aquino, M.Y. Ematsu;
Congresso de Ciência dos Materiais da Região Sul.
Joinville – Setembro de 2000
- **Estudo do comportamento piezoelétrico em compósito cerâmica/polímero com fase condutora em função da pressão.**
A A de Carvalho, W.K.Sakamoto, E.M.Cavalcante, E. de Souza, M.Y.Ematsu;
7° JNIC – SBPC – Julho de 2000
- **Electroactive properties of flexible piezoelectric composites.** W.K.Sakamoto, D.K.Das-Gupta, E.de Souza.
submetido à revista Materials Research.



Índice

CAPÍTULO 1	14
INTRODUÇÃO	14
CAPÍTULO 2	16
2.1 PIEZOELETRICIDADE	16
2.1.1 EFEITO PIEZOELÉTRICO DIRETO E INDIRETO	18
2.2 ACOPLAMENTO ELETROMECHANICO	20
2.3 POLARIZAÇÃO	20
2.4 MECANISMOS DE POLARIZAÇÃO	21
2.4.1 POLARIZAÇÃO ELETRÔNICA	22
2.4.2 POLARIZAÇÃO IÔNICA	22
2.4.3 POLARIZAÇÃO POR ORIENTAÇÃO	23
2.4.4 POLARIZAÇÃO POR CARGAS ESPACIAIS	23
2.4.5 POLARIZAÇÃO ESPONTÂNEA	24
2.5 PERMISSIVIDADE DIELÉTRICA	24
2.6 O COMPÓSITO	26
2.7 CONECTIVIDADE	28
2.7.1 MODELO DE YAMADA	29
2.7.2 O MODELO DE FURUKAWA	31
2.7.3 O COMPÓSITO PZT/PU/GRAFITE	32
CAPÍTULO 3	33
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	33
3.1.1 PROCESSO DE MISTURA	33
3.1.2 PROCESSO DE Prensagem	35
3.1.3 A METALIZAÇÃO	36
3.1.4 PROCESSO DE POLARIZAÇÃO	38
3.2 CONSTANTE DIELÉTRICA E FATOR DE PERDAS DIELÉTRICAS	41
3.2.1 MEDIDAS DA CONSTANTE DIELÉTRICA E FATOR DE PERDAS	43
3.3 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	45
3.3.1 MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE	45
3.4 COEFICIENTE PIEZOELÉTRICO D_{33}	49
3.4.1 MEDIDA DO COEFICIENTE D_{33}	50
CAPÍTULO 4	51



4.1	MEDIDAS DA ATIVIDADE PIEZOELÉTRICA	52
4.2	MEDIDA DA CONSTANTE DIELÉTRICA E FATOR DE PERDA	58
4.3	MEDIDA DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA MATRIZ POLIMÉRICA E DO COMPÓSITO.	63
CAPÍTULO 5		66
5.1	CONCLUSÕES	66
5.2	SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS:	67

Índice de Tabelas

Tabela 1.-	Relação matricial entre os coeficientes piezoelétricos.	19
Tabela 2.-	Taxa de grafite das amostras utilizadas nas medidas.	52
Tabela 3.-	Coefficiente d_{33} em função do tempo de polarização	54



Índice de Figuras

Figura 1.- Direção dos subscritos i, j _____	17
Figura 2.- Polarização eletrônica. _____	22
Figura 3.- Polarização iônica _____	22
Figura 4.- Polarização por orientação _____	23
Figura 5.- Polarização por cargas espaciais _____	24
Figura 6.- Ação do campo elétrico sobre um dielétrico _____	25
Figura 7.- Padrões de conectividade _____	28
Figura 8.- Modelo de Yamada _____	30
Figura 9.- Modelo de Furukawa _____	31
Figura 10.- Misturador _____	35
Figura 11.- A) corpo da prensa ; B) placas de aço; C) placa de papel parafina; D) amostra _____	36
Figura 12.- Metalizadora, visão interna. _____	38
Figura 13.- Metalizadora, visão externa. _____	39
Figura 14.- Representação gráfica da Temperatura (acima) e Campo Elétrico (abaixo) em função da temperatura. _____	40
Figura 15.- Forno, A) Base B) parte superior (cupúla). _____	41
Figura 16.- Taxa de aquecimento do forno. _____	41
Figura 17.- Grau de polarizabilidade em função da frequência. _____	43
Figura 18.- Câmara para controle de temperatura _____	44
Figura 19.- Impedâncímetro _____	45
Figura 20.- Esquema de medida da corrente elétrica _____	46
Figura 21. – Visão interna do dispositivo de TSC _____	47
Figura 22.- Aquecedor acoplado ao dispositivo TSC _____	48
Figura 23.- Visão externa TSC _____	49
Figura 24.- Direção de deformação e leitura do campo elétrico. _____	50
Figura 25.- Medidor do coeficiente d_{33} _____	51
	12

Figura 26.- Atividade piezoelétrica em função da taxa de grafite. ____	53
Figura 27.- Atividade piezoelétrica(d_{33}) em função do campo elétrico para amostras de 1% de grafite. _____	55
Figura 28.- Atividade piezoelétrica(d_{33}) em função da temperatura de polarização para amostras de 1% de grafite. _____	56
Figura 29.- Atividade piezoelétrica em função da pressão aplicada no preparo da amostra. _____	57
Figura 30.- Constante dielétrica, k , em função da frequência. _____	58
Figura 31.- Constante dielétrica em função da temperatura. _____	59
Figura 32.- Constante dielétrica em função da frequência para diferentes temperaturas. _____	60
Figura 33.- Fator de perda dielétrica em função da frequência. ____	61
Figura 34.- Fator de perda dielétrica em função da taxa de grafite para a frequência de 1 kHz. _____	62
Figura 35.- Condutividade elétrica da matriz polimérica em função do tempo. _____	64
Figura 36.- Condutividade elétrica do compósito em função do tempo de polarização. _____	65



CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

As cerâmicas de PZT são extensivamente usadas como sensores piezoelétricos, em virtude de sua elevada atividade piezoelétrica. Porém, não podem ser confeccionadas com espessuras muito reduzidas, por não serem flexíveis, o que as tornam extremamente frágeis e, por isso mesmo, inviáveis em algumas aplicações^[1].

Diversos tipos de compósitos constituídos por PZT e polímeros flexíveis têm sido estudados, visando minimizar esta limitação. A adição do polímero aumenta a compliância elástica e o material adquire maior resistência mecânica e flexibilidade, ficando mais versátil para aplicações como transdutor piezoelétrico. Vários pesquisadores têm investigado os compósitos PZT/polímero estudando diferentes padrões de conectividade. Um dos tipos mais simples é o compósito constituído por pó cerâmico de PZT, com partículas não conectadas umas às outras, e a matriz polimérica auto conectada nas três dimensões (conectividade 0-3)^[2]. Os compósitos apresentam dificuldade para serem polarizados como mostra, por exemplo, o trabalho de Fernandes^[3]. A polarização é realizada aplicando-se campos elétricos elevados (cerca de 10 kV/mm), sob temperatura de 100°C, durante 1 hora. Esta metodologia de polarização consome muito tempo e necessita de aplicação de altos campos. Estas limitações podem ser contornadas com o estudo de novos processos de polarização tais como alterar a relação entre a condutividade do polímero com a da cerâmica, utilizar na preparação do compósito um polímero com maior constante dielétrica, etc.



Neste trabalho investigou-se um compósito no qual se acrescentou uma fase semicondutora, o carbono (grafite mineral), com o intuito de melhorar o processo de polarização através do aumento da condutividade da matriz polimérica. Este argumento fundamenta-se no modelo de Maxwell-Wagner^[4] para compósitos com conectividade 0-3. Nestes, o campo elétrico local, no grão de cerâmica, age em função das condutividades da cerâmica e da matriz polimérica.

O estudo da melhor condição de polarização foi realizada em amostras com 58% a 60% (em volume) de PZT, disperso em uma matriz polimérica, o poliuretano, derivado de óleo vegetal. A este adicionou-se taxas entre 0.5% a 2.0% de grafite mineral, com o objetivo de se aumentar o fluxo elétrico no interior do compósito, facilitando o processo de polarização.

Para uma melhor compreensão do processo de polarização e de como este pode ser otimizado, o capítulo 2 descreve, de forma objetiva, os fundamentos teóricos sobre piezoelectricidade básica e compósitos piezoelétricos.

No capítulo 3 são expostos o método de preparação das amostras e os equipamentos utilizados para obtenção das amostras e sua caracterização.

No capítulo 4 são apresentados os resultados e a discussão da pesquisa.

Finalmente, no capítulo 5, são apresentadas as principais conclusões do trabalho.



CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo é apresentada, de forma sucinta, a teoria básica da piezoelectricidade e descritos os principais processos de polarização de dielétricos. Também são descritas as etapas envolvidas na preparação do compósito piezoelétrico e os modelos matemáticos desenvolvidos para se explicar o comportamento do campo elétrico em função das fases presentes no compósito.

2.1 PIEZOELETRICIDADE

Alguns materiais tornam-se eletricamente polarizados quando deformados mecanicamente e sofrem uma deformação quando submetidos a um campo elétrico. Quando o efeito é proporcional à causa, o fenômeno é denominado piezoelectricidade e o material é chamado piezoelétrico.

Segundo Cady^[5], a piezoelectricidade pode ser definida como " a polarização elétrica ocasionada por uma deformação no material " . Isto é, piezoelectricidade ou electricidade por pressão, é definida nos materiais como sendo a variação na polarização (P) causada pela aplicação de uma tensão mecânica (T).

A relação entre a variação de (P) e (T) , é denominada de coeficiente piezoelétrico^[6]:

$$d_{ij} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial T_j} \right)_E \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (1)$$

E refere-se ao campo elétrico no qual o material está submetido. Os subscritos "i" e "j" são devidos a tensão (T) e o coeficiente d serem tensores, o subscrito i indica a direção de polarização (P) e j a direção em que a tensão mecânica é aplicada.

A figura 1 ilustra a convenção utilizada para os subscritos $i,j=1,2,3$.

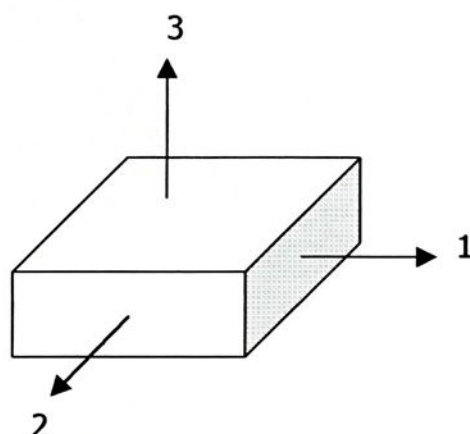


Figura 1.- Direção dos subscritos i,j

A elaboração do formalismo matemático utilizado em piezoelectricidade se baseia em considerações da simetria espacial da distribuição de cargas elétricas. Os modelos são adequados às condições de contorno exigidas, às aplicações e aos materiais envolvidos no compósito.

O modelo aceito para cristais inorgânicos admite que cada célula unitária contenha dipolos elétricos, cuja soma vetorial é zero, para o cristal não deformado e diferente de zero para o cristal submetido à deformação.

Em polímeros e cerâmicas sintéticos, o cristal uma vez polarizado pode induzir cargas a fluírem em um circuito externo, isto porque o momento de dipolo elétrico do cristal é diferente de zero quando submetido a uma deformação mecânica.

2.1.1 Efeito Piezoelétrico Direto e Indireto

Quando a tensão é de tração uniaxial (T), a intensidade do momento elétrico por unidade de volume, ou carga de polarização por unidade de área é dado pela equação:

$$P = d.T \quad (2)$$

onde d é a constante piezoelétrica.

O momento de dipolo, adquirido em função da aplicação de uma tensão mecânica, é proporcional a esta última. Este efeito é conhecido como efeito piezoelétrico direto, sendo representado genericamente por:

$$\begin{aligned} P_i &= \sum d_{ij} T_j \\ i &= 1,2,3 \\ j &= 1,\dots,6 \end{aligned} \quad (3)$$

na qual 1,2,3 representam as direções x,y,z e 4,5,6 representam o cisalhamento em torno das direções x,y,z .

Se ao invés da tensão mecânica, aplicar-se um campo elétrico, E_i , este sofrerá uma deformação, S_j . Verifica-se que há uma linearidade entre os componentes de E_i e os de S_j (variação na forma do cristal). Tal efeito é conhecido como piezoelétrico inverso, sendo expresso por:

$$\begin{aligned} S_j &= d_{ij} E_i \\ i &= 1,2,3 \\ j &= 1,\dots,6 \end{aligned} \quad (4)$$

As relações piezoelétricas acima podem ser representadas em notação matricial^[6] :

		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
		T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆
P ₁	E ₁	d ₁₁	d ₁₂	d ₁₃	d ₁₄	d ₁₅	d ₁₆
P ₂	E ₂	d ₂₁	d ₂₂	d ₂₃	d ₂₄	d ₂₅	d ₂₆
P ₃	E ₃	d ₃₁	d ₃₂	d ₃₃	d ₃₄	d ₃₅	d ₃₆

Tabela 1.- Relação matricial entre os coeficientes piezoelétricos.

Há também uma relação entre a polarização e a deformação, dada pela equação 5. O coeficiente e_{ij} é denominado coeficiente piezoelétrico de deformação.

$$P_i = \sum_{j=1, \dots, 6} e_{ij} S_j$$

$$i = 1, 2, 3$$

$$j = 1, \dots, 6$$
(5)

Ainda pode-se destacar a susceptibilidade elétrica que está relacionada às propriedades dielétricas^[3] do meio:

$$\eta = \epsilon_0(k-1)$$

$$\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N} \cdot \text{m}^2$$

em que K é a constante dielétrica e ϵ_0 a permissividade do vácuo.

A susceptibilidade elétrica relaciona a polarização P com o campo elétrico E aplicado, $P = \eta \cdot E$.

2.2 ACOPLAMENTO ELETROMECAÂNICO

O fator de acoplamento eletromecânico k mede a taxa de conversão de energia mecânica em elétrica a cada ciclo, e vice versa, sendo escrita como^[2]:

$$k^2 = \frac{\text{energia mecânica convertida em elétrica}}{\text{energia mecânica fornecida}}$$

ou

$$k^2 = \frac{\text{energia elétrica convertida em mecânica}}{\text{energia elétrica fornecida}}$$

Como a energia mecânica não é totalmente convertida em energia elétrica (e vice-versa), $k < 1$.

2.3 POLARIZAÇÃO

O principal processo que ocorre em qualquer dielétrico, sob a influência de um campo elétrico, é a polarização, ou orientação dos dipolos^[7] moleculares.

O fenômeno de polarização dielétrica pode ser tratado pelo conhecimento da constante dielétrica, ou permissividade; e o fator de dissipação ou tangente de perda, caso durante a polarização do dielétrico, este sofra a perda de energia por dissipação térmica.

O aquecimento de um dielétrico pode resultar da presença de cargas livres em pequenas quantidades, o que causa um fluxo de corrente de condução sob o efeito da tensão elétrica aplicada. Esta

corrente pode ser expressa em função da condutividade volumétrica e superficial do corpo do dielétrico.

A condutividade elétrica está relacionada ao campo elétrico e à densidade de corrente elétrica que flui através do dielétrico. Com o aumento do campo elétrico, e isto implica, segunda as mesmas condições geométricas, em aplicar uma tensão elétrica maior ao dielétrico, a condutividade deve sofrer um acréscimo proporcional.

Qualquer dielétrico pode ser submetido a tensões que não excedam valores limites típicos, sob determinadas condições.

Se a tensão elétrica aplicada for superior ao valor limite, ocorre a ruptura dielétrica fazendo com que o dielétrico perca suas propriedades de isolante.

2.4 MECANISMOS DE POLARIZAÇÃO

O estudo dos mecanismos de polarização está relacionado aos estados de agregação e às estruturas dos dielétricos.

Um tipo de polarização ocorre praticamente de forma instantânea, sem dissipação de energia, sem aquecimento gradativo. Este tipo é responsável pelos mecanismos de polarização eletrônica e iônica.

Um outro tipo de polarização ocorre de forma não instantânea, e é relacionada com os acréscimos e decréscimos da energia dissipada no dielétrico, como o calor. Isto é conhecido como polarização de relaxação.

A soma dos vários mecanismos de polarização que ocorrem de forma simultânea ou não, em um dielétrico, podem ser estudados



através do conhecimento da capacitância, uma vez disposto o dielétrico como capacitor.

2.4.1 Polarização eletrônica

Quando submetido a um campo elétrico, todos os materiais tem seus elétrons respondendo à orientação deste campo, com deformação da nuvem eletrônica e o aparecimento^[6] de um dipolo elétrico. A figura 2 ilustra este fato.

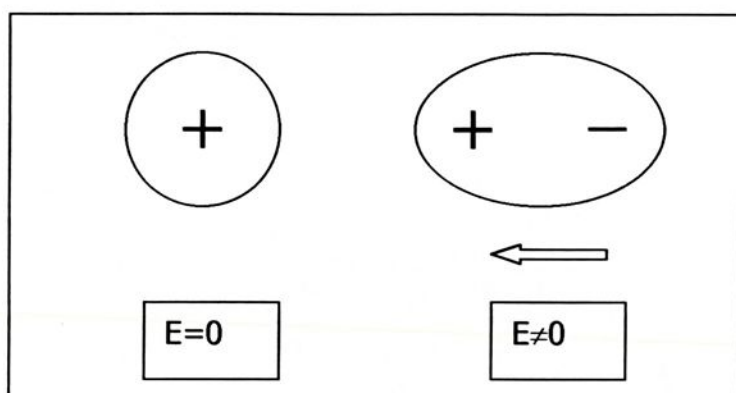


Figura 2.- Polarização eletrônica.

2.4.2 Polarização Iônica

A polarização iônica é identificada como o deslocamento de íons negativos e positivos, um em relação ao outro, quando na presença de um campo elétrico.



Figura 3.- Polarização iônica

2.4.3 Polarização por orientação

Em algumas moléculas há um momento de dipolo intrínseco, em razão da não simetria em sua estrutura. Neste caso o centro de distribuição das cargas negativas mantém certa distância do centro de distribuição de cargas positivas.

Um exemplo é a molécula de H_2O (água) que apresenta em sua estrutura as ligações O-H separadas por 105° de ângulo. É pertinente ressaltar que, tal fato permite a água apresentar constante dielétrica relativa maior que líquidos apolares.



Figura 4.- Polarização por orientação

2.4.4 Polarização por cargas espaciais

A polarização por carga espacial ocorre de forma a causar acúmulo de cargas em regiões de um dielétrico com diferentes resistividades. Estes dielétricos são os então chamados multifásicos.

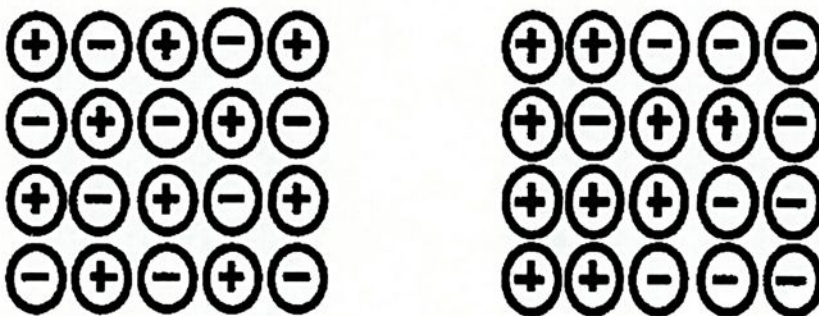


Figura 5.- Polarização por cargas espaciais

2.4.5 Polarização espontânea

Materiais que apresentem uma polarização residual, isto é, a resultante da interação entre dipolos vizinhos exerce força suficiente para serem caracterizados como polarizados espontaneamente. Tal fato é observado em cerâmicas ferroelétricas.

2.5 PERMISSIVIDADE DIELÉTRICA

Cargas elétricas presentes em um dielétrico podem ser deslocadas na direção de um campo elétrico. Se o campo elétrico for removido as cargas retornam ao estado^[7] inicial.

Em um dielétrico polar, contendo moléculas dipolares, o campo elétrico tende a orientar os dipolos na direção do campo. Com o campo removido os dipolos perdem a orientação devido à flutuação térmica.

Muitos dielétricos possuem uma relação linear entre o deslocamento dielétrico e o campo elétrico produzido no material dielétrico. A figura 06 ilustra a ação do campo elétrico sobre um dielétrico.

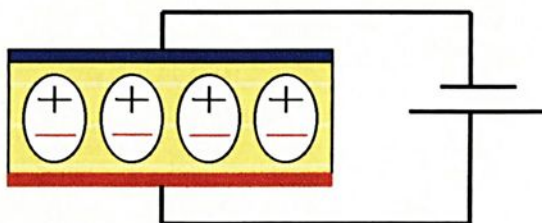


Figura 6.- Ação do campo elétrico sobre um dielétrico

Qualquer dielétrico, com eletrodos depositados sobre suas faces, pode ser tratado como um capacitor.

A carga de um capacitor é calculada pela fórmula:

$$Q = C.V \quad (6)$$

sendo C a capacitância do capacitor e V tensão elétrica aplicada através dos eletrodos.

Para uma dada tensão elétrica aplicada a carga Q é a soma de duas componentes: Q_0 , que é carga armazenada sobre os eletrodos, se eles forem separados pelo vácuo, e Q_d que depende da polarização do dielétrico.

$$Q = Q_0 + Q_d \quad (7)$$

Uma das mais importantes características dielétricas, freqüentemente utilizada no estudo de materiais é representada pela constante dielétrica relativa ou permissividade relativa k , definida por:

$$k = \frac{Q}{Q_0} \quad (8)$$

A equação 8, também pode ser escrita como:

$$k = \frac{C.V}{C_0.V} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (9)$$

onde C_0 é a capacitância de um capacitor com vácuo entre suas placas.



2.6 O COMPÓSITO

O compósito foi preparado a partir de uma matriz polimérica, o poliuretano, composto por um poliol derivado do óleo de mamona, juntamente com um pré-polímero à base de isocianato.

Os compostos à base de isocianato possuem alta reatividade, enquanto o poliol derivado do óleo de mamona apresenta boa estabilidade química e baixa oxidação. Os poliuretanos possuem resistência mecânica relativamente alta, o que caracteriza o material como flexível e de alto grau de estiramento antes da ruptura, o que permite ao material sofrer ^{[8],[9]} deformações.

Estas características se devem ao comportamento viscoelástico do polímero que pode ser caracterizado como sólido quando se analisa a sua elasticidade ou como líquido, quando se observa a sua viscosidade.

O polímero utilizado neste trabalho é derivado do éster do ácido ricinoleico (óleo vegetal derivado de mamona) com o 4,4-difenilmetano di-isocianato. Foi fornecido pelo grupo do Prof.Dr.Gilberto Chierice do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo. Ele não possui características piezoelétricas.

Como fase cerâmica foi utilizado o titanato zirconato de chumbo (PZT). Esta cerâmica possui alta atividade piezoelétrica, elevada temperatura de Curie e estrutura perovskita, embora não possua boa resistência mecânica, o que a torna quebradiça, limitando sua aplicabilidade.

Vários pesquisadores, Das-Gupta^{[10],[12]}, Sakamoto et al^{[11],[12]}, Eiras et al.^{[13],[14]}, entre outros, têm estudado compósitos sintetizados a partir de cerâmicas e polímeros.



O compósito PZT/PU apresenta flexibilidade para baixas concentrações da fase cerâmica. No entanto, para elevadas taxas de cerâmica, há redução da flexibilidade, e aumento da resposta piezoelétrica. O processo de manufatura de compósito, com elevadas taxas de cerâmica, requer o uso de uma prensa hidráulica, para compactação da mistura.

Ao compósito PZT/PU foi adicionado uma fase semicondutora, o grafite mineral, uma forma alotrópica do carbono, de estrutura cristalina hexagonal, de aspecto enegrecido.



2.7 CONECTIVIDADE

Newnhan^{[15],[2]} elaborou, para um compósito constituído por duas fases, dez diferentes formas de dispô-las. A figura 7 ilustra os diferentes padrões de conectividade.

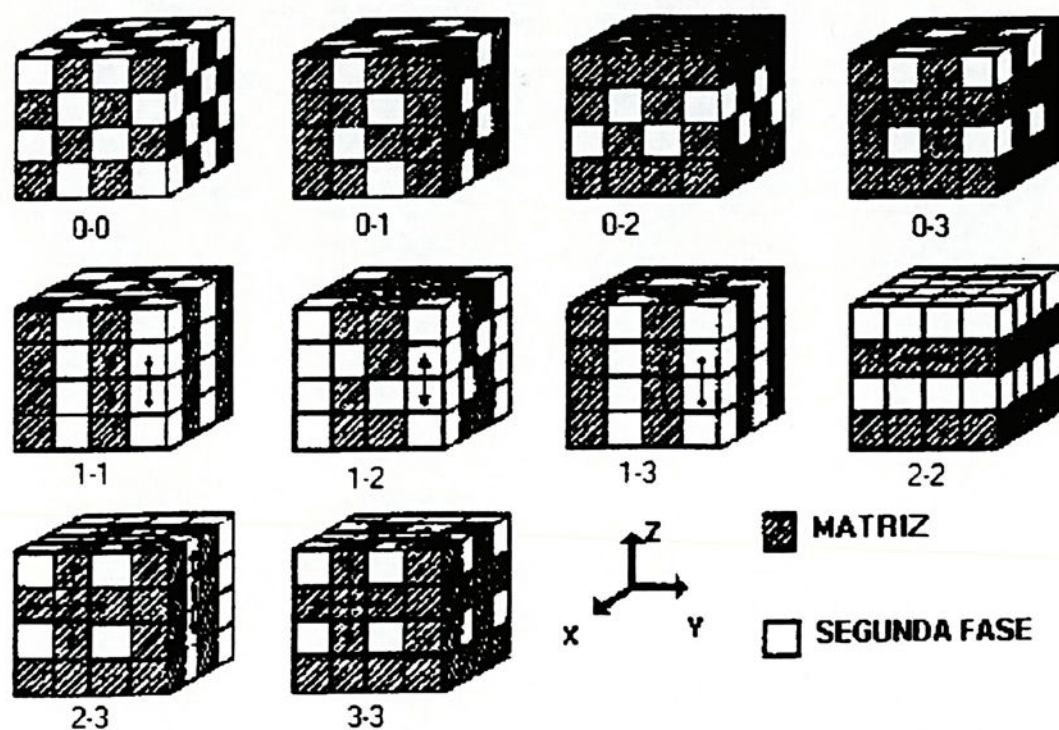


Figura 7.- Padrões de conectividade

Entre os padrões representados na figura 7, destaca-se o de conectividade 0-3, utilizado na preparação do compósito cerâmica/polímero, o PZT/PU pesquisado neste trabalho.

A implementação do compósito com conectividade 0-3 é a mais simples, constituindo em dispersar os grãos de PZT através da matriz polimérica, que é auto-conectada nas três^[2] dimensões.

Uma preocupação se faz pertinente ao compósito PZT/PU com conectividade 0-3, o campo elétrico observado pelo grão cerâmico,

esta relacionado às características da matriz polimérica. Este fato é relevante, uma vez que a polarização do grão de PZT, se dá mediante o campo elétrico local superar o campo coercivo.

A variação em alguma das propriedades físicas da matriz polimérica, tal como a condutividade, pode provocar mudanças na capacidade de polarização do grão cerâmico.

Desta maneira, torna-se importante o estudo dos modelos que relaciona a atividade piezoelétrica em relação às características físicas e geométricas do compósito.

Alguns modelos matemáticos, como os de Furukawa^[16] e Yamada^[17], explicam a dependência de campos elétricos locais em função das propriedades das fases envolvidas e da geometria dos grãos cerâmicos dispersos no polímero.

2.7.1 Modelo de Yamada

O modelo de Yamada propõe equacionamentos matemáticos para sistemas bifásicos 0-3, isto é, compósitos de duas fases com conectividade 0-3.

O modelo de Yamada considera partículas com geometria elipsoidal dispersas em um meio contínuo (veja a figura 8).

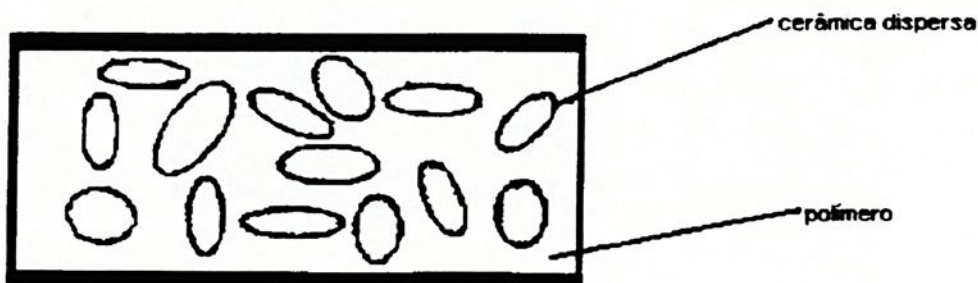


Figura 8.- Modelo de Yamada

Segundo o modelo a constante dielétrica^[2] é expressa por:

$$\varepsilon = \varepsilon_p \left[1 + \frac{\eta \phi_c (\varepsilon_c - \varepsilon_p)}{\eta \varepsilon_p + (\varepsilon_c - \varepsilon_p)(1 - \phi_c)} \right] \quad (10)$$

η é um parâmetro que depende da geometria da partícula e de sua orientação em relação a superfície do compósito; ϕ_c é a fração volumétrica da cerâmica. Os símbolos ε , ε_p , ε_c referem-se aos valores da constante dielétrica do compósito, do polímero e da cerâmica, respectivamente.

O polímero utilizado no compósito não apresenta piezoelectricidade. Desta maneira, a constante piezoeétrica d pode ser expressa por:

$$d = \alpha \phi_c L_E d_c \quad (11)$$

Onde, α é a razão de polarização da cerâmica; L_E o coeficiente de campo elétrico, que é a relação entre campo elétrico local E_L e campo aplicado E_0 , e d_c a constante piezoeétrica da cerâmica.

O campo elétrico local E_L pode ser expresso por:

$$E_L = \frac{\eta \varepsilon}{\eta \varepsilon + (\varepsilon_c - \varepsilon)} E_0 \quad (12)$$

2.7.2 O modelo de Furukawa

O modelo de Furukawa^[17] et al. também estuda um sistema bifásico de compósito^[17] com conectividade 0-3. Neste modelo, a geometria das partículas é admitida esférica, dispersas em uma matriz polimérica. As características do compósito são expressas em função das características de seus componentes, a fase cerâmica e a polimérica. A figura 9 ilustra o modelo^{[19],[2]}:



Figura 9.- Modelo de Furukawa

A constante dielétrica ou permissividade do compósito é dada por:

$$\varepsilon = \frac{2(1 - \phi_c)\varepsilon_p + (1 + 2\phi_c)\varepsilon_c}{(2 + \phi_c)\varepsilon_p + (1 - \phi_c)\varepsilon_c} \varepsilon_p \quad (13)$$

Segundo o modelo de Furukawa, o campo elétrico local pode ser expresso por^[19]:

$$E_L = \frac{3\varepsilon_p}{(2 + \phi_c)\varepsilon_p + (1 - \phi_c)\varepsilon_c} E_0 \quad (14)$$

2.7.3 O compósito PZT/PU/grafite

Segundo Maxwell-Wagner^[04], um compósito de conectividade 0-3 pode ter seu processo de polarização otimizado. Um compósito cerâmica/polímero 0-3 tem os grãos de cerâmica dispersos pela matriz polimérica, ou seja existe uma separação entre estes grãos. O espaço entre os grãos pode ser preenchido com outra fase, o grafite, objetivando aumentar o fluxo elétrico através dos grãos de cerâmica. O fenômeno pode ser expresso por^[04]:

$$\frac{E_L}{E_0} = \frac{\sigma_p}{\sigma_c} \quad (15)$$

E_L é o campo elétrico local (grão); E_0 , o campo aplicado; σ_p condutividade na matriz polimérica, e σ_c , condutividade da fase cerâmica.

Desta maneira, o campo elétrico local é controlado pela relação entre as condutividades da cerâmica e do polímero.

Assim, pode-se aumentar o campo elétrico local, no grão de cerâmica, variando-se a condutividade elétrica da matriz polimérica. Isto pode ser realizado, com a inserção de pequenas quantidades de uma terceira fase, com característica condutora.

Este fato permite ao grão de cerâmica, observar melhor a orientação do campo elétrico externo aplicado ao material, visto que o fluxo elétrico que permeia o dielétrico é maior.

A presença desta terceira fase(condutora), provocando um fluxo elétrico maior, deve auxiliar o processo de polarização, otimizando assim, a forma tradicional de polarização, utilizada por Fernandes^[3] e Kagesawa^[6].

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é descrito o processo de preparação do compósito, bem como sua caracterização. Também são apresentados os equipamentos utilizados na confecção e análise das amostras.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1.1 Processo de mistura

O compósito foi preparado a partir de pó cerâmico, o titanato zirconato de chumbo (PZT), a taxa de 60% em volume, adquirido da American Piezo Ceramics e de um polímero a base de óleo vegetal.

O pó de PZT, para ser utilizado, deve antes passar por um processo de peneiração, a fim de se obter uma granulação uniforme. Para esta finalidade usou-se uma peneira número 200. Os grãos de PZT possuem diâmetro de 2 μm .

O grafite mineral, de uso comercial, foi submetida ao mesmo processo de peneiração.

A matriz polimérica (poliuretano) tem sido extensivamente pesquisada pelo GPOL – Grupo de Polímeros da Unesp de Ilha Solteira e gentilmente cedidos pelo Prof. Dr. Gilberto Chierice da USP de São Carlos.

O poliuretano é resultado da mistura de um poliálcool derivado do óleo de mamona, e um pré-polímero à base de isocianato.



O processo de preparação do material é iniciado pela mistura dos componentes do compósito. Desta maneira o pó cerâmico (PZT) é pesado na quantidade desejada a taxas que variam entre 58% a 60% em volume. Ao pó cerâmico é misturada a fase semicondutora (grafite mineral), à taxas entre 0,5% e 2,0%. Ambos são misturados com a ajuda de um misturador Vibrator DDR-GM9456 (figura 10), durante 30 minutos, a fim de se obter uma melhor distribuição dos grãos de grafite entre os grãos de PZT.

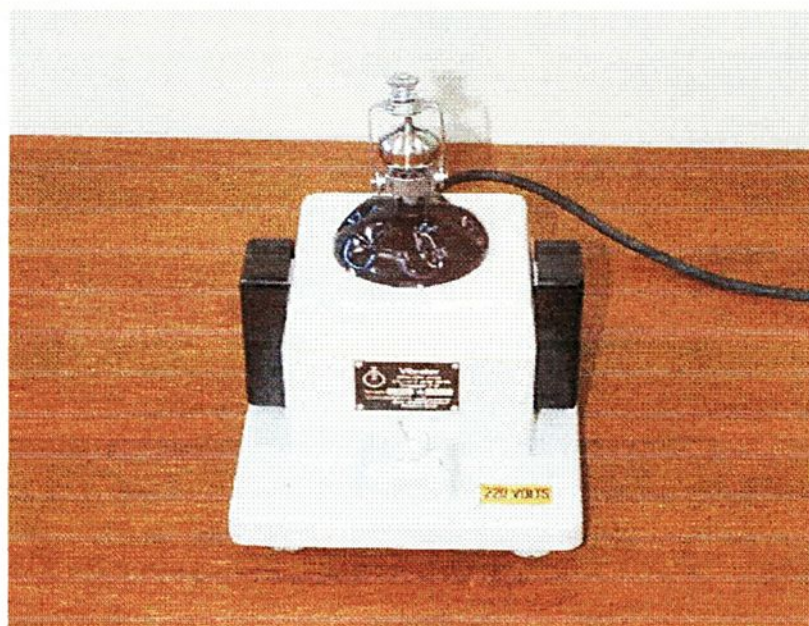


Figura 10.- Misturador

Na seqüência é adicionado tanto o poliol quanto o pré-polímero. O poliol na uma proporção de 8 partes em 18, e posteriormente o pré-polímero na proporção de 10 partes em 18. Em cada etapa da mistura do poliol com o pré-polímero, é feita uma uniformização com a ajuda de um bastão de vidro. O compósito é então derramado sobre um pedaço de papel parafina de 15 cm de largura por 15 cm de comprimento. Em seguida outro papel de parafina de mesma

dimensão é colocado sobre o compósito, formando assim uma configuração tipo "sanduíche" que é então prensada.

3.1.2 Processo de Prensagem

O processo de prensagem é necessário, para promover a compactação do pó cerâmico com os grãos de grafita mineral, reduzindo a distância, e preenchendo os espaços entre os grão de PZT.

A pressão aplicada ao compósito varia entre 10 MPa a 40Mpa. Foi utilizada uma prensa Carlzeiss Jen, de fabricação búlgara.

O compósito, na configuração sanduíche, é colocada entre duas placas de aço para prensagem, veja figura 11.

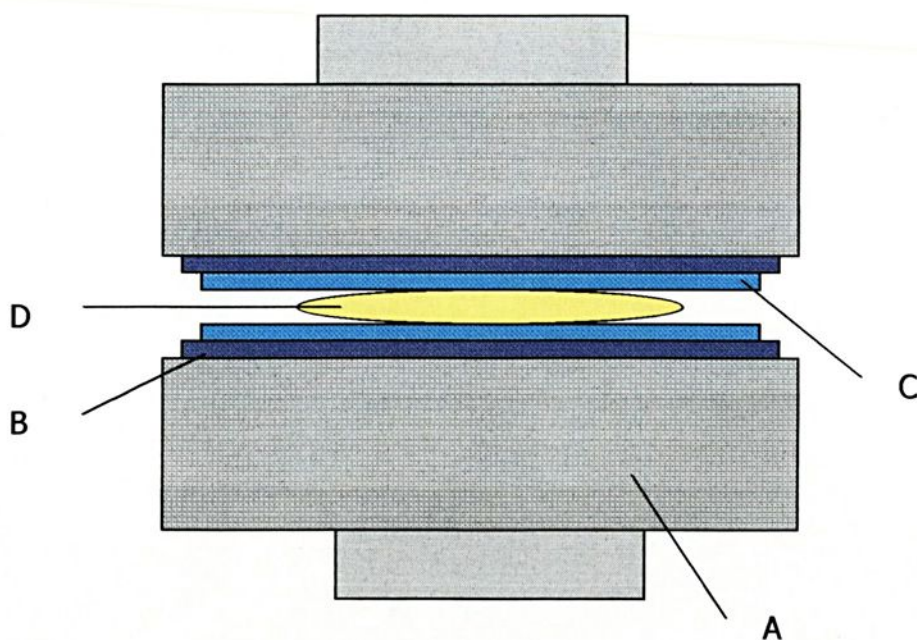


Figura 11.- A) corpo da prensa ; B) placas de aço; C) placa de papel parafina; D) amostra

Após o processo de prensagem, as amostras são deixadas dentro de uma capela em condições ambiente, por 24 horas, para que se complete o processo de cura, adquirindo assim uma consistência sólida. O papel de parafina é retirado da superfície das amostras deixando-a por 24 horas submersa em água a temperatura ambiente. As faces são, então, lixadas com a finalidade de se retirar pequenas porções remanescentes de papel parafina, além de conseguir amostras com faces mais paralelas e finas.

3.1.3 A metalização

A metalização é etapa fundamental, pois trata da confecção dos eletrodos, os contatos elétricos, que configura o corpo do compósito como capacitor. A metalização é feita em ambas as faces das amostras, com evaporação de alumínio, em um sistema de alto vácuo ($\approx 10^{-5}$ torr), uma metalizadora CVE-301ESP da KOOKE VACUUM.

A figura 12 ilustra a região interna da câmara de metalização, onde ocorre a deposição de alumínio, que é realizada em ambas as faces da amostra, fixada no planetário, que gira durante o processo de evaporação.





Figura 12.- Metalizadora, visão interna.

Apenas para fins de ilustração, a figura 13 apresenta uma visão externa da campânula, fechada em um sistema de proteção (grade).



Figura 13.- Metalizadora, visão externa.

3.1.4 Processo de polarização

O processo de polarização é também uma etapa fundamental para que o compósito apresente orientação dipolar.

A polarização de um compósito se dá quando este é exposto a uma diferença de potencial. Em decorrência o campo elétrico através do dielétrico orienta os dipolos elétricos no sentido do mesmo.

Porém, caso o campo elétrico seja removido, os dipolos retornarão ao seu estado inicial.

Uma forma de obter uma polarização permanente foi adotado neste trabalho. Inicialmente a amostra foi aquecido gradualmente a uma taxa constante de aproximadamente $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (ver figura 15), até atingir 373 k e estabiliza nesta a temperatura. Após o processo de resfriamento o campo elétrico é removido. Na figura 14, tem-se o esquema do processo de polarização para maior clareza.

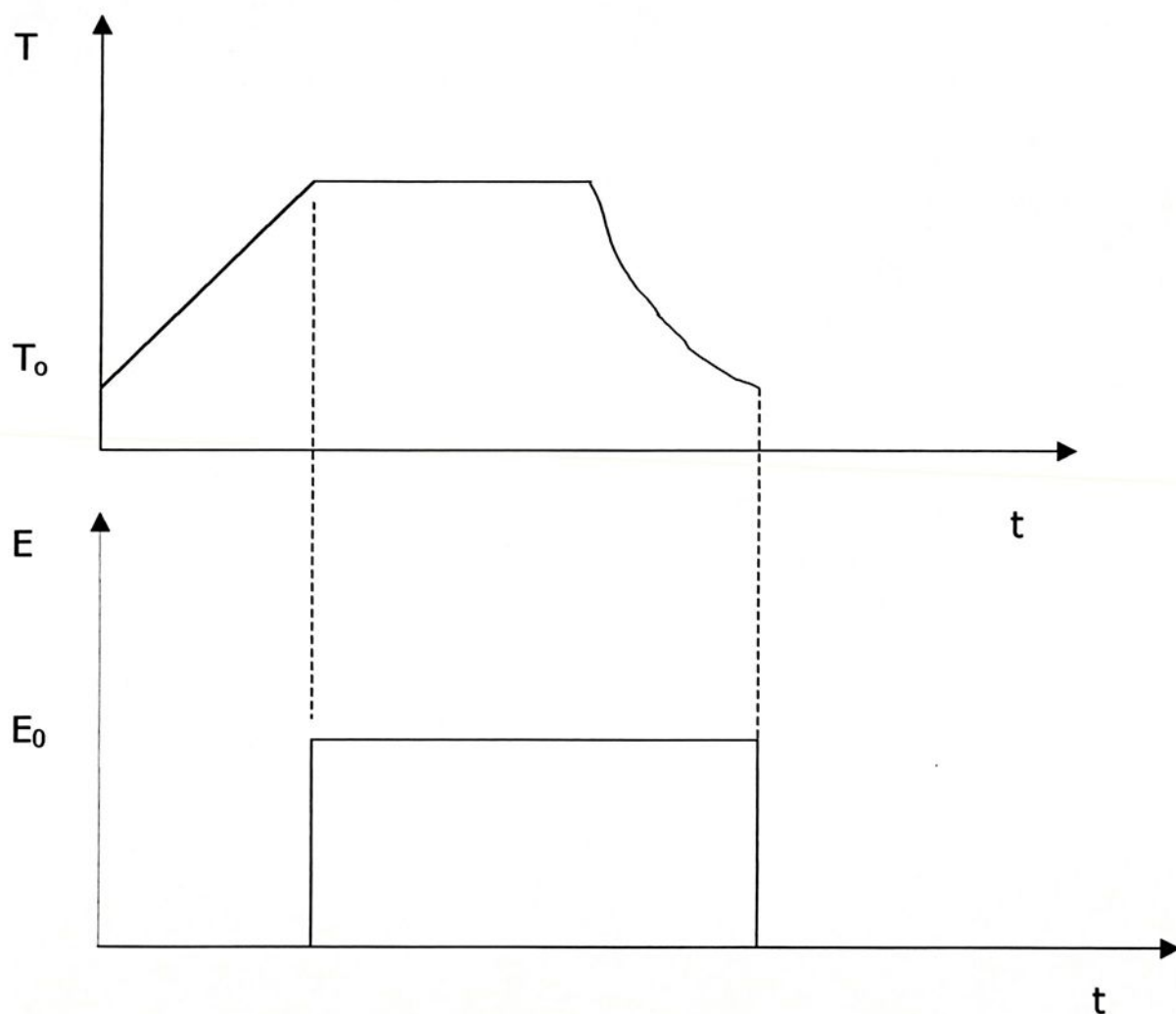


Figura 14.- Representação gráfica da Temperatura (acima) e Campo Elétrico (abaixo) em função da temperatura.

Neste trabalho, no processo de polarização foi utilizado um forno composto por duas partes fundamentais, a base, onde eletrodos

fixam as amostras; ainda na base há entrada para alimentação de tensão, a saída terra e a saída para termopar (veja figura 15a).

A parte superior(cupúla) do forno consta de entrada para alimentação de tensão dos resistores, responsáveis pelo aquecimento, e saída para bomba de vácuo(veja figura 15b).

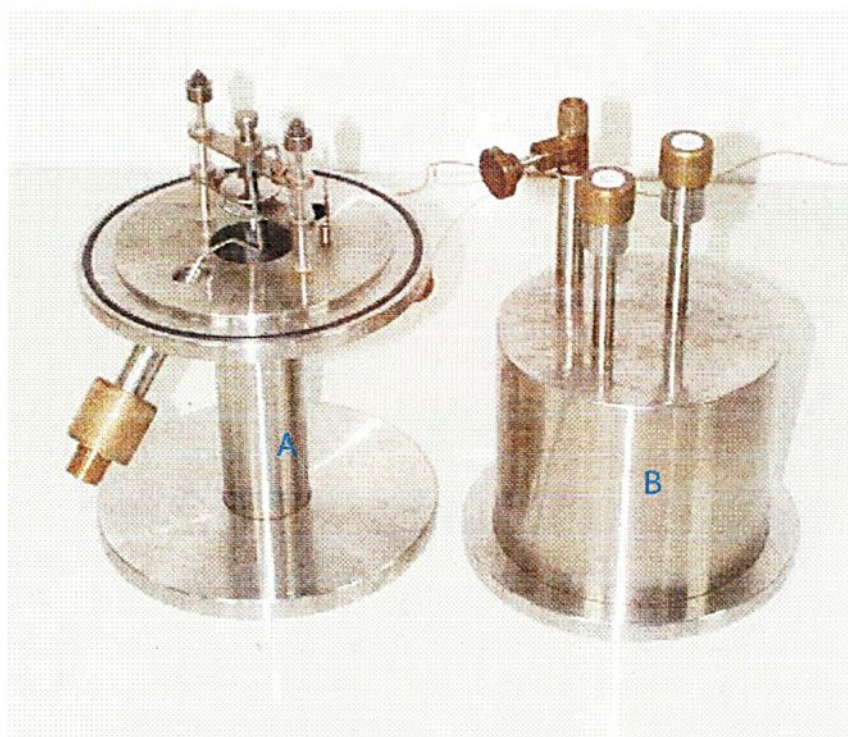


Figura 15.- Forno, A) Base B) parte superior (cupúla).

Os eletrodos são conectados a uma fonte de tensão DC, com tensão máxima fornecida de 6000 Volts. Esta tensão é suficiente para se produzir altos campos, uma vez que as espessuras das amostras são reduzidas, entre $150\ \mu\text{m}$ e $400\ \mu\text{m}$.

A alimentação do forno é controlado pela tensão AC de um variac, controlando assim a temperatura, que é monitorada por um termopar.

A tensão no variac é variada de forma a manter uma taxa de aquecimento constante , cerca de 3 K/min, necessária, para garantir a reprodutibilidade do processo de polarização(veja a figura 16) .

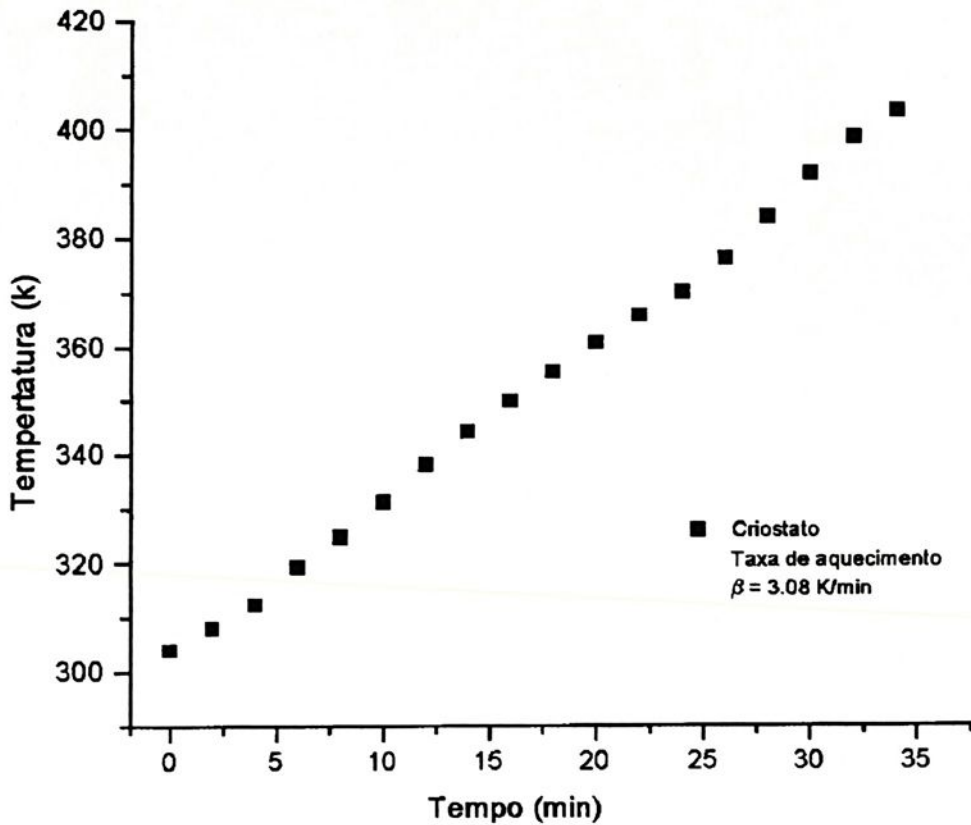


Figura 16.- Taxa de aquecimento do forno.

3.2 CONSTANTE DIELETRICA E FATOR DE PERDAS DIELETRICAS

As cerâmicas ferroelétricas se caracterizam por apresentarem alta constante dielétrica. Este fato, está relacionado ao grau de polarizabilidade^{[3],[20],[21]} do dielétrico.

A polarizabilidade reúne os vários mecanismos de polarização que um dielétrico pode apresentar: polarização eletrônica, polarização iônica, polarização por orientação dipolar, polarização por cargas espaciais. Cada mecanismo de polarização possui certa inércia, estando esta inércia relacionada à sensibilidade de resposta elétrica do dielétrico quando submetido a um campo elétrico oscilante, como ilustrado na figura 17.

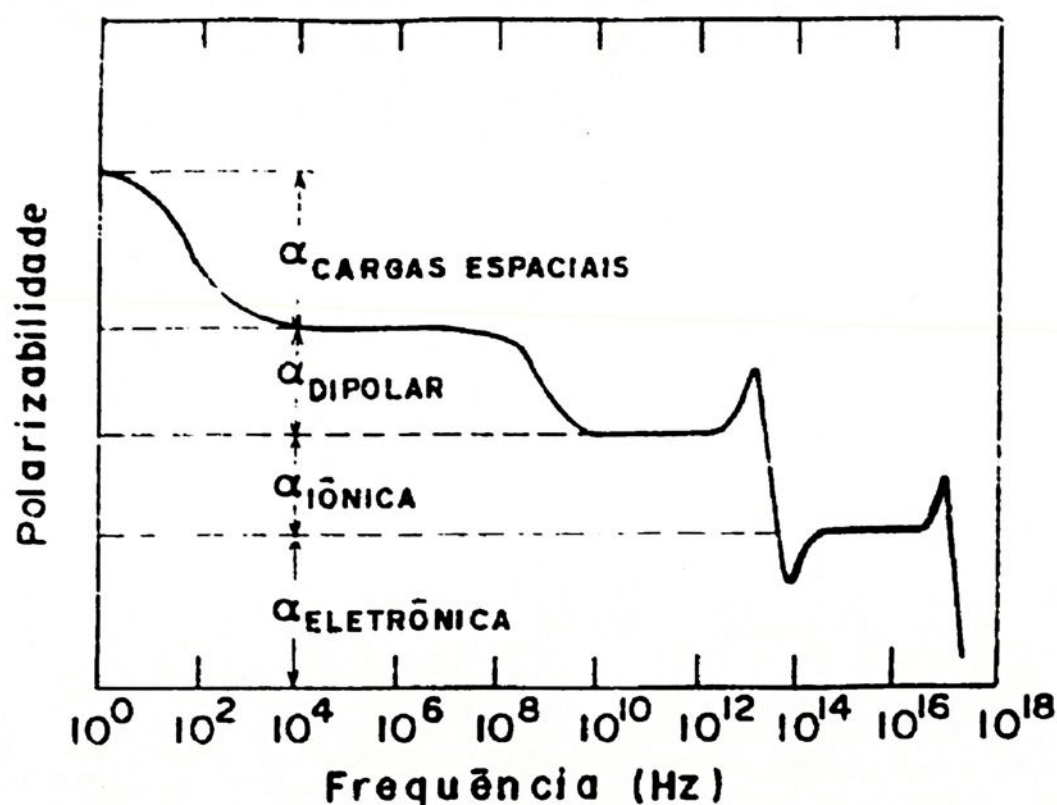


Figura 17.- Grau de polarizabilidade em função da freqüência.

A soma do grau de polarizabilidade de todos estes mecanismos de polarização é representado pela constante dielétrica, k .

No estudo de dielétricos, um outro conceito importante é o fator de perda dielétrica, relacionado às características de isolante do material.

A perda dielétrica está relacionada à redução das características de isolante do dielétrico^[22].

O campo elétrico aplicado, provavelmente de sentido contrário à orientação dos dipolos existentes, exerce trabalho sobre o dielétrico, ocasionando perdas de energia. Este processo produz elevação de temperatura do material.

3.2.1 Medidas da constante dielétrica e fator de perdas

Na figura 18 e 19 é ilustrado o sistema e o equipamento que foram usados nas medidas para obtenção das constantes dielétricas.

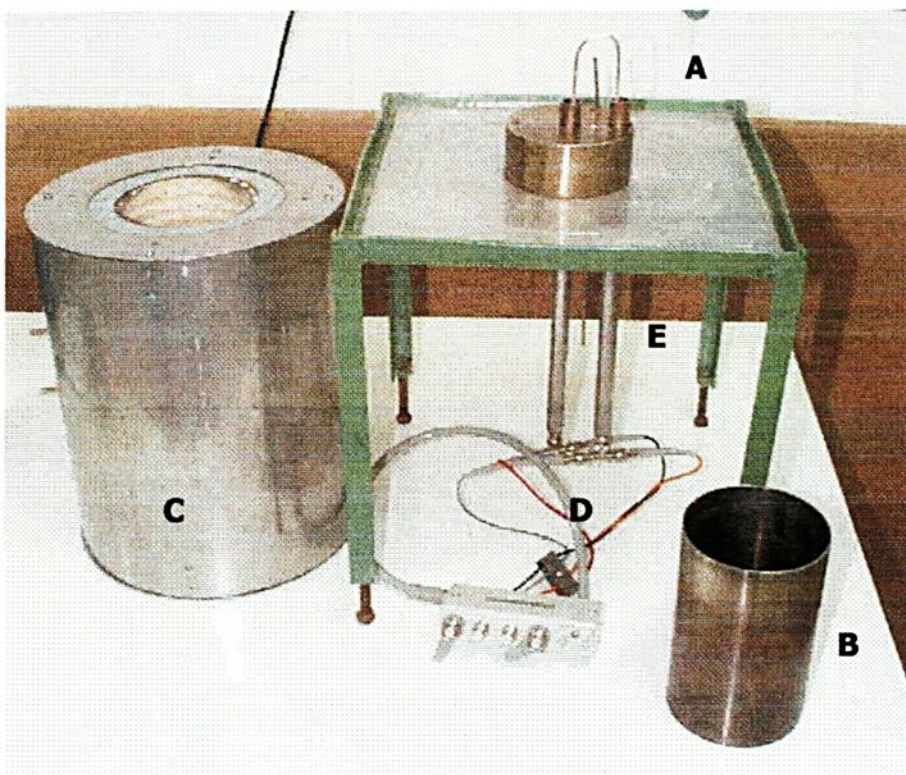


Figura 18.- Câmara para controle de temperatura

A figura 18 ilustra os dispositivos utilizados como câmara térmica. As amostras foram fixadas entre os eletrodos indicados na figura pelo símbolo A . Próximo aos eletrodos, há um pequeno filamento duplo, este é conectado a um termopar, acoplado na saída E. A câmara B é utilizada como cúpula, responsável pela blindagem em que se encontra a amostra fixada.

Posteriormente, uma outra câmara , dotada de resistência elétrica de 8 ohms , um forno, é acoplado por sobre a câmara menor B. A câmara C é responsável pelo aquecimento no interior da câmara menor. Todo este sistema é ligado a um impedancímetro, LF Impedance Analyzer model 4192A , da HP (figura18), por meio de cabos, indicados por D.



Figura 19.- Impedâncímetro

O impedancímetro LF 4192 A foi programado para efetuar medidas de capacitância e tangente de perda em função da varredura de freqüência. Ele foi acoplado a um microcomputador, PC 386, que

armazena os dados, para posterior análise. A temperatura é monitorada por um termopar.

3.3 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A condutividade elétrica pode ser medida aplicando-se uma diferença de potencial DC e monitorando de forma simultânea a corrente elétrica gerada. É definida como a relação entre a densidade de corrente elétrica J e o campo elétrico^{[23],[2]} E aplicado (equação 16) :

$$\sigma = \frac{J}{E} \quad (16)$$

3.3.1 Medidas de condutividade

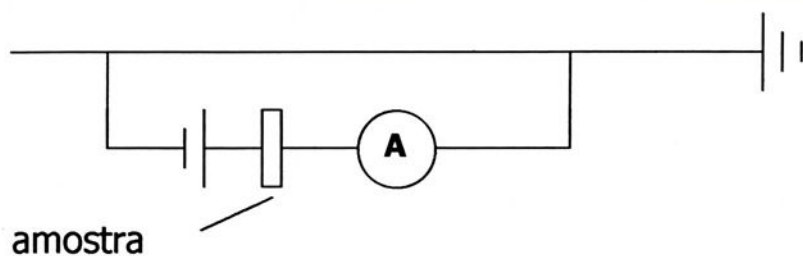


Figura 20.- Esquema de medida da corrente elétrica

Medidas da corrente elétrica em função do tempo foram obtidas através do equipamento Thermal Stimulated Current , TSC, da Toyo Seiki (figuras 21,22 e 23). Neste sistema, a amostra é fixada entre eletrodos , e submetida a uma diferença de potencial. A temperatura sobre a amostra é controlada e a corrente que circula no circuito (ver figura 20) é medida usando um eletrômetro fabricado pela Kiteiley,

modelo 610C. A saída do eletrômetro é conectada a um sistema de aquisição controlado por um microcomputador PC.

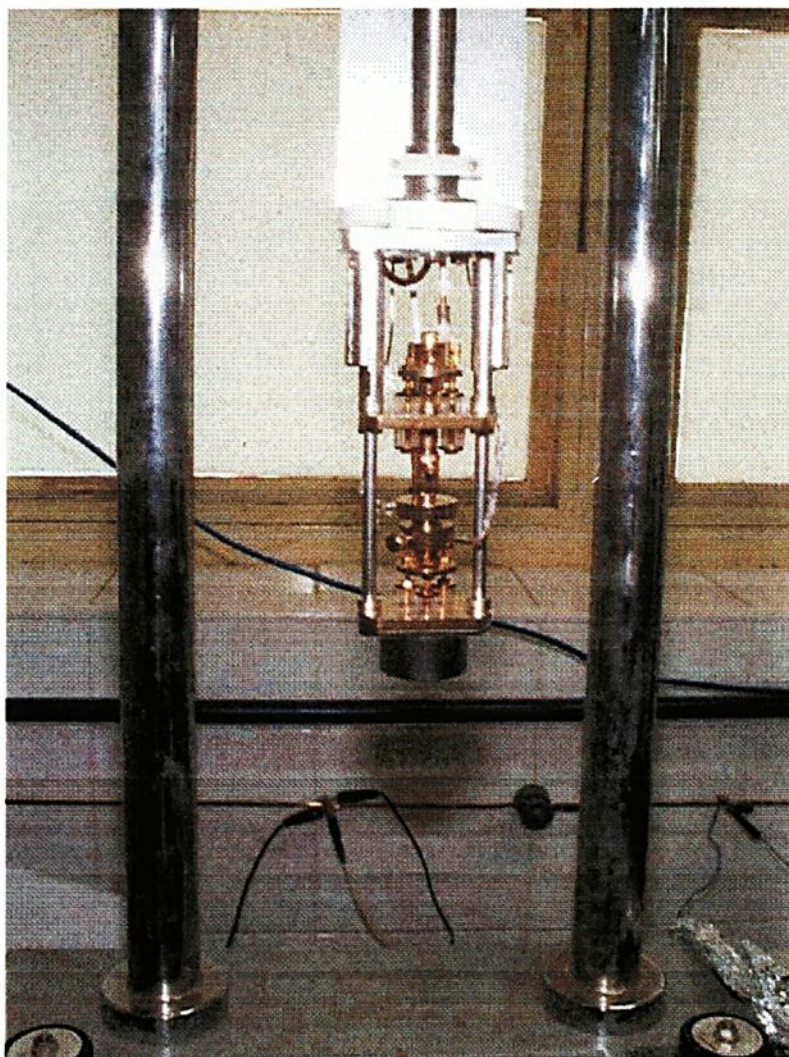


Figura 21. – Visão interna do dispositivo de TSC

Após a amostra ser fixada entre os eletrodos, acopla-se um sistema de resistências, que são responsáveis pelo aquecimento da atmosfera em contato com a amostra(veja figura 22).

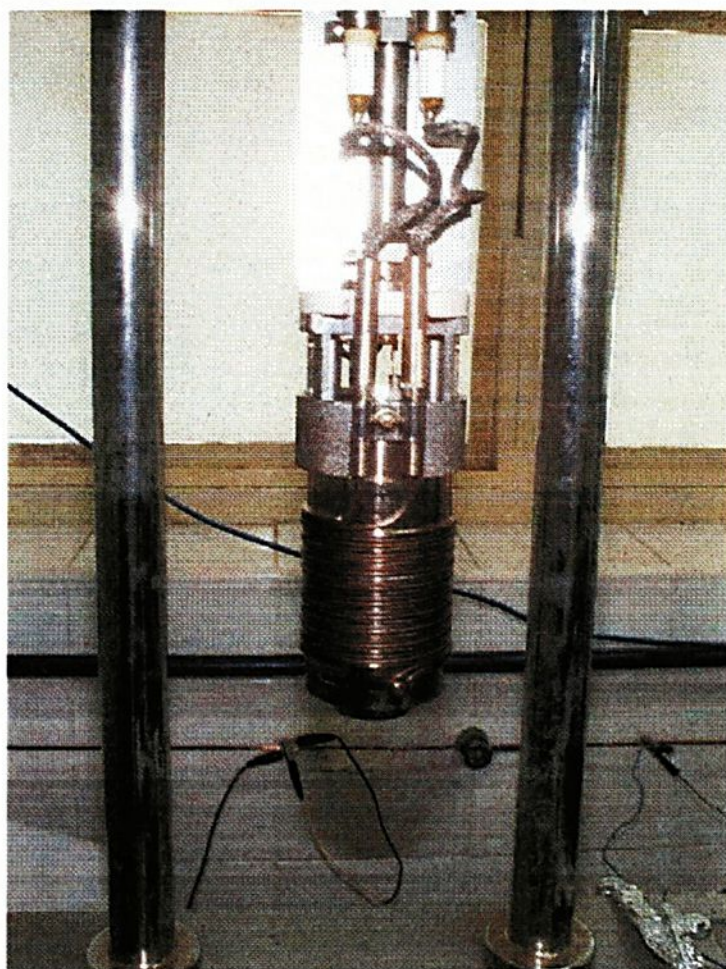


Figura 22.- Aquecedor acoplado ao dispositivo TSC

Por fim, todo este dispositivo de aquecimento é fechado, isolado da atmosfera do ambiente do laboratório, por meio de uma câmara. Desta maneira, a temperatura pode ser monitorada de forma segura e sem influências externas(veja figura 23).

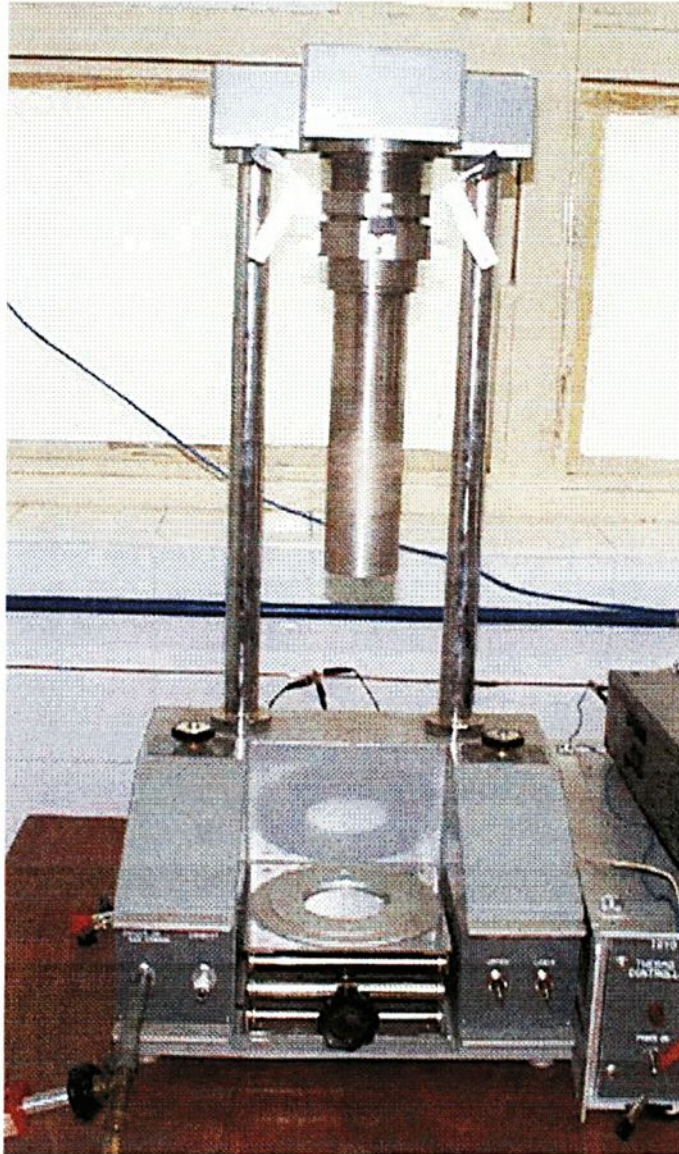


Figura 23.- Visão externa TSC

3.4 COEFICIENTE PIEZOELÉTRICO d_{33}

O coeficiente piezoelétrico d expressa a variação linear da polarização elétrica quando o material é ^[6]tensionado.

$$d = \frac{\Delta P}{\Delta T} \quad (17)$$

sendo: P a polarização

T a tensão mecânica

O coeficiente piezoelétrico d possui 18 componentes, entre os quais, utilizamos o d_{33} .

O coeficiente piezoelétrico longitudinal, d_{33} , caracteriza a relação entre a tensão mecânica aplicada na direção Z(3) e a polarização no eixo Z(3) (veja figura 24).

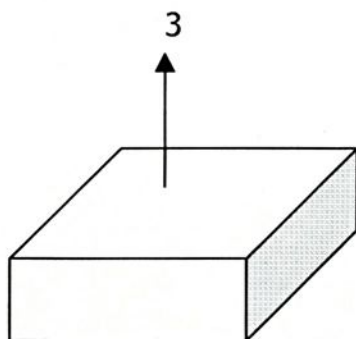


Figura 24.- Direção de deformação e leitura do campo elétrico.

3.4.1 Medida do coeficiente d_{33}

O coeficiente piezoelétrico d_{33} , foi medido com o equipamento Pennebaker Model 8000 Piezo d_{33} Tester, da American Piezo Ceramic, acoplado a um milivoltímetro (veja figura 25).

Quando a amostra é tensionada na direção longitudinal, gera-se um potencial elétrico, sendo sua leitura feita através do milivoltímetro acoplado ao aparelho mencionado. Este pode ser calibrado sempre que necessário, pois dispõe de uma cerâmica padrão, com d_{33} conhecido, de valor 97 pC/N.

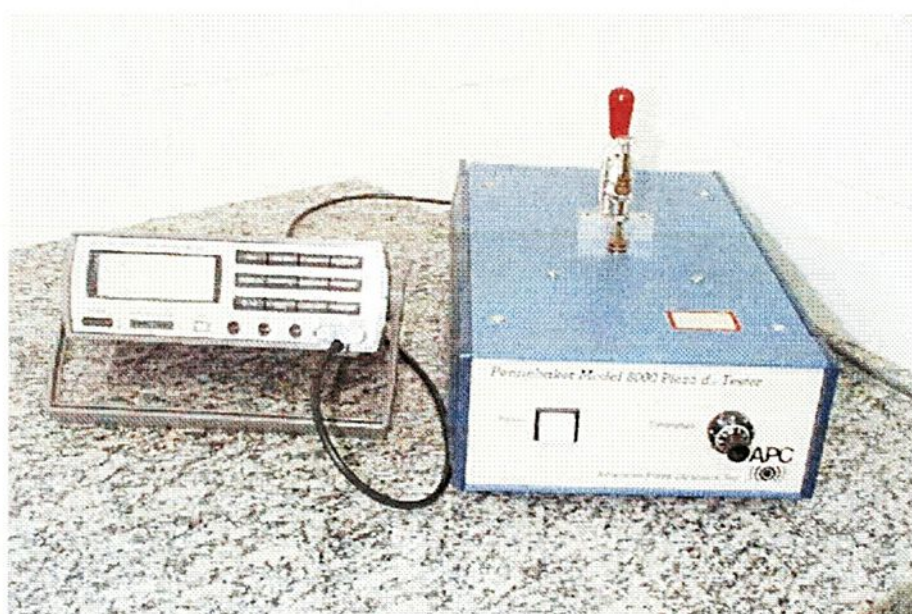


Figura 25.- Medidor do coeficiente d_{33}

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais referentes à atividade piezoelétrica, constante dielétrica, fator de perda dielétrica e condutividade elétrica do compósito PZT/PU com fase condutiva.

4.1 MEDIDAS DA ATIVIDADE PIEZOELÉTRICA

O coeficiente d_{33} foi utilizado como indicador da atividade piezoelétrica. A medida deste coeficiente foi feita em função da taxa de grafite mineral presente no compósito PZT/PU. O compósito foi implementado com pó de PZT, poliuretano e grafite mineral na proporção em volume, respectivamente, de 58% a 59,5% , 40% e 0,5% a 2%. A tabela 2 apresenta as amostras estudadas, a espessura de todas as amostras foram fixada em 300 μm , através do lixamento das faces.

Amostras	PZT(%Volume)	PU(%Volume)	Grafite(%Volume)
1	58	40	2
2	58,5	40	1,5
3	59,0	40	1,0
4	59,5	40	0,5
5	60	40	0,0

Tabela 2.- Taxa de grafite das amostras utilizadas nas medidas.



O compósito foi submetido a um campo elétrico de 3 MV/m e temperatura de 100 °C, durante 60 minutos. A atividade piezoelétrica para as diferentes taxas de grafite é ilustrada na figura 26.

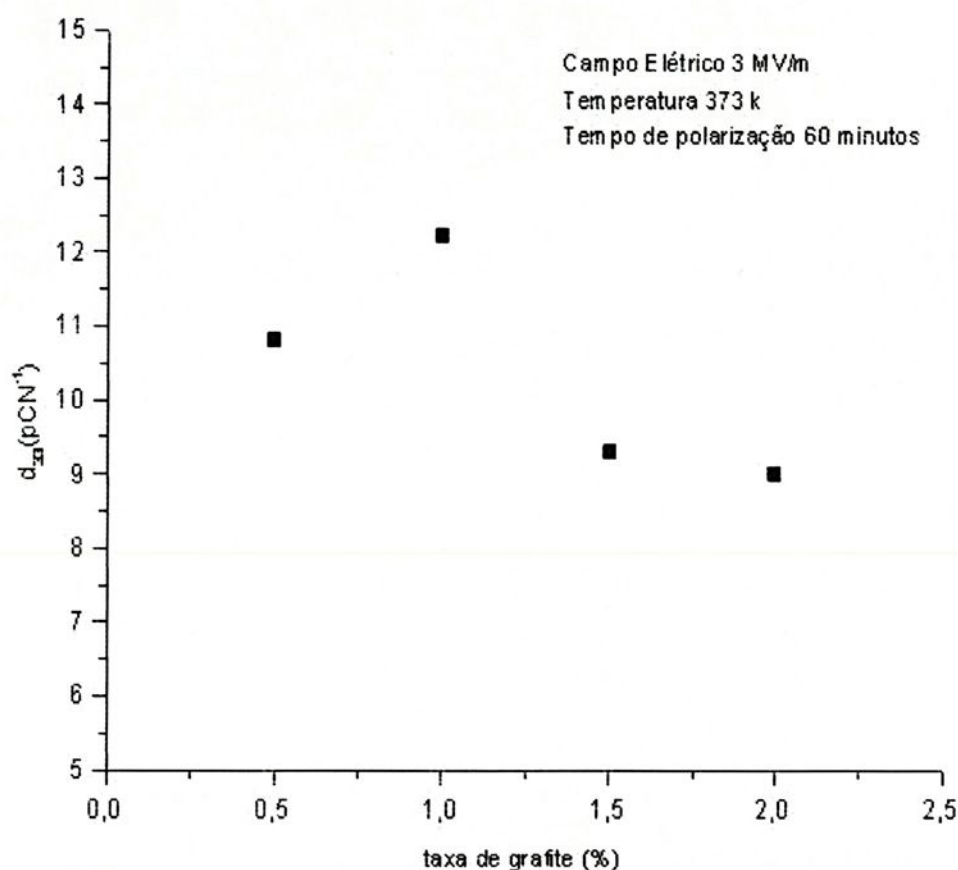


Figura 26.- Atividade piezoelétrica em função da taxa de grafite.

A adição de 1,0% de grafite permite um aumento de cerca de 25% da atividade piezoelétrica do compósito PZT/PU, em relação ao compósito sem o grafite. O compósito PZT/PU sem fase condutiva, nas mesmas condições, apresentou coeficiente d_{33} de 9,8 pC/N . A presença da grafite mineral permite um campo elétrico efetivo maior ao grão de PZT, em função do aumento do fluxo elétrico na matriz polimérica.

Para taxas maiores que 1%, observa-se uma grande redução na atividade piezoelétrica, devido ao aumento da perda dielétrica.

A tabela 03 apresenta os valores do coeficiente d_{33} em função do tempo de polarização. As amostras foram confeccionadas segundo as características da amostra 3 (tabela 02), isto porque elas apresentaram melhor atividade piezoelétrica (figura 26). Estas amostras foram submetidas a um campo elétrico de 3 MV/m, a temperatura de 373 K. Verifica-se um aumento na atividade piezoelétrica do compósito nos 5 primeiros minutos, reduzindo-se logo após. Para o compósito PZT/PU sem fase condutora o maior valor do coeficiente piezoelétrico foi alcançado para um tempo de 60 minutos de polarização. No compósito com fase condutora, apenas 5 minutos de exposição ao campo elétrico são suficientes para a polarização do compósito.

Tempo(min)	d_{33} (pC/N ⁻¹)
1	10,0
3	10,9
5	12,1
10	9,6
15	8,8
20	8,3

Tabela 3.- Coeficiente d_{33} em função do tempo de polarização



A figura 27 ilustra a dependência da atividade piezoelétrica em relação ao campo elétrico aplicado, durante 5 minutos. Verifica-se um crescimento da atividade piezoelétrica em função do campo aplicado. Isto se deve à resposta dos dipolos elétricos, alinhando-se ao campo elétrico, segundo sua intensidade. Observa-se, também que acima de 3MV/m o valor do coeficiente piezoelétrico praticamente permanece constante. Em nossas análises limitamos o campo de polarização até 3MV/m pois para campos maiores freqüentemente ocorria ruptura dielétrica.

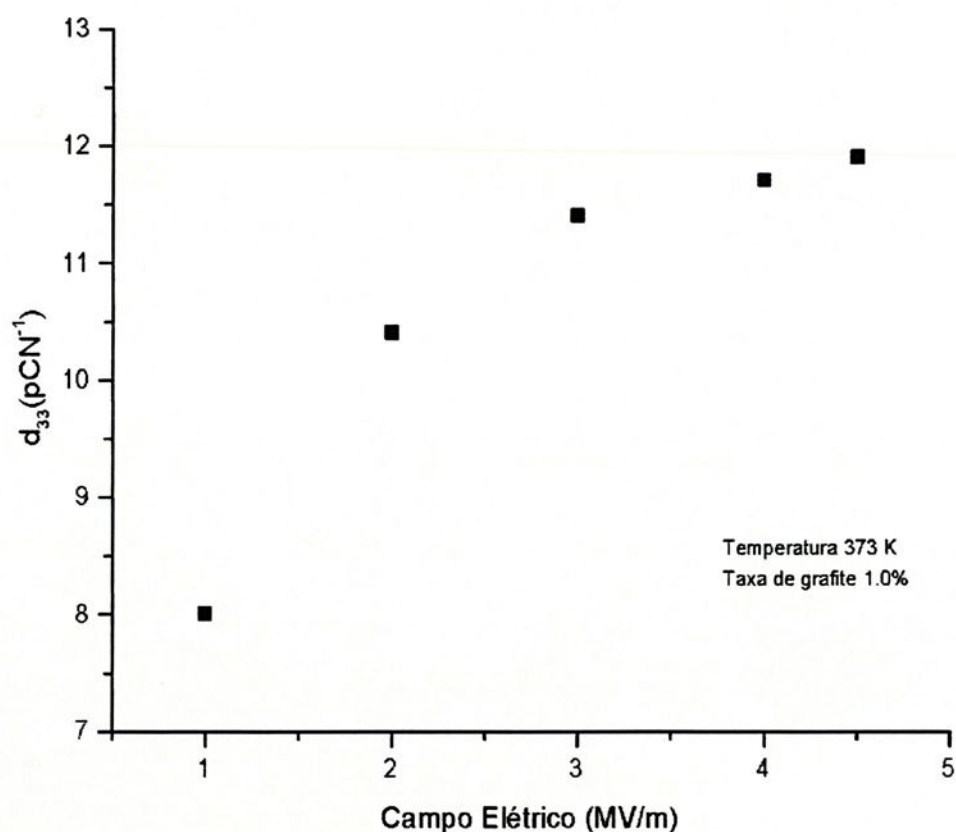


Figura 27.- Atividade piezoelétrica(d_{33}) em função do campo elétrico para amostras de 1% de grafite.

Na figura 28, tem-se o coeficiente piezoelétrico em função da temperatura de polarização, onde o tempo de polarização foi de 5 minutos. Observa-se um aumento do coeficiente piezoelétrico à medida que a temperatura de polarização aumenta, atingindo seu máximo a aproximadamente 373 K. Para temperaturas maiores, há uma queda na atividade piezoelétrica, que atribuímos à presença de uma camada de cargas espaciais, próximas aos eletrodos, contribuindo para diminuir a ação do campo elétrico externo.

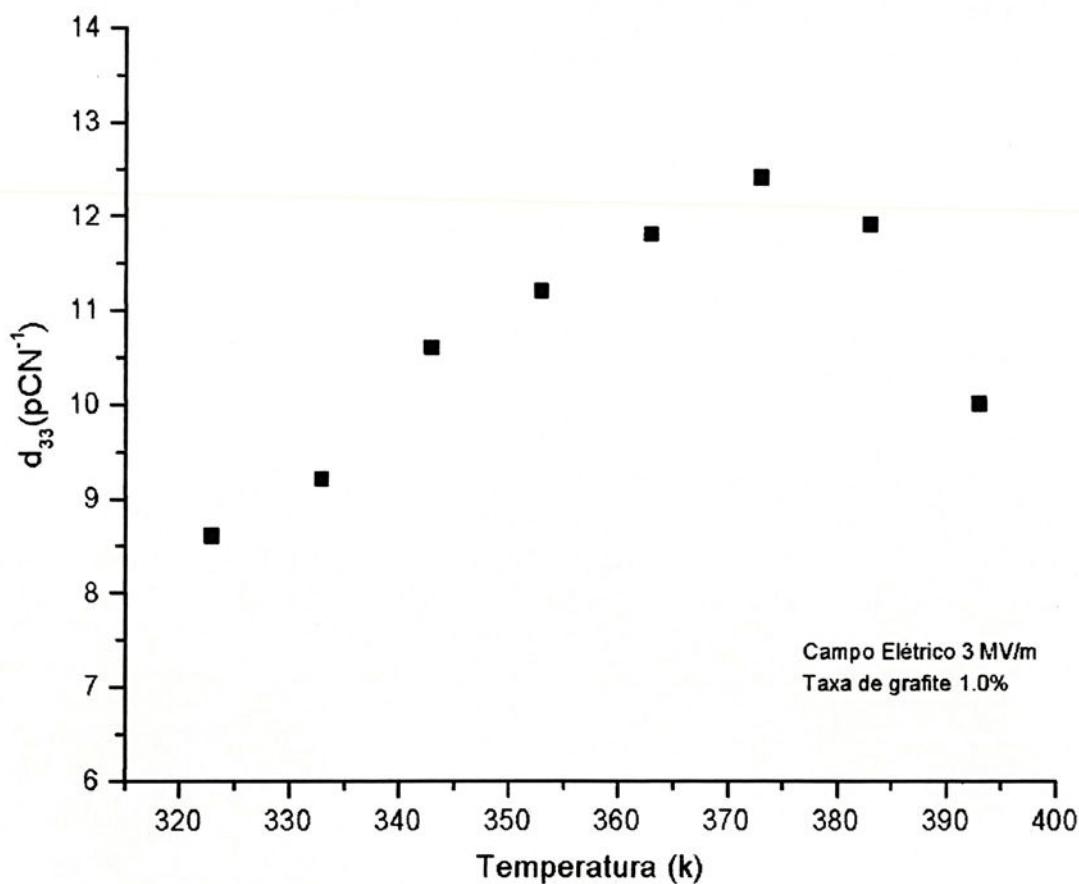


Figura 28.- Atividade piezoelétrica(d_{33}) em função da temperatura de polarização para amostras de 1% de grafite.

A atividade piezoelétrica apresenta dependência com a pressão empregada no processo de preparação do compósito. A figura 29 ilustra este fato. O compósito quando submetido à pressão de 20 MPa apresenta um desempenho melhor que o observado em outras pressões. Acreditamos que a esta pressão, os grãos de grafita mineral estão melhor distribuídos na matriz polimérica, preenchendo os espaços entre os grãos de PZT. Para pressões maiores, a perda dielétrica aumenta, pois a compactação ocasiona a redução da distância entre os grãos de grafite dispersos pelo PZT.

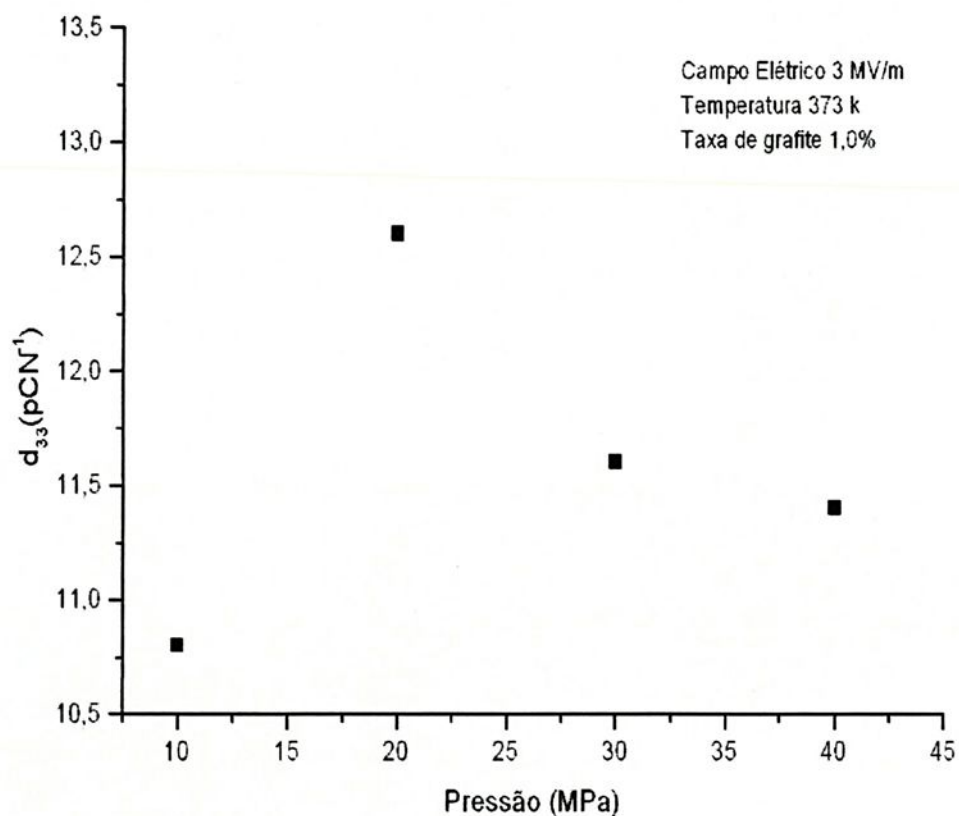


Figura 29.- Atividade piezoelétrica em função da pressão aplicada no preparo da amostra.

4.2 Medida da constante dielétrica e fator de perda

A figura 30 ilustra como varia a constante dielétrica com a frequência do sinal de tensão aplicado ao compósito não polarizado. Verifica-se uma sensível diminuição do valor da constante dielétrica com a frequência, indicando certa dificuldade dos dipolos em acompanhar o aumento da frequência do sinal. A amostra com grafite apresenta maior constante dielétrica.

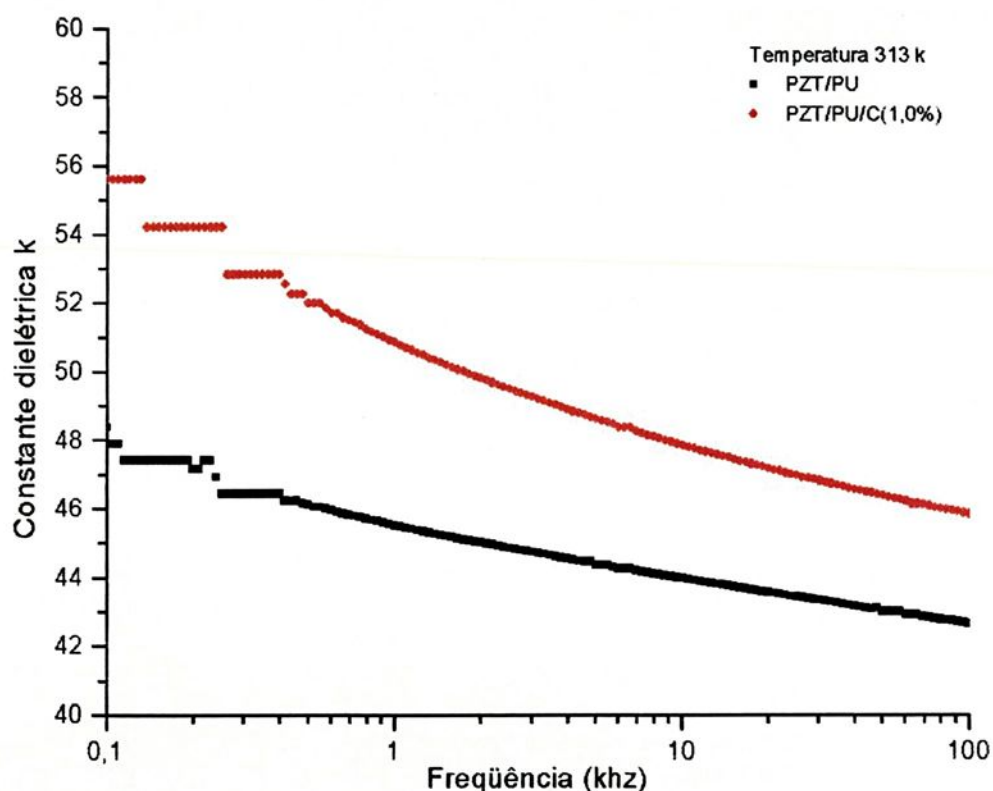


Figura 30.- Constante dielétrica, k , em função da frequência.

A figura 31 ilustra a relação entre a constante dielétrica k e a temperatura. Ocorre o aumento do grau de polarizabilidade do compósito com o incremento da temperatura, parecendo haver estabilização a partir de 373 K. Este comportamento da polarizabilidade é devido à presença da fase cerâmica que apresenta orientação dipolar residual. A amostra usada não foi submetida a polarização.

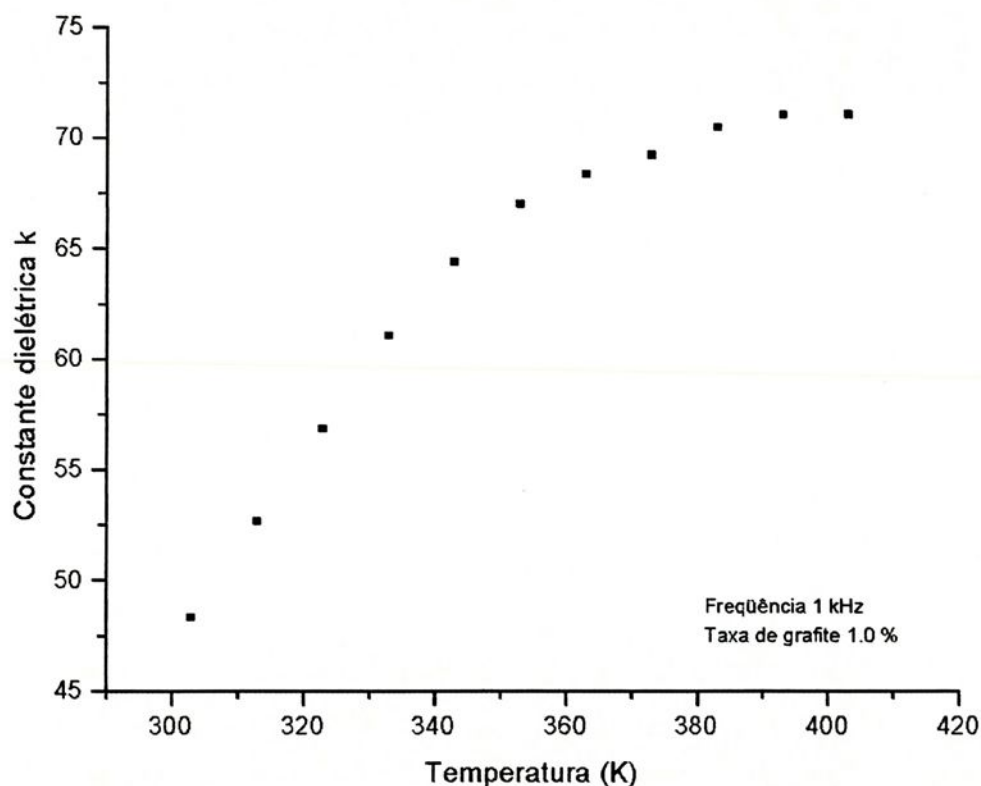


Figura 31.- Constante dielétrica em função da temperatura.



A figura 32 ilustra a redução da constante dielétrica com a frequência, para uma varredura de temperatura de 303 K a 403 K. Provavelmente a redução se deva a dificuldade dos dipolos em acompanhar a inversão da tensão oscilante. À temperaturas maiores o grau de polarizabilidade aumenta, provavelmente em função da maior mobilidade das cadeias poliméricas, que, por conseguinte permite aos íons titanato e zirconato, maior liberdade.

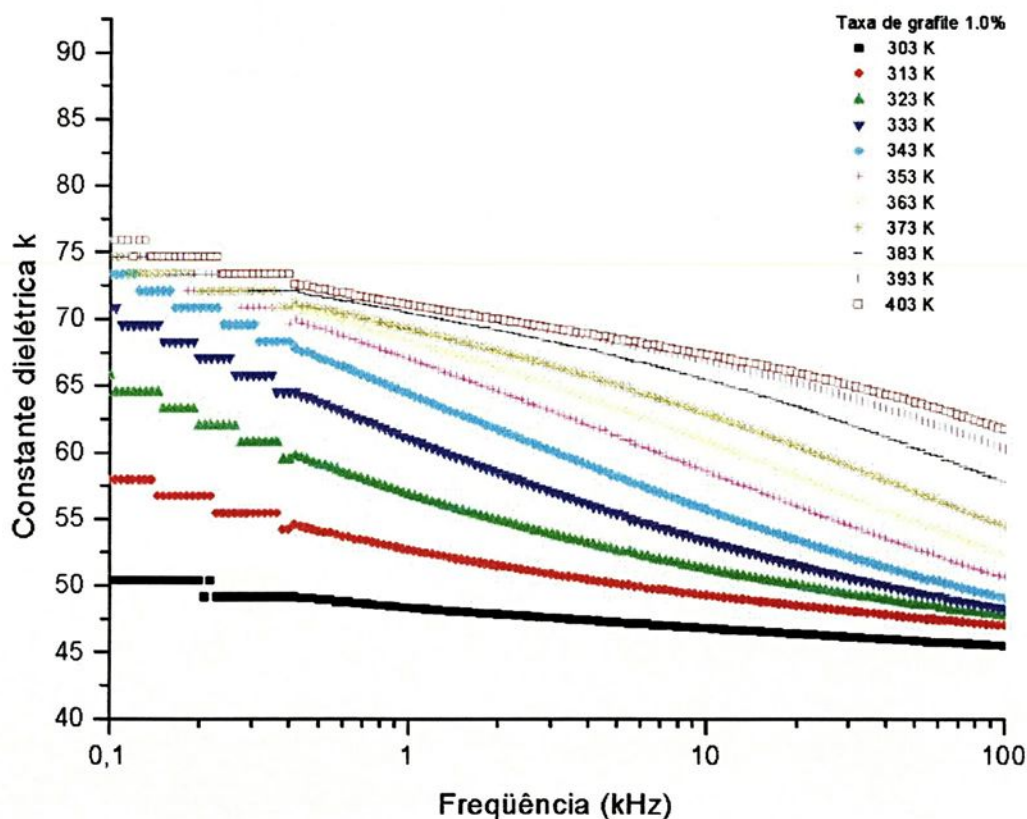


Figura 32.- Constante dielétrica em função da frequência para diferentes temperaturas.

A figura 33 ilustra o fator de perda dielétrica em função da frequência, com varredura de temperatura de 303 k a 403 k. Verifica-se um deslocamento do pico de relaxação, para a direita, à medida que a temperatura aumenta, demonstrando que o processo é termicamente ativo.

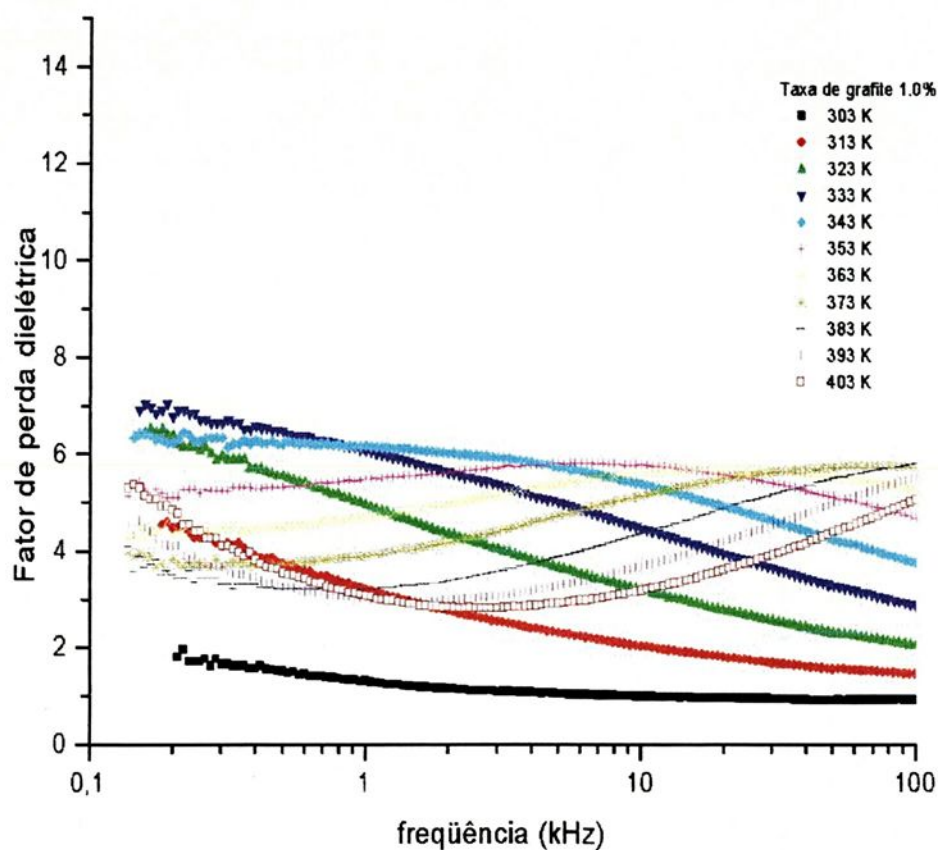


Figura 33.- Fator de perda dielétrica em função da frequência.



A figura 34 ilustra o fator de perda dielétrica em função das taxas de grafita estudada para a freqüência de 1 kHz. Verifica-se que, com o aumento da quantidade de fase condutiva no compósito há um sensível aumento do fator de perda dielétrica.

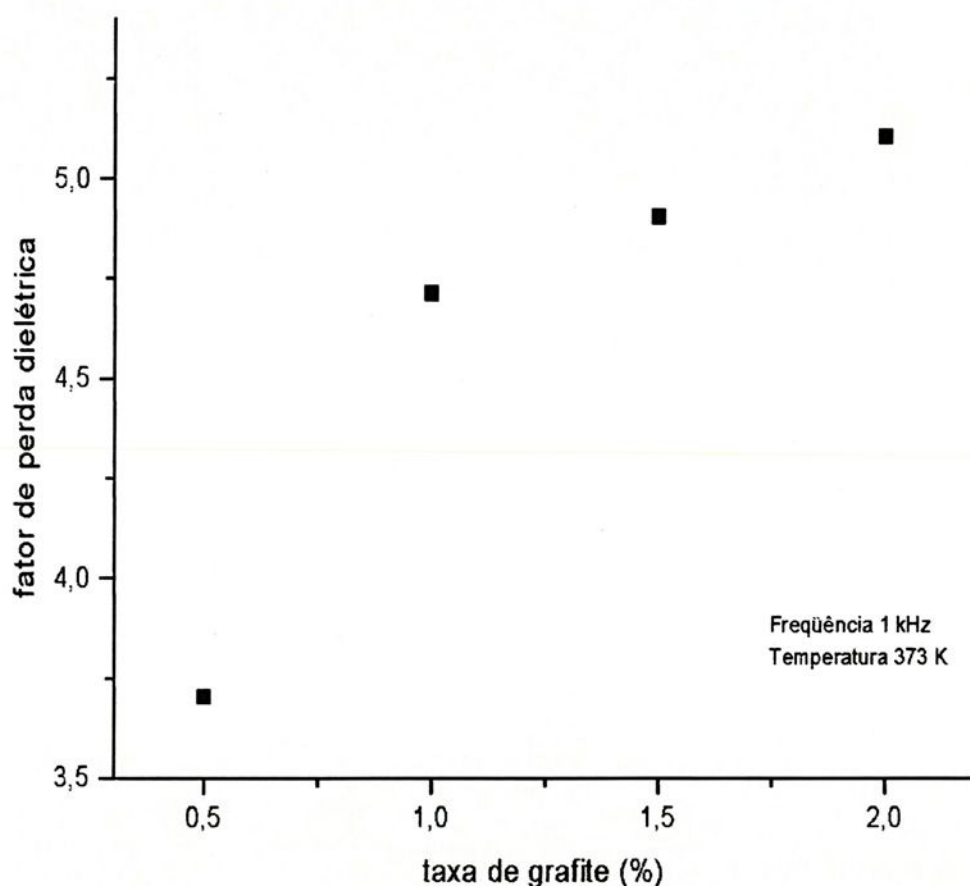


Figura 34.- Fator de perda dielétrica em função da taxa de grafite para a freqüência de 1 kHz.



4.3 Medida da condutividade elétrica da matriz polimérica e do compósito.

A figura 35 ilustra as curvas de condutividade da matriz polimérica com e sem fase condutora, estas amostras foram obtidas misturando-se polioli e pré-polímero, já descritos anteriormente, e adicionando-se o grafite. Após a preparação do compósito, submete-se o mesmo à retirada de bolhas de ar, com o auxílio de um bomba de vácuo. É definido a espessura da amostra pelo método Spin Coating, e esta espessura é de cerca de 100 μm .

Observando a figura 35, evidencia-se um comportamento distinto entre ambas. O compósito PU/grafite apresenta, nos primeiros minutos, sensível elevação, com pico máximo em 5 minutos e redução acentuada após 10 minutos. No gráfico o pico para a amostra contendo 1% de grafite aparece por volta de 15 minutos, mas durante os 10 minutos iniciais, a temperatura ainda não alcançou a temperatura de polarização.



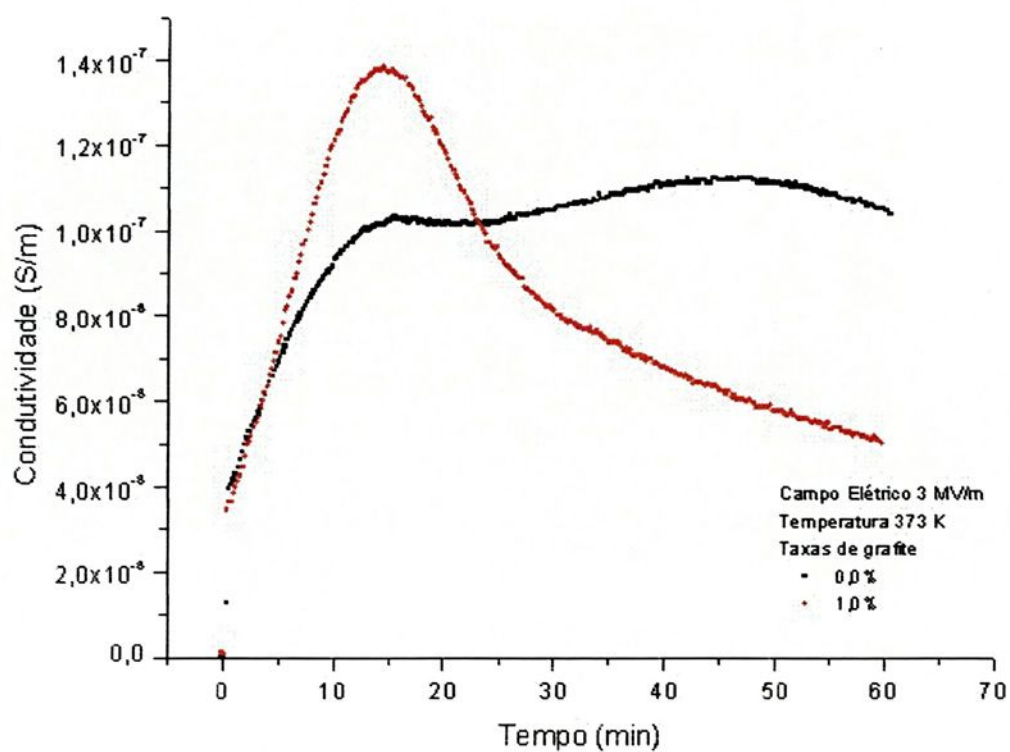


Figura 35.- Condutividade elétrica da matriz polimérica em função do tempo.

A figura 36 ilustra a condutividade do compósito PZT/PU(59% em volume de PZT) com grafite (1.0%) e sem grafite (60% em volume de PZT). Verifica-se, nos primeiros trinta minutos, comportamentos distintos para ambas as curvas de condutividade, a amostra de PZT/PU/grafite apresenta uma condutividade maior decrescendo gradualmente em função do tempo, provavelmente devido a formação de cargas espaciais que limitam o fluxo de corrente elétrica, desta forma as curvas após 30 minutos praticamente apresentam o mesmo comportamento.

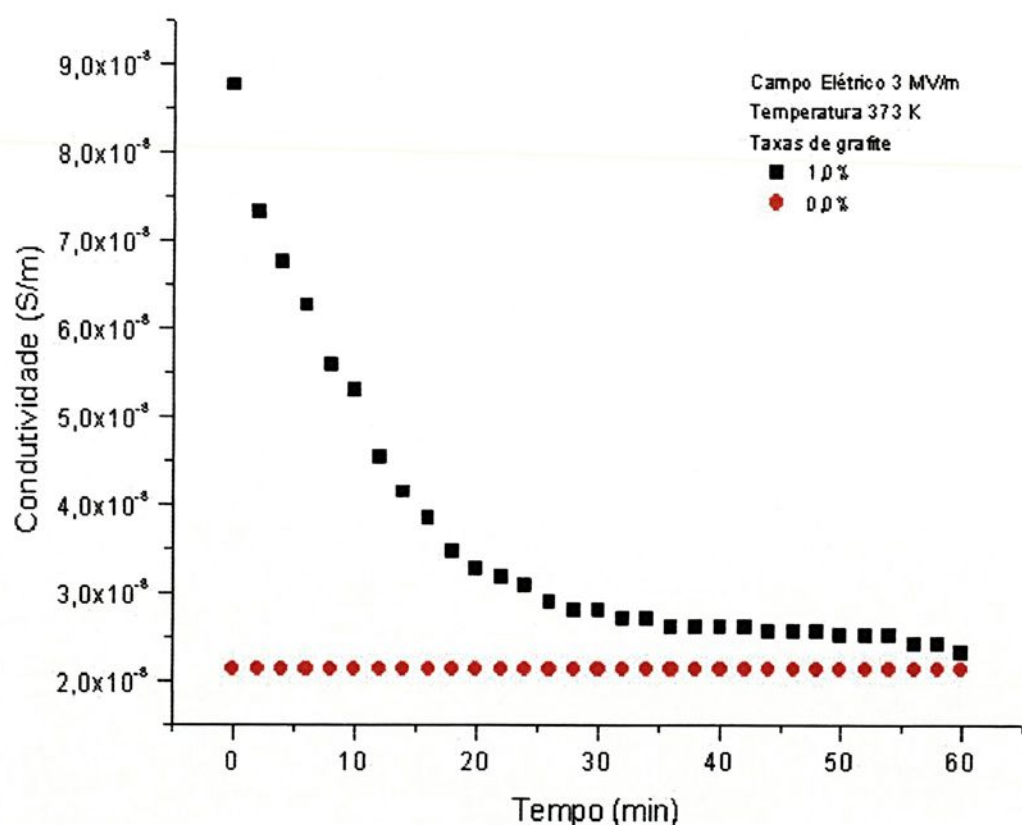


Figura 36.- Condutividade elétrica do compósito em função do tempo de polarização.

Capítulo 5

5.1 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos evidenciam que a presença de fase condutora no compósito PZT/PU contribui para melhorar significativamente algumas características deste compósito, tais como a condutividade elétrica, a constante dielétrica, e campo de polarização, tempo de polarização.

O tempo necessário para polarização reduz-se consideravelmente. Nas condições experimentais utilizadas neste trabalho a redução foi de 60 para 5 minutos.

Na temperatura de 373 K e campo elétrico aplicado de 3MV/m , a adição de 1% de grafite ao compósito elevou em 25% a sua atividade piezoelétrica em comparação com a do compósito sem a fase condutora.

Uma desvantagem, é a ocorrência de ruptura dielétrica para campos maiores que 4,5 MV/m. Isto limita a obtenção de coeficientes piezoelétricos, d_{33} , maiores. Este fato está relacionado à elevação da perda dielétrica, ou o aumento na condutividade, ambos ocasionados pela presença do grafite, ou ainda provavelmente à presença de bolhas de ar no material.

As medidas de TSC indicam que, com a fase condutora, ocorreu um pequeno aumento na condutividade elétrica tanto na matriz polimérica quanto no compósito. Este fato pode explicar a polarização nos instantes iniciais de exposição ao campo elétrico.



A condutividade das amostras com fase condutora é maior, indicando que a presença de grafite está contribuindo para a elevação do fluxo elétrico através da matriz polimérica, embora haja limitação deste fluxo por cargas espaciais, após alguns instantes de exposição ao campo elétrico.

5.2 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS:

- Estudo dos mecanismos de condutividade envolvidos no processo de polarização.
- Estudo da morfologia do compósito através de MEV , difractometria de raios-X, DSC.
- Estudo de histerese do compósito.



BIBLIOGRAFIA

- [1] E. de Souza, W. Sakamoto, H.A. Aquino, A.A.Carvalho e M. Ematsu: Anais SULMAT2000
- [2] E. C. Azevedo : Síntese e caracterização de compósitos piezoelétricos polímero-cerâmica 0-3, Dissertação de mestrado/UFSCAR, 1999.
- [3] S.H.Fernandes : Preparação e caracterização de compósitos PZT/PU para desenvolvimento de um sensor para umidade de solo, Dissertação de mestrado/UNESP, 1998.
- [4] G. Sa-Gong, A. Safari, S.J. Jang e R.E. Newnham: Ferroelectrics Letters. 5 (1986) 131
- [5] W.G. Cady : Piezoelectricity, Mc Graw-Hill, 1946.
- [6] S.T.S.Kagesawa : Estudo das propriedades piezo e piroelétricas de compósitos ferroelétricos para aplicações em transdutores, Dissertação de mestrado/UNESP,1997.
- [7] N.P.Bogoroditsky, V.V. Pasyнков, B.M. Tareev : Electrical Engineering Materials, Mir Publishers, 1979.
- [8] L.C.R. de Araújo: Caracterização química, térmica e mecânica de poliuretana e lastoméricas baseadas em materiais oleoquímicos, Dissertação de Mestrado/USP, 1992.
- [9] S. Claro Neto : Caracterizações físico-químicas de um poliuretano derivado de óleo de mamona utilizado para implantes ósseo, Tese de Doutorado/USP, 1997.
- [10] C.J. Dias e D.K. Das-Gupta: Key Engineering Materials. 92-93 (1994) 217
- [11] E. de Souza, W. Sakamoto, L.F. Malmonge e H.A. Aquino: Anais SBPN (1999) [12] W. Sakamoto, S. kagesawa, D.H. Kanda e D.K. Das-Gupta: Journal of Mat. Scien. 33 (1998) 1

- [13] D. Garcia e J.A Eiras: *Ferroelectrics*. 123 (1991) 51
- [14] D.Garcia, J.A Eiras: 32^o Cong. Bras. Cerâmica. 35 (1989) 124
- [15] R.E. Newnham, D.P Skinner e L.E. Cross: 13 (1978) 525
- [16] T. Yamada , T. Ueda e T. Kitayama : *Jounal App. Phys.* 53 (1982) 6
- [17] T.Furukawa, K.Fujino e E. Fukada: *Japan. J. appl. Phys.* 15 (1976) 2119
- [18] C.J. Dias e D.K. Das-Gupta: *Ferroelectrics*. 157 (1994) 405
- [19] T.Furukawa, K. Ishida e E.Fukada: *Journal Appl. Phys.* 50 (1979) 4904
- [20] C. Kittel : *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley, 1971.
- [21] J.F. Shepard Jr., P.J. Moses e S. Trolrier-McKinstry: *Sensors and Actuators A* . 71 (1998) 133
- [22] W. Schmidt: *Materiais Elétricos – Isolantes e Magnéticos*, Edgard Blücher, 1979.
- [23] E.M Calvalcante : *Propriedades elétricas e caracterização do poli(sulfeto de p-fenileno)(PPF)*, Tese de Doutorado/USP, 1993.
- [24] D.K. Das-Gupta e M.J.Abdullah: *Ferroelectrics*. 87 (1988) 213
- [25] J.Mendiola e B. Jimenez: *Review of recent work on ferroelectric composite systems*. 53 (1984) 159
- [26] T.Yamamoto, K. Urabe e H. Banno: *Japan J. appl. Phys.* 32 (1993) 4272
- [27] J.Dargahi: *Sensors and Actuators A* . 71 (1998) 89
- [28] J. Kim, Y. Kim, N. Lee and D. Lee: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 247 (1994) 341
- [29] W. Sakamoto, C. Cardoso: *VI Semel e XIII CBECIMAT*. (submetido) (1998)
- [30] J. Cooper: *The Review of Scien. Instrum.* 33 (1962) 92



- [31] M. Amim, L.S. Balloomal, S.A.Khairy, H.M. Osman e S.S. Ibrahim: *Ferroelectrics*. 129 (1992) 13
- [32] S. Jiang, D. Zhou, S. Gong, W. Lu: *Sensors and Actuators A* . 69 (1998) 1
- [33] B. Nayak, A. Mansingh e M. K. Machwe: *Journal of Materials Science*. 25 (1990) 749
- [34] B. Gross: *The Physical Review*. 59 (1941) 748
- [35] J. A . Malmonge: *Preparação , Caracterização e Estudo do Mecanismo de Transporte de Cargas em Blendas do Copolímero P(VDF-TrFE) com Poli(ometoxianilina)*, Tese de Doutorado/USP, 1997.
- [36] F.W. Billmeyer : *Ciência de Los Polímeros*, Reverté, 1975.
- [37] E.M Calvalcante : *Preparação, Caracterização e propriedades elétricas de monocristais de hexafluoreto de fósforo e potásio: KPF6*, Dissertação de Mestrado/USP , 1987.
- [38] W.K. Sakamoto : *Piezoelétricidade induzida pelo fluxo de íons*, Dissertação de Mestrado/USP , 1983.
- [39] W.K. Sakamoto: *Efeito de deformação mecânica no transporte iônico em filmes poliméricos*, Tese de Doutorado/USP, 1990.
- [40] W.K. Sakamoto : *Preparação e Caracterização de composto polímero/cerâmica e sua aplicação como sensor de pressão e temperatura*, Livre Docência/UNESP , 1999.
- [41] L.F. Malmonge: *Caracterização estrutural e elétrica do polímero polifluoreto de vinilideno (PVDF) para aplicação em transdutores*, Dissertação de Mestrado/USP,
- [42] C. Souza Jr. : *Otimização do sistema de medida de coeficiente piezoelétrico*, Monografia de conclusão de Curso/UNESP , 1998.



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA
AV. BRASIL, 56 - CAIXA POSTAL 31
15385-000 - ILHA SOLTEIRA - SP**

