

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

Fabício Gomes de Sá

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
COMPÓSITOS DE CIMENTO PORTLAND
MODIFICADOS COM PZT**

Itajubá

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

Fabício Gomes de Sá

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
COMPÓSITOS DE CIMENTO PORTLAND
MODIFICADOS COM PZT**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do título de *Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia*.

Área de Concentração: Polímeros e Cerâmicas

Orientador: Prof. Rossano Gimenes, Dr.

Março de 2009

Itajubá – MG

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

Fabício Gomes de Sá

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
COMPÓSITOS DE CIMENTO PORTLAND
MODIFICADOS COM PZT**

Dissertação aprovada por banca examinadora em 27 de Março de 2009, conferindo ao autor o título de *Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia..*

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Rossano Gimenes

Prof. Dr. Demétrio Artur Werner Soares

Prof. Dr. Francisco Moura Filho

Dedico esse trabalho a Deus, meu único Senhor e Salvador, ao grande amigo que infelizmente não se encontra mais entre nós, Jarbas Mendonça Júnior (Junão), à minha maravilhosa família que está sempre ao meu lado e principalmente ao meu melhor amigo, meu pai, Carlos Augusto de Sá, que me proporcionou o grande prazer e a grande honra de ter estado ao seu lado por todos esses anos, mas que infelizmente nos deixou pouco antes do término deste trabalho. Sem ele nada teria sido possível.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, meu único Senhor e Salvador, que me proporciona a cada dia tantas oportunidades, alegrias, realizações; que rege minha vida com tanta maestria, piedade, luz e perfeição e que colocou em minha vida pessoas tão especiais quanto as que fazem parte da minha família, meus amigos e colegas. Agradeço a meus maravilhosos pais e irmãos, Carlos Fuguete, que neste momento toma conta de mim ao lado de Deus, Dona Dalvinha, Fredão e Babu, a família mais maravilhosa que alguém em sã consciência poderia escolher para fazer parte, pelo amor, apoio, amizade e confiança. Agradeço de uma forma especial ao meu pai, meu grande amigo e companheiro, que me ensinou a ser um homem de caráter e com quem tive o prazer e a honra de ter vivido 32 anos de minha vida. Agradeço a todos os meus familiares que sempre oraram e oram por mim todos os dias, de uma forma especial aos meus tios Biá e Titão e aos meus primos Da'mula, Leleco, Tubão e Dani. Agradeço a Cássia, por ter me dado tanta força, carinho, atenção, paciência e por ter estado ao meu lado, ajudado sempre que necessitei e compartilhado não só os momentos bons, mas os difíceis também. Agradeço de coração ao amigo e grande orientador Prof. Dr. Rossano Gimenes pela paciência, presteza, amizade, pelos indispensáveis e importantíssimos ensinamentos, pela maravilhosa orientação e por ter me ajudado de forma preponderante nesse sonho que era fazer o Mestrado. Agradeço de forma especial ao Grupo da Prof.^a Dr.^a Maria Aparecida Zaghete da UNESP de Araraquara, em especial a própria Prof.^a Dr.^a Zaghete e ao Dr. Francisco Moura pelo incontestável e imprescindível apoio, bem como aos amigos responsáveis pelo Laboratório da MAHLE, por terem me ajudado em várias medidas em todos os momentos em que precisei. Agradeço a todos os professores que fizeram parte do corpo docente do nosso curso de Mestrado, pelos diversos e importantes ensinamentos, e de forma especial agradeço ao Prof. Antônio Bombard pelo apoio, amizade e pelos diversos momentos agradáveis de conversas e piadas. Agradeço a todos da Faculdade Cidade de João Pinheiro (FCJP) e Faculdade Patos de Minas (FPM), onde fiz tantos amigos que me apoiaram em todos os momentos, e principalmente agradeço pelo apoio e incentivo da Dr.^a Maria Célia (Tia Célia), Maria Rita, Eremita, e aos grandes e inesquecíveis amigos Fredston, Paulão e Big. Agradeço a todos os colegas de Mestrado que passaram pela minha vida durante o curso, não só aos que torceram por mim, me apoiaram e quiseram o meu bem, pelos quais oro todos os dias e que viraram de certa forma grandes amigos, mas também aos que viraram as costas quando precisei e aos que fingiram estar ao meu lado, mas que pelas minhas costas, agiam de forma diferente, pois assim eles me fizeram mais fortes, já que todos aqueles que não conseguem

me destruir me fortalecem; entretanto oro também por eles. Não poderia deixar de agradecer aos grandes irmãos, amigos e companheiros da República Camisa de Força, Dudu, Zarpão, Chiquinho, Rennes, B2, Bié, Papai, Fernando, Bruno e Pedro, que em todos os instantes me apoiaram e me ajudaram sempre que precisei; guardarei com muito carinho uma maravilhosa lembrança de cada um. Agradeço a querida amiga Mônica Wenning, por ter, mesmo distante, me apoiado e incentivado em todos os instantes em que necessitei. Como não poderia ser diferente agradeço ao grande amigo e colega o Engenheiro Dr. José Maria, que sempre me apoiou com sua experiência e sabedoria. Agradeço ainda ao Lucas, ao Denis e ao Netão por terem me dado uma grande força durante todo o trabalho e por terem ajudado sempre que precisei. Agradeço também aos grandes colegas do Laboratório de Caracterização Elétrica, Wagner, Fernanda, Marco Túlio e Lúcio, por terem me ajudado nas caracterizações sempre que precisei, com muita presteza, rapidez e indiscutível eficiência. Não poderia deixar de agradecer a todos os funcionários da maravilhosa e tão bem conceituada Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), Instituição esta que me enche cada dia mais de orgulho e satisfação, e principalmente aos grandes amigos, que estiveram ao meu lado em todos os instantes em que precisei deles, Kalu, Glauber e Tarcísio. Agradeço a todas maravilhosas e competentes pessoas que trabalham na PRPPG, por terem me atendido sempre com tanta educação, respeito e carinho, sempre tentando resolver todos os problemas da melhor forma possível, de uma forma um pouco mais especial agradeço à Maria Auta, Sônia e Margarete. Agradeço aos Pau D'água pelos inúmeros momentos de concentração e estudos minuciosos, que me proporcionaram um maior conhecimento de minha meta. Aproveito para agradecer a CAPES pela bolsa de estudos, já que sem ela esse sonho seria muito difícil de ser concretizado. E por fim agradeço de coração ao grande amigo e mestre Prof. Dr. Demétrio Arthur Werner Soares, Professor Demétrio, uma das pessoas mais importantes nessa realização do meu grande sonho, por ter me apoiado em todos os momentos, até mesmo quando talvez nem eu mesmo acreditasse em mim. Eu o agradeço pelos maravilhosos e indispensáveis ensinamentos, não só os científicos, mas os que nos enobrece perante a vida, pela preocupação com cada um de nós e pela luta em fazer cada dia maior e mais forte o nosso curso; com certeza é um grande e indubitável prazer ter tido em minha vida uma pessoa tão correta, íntegra, amiga, justa e nobre como ele.

Enfim agradeço a todas as pessoas acima citadas, e todas aquelas das quais não me recordo no momento, de antemão peço perdão, pois com certeza eu não teria conseguido chegar até aqui sem elas. Muito obrigado e que Deus os abençoe sempre e os mostre sempre o melhor caminho a seguir e as melhores escolhas a fazer durante toda a vida de cada um.

Resumo

Atualmente existe em todo o mundo uma constante preocupação com relação à segurança das estruturas de concreto, mais precisamente a pontes. Isso porque são estruturas constituídas, em parte ou em sua totalidade, de concreto armado, que possui uma vida útil de aproximadamente 30 anos, preocupando-nos assim o fato de que essas estruturas possam estar entrando em colapso.

Sendo assim nota-se um constante crescimento nos estudos relacionados ao desenvolvimento de estruturas inteligentes na Engenharia Civil, que consiste em um tema atual e de extrema relevância, que viabiliza o controle de tráfego, de forma a minimizar os esforços mecânicos aos quais as estruturas armadas de concreto estão sujeitas.

Pretende-se com este trabalho, desenvolver, sintetizar e caracterizar compósitos de PZT/cimento Portland, em diferentes concentrações, dando início, dessa forma, a um estudo de viabilidade de utilização desses compósitos como sensores piezoelétricos, que poderão ser avaliados quanto a sua utilização principalmente em pontes, bem como em outros tipos de estruturas de concreto (edifícios, estádios e ginásios).

Para a produção do PZT, Titanato Zirconato de Chumbo $[Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3]$, optou-se neste trabalho pelo método de mistura de óxidos, sendo a razão molar Zircônio/Titânio igual a 48/52, $Pb(Zr_{0,48}Ti_{0,52})O_3$. A mistura dos óxidos foi conduzida em almofariz de Ágata e calcinada a $700^\circ C$, produzindo assim o PZT final utilizado no projeto.

O cimento utilizado foi o CP-V, produzido pela empresa Lafarge Brasil, que se difere dos demais por possuir uma alta resistência inicial, além do processo de endurecimento ocorrer de modo muito mais rápido que os cimentos de classe 32.

Foi desenvolvido um compósito formulado e preparado basicamente nas mesmas condições que o concreto. A mistura do cimento com o PZT foi conduzida em almofariz cerâmico, fazendo agregação com diferentes concentrações de água para as diferentes concentrações PZT/cimento Portland.

O PZT foi analisado através de Difração de Raios-X para avaliar a formação das fases cristalinas e verificar possíveis alterações estruturais em função da mistura de fases distintas.

A homogeneidade, morfologia e textura das partículas foram avaliadas por Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) a fim de verificar o comportamento e disposição de aglomerados de PZT nas amostras, em relação às diferentes

concentrações propostas no trabalho, bem como fissuras ou trincas que pudessem comprometer a resistência mecânica do compósito preparado.

Ensaio de Resistência à Compressão e de Dureza Rockwell foram propostos para verificar se a adição de PZT ao cimento poderia influenciar na resistência da amostra, já que em aplicações nas quais requerem grande volume de compósito, o esperado é a rigidez da estrutura de concreto não seja afetada.

Por fim foram obtidos o Coeficiente Piezoelétrico e a Curva de Histerese nas diferentes concentrações de PZT, bem como realizada Espectroscopia de Impedância, caracterizando os compósitos quanto a suas propriedades dielétricas (ϵ' e ϵ'') e quanto à resposta piezoelétrica (d_{33}).

Sendo assim, verificou-se principalmente que o processo de incorporação do PZT não alterou significativamente a cura do cimento e que apesar de um aumento do coeficiente dielétrico com o aumento da concentração de PZT os compósitos produzidos no projeto não possuíam piezoeletricidade adequada para serem utilizados como sensores piezoelétricos (devido ao baixo valor do parâmetro piezoelétrico d_{33} obtido). Apesar disso, evidenciou-se ser possível obter alguma piezoeletricidade com este compósito. Sendo assim, alterando-se a metodologia utilizada no projeto espera-se que o desempenho piezoelétrico do material possa ser melhorado consideravelmente.

Abstract

Currently exists over the world a constant concern regarding the safety of concrete's structures, in particular to bridges. This because they are structures consisting, in part or its totality, of armed concrete, that has a life time of 30 years approximately, worrying us the fact of those structures can be entering in collapse.

In doing so, a constant growth in the studies related to the development of intelligent structures in the Civil Engineering is noticed, that consists of a current subject and of extreme relevance, that control the traffic form making possible to minimize the mechanical efforts which the armed structures of concrete have to stand.

It is intended with this work to develop, synthesize and characterize Portland PZT/cement composites, in different concentrations, starting, on this way, a feasibility study on using these composites as piezoelectrical sensors, which could be evaluated in its using, mainly in bridges, as well as in other types of concrete structures (buildings, stadiums and gymnasias).

For product of PZT, Lead Zirconate Titanate [$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$], it was opted in this work to the oxide mixture method, being the molar reason Zirconium/Titanium equal to 48/52, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,48}\text{Ti}_{0,52})\text{O}_3$. The oxides' mixture was lead in Agate mortar and calcined at 700°C , producing the final PZT used in the project.

The cement used was the CP-V, produced by the company Lafarge Brazil, whom differs from other for possessing excessively high initial resistance, beyond the hardening process occurs in a much more fast way that the 32 class cements.

It was developed a formulated composite and chemical prepared basically in the same conditions that the concrete. The mixture of the cement with the PZT was lead in ceramic mortar making aggregation with different water concentrations for different concentrations of Portland PZT/cement.

The PZT was analyzed through X-Ray Crystallography to evaluate formation of crystalline phases and to verify possible structural alterations in function of the distinct phases' mixture.

The homogeneity, morphology and texture of these particles had been evaluated by Optical Microscopy and Scanning Electron Microscope (SEM) in order to verify the behavior and disposal of PZT accumulations in the samples comparing to the different proposal

concentrations in the work, as well as voids or cracks that they could compromise the prepared composite mechanical resistance.

Compressive strength and Rockwell Hardness assays had been proposed to verify if the PZT addition to cement could influence in the resistance of the sample, since in applications in which is required a great composite volume, is expected that the concrete structure rigidity is not affected.

Finally the Piezoelectrical Coefficient and the Hysteresis Curve in the different PZT concentrations had been gotten, as well as Impedance Spectroscopy, characterizing the composites in its dielectric properties (ϵ' and ϵ'') and piezoelectrical response (d_{33}).

So that, it was verified mainly that the PZT incorporation process significantly did not modify the cure of the cement and although an increase of the dielectric coefficient with the increase of the PZT concentration, produced composites in the project do not have piezoelectricity adjusted to be used as piezoelectrical sensors (due to the low value of the d_{33} piezoelectrical parameter gotten). In spite of that, was proven to be possible to get some piezoelectricity with this composite. In face of that, changing the methodology used in the project it is expected that piezoelectrical performance of the material can considerably be improved.

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| <i>Figura 1:</i> foto de um pilar a ponto de entrar em ruína. | 18 |
| <i>Figura 2:</i> Ilustração do Processo de fabricação do cimento. | 21 |
| <i>Figura 3:</i> Ilustração da estrutura perovskita tipo ABO_3 para o PZT. | 26 |
| <i>Figura 4:</i> Ilustração da estrutura do PZT sob influência de um campo elétrico. | 26 |
| <i>Figura 5:</i> Distorção da cela unitária à temperatura ambiente para o sistema PZT. | 27 |
| <i>Figura 6:</i> Diagrama de fases do PZT preparado por mistura de óxidos. | 28 |
| <i>Figura 7:</i> Mobilidade dos cátions Zr^{+4} ou Ti^{+4} na cela cristalina. Plano $\{200\}$ do PT expandido no eixo c. | 29 |
| <i>Figura 8:</i> Ilustração de um centro de inversão. | 30 |
| <i>Figura 9:</i> Ilustração do comportamento de um material piezoelétrico. | 31 |
| <i>Figura 10:</i> Padrões de conectividades de um sólido difásico. | 33 |
| <i>Figura 11:</i> Conectividade em série e em paralelo com orientação ao vetor de polarização. | 34 |
| <i>Figura 12:</i> Curva de histerese ferroelétrica P-E para um material ferroelétrico ideal. | 37 |
| <i>Figura 13:</i> Curvas de histerese típicas de vários tipos de cerâmicas ferroelétricas. | 38 |
| <i>Figura 14:</i> Recipiente de polipropileno contendo esferas de alumina e uma suspensão do pó com álcool isopropílico. | 41 |
| <i>Figura 15:</i> Vista do recipiente de polipropileno no moinho. | 42 |
| <i>Figura 16:</i> Pó precursor de PZT após moagem em moinho de bolas. | 42 |
| <i>Figura 17:</i> Aglomerados de PZT após calcinação a 700°C durante 6h. | 43 |
| <i>Figura 18:</i> <i>a)</i> Água destilada adicionada à mistura de cimento e PZT; <i>b)</i> pasta formada. | 44 |
| <i>Figura 19:</i> Fôrma de vidro utilizada como fôrma. | 46 |
| <i>Figura 20:</i> Anéis metálicos utilizados como fôrma para montagem dos compósitos. | 47 |
| <i>Figura 21:</i> Introdução da pasta nos anéis com o auxílio de espátula. | 47 |
| <i>Figura 22:</i> <i>a)</i> Amostras após 1º dia de cura; <i>b)</i> Após 7 dias; <i>c)</i> Após secagem em estufa. | 48 |
| <i>Figura 23:</i> Compósito final produzido. | 49 |
| <i>Figura 24:</i> Representação vetorial dos planos cristalográficos. | 50 |
| <i>Figura 25:</i> Representação da Lei de Bragg. | 50 |
| <i>Figura 26:</i> Demonstração do esforço axial que tende a encurtar a peça. | 52 |
| <i>Figura 27:</i> Ilustração da deformação elástica em uma peça. | 52 |
| <i>Figura 28:</i> Ilustração da deformação plástica em uma peça. | 52 |
| <i>Figura 29:</i> Ilustração do ensaio de compressão em material dúctil. | 53 |
| <i>Figura 30:</i> Amostra produzida para ensaios de compressão. | 54 |
| <i>Figura 31:</i> Tipos de penetradores utilizados nos ensaios de Dureza Rockwell. | 55 |
| <i>Figura 32:</i> Profundidade produzida por um penetrador cônico de diamante. | 56 |

| | |
|---|----|
| Figura 33: Amostra produzida para o ensaio de dureza. | 57 |
| Figura 34: Foto do equipamento utilizado para realizar a espectroscopia de impedância. Porta amostra com parafuso micrométrico. | 59 |
| Figura 35: Volume de interação e origem de alguns sinais do MEV. | 60 |
| Figura 36: Capacitor de placas paralelas com superfície carregada. | 62 |
| Figura 37: Porta amostra conectada na amostra e imersa em óleo de silicone. | 63 |
| Figura 38: Diagrama eletrônico do circuito <i>Sawyer-Tower</i> | 64 |
| Figura 39: Difratoograma de Raios-X do pó de PZT preparado pelo método químico Pechini, calcinado a 700°C/ 6 horas. | 67 |
| Figura 40: Difratoogramas de Raios X realizado com todos pós de PZT sintetizados através da mistura de óxidos (M.Ox.) e pelo método químico Pechini para pós calcinados a 700°C/6 horas. | 68 |
| Figura 41: Fotomicrografia de compósito CP-V/PZT com a) $\Phi = 0,1$; b) $\Phi = 0,5$; c) $\Phi = 0$. (aumento de 31x). | 70 |
| Figura 42: Fotomicrografia de compósito CP-V/PZT com a) $\Phi = 0,1$; b) $\Phi = 0,5$; c) $\Phi = 0$. (aumento de 200x). | 71 |
| Figura 43: MEV da amostra produzida com cimento puro: aumento de 1.000x (a) e aumento de 10.000x (b). | 72 |
| Figura 44: MEV da amostra produzida de PZT sinterizado a 1100 °C/4h: aumento de 1.000x (a) e aumento de 10.000x (b). | 73 |
| Figura 45: MEV da amostra produzida com concentração de 10% de PZT: aumento de 1.000x (a) e aumento de 10.000x (b). | 74 |
| Figura 46: MEV da amostra produzida com concentração de 30% de PZT: aumento de 1.000x (a) e aumento de 10.000x (b). | 74 |
| Figura 47: MEV da amostra produzida com concentração de 50% de PZT: aumento de 1.000x (a) e aumento de 10.000x (b). | 75 |
| Figura 48: Micrografia de região rica em PZT do compósito CPV/PZT com $\Phi=0,5$. Aumento de 20.000x. | 76 |
| Figura 49: Espectro de EDS em amostra de cimento Portland CPV. | 77 |
| Figura 50: Espectro de EDS em PZT sinterizado. Pó obtido pelo método dos precursores poliméricos. | 77 |
| Figura 51: Espectro de EDS em amostra do compósito CPV/PZT com $\Phi=0,1$. | 78 |
| Figura 52: Espectro de EDS em amostra do compósito CPV/PZT com $\Phi=0,3$. | 79 |
| Figura 53: Espectro de EDS em amostra do compósito CPV/PZT com $\Phi=0,5$. | 79 |
| Figura 54: Gráfico da constante dielétrica em função da frequência. | 82 |
| Figura 55: Gráfico da perda dielétrica em função da frequência. | 83 |
| Figura 56: Gráfico da Parte Real (Z) em função da frequência. | 83 |
| Figura 57: Gráfico da Parte Imaginária-Im (Z) em função da frequência. | 84 |
| Figura 58: Curvas de Histerese P-E para compósitos CP/PZT. | 86 |

Índice de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Comparação das propriedades de pós de PZT, pasta de cimento e concreto normal. | 18 |
| Tabela 2: Análise química da escória de aciaria EAF (Eletric Arc Furnace). | 22 |
| Tabela 3: Processos utilizados para medida de dureza: | 54 |
| Tabela 4: Escala de dureza Rockwell utilizada no trabalho. | 57 |
| Tabela 5: Densidade dos compósitos obtidos com diferentes concentrações de PZT e CP. | 65 |
| Tabela 6: Densidade das amostras fabricadas somente com PZT. | 65 |
| Tabela 7: Resultado do ensaio de dureza. | 80 |
| Tabela 8: Coeficiente piezoelétrico d_{33} para compósitos polarizados em tensão DC (3,5 Kv/mm). | 87 |

Sumário

| | |
|---|----|
| 1. Introdução | 16 |
| 1.1 Considerações iniciais | 16 |
| 1.2 Objetivo | 17 |
| 1.3 Motivação | 17 |
| 2. Revisão Bibliográfica | 19 |
| 2.1 Cimento Portland | 19 |
| 2.2 PZT (Titanato Zirconato de Chumbo) | 24 |
| 2.3 Ferroeletricidade e Piezoeletricidade | 29 |
| 2.4 Materiais Compósitos | 31 |
| 2.5 Padrões de Conectividade | 32 |
| 2.6 Sensores | 35 |
| 2.7 Polarização em Compósitos Piezoelétricos | 36 |
| 3. Materiais e Métodos | 40 |
| 3.1. Fabricação do PZT | 40 |
| 3.2. Fabricação, Montagem e Cura das Amostras de cimento/PZT. | 43 |
| 3.3. Métodos de Caracterização | 49 |
| 3.3.1. Difração de Raios-X | 49 |
| 3.3.2. Microscopia Óptica | 50 |
| 3.3.3. Ensaio de Resistência | 51 |
| 3.3.4. Espectroscopia de Impedância | 58 |
| 3.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura | 59 |
| 3.3.6. Caracterização Dielétrica, Ferroelétrica e Piezoelétrica | 61 |
| 3.3.7. Polarização/Curvas de Histerese | 63 |

| | |
|---|----|
| 4. Resultados e Discussões | 65 |
| 4.1 Montagem dos compósitos e Cura do Cimento | 65 |
| 4.2. Difração de Raios-X | 66 |
| 4.3. Microscopia Óptica | 69 |
| 4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura | 72 |
| 4.4.1 Análise da Microestrutura | 72 |
| 4.4.2 Microanálise semi-quantitativa por EDS | 75 |
| 4.5. Ensaio de Dureza | 79 |
| 4.6. Espectroscopia de Impedância | 81 |
| 4.7. Polarização/Curvas de Histerese | 85 |
| 4.8. Caracterização Piezoelétrica | 86 |
| 5. Conclusões | 88 |
| 6. Sugestões para Trabalhos Futuros | 90 |
| 7. Referências Bibliográficas | 91 |

1. Introdução

1.1 Considerações iniciais

Atualmente existe em todo o mundo uma constante preocupação com relação à segurança das estruturas de concreto, em especial as pontes. Isso porque são estruturas constituídas, em parte ou em sua totalidade, de concreto armado, um tipo de estrutura altamente monolítica e resistente, mas que, ao contrário do que muitos pensam, possuem, assim como estruturas metálicas e de madeira, uma vida útil, sendo neste caso específico, de aproximadamente 30 anos, podendo variar consideravelmente, dependendo dos métodos de execução, das condições a que estão expostas e da periodicidade de manutenção. Baseando-se no fato de que a grande maioria das pontes do mundo, e principalmente no Brasil, foi construída há mais de 30 anos, os pilares, peças que têm a função de transmitir os esforços da superestrutura para a infra-estrutura (fundações), podem estar estruturalmente “doentes” ou mesmo entrando em colapso.

Devido a essa crescente preocupação nota-se um constante crescimento nos estudos relacionados ao desenvolvimento de estruturas inteligentes na Engenharia Civil, ao monitoramento destas estruturas e ao controle ativo das mesmas, tema atual e de extrema relevância, que viabiliza o controle de tráfego de forma a minimizar os esforços mecânicos aos quais as estruturas armadas de concreto estão sujeitas.

Pretendemos, com este trabalho, desenvolver, sintetizar e caracterizar elétrica e microscopicamente, compósitos de PZT/cimento Portland, em diferentes concentrações, dando início, dessa forma, a um estudo de viabilidade de utilização desses compósitos como sensores piezoelétricos, os quais poderão ser avaliados quanto a sua utilização, principalmente, em pontes, bem como em outros tipos de estruturas de concreto (edifícios, estádios e ginásios).

Dong; Li. (2005) constataram que o padrão de conectividade tipo 3-0 possui propriedades melhores indicadas para aplicação na engenharia. Além disso, esse tipo de padrão de conectividade possui baixo custo de produção e não necessita de métodos onerosos e complicados para sua fabricação. Sendo assim foi o tipo de padrão adotado neste trabalho.

Para isso, desenvolveu-se um compósito formulado e preparado basicamente nas mesmas condições que o concreto, agregando água às misturas PZT/cimento Portland. A

homogeneidade, morfologia e textura das partículas foram avaliadas por microscopia óptica de varredura (MEV). A composição e características do PZT foram analisadas através da difração por raios-x, sendo as pastilhas finais, caracterizadas quanto suas propriedades dielétricas e quanto à resposta piezoelétrica.

1.2 Objetivo

Desenvolver uma metodologia que permita obtenção de compósitos piezoelétricos de cimento Portland modificado com PZT (titanato zirconato de chumbo), usando matriz padrão de conectividade tipo 0-3. As condições de cura do cimento com agregado de partículas cerâmicas PZT deverão simular as condições ambientais de preparo do concreto de forma a obter um produto de fácil processamento e com características mecânicas e acústicas semelhantes as do concreto.

Espera-se com a caracterização elétrica e microestrutural viabilizar estudos sobre a possibilidade de uso destes compósitos como sensores piezoelétricos de pressão, destinados à detecção de vibrações e esforços aplicados em estruturas de concreto armado.

1.3 Motivação

O desenvolvimento de sensores piezoelétricos para estruturas de concreto, motiva-nos, devido ao fato de que ainda existem monitoramentos de estruturas realizados através de métodos destrutivos como análise feita em laboratório, conseqüentemente acarretando interdição da estrutura. Além disso, grande parte das pontes encontra-se com vida útil ultrapassada e pilares “doentes” ou em início de falência estrutural, o que pode desencadear tragédias incalculáveis já que estruturalmente a função de transmitir os esforços da superestrutura (vigas e tabuleiro) para a infra-estrutura (fundações) é dos pilares (*figura 1*). Sendo assim um complexo sistema de monitoramento baseado em sensores de pressão pode dar fim aos transtornos relacionados à paralisação do tráfego, ainda existentes, em caso da necessidade de avaliação das estruturas em estudo.



Figura 1: foto de um pilar a ponto de entrar em ruína (ponte sobre o rio preto-norte, BR-101/ES). Fonte Manual de inspeção de pontes rodoviárias-DENIT (2004).

Outra motivação importante para a execução do estudo também se dá pelo fato de estar sendo proposto a fabricação de um compósito baseado em cimento Portland (CP II), um produto de baixo custo comparado ao PZT e outros piezoelétricos. Dessa forma haverá uma redução do custo de sua produção final em comparação aos demais compósitos, utilizados como sensores piezoelétricos, baseados em PZT ou outras cerâmicas piezoelétricas. Além disso, a impedância acústica do compósito PZT/cimento é mais próxima da impedância do concreto (*tab.* 1), amplamente empregado na construção civil, se comparado com o PZT. (DONG; LI. 2005).

Tabela 1: Comparação das propriedades de pós de PZT, pasta de cimento e concreto normal.

| | P-43 | P-51 | P-85 | PMgN-51 | PLiS-51 | PZT-SH | Cement paste | Concrete |
|---|------|------|------|---------|---------|--------|--------------|----------|
| Piezoelectric strain factor d_{33} (10^{-12} C/N) | 350 | 650 | 390 | 500 | 550 | 513 | – | – |
| Piezoelectric voltage factor g_{33} (10^{-3} V m/N) | 25 | 24 | 23 | 19 | 28 | 15.9 | – | – |
| Dielectric constant ϵ_r (at 1 kHz) | 1500 | 2300 | 1700 | 3800 | 2000 | 3643 | ~56 | – |
| Electromechanical coupling coefficient K_p (%) | 58 | 62 | 58 | 63 | 65 | 67 | – | – |
| Mechanical quality Q_m | 400 | 80 | 2000 | 70 | 90 | 43 | – | – |
| Elastic compliance s_{33} (10^{-12} m ² /N) | – | – | – | – | – | 16.7 | ~72 | ~30 |
| Density ρ (10^3 kg/m ³) | 7.5 | 7.6 | 7.5 | 7.6 | 7.5 | 7.5 | ~2.0 | ~2.4 |
| Acoustic velocity V (10^3 m/s) | 3.20 | 2.90 | 3.40 | 2.90 | 2.95 | 2.83 | ~2.64 | ~3.73 |
| Acoustic impedance ρV (10^6 kg/m ² s) | – | – | – | – | – | 21.2 | ~5.3 | ~9.0 |

P-43, P-51, P-85, PMgN-51, PLiS-51 Ceramics are from Hong Kong Functional Ceramic Co. Ltd.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Cimento Portland

Desde o século V antes de Cristo os habitantes do Egito já empregavam cimento como aglomerante entre os blocos de pedras de seus monumentos (ruínas egípcias). De acordo com Lopes (1998) “supõe-se que o início dos aglomerantes date do homem primitivo que acendia fogueiras junto as pedras de calcário e gesso. O calor descarbonatava parte das pedras, dando origem a um pó, o qual hidratado pelo sereno da noite, convertia-se novamente em pedra”.

No decorrer da história vários materiais foram utilizados como cimento. Os gregos empregaram cinzas vulcânicas da Ilha de Santorim e os romanos usavam uma terra existente na Baía de Nápoles, chamada pozolana, nome este devido ao fato de ter sido encontrada pela primeira vez nos arredores de Pozzuoli, junto ao Vesúvio. Destas experiências greco-romanas nasceram os cimentos hoje conhecidos como cimentos de cinzas volantes e cimentos pozolânicos.

O primeiro que tentou explicar a transformação de certas rochas em cimento foi Vitrubio, século V A.C., porém as primeiras investigações concretas tiveram início no período áureo da ciência, no século XVIII D.C. (FRANÇA, 2002). Em 1756 John Smeaton, engenheiro inglês, descobriu a razão pela qual certas cales são hidráulicas e outras não, à medida que pode haver cal hidráulica proveniente de calcário impuro, contendo grande proporção de materiais argilosos. O mesmo pesquisador chegou a conclusão de que era possível obter um cimento de qualidade (solidez e durabilidade) semelhante a melhor pedra da época, encontrada na Ilha de Portland. A partir daí Smeaton legou à humanidade o nome de Cimento Portland, e a certeza de que a mistura calcário e argila produzia o cimento.

L.J. Vicat, engenheiro francês, experimentou várias proporções de calcário e argila e verificou também que a presença de magnésio, alumina e óxido férrico favorecia as propriedades hidráulicas do produto.

Decorridos 68 anos após Smeaton afirmar ser possível produzir um cimento hidráulico com propriedades semelhantes à pedra de Portland, Joseph Aspdin, em 1824, patenteou, pela primeira vez, um produto a que chamou de "Cimento Portland".

Em 1845 Johnson definiu a proporção e temperatura ideais para transformar calcário e argila em Cimento Portland, o que supõe ser aí o início da Indústria do Cimento Portland.

No Brasil a primeira tentativa de produção de aglomerante hidráulico se deu em 1888. Isto se deve ao Comendador Antônio Proost Rodovalho, que tentou instalar uma fábrica em sua fazenda em Santo Antônio – SP. A Usina de Rodovalho funcionou de 1897 até 1904, quando paralisou, voltando em 1907 e extinguindo-se definitivamente em 1918.

Outras tentativas foram feitas, como na Ilha de Tiriri, na Paraíba em 1892, mas a fábrica funcionou apenas três meses.

Em 1912 o governo do Espírito Santo fundou, em Cachoeiro do Itapemirim, uma nova fábrica que funcionou até 1924, ano em que foi paralisada, retornando a funcionar somente em 1930. Todas as indústrias mencionadas não passaram de meras tentativas. Devido a esse fato é considerado, no Brasil, como marco na Indústria Cimenteira, o ano de 1924, quando se deu em São Paulo o início de instalação da Companhia Brasileira de Cimento Portland Perus, cujas primeiras toneladas de cimento apareceram no mercado em 1926.

O cimento Portland pode ser definido como um aglomerante hidráulico obtido através da moagem do clínquer, resultante da calcinação até fusão incipiente de materiais calcários e argilosos com gesso, podendo ainda haver a adição de outros materiais como escória de alto-forno, pozolanas e material carbonático (FRANÇA, 2002).

O processo de fabricação do cimento Portland pode ser dividido em cinco etapas principais (*figura 2*). Em uma primeira etapa é necessário o preparo da matéria-prima que o compõe. Seus principais constituintes são o calcário e a argila, rochas naturais que variam de acordo com as jazidas. Essas rochas são britadas para que haja uma redução dos blocos a fragmentos de pequenas dimensões (25 a 40 mm).

Após esse procedimento passa-se para uma segunda etapa que é chamada de fabricação do “cru” (farinha). A fim de obter uma composição ideal das matérias-primas é realizada a pré-homogeneização, uma mistura precisa e rigorosa, onde os materiais são dispostos horizontalmente em camadas sucessivas e depois retomados perpendicularmente, obtendo-se uma composição constante. Em seguida as matérias-primas são dosadas e finamente moídas em grãos com granulometria inferior a 200 μ . A farinha assim obtida é em seguida estocada. Na terceira etapa é fabricado o clínquer, material básico de qualquer cimento, que é obtido pelo cozimento do “cru” (farinha) da seguinte forma: depois de pré-aquecido o “cru” é introduzido em um forno rotativo, a uma temperatura de 2000°C, e logo após a passagem por esse forno o material é bruscamente resfriado. Após obtenção do clínquer é fabricado, em uma quarta etapa, o cimento. As pedras, cujos tamanhos variam de 5

a 40 mm de diâmetro, são finamente moídas com adição de gipsita (3 a 5%), para regular a pega. Além da gipsita é possível acrescentar outros constituintes durante a moagem, criando assim diferentes tipos de cimento. Esses constituintes podem ser calcários, cinzas volantes, pozolanas naturais, escórias de altos-fornos ou micro-sílicas. Dessa forma é obtido o "Cimento Portland". Por fim, na quinta e última etapa do processo, o cimento é direcionado, por vias pneumáticas ou mecânicas, para silos de estocagem e depois expedido para os pontos de consumo, a granel ou em sacos.

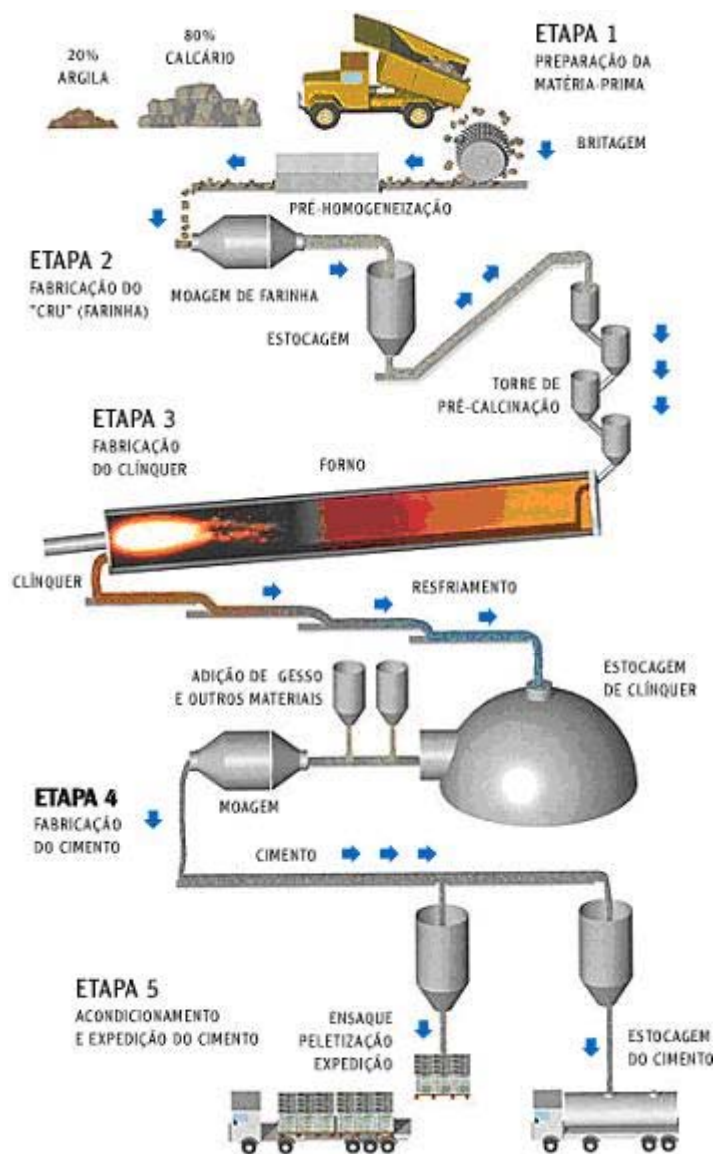


Figura 2: Ilustração do Processo de fabricação do cimento (Disponível em http://www.lafarge.com.br/cim_fabric.htm)

Os cimentos são constituídos de silicatos e aluminatos de cálcio em mols, na seguinte proporção:

3Ca:Si - Silicato tri-cálcico

3Ca:Al- Aluminato tri-cálcico

2Ca:Si - Silicato dicálcico

4Ca:Al:Fe - Ferro aluminato tetra-cálcico

O silicato tri-cálcico, que cura nos primeiros sete dias, é o responsável pela resistência inicial dos cimentos e pelo calor de hidratação, devido à quebra do tetraedro de SiO_4 e formação de redes cristalinas -Ca-O-Si-O-. O silicato dicálcico é o responsável pela resistência do cimento em períodos mais extensos. Os cimentos de resistência inicial elevada (também chamados de ARI – Alta Resistência Inicial) apresentam teores de silicato tri-cálcio superiores a 50%. Por outro lado os cimentos de baixa resistência inicial (AF – ferro-aluminatos e POZ – pozolânicos) apresentam baixos teores de silicato tri-cálcio e elevados teores de silicato dicálcico. O ferro aluminato tetra-cálcico confere alta estabilidade química ao composto final (SHREVE; JR, 1997).

Um componente que pode ser encontrado no cimento é a escória de alto forno, um material gerado pelas usinas siderúrgicas e que possui uma produção anual em torno de três milhões de toneladas (PENA, 2004).

Na **tab.2** pode ser vista a análise química de um tipo de escória proveniente de usinas siderúrgicas brasileiras, que nos dá a composição dessa escória e as impurezas que podem ser encontradas no cimento portland (POLESE, et al., 2006).

Tabela 2: Análise química da escória de aciaria EAF (Eletric Arc Furnace)

| Compostos/elementos determinados | | Técnica | Resultados em massa |
|----------------------------------|-------------------------|------------------|---------------------|
| Dióxido de silício | SiO_2 | complexometria | 16,47 |
| Óxido de alumínio | Al_2O_3 | complexometria | 5,76 |
| Óxido de ferro | Fe_2O_3 | complexometria | 31,02 |
| Óxido de cálcio | CaO | complexometria | 37,78 |
| Óxido de magnésio | MgO | complexometria | 4,81 |
| Anidrido sulfúrico | SO_3 | complexometria | 0,34 |
| Óxido de sódio | Na_2O | complexometria | 0,06 |
| Óxido de potássio | K_2O | complexometria | 0,02 |
| Anidrido fosfórico | P_2O_5 | colorimetria | 0,76 |
| Ferro metálico | Fe | absorção atômica | 0,02 |
| Óxido de cálcio livre | CaO | etileno-glicol | 0,24 |

Existem diferentes tipos de cimento Portland no mercado assim divididos:

- Cimento Portland Comum (CP I) → cimento de maior participação no mercado brasileiro (75% a 80%) antes de 1991, mas que nos dias de hoje raramente é empregado devido às necessidades crescentes de redução de custos e ao domínio mais abrangente do comportamento físico-químico das adições, já que requer fino controle da quantidade de sílica e de agregados utilizados.
- Cimento Portland Composto (CP II) → dentro desse tipo de cimento destacam-se o CP II-E e o CP II-Z. O CP II-E é produzido com teor de escória mais elevado, acarretando menor resistência inicial, baixo calor de hidratação, tempo de início de pega prolongado e maior durabilidade em presença de meios agressivos. No CP II-Z existe a adição, não muito elevada, de material pozolânico, o que acarreta um ligeiro aumento no início de pega, pequena redução na resistência inicial e no calor de hidratação, melhor resistência ao ataque de sulfatos e conseqüente aumento da durabilidade.
- Cimento Portland de Alto Forno (CP III) → tem como características principais um calor de hidratação relativamente baixo, portanto o surgimento de fissuras no concreto é sensivelmente inferior aos concretos executados com cimento ARI e CPII. Em concretos submetidos a meios e agentes agressivos, principalmente água do mar e águas residuais, apresenta uma boa trabalhabilidade.
- Cimento Portland Pozolânico (CP IV) → cimento especialmente indicado para obras de barragens, em concretos produzidos com agregados potencialmente reativos e estruturas em contato com agentes e meios agressivos. Possui como vantagens economia no processo de fabricação, melhora da plasticidade do concreto, menor calor de hidratação, aumento da resistência ao ataque de sulfatos, estabilidade de volume e inibição da reação álcali-agregado. Em contrapartida possui baixa velocidade de endurecimento em tempo frio.
- Cimento Portland ARI (CP V) → Por possuir uma alta resistência inicial foi o tipo de cimento empregado neste trabalho. Apresenta em sua composição clínquer com adição de sulfato de cálcio entre 95 a 100% e carbonato de cálcio entre 0 a 5% em massa.

No cimento ARI o processo de endurecimento ocorre de modo muito mais rápido, mesmo com o início de pega sendo normal (próximo a 2 horas). As inúmeras análises executadas em diversos laboratórios demonstram que, aos 3 dias de idade o ARI alcança valores superiores a 30,0 MPa, resistência somente adquirida pelos cimentos de classe 32 em idades superiores a 14 dias. Aos 28 dias esses valores ultrapassam a 50,0 MPa. Por possuir

maior resistência à compressão o consumo de cimento em cada m^3 de concreto pode ser reduzido. As resistências inicial e final elevadas podem ser explicadas em função de características de produção como seleção cuidadosa da matéria prima, não adição de escória ou pozolana, queima mais completa do clínquer, elevado grau de finura e alto teor de Silicato tri-cálcio.

O cimento utilizado no trabalho foi o cimento Portland Mauá CPV, cedido e fabricado pela Empresa Lafarge. De acordo com a mesma esse tipo de cimento é utilizado na construção civil para produção de pré-moldados de concreto (postes, lajes, vigas e pilares para obras de grande porte), argamassas especiais, artefatos de concreto (blocos, lajotas, manilhas, bloquetes), concreto para pisos especiais, obras de arte, lajes, pilares e vigas especiais e concretos estruturais. Suas principais características, de acordo com o fabricante são alta resistência inicial, regularidade nas propriedades físico-químicas, regularidade nas resistências, alto padrão de controle de qualidade e resistências inicial e final elevadas. Além disso, possuem como principais vantagens redução de consumo de cimento no concreto e argamassa, desforma rápida, rapidez na execução, otimização dos custos, maior plasticidade e regularidade (Lafarge Cimentos, 2008).

2.2 PZT (Titanato Zirconato de Chumbo)

Após a Segunda Guerra Mundial, com o desenvolvimento da eletroeletrônica, surgiram diversos materiais cerâmicos. Dentre estes materiais podemos destacar as cerâmicas ferroelétricas com estrutura perovskita (BERLINCOURT, 1963; KULCSAR, 1953; DESU, 1990). Diversos capacitores cerâmicos foram desenvolvidos a partir do $BaTiO_3$ (titanato de bário), uma cerâmica muito utilizada naquela época, devido a suas propriedades dielétricas e piezoelétricas.

Com propriedades ainda superiores, o Titanato Zirconato de Chumbo, $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$, conhecido como PZT, tem sido intensivamente estudado devido a suas propriedades piezoelétricas, utilizadas na confecção de transdutores ultra-sônicos, ressonadores, filtros, e detectores piroelétricos (GRAY, 1949; BAUER, 1980). Neste trabalho optou-se por trabalhar com razão molar Zircônio/Titânio igual a 48/52, $Pb(Zr_{0,48}Ti_{0,52})O_3$.

A solução sólida do Titanato Zirconato de Chumbo, PZT, pode ser obtida através de diversos processos de síntese que diferem pela natureza dos precursores utilizados. No

trabalho em questão foi proposto o processo convencional de mistura de óxidos, processo que requer alta temperatura para desenvolver a fase cristalina do PZT, provocando assim a perda de chumbo por volatilização (CHANDRATREYA, 1981) e também a formação de fases intermediárias, tais como Titanato de Chumbo (PT) e Zirconato de Chumbo (PZ). A presença destas fases causa flutuação da composição estrutural na região de transição morfotrópica (LMF) (MABUD, 1980; ARI-GUR, 1974; BARBULESCU, 1893; FERNANDES, 1988). No entanto a metodologia por mistura de óxidos é a mais barata e industrialmente utilizada para síntese de pós de PZT.

Existem também os processos químicos de síntese de PZT, destacando-se os métodos sol-gel, coprecipitação e Pechini, que garantem maior homogeneidade na mistura dos cátions precursores, possibilitando uma menor temperatura de síntese da fase cristalina PZT. Estes pós obtidos à menor temperatura possuem maior área superficial e estreita faixa de transição composicional na região do LMF. Os processos químicos diminuem a energia necessária para a formação da fase cristalina do PZT em relação ao processo convencional, já que este requer energia adicional utilizada para romper as estruturas dos óxidos precursores. Devido a utilização de matérias-primas de custo elevado esses processos não foram utilizados no trabalho, optando-se, como mencionado anteriormente, pelo processo convencional de mistura de óxidos.

A estrutura cristalina perovskita tipo ABO_3 (JONA, 1962) é descrita como uma cela cúbica distorcida (*figura 3/figura 4*), com os 4 átomos de Pb ocupando os vértices do cubo (A); Zr ou Ti ocupando o centro do cubo (B); estando todos os átomos de oxigênio alocados no centro das fases. A estrutura resultante é uma rede de octaedros de oxigênio, ligados pelos vértices, com o chumbo preenchendo o sítio octaédrico e o Zr ou Ti preenchendo o sítio dodecaédrico.

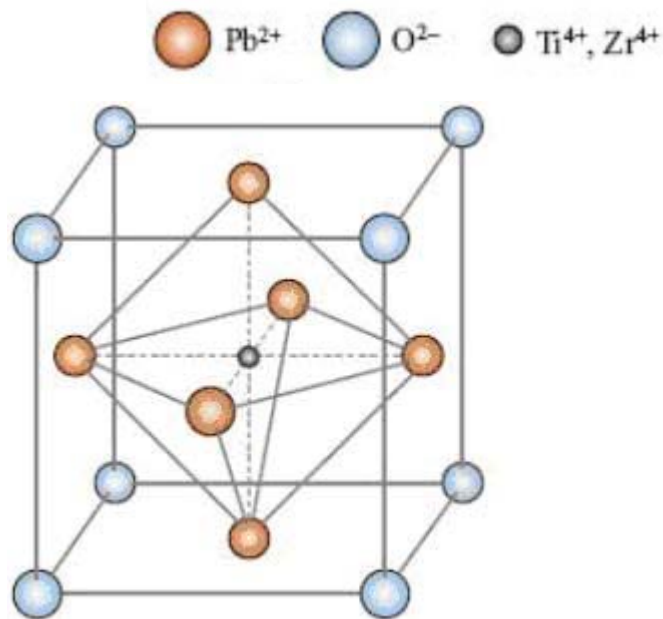


Figura 3: Ilustração da estrutura perovskita tipo ABO_3 para o PZT. Adaptado de www.optimeters.com/science-news/May08feed.

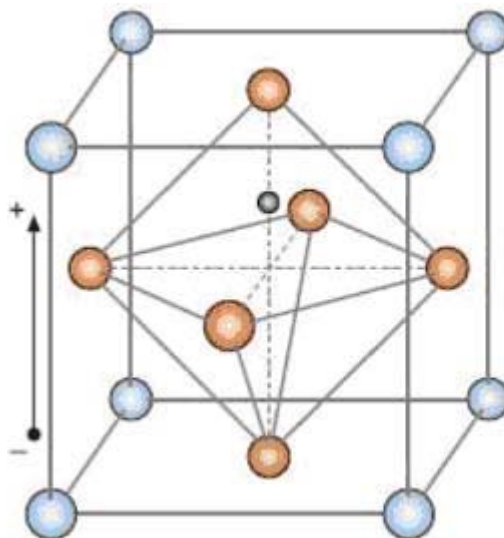


Figura 4: Ilustração da estrutura do PZT sob influência de um campo elétrico.

Quando a estrutura perovskita apresenta Zr^{+4} no sítio (B), têm-se a fase ortorrômbica de PbZrO_3 (PZ). Já quando Ti^{+4} ocupa o referido sítio, têm-se a presença da fase tetragonal de PbTiO_3 (PT). No processo de formação da fase cristalina do PZT, quando a solubilidade da fase ortorrômbica na fase tetragonal atinge uma dada concentração, há uma redução na distorção tetragonal gerando uma fase romboédrica ferroelétrica (JONA, 1962). Na figura 5 é apresentado um diagrama de fases para misturas de PT e PZ.

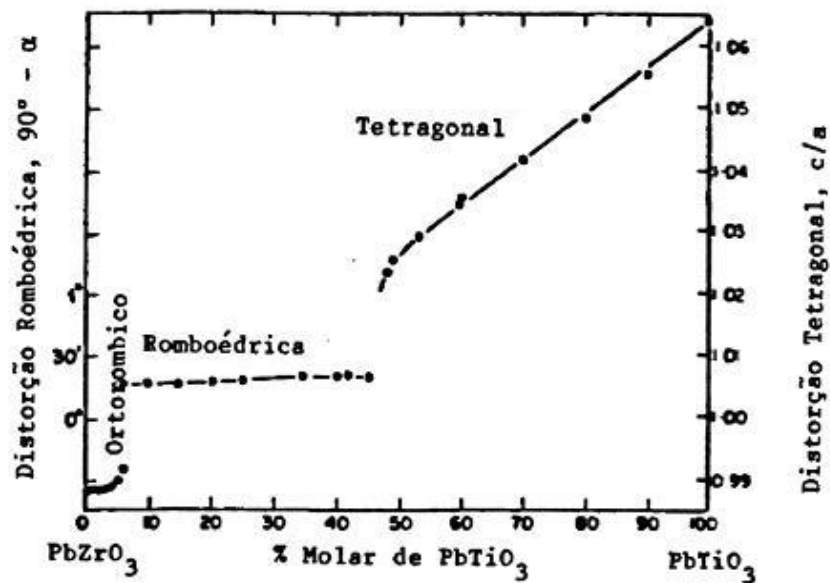


Figura 5: Distorção da célula unitária à temperatura ambiente para o sistema PZT.

Através do diagrama de fases (SHIRANE; SUZUKI; TAKEDA, 1952; SAWAGUCHI, 1970) do PZT sintetizado por mistura de óxidos (*figura 6*) pode-se observar que para $x \cong 0,52$ há uma linha de transição com a temperatura limitando as fases tetragonal (F_t), rica em $PbTiO_3$, e romboédrica (F_r), rica em $ZrTiO_3$. Esta região é chamada limite morfotrópico de fase, região na qual o efeito ferroelétrico é máximo, e onde, a partir de uma dada temperatura, nas proximidades do ponto de Curie (P_c), coexistem as fases tetragonal e romboédrica com certa estabilidade.

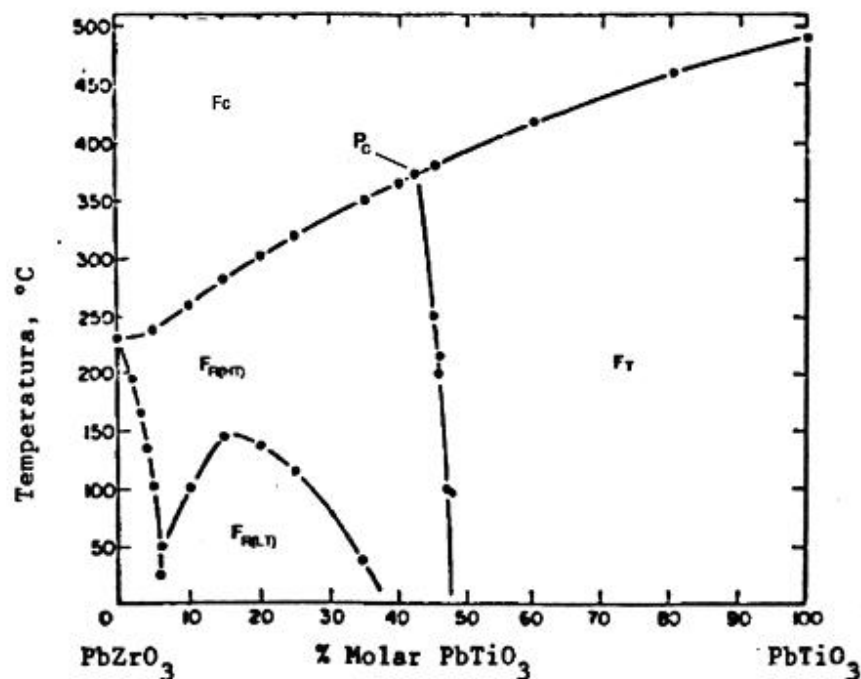


Figura 6: Diagrama de fases do PZT preparado por mistura de óxidos.

A temperatura/tempo de calcinação da cerâmica também exerce influência sobre a estrutura cristalina do PZT. Wilkinson (1994) constatou que a temperatura de cristalização para as cerâmicas com estrutura perovskita obedece a seguinte seqüência: PT(titanato de chumbo)<PZ(zirconato de chumbo)<PZT. Budd et al (1985) constataram que a temperatura de cristalização da fase PZT ocorre aproximadamente a 600°C.

A piezoelectricidade do PZT pode ser explicada observando um esquema do plano (200) da estrutura tetragonal, na qual nota-se que os cátions Zr^{+4} ou Ti^{+4} podem ocupar uma das duas posições no centro da cela, conferindo, dessa forma, certa mobilidade aos mesmos (*figura 7*).

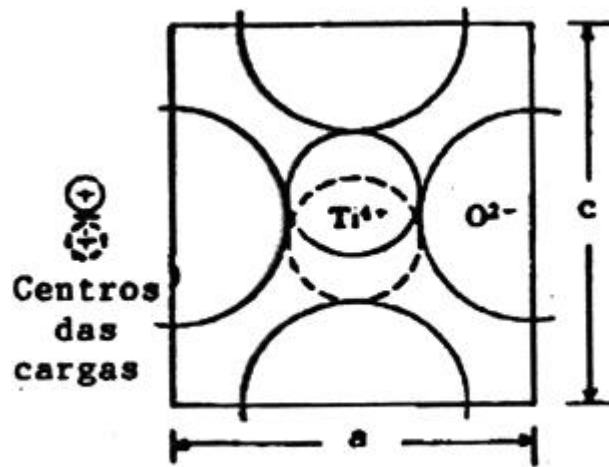


Figura 7: Mobilidade dos cátions Zr^{+4} ou Ti^{+4} na cela cristalina. Plano $\{200\}$ do PT expandido no eixo c .

O deslocamento destes cátions é provocado pela ação de um campo elétrico, o que altera a polaridade da cela unitária. A orientação de dipolos magnéticos numa dada direção gera os domínios elétricos.

Quando a cerâmica é submetida a uma corrente elétrica alternada causa deformação mecânica na cela mudando sua densidade eletrônica, sendo esta variação transformada em sinal elétrico. O processo inverso ocorre convertendo energia elétrica em energia mecânica, conferindo assim ao material, a propriedade piezoelétrica.

As propriedades de uma cerâmica piezoelétrica são definidas pelos coeficientes piezoelétricos, dielétricos e elásticos. Todos estes são funções do estado de polarização e dependentes da amplitude, tornando-se não lineares ou irreversíveis quando a tensão ou o campo aplicado excede os limites característicos do material. Embora não tenha sido utilizado no presente trabalho, a capacidade de polarização da cerâmica PZT pode ser alterada pela introdução de íons dopantes na estrutura.

2.3 Ferroeletricidade e Piezoelasticidade

Um cristal ferroelétrico é aquele que exibe polarização espontânea (P_s) na ausência de campo elétrico externo (JONA; SHIRANE, 1962). Apesar de esta condição ser necessária, outros fatores relacionados à simetria do cristal são de fundamental importância para a ferroeletricidade do material.

A ferroeletricidade de um cristal depende da ausência de um centro de inversão nesse cristal. A *figura 8* ilustra um cristal com o mesmo. Os átomos A e B carregados negativamente, assim como os átomos C e D carregados positivamente, são equidistantes do ponto 0 (centro de inversão), resultando no cancelamento do momento dipolar; ou seja, no cristal considerado não há dipolo e a polarização espontânea é nula. Mesmo que seja aplicada uma tensão isotrópica sobre o cristal, o deslocamento atômico será simétrico em relação ao centro de inversão e nenhum momento de dipolo será observado.

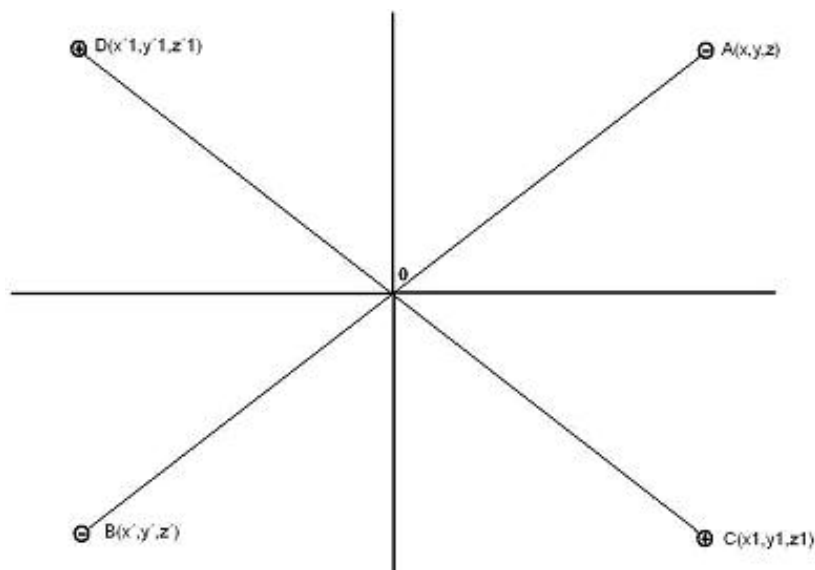


Figura 8: Ilustração de um centro de inversão.

Além do centro de inversão, os planos de simetria e o eixo de simetria também são importantes. A combinação de cada elemento de simetria pode determinar a existência de um eixo polar, como também a possibilidade de ferroeletricidade. As alterações estruturais provocadas por mudanças de temperatura modificam a simetria do cristal, podendo causar ferroeletricidade ou destruindo esta propriedade no caso dos ferroelétricos. O ponto de Curie é uma temperatura característica de um ferroelétrico na qual ocorre transição da fase ferroelétrica para paraelétrica (apolar).

Os cristais piezoelétricos possuem a característica de transformar energia mecânica em elétrica e vice-versa; ou seja, quando submetidos a uma deformação mecânica geram tensão elétrica (efeito piezoelétrico direto), por outro lado se um destes cristais for submetido a um campo elétrico, irá produzir deformação mecânica derivada de sua contração ou expansão (efeito piezoelétrico inverso), conforme as ilustrações da *figura 9*.

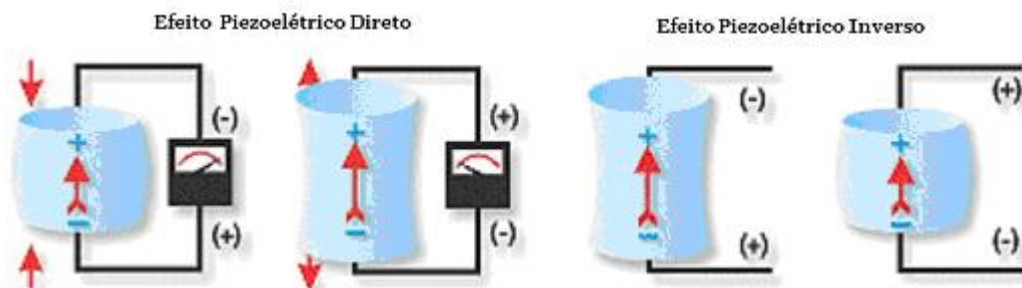


Figura 9: Ilustração do comportamento de um material piezoelétrico. (Disponível em: http://www.americanpiezo.com/piezo_theory/index.html).

2.4 Materiais Compósitos

Os materiais compósitos surgiram no início do séc. XX como opção aos materiais estruturais. É a classe dos materiais funcionais que mais tem sido estudada nos últimos anos. Atualmente os compósitos são aplicados largamente em mercados militar, espacial e aeronáutico.

Em ciência dos materiais são considerados materiais compósitos aqueles constituídos de uma fase predominante denominada de matriz, ou material base, e de uma fase secundária denominada de carga. A maioria dos estudos atual abrange compósitos com uma fase cerâmica dispersa em uma matriz polimérica. No presente trabalho, no entanto, tanto a fase (PZT), como a matriz (cimento Portland), são materiais cerâmicos e quando colocados juntos as propriedades resultantes diferem daquelas do material base.

Um transdutor eletrônico, por exemplo, exige a combinação de propriedades como alto coeficiente piezoelétrico, baixa densidade e flexibilidade. Os compósitos piezoelétricos podem fornecer alta constante piezoelétrica (g), como também baixa impedância acústica, que são características importantes para emprego em transdutores eletromecânicos (NEWNHAM; SKINNER; CROSS, 1978). Um detector piezoelétrico, por exemplo, exige alto coeficiente piezoelétrico, baixa capacidade térmica e baixa constante dielétrica.

Neste trabalho utilizou-se uma matriz cerâmica e uma fase cerâmica, mas existem atualmente vários e avançados estudos sobre compósitos ferroelétricos polímero/cerâmica, que possuem características adequadas para emprego em dispositivos eletromecânicos e eletroeletrônicos, além de vários outros empregos. Possuem também potencialidade de uso

em capacitores dielétricos (CHAN; CHEN; CHOY, 1996; DASGUPTA; DOUGHTY, 1988; LAM, et al., 2003; PLOSS; PLOSS, 1998). Quando comparados às cerâmicas piezoelétricas rígidas, estes compósitos apresentaram baixa densidade, alta sensibilidade, flexibilidade e impedância acústica próxima a da água. Estas características são desejáveis para aplicações em hidrofones (TANDON, et al., 1993).

Compósitos piezoelétricos, por apresentarem ótima resposta a impulsos elétricos e resistência a choques mecânicos, também podem ser empregados em transdutores (KWOK; CHAN; CHOY, 1999; ROBERTSON; COCHRAN, 2002;).

Furukawa et al, (1979) estudou o compósito PVDF/PZT e observou que a contribuição piezoelétrica do PZT (cerâmica piezoelétrica) no compósito é bem maior que a contribuição do PVDF (polímero piezoelétrico). Segundo Lovinger (1982) o PVDF é definido como sendo um polímero semicristalino que pode apresentar quatro fases estruturais distintas que podem ser interconvertidas pela aplicação de energia mecânica, térmica ou elétrica. E em 1982 Yamada et al. (1982), concordou com as observações de Furukawa, verificando que a piezoelectricidade do compósito PVDF/PZT é devido a fase PZT.

Em engenharia esses compósitos vêm sendo largamente empregados como elementos ativos em sensores piroelétricos (SAKAMOTO; SHIBATTA-KAGESAWA; MELO, 1999; MALMONGE; MALMONGE; SAKAMOTO, 2003), sensores de infravermelho (BATRA, et al., 2004), tintas piezoelétricas empregadas como sensores embutidos para controle de vibrações e ruídos (EGUSA; IWASAWA, 1993; SALLOWAY, et al., 1992) e sensores de aceleração (OHARA, et al., 1993).

2.5 Padrões de Conectividade

Um compósito pode ser imaginado microscopicamente como uma dispersão de cerâmica em meio polimérico, sendo particularmente no trabalho proposto, como citado anteriormente, uma dispersão cerâmica (PZT) em meio também cerâmico (cimento Portland). As partículas, aglomerados ou fios cerâmicos podem tocar entre si, ou não, o mesmo podendo ocorrer com a matriz. Caso exista uma direção preferencial a qual a fase e/ou a matriz se conectem extensivamente, é definido um padrão de conectividade do compósito. Segundo a idéia de Newnhan, Skinner e Cross (1978), cada fase pode estar auto conectada em 0, 1, 2 ou 3 dimensões. Os sólidos bifásicos apresentam 10 conectividades diferentes representadas por

dois dígitos: 0-0, 1-0, 2-0, 3-0, 1-1, 2-1, 3-1, 2-2, 3-2 e 3-3. O primeiro dígito refere-se ao material de carga, enquanto o segundo refere-se a conectividade da matriz. Na **figura 10** encontram-se ilustrados os 10 padrões de conectividade de um sólido bifásico.

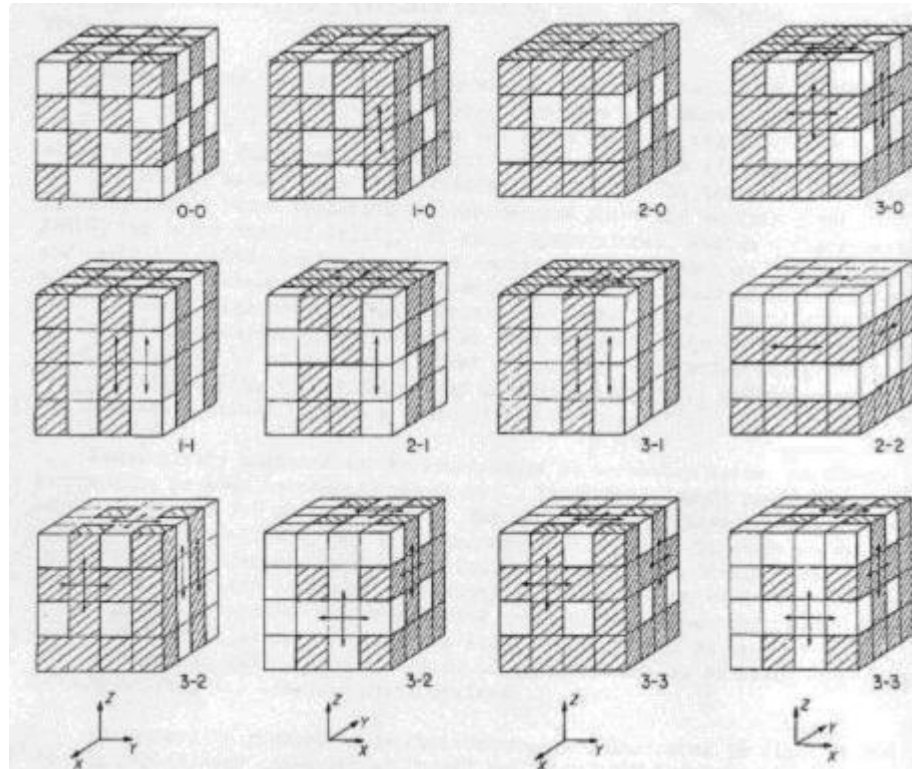


Figura 10: Padrões de conectividades de um sólido difásico (Extraído de Newnhan, Skinner e Cross (1978)).

O conceito de conectividade de Newnhan, no entanto, não informa a direção de polarização em relação às direções de conectividade. Para isso, em sistemas bifásicos, pode ser empregado o conceito de conectividade em série e em paralelo (DIAS; DASGUPTA, 1996), conforme ilustrado na **figura 11**.

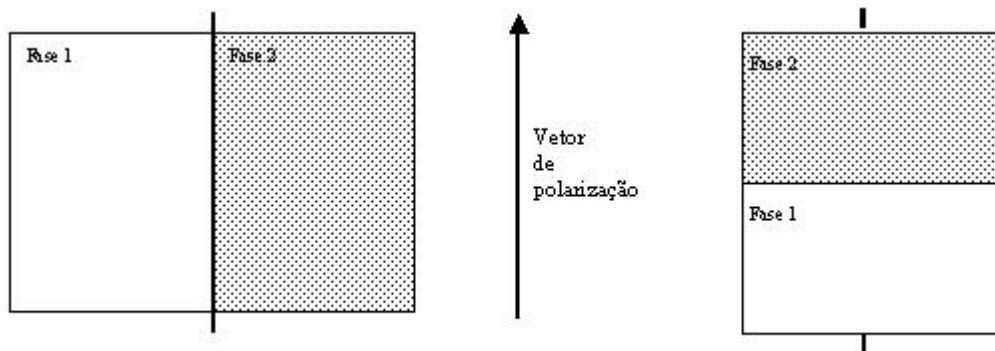


Figura 11: Conectividade em série e em paralelo com sua respectiva orientação ao vetor de polarização

Os compósitos com conectividade 0-3, a mesma adotada neste trabalho, tornaram-se os mais estudados nos últimos anos. A popularidade destes compósitos se deve basicamente a facilidade de fabricação, sendo possível inclusive, sua produção industrial em massa (HIGASHIHATA; YAGI; SAKO, 1986). Compósitos piezoelétricos 0-3 consistem em partículas de um determinado material piezoelétrico não conectadas entre si, nesse caso em especial o PZT, disperso em uma matriz, cimento Portland, auto conectada nas 3 dimensões.

Nos casos em que a matriz é um material polimérico, os compósitos 0-3 também podem ser obtidos pela dissolução do polímero em um solvente adequado, seguida da adição do pó cerâmico (CHEUNG; CHAN; CHOY, 2001; PLOSS, et al., 2000; SAKAMOTO; MARIN-FRENCH, 2002). Após a mistura destes componentes, o solvente é evaporado e o compósito pode ser moldado por prensagem a quente. Alguns problemas podem ocorrer durante mistura das fases, tais como, heterogeneidade, fraca adesão entre os componentes, bolhas de ar aprisionadas, precipitação e aglomeração das partículas durante a secagem do solvente. No entanto, o emprego de ultra-som para homogeneizar as partículas cerâmicas na solução de polímero, assim como a rápida extração do solvente, produz uma microestrutura bem homogênea sem aglomeração de cerâmica (GIMENES, et al., 2004).

Além dos compósitos 0-3, os compósitos piezoelétricos 1-3 também têm sido amplamente estudados nos últimos anos para várias aplicações (CHOY, et al., 2005; KWOK; CHAN; CHOY, 1999; SMITH; AULD, 1991) devido ao fato de apresentarem ótimas performances em termos de piezoelectricidade, embora, por outro lado, tenham como desvantagem um custo de fabricação muito alto (SAVAKUS; KLICKER; NEWNHAM, 1981). Sua estrutura consiste em estruturas cerâmicas alongadas (pilares, grandes grãos, ou fibras) distribuídas na matriz. Esses grãos ou fibras devem ser grandes o suficiente para tocar

os eletrodos em ambas as faces, e para isto a carga cerâmica deve estar alinhada perpendicularmente em relação ao eixo transversal do compósito. Os compósitos 1-3 são empregados principalmente na fabricação de hidrofones para a faixa de KHz (ZHANG, et al., 1993), atuadores ultrasônicos e sensores para área de diagnósticos médicos – que operam na faixa de MHz (KWOK; CHAN; CHOY, 1999; WANG; LI; CHAN, 2004; ZHANG, et al., 1993).

O mais complicado padrão de conectividade é o 3-3, no qual estruturas tridimensionais são interpenetradas. Ele é comum em sistemas vivos, tais como corais e madeira e são obtidos por um processo chamado de *replamine* (NEWNHAM; SKINNER; CROSS, 1978), que consiste em obter estruturas cerâmicas tridimensionais, que mimetizam as estruturas encontradas na madeira, corais ou espumas. Em seguida, a estrutura cerâmica é preenchida com a matriz de interesse. Outro método bastante empregado consiste na queima de uma mistura contendo esferas plásticas e pó cerâmico. Durante a queima o material plástico é volatilizado e o corpo cerâmico poroso obtido é então impregnado com o material desejado (SHROUT; SHULZE; BIGGERS, 1979; RITTENMAYER, et al., 1982).

Pode também ocorrer no compósito a conectividade mista. Por exemplo, conforme descrito anteriormente, o padrão de conectividade 0-3 utilizado no trabalho é obtido pela dispersão de partículas cerâmicas (PZT) em uma matriz também cerâmica (cimento Portland). Quando o volume de PZT aumenta no compósito, a distância entre suas partículas diminui, de forma que ocorra um certo grau de contato entre partícula-partícula (LEVASSORT, et al., 1998). Nestas condições, em certas regiões do compósito pode ocorrer conectividade 3-3, sendo as propriedades piezoelétricas resultantes diferentes daquelas encontradas para compósitos 0-3. Essa existência de mais de um tipo de conectividade pode ser atribuída principalmente a variação no tamanho de partícula e a heterogeneidade das amostras devido a formação de aglomerados de partículas.

2.6 Sensores

Um sensor é geralmente definido como um dispositivo que recebe e responde a um estímulo ou um sinal. Os sensores artificiais, entretanto, são aqueles que respondem com sinal elétrico a um estímulo ou um sinal. Um transdutor por sua vez é um dispositivo que converte um tipo de energia em outra, não necessariamente em um sinal elétrico. Muitas vezes um

sensor é composto de um transdutor e uma parte que converte a energia resultante em um sinal elétrico. Podem ser de indicação direta (como um termômetro de mercúrio ou um medidor elétrico) ou em par com um indicador (algumas vezes indiretamente com um conversor de analógico para digital, um computador e um display) de modo que o valor detectado se torne legível pelo homem. Além de outras aplicações, os sensores são largamente usados na medicina, indústria e robótica.

Os sensores atualmente podem ser classificados de acordo com os princípios físicos sobre os quais eles estão baseados (óptico, acústico, etc.) ou de acordo com as quantidades medidas (distância, força, etc.). Entretanto, eles são habitualmente divididos em dois tipos principais: sensores de contato e sensores sem contato.

Os sensores de contato são aqueles que requerem um contato físico com os objetos em seu ambiente, além de produzir um sinal de medida. O compósito desenvolvido neste trabalho visa desenvolver-se em sensores de contato, nos quais, a transmissão de vibrações da estrutura ao componente piezoelétrico em contato físico com a mesma, irá se converter em sinais elétricos, podendo ser interpretados por um circuito eletrônico.

Nos sensores sem contato, como o próprio nome diz, não existe o contato físico com o objeto a ser medido. As informações são colhidas à distância, logo são menos expostos a danos físicos que os sensores de contato. Usa-se nestes tipos de sensores um princípio de transferência de ondas, que são aplicadas à distância do objeto (FRANCHIN, 1999).

2.7 Polarização em Compósitos Piezoelétricos

A polarização ferroelétrica exerce forte influencia nos fenômenos intrínsecos responsáveis pela atividade piezoelétrica em polímeros e cerâmicas.

Os materiais ferroelétricos são caracterizados por possuírem polarização elétrica mesmo na ausência de um campo elétrico externo, sendo geralmente caracterizados através do ciclo de histerese, que consiste numa curva do deslocamento elétrico em função do campo elétrico.

A histerese ferroelétrica (Curva de Histerese) é uma das mais importantes medidas a serem feitas num material ferroelétrico para caracterizar seu comportamento elétrico (ZANETTI, 2001) e pode ser mais bem entendida como uma função com suas componentes

individuais, sendo a mais notória dessas componentes a capacitância do material, que pode ser entendida como a capacidade de armazenar energia sob a ação de um campo elétrico.

A curva *Polarização x Campo elétrico* é conhecida como curva de histerese P-E (*figura 12*) e pode ser interpretada como sendo a polarização dos dipolos ferroelétricos em função do campo elétrico externo. “ P_r ” e “ E_c ”, responsáveis pela caracterização de um material ferroelétrico; são denominados de polarização remanescente e campo coercitivo, respectivamente. A polarização remanescente é a quantidade de polarização que permanece quando o campo é removido e campo coercitivo é o campo elétrico necessário para causar a reversão da polarização remanescente previamente induzida.

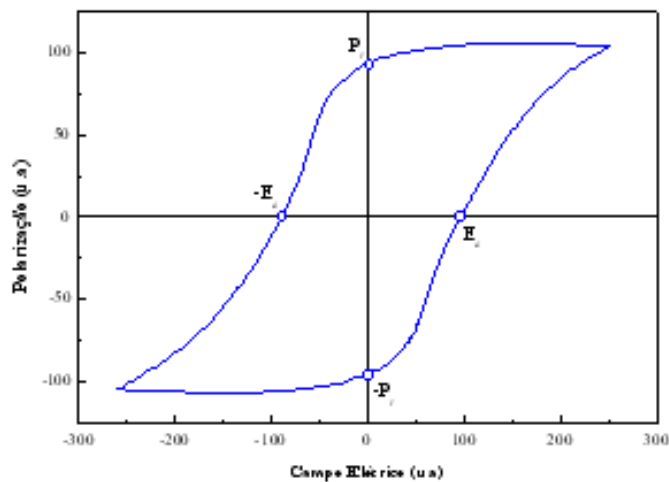


Figura 12: Representação da curva de histerese ferroelétrica P-E para um material ferroelétrico ideal.

As curvas de histerese podem ser de vários tipos e formas e, semelhante a uma impressão digital, podem identificar o material de uma forma específica. A *Figura 13* apresenta algumas formas típicas para os ciclos de histereses: **(a)** representa um material dielétrico (paraelétrico), típico de um capacitor; **(b)** um ciclo altamente não-linear de baixo campo coercitivo, típico de um material ferroelétrico; **(c)** um ciclo estreito não-linear, característico de um material relaxor; **(d)** um ciclo duplo típico de não memória, obtido para um material antiferroelétrico.

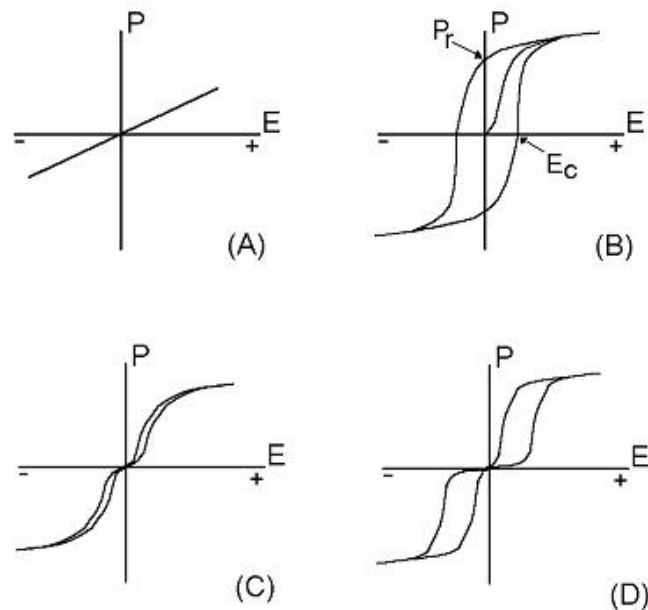


Figura 13: Curvas de histerese típicas de vários tipos de cerâmicas ferroelétricas:(a) capacitor; (b) memória ferroelétrica; (c) relaxor, e (d) material antiferroelétrico (HAERTLING, 1999)

Em um dielétrico existem três portadores de carga: elétrons, íons e domínios dielétricos. Ao ser aplicado um campo elétrico em um material qualquer, há como consequência a mudança do centro de gravidade da nuvem eletrônica. A polarização do consiste no deslocamento dos dipolos em função da orientação do campo elétrico externo. Os domínios, que possuem dipolos elétricos intrínsecos, respondem a esse campo conferindo propriedades dielétricas e resposta piezoelétrica ao material ferroelétrico. Cada um dos portadores de carga reage a um campo elétrico com diferentes velocidades (EVANS, 2004).

Existem três fontes de carga em um material ferroelétrico: polarização do material dielétrico; polarização remanescente dos domínios; fugas através do material. A medida da resposta dielétrica na polarização pode ser feita aplicando-se rampas de tensão durante um intervalo de tempo. A amostra é submetida a um sinal de tensão por um curto intervalo de tempo e em seguida outro sinal de tensão é aplicado num intervalo de tempo maior. A primeira rampa de tensão permite estimar a corrente de fuga que se origina na passagem de elétrons com alta velocidade pela amostra. Durante o segundo estágio o campo elétrico acaba por distorcer os cristais ferroelétricos provocando uma resposta dielétrica do material. A variação da carga pelo campo irá fornecer a polarização de origem dielétrica.

Hipótese

Devido à possibilidade de produção de um sensor piezoelétrico que forneça sinais elétricos através de vibrações mecânicas em estruturas de concreto, neste trabalho as características dielétricas, ferroelétricas e piezoelétricas de compósitos PZT-Cimento Portland devem fornecer dados que permitam avaliar o uso deste tipo de material em sensores implantáveis. Para tal, é necessário que estes compósitos combinem características desejadas da cerâmica PZT, tais como alta constante dielétrica e capacidade em converter vibrações mecânicas em sinais elétricos (coeficiente piezoelétrico d_{33}), com as do cimento Portland, que possui impedância acústica similar a estruturas de concreto; bem como possibilitem sua aderência e correta adaptação à estrutura que será monitorada. (DONG; LI. 2005; CHAIPANICH; JAITANONG; TUNKASIRI. 2007)

3. Materiais e Métodos

3.1. Fabricação do PZT

O PZT utilizado no trabalho foi obtido através do processo convencional de mistura de óxidos. Os precursores empregados foram reagentes Padrão Analítico: óxido de chumbo (MERCK INC), óxido de titânio (DEGUSSA) e hidróxido de zircônio (IPEN). O hidróxido de Zircônio hidratado foi levado a um forno tubular à 1000°C por 24h para a obtenção do óxido de zircônio (ZrO₂). Após este procedimento uma análise por Difração de Raios X (DRX) comprovou a obtenção de ZrO₂ sem formação de impurezas.

Considerando que no limite morfotrópico de fases coexistam as fases tetragonal e romboédrica, ambas ferroelétricas, decidiu-se utilizar uma estequiometria, que segundo o diagrama de fases do PZT (*figura 6*) permitisse esta região morfotrófica. Desta forma, a proporção utilizada no projeto foi Pb (Zr_{0,48} Ti_{0,52})O₃, ou seja, razão Zr/Ti 48:52 mol%.

Para a obtenção da quantidade de massa, em gramas, de cada óxido, foi calculada primeiramente a massa de um mol do produto cerâmico final a partir do peso atômico e do número de átomos existentes de cada metal. Depois foi calculada a massa de cada metal para uma quantidade pré-estabelecida do produto final cerâmico e por fim, a partir da massa de cada metal puro foi calculada a quantidade de cada óxido a ser utilizado para a obtenção final do PZT.

Por exemplo, para determinar a quantidade de massa de cada óxido que foi utilizada para a produção de 50g de PZT o cálculo foi o seguinte:

Peso atômico de cada elemento: Pb (207,2); Zr (91,224); Ti (47,867); O (15,994)

Dessa forma $1 \text{ mol} = 1\text{Pb} + 0,48\text{Zr} + 0,52\text{Ti} + 3\text{O}$

$$1 \text{ mol} = 1(207,2) + 0,48(91,224) + 0,52(47,867) + 3(15,994)$$

$$1 \text{ mol} = 207,2 + 43,7875 + 24,8908 + 47,982$$

$$1 \text{ mol} = 323,8603\text{g}$$

Depois foi calculada a massa de cada metal por regra de três simples:

| Pb | Zr | Ti |
|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| $323,8604\text{g} - 207,2\text{g}$ | $323,8604\text{g} - 43,7875\text{g}$ | $323,8604\text{g} - 24,8908\text{g}$ |
| $50\text{g} - x$ | $50\text{g} - y$ | $50\text{g} - z$ |
| $x (\text{Pb}) = 31,9891\text{g}$ | $y (\text{Zr}) = 6,7602\text{g}$ | $z (\text{Ti}) = 3,8428\text{g}$ |

Em seguida foi calculado o peso molecular dos óxidos:

$$\text{PbO} = 1(207,2) + 1(15,994) = 223,194\text{g}$$

$$\text{ZrO}_2 = 1(91,224) + 2(15,994) = 123,212\text{g}$$

$$\text{TiO}_2 = 1(47,867) + 2(15,994) = 79,855\text{g}$$

Por fim calculou-se a quantidade de cada óxido a ser utilizado na produção do PZT, levando em consideração o peso fórmula de cada metal (cátion) bem como o peso molecular de cada reagente de partida (PbO, ZrO e TiO₂).

Quantidades calculadas de óxidos de chumbo, titânio e zircônio foram pesadas e inicialmente misturadas em almofariz de ágata a seco, fazendo uma pre-moagem dos pós durante 30 minutos.

Após a mistura inicial o pó foi colocado em um recipiente de polipropileno contendo esferas de alumina (3mm de diâmetro) em meio de álcool isopropílico (C₃H₇OH) (*figura 14*), formando assim uma suspensão viscosa parecido a tinta látex.

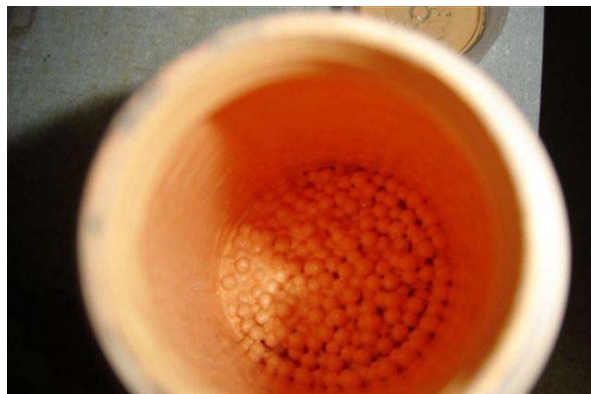


Figura 14: Recipiente de polipropileno contendo esferas de alumina e uma suspensão do pó com álcool isopropílico.

O recipiente contendo a amostra foi colocado no moinho de bolas (*figura 15*) durante 24h para que houvesse a homogeneização da mesma e um aumento da área superficial dos óxidos devido ao atrito bola-pó. Neste sistema as bolas, dado a força centrípeta, ficam

aderidas na superfície do tubo de polipropileno, no entanto ao atingirem o ponto máximo da curvatura a força peso é maior que a força centrípeta e a bola cai em queda livre. O movimento sucessivo faz com que as bolas caiam umas sobre as outras, quebrando, dessa forma, as partículas do pó. A proporção bola/pó deve ser controlada (15g bola/g pó), bem como a velocidade angular do moinho. Se for alta, a força centrípeta será maior que a gravitacional e não haverá impacto entre as bolas.

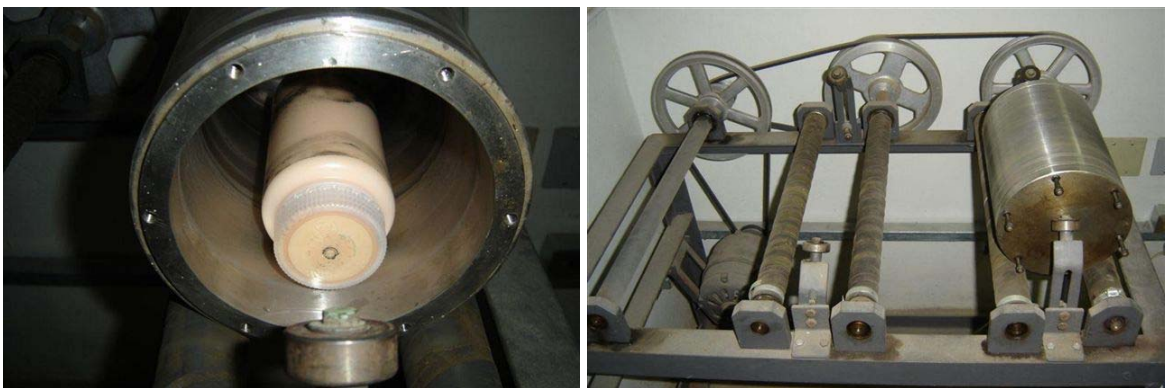


Figura 15: Vista do recipiente de polipropileno no moinho.

Depois das 24h de mistura no moinho, as bolas de alumina e o recipiente de polipropileno foram lavadas com álcool isopropílico para recuperar a máxima quantidade do pó.

Para a eliminação do álcool isopropílico, a amostra foi levada à estufa, a uma temperatura de 100°C por 24h, obtendo-se assim um pó seco e aglomerado (**figura 16**).



Figura 16: Pó precursor de PZT após moagem em moinho de bolas.

Após a evaporação do álcool isopropílico a amostra foi retirada do Becker com o auxílio de uma espátula de plástico. O pó aglomerado foi calcinado em forno a uma temperatura de 700°C por 6h. A temperatura de 700°C foi empregada para evitar a perda de óxido de chumbo por volatilização.

No entanto, é provável que tenha havido formação de fase líquida de chumbo, já que o PZT calcinado em cadinho de alumina apresentou fortes aglomerados (*figura 17*), sendo difícil a desagregação manual do pó em almofariz de ágata.



Figura 17: Aglomerados de PZT após calcinação a 700°C durante 6h.

Também se obteve pós de PZT pelo método citrato precursor (Pechini). Nesta metodologia foram preparadas previamente soluções de citrato de Zr e citrato de Ti. Quantidades estequiométricas destes citratos foram adicionadas a uma solução de acetato de chumbo em meio de ácido cítrico. Após complexação dos cátions (1h, agitação, 60°C), adicionou-se etileno glicol para formação de uma resina poliéster, sendo queimada em mufla a 400°C em atmosfera oxidante e em seguida calcinada a 700°C/4horas.

3.2. Fabricação, Montagem e Cura das Amostras de cimento/PZT.

Para a produção das amostras foram utilizadas as concentrações de 10%, 30% e 50% em volume de PZT (Φ = fração volumétrica de PZT no composto). Para tal, as quantidades de PZT e Cimento foram calculadas considerando a densidade de 8,00 Kg/cm³ para o PZT e 3,10 Kg/cm³ para o Cimento. Cada componente foi pesado em balança com cinco casas decimais de precisão.

Em uma primeira tentativa foram utilizados para a fabricação o cimento CPIII 32 e o cimento CPV. Entretanto após a produção das amostras notou-se que as produzidas com CPIII 32 apresentavam menor resistência a fratura (sentido transversal, manualmente) em relação às outras produzidas utilizando CPV. Sendo assim optou-se pela utilização do cimento Portland CPV em todas as etapas do trabalho.

Visando ainda o aumento da resistência foi adicionada areia fina (rica em sílica, SiO_2) na mistura durante a produção das amostras. No entanto o uso deste agregado não resultou em melhora da resistência a fratura, excluindo-se assim esse precursor nas etapas seguintes.

Os pós de PZT foram misturados a seco ao CPV em almofariz de porcelana, procedendo à moagem manual durante 5 minutos, tempo este suficiente para prover boa homogeneização no sistema.

A preparação da pasta de cimento/PZT foi realizada manualmente em cápsula de porcelana segundo orientações de Monteiro (2007), na qual após homogeneização com água destilada a pasta foi constantemente misturada com movimentos circulares, durante 15 minutos (*figura18*).



Figura 18: (a): Água destilada adicionada à mistura de cimento e PZT; (b): pasta formada.

A pasta foi produzida com diferentes teores de água. Houve a tentativa de diversas proporções para cada concentração de PZT, sendo que algumas deixavam a pasta extremamente líquida e outras eram insuficientes para fazer com que o pó se transformasse em pasta. Após as várias tentativas chegou-se às seguintes proporções idéias: para as amostras com 10%, 30% e 50% de PZT (em volume), a massa de água utilizada foi respectivamente de 30,00%, 22,50% e 19,50% da massa total do pó de cimento e PZT. As proporções ideais

foram as que proporcionaram ao compósito uma melhor trabalhabilidade e um produto final após cura com maior resistência a fratura. Para as amostras produzidas com cimento puro, sem adição de PZT, a quantidade da massa de água é de 30% da massa do cimento, conforme normas já pré-estabelecidas. Nota-se que quanto maior o teor de cerâmica menos água foi necessária para formar uma pasta adequada ao preparo das amostras. Isso porque o cimento é formado por partículas porosas, a base de silicatos (de cálcio, de alumínio) que são higroscópicos.

O processo de montagem do compósito demandou estabelecer uma metodologia que permitisse a moldagem do mesmo na forma de pastilhas circulares e que estabelecesse a cura do cimento sem perda de resistência mecânica e sem formação de buracos ou bolhas que pudessem deteriorar os desempenhos mecânicos e elétricos do mesmo.

Primeiramente escolheu-se montar o compósito com conectividade 0-3 na qual as partículas de PZT (carga) estão distribuídas na matriz cerâmica de forma a não conectarem entre si em nenhuma dimensão, enquanto a matriz de CP está conectada nas 3 dimensões. A escolha deste padrão de conectividade se deu pela convencionalidade do método de preparação, no qual, simplesmente se efetua uma dispersão das partículas de PZT na matriz de CP por mistura e moagem em moinho de bolas. Este padrão de conectividade fornece boas propriedades dielétricas e piezoelétricas para o compósito PZT/CP, embora para algumas aplicações como sensores a conectividade tipo 2-2 apresente melhores resultados (DONG; LI, 2005). No entanto este tipo de conectividade exige equipamentos específicos de moldagem, indisponíveis no laboratório onde o projeto foi desenvolvido.

Para compósitos com alto teor de cerâmica (acima de 50% em volume) devido ao empacotamento das partículas de PZT, é esperado regiões com conectividade 3-1, conforme analisado nas microestruturas obtidas através do MEV.

Na montagem dos compósitos foram utilizados diferentes materiais para fôrmas: madeira, vidro e ferro galvanizado. A pasta de cimento/PZT acondicionada manualmente em forma de madeira foi mantida sob vácuo em estufa a 50°C por sete dias para que houvesse a retirada de toda água e bolhas de ar presente na amostra.

Este procedimento fez com que as amostras produzidas se tornassem extremamente frágeis, a ponto de esfarelarem ao toque dos dedos. A fragilidade foi causada pela rápida perda de água a que as mesmas foram submetidas. Além disso, a fôrma de madeira mostrou-

se não muito eficiente para a produção desejada, já que a desforma era dificultada pelo atrito existente entre a madeira e a amostra produzida.

Foi então utilizada uma fôrma de vidro com furos de 14mm de diâmetro e 4mm de espessura (*figura 19*), utilizando-se vaselina na parede interior dos furos para uma melhor desforma. Apesar da fôrma de vidro evitar a perda imediata de água já que toda a área da amostra foi protegida pelo vidro, a maioria foi trincada no processo de desforma. Também devido a imperfeições nos furos, as amostras apresentaram bordas irregulares e com vários defeitos superficiais.

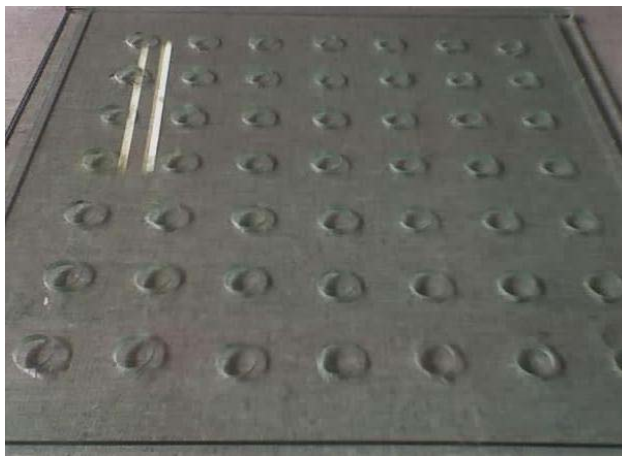


Figura 19: Fôrma de vidro utilizada como fôrma.

Desta forma, ficou evidente que o problema durante a cura estava relacionado com a qualidade da superfície da fôrma, bem como com a velocidade em que se perdia água, já que durante o processo de cura do cimento ocorrem diversas reações de hidrólise nas primeiras horas.

Por fim foram utilizados como fôrma anéis metálicos (arruelas) com diâmetro de 16mm e espessura de 1,7mm (*figura 20*), que apresentavam bordas regulares e polidas, proporcionando na desforma amostras com bordas perfeitas, sem defeitos superficiais.



Figura 20: Anéis metálicos utilizados como fôrma para montagem dos compósitos.

Antes de introduzir a pasta de cimento e PZT nos anéis, as paredes internas dos mesmos foram umedecidas com vaselina líquida (Rioquímica, Rio de Janeiro) para uma melhor desforma das amostras. Após utilização da vaselina a pasta de cimento foi então alocada dentro dos anéis, sobre uma placa de vidro, com o auxílio de uma espátula (**figura 21**).

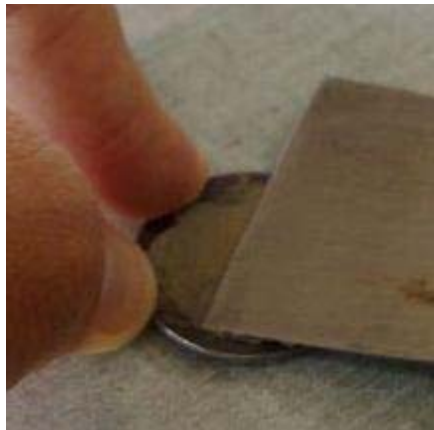


Figura 21: Introdução da pasta nos anéis com o auxílio de espátula.

As amostras passaram por um dia de cura ao ar livre e em seguida foram colocadas em um recipiente contendo água destilada e curadas durante sete dias. Em seguida a água remanescente das amostras foi retirada em vácuo, a 80°C durante 12 horas.

É conhecido que as primeiras 24 horas do processo de cura do CP interferem de maneira crítica na obtenção de boa resistência a compressão. Neste período devem-se fornecer condições para que a amostra perca água lentamente garantindo coesão entre as partículas para permitir a desforma, bem como para evitar o surgimento de trincas.

Desta forma, procederam-se dois programas de cura durante as 24h iniciais. Em um primeiro, os anéis, após inserção da pasta, foram deixados ao ar livre, em temperatura ambiente.

Um outro método utilizado no primeiro dia de cura da amostra foi através de um ambiente úmido (100%), no qual vapor foi gerado dentro de uma capela fechada. Este processo favoreceu para que a perda de água da amostra ocorresse lentamente favorecendo a cura da matriz de CP. As amostras com cura inicial em atmosfera úmida apresentaram boa resistência à fratura, permitindo uma desforma satisfatória. A evolução do processo de cura pode ser observada na *figura 22*, na qual nota-se que após a cura do material e secagem em estufa o compósito resultante adquire cor amarela correspondente ao PZT para amostra com $\phi=0,5$. Este efeito se deve pelo fato de o cimento utilizado, quando seco, apresentar coloração cinza claro, ressaltando a cor do PZT no compósito seco.

Este método de cura estabelecido foi utilizado no preparo de amostras para caracterização das propriedades mecânicas e elétricas.

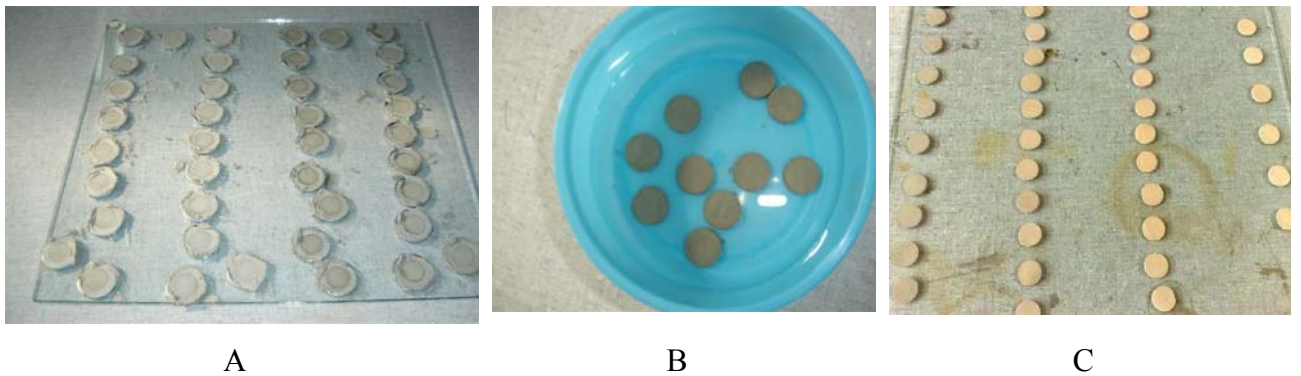


Figura 22: (a): Amostras após 1º dia de cura; (b): Após 7 dias; (c): Após secagem em estufa.

As amostras que foram caracterizadas eletricamente (análise de impedâncias, polarização ferroelétrica e análise de parâmetros piezoelétricos) receberam eletrodos nas superfícies planas das amostras no sentido de fornecer contato elétrico com o equipamento.

Como as propriedades elétricas são funções do volume e/ou dimensão da amostra, procedeu-se também a medidas do diâmetro e espessura das amostras. Para tal, regularizaram-se as superfícies com lixa nº 600. Este procedimento também garante melhores condições superficiais para colocação de eletrodos.

As amostras foram limpas com acetona em cuba de ultra-som, aplicando-se manualmente, em seguida, tinta de prata (dispersão pó de prata em solventes), marca “Iritel Beograd”. Para evaporação do solvente e melhor fixação do eletrodo na amostra, procedeu-se a secagem e cura do eletrodo em forno Mufla a uma temperatura de 350°C por 3 horas, produzindo assim o compósito final utilizado neste trabalho (*figura 23*).



Figura 23: Compósito final produzido.

3.3. Métodos de Caracterização

3.3.1. Difração de Raios-X

Na difração de raios-X um feixe de radiação incide sobre a amostra. Quando o ângulo de incidência do feixe (θ) e a distância interplanar de uma determinada série de planos cristalográficos (d_{hkl}) (*figura 24*) tem valores que satisfaçam a lei de Bragg ($n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$) (*figura 25*), tem-se o registro de um pico no difratograma de raios-X (DRX).

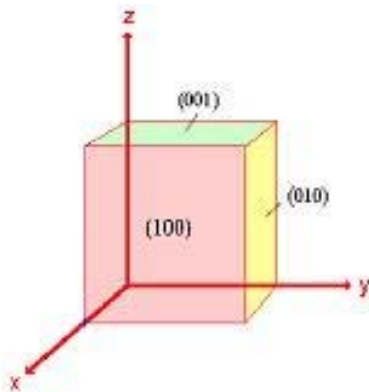


Figura 24: Representação vetorial dos planos cristalográficos.

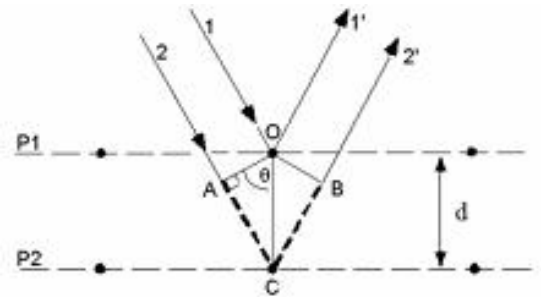


Figura 25: Representação da Lei de Bragg

A resolução do difratograma depende basicamente da cristalinidade da amostra e das condições experimentais empregadas na análise. Uma amostra pouco cristalina apresenta difratograma mal resolvido, dificultando a identificação das fases presentes. A resolução pode ser melhorada aumentando o tempo de coleta por ponto e/ou diminuindo o passo, acarretando, no entanto, considerável aumento do tempo de análise.

Neste trabalho foi realizada difração de Raios X nos pós de PZT preparados no sentido de avaliar a formação das fases cristalinas e verificar possíveis alterações estruturais em função da mistura de fases distintas.

Os DRX foram obtidos num difratômetro de Raios X com anodo rotatório da marca Rigaku, modelo Rink 2000, Radiação α de cobre, Goniômetro vertical, passo fixo de $0,02^\circ$, tempo/passo 0,1s, varredura 2θ de 20 a 80° . Estas análises foram realizadas no Centro Multidisciplinar de Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos CMDMC – Instituto de Química de Araraquara.

3.3.2. Microscopia Óptica

A microscopia óptica é utilizada para a análise microestrutural de materiais, podendo proporcionar informações quantitativas importantes, relacionadas com o histórico de processamento, composição, propriedades físico-químicas e comportamento em serviço dos materiais.

A microscopia óptica deste trabalho foi realizada no Centro de Tecnologia e Pesquisa da MAHLE, Itajubá-MG, através do microscópio óptico Leica, modelo IRN 5.000, acoplado a câmera digital de alta resolução, a qual permite a digitalização da imagem.

A análise das pastilhas através da microscopia óptica foi realizada a fim de verificar o comportamento e disposição de aglomerados de PZT nas pastilhas, em relação às diferentes concentrações propostas no trabalho, bem como fissuras ou trincas que pudessem comprometer a resistência mecânica do compósito preparado. Na análise observou as faces das pastilhas de compósito, bem como o perfil da amostra na região fraturada manualmente.

3.3.3. Ensaios de Resistência

O ensaio foi proposto para este trabalho visando verificar se a adição de PZT ao cimento poderia influenciar na resistência da pastilha em relação a uma outra produzida com cimento puro, pois aplicações nas quais requerem grande volume de compósito não podem afetar a rigidez da estrutura do concreto.

Dentre os diversos ensaios utilizados para medir a resistência de peças, o previsto para caracterizar as pastilhas foi o ensaio de verificação do limite de resistência à compressão.

Esse tipo de ensaio é o mais indicado quando se deseja especificar um material que possua boa resistência à compressão, que não se deforme facilmente e que assegure boa precisão dimensional quando solicitado por esforços de compressão. As propriedades mecânicas mais avaliadas por meio do ensaio são: limite de proporcionalidade, limite de escoamento e módulo de elasticidade.

De modo geral, podemos dizer que a compressão é um esforço axial, que tende a provocar um encurtamento do corpo submetido a este esforço (*figura 26*). Nos ensaios de compressão, os corpos de prova são submetidos a uma força axial para dentro, distribuída de modo uniforme em toda a seção transversal do corpo de prova (BARBOSA, 2007). Para isso é importante que a força seja aplicada em toda área da amostra.

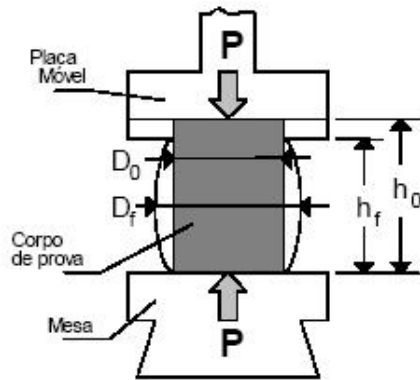


Figura 26: Demonstração do esforço axial que tende a encurtar a peça.

Do mesmo modo que o ensaio de tração, o ensaio de compressão pode ser executado na máquina universal de ensaios, com a adaptação de duas placas lisas - uma fixa e outra móvel. É entre elas que o corpo de prova é apoiado e mantido firme durante a compressão. Um corpo de prova submetido a compressão também sofre uma deformação elástica e a seguir uma deformação plástica. Na fase de deformação elástica, o corpo volta ao tamanho original quando se retira a carga de compressão (*figura 27*).

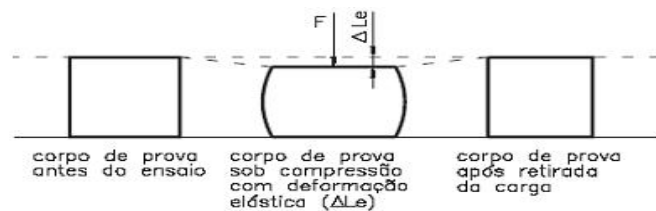


Figura 27: Ilustração da deformação elástica em uma peça.

Na fase de deformação plástica, o corpo retém uma deformação residual depois de ser descarregado (*figura 28*).

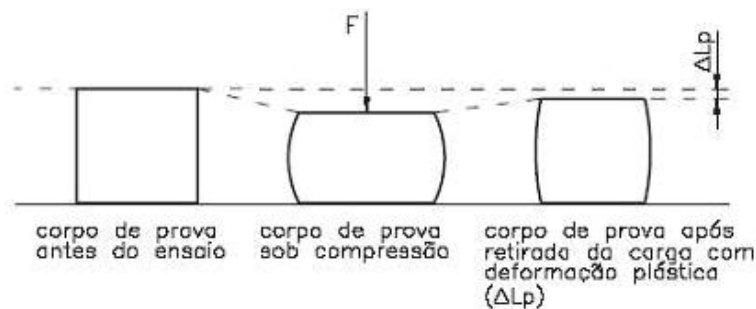


Figura 28: Ilustração da deformação plástica em uma peça.

Já nos materiais dúcteis a compressão vai provocando uma deformação lateral apreciável que prossegue com o ensaio até o corpo de prova se transformar num disco, sem que ocorra a ruptura (**figura 29**). Por isso o ensaio de compressão de materiais dúcteis fornece apenas as propriedades mecânicas referentes à zona elástica.

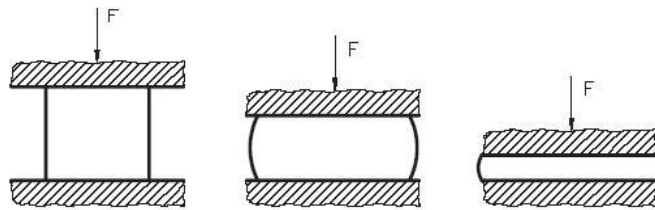


Figura 29: Ilustração do ensaio de compressão em material dúctil.

Devido às características citadas anteriormente, o ensaio de compressão é mais utilizado para materiais não dúcteis, sendo que a única propriedade mecânica que é avaliada no ensaio é o seu limite de resistência à compressão. Esse limite é calculado pela carga máxima dividida pela seção original do corpo de prova.

Para cumprir os requisitos necessários para ensaios de compressão foram desenvolvidas amostras com 1,80 cm de diâmetro e 4,0 cm de comprimento (espessura), já que segundo a ABNT a relação comprimento/diâmetro deve ser um valor entre 2 e 3 (**figura 30**). A confecção destas amostras utilizadas como corpos de prova exigiu considerável gasto de PZT em função do grande volume necessário para preenchimento do molde, além de ter requerido cuidados especiais no preenchimento do mesmo para evitar bolhas que interferissem nos resultados. Neste procedimento vibrou-se constantemente o molde para melhorar a acomodação da pasta cimento/PZT.



Figura 30: Amostra produzida para ensaios de compressão.

Também fez-se testes para analisar a dureza do material. Estes ensaios forneceram dados importantes sobre a coesão das partículas no bulk. Esta propriedade foi avaliada para verificar a influência da adição de PZT no cimento, já que a dureza não pode ser drasticamente afetada tendo em vista o fato de que o compósito pode ser aplicado externamente e assim sendo requerer resistência a ataques físicos.

Diversos processos podem ser utilizados na determinação da dureza dos materiais, sendo que cada processo possui escala própria, e é indicado para cada tipo de material, devido suas características mecânicas, conforme a **tabela 3**. Ensaios de dureza geralmente envolvem a penetração de um indentador (geralmente confeccionado em material muito duro) pela aplicação de uma certa carga e a medida dimensional da indentação que convertida numa escala apropriada fornece a dureza do material.

Tabela 3: Processos utilizados para medida de dureza:

| Dureza | Materiais |
|----------|-------------------------------------|
| Brinell | Metais |
| Rockwell | Metais |
| Meyer | Metais |
| Vickers | Metais, Cerâmicas |
| Knoop | Metais, Cerâmicas |
| Shore | Polímeros, Elastômeros, Borrachas |
| Barcol | Alumínio, Borrachas, Couro, Resinas |
| IRHD | Borrachas |

O método utilizado neste trabalho foi o Ensaio de Dureza Rockwell. O ensaio Rockwell, que leva o nome do seu criador, é hoje o processo mais utilizado no mundo inteiro,

devido à rapidez e à facilidade de execução, isenção de erros humanos, à medida que não requer habilidades especiais do operador, facilidade em detectar pequenas diferenças de durezas e pequeno tamanho da impressão. É um método de baixo custo não sendo necessário a preparação do material a ser analisado. Além disso os ensaios não são destrutivos, o material não é fraturado ou excessivamente deformado, sendo deixada apenas uma pequena impressão.

Neste método, a carga do ensaio é aplicada em etapas, ou seja, primeiro se aplica uma pré-carga, para garantir um contato firme entre o penetrador e o material ensaiado, e depois aplica-se a carga do ensaio propriamente dita. A leitura do grau de dureza é feita diretamente em um mostrador acoplado à máquina de ensaio, de acordo com uma escala predeterminada, adequada à faixa de dureza do material. Os penetradores utilizados na máquina de ensaio são do tipo esférico (esfera de aço temperado) ou cônico (cone de diamante com 120° de conicidade), (*Figura 31*).

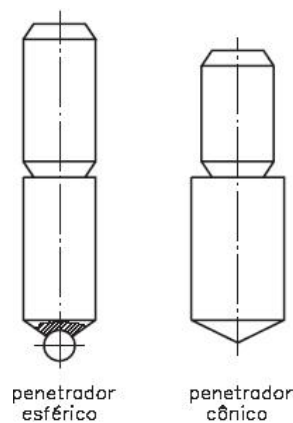


Figura 31: Tipos de penetradores utilizados nos ensaios de Dureza Rockwell.

O valor indicado na escala do mostrador é o valor da dureza Rockwell. Este valor corresponde à profundidade alcançada pelo penetrador, subtraída a recuperação elástica do material, após a retirada da carga maior, e a profundidade decorrente da aplicação da pré-carga. A *figura 32* mostra a representação esquemática da profundidade produzida por um penetrador cônico de diamante.

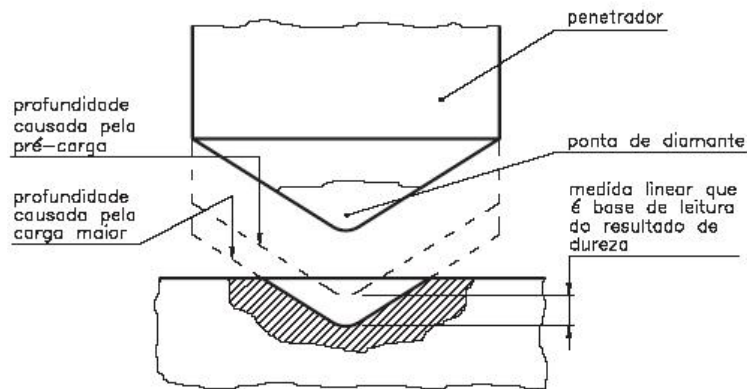


Figura 32: Representação esquemática da profundidade produzida por um penetrador cônico de diamante.

Pode-se realizar o ensaio de dureza Rockwell em dois tipos de máquinas, ambas com a mesma técnica de operação, que diferem apenas pela precisão de seus componentes. A máquina padrão mede a dureza Rockwell normal e é indicada para avaliação de dureza em geral. A máquina mais precisa mede a dureza Rockwell superficial, e é indicada para avaliação de dureza em folhas finas ou lâminas, ou camadas superficiais de materiais. Na máquina Rockwell normal, cada divisão da escala equivale a 0,02 mm; na máquina Rockwell superficial, cada divisão equivale a 0,01 mm.

As escalas de dureza Rockwell foram determinadas em função do tipo de penetrador e do valor da carga maior. Nos ensaios de dureza Rockwell normal utiliza-se uma pré-carga de 10 kgf e a carga maior pode ser de 60, 100 ou 150 kgf. Nos ensaios de dureza Rockwell superficial a pré-carga é de 3 kgf e a carga maior pode ser de 15, 30 ou 45 kgf. Estas escalas não têm relação entre si. Por isso não faz sentido comparar a dureza de materiais submetidos a ensaio de dureza Rockwell utilizando escalas diferentes. Ou seja, um material ensaiado numa escala só pode ser comparado a outro material ensaiado na mesma escala (BARBOSA 2007).

Como mencionado anteriormente, o ensaio de dureza utilizado no trabalho foi o Rockwell e foi realizado em pastilhas com concentração volumétrica de 10%, 30% e 50% de PZT, além de compósito com 10% de PZT em volume com matriz em cimento e areia. Para efeito de comparação foi também realizado o ensaio em pastilha produzida sem a adição de PZT, sendo utilizado apenas o cimento Portland CPV.

Para atender as exigências do equipamento de ensaios de dureza Rockwell foram produzidas pastilhas com diâmetro de 36,5 mm e espessura de 3,2 mm (*figura 33*). Para o

ensaio de dureza a produção também se deu da mesma maneira, seguiu as mesmas etapas e manteve as mesmas proporções da produção das demais pastilhas.



Figura 33: Amostra produzida para o ensaio de dureza.

Os ensaios para caracterização da resistência foram realizados no Durômetro do Laboratório de Tecnologia e Pesquisa da Empresa MAHLE, em Itajubá-MG, e a escala utilizada foi a escala de dureza rockwell superficial 15T, que é aplicada similarmente às escalas HRB, HRF e HRG (*Tabela 4*).

Tabela 4: Escala de dureza Rockwell utilizada no trabalho

| ESCALA DE DUREZA ROCKWELL NORMAL | | | |
|--|--------------------|----------------------------|----------------------------|
| Escala | Carga Maior | Penetrador | Faixa de Utilização |
| B | 100 | Esfera de aço 1,5875 mm | 20 a 100 HR* |
| F | 60 | Esfera de aço 1,5875 mm | 60 a 100 HR* |
| G | 150 | Esfera de aço 1,5875 mm | 30 a 94 HR* |
| ESCALA DE DUREZA ROCKWELL SUPERFICIAL | | | |
| 15 T | 15 | Esfera de aço 1,5875 mm | 50 a 94 HR* 15T |

*HR: unidade de dureza Rockwell

3.3.4. Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância vem sendo cada vez mais utilizada nos últimos anos em fundamentos e aplicações na eletroquímica e na ciência de materiais. Devido à alta qualidade dos equipamentos, que varrem uma faixa de frequência entre milihertz e megahertz, os estudos de impedância se tornaram mais populares entre eletroquímicos, cientistas de materiais e engenheiros. É um método bastante útil para caracterização de sistemas cujo comportamento elétrico é determinado por processos fortemente ligados, possuindo cada processo, uma taxa de variação diferente (MACDONALD, 1987). Além disso, ajudam a compreender e explicar as propriedades elétricas dos materiais, bem como investigar a influência estrutura-propriedades dos mesmos.

A técnica de caracterização de impedância utilizada neste trabalho foi a medida da impedância diretamente no domínio da frequência, que se caracteriza pela aplicação de um sinal de tensão em frequência bem determinada. Mede-se a defasagem e a amplitude, ou parte real e imaginária da corrente que atravessa a amostra naquela frequência. Podem-se controlar as faixas de frequências para examinar com maior detalhe as faixas de maior interesse, ou processos distintos que ocorrem em diferentes taxas.

Os parâmetros obtidos de uma espectroscopia de impedância estão divididos, em geral, em duas categorias: a) aqueles pertinentes ao volume do material, tais como: condutividade, constante dielétrica, mobilidade de cargas, concentração de equilíbrio dos portadores de carga, taxas de combinação e recombinação; e b) aqueles pertinentes a interface eletrodo-material, as quais apresentam taxas constantes de adsorção-reação, capacitância interfacial, coeficiente de difusão das espécies neutras no próprio eletrodo, etc (MACHADO, 2005).

Neste trabalho as medidas elétricas por espectroscopia de impedância foram realizadas no equipamento LCR Meter HP4284A da Agilent, que pode executar medidas AC na faixa de frequência de 20Hz – 1MHz. Foi utilizado porta-amostra (*figura 34*) com parafuso micrométrico, que permite o controle na conexão do equipamento ao eletrodo, bem como descontar a influência da umidade/ar, já que pode-se fazer uma correção para isso no próprio aparelho.



Figura 34: Foto do equipamento utilizado para realizar a espectroscopia de impedância. Porta amostra com parafuso micrométrico.

3.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica.

O MEV possui três partes principais: uma coluna eletro-óptica que gera e colima o feixe eletrônico, um sistema de vácuo incluindo a câmara onde fica a amostra, a parte de detecção do sinal e o sistema de geração de imagem.

As imagens do Microscópio Eletrônico de Varredura podem ser obtidas através de diferentes métodos (**figura 35**). O modo ES (Elétrons secundários) de operação é o mais importante e utilizado porque os elétrons são coletados facilmente através da grade coletora polarizada positivamente, ao lado da amostra, além de sua capacidade de coletar correntes de poucos elétrons-volts.

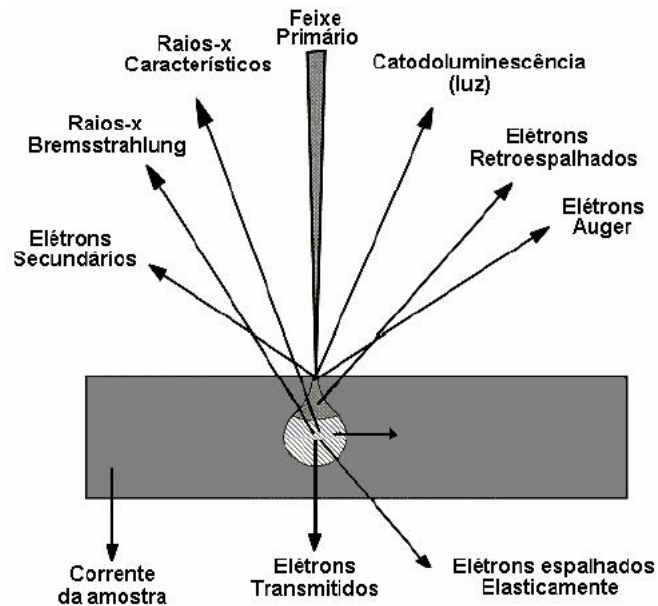


Figura 35: Volume de interação e origem de alguns sinais do MEV.

A alta dependência da emissão de elétrons secundários com pequenas inclinações da amostra faz com que se tenha um alto contraste nos contornos. Uma parte dos elétrons emitidos (da ordem de 20 a 50 %), produzidos pelo feixe principal, alcança uma resolução da ordem de 5 a 20 nm. Os ES são retardados com uma tensão positiva, e repelidos com uma tensão negativa aplicada à superfície da amostra, sendo influenciados pelo campo eletrostático criado entre as regiões com diferentes tensões. Este efeito gera o contraste de tensão. Polarizando positivamente, as áreas aparecem escuras, e polarizando negativamente, claras (REIMER, 1985).

Um outro importante método utilizado é o método de obtenção de imagem por elétrons retroespalhados (ERE). O sinal de elétrons retroespalhados resulta de uma seqüência de colisões elásticas e inelásticas, no qual a mudança de direção é suficiente para ejetá-lo da amostra. Os elétrons retroespalhados produzem um sinal muito importante para a obtenção de imagens no MEV, e possuem, por definição, energia que varia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário. Os elétrons retroespalhados com energia próxima a dos elétrons primários são aqueles que sofreram espalhamento elástico, sendo estes os responsáveis pela formação da maior parte do sinal de ERE

A caracterização das pastilhas do compósito cimento Portland/PZT através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) tem por objetivo avaliar a homogeneidade da dispersão das partículas cerâmicas na matriz de cimento portland, determinar o tamanho das

partículas que formam o material cerâmico-compósito; observar a morfologia e a distribuição das partículas de PZT na matriz cimento Portland, bem como verificar a presença de espaços vazios na estrutura.

A preparação da amostra caracterizada por MEV envolveu fratura das pastilhas produzidas, tomando-se cuidado para que as mesmas não fossem amassadas na superfície, de forma a preservar a estrutura da fratura intergranular.

Foi realizada também através do Microscópio Eletrônico de Varredura a análise microestrutural para caracterização dos elementos que constituem as pastilhas nas diferentes concentrações de PZT. Essa caracterização se deu através da análise de espectros de energia dispersiva (EDS-WDS)

Para obtenção das análises microestruturais foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura; Modelo Quanta 600 FEI-Philips; Com : EDS / WDX - Baixo e Alto Vácuo; do Centro de Tecnologia e Pesquisa da Empresa MAHLE, Jundiaí-SP.

3.3.6. Caracterização Dielétrica, Ferroelétrica e Piezoelétrica

Para os experimentos referentes às caracterizações dielétricas, ferroelétricas e piezoelétricas, como explicado no item 3.2, as amostras em forma de pastilhas com 13,2 mm de diâmetro e 1,2 mm de espessura foram polidas limpas em acetona e metalizadas em ambas as faces com tinta de prata. Para garantir a adesão do eletrodo como também para retirada de solvente da cola prata, as amostras foram recozidas a 350°C por 3 horas.

A Constante Dielétrica (ϵ'), ou permissividade dielétrica, está relacionada fisicamente com a quantidade de energia elétrica armazenada num material dielétrico quando este é colocado entre dois eletrodos (*figura 36*), quer dizer, a constante dielétrica é uma medida da facilidade com a qual o material dielétrico (sob um campo elétrico) é capaz de orientar seus dipolos elétricos com o campo (KU, 1987). É uma medida experimental que nos indica quantas vezes maior é a permissividade elétrica do material analisada em relação a permissividade elétrica no vácuo:

$$K = \epsilon / \epsilon_0$$

sendo ϵ_0 = permissividade elétrica no vácuo, e ϵ' = permissividade elétrica do material.

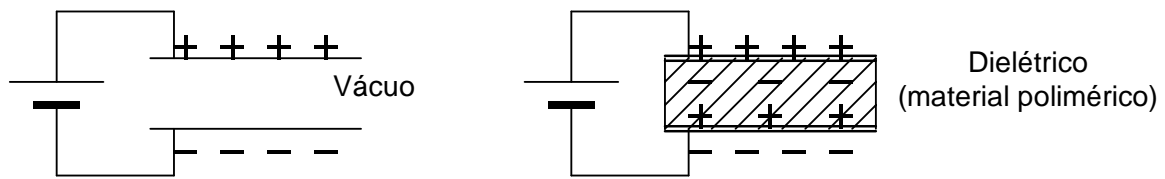


Figura 36: Capacitor de placas paralelas com superfície carregada.

Em outras palavras a Constante Dielétrica nos indica a rigidez dielétrica de um material; ou seja, está diretamente relacionada com sua capacitância, conforme demonstra a equação a seguir:

$$C = K \cdot \epsilon_0 \cdot Af / d_e$$

onde C é a capacitância, ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo, que é igual a $8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m, d_e é a espessura da amostra e Af é a área da face da pastilha.

Para um material dielétrico, o aumento da capacitância ocorre porque as cargas de polarização próximo às superfícies do eletrodo tendem a reduzir a ddp entre tais eletrodos, assim mais cargas são armazenadas nos eletrodos até que a ddp estabelecida nesses eletrodos corresponda à ddp da fonte de tensão como indica a figura 36. Portanto, a diferença encontrada entre a capacitância no material dielétrico e a capacitância no vácuo é devida à polarização do material dielétrico, sendo esta uma quantidade adimensional.

A perda dielétrica ϵ'' é proporcional à quantidade de energia elétrica dissipada pelas moléculas para alinhar os dipolos e mover os íons. Sendo assim pode-se dizer que a perda dielétrica vem de duas fontes, a perda de energia associada à polarização dependente do tempo e a perda de energia associada à condução dos íons.

A capacitância das amostras foram medidas no domínio da frequência utilizando o equipamento Agilent modelo HP4284A. As medidas foram conduzidas em temperatura ambiente (25°C), e os dados armazenados em arquivos de dados.

Para efetuar as medidas piezoelétricas as amostras com eletrodos de prata foram polarizadas aplicando-se um campo elétrico DC de 3,5 KV/mm durante 30 minutos. Durante o processo a temperatura da amostra foi mantida entre 100-110°C. Foi utilizada uma fonte de tensão contínua, marca Serta, conectada em paralelo à amostra. O cesso foi conduzido em banho de óleo de silicone para evitar formação de arco elétrico (*figura 37*).



Figura 37: Porta amostra conectada na amostra e imersa em óleo de silicone.

As amostras polarizadas foram utilizadas para determinação do parâmetro piezoelétrico d_{33} . Este coeficiente foi determinado em um Penneabaker Model 8000 Piezo d_{33} Tester, da American Piezo Ceramics, conectado a um Micronta Digital Multimeter, que depois de calibrado com amostras piezoelétricas padrões, forneceu diretamente a leitura do parâmetro.

3.3.7 Polarização/Curvas de Histerese

A polarização AC das amostras, que determina parâmetros ferroelétricos como Campo Coercitivo e Polarização Remanescente, foi avaliada neste trabalho utilizando-se o método convencional de Sawyer-Tower, que consiste de um capacitor de referência (2200 pF) em série com o capacitor formado pela amostra a ser analisada (ZANETTI, 2001). O diagrama esquemático deste método está ilustrado na **figura 38**. A capacitância da amostra (C_S) é medida pelo conjunto de capacitores variáveis, representados por C_F , que variam de capacitância a fim de estabelecer uma determinada tensão entre V_F e o terra da amostra (V_S):

$$C_S = C_F V_F / V_S$$

Este método apresenta como vantagens a simplicidade de montagem do sistema, como também a rapidez em que se obtém a curva de histerese.

As análises foram realizadas no equipamento Radiant Precision Materials Analyzer que fornece tensões de até 4000V, e mede a variação da corrente que atravessa a amostra. As

curvas de histerese foram levantadas a temperatura ambiente, com amostras submersas em silicone.

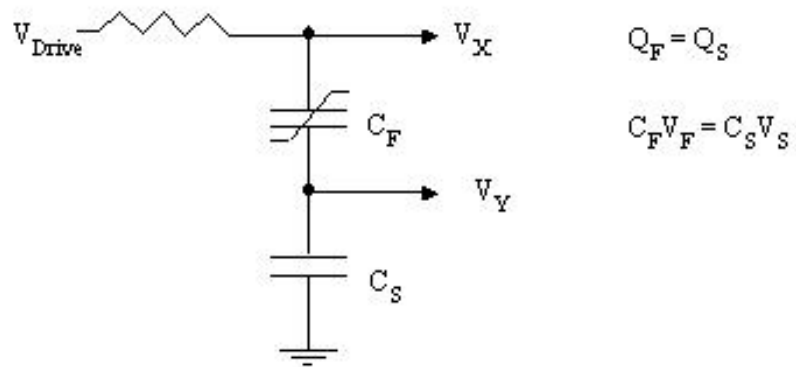


Figura 38: Diagrama eletrônico do circuito Sawyer-Tower (EVANS (2002)).

4. Resultados e Discussões

4.1 Montagem dos compósitos e Cura do Cimento

Como mencionado anteriormente (item 3.2) durante a fabricação das amostras foram utilizados diferentes tipos de cimento, optando-se, devido as suas melhores propriedades para este trabalho, pelo Cimento Portland CPV. Calculou-se, através do Princípio de Arquimedes, a densidade das diferentes amostras com diferentes concentrações de PZT e de amostras a partir do PZT puro. Mesmo com os métodos manuais de adensamento da pasta à fôrma utilizada no processo de fabricação, observou-se uma densidade relativa muito aquém da densidade teórica de cada concentração. De acordo com os valores observados é possível notar que tanto as amostras obtidas somente a partir do PZT quanto as amostras obtidas através da mistura de cimento Portland com as diferentes concentrações de PZT, apresentaram um alto grau de porosidade (*Tabelas 5 e 6*).

Tabela 5: Densidade dos compósitos obtidos com diferentes concentrações de PZT e CP.

| Amostra | m (g) | Densidade Teórica (g/cm ³) | Densidade Real (g/cm ³) | Densidade Relativa (%) |
|---------|--------|--|-------------------------------------|------------------------|
| Cimento | 0,8263 | 3,1000 | 2,0012 | 64,55 |
| 10% PZT | 0,8726 | 3,5899 | 2,6040 | 72,53 |
| 30% PZT | 0,8153 | 4,5700 | 2,1029 | 46,01 |
| 50% PZT | 1,1093 | 5,5500 | 2,8061 | 50,56 |

Tabela 6: Densidade das amostras fabricadas somente com PZT.

| m inicial (g) | m final (g) | Perda (%) | Densidade (g/cm ³) | Densidade Rel. (%) |
|---------------|-------------|-----------|--------------------------------|--------------------|
| 0,7382 | 0,5356 | 27,45 | 7,112 | 88,50 |

A existência de poros é bastante prejudicial ao que se propõe neste trabalho, já que interfere direta e negativamente nas propriedades piezoelétricas do compósito. Essa porosidade se deu muito possivelmente pela falta de um método de vibração eficiente que conseguisse adensar com perfeição a pasta de cimento e PZT à fôrma utilizada. Os métodos encontrados no mercado não são indicados para amostras com dimensões reduzidas como os compósitos produzidos neste trabalho.

4.2. Difração de Raios-X

Os pós de PZT preparados por mistura de óxidos foram analisados por DRX para analisar a formação das fases de PT e PZ, bem como a possível presença de impurezas ou fases secundárias. A estrutura cristalina também foi analisada, comparando os perfis de difração com padrões do JCPDF (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Analisando o difratograma de raios-X apresentado na *figura 39*, nota-se que o PZT é uma solução sólida das fases tetragonal, de grupo espacial com elementos de simetria $P4mm$, e fase romboédrica de grupo espacial com elementos de simetria $R3m$. Devido à intensidade do pico de 100% da fase tetragonal, em $2\theta = 31,5^\circ$ ser mais intenso que o pico de 100% da fase romboédrica pode-se afirmar que existe maior concentração da fase tetragonal na solução sólida, mas como não foi feito refinamento das estruturas não se pode afirmar quantitativamente a concentração destas fases. Nota-se também picos de difração referentes a estrutura cristalina do PbO , que possui uma fase cúbica de grupo espacial com elementos de simetria $Pm-3m$.

A coexistência dessas fases pode influenciar nas características elétricas do PZT. Como a composição utilizada de PZT foi de 48/52 mol% de $PbZrO_3/PbTiO_3$ era esperado maior concentração da fase tetragonal, rica em $PbTiO_3$ como também a ausência de fase ortorrômbica rica em $PbZrO_3$, já que o aumento da solubilidade da estrutura do $PbZrO_3$ na estrutura tetragonal do $PbTiO_3$, ambas formadas nas etapas iniciais do processo de calcinação, dá origem a uma fase romboédrica. Esta estrutura é favorável a um bom desempenho piezoelétrico da cerâmica PZT, já que as fases tetragonal e romboédrica são ferroelétricas. É importante salientar a ausência de fase ortorrômbica, que é antiferroelétrica (SHIRANE; TAKEDA, 1952), e desta maneira pode-se dizer que a solução sólida de PZT foi formada na temperatura de calcinação, sem presença de $PbZrO_3$.

Pode-se notar também que o PZT apresentou fase referente a misturas de Pb_2O , com fase de sistema cúbico e estrutura cristalina Pm-3m, e Pb_3O_4 , com fase tetragonal e estrutura cristalina P42/mbc. Estas presenças não são desejáveis já que ambas as fases são isolantes elétricos e prejudicam as propriedades dielétricas da cerâmica. A presença de contaminação de óxido de chumbo no PZT preparado por mistura de óxidos é devido a formação de fase líquida de PbO em temperaturas elevadas (cerca de $900^{\circ}C$), que segregam no contorno dos grão de PZT, ou formam aglomerados de óxido de chumbo mesmo após a calcinação.

Para evitar as fases inconvenientes é necessário garantir maior homogeneidade dos óxidos precursores, pois desta forma a reação de formação do PZT pode ocorrer em temperaturas inferiores aquelas em que ocorre a formação da fase líquida de PbO. Os métodos químicos, tal como o método dos citratos precursores (Pechini), permitem homogeneidade dos cátions a nível molecular.

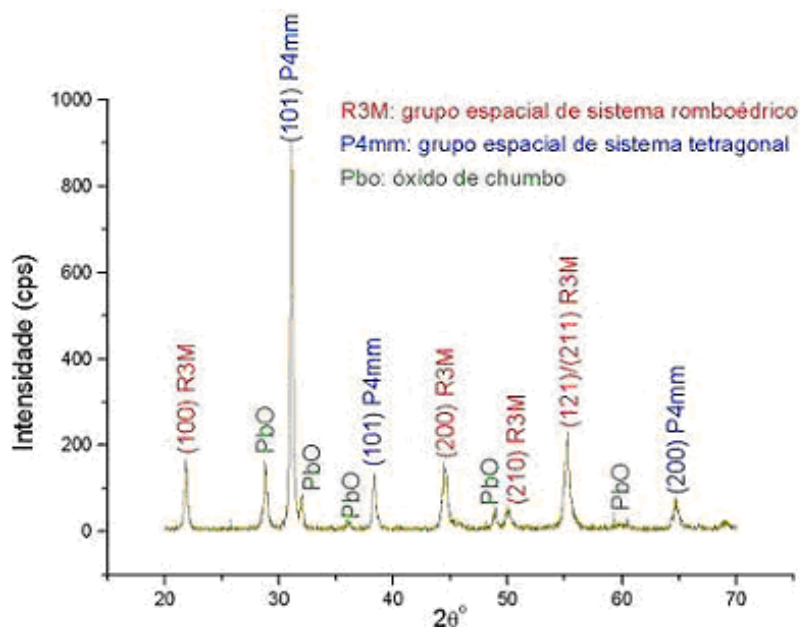


Figura 39: Difratoograma de Raios-X do pó de PZT preparado pelo método químico Pechini, calcinado a $700^{\circ}C$ / 6 horas.

Na **figura 40** verifica-se a influência do método de preparação do pó de PZT em função da estrutura cristalina obtida. Nota-se que para os pós sintetizados por métodos químicos e calcinados na mesma temperatura ($700^{\circ}C$) os picos estão mais definidos se comparado ao perfil observado para mistura de óxidos. Isto indica que a fase PZT é mais facilmente obtida quando o método químico é empregado, muito provavelmente em função da

melhor homogeneidade dos precursores óxidos formados após a queima da resina poliéster em temperaturas acima de 400°C. Mesmo empregando método químico nota-se reflexões dos planos referentes à fase PbO em $2\theta = 29,0; 31,8; 35,5; 48,0; 60,0^\circ$. Este fato está relacionado a temperatura de calcinação utilizada estar abaixo da necessária para formar 100% de solução sólida de PZT. Optou-se por esta temperatura para evitar contaminação do forno por PbO volátil, formado em temperaturas acima de 850°C. Em relação aos pós de PZT obtidos por mistura de óxidos nota-se que existem reflexões referentes às fases do PZT, como também outros picos referentes a reflexões das fases PbO, bem como dos precursores ZrO_2 e TiO_2 indicando início do processo de formação do PZT na temperatura empregada.

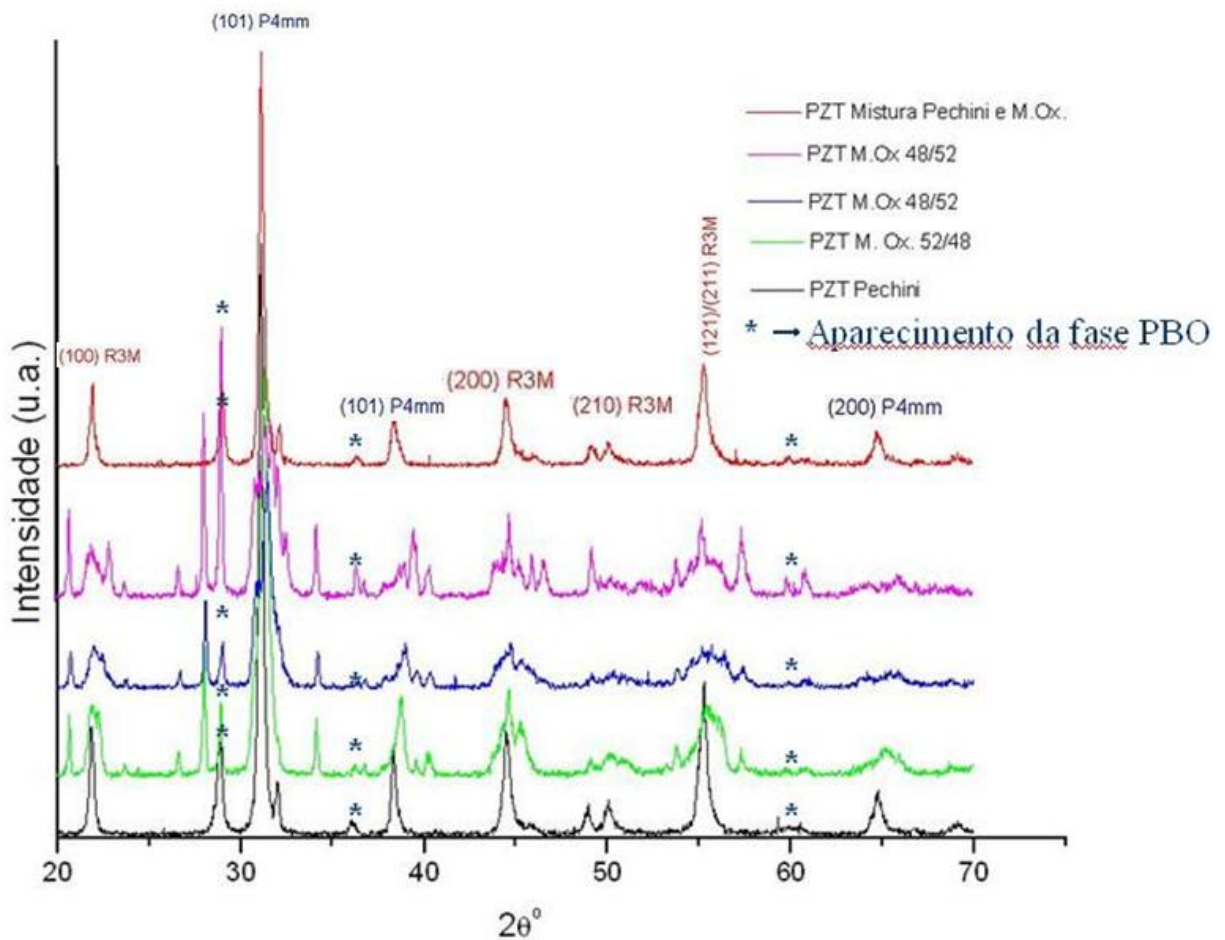


Figura 40: Difratomogramas de Raios X realizado com todos pós de PZT sintetizados através da mistura de óxidos (M.Ox.) e pelo método químico Pechini para pós calcinados a 700°C/6 horas.

4.3. Microscopia Óptica

A microscopia óptica foi realizada visando a analisar a superfície das amostras quanto à presença de trincas, bolhas, bem como avaliar a existência de grandes aglomerados de PZT, que se apresentam na cor laranja. Na MO foi possível também analisar a distribuição dos constituintes do cimento dispersos na matriz. Na **figura 41a** referente à fotomicrografia da amostra com concentração volumétrica de 10% de PZT ($\Phi=0,1$) nota-se uma pequena presença de pontos alaranjados dispersos em uma grande quantidade de cimento. Como era esperado, na **figura 41b**, referente à fotomicrografia da amostra com concentração volumétrica de 50% de PZT ($\Phi=0,5$) os pontos laranja são mais numerosos e parece que a distribuição dos aglomerados de PZT é mais homogênea que para compósitos com $\Phi=0,1$, que apresentou grandes aglomerados dispersos na matriz.

Na micrografia realizada com o aumento de 200X a proporção de PZT dispersa no cimento é ainda mais nítida, podendo notar-se uma quantidade bem maior na **figura 42b** (concentração de 50% de PZT / $\Phi=0,5$), com vários pontos alaranjados (PZT) dispersos em uma matriz cinza e alguns pontos negros. Na **figura 42c**, referente à matriz de cimento, existe pontos negros referentes a óxidos que compõe a escória, bem como partículas de feldspato. Nota-se reflexão da luz em função de silicatos e sílica presentes na estrutura da matriz.

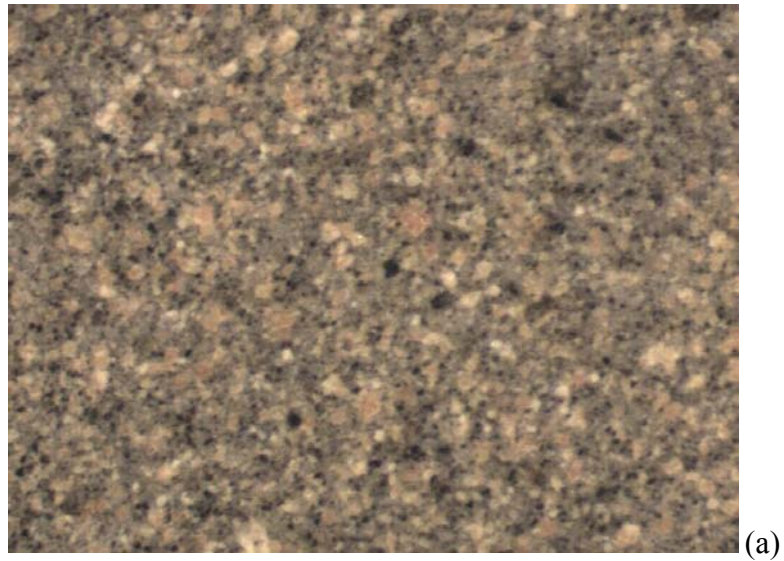


Figura 41: Fotomicrografia de compósito CP-V/PZT com **a)** $\Phi= 0,1$; **b)** $\Phi= 0,5$; **c)** $\Phi= 0$. (aumento de 31x).

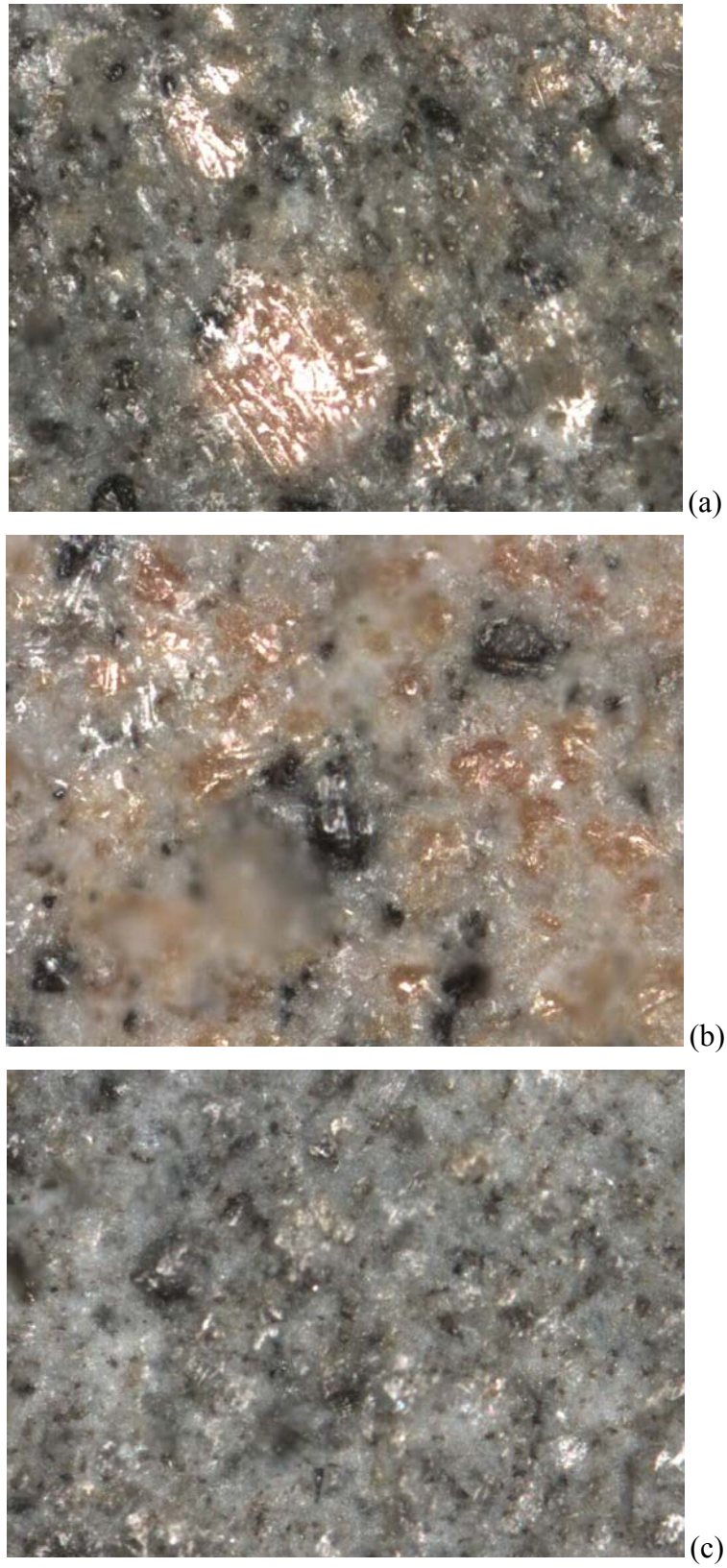


Figura 42: Fotomicrografia de compósito CP-V/PZT com *a*) $\Phi = 0,1$; *b*) $\Phi = 0,5$; *c*) $\Phi = 0$. (aumento de 200x).

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

4.4.1 Análise da Microestrutura

As micrografias apresentadas nas *figuras 43 e 44* foram obtidas nas mesmas condições de contraste e intensidade de cor. Pode-se notar que o contraste do PZT, nas imagens obtidas por elétrons retroespalhados (BSE), apresenta tons de cinza mais claros que os contrastes obtidos para o CPV. Este procedimento foi necessário para diferenciar as diferentes fases na microestrutura dos compósitos sintetizados.

Analisando a micrografia do cimento pode-se notar com aumento de 10.000x (*figura 43*) que a amostra apresenta placas cristalizadas na região periférica dos poros e fissuras, devido ao crescimento dos cristais durante o processo de cura, o qual ocorre a partir da cristalização de íons dissolvidos na água. Nas micrografias das amostras de PZT (*figura 44*) sinterizadas a 1100°C nota-se a presença de vários poros, indicando que o processo de sinterização não produziu amostras densas, devido a dificuldade de controle da atmosfera, pobre em vapor de PbO, o que facilitou a perda de PbO da amostra por volatilização.

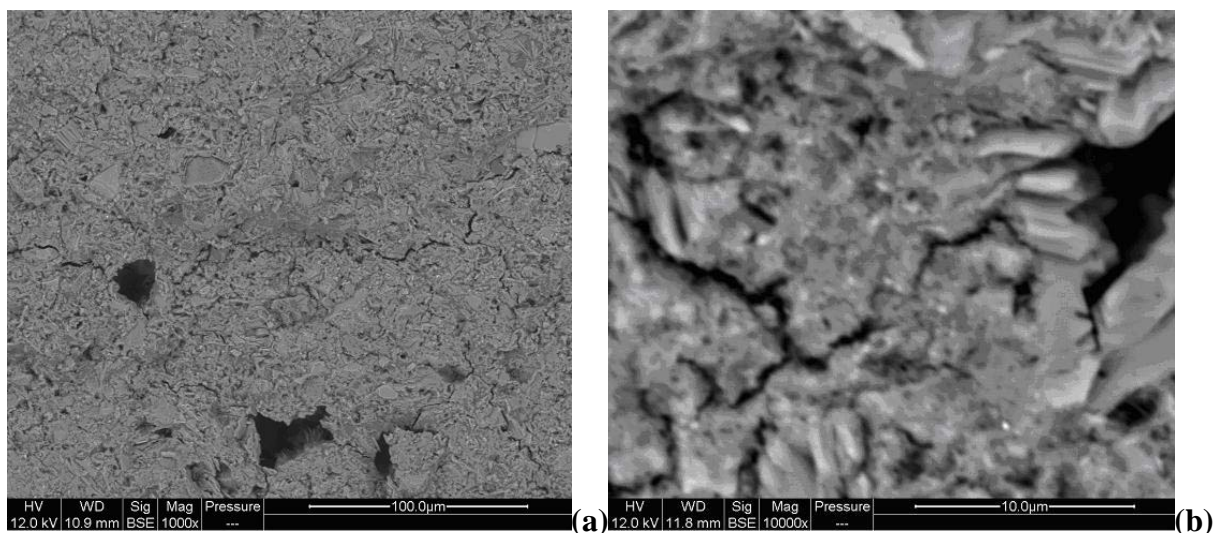


Figura 43: MEV da amostra produzida com cimento puro: aumento de 1.000x (a) e aumento de 10.000x (b).

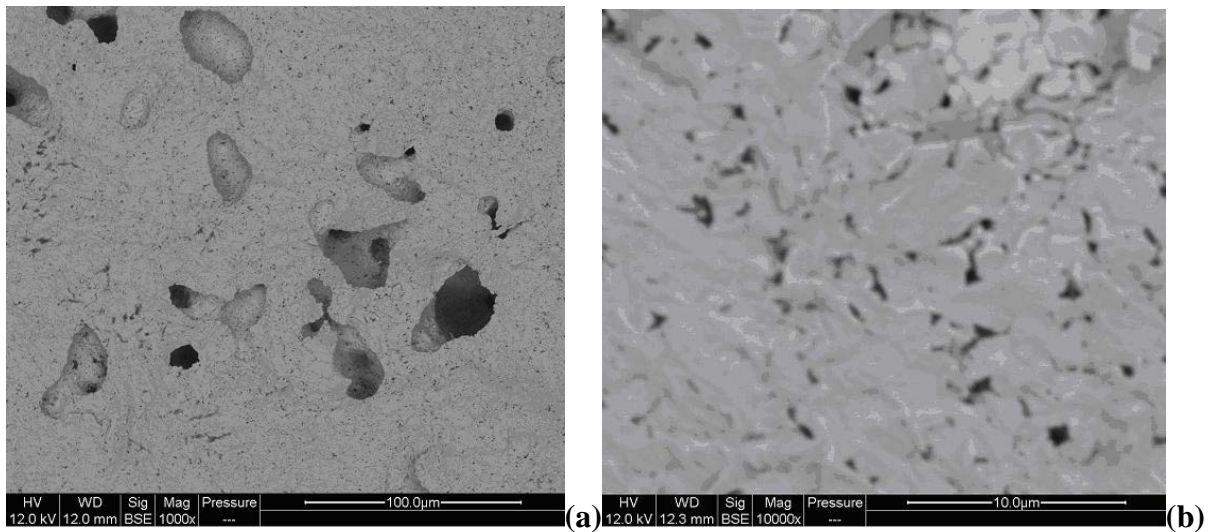


Figura 44: MEV da amostra produzida de PZT sinterizado a 1100 °C/4h: aumento de 1.000x (a) e aumento de 10.000x (b).

Nas micrografias dos compósitos com aumento de 1.000x (**Figura 45-a; Figura 46-a; Figura 47-a**), pode-se notar a presença de grandes aglomerados de PZT (mais claro), da ordem de 1-20 μm , dispersos na matriz de CPV. Este efeito é mais intenso nos compósitos com $\Phi = 0,1$ e $0,3$, concentração de 10% e 50% de PZT (**Figura 45-a; Figura 46-a**). Quando se observa a interface do aglomerado de PZT-matriz CPV utilizando aumento de 10.000x nota-se que esses aglomerados são formados por partículas esféricas com estreita faixa de tamanho de partículas variando de 500 a 1000nm. Notam-se também partículas de PZT isoladas na matriz de CPV, principalmente no compósito com $\Phi = 0,5$ (**figura 47-b**). Este resultado revela que o processo de homogeneização entre a carga de PZT e o CPV não foi eficiente para promover a quebra dos aglomerados de PZT e a dispersão regular das partículas na matriz de cimento. O procedimento adotado de mistura manual, como dito, não forneceu energia suficiente para quebra dos aglomerados. Desta forma para garantir homogeneidade o processamento deve empregar moagem em moinhos de bolas ou planetário. No entanto, não existe argumentação na literatura que relacione a distribuição das partículas e/ou formação de aglomerados nas propriedades piezoelétricas da cerâmica, e portanto, o método manual de mistura das fases foi mantido devido a simplicidade experimental.

Nas micrografias com o aumento de 10.000x é possível notar a existência de fissuras e poros, o que pode interferir negativamente nas propriedades dielétricas e piezoelétricas das amostras, já que a porosidade existente pode não só impedir o armazenamento de cargas pelas

mesmas, como também no processo de polarização DC pode fazer com que ocorram descargas elétricas nas fissuras levando ao rompimento dielétrico das amostras.

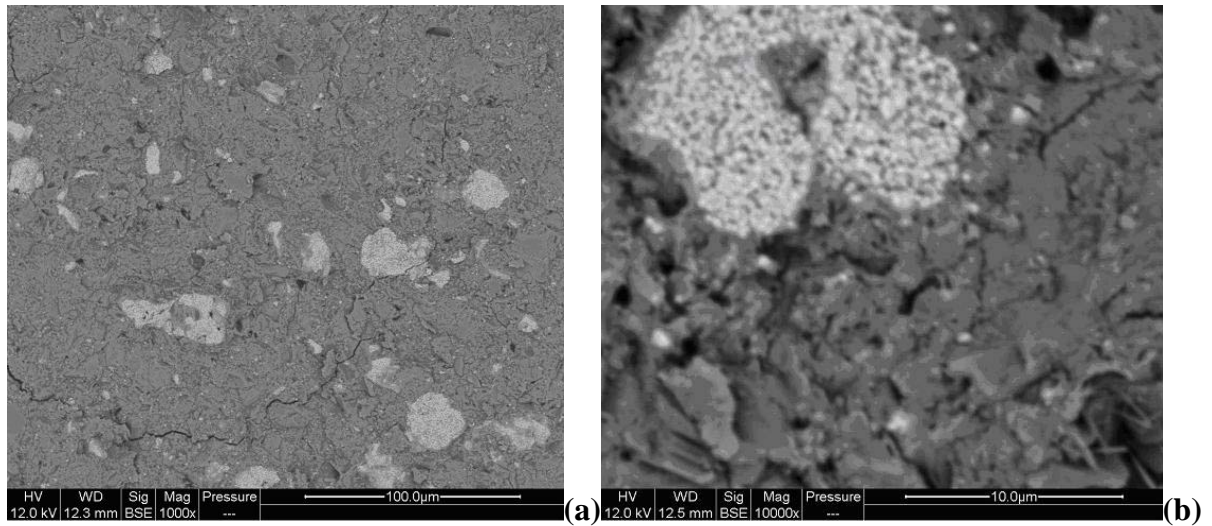


Figura 45: MEV da amostra produzida com concentração de 10% de PZT: aumento de 1.000x (a) e aumento de 10.000x (b).

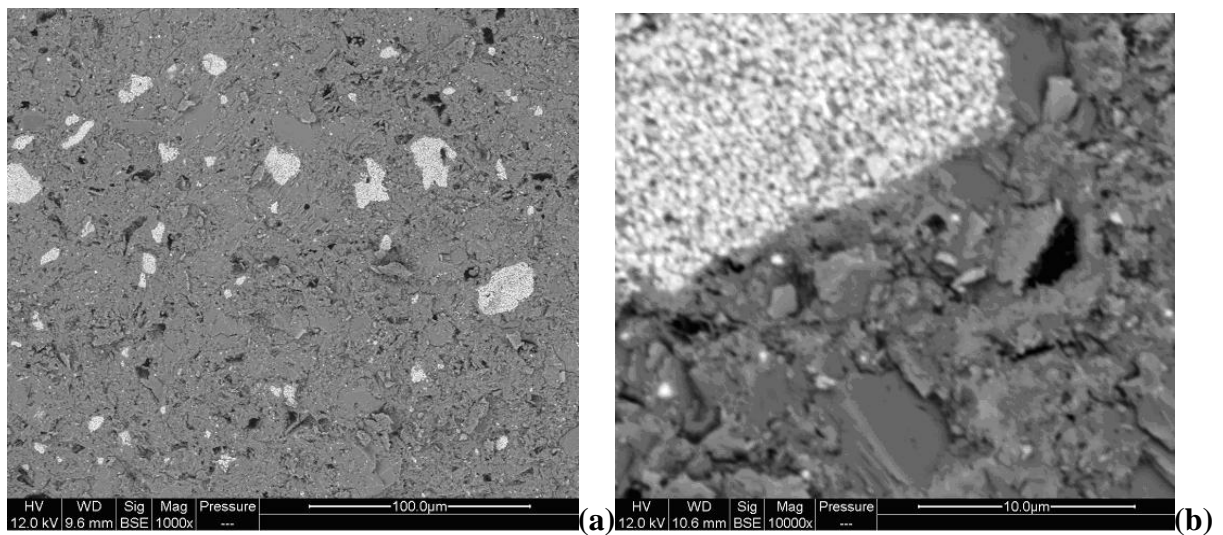


Figura 46: MEV da amostra produzida com concentração de 30% de PZT: aumento de 1.000x (a) e aumento de 10.000x (b).

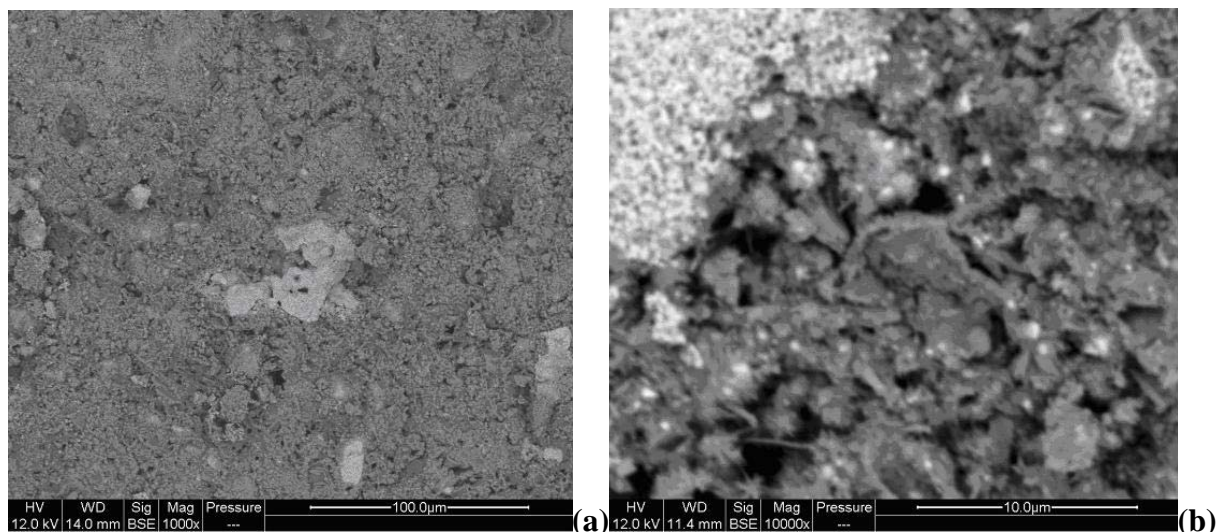


Figura 47: MEV da amostra produzida com concentração de 50% de PZT: aumento de 1.000x (a) e aumento de 10.000x (b).

4.4.2 Microanálise semi-quantitativa por EDS

Analisando uma região rica em partículas de PZT, usando aumento de 20.000x (*figura 48*), encontrou-se uma estrutura típica do grupo dos pirocloros. Este sistema cristalino é cúbico de faces centradas. Os cristais podem nuclear-se e crescer em uma estrutura cúbica conforme a observada na *figura 48*, os quais apresentam lados $\sim 15 \mu\text{m}$.

Byström (1945), Kanop et al (1965), Jona e outro (1955) e Nyman et al (1978) descrevem o pirocloro como uma rede de octaedros ligados pelos vértices com os cátions preenchendo os interstícios. Por outro lado, Aleshin e Roy (1962) e Longo et al. (1969) descrevem-no como uma cela unitária de tipo fluorita, de cela cúbica, com defeitos de ânions. Descrições semelhantes consideram como sendo uma rede de octaedros interpenetrada com cadeias (SLEIGHT, 1969), ou redes de tetraedros com os ânions localizados dentro ou fora dos mesmos (PANNETIER, LUCAS, 1971).

É possível encontrar pirocloros semicondutores, isolantes e condutores iônicos. Além disto, podem apresentar propriedades dielétricas, porém sabe-se que pirocloros de PZT prejudicam as propriedades piezoelétricas do material, já que a fase é antiferroelétrica. Não foram encontradas nas microestruturas dos diversos compósitos sintetizados grandes formações de pirocloros, aparecendo ocasionalmente em pequenas porções.

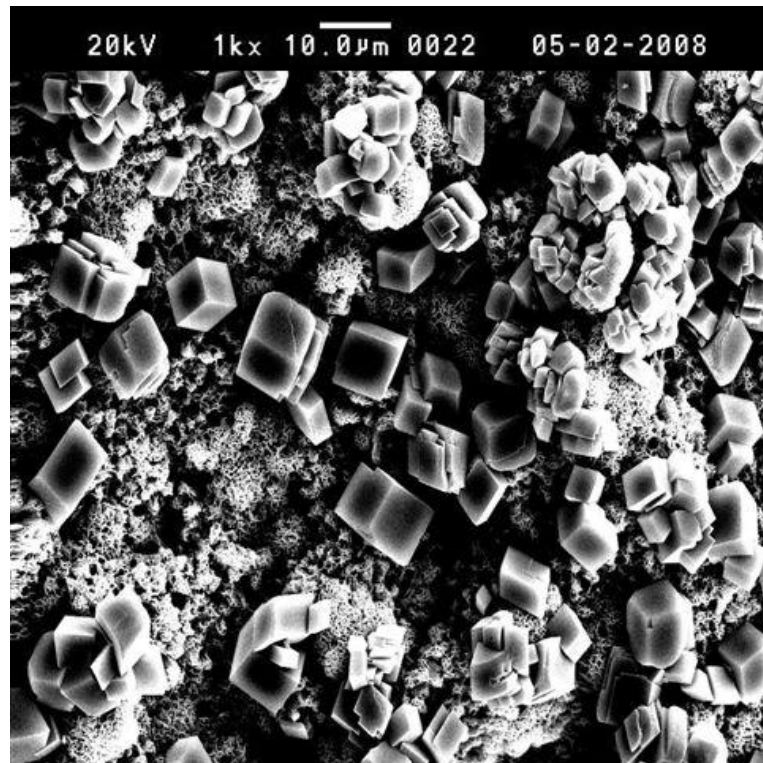


Figura 48: Micrografia de região rica em PZT do composto CPV/PZT com $\Phi=0,5$. Aumento de 20.000x.

Microanálise semi-quantitativa da composição elementar dos pós de CPV, PZT e compósitos foram avaliadas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). O contraste composicional é obtido pela colisão inelástica do feixe de elétrons que emerge do canhão com a superfície da amostra. Neste processo, elétrons podem assumir estados excitados, e no restabelecimento do estado fundamental fótons de raios X são emitidos. No MEV detectores captam estes raios X, que são emitidos com energias e transições características de cada átomo. Desta forma, obtém-se uma análise química semi-quantitativa da região focada.

Nas amostras de cimento (**figura 49**), há predominância de cálcio (transições em 3,7 e 4,0 keV), proveniente do calcário, material básico na produção de cimento, e do silício (3,8 keV), devido à presença de diversos silicatos que fazem parte da composição final do cimento. Podemos notar também a presença de magnésio, alumínio (devido aos aluminatos e silicatos de alumínio), oxigênio e carbono provavelmente na forma de carbonatos.

Na amostra de PZT, (**figura 50**), a microanálise química revelou como era de se esperar, a presença de chumbo, em maior concentração (pico em 2,3 keV), zircônio (1,8 e 2,1 keV) e titânio (4,5 keV). O fato do pico do Zircônio ser mais intenso que o pico de titânio, indicando maior concentração relativa do Zr em relação a Ti, não está condizente com a

estequiometria utilizada no PZT ($Zr/Ti = 48/52$). Isto ilustra que a microanálise química por EDS não pode ser representativa para a amostra, já que a análise é pontual, numa micro-região da amostra. Nesta mesma figura nota-se também a presença de picos referentes ao carbono e oxigênio, indicando presença de carbonatos no PZT. Este fato está relacionado com uma decomposição parcial da matéria orgânica durante o processo de calcinação, corroborando com a hipótese levantada anteriormente de que a temperatura utilizada foi insuficiente para promover a formação de 100% dos precursores em PZT.

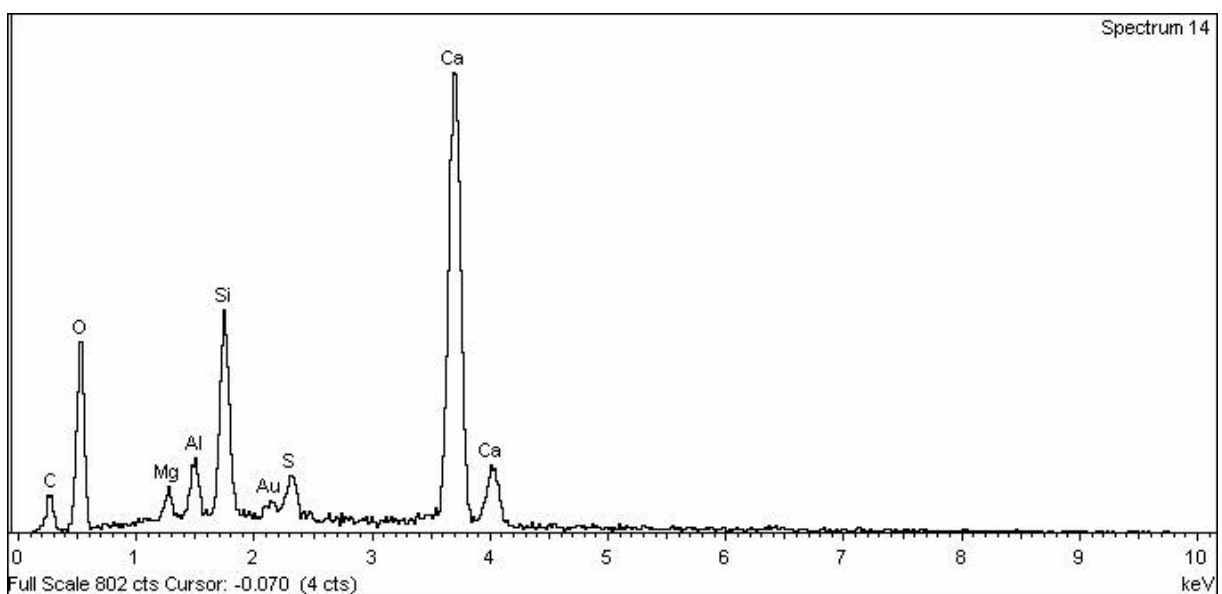


Figura 49: Espectro de EDS em amostra de cimento Portland CPV.

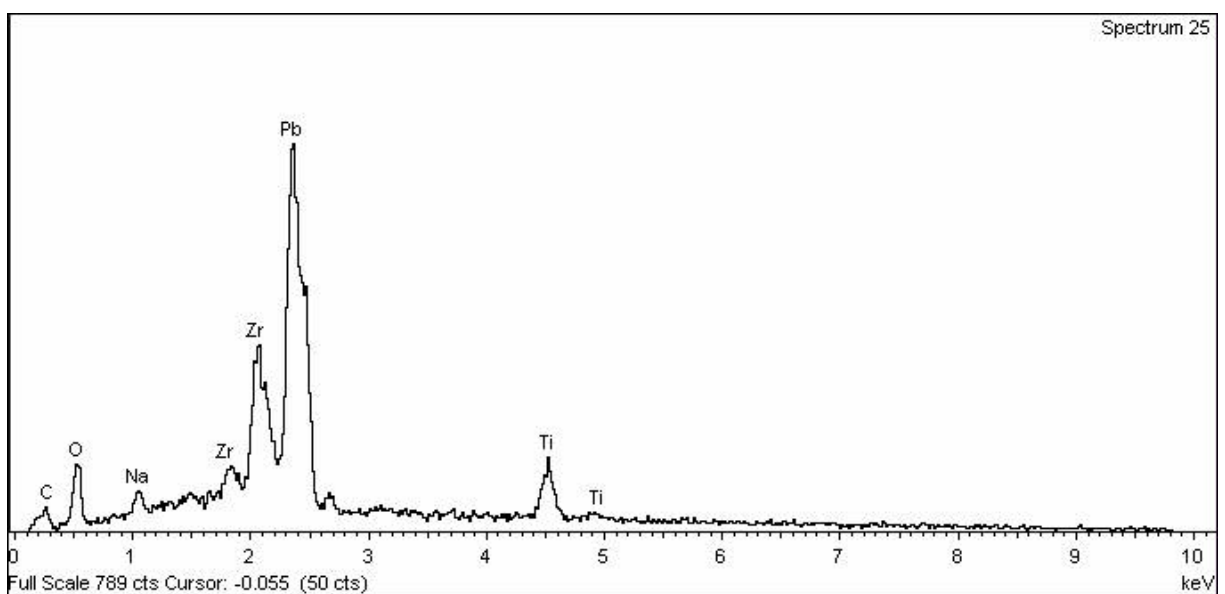


Figura 50: Espectro de EDS em PZT sinterizado. Pó obtido pelo método dos precursores poliméricos.

Nota-se nos espectros de EDS obtidos para amostras de compósitos com $\Phi = 0,1; 0,3; 0,5$, **figuras 51, 52 e 53** respectivamente, que a intensidade relativa dos picos referentes a cálcio e chumbo diminuem com o aumento do volume de PZT utilizado, como era de se esperar. Nota-se também que a intensidade dos picos de Ti fica praticamente inalteradas mesmo com o aumento de teor de PZT, enquanto que o pico referente ao Zr não é observado nas amostras de compósito, já que este pico fica camuflado pela presença de um pico intenso de Si, o qual é registrado na região entre 1,7 a 1,9 keV. As intensidades dos picos de C e O são maiores que as encontradas nos espectros de PZT puro devido à presença de carbonatos na composição do CPV.

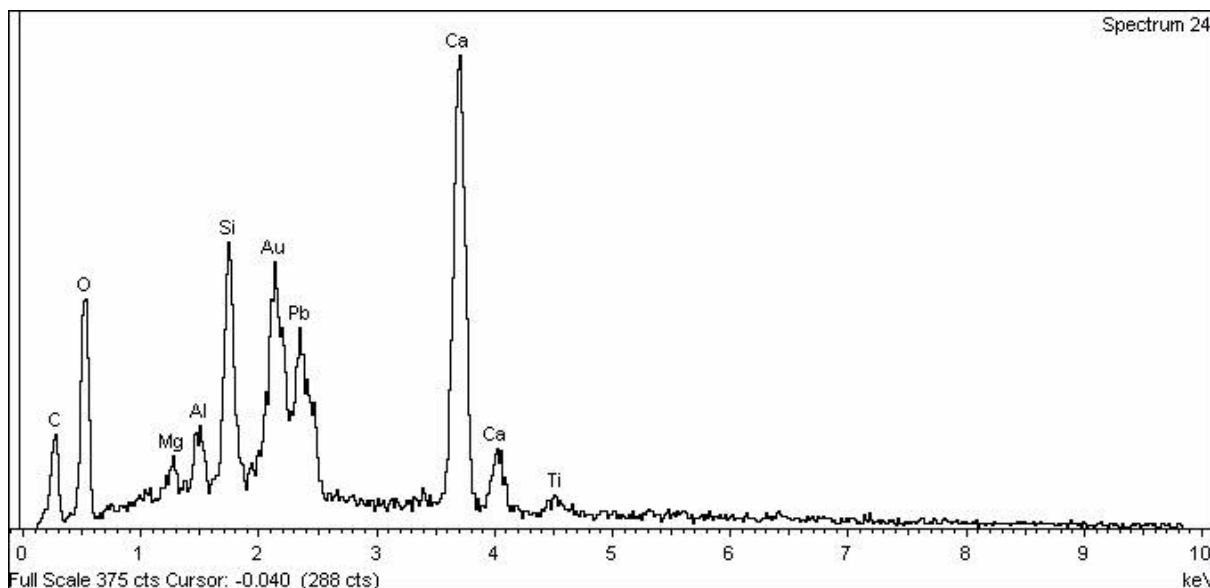


Figura 51: Espectro de EDS em amostra do compósito CPV/PZT com $\Phi=0,1$

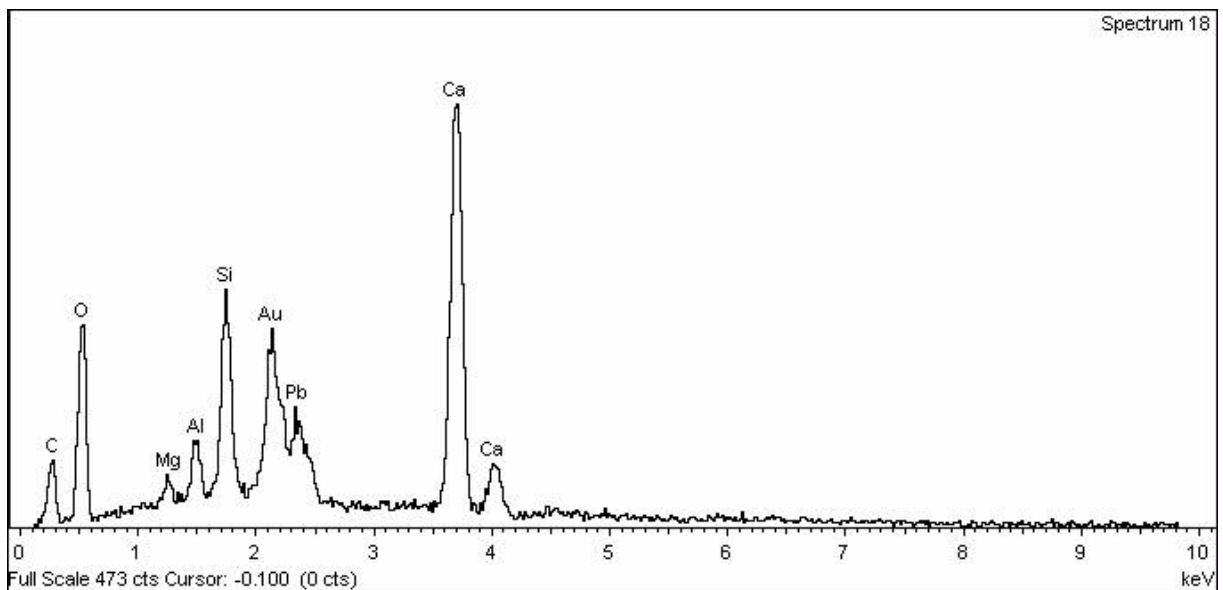


Figura 52: Espectro de EDS em amostra do compósito CPV/PZT com $\Phi=0,3$

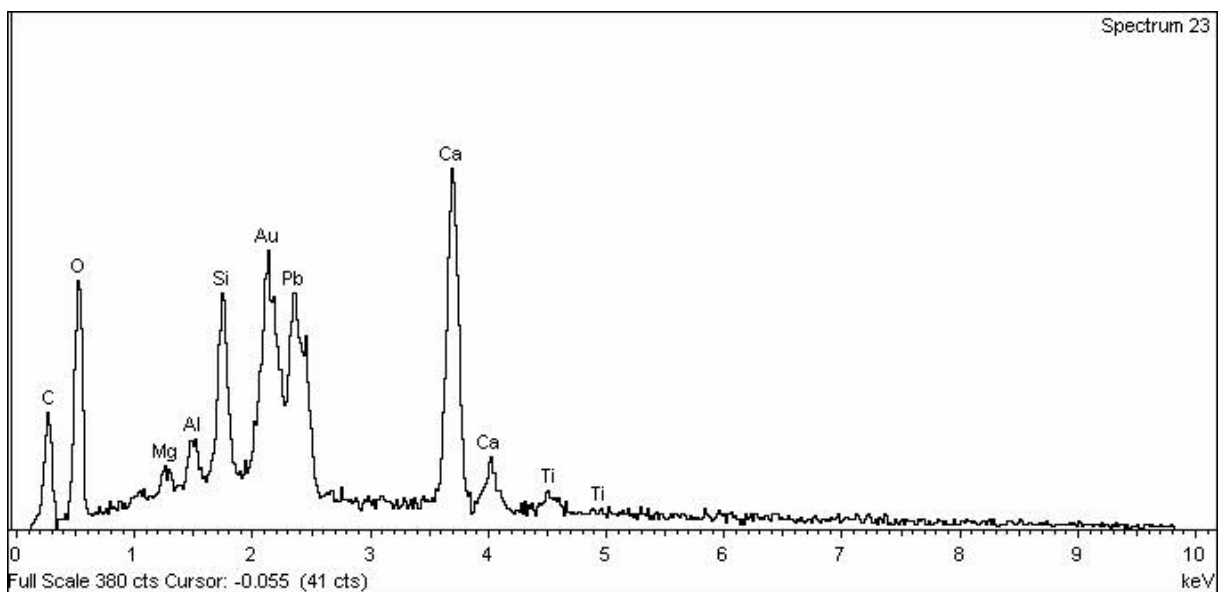


Figura 53: Espectro de EDS em amostra do compósito CPV/PZT com $\Phi=0,5$.

4.5. Ensaio de Dureza

Para o ensaio de resistência a compressão foram inicialmente produzidos corpos de prova de cimento puro e com a adição de 10% de PZT em relação a seu volume. Ocorreu, no entanto que provavelmente devido a grande quantidade de poros presentes, evidenciado pela densidade abaixo da prevista, ambas as amostras romperam-se logo no início do ensaio, não

sendo possível uma correta e satisfatória caracterização. A formação da porosidade excessiva se deu basicamente pelo fato de as amostras possuírem uma espessura relativamente grande. Devido a essa espessura considerável seria necessário algum método de vibração para o correto adensamento da pasta de cimento, o que se tornou de certa forma muito difícil devido às dimensões tão pequenas das amostras em relação aos equipamentos existentes no mercado para esse tipo de procedimento.

Dessa forma, por não ter sido satisfatório o ensaio proposto, optou-se por analisar a influência do PZT na resistência final das pastilhas através da dureza. Esta propriedade não é a mais satisfatória na análise da resistência mecânica do cimento, principalmente resistência à tração e compressão, mas é sem dúvida um indicativo de como a adição da carga de PZT pode afetar a resistência mecânica do cimento quanto às cargas aplicadas.

Dureza é a propriedade característica de um material sólido, que expressa sua resistência a deformações permanentes e está diretamente relacionada com a força de ligação dos átomos. Ela pode ser avaliada a partir da capacidade de um material "riscar" o outro ou de um material penetrar o outro, sendo utilizado para este último, o chamado ensaio de penetração (COUTINHO, 2005).

Os valores obtidos no ensaio de dureza HR 15 T usando microdurometro estão organizados na *tabela 7*.

Tabela 7: Resultado do ensaio de dureza

| Concentração de PZT | Dureza HR |
|-----------------------------|---|
| Cimento Puro | 86 a 96 |
| 10 % PZT | 58 a 67 |
| 30 % PZT | 52 a 60 |
| 50 % PZT | 30 a 35 |
| 10% PZT com adição de areia | Impossível dimensionar devido rompimento das amostras |

Como mencionado anteriormente, no ensaio de dureza Rockwell, uma impressão profunda corresponde a um valor baixo na escala e uma impressão rasa corresponde a um valor alto. Dessa forma, de acordo com os valores obtidos é possível afirmar que a adição do PZT ao cimento faz com que haja uma fragilidade da amostra e uma diminuição de sua resistência mecânica, já que na amostra produzida somente com cimento a profundidade foi bem mais baixa em comparação com as demais amostras onde houve adição de PZT,

notando-se um aumento da profundidade do penetrador à medida que também aumenta a concentração de PZT. É correto também afirmar que a adição de areia ao compósito de CPV e PZT, ao contrário do que acontece com peças de concreto de grande dimensão, faz com que a amostra torne-se ainda mais frágil, possuindo uma menor resistência em comparação com a outra produzida na mesma concentração de PZT e cimento, mas sem a adição de areia.

Os resultados indicam que as cargas de PZT não apresentam ligações químicas formais com as partículas de silicatos e aluminatos. No compósito com $\Phi=0,5$ as partículas de PZT dispersas na matriz atuam reduzindo a coesão das partículas de silicato e diminuindo consideravelmente a dureza Rockwell do cimento puro de 96 para 35 (escala HR).

Desta forma, compósitos CPV-PZT conectados 0-3 não podem ser empregados em sensores ou atuadores como elementos estruturais, mas sim devem estar dispostos na estrutura de concreto em alguma região na qual sua disposição não receba esforços mecânicos consideráveis.

4.6. Espectroscopia de Impedância

Devido às propriedades do PZT é necessário o uso de um eletrodo nas faces da amostra para que haja o acoplamento elétrico entre o compósito e o impedancímetro. Sendo assim, as amostras foram pintadas com cola prata (Iritel, Belgrado, Iugoslávia). Esta cola, após secagem do solvente (350°C/2h) produz um eletrodo de prata com alta condutividade elétrica.

Analisando a curva da *figura 54*, nota-se que a constante dielétrica (ϵ'), que está relacionada à capacidade de polarização, cai significativamente com a frequência, indicando que o compósito é mais bem empregado no armazenamento de sinais em baixa frequência, compatível com as aplicações previstas para este tipo de material; ou seja, sensores de vibrações mecânicas de baixa periodicidade, resultante do trânsito de veículos, pedestres ou vibrações acústicas causadas por ventos fortes. Pode-se concluir também que com o aumento da concentração de PZT no compósito, este se torna menos resistivo à medida que aumenta a facilidade de orientação dos seus dipolos.

Os valores da constante dielétrica podem ser convertidos em capacitância no domínio da frequência utilizando o fator geométrico da amostra conforme discutido na seção 3.3.6.

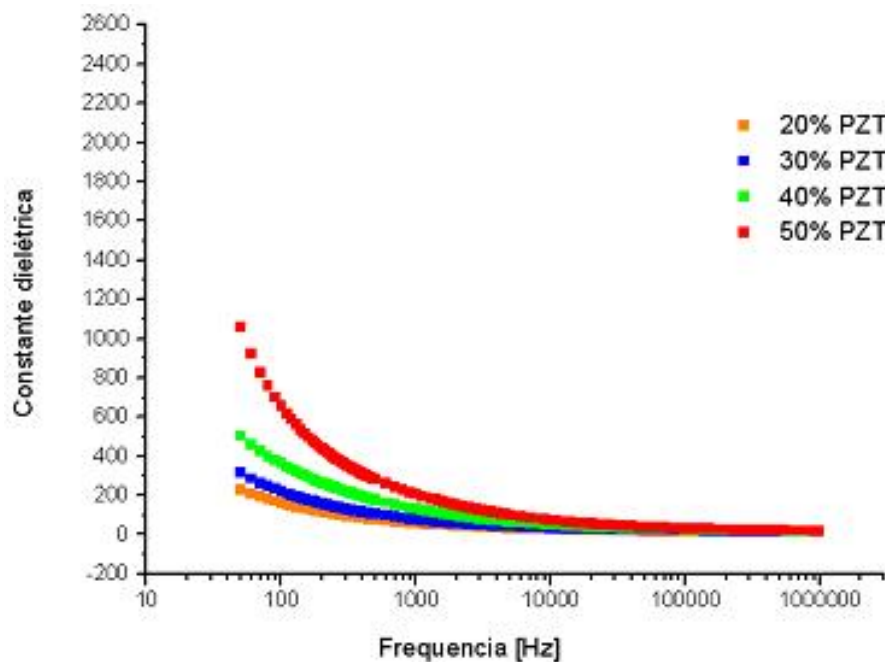


Figura 54: Gráfico da constante dielétrica em função da frequência para compósitos CPV/PZT

Os valores de constante dielétrica observados para compósitos com concentração volumétrica de PZT em 20, 30, 40 e 50% a 1kHz são respectivamente: 30, 50, 120 e 220, estando de acordo com os dados observados por Li e Dong (2005) obtidos em compósitos de Cimento Branco/PZT, assim como os dados apresentados por Chaipanich, Jaitanong e Tunkasiri (2007), para compósitos CPII/PZT.

A perda dielétrica é proporcional à quantidade de energia elétrica dissipada pelas moléculas para alinhar os dipolos. Na *figura 55* é possível observar que houve uma grande perda dielétrica para as diferentes concentrações de PZT, em especial no compósito com maior concentração. O aumento do volume de PZT na amostra faz com que haja maior facilidade na orientação de seus dipolos, ou seja, o compósito se polariza mais facilmente; mas por outro lado é observada uma grande perda dielétrica. Este fato pode ser explicado pela interferência da alta resistência das amostras, conforme pode ser verificado no gráfico da parte real em função da frequência (*figura 56*). Essa alta resistência elétrica do compósito é devido a matriz de cimento CPV que atua como um isolante elétrico.

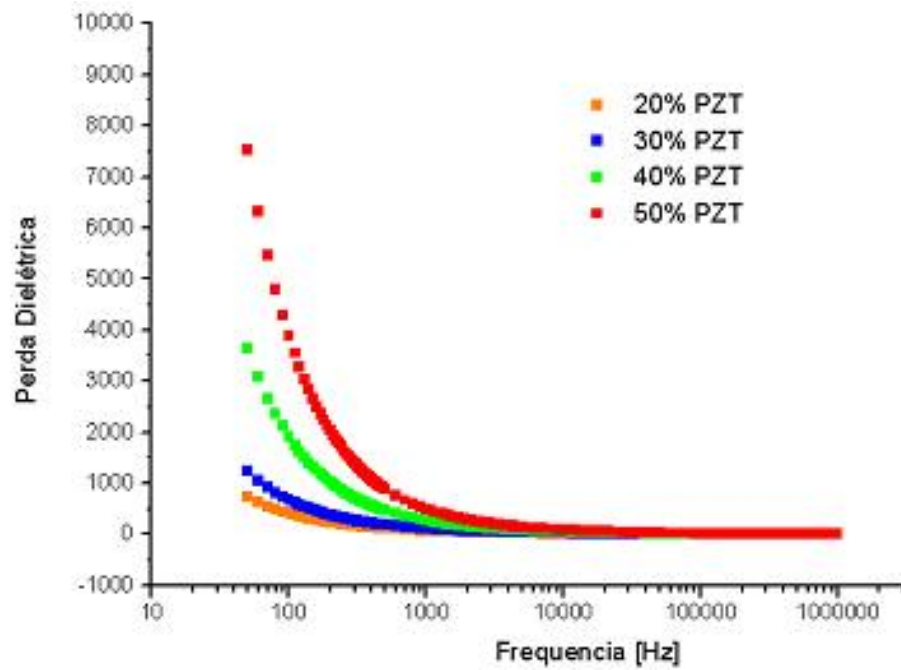


Figura 55: Gráfico da perda dielétrica em função da frequência para compósitos CPV/PZT.

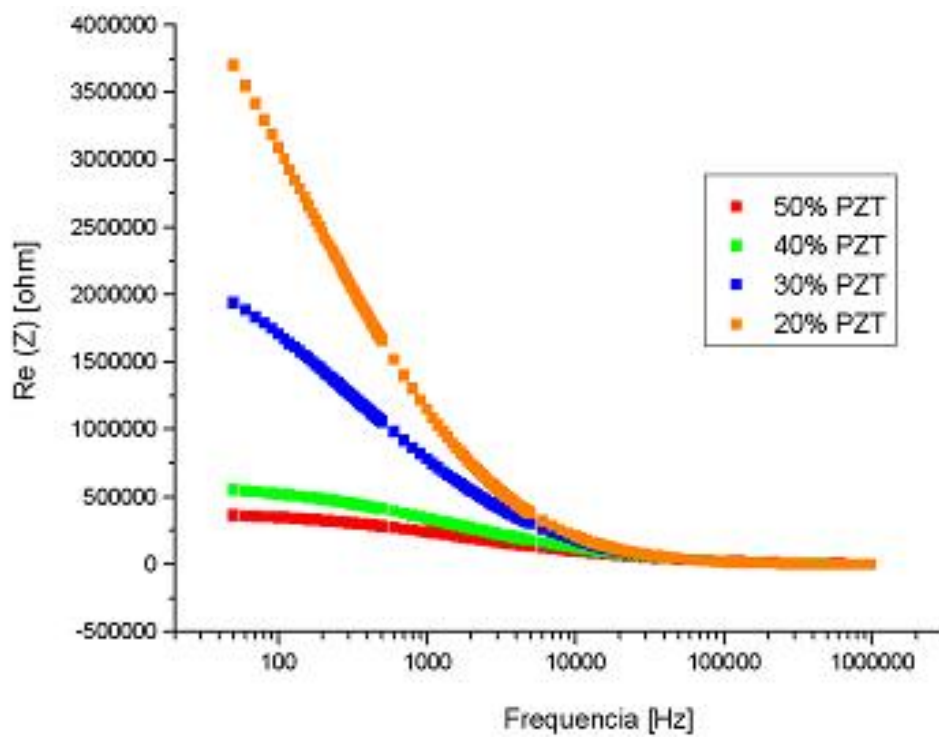


Figura 56: Gráfico da Parte Real (Z) em função da frequência para compósitos CPV/PZT.

Na *figura 57* observa-se o gráfico da parte imaginária da impedância em função da frequência. Esse resultado nos dá o tempo de relaxação, que é uma medida da velocidade de polarização da amostra. O tempo de relaxação é dado pela fórmula:

$$T_R = \frac{1}{2\pi f}$$

A frequência “f” é a frequência para a qual a parte imaginária é máxima. Pode-se notar que com o aumento da concentração de PZT há também um aumento da frequência “f”, o que implica em uma conseqüente diminuição do tempo de relaxação. Sendo assim quanto maior a concentração de PZT na amostra, mais rapidamente o compósito irá se polarizar.

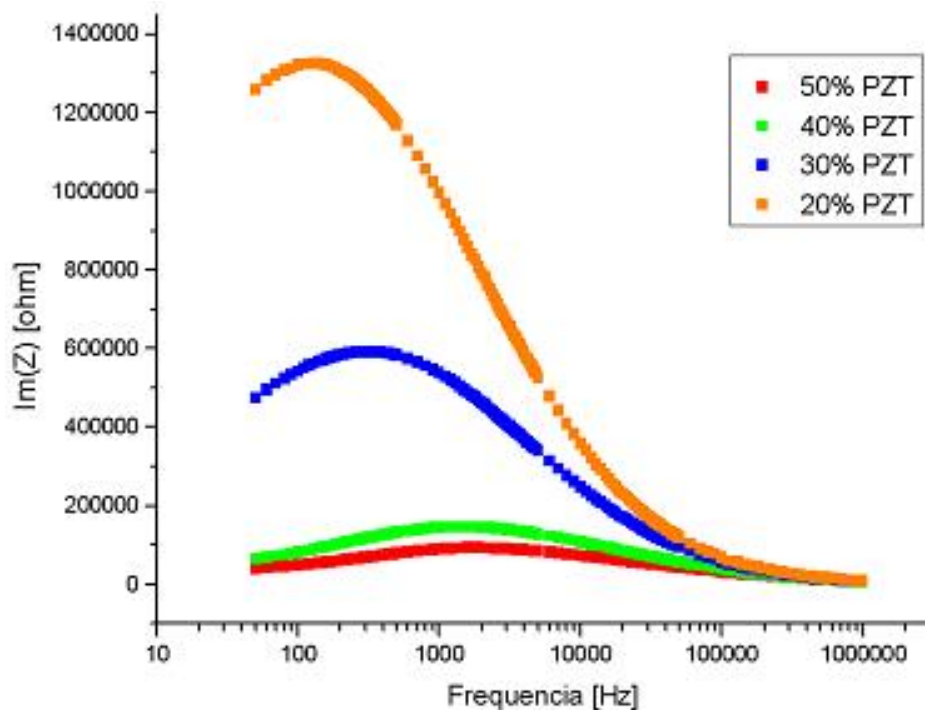


Figura 57: Gráfico da Parte Imaginária-Im (Z) em função da frequência.

4.7 Polarização / Curvas de Histerese

Os compósitos com teor de cerâmica $\Phi = 0,2$ e $0,3$ não apresentaram curva de histerese, provavelmente devido ao rompimento dielétrico, já que essas amostras não conseguiram suportar campos elétricos com alta intensidade, fazendo com que as mesmas literalmente trincassem. As amostras do compósito com $\Phi = 0,4$ e $0,5$ apresentaram curvas de histerese sem rompimento dielétrico até campos com ddp de 2000V. Acima desta tensão todas as amostras analisadas apresentaram rompimento, não apresentando histerese nos compósitos mais duros ao campo elétrico.

Analisando as curvas apresentadas na *figura 58* referentes às curvas de histerese dos compósitos $\Phi = 0,4$ e $0,5$ observamos que todos os compósitos apresentam histerese arredondada, principalmente a curva para 50% (PZT preparado por mistura de óxidos). Este comportamento indica que a amostra está prestes a romper dieleticamente, havendo fuga de corrente devido a alta tensão aplicada. Esta corrente não filtrada pelo equipamento deixa a curva arredondada, e, portanto os dados de Polarização Remanescente não podem ser comparados, já que parte da polarização lida é referente à contribuição de corrente capacitiva da amostra.

Evidencia-se que os valores de polarização remanescente são baixos se comparados ao PZT puro ($10-20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Este comportamento indica que um baixo volume de partículas cerâmicas foram polarizadas, o que deve estar relacionado ao isolamento elétrico da matriz de cimento e aos buracos (poros) na microestrutura, que impossibilitam o aumento da tensão elétrica entre os eletrodos. A origem do PZT não exerce influência na polarização do compósito, já que foram utilizados pós de PZT sintetizados com diferentes metodologias e o comportamento ferroelétrico das amostras não foram significativamente alterados.

O campo elétrico máximo utilizado foi de 10kV/cm, abaixo do campo coercitivo do PZT que é 12kV/cm (HIGASHIHATA, YAGI, SAKO; 1986), ou seja, existe a necessidade de empregar campo elétrico maior ao utilizado, considerando que o campo elétrico efetivo nas inclusões cerâmicas para compósitos 0-3 é dado por:

$$E_c = (3\varepsilon_{\text{compósito}} / (2\varepsilon_{\text{compósito}} + \varepsilon_{\text{cerâmica}})) \cdot E_0 \quad \text{-(HIGASHIHATA, YAGI, SAKO; 1986)}$$

onde E_0 é o campo elétrico aplicado na amostra.

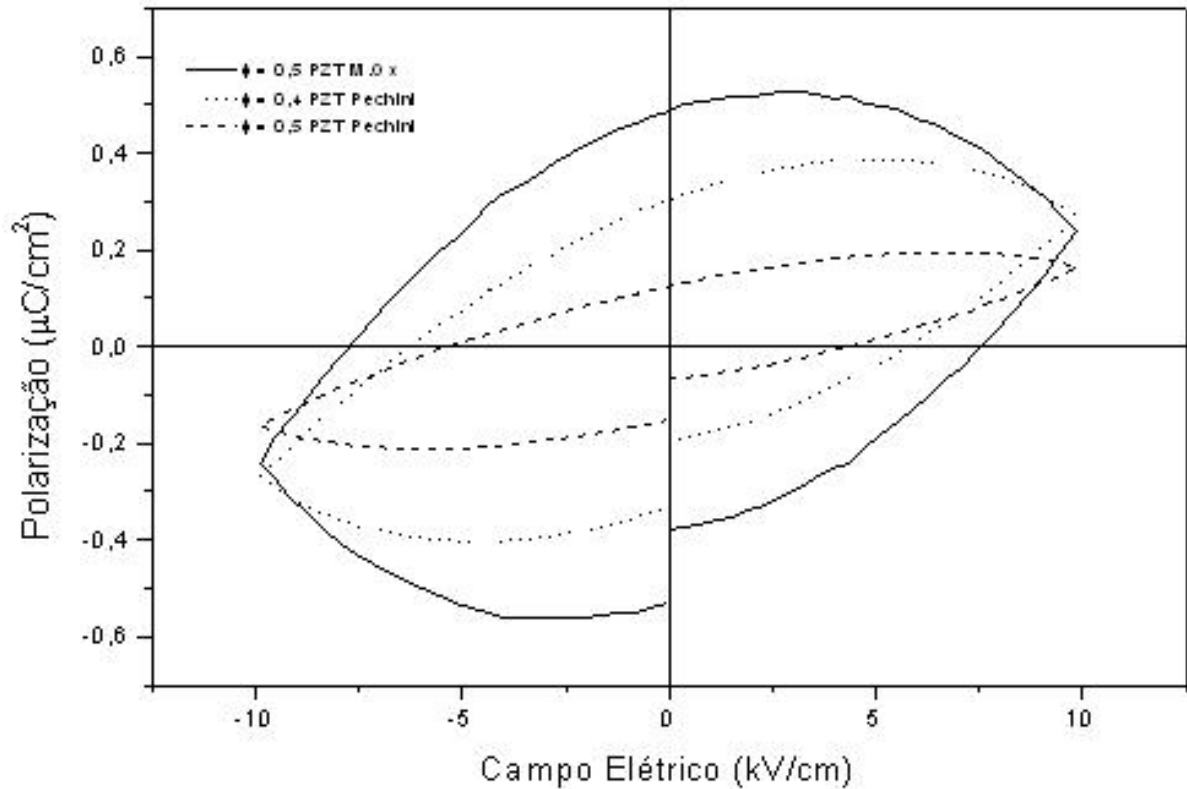


Figura 58: Curvas de Histerese P-E para compósitos CP/PZT

4.6. Caracterização Piezoelétrica

Na *tabela 8* foram organizados os dados de coeficiente piezoelétrico direto, d_{33} , o qual fornece a carga elétrica produzida quando a amostra é mecanicamente deformada. Nota-se que o aumento de carga PZT na matriz do compósito aumenta os valores obtidos de d_{33} , mas mesmo para o compósito com 50% em PZT o coeficiente d_{33} está bem abaixo daquele observado para PZT puro. Este resultado indica que o campo elétrico (DC) aplicado na amostra não foi suficiente para polarizar o material, já que o coeficiente piezoelétrico das amostras obtido foi abaixo do esperado. Esse baixo valor pode ser explicado por três fatores principais: a) não se conseguiu obter uma perfeita homogeneização entre o cimento e o PZT; b) a tensão utilizada no processo de polarização foi abaixo da necessária, já que as amostras se

rompiam antes de atingirem esta última; c) os compósitos obtidos apresentaram uma alta porosidade, o que afeta de forma negativa as propriedades piezoelétricas do material. Essa alta concentração de poros pode ser observada no resultado das densidades finais dos compósitos obtidas (item 4.1) bem como nas micrografias executadas através de MEV (item 4.4.1).

Tabela 8: Coeficiente piezoelétrico d_{33} para compósitos polarizados em tensão DC (3,5 Kv/mm).

| Concentração de PZT | d_{33} (pC/N) |
|----------------------------|-----------------------------------|
| Cimento Puro | - |
| 10% de PZT | 1 |
| 30% de PZT | 3 |
| 50% de PZT | 7 |
| PZT Puro | 110 |

5. Conclusões

De acordo com os resultados obtidos podemos chegar às seguintes conclusões:

- A concentração de água ideal para fabricação do compósito é de 30,00% para a pastilha fabricada com a concentração de 10% de PZT, 22,50% para a pastilha fabricada com a concentração de 30% de PZT, 19,50% para a pastilha fabricada com a concentração de 10% de PZT e 30,00% para a pastilha fabricada somente a partir do cimento Portland;
- O processo de incorporação do PZT não alterou significativamente a cura do cimento; ou seja, o mesmo processo de cura do cimento puro pode ser utilizado para a cura do compósito;
- Os compósitos obtidos apresentaram um alto grau de porosidade, o que influencia de forma negativa suas propriedades piezoelétricas;
- O aumento da concentração de PZT na matriz de cimento fez com que o compósito aumentasse sua resistividade;
- A polarização DC não foi suficiente para polarizar o material devido ao fato de ter sido obtido um parâmetro piezoelétrico (d_{33}) muito baixo para todas as concentrações de PZT;
- É possível a obtenção de compósitos dielétricos utilizando os precursores propostos no trabalho, já que com o aumento da concentração do PZT foi obtida alguma piezoeletricidade com este compósito. Entretanto os compósitos produzidos no projeto não possuem piezoeletricidade adequada para serem utilizados como sensores piezoelétricos;

- Alterando-se a metodologia para produção de compósitos prensados, com mistura de fases PZT e Cimento Portland em moinho de alta energia, a porosidade dos compósitos pode ser sensivelmente reduzida e espera-se que o desempenho piezoelétrico do material possa ser significativamente melhorado.

6. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Homogeneização de Fases em moinhos de alta energia (planetários).
- Estudo da influencia do tamanho de grãos do PZT nas propriedades dielétricas, na polarização ferroelétrica e na piezoeletricidade do compósito CP/PZT.
- Montagem de compósitos por prensagem e/ou por vibrações mecânicas.
- Montagem de compósitos por placas paralelas (conectividade 2-2) e estudo das propriedades dielétricas, ferroelétricas e piezoelétricas dos mesmos.

7. Referências Bibliográficas

- ARI-GUR, P; BENGUIGUI, L. Solid State Commun, 1974, 15, 1077.
- BARBOSA, F. S. Apostila de Resistência dos Materiais, 2007.
- BARBULESCU, A.; BARBULESCU, E.; BARBULESCO, D; “Ferroelectrics”, 1983, 47, 221.
- BATRA, A. K. et al. Studies on DTGS : PVDF composites for pyroelectric infrared detectors. Integrated Ferroelectrics, v. 63, p. 673-675, 2004.
- BAUER, F. et al, J. Am. Ceram. Soc. 1980, 63, 268
- BERLINCOURT, J. H. “Electronics Ceramics - Piezoelectrics and electrooptics Ceramics”, 1963, 141-225.
- BUDD, K. D.; DEY, S. K.; PAYBE, D. A. Proc Brit Ceram. Soc. 1985, 36, 107.
- CHAIPANICH, A.; JAITANONG, N.; TUNKASIRI, T. Fabrication and properties of PZT-ordinary portland cement composites. Materials Letters, v. 61, p. 5206-5208, 2007.
- CHAN, H. L. W.; CHEN, Y.; CHOY, C. L. Thermal hysteresis in the permittivity and polarization of lead zirconate titanate/vinylidene fluoride-trifluoroethylene 0-3 composites. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, v. 3, n. 6, p. 800-805, Dec. 1996.
- CHANDRATREYA, S. S.; Fulrath, M. R.; Pask, J. A. J. Am. Ceram. Soc. 1981, 64, 422.
- CHEUNG, M. C.; CHAN, H. L. W.; CHOY, C. L. Dielectric relaxation in barium titanate/polyvinylidene fluoride-trifluoroethylene composites. Ferroelectrics, v. 264, n. 1/4, p. 1721-1726, 2001.
- CHOY, S. H. et al. Study of 1-3 PZT fibre/epoxy composite force sensor. Applied Physics A-Materials Science & Processing, v. 81, n. 4, p. 817-821, Sept. 2005.
- COUTINHO, J. S. Materiais de construção – Metais e Ligas metálicas, Centro de Tecnologia e Pesquisa MAHLE – SP, 2005.
- DASGUPTA, D. K.; DOUGHTY, K. Polymer ceramic composite-materials with high dielectric-constants. Thin Solid Films, v. 158, n. 1, p. 93-105, Mar. 1988.
- DESU, S. B.; Payne, D. A. J. Am. Ceram. Soc. 1990, 72, 3407.
- DIAS, C. J.; DASGUPTA, D. K. Inorganic ceramic/polymer ferroelectric composite electrets.

IEEE Transactions On Dielectrics And Electrical Insulation, v. 3, n. 5, p. 706-734, Oct. 1996. Disponível em: <http://www.lrm.ufjf.br/pdf/06compressao.pdf>., Laboratório de Resistência dos Materiais da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF). Acesso em: 06 jun. 2008.

DONG, B.; LI, Z. Cement-based piezoelectric ceramic smart composites. *Composites Science and Technology*, v. 65, p. 1363-1371, 2005.

DUREZA, Disponível em <http://pt.wikipedia.org/wiki/Dureza>. Acesso em: 29 jun. 2008.

EGUSA, S.; IWASAWA, N. Piezoelectric paints - preparation and application as built-in vibration sensors of structural-materials. *Journal of Materials Science*, v. 28, n. 6, p. 1667-1672, Mar. 1993.

EVANS, J. Ferroelectrics materials tutorial: what we are looking for? Radiant Technologies, 2002. Disponível em: <http://www.ferroelectric testers.com/html/specs.html#tut> . Acesso em: 13 ago. 2004.

EVANS, J. Ferroelectrics materials tutorial: what we are looking for? **Radiant Technologies**, 2002. Disponível em: <http://www.ferroelectric testers.com/html/specs.html#tut> . Acesso em: 13 ago. 2007.

FERNANDES Losano, J. F., Moure, C. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 1988, 27, 17.

FRANÇA, E. P. "Tecnologia básica do concreto", 2002.

FRANCHIN, M. N. Sensores. Apostila do curso de Robótica da Universidade Estadual Paulista (UNESP) de Bauru, 1999.

FUKADA, E. New piezoelectric polymers. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1- Regular Papers Short Notes & Review Papers*, v. 37, n. 5B, p. 2775-2780, May 1998.

FURUKAWA, T.; ISHIDA, K.; FUKADA, E. Piezoelectric properties in the composite systems of polymers and PZT ceramics. *Journal of Applied Physics*, v. 50, n. 7, p. 4904-4912, July 1979.

GIMENES, R. et al. Composites PVDF-TrFE/BT used as bio-active membranes for enhancing bone regeneration. In: BAR-COHEN, Y. (Ed.). *Proceedings of SPIE: Smart Structures and Materials 2004: electroactive polymer actuators and devices (EAPAD)*. Bellingham: SPIE, 2004. v. 5385, p. 539-547.

GRAY R. B. U. S. Patent. 1949,. 486

HAERTLING, G. H. "Ferroelectric ceramics: History and technology". *J. Am. Ceram. Soc.* 82(4):797, 1999.

HARRISON, W. B.; LIU, S. T. Pyroelectric properties of flexible PZT composites. *Ferroelectrics*, v. 1/4, n. 27, p. 125-128, 1980.

HIGASHIHATA, Y.; YAGI, T.; SAKO, J. Piezoelectric properties and applications in the composite system of vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymer and PZT ceramics. *Ferroelectrics*, v. 68, p. 63-75, 1986.

JONA, F.; SHIRANE, G., *Ferroelectric Crystal*, New York, Pergamon Press, 1962, cap 4-5.

JONA, F.; SHIRANE, G., *Ferroelectric Crystal*, New York, Pergamon Press, 1962, cap 4-5.

KU, C. C.; LIEPINS, D. **Electrical Properties of Polymers**. Ed. Hanser Publishers, Munich 1987

KULCSAR, F., *J. Am. Ceram. Soc.* 1953, 42, 343.

KWOK, K. W.; CHAN, H. L. W.; CHOY, C. L. Lead Zirconate Titanate/poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) 1-3 composites for ultrasonic transducer applications. *IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control*, v. 46, n. 3, p. 626-637, May 1999.

KWOK, K. W.; CHAN, H. L. W.; CHOY, C. L. Lead Zirconate Titanate/poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) 1-3 composites for ultrasonic transducer applications. *IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control*, v. 46, n. 3, p. 626-637, May 1999.

LAFARGE CIMENTOS. Disponível em <<http://www.lafarge.com.br>>. Acesso em: 25 jun. 2008

LAM, K. H. et al. Dielectric properties of 65PMN-35PT/P(VDF-TrFE) 0-3 composites. *Microelectronic Engineering*, v. 66, n. 1/4, p. 792-797, Apr. 2003.

LEVASSORT, F. et al. Effective electroelastic moduli of 3-3(0-3) piezocomposites. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, v. 46, n. 4, p. 1028-1034, July 1999.

LEVASSORT, F. et al. Modeling of highly loaded 0-3 piezoelectric composites using a matrix method. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, v. 45, n. 6, p. 1497-1505, Nov. 1998.

LINES, M. E.; GLASS, A. M. "Principles and applications of ferroelectrics and related materials": Oxford classic text in the physical sciences. Oxford: Oxford University Press, 2001. 680 p.

LOPES, G. A. "Cimento Portland, Propriedades e Fabricação", 1998

LOVINGER, A. J. – Poly (vinylidene fluoride) In: *Developments in Crystalline Polymers*, D. C. Bassett Ed.; London, Applied Science Publisher, P. 195 (1982).

MABUD, S. A. *J. Appl. Cryst.* 1980, 13, 211.

MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy – emphasizing solid materials and systems, John Wiley & Sons, EUA, 1987.

MACHADO, W. S. Espectroscopia de Impedância da Blenda poli(o-metoxianilina)/poli(p-hidroxiestireno)-b-poli-isopreno, 2005.

MALMONGE, L. F.; MALMONGE, J. A.; SAKAMOTO, W. K. Study of pyroelectric activity of PZT/PVDF-HFP composite. *Materials Research*, v. 6, n. 4, p. 469-473, 2003.

MONTEIRO, H. Lafarge Cimentos, comunicação oral, Belo Horizonte, 2007.

NEWNHAM, R. E.; SKINNER, D. P.; CROSS, L. E. Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites. *Materials Research Bulletin*, v. 13, n. 5, p. 525-536, 1978.

OHARA, Y. et al. PZT-polymer piezoelectric composites: a design for an acceleration sensor. *Sensors and Actuators A-Physical*, v. 36, n. 2, p. 121-126, Apr. 1993.

PENA, D.C., “*Avaliação da Expansibilidade da Escória de Aciaria LD curada a vapor para Utilização em peças de Concreto para Pavimentação*”, Dissertação de M.Sc., PPGEC/UFES, Vitória, ES, Brasil, 2004.

PLOSS, B. et al. Pyroelectric activity of ferroelectric PT/PVDF-TRFE. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 7, n. 4, p. 517-522, Aug. 2000.

PLOSS, B.; PLOSS, B. Influence of poling and annealing on the nonlinear dielectric permittivity of PVDF-TrFE copolymers. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 5, n. 1, p. 91-95, Feb. 1998.

POLESE, M. O., CARREIRO, G. L., SILVA, M.G, SILVA, M.R. “Steel slag microstructural characterization”, 2006.

REIMER, L. *Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis*, Springer-Verlag, 1985

RITTENMYER, K. et al. Piezoelectric 3-3 composites. *Ferroelectrics*, v. 41, n. 1/4, p. 323-329, 1982.

ROBERTSON, D.; COCHRAN, S. Experimental investigation of alternative pre-stress components for a 3-1 connectivity multilayer piezoelectric-polymer composite ultrasonic transducer. *Ultrasonics*, v. 40, n. 1/8, p. 913-919, May 2002.

SAKAMOTO, W. K.; MARIN-FRENCH, P.; DASGUPTA, D. K. Characterization and application of PZT/PU and graphite doped PZT/PU composite. *Sensors and Actuators A-Physical*, v. 100, n. 2/3, p. 165-174, Sept. 2002.

SAKAMOTO, W. K.; SHIBATTA-KAGESAWA, S. T.; MELO, W. L. B. Voltage responsivity of pyroelectric sensor. *Sensors and Actuators A-Physical*, v. 77, n. 1, p. 28-33, Sept. 1999.

SALLOWAY, A. J. et al. The active control of sound reflection-transmission coefficients using piezoelectric composite-materials. *Ferroelectrics*, v. 134, n. 1/4, p. 89-91, 1992.

SAVAKUS, H. P.; KLICKER, K. A.; NEWNHAM, R. E. PZT-epoxy piezoelectric transducers: a simplified fabrication procedure. *Materials Research Bulletin*, v. 16, n. 6, p. 677-680, June 1981.

SAWAGUCHI, E. *J. Phys. Solid States*, 1970, 12, 1084

SHIRANE, G.; SUZUKI, K., TAKEDA, A.; *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1952, 7, 12.

SHIRANE, G.; TAKEDA, A.; *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1952, 7,5.

SHREVE, R. N., JR, J. A. B, "Chemical Process Industries", Fourth edition, p. 142, 1997.

SHROUT, T. R.; SCHULZE, W. A.; BIGGERS, J. V. Simplified fabrication of PZT-polymer composites. *Materials Research Bulletin*, v. 14, n. 12, p. 1553-1559, 1979.

SMITH, W. A.; AULD, B. A. Modeling 1-3 composite piezoelectrics - thickness-mode oscillations. *IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control*, v. 38, n. 1, p. 40-47, Jan. 1991.

TANDON, R. P. et al. Dielectric, piezoelectric and acoustical properties of high-performance piezorubber composite hydrophone. *Journal of Materials Science Letters*, v. 12, n. 15, p. 1182-1184, Aug. 1993.

WANG, D. Y.; LI, K.; CHAN, H. L. W. High frequency 1-3 composite transducer fabricated using sol-gel derived lead-free BNBT fibers. *Sensors and Actuators A-Physical*, v. 114, n. 1, p. 1-6, Aug. 2004.

WILKINSON, A. P, *Chem. Mater.* 1994, 6, 750.

YAMADA, T.; UEDA, T.; KITAYAMA, T. Piezoelectricity of a high-content lead zirconate titanate polymer composite. *Journal of Applied Physics*, v. 53, n. 6, p. 4328-4332, June 1982.

ZANETTI, S. M.. Preparação e Caracterização de Filmes Finos Ferroelétricos de $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ e $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Obtidos por Método Químico. Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – Universidade Federal de São Carlos, Fev. 2001.

ZHANG, Q. M. et al. Characterization of the performance of 1-3 type piezocomposites for low-frequency applications. *Journal of Applied Physics*, v. 73, n. 3, p. 1403-1410, Feb. 1993.