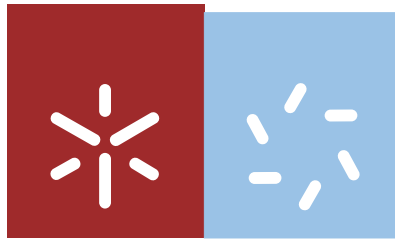


Universidade do Minho
Escola de Ciências

Miguel Alberto Reis Carvalho Araújo

**Análise de Modelos de Constante
Dielétrica para Materiais Compósitos**



Universidade do Minho

Escola de Ciências

Miguel Alberto Reis Carvalho Araújo

Análise de Modelos de Constante Dielétrica para Materiais Compósitos

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Física – Formação Contínua de Professores

Trabalho realizado sob a orientação do

Doutor Senentxu Lanceros-Méndez

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE;

Universidade do Minho, ___/___/_____

Assinatura: _____

It takes a lot of preparation to even understand the words

Richard Feynman

Run, rabbit run

Dig that hole, forget the sun

And when at last the work is done

Don't sit down it's time to dig another one

Roger Waters

Agradecimentos

Ao meu orientador, Professor Doutor Senentxu Lanceros-Mendez, por todo o apoio, incentivo, motivação, compreensão, confiança transmitida e paciência.

Aos meus pais por tornarem possível o caminho que percorri até chegar a este ponto.

A todos os meus colegas e amigos do grupo de investigação, nomeadamente, Clarisse, Kate, Libânio e Johnny por todo o incentivo, preocupação e cooperação; Jaime pela motivação para a Física; Carlos Costa, Pedro Costa e Sencadas por toda a ajuda; A todos os restantes que deram o seu apoio, Anabela, Daniela, Vanessa, Armando, Marco, Pedro Martins, Renato e Zé Carlos.

Special thanks to my friend Lída.

A todos os meus familiares, amigos e pessoas fantásticas que contribuíram, ainda que inconscientemente, para o meu sucesso.

Resumo

A preparação de materiais compósitos para o controlo e otimização da resposta dielétrica dos mesmos têm vindo a ser objeto de uma atenção renovada com o surgimento da nanotecnologia e as mais-valias das suas potencialidades.

Nesta dissertação, analisaram-se alguns dos modelos teóricos mais relevantes da literatura que preveem o comportamento da constante dielétrica de compósitos bifásicos em função das constantes dielétricas e frações de volume as suas fases constituintes. Entre estes modelos, distinguiram-se três categorias diferentes, de acordo com as interações e parâmetros contemplados por cada um:

Grupo 1: Modelos que preveem o valor da constante dielétrica em compósitos onde inclusões esféricas se encontram dispersas numa matriz polimérica;

Grupo 2: Adicionalmente aos modelos do grupo anterior, estes modelos têm ainda em conta a polarização dos materiais, bem como as variações locais do campo elétrico e as interações com o mesmo, e as interações entre os domínios;

Grupo 3: Para além dos efeitos contemplados nos modelos dos grupos 1 e 2, os modelos do grupo 3 consideram a influência da forma geométrica e orientação espacial das inclusões.

Estas previsões teóricas foram comparadas com dados experimentais obtidos para a constante dielétrica de um compósito constituído por uma matriz de poli (fluoreto de vinilideno), PVDF, com dispersões de titanato zirconato de chumbo, PZT, com conectividade 0–3. Foram medidas frações de volume de 0 a 0,4 e utilizados grãos com tamanhos de 0,84 a 2,35 μm .

Constatou-se que os modelos do grupo 1 e grande parte dos modelos do grupo 2 não conseguem descrever apropriadamente o comportamento da constante dielétrica dos compósitos estudados. Destes dois grupos, destaca-se o modelo de Looyenga (grupo 2) que se ajusta relativamente bem aos resultados experimentais.

Os efeitos contemplados pelos modelos do grupo 3 revelam-se fundamentais na descrição da constante dielétrica dos compósitos, uma vez que os ajustes efetuados para os modelos de Tinga, Yamada e Bergman são bastante satisfatórios, embora todos os modelos apresentem limitações para o grão de maior tamanho. Concluiu-se, por último, que tanto o fator de despolarização como o fator de forma são determinantes na resposta dielétrica dos materiais, especialmente para frações de volume elevadas.

Abstract

The preparation of composite materials for the control and optimization of its dielectric response have been the subject of renewed attention with the advent of nanotechnology and its potential.

In this dissertation, some of the most relevant theoretical models found in literature have been analyzed. These models predict the behavior of the dielectric constant of biphasic composites as a function of the dielectric constants and volume fractions of their constituents. Three different categories have been distinguished according to interactions and parameters contemplated by each model:

Group 1: Models that predict the value of the dielectric constant in composites where spherical inclusions are dispersed in a polymer matrix;

Group 2: In addition to the models of the previous group, the present models take into account the polarization of the material, as well as local variations of the electric field and the interactions with the field and between the domains;

Group 3: In addition to the effects described in models of groups 1 and 2, the models of the third group consider the influence of the geometric shape and spatial orientation of the inclusions.

These theoretical predictions were compared to experimental data obtained by measuring the dielectric constant of a composite comprising of a matrix of poly (vinylidene fluoride), PVDF, with dispersions of lead zirconate titanate, PZT with 0-3 connectivity. Volume fractions from 0 to 0,4 were measured with grain-size from 0,84 to 2,35 μm .

It was found that the models of the first group and most models of the second can not properly describe the behavior of the dielectric constant of the composites studied. Nevertheless, the model presented by Looyenga (group 2) fits relatively well to the experimental results.

The effects contemplated by the models from the third group are fundamental in describing the dielectric constant of the composite, since the adjustments made to the models of Tinga, Yamada and Bergman are quite satisfactory, although all models have limitations for the greater grain size. We conclude, finally, that both the depolarization factor and the form factor are crucial in the response of dielectric materials, especially for high volume fractions

Simbologia

Ao longo desta dissertação adotar-se-á a simbologia a seguir apresentada, ainda que não tenha sido a utilizada originalmente por alguns autores. Os símbolos e letras aparecem aqui identificados por ordem alfabética. Quando relevante, indica-se, entre parênteses e em itálico o nome em inglês.

Símbolos

A : Área

A_A : Fase anti-ferroelétrica

α : Polarizabilidade atômica

C : Capacidade de um condensador

d : Distância

δ_r : Desvio relativo percentual

ΔV : Diferença de potencial elétrico

\vec{D} : Deslocamento elétrico

\vec{E} : Campo elétrico

E_e : Módulo de elasticidade

ϵ_0 : Permittividade elétrica do vácuo

ϵ : Constante dielétrica ϵ' : Parte real da constante dielétrica

ϵ'' : Parte imaginária da constante dielétrica

$F_{R(LT)}$: Fase ferroelétrica romboédrica

F_T : Fase ferroelétrica tetragonal

\vec{F}_{el} : Força elétrica

L : Comprimento

MPB: Fronteira de fase morfotrópica (*morphotropic phase boundary*)

n : Fator de despolarização

n' : Parâmetro atribuído à forma das partículas

n_c : Número de componentes de um composto

\hat{n} : Vetor unitário normal à superfície

N : Número de dipolos elétricos por unidade de volume

\vec{p} : Momento dipolar elétrico

\vec{P} : Polarização elétrica
 P : Pressão
 P_C : Fase paraelétrica
 Q : Carga elétrica
 Q_b : Carga elétrica de polarização (*bound charge*)
 ρ : Densidade de carga elétrica
 ρ_b : Densidade volumétrica de carga elétrica de polarização (*bound charge*)
 ρ_f : Densidade volumétrica de carga elétrica livre (*free*)
 σ_b : Densidade superficial de carga elétrica de polarização (*bound charge*)
 R^2 : Coeficiente de correlação
 t : Tempo
 τ : Tempo de relaxação
 $\vec{\tau}$: Torque ou momento de uma força
 T : Temperatura
 T_C : Temperatura de Curie
 T_g : Temperatura de transição vítrea
 T_m : Temperatura de fusão
 $\tan\delta$: Perdas dielétricas
 $v \equiv$ Fração de volume do material
 V : Potencial elétrico
 w : Frequência angular
 W_{vol} : Perdas dielétricas por unidade de volume
 Φ : Tamanho das partículas
 χ : Suscetibilidade elétrica

Siglas

AC: Corrente alternada (*Alternating Current*)

CPA: *Coherent Potential Approximation*

DC: Corrente continua (*Direct Current*)

DEMA: *Differential Effective Medium Approximation*

DMA: Dimetilacetamida (*Dimethylacetamide*)

EMT: *Effective Medium Theory*

PVDF: Poli (fluoreto de vinilideno) (*Polyvinylidene Fluoride*)

PZT: Titanato zirconato de chumbo (*Lead Zirconate Titanate*)

VDF: Fluoreto de vinilideno (*Vinylidene Fluoride*)

Índice

1. OBJETIVO E ESTRUTURA DA TESE.....	2
2. INTRODUÇÃO.....	6
2.1. Os dielétricos e a constante dielétrica.....	6
2.2. Materiais Compósitos.....	18
2.2.1. <i>Compósitos</i>	18
2.2.2. <i>Materiais inteligentes; Ferro-, piro- e piezoeletricidade</i>	24
2.2.3. <i>Compósitos cerâmico-polímero: titanato zirconato de chumbo (PZT) – poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF)</i>	28
3. MODELOS DE CONSTANTE DIELÉTRICA EM MATERIAIS COMPÓSITOS.....	34
3.1. Modelos que não contemplam interações, polarização do material nem orientação das inclusões esféricas.....	35
3.1.1. <i>Rayleigh (1892)</i>	35
3.1.2. <i>Maxwell – Garnett (1904)</i>	36
3.1.3. <i>Lichtenecker (1931)</i>	37
3.1.4. <i>Sillars (1937)</i>	37
3.1.5. <i>Landauer (1952)</i>	37
3.1.6. <i>Furukawa, Ishida e Fukada (1979)</i>	38
3.2. Modelos que contemplam as interações com o campo elétrico aplicado, interações entre as inclusões esféricas e a polarização dos materiais.....	38
3.2.1. <i>Maxwell – Garnett (1904)</i>	38
3.2.2. <i>Böttcher (1952)</i>	39
3.2.3. <i>Kerner (1956)</i>	39
3.2.4. <i>Looyenga (1965)</i>	40
3.2.5. <i>Paletto et al. (1973)</i>	41
3.2.6. <i>Bergman (1978)</i>	41
3.2.7. <i>Jayasundere e Smith (1993)</i>	42
3.2.8. <i>Poon e Shin (2004)</i>	43

3.3. Modelos que contemplam interações, forma e orientação das inclusões.....	43
3.3.1. <i>Bruggeman (DEMA, EMT, CPA) (1935)</i>	44
3.3.2. <i>Tinga et al. (1973)</i>	45
3.3.3. <i>Bergman (1978)</i>	47
3.3.4. <i>Yamada, Ueda e Kitayama (1982)</i>	47
3.3.5. <i>Yonezawa e Cohen (1983)</i>	48
3.3.6. <i>Sihvola e Kong (1988)</i>	48
3.4. Estudos de compósitos PZT-PVDF	49
4. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E DETALHES EXPERIMENTAIS	60
5. TESTE E ANÁLISE CRÍTICA DOS MODELOS TEÓRICOS	62
5.1. Comparação entre os modelos teóricos dos grupos 1 e 2	64
5.2. Modelos teóricos do grupo 1 vs. Resultados experimentais.....	71
5.3. Modelos teóricos do grupo 2 vs. Resultados experimentais.....	76
5.4. Modelos teóricos do grupo 3 vs. Resultados experimentais.....	81
5.5. Discussão	86
6. CONCLUSÕES	90
7. BIBLIOGRAFIA.....	94

Índice de figuras

2. INTRODUÇÃO	6
Fig. 2.1 Representação do mesmo átomo a) não polarizado; b) Polarizado pelo campo elétrico, \vec{E} , indicado pela seta.....	7
Fig. 2.2 Dielétrico colocado entre as placas de um condensador: a) Os momentos dipolares alinham-se com o campo elétrico aplicado; b) No interior do dielétrico, a carga total é nula; c) Todo o dielétrico pode ser representado em termos das cargas de polarização que se acumulam nas suas superfícies que estão em contacto com as placas do condensador. A é a área das placas e d a distância entre as mesmas.....	9
Fig. 2.3 Sentido dos campos elétricos no interior de um dielétrico quando se aplica um campo externo, \vec{E}	10
Fig. 2.4 a) Inicialmente, o condensador tem uma capacidade C_0 e uma carga Q_0 acumulada nas placas; b) Insere-se um dielétrico entre as placas e aparece uma corrente elétrica variável, $i(t)$ no circuito enquanto se acumulam mais cargas nas placas; c) A capacidade do condensador aumentou para C e a carga nas placas para Q	15
Fig. 2.5 Parte real, ϵ' , e imaginária, ϵ'' , da constante dielétrica em função da frequência angular ω	16
Fig. 2.6 Diagrama ilustrativo das três categorias de materiais e dos compósitos.....	18
Fig. 2.7 Exemplo (bidimensional) de um compósito com partículas elípticas distribuídas e orientadas aleatoriamente.....	19
Fig. 2.8 Esquema tridimensional de um compósito com inclusões em forma de a) partículas; b) fibras; c) flocos.....	19
Fig. 2.9 Inclusão (reforço) numa matriz de um compósito. a) O reforço liga-se diretamente à matriz: interface; b) Adiciona-se um composto para promover a ligação reforço-matriz: interfase.....	20
Fig. 2.10 Esquema de conectividades para um compósito bifásico. Apresentam-se as conectividades $i-j$, em que $i \geq j$. As zonas sombreadas dizem respeito à fase de conectividade i . As setas nas faces de cada cubo indicam as direções conectadas paralelas aos eixos coordenados XYZ	22
Fig. 2.11 Fluxograma de compósitos polímero piezoelétrico.....	24

Fig. 2.12 Representação de um ciclo de histerese típico para um material ferroelétrico.....26

Fig. 2.13 Esquema dos domínios ferroelétricos num cristal. As setas indicam a polarização.27

Fig. 2.14 Estrutura *perovskite* exemplificada com o PZT.....28

Fig. 2.15 Polimerização do polímero PVDF a partir do monómero VDF. n é o grau de polimerização e as restantes letras referem-se aos respetivos elementos químicos...29

Fig. 2.16 Obtenção da fase β a partir do material fundido ou a partir das outras fases. Indicam-se as condições de pressão P , temperatura T e campo elétrico \vec{E} 30

Fig. 2.17 Diagrama de fases da solução sólida de $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$, que relaciona a percentagem molar (%mol) de cada componente com a temperatura.....31

3. MODELOS DE CONSTANTE DIELÉTRICA EM MATERIAIS COMPÓSITOS..... 34

Fig. 3.1 Esfera típica de Maxwell (modelo bidimensional).....36

Fig. 3.2 Condensador com fatias alternadas de materiais diferentes, perpendiculares às placas.41

Fig. 3.3 Condensador com fatias alternadas de materiais diferentes, paralelas às placas.....42

Fig. 3.4 Condensador com uma matriz contínua com uma dispersão de esferas de outro material, entre as placas.42

Fig. 3.5 Elipsoide e casca elipsoidal confocais num meio homogéneo.....46

Fig. 3.6 Constante dielétrica efetiva, ϵ , do compósito (a imagem não está à escala).47

Fig. 3.7 Constante dielétrica do compósito em função do volume de PZT. Os pontos são os resultados experimentais e a curva é a prevista pela equação Yamada para $n' = 8,5$50

Fig. 3.8 Perdas dielétricas do PZT, PVDF e do compósito, em função da frequência, a 333 K. 51

Fig. 3.9 Permittividade relativa do compósito em função da fração de volume de PZT: resultados experimentais e previsões das equações 3.7 e 3.8.....52

Fig. 3.10 Permittividade relativa do compósito em função da fração de volume de PZT: resultados experimentais (x) e previsões da equação 3.31 para diversos valores de n .	53
Fig. 3.11 Permittividade relativa do PZT, PVDF e do compósito 75/25 em função da frequência, a 333 K.	53
Fig. 3.12 Perdas dielétricas do PZT e do PVDF em função da frequência, a 333 K.	54
Fig. 3.13 Perdas dielétricas dos compósitos 25, 50 e 70% em PZT, em função da frequência, a 333 K.	54
Fig. 3.14 Variação de ϵ' e ϵ'' com o logaritmo da frequência para β -PVDF e PZT.	55
Fig. 3.15 Variação de ϵ' e ϵ'' com o logaritmo da frequência para o compósito PZT-PVDF nas percentagens 10%, 20%, 30% e 40% em volume de PZT.	56
Fig. 3.16 ϵ' do compósito PZT-PVDF em função da percentagem de volume de PZT à frequência de 1 kHz. As curvas sólidas correspondem à previsão da eq. 3.31, com $n = 3,5$, e os pontos (Δ) correspondem aos resultados obtidos.	57

5. TESTE E ANÁLISE CRÍTICA DOS MODELOS TEÓRICOS 62

Fig. 5.1 Constante dielétrica do compósito α -PVDF-PZT, em função da fração de volume de PZT, calculada através dos modelos do grupo 1 para $0 \leq v_2 \leq 1,0$.	64
Fig. 5.2 Constante dielétrica do compósito α -PVDF-PZT, em função da fração de volume de PZT, calculada através dos modelos do grupo 1 para $0 \leq v_2 \leq 0,2$.	65
Fig. 5.3 Constante dielétrica do compósito β -PVDF-PZT, em função da fração de volume de PZT, calculada através dos modelos do grupo 1 para $0 \leq v_2 \leq 1,0$.	66
Fig. 5.4 Constante dielétrica do compósito β -PVDF-PZT, em função da fração de volume de PZT, calculada através dos modelos do grupo 1 para $0 \leq v_2 \leq 0,2$.	66
Fig. 5.5 Constante dielétrica do compósito α -PVDF-PZT, em função da fração de volume de PZT, calculada através dos modelos do grupo 2 para $0 \leq v_2 \leq 1,0$.	67
Fig. 5.6 Constante dielétrica do compósito α -PVDF-PZT, em função da fração de volume de PZT, calculada através dos modelos do grupo 2 para $0 \leq v_2 \leq 0,2$.	68
Fig. 5.7 Constante dielétrica do compósito β -PVDF-PZT, em função da fração de volume de PZT, calculada através dos modelos do grupo 2 para $0 \leq v_2 \leq 1,0$.	69
Fig. 5.8 Constante dielétrica do compósito β -PVDF-PZT, em função da fração de volume de PZT, calculada através dos modelos do grupo 2 para $0 \leq v_2 \leq 0,2$.	70

Fig. 5.9 Constante dielétrica do compósito α -PVDF-PZT, em função da fração de volume de PZT. Representam-se os modelos do grupo 1 e os pontos correspondentes às medições experimentais, para grãos de diferentes tamanhos: Δ (0,84 μ m); \circ (1,68 μ m); \square (2,35 μ m).71

Fig. 5.10 Constante dielétrica do compósito β -PVDF-PZT, em função da fração de volume de PZT. Representam-se os modelos do grupo 1 e os pontos correspondentes às medições experimentais, para grãos de diferentes tamanhos: Δ (0,84 μ m); \circ (1,68 μ m); \square (2,35 μ m).74

Fig. 5.11. Constante dielétrica do compósito α -PVDF-PZT, em função da fração de volume de PZT. Representam-se os modelos do grupo 2 e os pontos correspondentes às medições experimentais, para grãos de diferentes tamanhos: Δ (0,84 μ m); \circ (1,68 μ m); \square (2,35 μ m).76

Fig. 5.12 Constante dielétrica do compósito β -PVDF-PZT, em função da fração de volume de PZT. Representam-se os modelos do grupo 2 e os pontos correspondentes às medições experimentais, para grãos de diferentes tamanhos: Δ (0,84 μ m); \circ (1,68 μ m); \square (2,35 μ m).78

Fig. 5.13 Constante dielétrica do compósito α -PVDF-PZT, em função da fração de volume de PZT. Representam-se os modelos do grupo 3 e os pontos correspondentes às medições experimentais, para grãos de diferentes tamanhos: Δ (0,84 μ m); \circ (1,68 μ m); \square (2,35 μ m).81

Fig. 5.14 Constante dielétrica do compósito β -PVDF-PZT, em função da fração de volume de PZT. Representam-se os modelos do grupo 3 e os pontos correspondentes às medições experimentais, para grãos de diferentes tamanhos: Δ (0,84 μ m); \circ (1,68 μ m); \square (2,35 μ m).83

Índice de tabelas

5. TESTE E ANÁLISE CRÍTICA DOS MODELOS TEÓRICOS	62
Tabela 5.1 Resultados experimentais da medição de ϵ do α -PVDF-PZT, para diferentes v_2 e Φ das partículas de PZT.	71
Tabela 5.2 ϵ do α -PVDF-PZT determinada pelos modelos teóricos do grupo 1, para cada v_2 , e desvio relativamente aos resultados experimentais, para cada valor de Φ	72
Tabela 5.3 Resultados experimentais da medição de ϵ do β -PVDF-PZT, para diferentes v_2 e Φ das partículas de PZT.	73
Tabela 5.4 ϵ do β -PVDF-PZT determinada pelos modelos teóricos do grupo 1, para cada v_2 , e desvio relativamente aos resultados experimentais para cada valor de Φ	75
Tabela 5.5 ϵ do α -PVDF-PZT determinada pelos modelos teóricos do grupo 2, para cada v_2 , e desvio relativamente aos resultados experimentais, para cada valor de Φ	77
Tabela 5.6 ϵ do β -PVDF-PZT determinada pelos modelos teóricos do grupo 2, para cada v_2 , e desvio relativamente aos resultados experimentais, para cada valor de Φ	79
Tabela 5.7 Valores de n ou n' , erro e R^2 para cada modelo para $\Phi = 0,84 \mu\text{m}$ no α -PVDF-PZT. No caso de Tinga, indicam-se os valores de n_1 e n_2 , sendo o primeiro valor indicado na tabela, o correspondente a n_1	81
Tabela 5.8 Valores de n ou n' , erro e R^2 para cada modelo para $\Phi = 1,68 \mu\text{m}$ no α -PVDF-PZT. No caso de Tinga, indicam-se os valores de n_1 e n_2 , sendo o primeiro valor indicado na tabela, o correspondente a n_1	82
Tabela 5.9 Valores de n ou n' , erro e R^2 para cada modelo para $\Phi = 2,35 \mu\text{m}$ no α -PVDF-PZT. No caso de Tinga, indicam-se os valores de n_1 e n_2 , sendo o primeiro valor indicado na tabela, o correspondente a n_1	82
Tabela 5.10 Valores de n ou n' , erro e R^2 para cada modelo para $\Phi = 0,84 \mu\text{m}$ no β -PVDF-PZT. No caso de Tinga, indicam-se os valores de n_1 e n_2 , sendo o primeiro valor indicado na tabela, o correspondente a n_1	84
Tabela 5.11 Valores de n ou n' , erro e R^2 para cada modelo para $\Phi = 1,68 \mu\text{m}$ no β -PVDF-PZT. No caso de Tinga, indicam-se os valores de n_1 e n_2 , sendo o primeiro valor indicado na tabela, o correspondente a n_1	84

Tabela 5.12 Valores de n ou n' , erro e R^2 para cada modelo para $\Phi = 2,65 \mu\text{m}$ no β -PVDF-PZT. No caso de Tinga, indicam-se os valores de n_1 e n_2 , sendo o primeiro valor indicado na tabela, o correspondente a n_185

Capítulo

1

1. Objetivo e estrutura da tese

Desde os primórdios da humanidade que o recurso a materiais é uma necessidade para desempenhar as mais variadas tarefas. Se, inicialmente e durante milhões de anos, o Homem apenas utilizava os materiais que estavam diretamente disponíveis na Natureza, o surgimento da metalurgia, há cerca de 6000 anos veio alterar esta situação. Processos como moldagem, fusão e extração de metais a partir do respetivo minério, foram aparecendo e a evolução dos processos de tratamento de materiais foi percorrendo o seu caminho ao longo dos anos, embora os desenvolvimentos mais importantes relacionados com o processamento moderno tenham ocorrido durante as últimas centenas de anos. [1, 2]

Há cerca de 2000 anos, apenas eram conhecidos alguns metais: ferro, cobre, prata, estanho, ouro, mercúrio e chumbo. Somente a partir do século XIX é que se foram desenvolvendo estudos mais sistemáticos dos materiais e dos seus processos de fabrico e transformação, dando origem à Ciência dos Materiais e, posteriormente, à Engenharia de Materiais. Hoje em dia, o Homem conta com dezenas de milhares de materiais que encontram aplicação em todas as indústrias, desde a caneta mais simples até aos sistemas eletrónicos mais complexos. [1, 2]

Hoje em dia vivemos cada vez mais num mundo material. Surgem novos materiais e a investigação, processamento e manufatura dos mesmos adquirem um papel marcante na nossa sociedade. [1]

Nesta dissertação, analisam-se diversos modelos teóricos que têm como finalidade a determinação da constante dielétrica efetiva de um material compósito do tipo dielétrico-polímero, em função das constantes dielétricas e das frações de volume de cada um dos materiais constituintes. Estes modelos serão comparados com resultados experimentais para o compósito titanato zirconato de chumbo-poli (fluoreto de vinilideno) (PZT-PVDF). A constante dielétrica deste compósito foi medida para várias frações de volume e para diferentes tamanhos de grão.

Tendo em conta o estado da arte, parece interessante comparar os vários modelos existentes com um único sistema compósito de modo a estabelecer conclusões sobre o efeito de variáveis como fração de volume e tamanho das partículas.

Na introdução apresentam-se as bases teóricas e introduzem-se todos os conceitos necessários ao entendimento da dissertação. Os conceitos Físicos mais relevantes são explicados e é feita uma revisão sobre as propriedades dos materiais.

No capítulo 3 apresentam-se os modelos teóricos que relacionam a constante dielétrica dos compósitos com as constantes dielétricas e frações de volume dos respectivos componentes.

No capítulo 4, é explicado o modo de preparação e medição do compósito analisado.

No capítulo 5, testam-se os modelos teóricos com os resultados experimentais e analisam-se criticamente os resultados obtidos.

As conclusões são apresentadas no capítulo 6.

Todas as expressões apresentadas ao longo da dissertação estão escritas segundo o Sistema Internacional de Unidades, SI.

Capítulo

2

2. Introdução

2.1. Os dielétricos e a constante dielétrica

A grande maioria dos objetos com que lidamos no dia-a-dia pertence a uma das seguintes classes: condutores ou isoladores elétricos.

Os condutores têm cargas elétricas praticamente livres que se podem mover através do material e, por esta razão, os metais, por terem eletrões livres, são bons condutores elétricos. Na prática, isto significa que os eletrões num metal (um ou dois por átomo, num metal típico) não estão associados a um nenhum núcleo em particular e podem viajar pelo material de uma forma mais ou menos livre. Nos isoladores, também designados por dielétricos, todos os eletrões estão ligados a um átomo ou molécula e apenas se podem mover dentro destes. Em geral, os polímeros e os cerâmicos são dielétricos. Contudo, se um dielétrico for submetido a uma diferença de potencial suficientemente elevada, é possível que uma corrente elétrica circule através do material. Define-se campo de rompimento dielétrico de um isolador como a diferença de potencial, por unidade de espessura, para a qual o material conduz a corrente elétrica. Esta diferença de potencial é conhecida por potencial de rompimento. [1, 3]

Embora o átomo seja eletricamente neutro, sofre uma redistribuição das cargas elétricas quando é colocado num campo elétrico. O átomo é constituído por um núcleo positivo (protões de carga $+q$) e por uma nuvem de cargas negativas (eletrões de carga $-q$) que está à sua volta. Quando o átomo está imerso num campo elétrico \vec{E} , cada uma das cargas elétricas q vai sofrer a ação de uma força elétrica \vec{F}_{el} ,

$$\vec{F}_{el} = q\vec{E} \tag{2.1}$$

Deste modo, o núcleo atómico sente uma força na direção do campo e os eletrões sentem uma força em sentido contrário. Nesta situação, diz-se que o átomo ficou polarizado, com o núcleo desviado ligeiramente num sentido e o centro das cargas negativas ligeiramente desviado no sentido contrário¹. A figura 2.1 a) e b) ilustra esta situação. [3, 4]

¹ Este deslocamento é muito pequeno, mesmo à escala atómica: $\sim 10^{-8}$ do diâmetro do átomo.

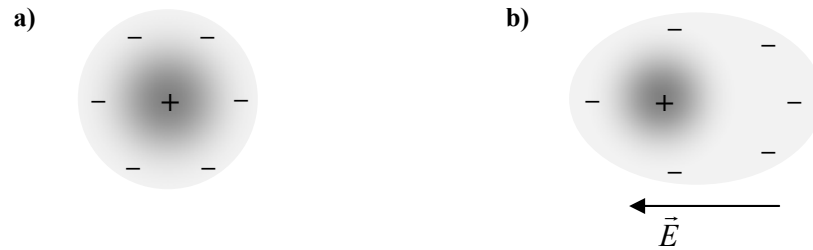


Fig. 2.1 Representação do mesmo átomo **a)** não polarizado; **b)** Polarizado pelo campo elétrico, \vec{E} , indicado pela seta.

Depois de polarizado, o átomo fica com um momento dipolar, \vec{p} , induzido pelo campo elétrico,

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (2.2)$$

e o seu valor depende da distância de separação, \vec{d} , entre os centros de carga positiva e negativa,

$$\vec{p} = q\vec{d} \quad (2.3)$$

α é a polarizabilidade atômica. O seu valor depende da estrutura do átomo em questão e é uma medida da maior ou menor dificuldade em induzir um dipolo no mesmo. [3, 5]

Nas moléculas (apolares), a situação é mais complicada porque, geralmente, estas polarizam mais facilmente numa dada direção do que noutra. Quando o campo aplicado faz um certo ângulo com o eixo da molécula,

$$\vec{p} = \alpha_{\perp} \vec{E}_{\perp} + \alpha_{\parallel} \vec{E}_{\parallel} \quad (2.4)$$

Desta equação conclui-se que, no caso de moléculas, o momento dipolar não está necessariamente alinhado com o campo elétrico. Para uma molécula assimétrica, a equação 2.2 é substituída pela relação mais geral entre \vec{E} e \vec{p} ,

$$\begin{cases} p_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ p_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ p_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{cases} \quad (2.5)$$

O conjunto das nove constantes α_{ij} constituem o tensor de polarizabilidade da molécula e os seus valores dependem da escolha dos eixos. Os p_i e E_i dizem respeito às componentes de \vec{p} e \vec{E} , respetivamente, segundo cada um dos eixos x, y e z .

Contudo, existem moléculas que têm dipolos permanentes (moléculas polares). Quando estas moléculas estão imersas num campo elétrico, o dipolo fica sujeito a um torque $\vec{\tau}$, e é forçado a alinhar-se com o campo,

$$\vec{\tau} = \vec{p} \times \vec{E} \quad (2.6)$$

Depois de se analisar o que acontece com átomos e moléculas a nível individual, o que acontecerá a um pedaço de material dielétrico quando é colocado num campo elétrico? Se as unidades estruturais do material forem átomos ou moléculas apolares, o campo vai induzir um momento dipolar em cada unidade. Se as moléculas forem polares, cada dipolo permanente vai ser forçado a alinhar-se com o campo embora, devido à agitação térmica, este alinhamento nunca seja completo.

Independentemente das unidades estruturais, o resultado final é semelhante: os dipolos presentes no material ficam mais ou menos alinhados com o campo. O material como um todo fica polarizado e este efeito pode ser medido através da polarização, \vec{P} , que é definida como o momento dipolar por unidade de volume. Assim, se num dado material existirem N dipolos por unidade de volume,

$$\vec{P} = N \vec{p} \quad (2.7)$$

Cada dipolo elétrico cria um campo elétrico e, se num material não polarizado todas as contribuições dos dipolos resultam num campo nulo, uma vez que estão aleatoriamente orientados, num material polarizado isto já não se verifica. [3, 6]

A polarização de um material provoca uma acumulação de cargas no material. Estas cargas são designadas por cargas de polarização (em inglês, *bound charges*). A acumulação pode ser de dois tipos:

1. Densidade superficial de carga elétrica de polarização, σ_b (*b* do inglês, *bound*).

Considere-se que um dielétrico não polarizado é inserido num condensador de placas paralelas, com uma carga Q nas mesmas, ficando sujeito a uma diferença de potencial ΔV . O campo elétrico, \vec{E} , criado pelo condensador polariza os átomos e moléculas do material e os momentos dipolares alinham-se com o campo elétrico, originando uma polarização uniforme, como se ilustra na figura 2.2 a). No interior do dielétrico, as cargas elétricas positivas e negativas sucedem-se, de modo alternado, umas às outras, resultando numa carga elétrica total nula. Contudo, sobra um excesso de carga positiva e negativa em cada uma das superfícies do dielétrico perpendiculares ao campo elétrico aplicado. A carga resultante acumulada nas superfícies designa-se por carga de polarização, Q_b (figura 2.2 b)). Deste modo, o dielétrico comporta-se como um material que possui apenas a carga superficial representada na figura 2.2 c), onde se representa também a polarização, \vec{P} . [3, 4, 7]

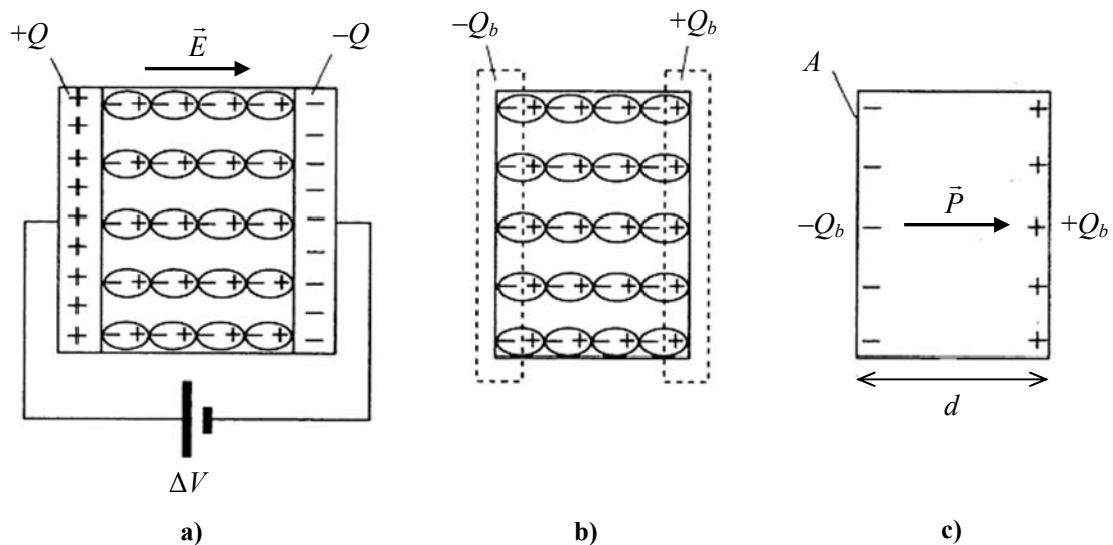


Fig. 2.2 Dielétrico colocado entre as placas de um condensador: **a)** Os momentos dipolares alinham-se com o campo elétrico aplicado; **b)** No interior do dielétrico, a carga total é nula; **c)** Todo o dielétrico pode ser representado em termos das cargas de polarização que se acumulam nas suas superfícies que estão em contacto com as placas do condensador. A é a área das placas e d a distância entre as mesmas. (adaptado de [4])

Define-se, deste modo, uma densidade superficial de carga,

$$\sigma_b = \vec{P} \cdot \hat{n} \quad (2.8)$$

Onde \hat{n} é um vetor unitário perpendicular à superfície. [3]

As cargas de polarização nas superfícies do dielétrico criam um campo elétrico no interior do material, \vec{E}_{des} , que se opõe ao campo aplicado, \vec{E} . Uma vez que este último tenta polarizar o meio, \vec{E}_{des} , apontando no sentido contrário, vai tentar remover a polarização do material e, deste modo, é designado por campo de despolarização. Na figura 2.3 representa-se esta situação. O campo elétrico resultante, \vec{E}_R , no interior do dielétrico é a diferença entre \vec{E} e \vec{E}_{des} . [4, 7, 8]

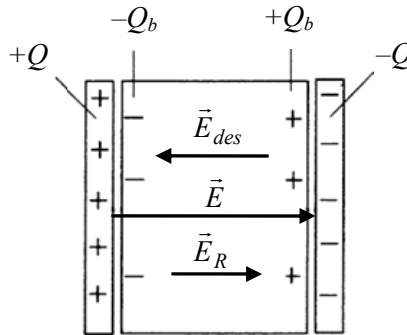


Fig. 2.3 Sentido dos campos elétricos no interior de um dielétrico quando se aplica um campo externo, \vec{E} . (adaptado de [4])

Onde,

$$\vec{E}_R = \vec{E} - \vec{E}_{des} \quad (2.9)$$

O campo de despolarização é criado pelas cargas de polarização, logo o seu valor depende da polarização do meio. Verifica-se que,

$$\vec{E}_{des} = -\frac{1}{\epsilon_0} \vec{P} \quad (2.10)$$

Quando as geometrias envolvidas são elipsoidais (ou esferas, cilindros e discos) uma polarização uniforme dá origem a uma despolarização uniforme no interior da partícula. Se P_x , P_y e P_z forem as componentes de \vec{P} relativamente aos eixos principais do elipsoide, então as componentes do campo elétrico de despolarização são as seguintes, [8]

$$\begin{cases} E_{des,x} = -n_x \frac{P_x}{\epsilon_0} \\ E_{des,y} = -n_y \frac{P_y}{\epsilon_0} \\ E_{des,z} = -n_z \frac{P_z}{\epsilon_0} \end{cases} \quad (2.11)$$

n_x , n_y e n_z são os fatores de despolarização ao longo de cada um dos eixos e os seus valores dependem da razão entre os eixos principais do elipsoide e da orientação do campo relativamente à partícula. É de realçar que os fatores de despolarização não dependem do valor absoluto dos eixos do elipsoide logo, não é necessário que todas as inclusões elipsoidais num compósito tenham o mesmo tamanho. No caso de uma esfera, por exemplo, $n_x = n_y = n_z = 1/3$. Os valores dos fatores de despolarização são positivos e obedecem a, [8-10]

$$n_x + n_y + n_z = 1 \quad (2.12)$$

2. Densidade volumétrica de carga elétrica de polarização, ρ_b (b do inglês, *bound*).

Quando a polarização do material não é uniforme, existe uma acumulação de cargas elétricas no interior do material, para além da acumulação na superfície. Isto é, a densidade volumétrica de carga elétrica é não nula. Esta densidade é dada pela divergência de \vec{P} , [3, 5]

$$\rho_b = -\vec{\nabla} \cdot \vec{P} \quad (2.13)$$

Num dielétrico, a densidade volumétrica total de carga elétrica, ρ , é a soma,

$$\rho = \rho_b + \rho_f \quad (2.14)$$

Onde ρ_f é a densidade volumétrica de cargas livres (do inglês, *free*). As cargas livres podem ser eletrões, iões inseridos no dielétrico ou qualquer outra carga que não seja um resultado da polarização do material.

A partir da lei de Gauss,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (2.15)$$

pode definir-se o vetor² \vec{D} como uma combinação linear de \vec{E} e \vec{P} ,

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.16)$$

Onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo.

Em termos de \vec{D} , a lei de Gauss nos dielétricos toma a forma,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_f \quad (2.17)$$

Na maior parte dos dielétricos, a polarização é diretamente proporcional ao campo elétrico aplicado desde que o campo não seja muito elevado. Isto não se aplica aos eletretos, que são materiais que têm cargas de polarização permanentes na sua superfície (é o análogo elétrico de um íman). Contudo, as cargas livres que existem no ar são atraídas para a superfície destes materiais e o efeito das cargas de polarização é anulado, não se detetando campos externos. [3, 5]

Os dielétricos em que a polarização é diretamente proporcional ao campo são dielétricos lineares, isotrópicos³ e obedecem à relação,

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (2.18)$$

χ é a suscetibilidade elétrica do meio (num meio material, $\chi > 1$) e é uma grandeza adimensional. O seu valor depende da estrutura microscópica da substância e também de fatores externos como a temperatura. O dielétrico é homogêneo se a sua suscetibilidade elétrica não depender da posição.

² Deslocamento elétrico.

³ Um meio é isotrópico se as suas propriedades forem as mesmas em todas as direções espaciais.

A equação 2.18 relaciona a causa, \vec{E} , com o efeito, \vec{P} , onde \vec{E} diz respeito ao campo elétrico que uma molécula de um dielétrico sente efetivamente⁴. Este, depende do campo externo aplicado ao dielétrico e do campo elétrico criado pelos dipolos vizinhos que surgem após o material estar polarizado. Mas os dipolos (orientação e intensidade) dependem do campo externo, que por sua vez influencia o campo criado pelos dipolos, originando uma situação que, na prática, apenas se pode resolver de uma maneira aproximada. Quando se fala do “campo médio” dentro de um dielétrico, significa que se está a ignorar as variações locais (distâncias subatómicas) do campo elétrico, pois este pode ter valores enormes perto de um núcleo de um átomo mas ser muito menos intenso na região interatômica. [3-6]

Um cristal, por exemplo, polariza mais facilmente numas dadas direções do que noutras e, neste caso, a equação 2.18 é substituída pela relação mais geral,

$$\begin{cases} P_x = \varepsilon_0(\chi_{xx}E_x + \chi_{xy}E_y + \chi_{xz}E_z) \\ P_y = \varepsilon_0(\chi_{yx}E_x + \chi_{yy}E_y + \chi_{yz}E_z) \\ P_z = \varepsilon_0(\chi_{zx}E_x + \chi_{zy}E_y + \chi_{zz}E_z) \end{cases} \quad (2.19)$$

Os coeficientes χ_{ij} constituem o tensor de suscetibilidade elétrica.

A partir das equações 2.16 e 2.18 pode escrever-se,

$$\vec{D} = \varepsilon_0(1 + \chi)\vec{E} \quad (2.20)$$

concluindo-se que \vec{D} e \vec{E} são diretamente proporcionais em meios lineares e isotrópicos. A constante de proporcionalidade é designada por permitividade elétrica do meio, $\varepsilon_{\text{meio}}$. No vácuo, onde não existe matéria para polarizar, $\varepsilon_{\text{meio}} = \varepsilon_0$. Portanto,

$$\vec{D} = \varepsilon_{\text{meio}} \vec{E} \quad (2.21)$$

Na verdade, esta relação deve ser analisada com algum cuidado. Apesar do que foi dito, trata-se de uma aproximação, uma vez que a proporcionalidade direta entre \vec{D} e \vec{E} não se mantém para campos muito elevados e para algumas substâncias para campos

⁴ Este campo é designado por campo local.

relativamente pequenos. Além disso, a constante ϵ_{meio} pode depender da frequência do campo.

A constante dielétrica, ou permissividade elétrica relativa, de um dado meio é a grandeza adimensional ϵ ,

$$\epsilon = 1 + \chi = \frac{\epsilon_{\text{meio}}}{\epsilon_0} \quad (2.22)$$

Obviamente, $\epsilon = 1$ no vácuo. Em qualquer outro meio, $\epsilon > 1$. [3, 5]

Experimentalmente, a constante dielétrica, ϵ , dos materiais pode-se determinar com um condensador de placas paralelas. Quando se insere um dielétrico entre as placas do condensador, este fica polarizado (figura 2.2) e a sua capacidade aumenta de um fator ϵ . A capacidade, C , de um condensador mede a carga armazenada, Q , por unidade de diferença de potencial entre as placas, ΔV ,

$$C = \frac{Q}{\Delta V} \quad (2.23)$$

e depende do material que se coloca entre as placas e de fatores puramente geométricos do condensador, especificamente a área das placas, A , e a distância entre as mesmas, d ,

$$C = \epsilon \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (2.24)$$

Na figura 2.4 ilustra-se a situação de um condensador com e sem dielétrico entre as suas placas.

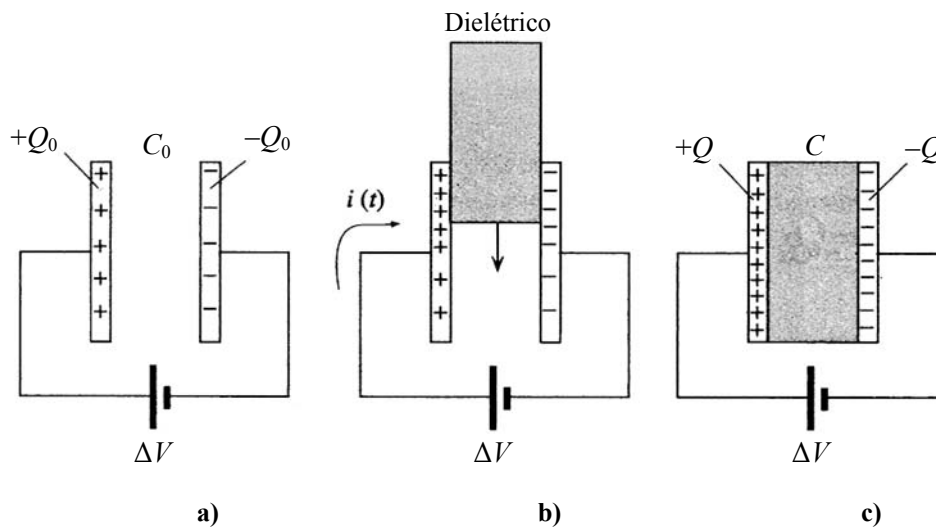


Fig. 2.4 a) Inicialmente, o condensador tem uma capacidade C_0 e uma carga Q_0 acumulada nas placas; **b)** Insere-se um dielétrico entre as placas e aparece uma corrente elétrica variável, $i(t)$ no circuito enquanto se acumulam mais cargas nas placas; **c)** A capacidade do condensador aumentou para C e a carga nas placas para Q . (adaptado de [4])

Pode entender-se a constante dielétrica como a razão entre a capacidade do condensador com dielétrico, C , e sem dielétrico, C_0 , ou a razão entre a carga elétrica nas placas antes, Q_0 , e depois, Q , de se colocar o dielétrico, [4]

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0} = \frac{Q}{Q_0} \quad (2.25)$$

A constante dielétrica estática é um efeito da polarização em condições de corrente contínua, DC. Contudo, quando um campo elétrico AC variável no tempo é aplicado a um dielétrico, a polarização do meio dá origem a uma constante dielétrica AC, que é diferente do caso estático. Neste caso, a constante dielétrica depende da frequência do campo. [4, 11]

O campo sinusoidal, de frequência angular ω , muda de sentido e de intensidade ao longo do tempo t . Num dielétrico com moléculas polares, os dipolos tentam seguir (isto é, alinhar-se) o campo de acordo com,

$$E = E_0 \sin(\omega t) \quad (2.26)$$

Ou, em notação exponencial,

$$E = E_0 e^{(i\omega t)} \quad (2.27)$$

Onde E_0 é a amplitude do campo elétrico e $i^2 = -1$.

Contudo, o alinhamento dos dipolos é dificultado pela agitação térmica, que tende a orientar os dipolos de um modo aleatório, e pelas interações de cada dipolo com os dipolos vizinhos, que atrasam o tempo de resposta do dipolo à ação do campo. Se a frequência é muito elevada, os dipolos não conseguem seguir o campo e permanecem orientados aleatoriamente (a polarização do material é nula). A baixas frequências, este problema não se verifica, uma vez que os dipolos são capazes de responder às mudanças do campo, e a polarização é máxima. [4]

Neste caso, a constante dielétrica é uma grandeza complexa que depende da frequência e escreve-se do seguinte modo,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i \varepsilon''(\omega) \quad (2.28)$$

Onde ε' representa a parte real da constante dielétrica e ε'' a parte imaginária, sendo ambas dependentes da frequência ω .

A parte real é a constante dielétrica determinada através da equação 2.24 e relaciona-se com a energia armazenada. A parte imaginária representa as perdas energéticas do dielétrico à medida que os dipolos tentam seguir o campo. A dependência da constante dielétrica da frequência é ilustrada na figura 2.5.

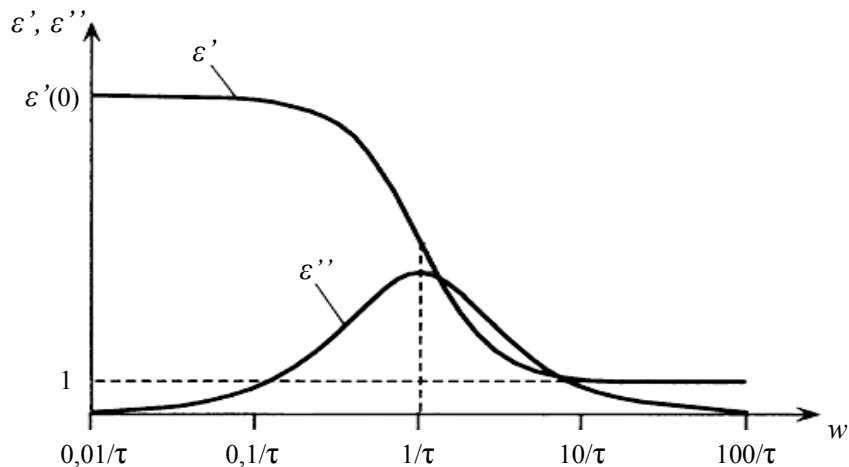


Fig. 2.5 Parte real, ε' , e imaginária, ε'' , da constante dielétrica em função da frequência angular ω . [4]

Os valores da frequência são dados em função do tempo de relaxação τ , que é o tempo médio que um dipolo demora a voltar à posição original depois do campo ser removido. A potência dissipada pelo meio dielétrico atinge o valor máximo para $\omega = 1/\tau$, designado por pico de relaxação. Isto acontece quando o tempo de rotação de um dipolo, correspondente a um ciclo completo de trabalho exercido pelo campo, é igual ao tempo que os dipolos demoram a adquirir uma orientação aleatória e dissipar energia sob a forma de calor.

Para valores baixos da frequência, ϵ' mantém-se praticamente constante.

Na prática, quando se utilizam dielétricos em condensadores, o objetivo é minimizar ϵ'' para uma dada ϵ' . A razão entre ϵ'' e ϵ' é designada por perdas dielétricas, $\tan\delta$,

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{\text{energia dissipada por ciclo}}{\text{energia armazenada por ciclo}} \quad (2.29)$$

Esta função tem o seu máximo um pouco depois de $1/\tau$. O valor de $1/\tau$ depende do material e, para líquidos e sólidos, toma valores da ordem dos gigahertz (microondas).

A potência dissipada no dielétrico por unidade de volume é a grandeza W_{vol} , designada por perdas dielétricas por unidade de volume,

$$W_{vol} = \omega E^2 \epsilon_0 \epsilon' \tan\delta \quad (2.30)$$

Onde E é o módulo do campo elétrico. [4]

A determinação da constante dielétrica e a sua dependência da temperatura e frequência estão entre os mais importantes processos de caracterização dos materiais dielétricos, especialmente quando a sua utilização envolve as propriedades eletroativas dos mesmos. [12]

Nesta dissertação, e uma vez que não se analisará a parte imaginária da constante dielétrica, a utilização da simbologia ϵ ou ϵ' será indiferenciada e refere-se à parte real da constante dielétrica. De igual modo, utilizar-se-ão indiferenciadamente as expressões ‘constante dielétrica’, ‘permitividade elétrica relativa’ e ‘permitividade relativa’.

2.2. Materiais Compósitos

A maioria dos materiais pertence a uma de três categorias básicas: metais, cerâmicos e polímeros, que se distinguem por diferentes propriedades físicas e químicas. Para além destas três categorias, existem os materiais compósitos, que surgem não propriamente como uma nova categoria mas sim como misturas não homogêneas dos três tipos de materiais. Esta relação é resumida na figura 2.6. [1]

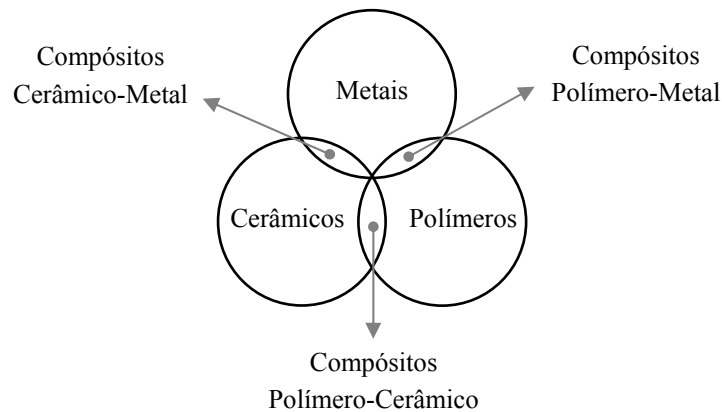


Fig. 2.6 Diagrama ilustrativo das três categorias de materiais e dos compósitos. (adaptado de [1])

2.2.1. Compósitos

Desde a antiguidade que os materiais compósitos são utilizados pelo Homem. Por exemplo, no antigo Egipto utilizavam palha para fortalecer tijolos de lama e as espadas e armaduras medievais eram construídas por camadas de diferentes metais. No início do século XX, foi introduzida resina fenólica reforçada com fibras de amianto e ao longo das décadas seguintes foram aparecendo mais materiais compósitos. Nos finais dos anos 70 do mesmo século, os compósitos começaram a ser significativamente utilizados em aeronaves, automóveis, desporto e indústria biomédica. O compósito mais comum é, talvez, a argamassa, que consiste em grãos de areia ligados a uma mistura de cimento e água. [13, 14]

Os compósitos são materiais onde duas ou mais fases, previamente processadas individualmente, são combinadas para obter um material cujas propriedades são superiores às dos seus constituintes. Estas propriedades podem ser comuns a algumas propriedades dos seus constituintes, ou então propriedades que nenhum deles possuía.

A estrutura de um compósito bifásico baseia-se, basicamente, numa fase, designada por *reforço*, misturada ou diluída numa outra fase, designada por *matriz*. Geralmente, o reforço é descontínuo e mais rígido que a matriz, que é contínua. Os compósitos são misturas heterogêneas ao contrário, por exemplo, das misturas homogêneas que se obtêm com ligas metálicas. [1, 13, 14]

Cada componente do compósito aparece como um conjunto de elementos estruturais com constantes físicas iguais. Estes elementos podem estar distribuídos de uma forma regular ou irregular e podem ter formas bem definidas ou aleatórias. [15]

A matriz é, geralmente, um metal, cerâmico ou polímero. O reforço pode igualmente ser um dos três materiais base ou algum elemento químico como carbono ou boro.

Na figura 2.7, ilustra-se o exemplo de uma matriz (fase 1) onde são inseridas partículas do reforço (fase 2). [1]

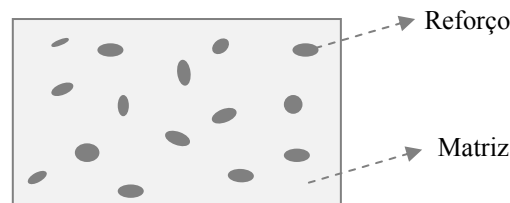


Fig. 2.7 Exemplo (bidimensional) de um compósito com partículas elípticas distribuídas e orientadas aleatoriamente.

É a matriz que dá a forma ao material e que fixa as inclusões no lugar. As inclusões reforçam a fase primária e as geometrias mais comuns são partículas, fibras e flocos, representadas na figura 2.8.,

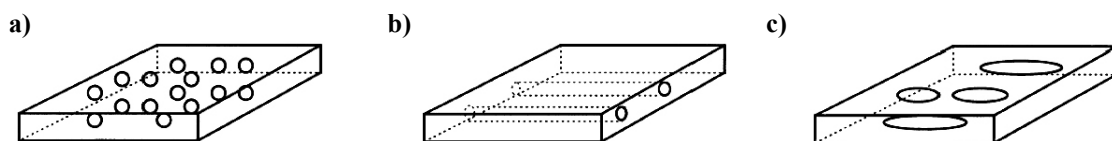


Fig. 2.8 Esquema tridimensional de um compósito com inclusões em forma de a) partículas; b) fibras; c) flocos. [16]

As fibras caracterizam-se pela sua elevada razão comprimento/diâmetro, são, comumente, de secção circular (embora sejam utilizadas outras formas) e são a melhor escolha para aumentar a resistência do compósito quando este é submetido a tensões. A orientação das fibras influencia as propriedades do compósito, atingindo-se o

máximo de resistência e rigidez quando as fibras estão alinhadas segundo uma direção. Os respectivos compósitos podem conter fibras longas (contínuas) ou fibras mais curtas (descontínuas) e são, geralmente, anisotrópicos. Os compósitos de matriz polimérica reforçada com fibras finas são dos mais comuns, devido ao seu baixo custo, grande resistência e processos simples de fabrico. [1, 16]

Os compósitos particulados consistem em partículas de várias formas e tamanhos (que vão do nano ao macroscópico) distribuídas aleatoriamente na matriz. Numa escala maior que o tamanho das partículas e espaçamento entre as mesmas, estes compósitos podem ser vistos como quasi-homogéneos e quasi-isotrópicos. [13]

Os flocos têm uma geometria bidimensional e apresentam resistência e rigidez nas duas dimensões ao contrário das fibras (unidimensionais). Geralmente, os flocos estão paralelos uns aos outros no compósito, resultando numa densidade maior do que no caso das fibras, e sobrepõe-se de tal modo que o compósito se torna mais impermeável aos líquidos que outro compósito constituído pelos mesmos materiais. [14]

Também existem compósitos laminados em que camadas (lâminas) de cada uma das fases estão alternadas entre si. Compósitos multifásicos podem apresentar combinações das geometrias descritas, por exemplo, compostos laminados reforçados por fibras. [1, 14]

Geralmente as fases são insolúveis uma na outra mas é necessário uma forte adesão ao longo das superfícies em contacto – interface (figura 2.9 a)). Quando esta adesão não ocorre naturalmente, é necessário adicionar um composto, designado por interfase, que promova a ligação (figura 2.9 b)). Caso as fases não sejam completamente insolúveis, pode formar-se uma interfase composta por uma solução das duas fases. [1]

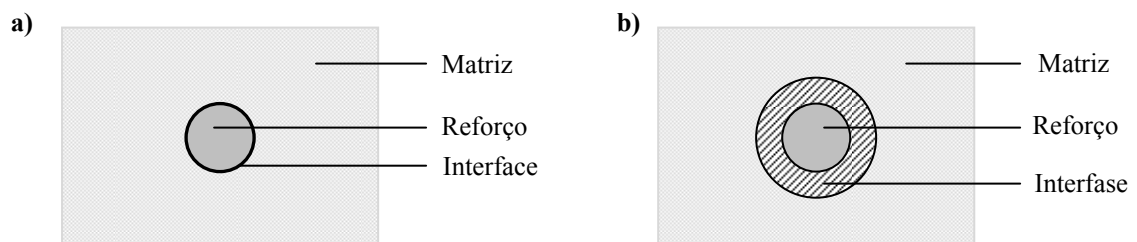


Fig. 2.9 Inclusão (reforço) numa matriz de um compósito. **a)** O reforço liga-se diretamente à matriz: interface; **b)** Adiciona-se um composto para promover a ligação reforço-matriz: interfase. (adaptado de [1])

As propriedades de um compósito dependem das propriedades dos seus componentes, forma geométrica e orientação dos mesmos, do modo como estes se ligam

para formar o compósito (conectividade), da distribuição das fases e da estrutura final do compósito. Um dos parâmetros mais importantes é a fração, em volume ou peso, do reforço. O objetivo é preparar um material com uma combinação de certas propriedades que não se conseguiriam individualmente com nenhuma das fases. [1, 12, 13]

Estas propriedades conferem certas características aos compósitos como: combinar uma grande resistência com uma baixa densidade (aplicação em aeronaves e equipamento desportivo, por exemplo), manter propriedades como dureza e resistência a elevadas temperaturas, elevada resistência à corrosão, melhor resistência à fadiga que a maior parte dos metais comuns, poderem ser visualmente atrativos, apresentarem uma condutividade térmica grande ou pequena e serem bons isoladores acústicos. [1, 14]

Obviamente que estas propriedades e características não podem ser todas obtidas simultaneamente (até porque algumas delas entram em conflito). O interesse é fabricar um compósito que possua as propriedades desejadas para a finalidade a que se destina. [14] Uma das vantagens dos compósitos é que estes podem combinar as propriedades dos seus constituintes. Por exemplo, um compósito laminado onde camadas de um metal isotrópico com alta condutividade elétrica e um plástico isotrópico isolador são colocadas alternadamente, resultam num material anisotrópico que conduz a eletricidade em direções paralelas às lâminas, mas que é isolador em direções perpendiculares. [17]

No entanto, os compósitos também apresentam algumas desvantagens: muitos dos compósitos de matriz polimérica sofrem a ação de reagentes químicos, só podem ser utilizados a temperaturas relativamente baixas, têm grandes coeficientes de expansão térmica e humidade, não são baratos e o processo de fabrico pode ser demorado. [1, 16]

Como se referiu anteriormente, a conectividade é uma das propriedades dos compósitos. De facto, a conectividade é uma das características mais importantes da microestrutura pois controla os fluxos mecânico, elétrico e térmico entre as fases. A conectividade traduz o número de dimensões em que cada componente se distribui de uma forma contínua entre as superfícies que delimitam o compósito. Cada componente pode distribuir-se ao longo de zero, uma, duas ou três dimensões. Para um compósito bifásico, a conectividade exprime-se por um par de números, $i-j$, relativos a cada um dos componentes, onde $i, j = 0, 1, 2$ ou 3 representa o número de dimensões. A conectividade do componente mais piezoelétrico é indicada em primeiro lugar o que significa que, num compósito polimérico com inclusões de cerâmicos, o primeiro

número refere-se à conectividade do reforço. No caso mais geral de um compósito com n_c componentes, existem $\frac{(n_c + 3)!}{3!n_c!}$ conectividades. [15, 18-20]

Na figura 2.10 apresenta-se o esquema de conectividades de um compósito bifásico para $i \geq j$. Por exemplo, uma conectividade 3-0 pode descrever um cerâmico ferroelétrico com poros fechados de ar, enquanto que uma conectividade 0-3 pode descrever partículas isoladas de um cerâmico ferroelétrico numa matriz polimérica contínua. [15]

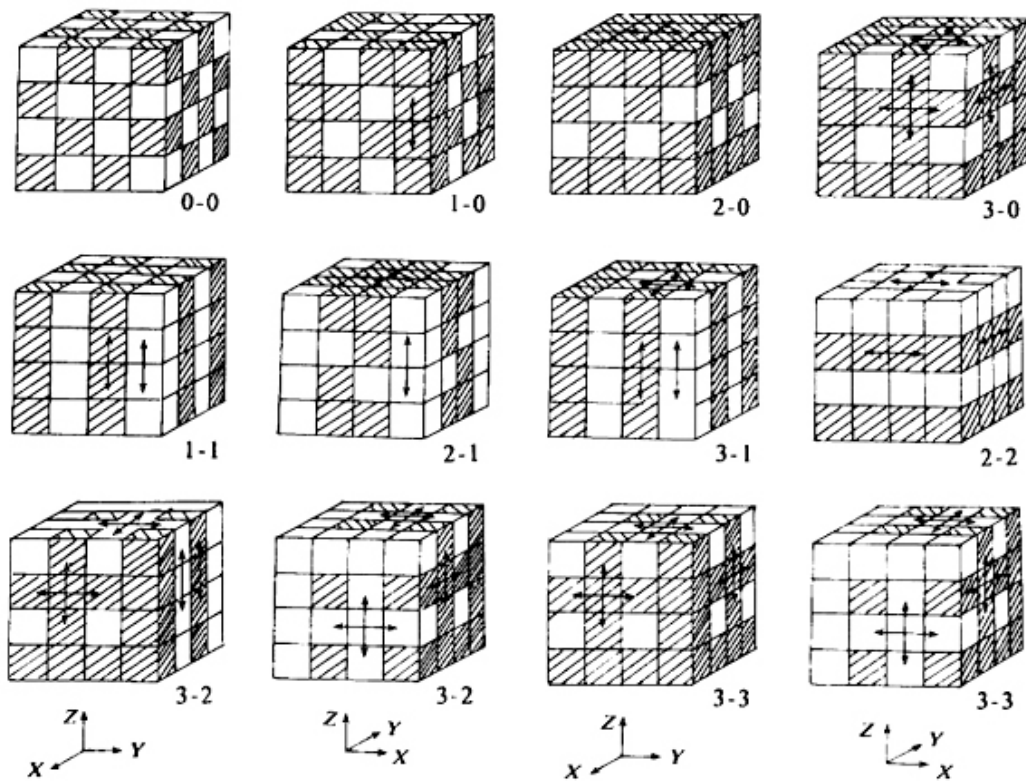


Fig. 2.10 Esquema de conectividades para um compósito bifásico. Apresentam-se as conectividades $i-j$, em que $i \geq j$. As zonas sombreadas dizem respeito à fase de conectividade i . As setas nas faces de cada cubo indicam as direções conectadas paralelas aos eixos coordenados XYZ. [15]

Os materiais compósitos podem apresentar propriedades de soma, combinação ou produto. Geralmente, os compósitos têm propriedades que resultam de contribuições destes três tipos.

As propriedades de soma são aquelas em que um efeito $X-Y$ do compósito é determinado pelos efeitos $X-Y$ de cada uma das fases. Deste modo, o valor desta propriedade do compósito está delimitado pelos valores da propriedade dos constituintes (por exemplo, densidade e propriedades dielétricas). As propriedades de combinação

envolvem mais do que uma propriedade. As propriedades de produto são mais complexas e envolvem um acoplamento entre propriedades não correspondentes dos constituintes, resultando numa propriedade diferente. Assim, um efeito X - Y no compósito é determinado por um efeito X - Z na fase 1 e um efeito Z - Y na fase 2 (a magnetoeletricidade é um exemplo). [18, 20]

O conceito de conectividade é fundamental para o entendimento das interações eletromecânicas entre os componentes de um piezo-compósito, da distribuição dos campos internos e dos resultados obtidos para compósitos com uma determinada conectividade. Nos piezo-compósitos, a conectividade influencia fortemente a resposta piezoelétrica e o acoplamento mecânico destes materiais. [15]

Já há algumas décadas que a engenharia de materiais procura combinar as melhores propriedades de vários materiais para a produção de um compósito que desempenhe funções específicas. Grandes efeitos piezoelétricos são observados em cerâmicos que passaram pelo processo de polarização, mas os cerâmicos são duros e quebradiços, não apresentando praticamente nenhuma flexibilidade. Por outro lado, os polímeros que apresentam as propriedades mecânicas desejadas são piezoelétricos extremamente fracos. O problema consiste em combinar da melhor maneira as boas propriedades de cada um dos materiais. Porosidade, densidade, tamanho do grão e polarização necessária, determinam as propriedades de cada uma das fases. [18]

A compreensão dos processos físicos subjacentes à polarização ajudará na escolha de materiais e métodos para polarizar compósitos para determinadas aplicações. Quando se polariza um compósito cerâmico ferroelétrico-polímero, a fase de cerâmico é primeiramente polarizada por um campo elétrico DC a temperaturas superiores à temperatura de Curie do polímero. Depois, polariza-se o polímero com um campo constante enquanto se diminui a temperatura. A grande diferença entre a permitividade elétrica das duas fases leva a que o campo elétrico seja bastante diferente em cada uma delas. Assim, torna-se difícil obter simultaneamente um alto grau de polarização para ambas as fases.

É importante escolher uma temperatura, tempo e campo apropriados para o processo de polarização, uma vez que a resposta ferroelétrica varia consoante o material. O campo elétrico deve ser elevado (sem que se atinja o potencial de rompimento) e o tempo de polarização deve ser suficiente para se conseguir uma polarização estável. [21]

Muitos compósitos poliméricos piezoelétricos são fabricados de modo a melhorar as suas propriedades piezoelétricas. Em todos estes casos, a constante dielétrica da fase piezoelétrica diminui com a introdução da fase polimérica.

Na figura 2.11 apresenta-se o processo básico do fabrico de compósitos piezoelétricos. [18]

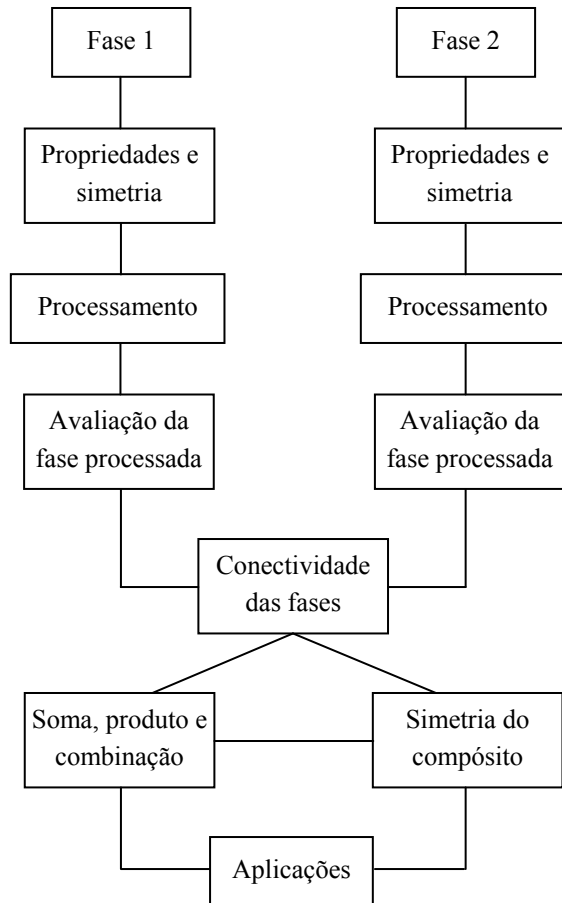


Fig. 2.11 Fluxograma de compósitos polímero piezoelétrico. (Adaptado de [18])

Na Natureza podem encontrar-se muitos compósitos embora, hoje em dia, os compósitos sintetizados dominem o mercado. [1]

2.2.2. Materiais inteligentes; Ferro-, piro- e piezoeletricidade

Os materiais inteligentes, ou *smart materials*, são materiais que apresentam respostas estáveis, reproduzíveis e mesuráveis através da variação de pelo menos uma propriedade quando são sujeitos a estímulos exteriores. Tanto as respostas como os estímulos podem

ser elétricos, magnéticos, mecânicos, químicos, térmicos, óticos, etc. O comportamento dos materiais inteligentes assemelha-se muitas vezes a sistemas biológicos. [12, 15]

Nas últimas décadas, a investigação em materiais inteligentes prosperou tanto a nível académico como a nível industrial, atraindo investigadores da ciência dos materiais, física do estado sólido, mecânica, química, cristalografia e engenharia mecânica. [15]

Com aplicações diversas que vão desde a aeronáutica até aos produtos consumíveis, os materiais inteligentes são utilizados, maioritariamente, como transdutores, sensores ou atuadores. Avanços em ciência dos materiais e tecnologia são inconcebíveis no século XXI sem materiais inteligentes. Estes, incluem cerâmicos e compósitos ferroelétricos, piezoelétricos e piroelétricos, materiais eletrostritivos, magnetostritivos, ligas com memória de forma e ferroelétricos relaxadores. [15]

Os compósitos piezo-activos, ou piezo-compósitos, são materiais inteligentes entre os quais os materiais ferroelétricos desempenham um papel de destaque. Os materiais ferroelétricos têm muito interesse a nível técnico e teórico porque geralmente possuem valores elevados das suas constantes dielétricas e dos seus efeitos piro e piezoelétricos e eletro-óticos. [8, 15] Os piezo-compósitos à base de materiais ferroelétricos são um grupo muito importante dos materiais inteligentes pois é possível variar a sua geometria, propriedades físicas e anisotropia ao longo de uma ampla gama. Isto consegue-se através da combinação de diferentes componentes como, por exemplo, cerâmicos e polímeros. [15]

Um cristal ferroelétrico tem uma polarização permanente, mesmo quando nenhum campo elétrico externo é aplicado. Esta polarização espontânea do material deve-se ao facto dos centros de carga positiva e negativa não serem coincidentes e pode ser invertida por ação de um campo elétrico suficientemente elevado. Este processo é demonstrado por um ciclo de histerese, que se representa na figura 2.12. [22]

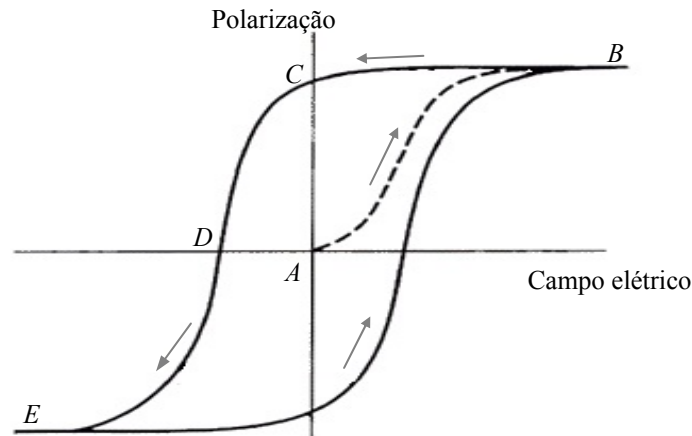


Fig. 2.12 Representação de um ciclo de histerese típico para um material ferroelétrico. (adaptado de [22])

No ponto *A* o campo elétrico aplicado é nulo, assim como a polarização. À medida que o campo aumenta, os dipolos presentes no material tendem a alinhar-se com o campo, resultando numa polarização crescente (linha a tracejado). Eventualmente, esta polarização atinge o valor máximo (ponto *B*). Diminuindo o campo até zero, verifica-se que a polarização não desaparece (ponto *C*). Esta polarização é designada por polarização remanescente e é definida como a polarização a campo nulo. A inversão do campo elétrico provoca uma diminuição na polarização até que esta se anula (ponto *D*). O campo correspondente a esta situação é designado por *campo coercivo*. Se a intensidade do campo continuar a aumentar, os dipolos alinham-se com o mesmo e o material atinge a polarização máxima (ponto *E*). A polarização é máxima nos pontos *B* e *E* mas aponta em sentidos opostos. [22]

A ferroeletricidade desaparece (o material perde a polarização espontânea) acima de uma certa temperatura, designada por temperatura de Curie, T_c , uma vez que a agitação térmica destrói a ordem ferroelétrica. Acima desta temperatura, o cristal fica num estado paraelétrico onde se verifica uma diminuição abrupta da constante dielétrica com o aumento da temperatura. [4, 8, 23]

Um cristal ferroelétrico consiste em regiões, designadas por domínios, dentro dos quais a polarização aponta num certo sentido. Contudo, em regiões adjacentes, a polarização aponta em sentidos diferentes, como se pode ver na figura 2.13. A polarização resultante do material depende da diferença total de volumes entre os domínios com polarização “para cima” e com polarização “para baixo”. [8]

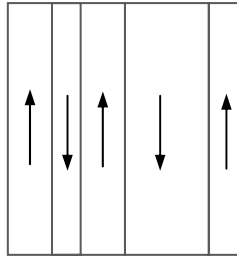


Fig. 2.13 Esquema dos domínios ferroelétricos num cristal. As setas indicam a polarização. [8]

O momento dipolar elétrico espontâneo de alguns cristais ferroelétricos é alterado quando a temperatura se altera. A alteração do momento dipolar leva à criação de uma diferença de potencial por parte do material, que pode ser detetada, mesmo para variações de temperatura muito pequenas ($\sim 10^{-3}$ °C). Este efeito designa-se por piroeletricidade. O momento dipolar dos materiais piroelétricos não sofre alteração quando se aplica um campo elétrico (sendo o valor máximo deste último correspondente ao potencial de rompimento). [4, 8]

Todos os cristais num estado ferroelétrico são também piezoelétricos (o reverso nem sempre se verifica). A piezoelectricidade (do grego *piezein*, ‘eletricidade gerada por pressão’) é uma interação entre variáveis mecânicas (tensão e deformação) e variáveis elétricas (campo elétrico e campo \vec{D}), que se exprime por uma relação linear entre as mesmas. Neste tipo de materiais, a polarização altera-se quando se aplica uma tensão mecânica. Reciprocamente, se um campo elétrico for aplicado ao material, este sofre uma deformação mecânica. [4, 8, 15, 23]

Os cerâmicos ferroelétricos são piezoelétricos. Dentro desta classe de materiais, os que apresentam uma estrutura *perovskite* são especialmente interessantes a nível prático pois possuem excelentes propriedades piezoelétricas e dielétricas, acoplamento eletromecânico elevado e grande anisotropia piezoelétrica. Têm-se estudado um grande número de cerâmicos ferroelétricos ao longo dos últimos 60 anos, incluindo os compostos titanato de bário, BaTiO_3 e titanato zirconato de chumbo, $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, conhecido por PZT (do inglês, *Lead Zirconate Titanate*). As propriedades piezoelétricas dos cerâmicos ferroelétricos, incluindo as de estrutura *perovskite*, dependem fortemente dos métodos de fabrico e de polarização, do historial de temperatura e tensão mecânica, e da microestrutura. [15]

Tendo como exemplo o PZT, ilustra-se na figura 2.14 a estrutura *perovskite*.

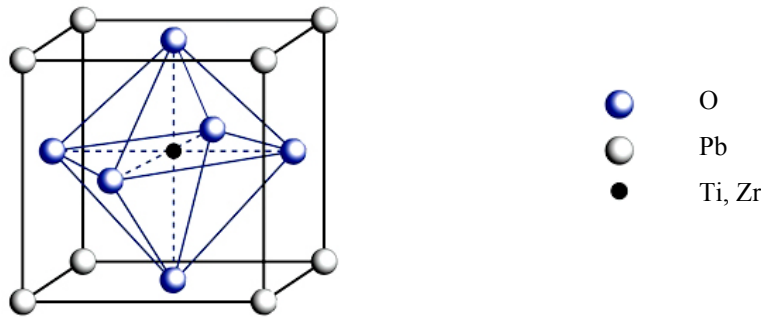


Fig. 2.14 Estrutura *perovskite* exemplificada com o PZT. [24]

2.2.3. Compósitos cerâmico-polímero: titanato zirconato de chumbo (PZT) – poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)

Os compósitos cerâmico-polímero fazem parte de uma classe de materiais funcionais com um grande potencial de aplicação, combinando a dureza e rigidez dos cerâmicos com a elasticidade, flexibilidade e baixa densidade dos polímeros. Estes compósitos encontram uma grande utilização em micro dispositivos devido às suas propriedades piezo, piro, ferro e dielétricas. Cerâmicos piezoelétricos, tal como o PZT e BaTiO₃, e respetivos compósitos com polímeros, são muito utilizados em transdutores para teclados elétricos e sensores de pressão. [25-27]

Entre os compósitos mais estudados estão os compósitos PZT-PVDF (ou com copolímeros do PVDF). São compósitos ferroelétricos flexíveis que consistem numa fase de um cerâmico ferroelétrico (PZT) incorporada numa matriz dielétrica (PVDF). Estes compósitos combinam as melhores propriedades dos cerâmicos com todas as vantagens dos polímeros e exibem propriedades piezoelétricas quando submetidos a um campo elétrico DC elevado.

Os cerâmicos apresentam excelentes propriedades piro e piezoelétricas, baixas perdas mecânicas e dielétricas, boas propriedades térmicas e uma ampla gama de constantes dielétricas (100 ~ 2400). Os polímeros, por sua vez, têm baixa densidade, elevada resistividade, boa flexibilidade, pequenas impedâncias acústicas e são fáceis de processar. [12, 20, 28, 29]

Como já foi referido, a conectividade desempenha um papel muito importante na definição das propriedades do compósito. As estruturas mais simples são as que apresentam uma conectividade 0–3, onde partículas de cerâmicos piezoelétricos estão dispersas numa matriz polimérica tridimensionalmente contínua. Uma das

características mais notáveis dos compósitos com este tipo de conectividade é a sua versatilidade em serem moldados e poderem assumir um grande número de geometrias. Apresentam também a vantagem de serem simples de produzir. Contudo, em termos práticos, os compósitos de conectividade 0–3 com uma grande concentração de partículas de cerâmicos não são fáceis de fabricar, para além de que esta concentração diminui a flexibilidade do compósito. [21, 25, 29]

Neste tipo de compósitos, as características dos grãos do pó cerâmico são importantes. Isto deve-se ao facto das propriedades dos cerâmicos dependerem não só da sua composição e estrutura cristalina, mas também da morfologia microestrutural incluindo tamanho e limites do grão, poros, cristalinidade e microfissuras. [20]

A previsão das propriedades macroscópicas do compósito a partir das propriedades dos constituintes é um problema antigo e observam-se discrepâncias entre as previsões teóricas e as observações experimentais. Estes desvios podem ter origem na suposição de que as partículas de cerâmicos têm as mesmas propriedades que o material sinterizado. Se o tamanho das partículas influencia as propriedades do compósito, é importante estudar este efeito de modo a escolher o tamanho adequado para as propriedades desejadas. [25]

O poli (fluoreto de vinilideno), PVDF, é um polímero semicristalino que possui propriedades químicas, elétricas e mecânicas notáveis. [12, 30]

O PVDF, de fórmula química $(-\text{CH}_2 - \text{CF}_2-)_n$, resulta da polimerização de monómeros de fluoreto de vinilideno (VDF, do inglês *vinylidene fluoride*), $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$, como se esquematiza na figura 2.15. [31, 32]

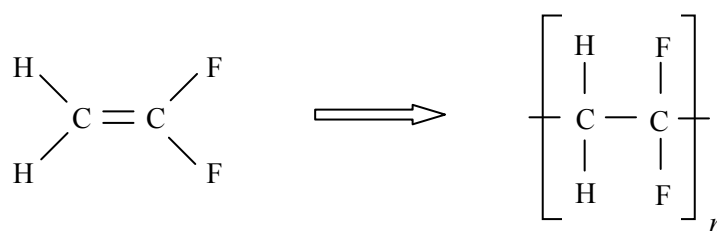


Fig. 2.15 Polimerização do polímero PVDF a partir do monómero VDF. n é o grau de polimerização e as restantes letras referem-se aos respetivos elementos químicos.

Molecularmente, o PVDF é um polímero linear que apresenta dipolos elétricos permanentes, aproximadamente perpendiculares à direção das cadeias poliméricas. Estes dipolos são formados essencialmente pela diferença de eletronegatividades entre os átomos de flúor e carbono. A sua estrutura pode assumir quatro conformações, ou

fases cristalinas, sendo a fase α a mais comum. A fase β é polar e é a que tem as propriedades piezo, piro e ferroelétricas mais marcantes. A fase δ corresponde à forma polar da fase α (apolar). O PVDF é o polímero com a maior resposta dielétrica no entanto, esse efeito não se observa em todas as fases cristalinas. [12, 30-32]

A obtenção de uma dada fase depende do processamento e dos tratamentos térmicos e mecânicos a que o polímero é submetido. Aliás, toda a estrutura cristalina, desde cada uma das fases – amorfa e cristalina – até à interfase entre as mesmas, depende fortemente das condições em que o polímero é formado.

Uma taxa elevada ou moderada de arrefecimento resulta, geralmente, na formação da fase α . Filmes da fase α (apolar) podem ser convertidos para a fase β (polar) se forem esticados mecanicamente a temperaturas inferiores a 100 °C e com razões de alongamento superiores a 2. A figura 2.16 resume o modo de obtenção da fase β a partir do estado fundido ou de outra fase do PVDF. [12, 30]

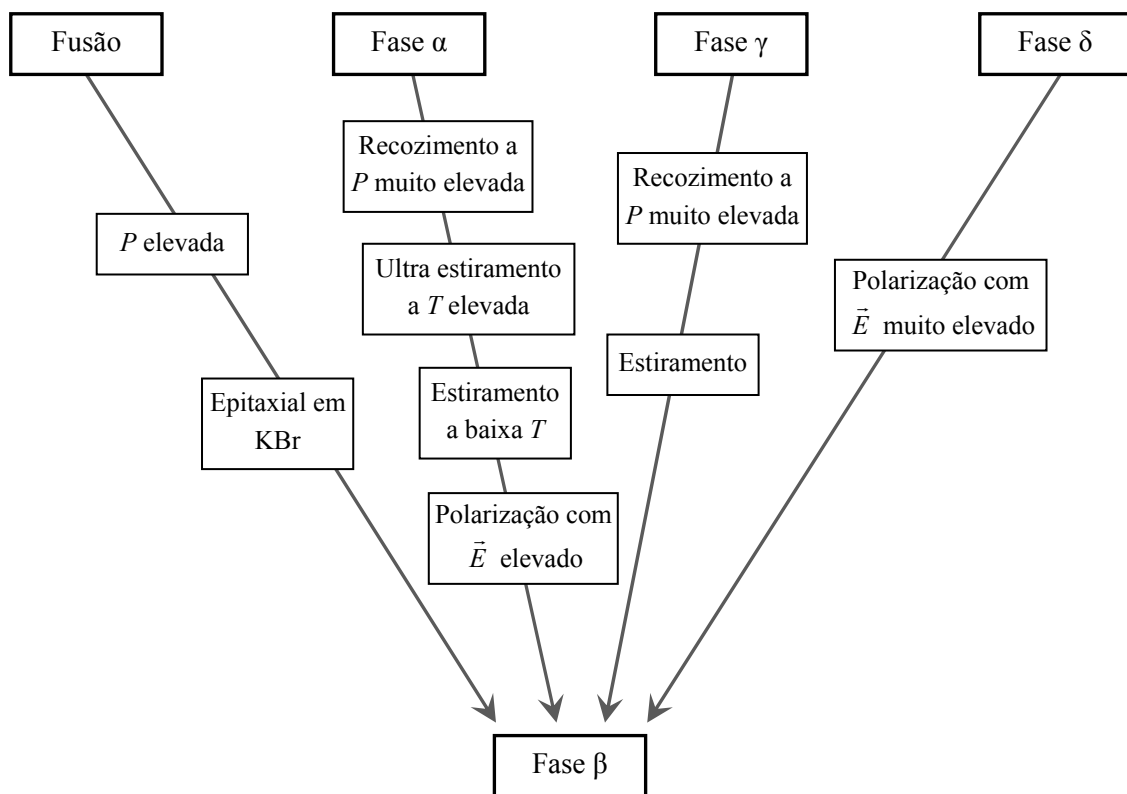


Fig. 2.16 Obtenção da fase β a partir do material fundido ou a partir das outras fases. Indicam-se as condições de pressão P , temperatura T e campo elétrico \vec{E} . (adaptado de [30])

A temperatura de fusão (160 ~189 °C) e a temperatura de transição vítrea (~ -34 °C) dependem das condições de polimerização, que por sua vez influencia o peso molecular, e dos parâmetros de processamento. [30, 33]

Para otimizar as propriedades eletroactivas da fase β , aplica-se um procedimento de polarização na ordem dos kV às amostras com alguns micrómetros de espessura.

O PZT é um cerâmico de fórmula química, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, que cristaliza numa estrutura *perovskite* (fig. 2.14). É uma solução sólida de PbTiO_3 – PbZrO_3 , cujo diagrama de fases é apresentado na figura 2.17.

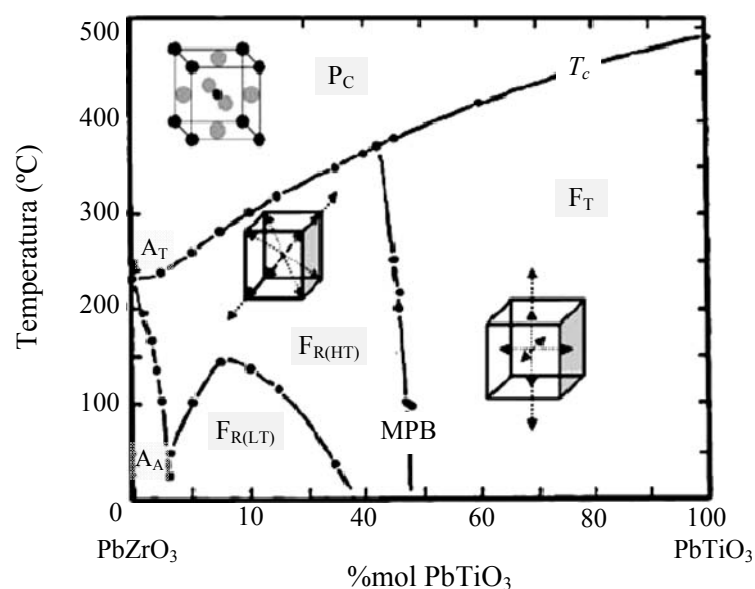


Fig. 2.17 Diagrama de fases da solução sólida de PbTiO_3 – PbZrO_3 , que relaciona a percentagem molar (%mol) de cada componente com a temperatura. (adaptado de [34, 35])

Onde,

A_A : Fase anti-ferroelétrica ortorrômbica.

$F_{R(LT)}$: Fase ferroelétrica romboédrica.

$F_{R(HT)}$: Fase ferroelétrica romboédrica.

F_T : Fase ferroelétrica tetragonal.

P_C : Fase paraelétrica *perovskite*.

MPB: Fronteira de fase morfotrópica (do inglês, *morphotropic phase boundary*).

T_C : Temperatura de Curie.

Um aspeto interessante é a existência de uma fronteira morfotrópica (MPB) que divide a região ferroelétrica em duas partes, uma fase romboédrica rica em átomos de zircónio, Zr, e uma fase tetragonal rica em átomos de titânio, Ti. À temperatura ambiente, esta fronteira situa-se na região $Zr/Ti = 52/48$ e é nesta zona que as respostas dielétrica e piezoelétrica do material são maiores. Note-se que a fronteira morfotrópica é praticamente independente da temperatura. [12, 35]

Os cerâmicos ferroelétricos têm boas características piro- e piezoelétricas mas em geral são mecanicamente frágeis. Além disso, têm uma grande impedância acústica, o que restringe a sua utilização com água e tecidos humanos. Por outro lado, os polímeros ferroelétricos têm boa flexibilidade mecânica mas fracas propriedades piro e piezoelétricas. Nos compósitos cerâmico-polímero, os primeiros conseguem compensar as desvantagens dos polímeros. [20, 21]

Capítulo

3

3. Modelos de constante dielétrica em materiais compósitos

Desde meados do século XX, o interesse em materiais compósitos tem aumentado significativamente e, ao longo dos anos, foram surgindo diversas expressões matemáticas que relacionam as constantes físicas efetivas destes materiais com as constantes físicas dos constituintes puros e respectivas frações de volume. [36]

A análise de um compósito heterogêneo pode revelar-se uma tarefa complicada uma vez que a onda eletromagnética utilizada para o efeito sofre um espalhamento devido às heterogeneidades. Contudo, no limite quasi-estático, em que o comprimento de onda da onda é muito maior que o tamanho médio das heterogeneidades, a onda não vê estas últimas e o sistema parece homogêneo. Nestas condições, as propriedades dielétricas efetivas do sistema podem ser calculadas a partir da *Effective Medium Theory* (EMT) desde que se tenha em conta a microestrutura do compósito.

A microestrutura dos compósitos não homogêneos desempenha um papel fundamental na determinação das suas propriedades óticas e elétricas. O conceito de “unidade estrutural” surge como um modo de incorporar a informação microestrutural no cálculo da constante dielétrica efetiva de um compósito não homogêneo. [37, 38]

As teorias clássicas baseiam-se na aproximação do limite quasi-estático, onde o campo elétrico é calculado através das equações de Laplace ($\nabla^2 V = 0$) e Poisson ($\nabla^2 V = \rho/\epsilon_0$). [3, 39]

Neste capítulo apresentam-se alguns modelos teóricos que permitem determinar, com certas aproximações, o valor da constante dielétrica de sistemas compósitos bifásicos, em função das propriedades dos seus constituintes puros. Os compósitos consistem numa matriz contínua polimérica, com fração de volume v_1 e constante dielétrica ϵ_1 , com uma dispersão de partículas de cerâmicos ferroelétricos, de fração de volume v_2 e constante dielétrica ϵ_2 . Admite-se que $\epsilon_2 \gg \epsilon_1$ e $v_1 + v_2 = 1$.

Para concentrações diluídas, as interações entre as inclusões podem ser desprezadas, mas à medida que a concentração aumenta, o problema vai-se tornando cada vez mais complexo.

Quando se aplica um campo elétrico ao compósito, as esferas dielétricas ficam polarizadas e o campo elétrico no seu interior é alterado. Deste modo, pode admitir-se que cada esfera se comporta como um dipolo elétrico, localizado no centro da mesma,

que altera o campo elétrico nas suas imediações. Quando v_2 é pequeno, a influência de cada dipolo sobre os dipolos vizinhos é desprezável. Contudo, à medida que v_2 aumenta, as interações entre dipolos (esferas) vizinhos vão-se tornando significativas e não podem ser desprezadas. [40]

Os modelos foram agrupados em três categorias e, de acordo com as variáveis que contemplam, serão classificados como modelos dos grupos 1, 2 ou 3.

Grupo 1: Modelos que consideram inclusões esféricas dispersas numa matriz polimérica, sem qualquer tipo de interações.

Grupo 2: Modelos que se aplicam a compostos bifásicos em que inclusões esféricas estão dispersas numa matriz polimérica. Neste caso, os modelos têm em conta a polarização dos materiais por um campo elétrico externo, as variações locais do campo elétrico e interações com o mesmo, e as interações entre os domínios.

Grupo 3: Os modelos aqui apresentados são uma extensão dos modelos do grupo 2, considerando a forma e a orientação relativa das inclusões.

3.1. Modelos que não contemplam interações, polarização do material nem orientação das inclusões esféricas

Nesta secção, que ao longo da dissertação se designará por grupo 1, apresentam-se os modelos que preveem o valor da constante dielétrica de compostos onde inclusões esféricas se encontram dispersas numa matriz polimérica. Embora, na prática, as esferas possam ter tamanhos diferentes, os modelos aqui apresentados não contemplam esse aspeto.

3.1.1. Rayleigh (1892)

Rayleigh desenvolveu uma expressão para a constante dielétrica de um composto onde esferas se encontram dispersas num meio contínuo.

$$\varepsilon = \frac{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2v_2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + v_2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \varepsilon_1 \quad (3.1)$$

Esta expressão apresenta bons resultados para $v_2 \leq 0,2$. [18]

3.1.2. *Maxwell – Garnett (1904)*

James Clerck Maxwell terá sido o primeiro a estudar o problema da constante dielétrica de compósitos em função das constantes dielétricas e das frações de volume dos seus constituintes puros, tendo mesmo derivado uma expressão matemática aproximada. Esta expressão foi deduzida de uma forma mais correta, bastantes anos mais tarde, pelo seu homónimo J. C. Maxwell Garnett e, atualmente, é conhecida por vários nomes: Clausius-Mossotti, Maxwell-Garnett e Lorenz-Lorentz.

Basicamente, trata-se de uma aproximação em que apenas se considera explicitamente um grão do material 2, de forma esférica, sendo o material circundante substituído por um meio efetivo homogéneo e isotrópico. [41]

No modelo das esferas independentes, Maxwell considerou esferas de material 2 dispersas num material 1. Uma esfera típica está envolvida numa casca esférica, com uma certa espessura, do material 2 (fig. 3.1).

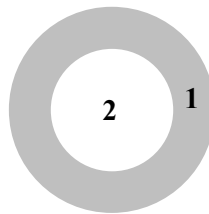


Fig. 3.1 Esfera típica de Maxwell (modelo bidimensional).

O efeito de todas as esferas resulta num hipotético material de constante dielétrica ε , definida por uma expressão para uma dispersão aleatória de partículas esféricas de diferentes tamanhos. [36]

A relação matemática é a seguinte, [42]

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \left[1 + \frac{3v_2 \gamma}{1 - v_2 \gamma} \right] \quad (3.2)$$

Onde,

$$\gamma = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \quad (3.3)$$

Esta fórmula é exata no limite de v_2 pequeno. Torna-se uma má aproximação à medida que a fração de volume do reforço aumenta. [41]

3.1.3. Lichtenecker (1931)

Lichtenecker apresentou uma expressão para a constante dielétrica de um compósito constituído por esferas dielétricas dispersas num meio dielétrico isotrópico, [43]

$$\ln(\varepsilon) = v_1 \ln(\varepsilon_1) + v_2 \ln(\varepsilon_2) \quad (3.4)$$

3.1.4. Sillars (1937)

Para o caso de esferas dielétricas dispersas num meio dielétrico e isotrópico,

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \left[1 + \frac{3v_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right] \quad (3.5)$$

Landau e Lifshitz também deduziram esta expressão. [43]

3.1.5. Landauer (1952)

Para um sistema binário composto por esferas piezoelétricas dispersas num meio contínuo, em que $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1$, Landauer desenvolveu a seguinte expressão para a constante dielétrica do sistema, que apresenta boa concordância com os resultados experimentais de um compósito PZT-PVDF para $v_2 \leq 0,2$, desviando-se significativamente para maiores v_2 , [40]

$$v_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon} + v_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon} = 0 \quad (3.6)^5$$

⁵ Esta expressão já tinha sido deduzida por Bruggeman (equação 3.25) e, ao longo da dissertação, será sempre referida esta última e não a expressão de Landauer.

3.1.6. *Furukawa, Ishida e Fukada (1979)*

Estudaram-se as propriedades piezoelétricas de vários sistemas bifásicos compostos por uma fase contínua polimérica (ϵ_1) com inclusões esféricas piezoelétricas (ϵ_2). Uma vez que a constante dielétrica das inclusões é, geralmente, muito superior à constante dielétrica dos polímeros, os autores concluíram que a expressão de Rayleigh (1892) (aqui apresentada de novo por comodidade), [28]

$$\epsilon = \frac{2(1-\nu_2)\epsilon_1 + (1+2\nu_2)\epsilon_2}{(2+\nu_2)\epsilon_1 + (1-\nu_2)\epsilon_2} \epsilon_1 \quad (3.7)$$

pode ser aproximada a,

$$\epsilon = \frac{1+2\nu_2}{1-\nu_2} \epsilon_1 \quad (3.8)$$

quando, $\epsilon_2 \gg \epsilon_1$.

A relação $\epsilon_2 \gg \epsilon_1$ pode perder a validade a altas temperaturas devido ao aumento acentuado da condutividade DC do polímero. [28]

3.2. Modelos que contemplam as interações com o campo elétrico aplicado, interações entre as inclusões esféricas e a polarização dos materiais

Tal como no grupo 1, os modelos aqui apresentados aplicam-se a compósitos onde inclusões esféricas estão dispersas numa matriz polimérica mas, neste capítulo, um campo elétrico externo polariza os materiais e os modelos têm em conta este efeito, bem como as variações locais do campo elétrico e interações com o mesmo, e as interações entre os domínios. Os modelos aqui apresentados serão referidos genericamente como modelos do grupo 2.

3.2.1. *Maxwell – Garnett (1904)*

Mais recentemente, a seguinte fórmula foi apresentada como um melhoramento à expressão de Maxwell-Garnett, tendo em conta as interações entre as inclusões,

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \left[1 + \frac{3v_2 \gamma}{1 - v_2 \gamma - \frac{2}{3} v_2 \gamma \ln \left(\frac{8 + \gamma}{8 - 2\gamma} \right)} \right] \quad (3.9)$$

Onde γ é dado pela equação 3.3. [42]

3.2.2. Böttcher (1952)

Böttcher desenvolveu uma expressão simétrica para a constante dielétrica efetiva. As expressões simétricas aplicam-se aos casos em que o arranjo geométrico é tal, que se pode trocar a fase 1 com a fase 2, mantendo as respectivas frações de volume, que o valor de ε não é alterado. Portanto, segundo este modelo, não se deve pensar numa das fases como a matriz e a outra como o reforço,

$$\frac{3\varepsilon}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon} v_1 + \frac{3\varepsilon}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon} v_2 = 1 \quad (3.10)^6$$

Esta expressão tem conta a interação entre os domínios e é apropriada quando existe uma aproximada simetria de fase na amostra e não existem caminhos contínuos ao longo desta, para baixos valores de v_2 .

No caso em que $\varepsilon_2 \rightarrow \infty$ (condutor elétrico), a eq. 3.10 toma a forma, [36]

$$\begin{cases} \varepsilon = \frac{1}{1 - 3v_2} & \text{se } 0 \leq v_2 \leq \frac{1}{3} \\ \varepsilon = \infty & \text{se } v_2 \geq \frac{1}{3} \end{cases} \quad (3.11)$$

3.2.3. Kerner (1956)

Kerner desenvolveu uma expressão para a constante dielétrica de um composto bifásico em função da razão das componentes do campo elétrico médio em cada uma das fases. Estas componentes estão na direção do campo externo aplicado e já tinham

⁶ A solução desta equação é a mesma do que a solução da equação 3.28 ($d = 3$) e é apresentada no capítulo 5.1. (equação 5.6).

sido determinadas por Böttcher para o caso de uma esfera dielétrica isolada imersa num meio dielétrico contínuo. [18, 40]

A expressão é a seguinte, [40]

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1(1 - \nu_2) + \nu_2 \varepsilon_2 \xi}{(1 - \nu_2) + \nu_2 \xi} \quad (3.12)$$

Onde,

$$\xi = \frac{3\varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \quad (3.13)$$

Para o caso em que $\nu_2 \leq 0,2$ e $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1$, esta expressão está de acordo com os resultados experimentais de um composto PZT-PVDF, apresentando desvios para maiores ν_2 . [40]

3.2.4. Looyenga (1965)

A partir de uma mistura bifásica com uma constante dielétrica ($\varepsilon - \Delta\varepsilon$), adicionaram-se pequenas esferas de constante dielétrica ($\varepsilon + \Delta\varepsilon$) até se atingir a constante dielétrica, ε , desejada. Este processo resulta numa distribuição que não é completamente aleatória e, portanto, a seguinte equação deduzida por Looyenga não está totalmente correta, [44]

$$(\varepsilon)^{1/3} = (\varepsilon_1)^{1/3} \nu_1 + (\varepsilon_2)^{1/3} \nu_2 \quad (3.14)$$

Esta dedução evita discussões sobre a polarização das partículas (que envolve sempre aproximações) e resulta numa equação relativamente simples que tem em conta as interações entre os domínios. A dedução da equação 3.14 não pode ser efetuada para o caso limite $\nu_2 \rightarrow 0$ mas, uma vez que não contempla a forma das partículas, pode, em princípio, ser aplicada para qualquer tipo de partículas. Quando o reforço é um condutor elétrico ($\varepsilon_2 \rightarrow \infty$), a equação 3.14 prevê um valor infinito para ε , para $0 < \nu_2 \leq 1$. [36, 44]

3.2.5. *Paletto et al. (1973)*

Os autores utilizaram a expressão de Kerner que relaciona a constante dielétrica do compósito com o campo elétrico em cada uma das fases, mas redefiniram o campo elétrico nas inclusões. Assim, a expressão deduzida é, [18]

$$\varepsilon = v_2 \frac{(1-v_2)\varepsilon_1\gamma^2 + v_2\varepsilon_2}{[1+(1-v_2)(\gamma-1)]^2} + (1-v_2) \frac{(1-v_2)\varepsilon_1 + v_2\varepsilon_2\xi^2}{[(1-v_2)+v_2\xi]^2} \quad (3.15)$$

Onde,

$$\gamma = \frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \quad (3.16)$$

$$\xi = \frac{3\varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \quad (3.17)$$

3.2.6. *Bergman (1978)*

Bergman estabeleceu expressões para a constante dielétrica efetiva, no caso de compósitos que apresentam geometrias relativamente simples. A discussão está restrita a um campo elétrico estático (frequência nula) que satisfaça as condições $\vec{\nabla} \times \vec{E} = \vec{0}$ e $\vec{\nabla} \cdot (\varepsilon \vec{E}) = 0$.

Assume-se que o material se encontra entre as placas de um condensador, onde existe um campo eletrostático. Bergman distinguiu três situações:

A. Fatias paralelas, perpendiculares às placas do condensador (figura 3.2).

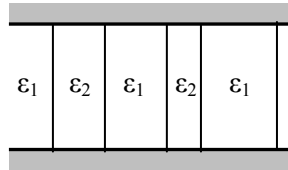


Fig. 3.2 Condensador com fatias alternadas de materiais diferentes, perpendiculares às placas.

$$\varepsilon = v_1 \varepsilon_1 + v_2 \varepsilon_2 \quad (3.18)$$

B. Fatias paralelas, paralelas às placas do condensador (figura 3.3).

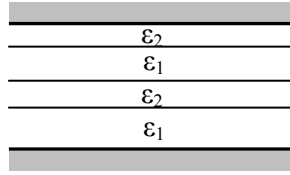


Fig. 3.3 Condensador com fatias alternadas de materiais diferentes, paralelas às placas.

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{v_1}{\varepsilon_1} + \frac{v_2}{\varepsilon_2} \quad (3.19)$$

C. Dispersão de esferas num meio homogéneo (figura 3.4).

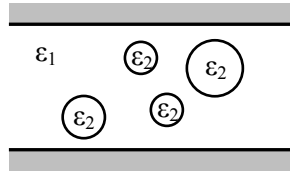


Fig. 3.4 Condensador com uma matriz contínua com uma dispersão de esferas de outro material, entre as placas.

$$\left(\frac{1}{d \varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_1} \right)^{-1} = v_2 \left(\frac{1}{d \varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \right)^{-1} \quad (3.20)$$

Onde $v_2 \ll 1$. Esta última expressão não é mais do que a aproximação de Clausius-Mossotti generalizada para uma dimensionalidade d . [41]

3.2.7. Jayasundere e Smith (1993)

Jayasundere e Smith modificaram a expressão de Kerner para a constante dielétrica de uma esfera dielétrica isolada num meio contínuo dielétrico e desenvolveram uma expressão para a constante dielétrica de compósitos bifásicos com conectividade 0–3, que tem em conta as interações entre as inclusões. Consideram-se que estas inclusões são esferas piezoelétricas, idênticas entre si, dispersas aleatoriamente num meio contínuo dielétrico. A expressão deduzida é a seguinte, [40]

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 v_1 + \varepsilon_2 \gamma}{v_1 + \gamma} \quad (3.21)$$

Onde,

$$\gamma = \frac{3 \varepsilon_1 v_2}{2 \varepsilon_1 + \varepsilon_2} \left(1 + 3 v_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2 \varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right) \quad (3.22)$$

Alguns anos mais tarde, a expressão 3.21 foi deduzida, de um modo análogo, por Bhimasankaram et al..

3.2.8. Poon e Shin (2004)

Os autores derivaram uma expressão analítica para a constante dielétrica de um composto bifásico de conectividade 0–3.

O composto é imerso num campo elétrico uniforme e admite-se que o campo \vec{D} sentido por uma inclusão típica é uma soma do campo devido ao meio e do campo devido à polarização de todas as outras inclusões, que estão espalhadas uniformemente no meio. A seguinte expressão foi deduzida,

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \frac{v_2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{v_2 + (1 - v_2) \frac{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1 - v_2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{3\varepsilon_1}} \quad (3.23)$$

Poon e Shin compararam as previsões desta equação com os resultados experimentais obtidos por Yamada [45] para a constante dielétrica de um sistema PZT-PVDF com conectividade 0–3, tendo-se verificado um bom ajuste para as frações de volume testadas, $v_2 \leq 0,6$.

A expressão apresentada não é válida quando $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$. [19]

3.3. Modelos que contemplam interações, forma e orientação das inclusões

Para além dos efeitos contemplados nos modelos dos grupos 1 e 2, a maior parte dos modelos aqui apresentados introduzem o fator de despolarização n , um parâmetro que

inclui informação sobre a forma e a orientação relativa das inclusões. Estes modelos serão designados por modelos do grupo 3.

3.3.1. Bruggeman (DEMA, EMT, CPA) (1935)

Differential Effective Medium Approximation (DEMA) theory, também conhecida como *Effective Medium Theory (EMT)*, *Self-Consistent Approximation*, *Coherent Potential Approximation (CPA)* e *Bruggeman's Theory*.

A DEMA prevê a equação:

$$0 = \sum \left[\frac{(1-v_2)(\varepsilon - \varepsilon_1)}{(1-n_i)\varepsilon + n_i \varepsilon_1} + \frac{v_2(\varepsilon - \varepsilon_2)}{(1-n_i)\varepsilon + n_i \varepsilon_2} \right] \quad (3.24)$$

O somatório é feito em cada direção espacial x , y e z e $n_x + n_y + n_z = 1$

No caso de as inclusões terem forma esférica, $n_x = n_y = n_z = \frac{1}{3}$ e a expressão anterior simplifica-se para: [18]

$$(1-v_2) \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_1} + v_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_2} = 0 \quad (3.25)$$

Bruggeman apresentou uma expressão simétrica nos dois componentes que é, em geral, uma melhor aproximação para ε do que a de Clausius-Mossotti, especialmente quando nem v_1 nem v_2 são pequenos.

$$v_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 + (d-1)\varepsilon} + v_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{\varepsilon_2 + (d-1)\varepsilon} = 0 \quad (3.26)^7$$

Esta expressão é uma generalização da equação 3.25 para uma dimensionalidade d do sistema, onde a equação 3.25 corresponde ao caso em que $d = 3$.

Contudo, esta expressão apenas é exata para compósitos que apresentem uma geometria interna muito simples e, ao contrário da expressão de Clausius-Mossotti, não

⁷ As soluções desta equação são apresentadas no capítulo 5.1.. (eq. 5.4 – 5.6). Em rigor, esta equação devia ser apresentada no capítulo 3.2.. No entanto, para facilitar a leitura da dissertação, aparece aqui.

prevê uma ressonância em ε quando o rácio $\varepsilon_1/\varepsilon_2$ é negativo, o que se observa, por exemplo, nos *cermets* (compósitos onde grãos metálicos estão inseridos numa matriz dielétrica), numa gama de frequências em que a resposta da função dielétrica complexa do metal pura é predominantemente real e negativa. [41]

Na DEMA, fazem-se acréscimos infinitesimais de material da fase 2 ao material da fase 1. O composto é homogeneizado e repete-se o processo até se atingir a fração de volume, v_2 , pretendida. Bruggeman obteve a seguinte expressão para o caso particular de esferas do material 2: [18]

$$(1 - v_2) = \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \right) \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.27)^8$$

A constante dielétrica determinada por esta equação, em função de v_2 , apresenta valores muito semelhantes aos da equação 3.26 para $d = 3$. [44]

3.3.2. Tinga et al. (1973)

Tinga et al. apresentam uma solução auto-consistente para a constante dielétrica complexa de misturas multifásicas de inclusões com forma de cascas elipsoidais confocais dispersas numa matriz, tendo em conta as interações de primeira ordem entre inclusões vizinhas, o que permite uma boa aproximação quando a densidade das inclusões é elevada. Na solução estão contidos os casos particulares de cascas esféricas e elipsoidais, elipsoides, esferas, discos e agulhas.

Os autores assumem que cada inclusão está no centro de um certo volume V_1 , definido como o volume total a dividir pelo número de inclusões. A solução é independente da geometria de V_1 (escolhe-se um elipsoide para simplificar os cálculos matemáticos) mas depende da geometria das inclusões. Aplica-se um campo elétrico, \vec{E} , paralelo a um dos eixos do elipsoide (fig. 3.5).

⁸ Apresenta a desvantagem de ser uma função implícita.

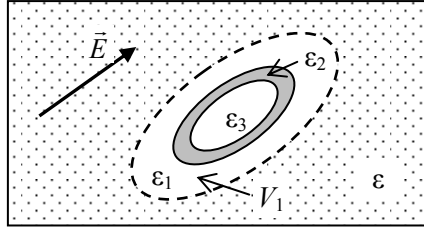


Fig. 3.5 Elipsoide e casca elipsoidal confocais num meio homogêneo.

A equação de Laplace foi resolvida em coordenadas elípticas, sujeita às condições de fronteira de que o potencial e a componente normal do vetor \vec{D} têm de ser contínuos, e estabeleceu-se uma expressão que relaciona os campos no interior de cada elipsoide com as respectivas constantes dielétricas. A partir desta expressão, deduziu-se uma equação para a constante dielétrica para os seguintes casos particulares de compósitos bifásicos (considera-se $\varepsilon_3 = \varepsilon_2$):

A. Inclusões elipsoidais – duas fases

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon_1} = v_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 + n_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) - n_1 v_2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \quad (3.28)$$

B. Inclusões esféricas – duas fases ($n_1 = n_2 = 1/3$)

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon_1} = v_2 \frac{3(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - v_2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \quad (3.29)^9$$

Uma vez que as condições de fronteira foram impostas sem nenhuma restrição à constante dielétrica, as soluções apresentadas são válidas para materiais com e sem perdas dielétricas. Interações de primeira ordem entre as inclusões estão implícitas na solução. As equações são válidas para qualquer temperatura e frequência, desde que se utilizem os valores correspondentes das respectivas constantes dielétricas. Conclui-se que a geometria das inclusões é um fator extremamente importante no cálculo da constante dielétrica de misturas. [46]

⁹ Em rigor, esta equação devia ser apresentada no capítulo 3.2.. No entanto, para facilitar a leitura da dissertação, decidiu-se colocá-la aqui.

3.3.3. Bergman (1978)

Em seguimento do subcapítulo 3.2.6. e para um caso mais geral, é considerado um elipsoide de volume v e constante dielétrica ϵ_2 , imerso num meio homogêneo de volume $V \gg v$ e constante dielétrica ϵ_1 . Aplica-se um campo elétrico uniforme, \vec{E} , ao sistema e o campo sofre distorção nas imediações da inclusão. Calcula-se o campo elétrico no interior e nas imediações do elipsoide, satisfazendo as condições fronteira equipotenciais, e determinam-se os campos, elétrico e \vec{D} , médios, em todo o volume.

A seguinte expressão foi deduzida, [41]

$$\epsilon = \epsilon_1 + \frac{v}{V} \epsilon_2 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_2 + n(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \quad (3.30)$$

n é o fator de despolarização correspondente ao eixo principal paralelo a \vec{E} .

Esta expressão é exata até correções da ordem $O\left(\left(\frac{v}{V}\right)^2\right)$.

3.3.4. Yamada, Ueda e Kitayama (1982)

Um campo eletrostático, \vec{E} , é aplicado a uma matriz contínua com constante dielétrica ϵ_1 , onde estão inseridas partículas elipsoidais de constante dielétrica ϵ_2 . No composto define-se uma região com constante dielétrica ϵ .

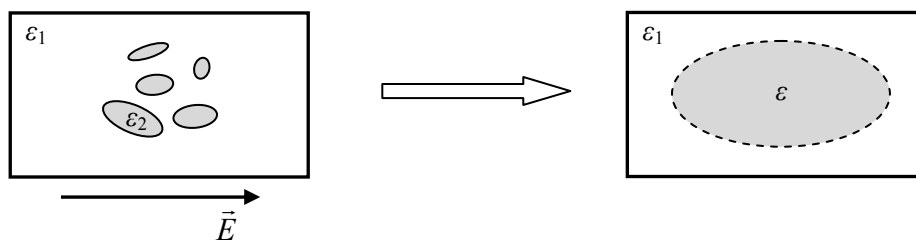


Fig. 3.6 Constante dielétrica efetiva, ϵ , do composto (a imagem não está à escala).

Determinam-se os potenciais elétricos no interior e no exterior da região elipsoidal a partir das equações de Maxwell e deduz-se a seguinte expressão para a constante dielétrica efetiva do composto,

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \left[1 + \frac{n' v_2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{n' \varepsilon_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(1 - v_2)} \right] \quad (3.31)$$

Onde, n' é um parâmetro atribuído á forma das partículas.

3.3.5. Yonezawa e Cohen (1983)

Os autores apresentaram uma expressão para a constante dielétrica de um compósito com uma dispersão bastante diluída de partículas esféricas numa matriz contínua. Resolveram a equação de Laplace no interior e nas imediações das esferas e aplicaram o princípio da continuidade para obter a equação seguinte:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + n'} = \sum v_i \frac{\varepsilon_i - 1}{\varepsilon_i + n'} \quad (3.32)$$

i : número de fases do compósito.

n' : constante que depende da geometria das partículas dispersas. No caso de dispersões esféricas, $n' = 2\varepsilon_1$.

v_i : fração de volume da fase i . [18]

3.3.6. Sihvola e Kong (1988)

Os autores deduziram uma expressão para a constante dielétrica que é válida para o caso geral de partículas elipsoidais de diferentes tamanhos dispersas aleatoriamente numa matriz. A expressão é válida para misturas isotrópicas e anisotrópicas. O campo elétrico no interior de cada elipsoide é determinado através de uma análise quasi-estática, onde se assume que as dimensões das partículas são muito inferiores ao comprimento de onda do campo elétrico (baixa frequência).

Quando a concentração das inclusões é elevada, a constante dielétrica vista por uma partícula nas suas imediações é diferente da constante dielétrica da matriz e será designada por “constante dielétrica aparente”, ε_a . Este valor é uma função de ε_1 , ε_2 e da constante dielétrica efetiva, ε (desconhecida), do compósito. [10]

Para uma mistura isotrópica onde partículas elipsoidais estão orientadas aleatoriamente, obtém-se a seguinte função implícita e não linear,

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \frac{\sum_{i=1}^3 \frac{v_2 \varepsilon_a (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{3 [\varepsilon_a + n_i (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)]}}{1 - \sum_{i=1}^3 \frac{v_2 n_i (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{3 [\varepsilon_a + n_i (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)]}} \quad (3.33)$$

n_i é o fator de polarização ao longo de cada um dos eixos do elipsoide $\left(\sum_{i=1}^3 n_i = 1 \right)$.

Independentemente do valor de ε_a (embora seja intuitivo que estará entre ε e ε_1), a equação 3.33 prevê que $\varepsilon = \varepsilon_2$ quando $v_2 = 1$. Considere-se a seguinte expressão para ε_a ,

$$\varepsilon_a = \varepsilon_1 + a (\varepsilon - \varepsilon_1) \quad (3.34)$$

Onde a é um parâmetro.

Diferentes valores de a resultam em equações conhecidas da literatura. Um valor possível é $a = 1 - n_i$, que resulta na equação de Polder-van Santen para elipsoides com orientação aleatória,

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \frac{v_2}{3} (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \sum_{i=1}^3 \frac{\varepsilon}{\varepsilon + n_i (\varepsilon_2 - \varepsilon)} \quad (3.35)$$

Para valores não nulos de a , a solução da equação 3.33 é não linear e, geralmente, uma quarta potência da constante dielétricas efetiva. [10]

3.4. Estudos de compósitos PZT-PVDF

Furukawa et al. mediram as constantes piezoelétricas e dielétricas de filmes finos (~200 μm de espessura) PZT-PVDF [$\text{Pb}(\text{Ti}_{0,48}\text{Zr}_{0,52})\text{O}_3$], em função da temperatura e a uma frequência de 10 Hz. Para promover a piezoeletricidade no compósito, um campo elétrico foi aplicado durante 30 minutos a 120 °C. Posteriormente, o compósito foi arrefecido até 50 °C. Nestas condições as constantes dielétricas do PZT e do PVDF são, respetivamente, 1700 e 12,9. [28]

A constante dielétrica do sistema PZT-PVDF foi cerca de duas vezes superior à prevista pela equação 3.8, o que sugere que o compósito se desviou do comportamento

ideal de inclusões esféricas num sistema bifásico, podendo ter ocorrido alguma agregação das inclusões. Os autores concluíram que as propriedades piezoelétricas do compósito têm origem na atividade piezoelétrica do PZT. [28]

Yamada et al. estudaram um sistema binário cuja matriz (contínua) consistia numa mistura de PVDF e de um elastómero de flúor, num rácio de 3:2 em peso. As dispersões eram partículas de PZT (em pó) elipsoidais com o eixo maior alinhado com a direção de um campo elétrico aplicado.

Foram efetuadas medições da constante dielétrica em função da fração de volume do PZT e os resultados foram comparados com a previsão do modelo teórico (equação 3.31), com $\epsilon_1 = 8,9$, $\epsilon_2 = 1850$ e $n' = 8,5$. O ajuste do modelo aos resultados experimentais é relativamente bom, como se pode confirmar pela figura 3.7. Observa-se que a constante dielétrica efetiva aumenta com o aumento da fração de volume de PZT, atingindo o máximo de $\epsilon = 152$ quando $v_2 = 0,67$. O ajuste é bastante bom para grandes v_2 .

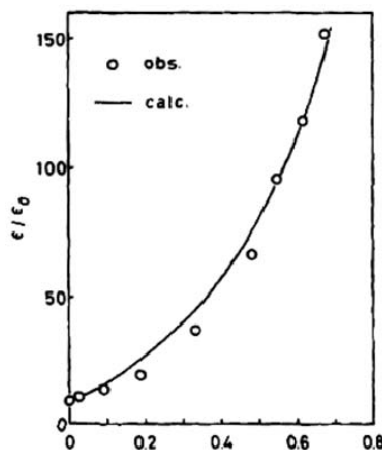


Fig. 3.7 Constante dielétrica do compósito em função do volume de PZT. Os pontos são os resultados experimentais e a curva é a prevista pela equação Yamada para $n' = 8,5$. [45]

O valor $n' = 8,5$ implica uma razão de 2,8 entre os eixos dos elipsoides com o eixo maior perpendicular à superfície do filme. Estas condições não correspondem à realidade pois, muito provavelmente, a distribuição do PZT é aleatória e a sua forma é aproximadamente esférica. Contudo, isto pode ser explicada pelo facto de existir um contacto/ interação mecânica e/ ou elétrica entre as inclusões na direção normal à superfície do filme quando este foi comprimido durante a sua preparação. É possível que esta interação tenha originado ou simulado os elipsoides mencionados.

A dependência das constantes dielétrica e piezoelétrica com a temperatura foi analisada, entre -150 e 150 °C, para dois compósitos cujo PZT apresenta diferentes

temperaturas de Curie, $T_{c1} \sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{c2} \sim 330 \text{ }^\circ\text{C}$. Observou-se que ambas as constantes aumentaram significativamente entre -50 e $0 \text{ }^\circ\text{C}$ (-50 e $20 \text{ }^\circ\text{C}$ no caso 1), mantendo-se aproximadamente inalteradas para as restantes temperaturas, com exceção para a constante piezoelétrica do caso 1 que decresceu a partir dos $20 \text{ }^\circ\text{C}$ até desaparecer para $T \sim 130 \text{ }^\circ\text{C}$, uma vez que a sua temperatura de Curie foi ultrapassada.

No intervalo de temperaturas estudado, as características do PZT não apresentam nenhuma mudança abrupta mas no PVDF observa-se uma transição vítrea a cerca de $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ e um aumento da constante dielétrica entre -50 e $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Assim, o aumento observado das constantes dielétrica e piezoelétrica deve-se a um aumento da constante dielétrica da matriz.

Conclui-se que a piezoelectricidade do compósito é devida à piezoelectricidade do PZT e é afetada pela constante dielétrica da matriz. A piezoelectricidade do PVDF não afeta o compósito. [45]

Das-Gupta e Doughty investigaram um compósito onde pó de PZT (tamanho médio das partículas: $\sim 20 \text{ }\mu\text{m}$) foi disperso, em diferentes concentrações, numa matriz de PVDF para produzir filmes de $100 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura. Assumem que as inclusões são esféricas, embora isso possa não corresponder à realidade uma vez que as propriedades esferulíticas do polímero semicristalino podem influenciar os pontos de ligação e a estrutura das partículas de cerâmicos pode não ser consistente com uma simetria esférica.

Na figura 3.8 apresentam-se as perdas dielétricas em função da frequência para o PZT, PVDF e para o compósito PVDF-PZT (50/50). Nestes dois últimos casos, os valores foram multiplicados por um fator de 10 para facilitar a análise.

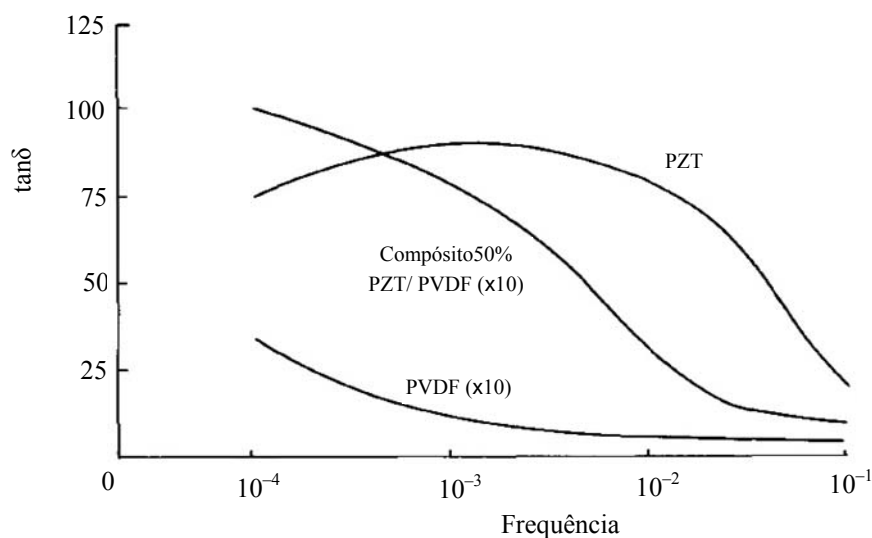


Fig. 3.8 Perdas dielétricas do PZT, PVDF e do compósito, em função da frequência, a 333 K. [47]

Os autores concluíram que a semelhança entre os comportamentos a baixa frequência do compósito PZT-PVDF (50/50) e do PVDF puro sugerem que as propriedades do polímero são dominantes no comportamento dielétrico do compósito (as perdas dielétricas de ambos os materiais diminuem com o aumento da frequência). No caso do PZT puro, verifica-se que as perdas dielétricas atingem um máximo para $f \sim 1$ mHz, o que pode ser explicado por impurezas iónicas, pelo movimento dos protões ou por lacunas que estejam aprisionadas pelas paredes dos domínios. Esta última possibilidade é bastante provável num material ferroelétrico como o PZT, que é altamente polar.

Os autores mostraram que o processo de condução no PVDF, a altas temperaturas e campos elevados, é melhor descrito por um modelo iónico. A condução eléctrica num cerâmico cristalino, como o PZT, também é iónica e assim é provável que a condução no compósito também seja iónica. O PZT é o principal responsável pela condutividade eléctrica do compósito.

Embora não se observem picos nas outras curvas, é provável que eles existam para frequências mais baixas. É possível que, no PVDF, ocorra uma polarização na interface das zonas amorfas e cristalinas.

A permitividade relativa do compósito foi estudada em função da fração de volume do PZT à frequência de 1 kHz e os resultados experimentais foram comparados com as equações 3.7 e 3.8 e com a equação 3.31, como se pode ver nas figuras 3.9 e 3.10.

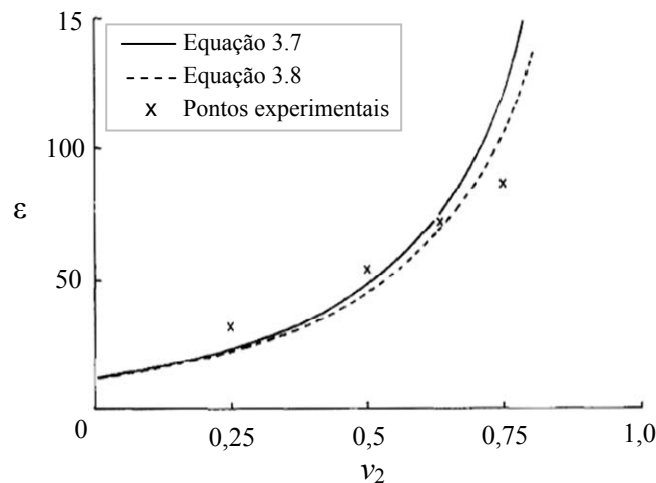


Fig. 3.9 Permitividade relativa do compósito em função da fração de volume de PZT: resultados experimentais e previsões das equações 3.7 e 3.8. [47]

A equação 3.8 ajusta-se melhor aos resultados experimentais do que a equação 3.7, em especial para maiores v_2 . Este facto sugere que a permitividade do cerâmico não é

importante e que apenas é necessário ter em conta o polímero quando se fabricam compósitos de elevada permitividade.

A equação 3.31 foi testada para diversos valores de n , sendo $n = 3$ a curva que melhor se ajusta aos resultados. Este valor corresponde ao caso esférico, o que indica que a equação 3.31 poderá não ser melhor que a equação 3.8.

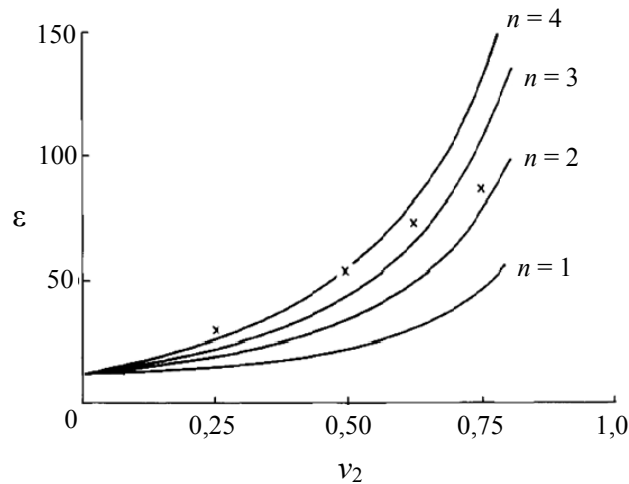


Fig. 3.10 Permitividade relativa do compósito em função da fração de volume de PZT: resultados experimentais (x) e previsões da equação 3.31 para diversos valores de n . [47]

A permitividade relativa do PVDF e PZT (puros) e do compósito PZT-PVDF (75/25) foi medida em função da frequência a 333 K. Na figura 3.11 apresentam-se estes resultados, multiplicados por 10 para o PVDF puro e divididos por 10 para o PZT puro.

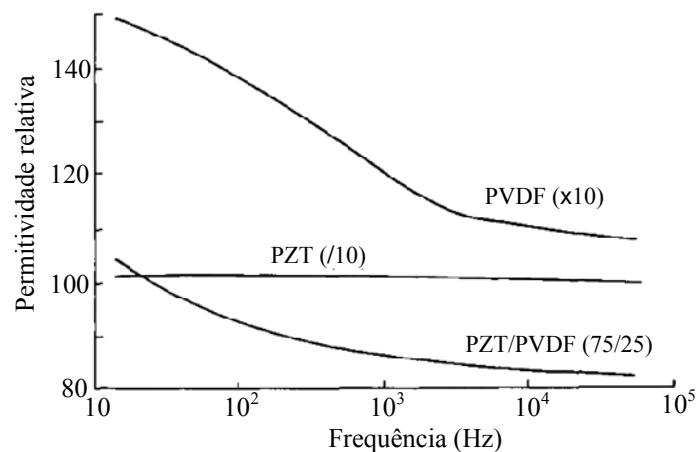


Fig. 3.11 Permitividade relativa do PZT, PVDF e do compósito 75/25 em função da frequência, a 333 K. [47]

A permitividade relativa do PZT praticamente não sofre alteração com a variação da frequência. O comportamento do compósito é semelhante ao do PVDF, com a permitividade relativa a diminuir com o aumento da frequência.

Na mesma gama de frequências e à mesma temperatura, mediram-se as perdas dielétricas do PVDF e PZT (puros) e dos compostos PZT-PVDF nas frações 25, 50 e 75% em PZT. Os resultados apresentam-se nas figuras 3.12 e 3.13.

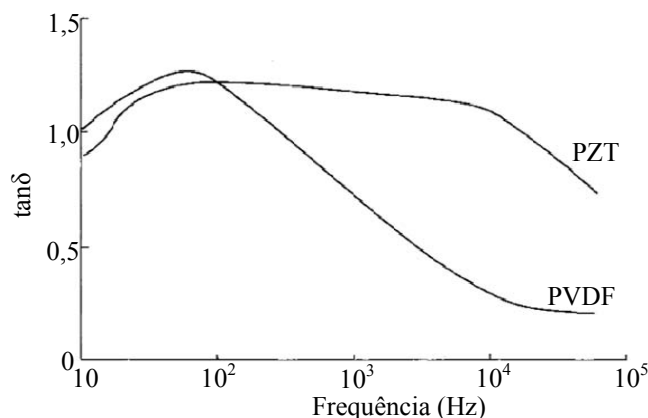


Fig. 3.12 Perdas dielétricas do PZT e do PVDF em função da frequência, a 333 K.. [47]

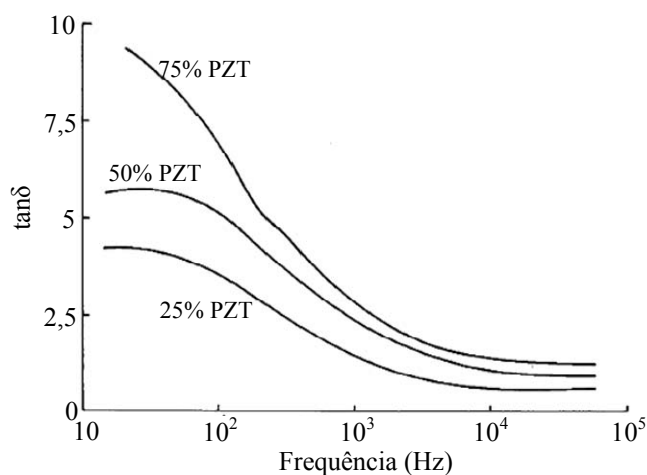


Fig. 3.13 Perdas dielétricas dos compostos 25, 50 e 70% em PZT, em função da frequência, a 333 K. [47]

O PVDF puro apresenta um máximo para as perdas dielétricas a cerca de 80 Hz e observa-se um comportamento semelhante para os compostos com 25 e 50% de PZT. Não se observa nenhum pico no composto 75% de PZT, o que pode dever-se a um efeito iónico crescente ou à presença de uma polarização interfacial. As perdas dielétricas diminuem com o aumento da frequência.

Verifica-se que as perdas dielétricas são maiores nos compostos com menor fração de PVDF. Os autores justificam este facto com uma diminuição da mobilidade das partículas devido às interações com outras partículas nas suas imediações. [47]

Jayasundere e Smith compararam os valores previstos pela equação 3.21 com os resultados experimentais obtidos por diversos autores para o composto PZT-PVDF. Revelou-se uma boa concordância com os valores experimentais para frações de volume que podem ir até $v_2 \approx 0,7$, embora se tenham verificado algumas discrepâncias que podem dever-se a pequenas inclusões de ar que podem ter ficado aprisionadas no composto durante o seu fabrico. É possível que estas inclusões de ar contribuam para uma redução da constante dielétrica do composto. [40]

Outros estudos confirmam o bom ajuste das previsões da equação 3.21 aos resultados experimentais para cerâmicos piezoelétricos dispersas numa matriz dielétrica contínua, quando existe uma diferença significativa entre as suas constantes dielétricas e para frações de volume tão grandes como 0,7. [18, 48-50]

Gregorio et al. analisaram filmes finos dos compostos PZT-PVDF $[(\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3]$ com conectividade 0–3, preparados através da dispersão de pó cerâmico numa solução de PVDF em dimetilacetamida, DMA (do inglês, *dimethylacetamide*). Após a evaporação do solvente, o PVDF cristalizou predominantemente na fase polar β , independentemente da fração de volume das inclusões. O diâmetro médio das partículas de PZT foi de 1,5 μm , e a sua fração nos compostos variou entre 10 e 40%. Frações superiores não foram utilizadas de modo a garantir a conectividade 0–3 e manter a grande flexibilidade dos filmes.

Mediram ϵ' e ϵ'' em função do logaritmo da frequência, do PVDF e PZT puros (figura 3.14), e do composto PAZT-PVDF (figura 3.15) para diferentes frações de volume.

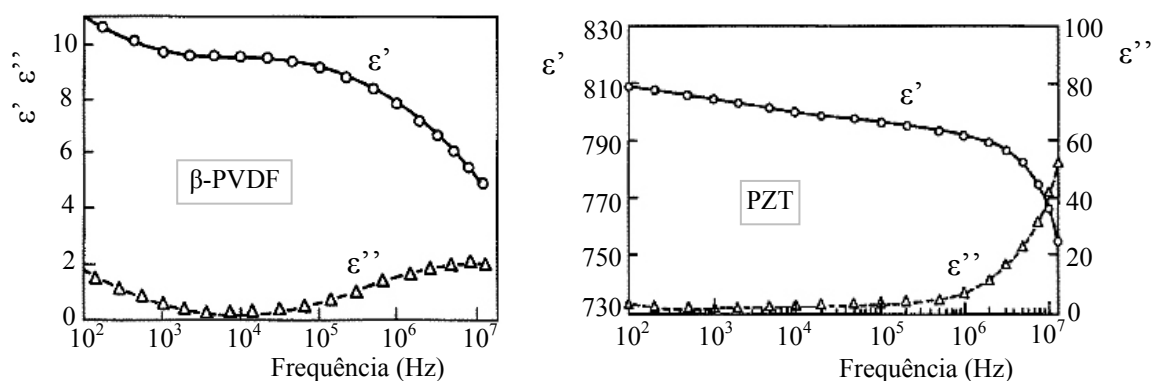


Fig. 3.14 Variação de ϵ' e ϵ'' com o logaritmo da frequência para o β -PVDF e PZT. [29]

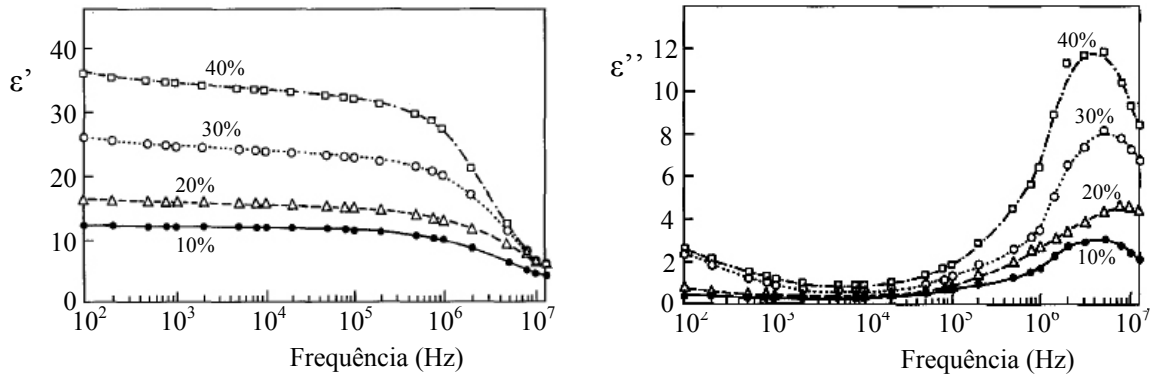


Fig. 3.15 Variação de ϵ' e ϵ'' com o logaritmo da frequência para o composto PZT-PVDF nas percentagens 10%, 20%, 30% e 40% em volume de PZT. [29]

O máximo observado para ϵ'' , a cerca de 9 MHz, no PVDF é atribuído à orientação dos momentos dipolares existentes no material. No caso do PZT, ϵ'' atinge um máximo para $f > 13$ MHz. Provavelmente, o aumento que se verifica a frequências elevadas é originado por perdas que ocorrem devido ao movimento das paredes dos domínios no processo de polarização dipolar. Os três materiais apresentam um aumento de ϵ' e ϵ'' quando se caminha para baixas frequências. Este efeito pode dever-se à condutividade DC e à polarização interfacial provocada por heterogeneidades nos materiais.

No composto PZT-PVDF, ϵ' mantém-se aproximadamente constante (diminui levemente) até cerca de 0,5 MHz. A partir daqui, diminui acentuadamente com o aumento da frequência. Verifica-se que ϵ' é maior para maiores v_2 , de acordo com a equação 3.31. ϵ'' tem um mínimo a cerca de 10^4 Hz e um máximo entre 10^6 e 10^7 Hz. O máximo pode dever-se a perdas causadas pelo movimento das paredes dos domínios nos cerâmicos e também à orientação dos momentos dipolares no PVDF. Este máximo de ϵ'' é tanto maior, quanto maior é v_2 .

Os resultados experimentais foram comparados com a equação 3.31 e as partículas foram consideradas elipsoidais com $n = 3,5$. As previsões teóricas ajustam-se bem aos resultados obtidos (figura 3.16). [29]

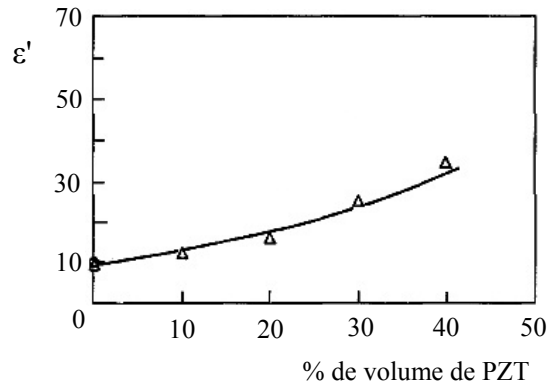


Fig. 3.16 ϵ' do compósito PZT-PVDF em função da percentagem de volume de PZT à frequência de 1 kHz. As curvas sólidas correspondem à previsão da eq. 3.31, com $n = 3,5$, e os pontos (Δ) correspondem aos resultados obtidos. [29]

Sareni et al., recorrendo a métodos numéricos, concluíram que a orientação, geometria e distribuição das inclusões numa matriz homogénea, tem influência na constante dielétrica efetiva de um compósito bifásico. Estes efeitos já se fazem sentir para frações de volume menores que 0,4. [51]

Chen et al. mergulharam um compósito PVDF-PZT com conectividade 0–3 num solvente (N-dimetilacetamida) durante um certo período de tempo e verificaram que a sua constante dielétrica aumentou após ser retirado do solvente (as propriedades piezoelétricas também melhoraram). O “novo” valor de ϵ era bastante superior ao previsto pelos modelos teóricos para o compósito em questão. Wong e Shin sugeriram que este aumento foi originado pelo aumento da condutividade elétrica da matriz devido ao solvente. [21]

Capítulo

4

4. Preparação das amostras e detalhes experimentais

Neste capítulo indica-se o modo e as condições em que o compósito PZT-PVDF em análise foi preparado.

Prepararam-se compósitos PVDF-PZT $[\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3]$ através da dispersão de pó de PZT em DMA. Esta mistura foi colocada em ultrassons durante 4 horas para homogeneizar a dispersão das partículas. Posteriormente adicionou-se o polímero numa concentração de 0,2 g de PVDF (Forafon F4000 – Atochem) por mL de DMA, que foi completamente dissolvido por agitação magnética. Foram utilizadas partículas de cerâmico de tamanhos médios 0,84, 1,68 e 2,35 μm .

A suspensão foi espalhada numa placa de vidro, obtendo-se filmes flexíveis de ~ 30 μm que foram mantidos a 65 °C durante 1 h para promover a evaporação do solvente. A temperatura de 65 °C foi escolhida para permitir a cristalização da fase β eletroativa do PVDF. Seguidamente, as amostras foram aquecidas num forno a 80 °C durante 12 h de modo a remover algum vestígio do solvente. De forma a obter filmes na fase α do PVDF, os filmes PZT/PVDF foram fundidos a 220 °C durante 10 min e arrefecidos a temperatura ambiente.

Utilizaram-se frações de volume de PZT entre 0,1 e 0,4. Não se utilizaram frações superiores a 40% de modo a garantir a conectividade 0–3 e manter a flexibilidade dos filmes.

A parte real (ϵ') da constante dielétrica foi obtida a partir da geometria da amostra e da capacidade, medida com um General Radio 1693 com ponte digital RLC, na gama de frequências 100 Hz \sim 100 kHz. Eletrodos circulares de alumínio, com 5 mm de raio, foram depositados no vácuo para cada lado de cada amostra.

Capítulo

5

5. Teste e análise crítica dos modelos teóricos

Neste capítulo irão testar-se alguns dos modelos encontrados na literatura, de modo a verificar se as previsões teóricas se ajustam aos resultados experimentais para os compósitos PZT-PVDF.

Neste capítulo vão ser apresentados os gráficos correspondentes às expressões matemáticas dos modelos teóricos dos 3 grupos apresentados no capítulo 3. De modo a facilitar a leitura desta secção, particularmente dos gráficos nela incluídos, talvez seja útil indicar e identificar cada uma das equações.

Assim, relativamente ao grupo 1, os modelos e respetivas equações, indicadas entre parênteses, são: Rayleigh (3.1); Maxwell-Garnett (3.2); Lichtenecker (3.4); Sillars (3.5); e Furukawa (3.8).

A solução da equação 3.4, que será aplicada diretamente nos gráficos, é,

$$\varepsilon = e^{[(1-\nu_2)\ln\varepsilon_1 + \nu_2 \ln\varepsilon_2]} \quad (5.1)$$

Em relação ao grupo 2, os modelos e respetivas equações, indicadas entre parênteses, são: Maxwell-Garnett (3.9); Kerner (3.12); Looyenga (3.14); Paletto (3.15); Bergman (3.20); Jayasundere (3.21); Poon (3.23); Bruggeman (3.26); e Tinga (3.29).

Algumas destas equações não aparecem na forma explícita. Deste modo, apresentam-se seguidamente as suas soluções.

- Equação 3.14,

$$\varepsilon = \left[\varepsilon_1^{1/3}(1-\nu_2) + \varepsilon_2^{1/3}\nu_2 \right]^3 \quad (5.2)$$

- Equação 3.20: Esta equação prevê três soluções para $d=1, 2$ e 3 . A solução para $d=1$ é igual à de Bruggeman e é apresentada na equação 5.4. Para $d=2$ não tem solução. Para $d=3$, a solução é a seguinte,

$$\varepsilon = \frac{2\varepsilon_1^2(\nu_2-1) - \varepsilon_1\varepsilon_2(2\nu_2+1)}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\nu_2 - 2\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \quad (5.3)$$

- Equação 3.26: Existem três soluções, uma para cada valor de d ,

$d = 1$:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 \nu_2 + \varepsilon_2 (1 - \nu_2)} \quad (5.4)$$

$d = 2$:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \left[\varepsilon_1 (1 - 2\nu_2) + \varepsilon_2 (2\nu_2 - 1) \pm \left[\left[\varepsilon_1 (2\nu_2 - 1) + \varepsilon_2 (1 - 2\nu_2) \right]^2 + 4\varepsilon_1 \varepsilon_2 \right]^{\frac{1}{2}} \right] \quad (5.5)$$

$d = 3$:

$$\varepsilon = \frac{1}{4} \left[\left[2\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + 3\nu_2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \right] \pm \left[\left[2\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + 3\nu_2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \right]^2 + 8\varepsilon_1 \varepsilon_2 \right]^{\frac{1}{2}} \right] \quad (5.6)$$

Apenas a solução positiva (+) das equações 5.5 e 5.6 tem interesse e é essa que está representada nos gráficos. A solução negativa resulta em valores negativos de ε .

- Equação 3.29,

$$\varepsilon = \frac{3(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \varepsilon_1 \nu_2}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \nu_2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} + \varepsilon_1 \quad (5.7)$$

É de referir que os modelos de Tinga e Bruggeman aparecem aqui como sendo do grupo 2 (e, na realidade, segundo as características das respetivas equações, pertencem a este grupo) mas só são apresentados no capítulo 3.3., referente aos modelos do grupo 3, por se enquadrarem adequadamente no seguimento das equações gerais e facilitar a leitura da dissertação.

As equações (indicadas entre parênteses) dos modelos teóricos do grupo 3 são: Tinga (3.28); Bergman (3.30); Yamada (3.31) e Yonezawa (3.32).

Para a construção dos gráficos foi necessário resolver as equações que aparecem sob a forma de funções implícitas no capítulo 3., sendo as suas soluções as seguintes:

- Equação 3.28,

$$\varepsilon = \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\varepsilon_1 v_2}{\varepsilon_1 + n_2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) - n_1 v_2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} + \varepsilon_1 \quad (5.8)$$

- Equação 3.32,

$$\varepsilon = \frac{1 + \frac{n'(1-v_2)(\varepsilon_1-1)}{\varepsilon_1+n'} + \frac{n'v_2(\varepsilon_2-1)}{\varepsilon_2+n'}}{1 - \frac{(1-v_2)(\varepsilon_1-1)}{\varepsilon_1+n'} - \frac{v_2(\varepsilon_2-1)}{\varepsilon_2+n'}} \quad (5.9)$$

Na aplicação das expressões matemáticas correspondentes aos modelos apresentados, aplicaram-se os valores das constantes dielétricas dos compostos puros utilizados nas medições experimentais. O valor da parte real da constante dielétrica ε' das fases α e β do PVDF é 6,6 e 12, respetivamente., e a constante dielétrica do PZT é 811.

5.1. Comparação entre os modelos teóricos dos grupos 1 e 2

Neste subcapítulo, apresentar-se-á uma comparação entre os modelos teóricos dos grupos 1 e 2. Estes modelos não possuem parâmetros de ajuste e a representação é feita para qualquer fração de volume das inclusões, isto é, para $0 \leq v_2 \leq 1$. O objetivo é observar o comportamento de cada função, particularmente nos casos limite em que $v_2 = 0$ e $v_2 = 1$.

A figura 5.1 apresenta o gráfico da constante dielétrica do compósito α -PVDF-PZT em função da fração de volume das inclusões de cerâmico, calculada a partir dos modelos teóricos do grupo 1. Estão representados todos os modelos com a exceção do modelo de Landauer pelas razões referidas no capítulo 3.1.5..

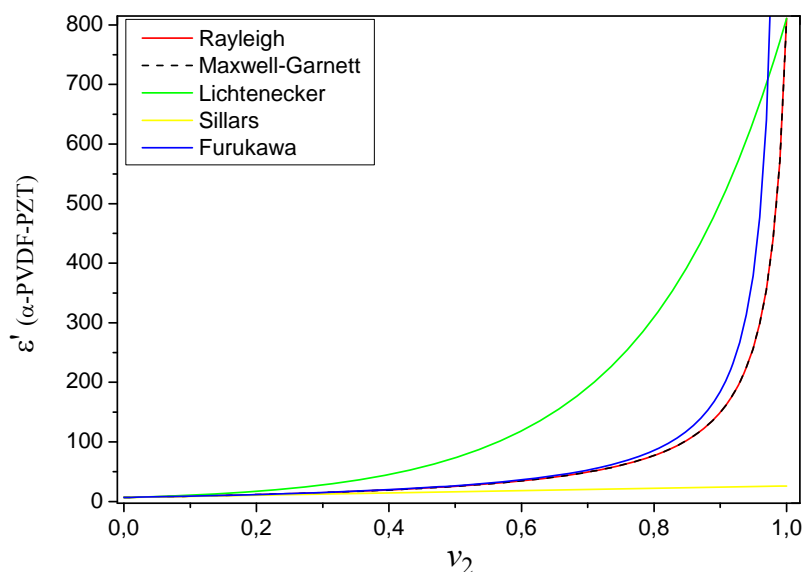


Fig. 5.1 Constante dielétrica do composto α -PVDF-PZT, em função da fração de volume de PZT, calculada através dos modelos do grupo 1 para $0 \leq \nu_2 \leq 1,0$.

Observa-se uma sobreposição das funções de Rayleigh e Maxwell-Garnett em todos os pontos, no intervalo $0 \leq \nu_2 \leq 1$, o que indica que as respectivas expressões matemáticas, embora aparentemente diferentes, apresentam as mesmas soluções.

Todos os modelos representados preveem o valor $\varepsilon' = 6,6$ quando $\nu_2 = 0$, isto é, quando todo o material é da fase 1 (α -PVDF). O mesmo não acontece para o caso em que $\nu_2 = 1$, quando todo o material é da fase 2 (PZT). Os modelos de Rayleigh, Maxwell-Garnett e Lichtenecker preveem o valor $\varepsilon' = 811$, coincidente com o valor da constante dielétrica do PZT puro, mas os valores calculados a partir dos modelos de Sillars e Furukawa afastam-se deste valor.

Como já foi referido anteriormente, o modelo de Furukawa é uma simplificação do modelo de Rayleigh quando $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1$, o que se verifica nesta situação. Contudo, e apesar de ambas as funções exibirem um comportamento semelhante à medida que ν_2 aumenta, o valor da constante dielétrica calculada a partir do modelo de Furukawa tende para infinito à medida que ν_2 se aproxima de 1: $\lim_{\nu_2 \rightarrow 1} \varepsilon' = \infty$. A simplificação de Furukawa não inclui informação acerca da constante dielétrica ε_2 do reforço e, portanto, os resultados desta equação são independentes do mesmo, o que pode explicar a razão do valor de ε' ser diferente de ε_2 quando $\nu_2 = 1$.

Todas as funções são crescentes no intervalo $0 \leq \nu_2 \leq 1$, o que corrobora as conclusões de inúmeros estudos relativamente ao facto da constante dielétrica do

compósito aumentar com o aumento da concentração das inclusões. As funções exibem um comportamento um tanto ou quanto semelhante (excetuando o modelo de Sillars), onde as diferenças se acentuam com o aumento de v_2 . O modelo de Sillars apresenta um comportamento bastante diferente dos restantes, o que é evidenciado na figura 5.1 pelo crescimento mais lento, e também no valor limite $v_2 = 1$ em que o valor previsto para ϵ' pelo modelo de Sillars é cerca de 25,9, muito inferior ao esperado de 811.

De modo a evidenciar o comportamento de cada função para pequenas frações de volume apresenta-se, na figura 5.2, o gráfico da constante dielétrica do compósito α -PVDF-PZT em função da fração de volume das inclusões de cerâmico, no intervalo $0 \leq v_2 \leq 0,2$.

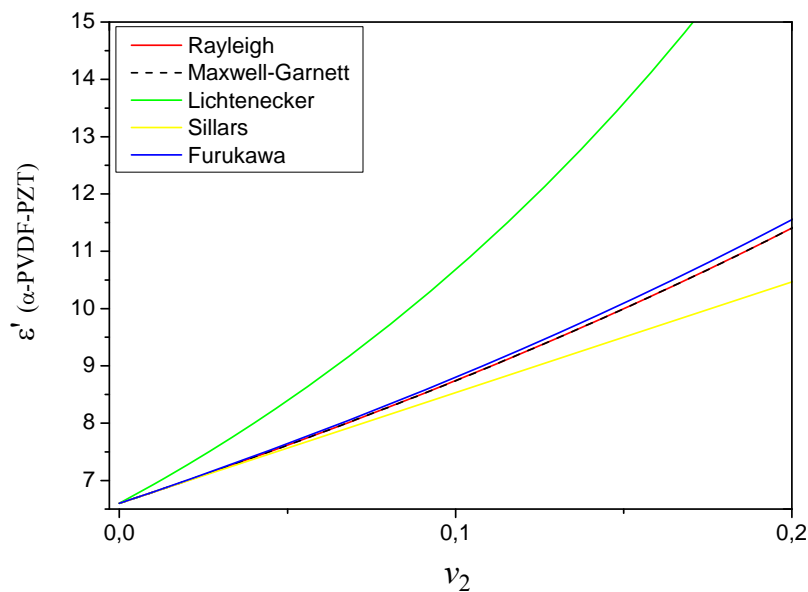


Fig. 5.2 Constante dielétrica do compósito α -PVDF-PZT, em função da fração de volume de PZT, calculada através dos modelos do grupo 1 para $0 \leq v_2 \leq 0,2$.

Embora todas as funções sejam coincidentes para $v_2 = 0$, imediatamente começam a afastar-se umas das outras à medida que v_2 aumenta (exceto os modelos de Rayleigh e Maxwell-Garnett que, como já foi referido, se sobrepõem), sendo maior a diferença para maiores frações de volume. Por exemplo, para $v_2 = 0,1$, verifica-se uma diferença de cerca de 25% entre as funções de Sillars e Lichtenecker.

O comportamento das funções do grupo 1 para o β -PVDF-PZT é muito semelhante ao do α -PVDF-PZT, como se evidencia nas figuras 5.3 e 5.4.

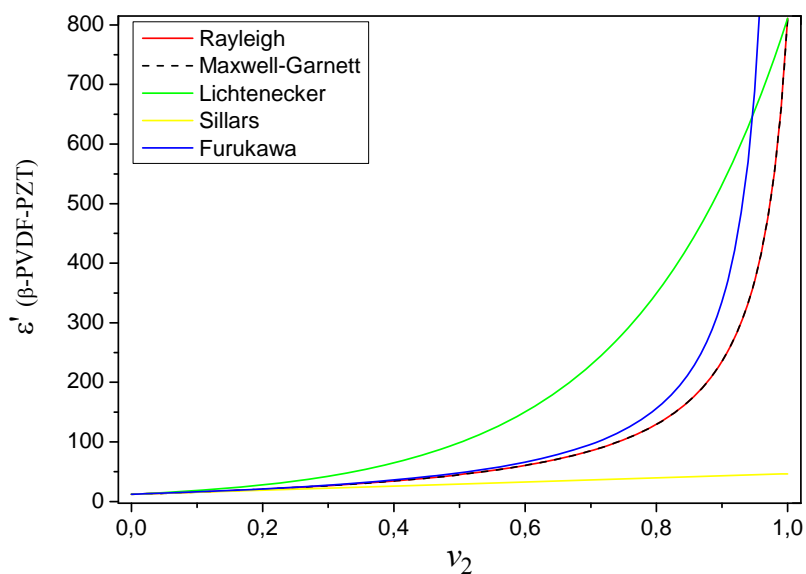


Fig. 5.3 Constante dielétrica do compósito β -PVDF-PZT, em função da fração de volume de PZT, calculada através dos modelos do grupo 1 para $0 \leq v_2 \leq 1,0$.

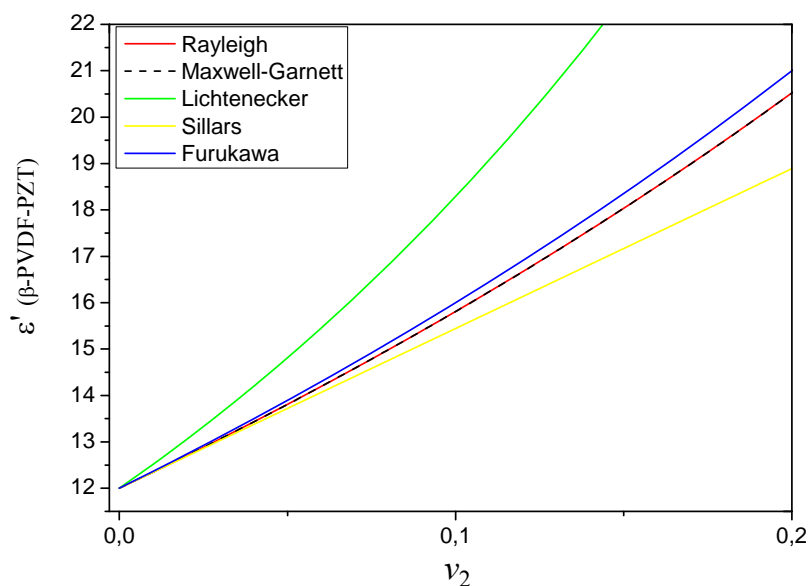


Fig. 5.4 Constante dielétrica do compósito β -PVDF-PZT, em função da fração de volume de PZT, calculada através dos modelos do grupo 1 para $0 \leq v_2 \leq 0,2$.

As funções apresentam um crescimento mais rápido e um maior afastamento entre as curvas dos gráficos, à medida que v_2 aumenta, comparativamente aos resultados para o α -PVDF-PZT. Isto deve-se, naturalmente, ao facto da constante dielétrica ser superior no β -PVDF, uma vez que é a única variável que se alterou.

Note-se ainda que, tanto no caso do α - como do β -PVDF-PZT, todos os modelos exibem um comportamento praticamente linear para baixas frações de volume.

Na figura 5.5 estão representados os gráficos das funções matemáticas do grupo 2. A constante dielétrica do compósito α -PVDF-PZT, determinada a partir destas mesmas funções, é representada em função da fração de volume do PZT.

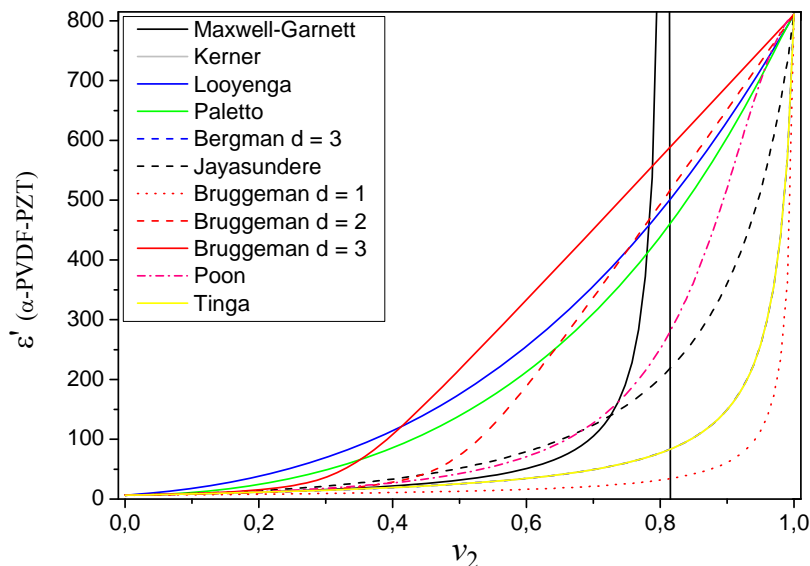


Fig. 5.5 Constante dielétrica do compósito α -PVDF-PZT, em função da fração de volume de PZT, calculada através dos modelos do grupo 2 para $0 \leq v_2 \leq 1,0$.

As funções de Kerner, Bergman ($d = 3$) e Tinga sobrepõe-se em todos os pontos no intervalo $0 \leq v_2 \leq 1$, o que indica que as respectivas soluções são iguais. Esta conclusão não deixa de ser algo surpreendente, uma vez que as respectivas funções são, aparentemente, diferentes, e são deduzidas a partir de situações diferentes.

Todos os modelos representados preveem o valor $\epsilon' = 6,6$ quando $v_2 = 0$, isto é, quando todo o material é da fase 1 (α -PVDF). No outro extremo, quando $v_2 = 1$ e todo o material é da fase 2 (PZT), verifica-se que, com a exceção do modelo de Maxwell-Garnett, todos os restantes são concordantes no valor $\epsilon' = 811$.

A função de Maxwell-Garnett tende para infinito à medida que a fração de volume se aproxima do valor $v_2 \approx 0,81$, e tem uma assíntota vertical neste ponto. Para frações de volume superiores, a constante dielétrica toma valores negativos, mas a função mantém-se crescente.

As funções são crescentes ao longo do intervalo $0 \leq v_2 \leq 1$, salvo a de Maxwell-Garnett que não está definida em $v_2 \approx 0,81$, o que vai de encontro aos resultados experimentais presentes na literatura. Apesar de serem funções crescentes, o seu

comportamento é significativamente diferente ao longo do intervalo representado no gráfico. À medida que v_2 aumenta, intensificam-se as diferenças entre cada um dos modelos, em particular a partir de $v_2 = 0,4$, até que, para frações de volume próximas de 1, os valores das constantes dielétricas determinadas por cada um dos modelos se voltam a aproximar, convergindo para o valor $\epsilon' = 811$, com exceção do modelo já referido.

De um modo análogo ao que foi feito anteriormente, a figura 5.6 mostra o gráfico da figura 5.5 restrito ao intervalo $0 \leq v_2 \leq 0,2$, para destacar o comportamento das funções para pequenas frações de volume.

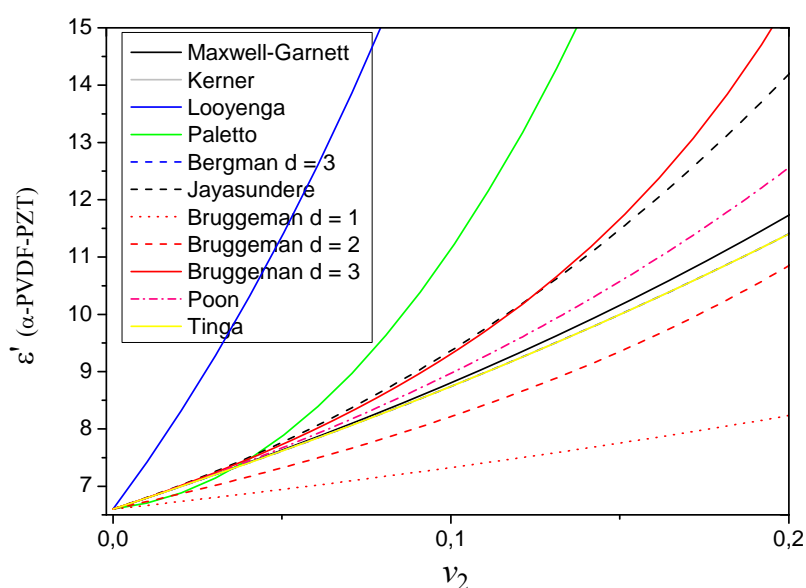


Fig. 5.6 Constante dielétrica do compósito α -PVDF-PZT, em função da fração de volume de PZT, calculada através dos modelos do grupo 2 para $0 \leq v_2 \leq 0,2$.

Na sua grande maioria, as funções divergem umas das outras logo a partir do ponto inicial e as diferenças acentuam-se à medida que v_2 aumenta. Por exemplo, para $v_2 = 0,1$, o valor previsto pelo modelo de Paletto é cerca de 36 % superior ao de Bruggeman ($d = 2$). No caso extremo, observa-se uma diferença de 145 % entre os valores previstos por Bruggeman ($d = 1$) e Looyenga. Numa fração de volume que ainda se pode considerar pequena (0,1), observam-se diferenças significativas entre os modelos, indicando que estes apresentam diferentes previsões mesmo para uma pequena concentração de partículas.

Com a exceção clara do modelo de Paletto, pode dizer-se, com boa aproximação, que quase todas as funções têm um comportamento linear para frações de volume que podem ir até $v_2 \approx 0,1$, ou superior nalguns casos.

O crescimento de algumas funções é lento no início, tornando-se mais rápido para maiores frações de volume. É exemplo a função de Paletto que admite dos menores valores da constante dielétrica para pequenas frações de volume mas, à medida que v_2 aumenta, o seu crescimento vai sendo mais rápido até que para $v_2 \approx 0,04$, ultrapassa praticamente todas as outras funções. Na figura 5.5 também podemos constatar isto, por exemplo, com as funções de Bruggeman para $d = 2$ e $d = 3$ que apresentam um crescimento relativamente lento até $v_2 \approx 0,4$ e $v_2 \approx 0,3$, respetivamente.

Nas figuras 5.7 e 5.8 podem ver-se os gráficos da constante dielétrica do compósito β -PVDF-PZT em função da fração de volume das inclusões de cerâmico. As curvas representadas foram determinadas através das funções correspondentes aos modelos teóricos do grupo 2.

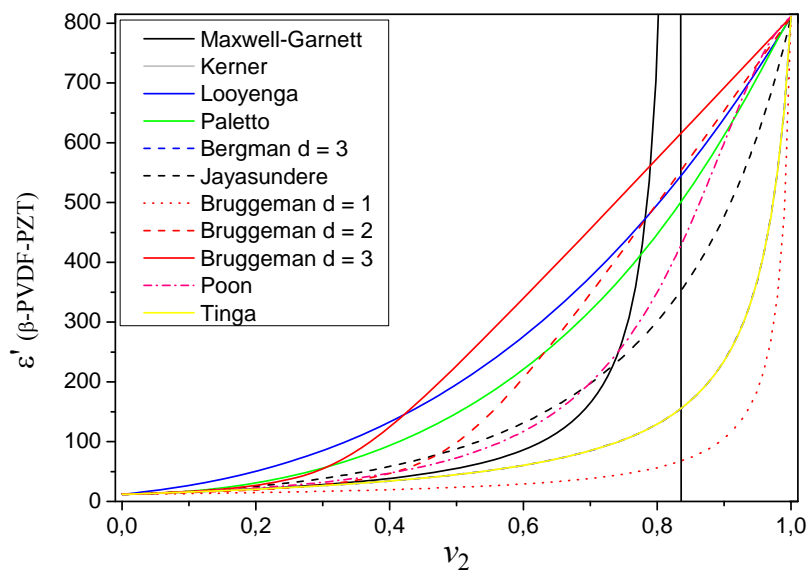


Fig. 5.7 Constante dielétrica do compósito β -PVDF-PZT, em função da fração de volume de PZT, calculada através dos modelos do grupo 2 para $0 \leq v_2 \leq 1,0$.

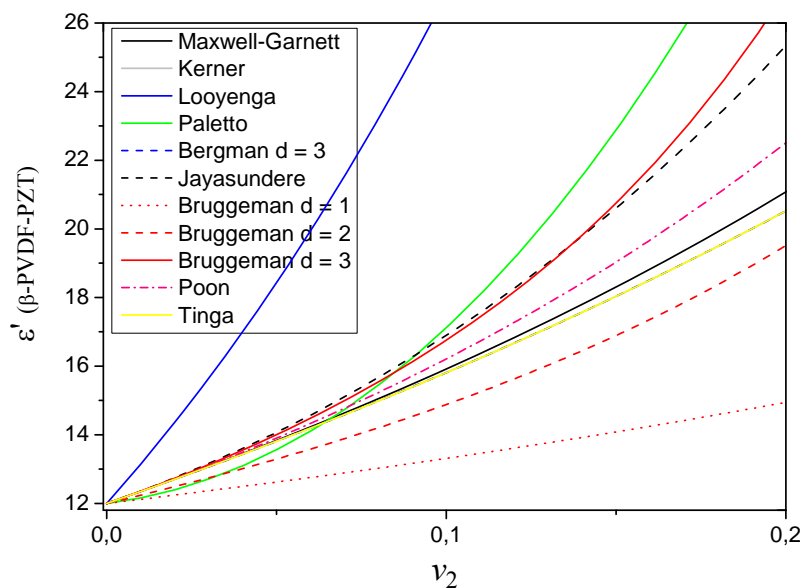


Fig. 5.8 Constante dielétrica do compósito β -PVDF-PZT, em função da fração de volume de PZT, calculada através dos modelos do grupo 2 para $0 \leq v_2 \leq 0,2$.

A análise que se pode fazer dos gráficos das figuras 5.7 e 5.8 é semelhante à análise dos gráficos das figuras 5.5 e 5.6, respetivamente, relativas ao compósito α -PVDF-PZT.

Devido à constante dielétrica do β -PVDF ser superior à do α -PVDF, também a constante dielétrica, prevista por um dado modelo teórico, do compósito β -PVDF-PZT é superior à do compósito α -PVDF-PZT, para uma dada fração de volume, $0 < v_2 < 1$. Na figura 5.7, a assíntota do modelo de Maxwell-Garnett aparece a uma fração de volume ligeiramente superior, $v_2 \approx 0,83$, em relação à figura 5.5.

5.2. Modelos teóricos do grupo 1 vs. Resultados experimentais

Nesta secção representam-se, no mesmo gráfico, as curvas dos modelos teóricos do grupo 1 e os pontos determinados experimentalmente na medição da constante dielétrica dos compósitos α - e β -PVDF-PZT, para diversas frações de volume no intervalo $0 \leq v_2 \leq 0,4$. O objetivo desta representação é analisar de que modo os resultados experimentais são explicados pelos modelos apresentados.

α -PVDF-PZT

A tabela 5.1 apresenta os valores da constante dielétrica ϵ , do α -PVDF-PZT, determinados experimentalmente, para as diferentes frações de volume v_2 , e tamanho Φ , das partículas de PZT.

Tabela 5.1 Resultados experimentais da medição de ϵ do α -PVDF-PZT, para diferentes v_2 e Φ das partículas de PZT.

	$\Phi = 0,84 \mu\text{m}$	$\Phi = 1,68 \mu\text{m}$	$\Phi = 2,35 \mu\text{m}$
v_2	ϵ	ϵ	ϵ
0	6	6	6
0,1	37	29	24
0,2	36	56	42
0,3	94	89	52
0,4	104	109	-

O gráfico da figura 5.9 representa a constante dielétrica do compósito α -PVDF-PZT em função da fração de volume de PZT. Estão representadas as curvas das funções dos modelos do grupo 1 e os pontos experimentais correspondentes às medições efetuadas. A diferente forma dos pontos utilizados identifica o tamanho do grão das partículas de cerâmico: Δ (0,84 μm); \circ (1,68 μm); \square (2,35 μm).

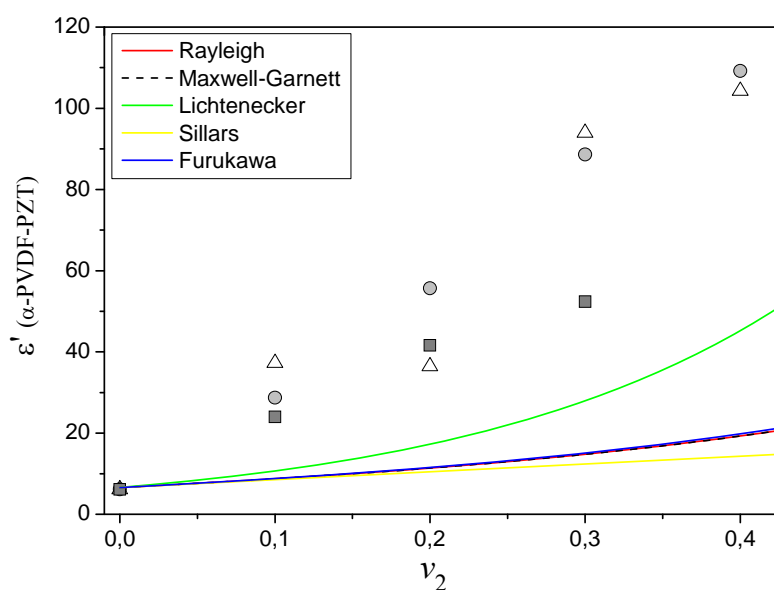


Fig. 5.9 Constante dielétrica do compósito α -PVDF-PZT, em função da fração de volume de PZT. Representam-se os modelos do grupo 1 e os pontos correspondentes às medições experimentais, para grãos de diferentes tamanhos: Δ (0,84 μm); \circ (1,68 μm); \square (2,35 μm).

Experimentalmente, observa-se uma tendência geral para a constante dielétrica do compósito aumentar com o aumento da fração de volume, notando-se um certo padrão que pode ser explicado, aparentemente, por uma função matemática crescente e

relativamente simples. Exceção para a ϵ' do compósito com os grãos mais pequenos que apresenta um valor não esperado em $\nu_2 = 0,2$.

Parece evidente que nenhum dos modelos apresentados é capaz de descrever fielmente o comportamento da constante dielétrica do compósito sendo, ainda assim, o modelo de Lichtenecker aquele que se ajusta melhor aos resultados.

De modo a quantificar as diferenças entre as previsões dos modelos teóricos e os resultados experimentais, apresentam-se, na tabela 5.2, os valores da constante dielétrica do compósito α -PVDF-PZT, determinados a partir dos modelos do grupo 1, e o desvio relativo percentual δ_r relativamente aos respetivos resultados experimentais, determinado do seguinte modo,

$$\delta_r = \frac{|\epsilon_{lab} - \epsilon_{mod}|}{\epsilon_{lab}} \cdot 100\% \quad (5.10)$$

Onde,

ϵ_{lab} : Constante dielétrica do compósito medida no laboratório

ϵ_{mod} : Constante dielétrica do compósito determinada através dos modelos teóricos

Tabela 5.2 ϵ do α -PVDF-PZT determinada pelos modelos teóricos do grupo 1, para cada ν_2 , e desvio relativamente aos resultados experimentais, para cada valor de Φ .

		ν_2		0,1		0,2		0,3		0,4	
Φ (μm)	Modelos	ϵ	δ_r (%)	ϵ	δ_r (%)	ϵ	δ_r (%)	ϵ	δ_r (%)	ϵ	δ_r (%)
0,84	Rayleigh	8,7	77	11,4	69	14,8	84	19,3	82		
	Lichtenecker	10,7	71	17,3	53	28,0	70	45,2	57		
	Sillars	8,5	77	10,5	71	12,4	87	14,3	86		
	Furukawa	8,8	76	11,6	68	15,1	84	19,8	81		
1,68	Rayleigh	8,7	70	11,4	80	14,8	83	19,3	82		
	Lichtenecker	10,7	63	17,3	69	28,0	68	45,2	59		
	Sillars	8,5	70	10,5	81	12,4	86	14,3	87		
	Furukawa	8,8	69	11,6	79	15,1	83	19,8	82		
2,35	Rayleigh	8,7	64	11,4	73	14,8	72	19,3	-		
	Lichtenecker	10,7	56	17,3	59	28,0	47	45,2	-		
	Sillars	8,5	65	10,5	75	12,4	76	14,3	-		
	Furukawa	8,8	63	11,6	72	15,1	71	19,8	-		

A função de Maxwell-Garnett não aparece pois as suas soluções são as mesmas do que a função de Rayleigh.

Apesar do modelo de Lichtenecker apresentar os desvios menores em todas as medições, estes ainda são bastante elevados ($47\% \leq \delta_r \leq 71\%$), o que confirma que nenhum destes modelos é capaz de descrever, de um modo satisfatório, o comportamento da constante dielétrica do compósito.

β -PVDF-PZT

A tabela 5.3 mostra os valores da constante dielétrica ϵ , do β -PVDF-PZT, determinados experimentalmente, para as diferentes frações de volume e tamanho das partículas de cerâmico.

Tabela 5.3 Resultados experimentais da medição de ϵ do β -PVDF-PZT, para diferentes v_2 e Φ das partículas de PZT.

	$\Phi = 0,84 \mu\text{m}$	$\Phi = 1,68 \mu\text{m}$	$\Phi = 2,35 \mu\text{m}$
v_2	ϵ	ϵ	ϵ
0	12	12	12
0,05	21	-	-
0,1	25	-	20
0,2	38	34	31
0,3	65	45	68
0,4	72	143	49

Apresenta-se, na figura 5.10, o gráfico da constante dielétrica do compósito β -PVDF-PZT em função da fração de volume das inclusões. Representam-se os modelos do grupo 1 e os pontos experimentais correspondentes às medições efetuadas.

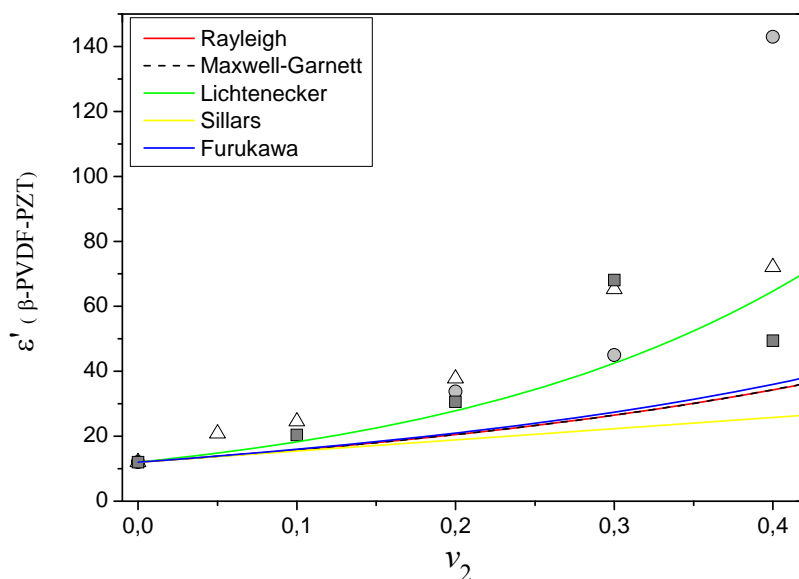


Fig. 5.10 Constante dielétrica do compósito β -PVDF-PZT, em função da fração de volume de PZT. Representam-se os modelos do grupo 1 e os pontos correspondentes às medições experimentais, para grãos de diferentes tamanhos: Δ (0,84 μm); \circ (1,68 μm); \square (2,35 μm).

Como é notório no gráfico, os modelos teóricos do grupo 1 ajustam-se melhor aos resultados experimentais no caso do β -PVDF-PZT do que no caso do α -PVDF-PZT. Há uma tendência geral para a constante dielétrica aumentar com o aumento da fração de volume, embora o ponto experimental em $v_2 = 0,4$ para as partículas de 2,35 μm de tamanho se desvie desta tendência. Destaca-se também o valor de ϵ' do ponto correspondente às partículas de 1,68 μm em $v_2 = 0,4$ que apresenta um valor anormalmente elevado, tendo em conta a tendência que estes pontos vinham seguindo.

Tal como no caso do α -PVDF-PZT, é o modelo de Lichtenecker que melhor segue os resultados experimentais. A tabela 5.4 apresenta a constante dielétrica do compósito β -PVDF-PZT, determinada por cada um dos modelos do grupo 1, para cada fração de volume e respetivo desvio relativo percentual para cada valor do tamanho das partículas de cerâmico.

Tabela 5.4 ε do β -PVDF-PZT determinada pelos modelos teóricos do grupo 1, para cada ν_2 , e desvio relativamente aos resultados experimentais para cada valor de Φ .

Φ (μm)	ν_2	0,1		0,2		0,3		0,4	
	Modelos	ε	δ_r (%)	ε	δ_r (%)	ε	δ_r (%)	ε	δ_r (%)
0,84	Rayleigh	15,8	36	20,5	46	26,5	59	34,3	52
	Lichtenecker	18,3	25	27,9	26	42,5	35	64,7	10
	Sillars	15,4	37	18,9	50	22,3	66	25,8	64
	Furukawa	16,0	35	21,0	44	27,4	58	36,0	50
1,68	Rayleigh	15,8	-	20,5	39	26,5	41	34,3	76
	Lichtenecker	18,3	-	27,9	17	42,5	6	64,7	55
	Sillars	15,4	-	18,9	44	22,3	50	25,8	82
	Furukawa	16,0	-	21,0	38	27,4	39	36,0	75
2,35	Rayleigh	15,8	22	20,5	33	26,5	61	34,3	31
	Lichtenecker	18,3	10	27,9	9	42,5	38	64,7	31
	Sillars	15,4	24	18,9	38	22,3	67	25,8	48
	Furukawa	16,0	22	21,0	31	27,4	60	36,0	27

Os desvios são relativamente menores, quando comparados com os da tabela 5.2, embora ainda sejam significativos para se poder concluir que nenhum dos modelos se ajusta satisfatoriamente aos resultados experimentais. Mesmo para o modelo de Lichtenecker, os desvios oscilam muito de ponto para ponto, o que indica que a função não segue os pontos experimentais.

5.3. Modelos teóricos do grupo 2 vs. Resultados experimentais

Nesta secção, os modelos do grupo 2 serão comparados com os resultados experimentais, de um modo idêntico ao que foi feito no capítulo 5.2. A figura 5.11 apresenta os resultados experimentais e as funções dos modelos do grupo 2, aplicadas ao α -PVDF-PZT. Os resultados experimentais são os da tabela 5.1.

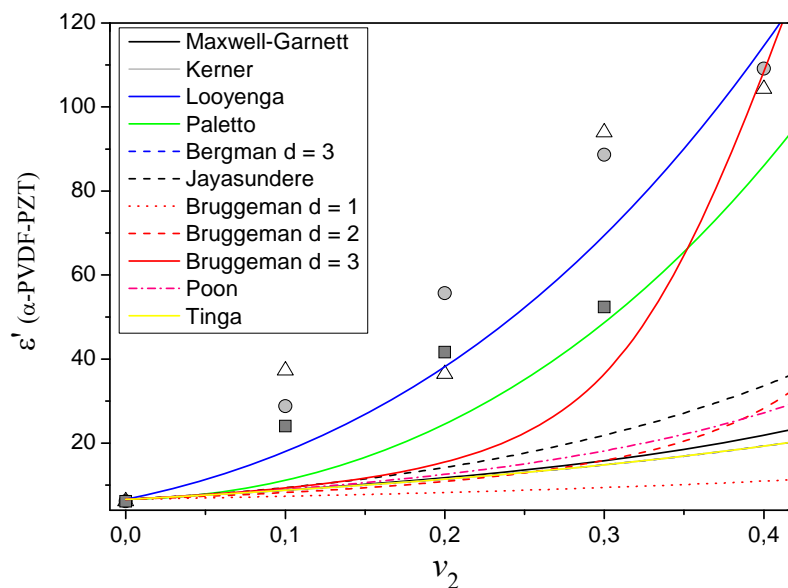


Fig. 5.11. Constante dielétrica do compósito α -PVDF-PZT, em função da fração de volume de PZT. Representam-se os modelos do grupo 2 e os pontos correspondentes às medições experimentais, para grãos de diferentes tamanhos: Δ (0,84 μm); \circ (1,68 μm); \square (2,35 μm).

Dos modelos representados, Looyenga, Paletto e Bruggeman ($d = 3$) são aqueles que, por esta ordem, melhor se ajustam aos resultados experimentais ainda que este último tenha um crescimento lento para baixas frações de volume. Os restantes modelos não se revelam melhores do que o modelo de Lichtenecker (grupo 1) para as frações de volume estudadas. Apesar de preverem o crescimento da constante dielétrica com o aumento de v_2 , os valores determinados a partir destes modelos são significativamente inferiores aos experimentais.

Na tabela 5.5 indicam-se os desvios relativos de cada modelo em relação aos resultados experimentais, para cada fração de volume, e para os diferentes grãos de PZT, para o α -PVDF-PZT. Os desvios foram calculados através da equação 5.10 onde os valores de ϵ calculados experimentalmente são os da tabela 5.1. As funções de Bergman ($d = 3$) e Tinga não estão representadas pois os valores são iguais aos de Kerner.

Tabela 5.5 ϵ do α -PVDF-PZT determinada pelos modelos teóricos do grupo 2, para cada v_2 , e desvio relativamente aos resultados experimentais, para cada valor de Φ .

Φ (μm)	v_2	0,1		0,2		0,3		0,4	
	Modelos	ϵ	δ_r (%)	ϵ	δ_r (%)	ϵ	δ_r (%)	ϵ	δ_r (%)
0,84	Max-Garn	8,8	76	11,7	68	15,8	83	21,9	79
	Kerner	8,7	77	11,4	69	14,8	84	19,3	82
	Looyenga	18,0	52	38,1	5	69,5	26	114,5	10
	Paletto	11,1	70	24,5	33	48,7	48	86,0	18
	Jayasundere	9,4	75	14,2	61	21,9	77	33,6	68
	Bruggeman d1	7,3	80	8,2	77	9,4	90	10,9	90
	Bruggeman d2	8,2	78	10,8	70	15,9	83	28,3	73
	Bruggeman d3	9,3	75	15,5	58	36,5	61	108,4	4
	Poon	9,0	76	12,6	66	18,1	81	27,2	74
1,68	Max-Garn	8,8	69	11,7	79	15,8	82	21,9	80
	Kerner	8,7	70	11,4	80	14,8	83	19,3	82
	Looyenga	18,0	37	38,1	32	69,5	22	114,5	5
	Paletto	11,1	61	24,5	56	48,7	45	86,0	21
	Jayasundere	9,4	67	14,2	75	21,9	75	33,6	69
	Bruggeman d1	7,3	75	8,2	85	9,4	89	10,9	90
	Bruggeman d2	8,2	71	10,8	81	15,9	82	28,3	74
	Bruggeman d3	9,3	68	15,5	72	36,5	59	108,4	1
	Poon	9,0	69	12,6	77	18,1	80	27,2	75
2,35	Max-Garn	8,8	63	11,7	72	15,8	70	21,9	-
	Kerner	8,7	64	11,4	73	14,8	72	19,3	-
	Looyenga	18,0	25	38,1	8	69,5	33	114,5	-
	Paletto	11,1	54	24,5	41	48,7	7	86,0	-
	Jayasundere	9,4	61	14,2	66	21,9	58	33,6	-
	Bruggeman d1	7,3	70	8,2	80	9,4	82	10,9	-
	Bruggeman d2	8,2	66	10,8	74	15,9	70	28,3	-
	Bruggeman d3	9,3	61	15,5	63	36,5	30	108,4	-
	Poon	9,0	63	12,6	70	18,1	65	27,2	-

O modelo de Looyenga é o que melhor se ajusta aos resultados experimentais, especialmente para $\Phi = 1,68 \mu\text{m}$, onde a curva da função se aproxima bastante dos mesmos e os desvios vão diminuindo significativamente com o aumento de v_2 . A função de Looyenga, contudo, não parece seguir a tendência dos pontos experimentais correspondentes a $2,35 \mu\text{m}$, prevendo-se um maior afastamento para frações de volume superiores, caso os resultados experimentais continuassem a evoluir segundo a curva que aparentam. Deste modo, pode concluir-se que o tamanho das inclusões de cerâmico poderá ser um fator que influencia o comportamento da constante dielétrica do compósito e deve ser tido em conta na elaboração dos modelos teóricos, o que não é o caso nos modelos do grupo 2.

A função de Paletto tem um comportamento que se aproxima ligeiramente do comportamento da constante dielétrica medida experimentalmente mas os desvios são significativos e o modelo não parece ser o mais indicado. O modelo de Bruggeman ($d =$

3) exibe um crescimento muito lento até $v_2 \approx 0,25$, apresentando um crescimento muito rápido a partir deste valor, não seguindo o comportamento dos resultados experimentais. Além disso, os desvios deste modelo são muito elevados.

Os restantes modelos, embora tenham em conta a interação com o campo elétrico e a interação entre as partículas, assemelham-se aos modelos teóricos do grupo 1, sendo os seus desvios bastante semelhantes também e grandes de mais para adotar estes modelos como uma explicação da constante dielétrica do compósito. Sendo assim, é possível que os efeitos considerados pelos modelos do grupo 2 não sejam muito significativos para estas frações de volume.

A figura 5.12 mostra o gráfico da constante dielétrica do compósito β -PVDF-PZT em função da fração de volume de PZT. Estão representados os modelos teóricos do grupo 2 e os pontos correspondentes aos resultados experimentais. Estes últimos são apresentados na tabela 5.3.

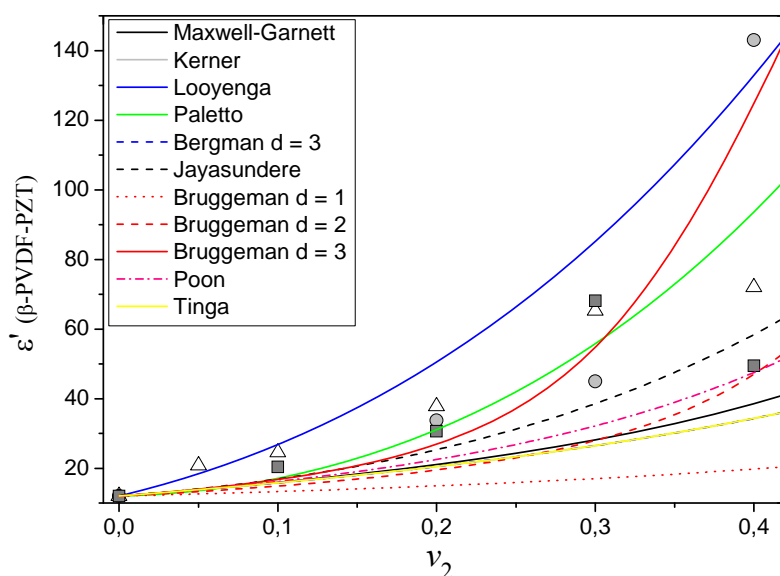


Fig. 5.12 Constante dielétrica do compósito β -PVDF-PZT, em função da fração de volume de PZT. Representam-se os modelos do grupo 2 e os pontos correspondentes às medições experimentais, para grãos de diferentes tamanhos: Δ ($0,84\mu\text{m}$); \circ ($1,68\mu\text{m}$); \square ($2,35\mu\text{m}$).

Tal como se verificou com os modelos do grupo 1, o ajuste dos modelos do grupo 2 é melhor no caso do β - do que no α -PVDF-PZT.

O modelo de Paletto ajusta-se relativamente bem a todos os pontos experimentais, para os diferentes tamanhos de grão, até $v_2 = 0,3$. Ainda se pode considerar um ajuste razoável para os pontos correspondentes a $0,84\mu\text{m}$ até $v_2 = 0,4$, embora este último ponto se pareça afastar da tendência crescente que se observa no gráfico, o que pode

sugerir o aparecimento de algum efeito, como a alteração da conectividade, para $v_2 > 0,3$ ou pode dever-se simplesmente a uma má medição.

O modelo de Bruggeman ($d = 3$) é o que melhor se ajusta para o compósito com grãos de tamanho 1,68 μm , nas frações de volume estudadas. De facto, a curva segue de um modo bastante próximo a distribuição dos pontos. Este mesmo modelo também segue aproximadamente a distribuição dos resultados experimentais para $\Phi = 2,35 \mu\text{m}$ até $v_2 = 0,3$.

O modelo de Looyenga apresenta um ajuste razoável para os pontos de 0,84 e 2,35 μm até $v_2 = 0,3$.

A tabela 5.6 apresenta o valor de ϵ do β -PVDF-PZT calculado por cada um dos modelos teóricos representados no gráfico, para cada fração de volume, e os desvios para os diferentes tamanhos dos grãos de PZT.

Tabela 5.6 ϵ do β -PVDF-PZT determinada pelos modelos teóricos do grupo 2, para cada v_2 , e desvio relativamente aos resultados experimentais, para cada valor de Φ .

	v_2	0,1		0,2		0,3		0,4	
Φ (μm)	Modelos	ϵ	δ_r (%)	ϵ	δ_r (%)	ϵ	δ_r (%)	E	δ_r (%)
0,84	Max-Garn	15,9	35	21,1	44	28,2	57	38,6	46
	Kerner	15,8	36	20,5	46	26,5	59	34,3	52
	Looyenga	26,8	9	50,5	34	85,2	31	133,0	85
	Paletto	17,1	30	31,1	18	55,8	14	93,7	30
	Jayasundere	16,9	31	25,3	33	38,6	41	58,5	19
	Bruggeman d1	13,3	46	14,9	60	17,0	74	19,8	73
	Bruggeman d2	14,9	39	19,5	48	28,0	57	47,0	35
	Bruggeman d3	16,8	32	26,9	29	54,8	16	124,9	73
	Poon	16,2	34	22,5	40	32,2	51	47,6	34
1,68	Max-Garn	15,9	-	21,1	38	28,2	37	38,6	73
	Kerner	15,8	-	20,5	39	26,5	41	34,3	76
	Looyenga	26,8	-	50,5	50	85,2	89	133,0	7
	Paletto	17,1	-	31,1	8	55,8	24	93,7	34
	Jayasundere	16,9	-	25,3	25	38,6	14	58,5	59
	Bruggeman d1	13,3	-	14,9	56	17,0	62	19,8	86
	Bruggeman d2	14,9	-	19,5	42	28,0	38	47,0	67
	Bruggeman d3	16,8	-	26,9	20	54,8	22	124,9	13
	Poon	16,2	-	22,5	33	32,2	28	47,6	67
2,35	Max-Garn	15,9	22	21,1	31	28,2	59	38,6	22
	Kerner	15,8	22	20,5	33	26,5	61	34,3	31
	Looyenga	26,8	31	50,5	65	85,2	25	133,0	169
	Paletto	17,1	16	31,1	2	55,8	18	93,7	90
	Jayasundere	16,9	17	25,3	17	38,6	43	58,5	18
	Bruggeman d1	13,3	35	14,9	51	17,0	75	19,8	60
	Bruggeman d2	14,9	27	19,5	36	28,0	59	47,0	5
	Bruggeman d3	16,8	18	26,9	12	54,8	19	124,9	153
	Poon	16,2	21	22,5	26	32,2	53	47,6	4

Comparando os desvios aqui apresentados com os da tabela 5.5, constata-se que, em geral, são menores e confirma-se que, efetivamente, os modelos teóricos se ajustam melhor ao compósito β - do que ao α -PVDF-PZT. É de notar, contudo, os enormes desvios dos três modelos acima referidos para o compósito com grãos de 2,35 μm para $\nu_2 = 0,4$, que confirma que o tamanho de grão é um fator importante.

5.4. Modelos teóricos do grupo 3 vs. Resultados experimentais

Nesta secção analisam-se os modelos do grupo 3, que são aqueles que possuem um parâmetro de ajuste. Cada função foi ajustada a cada conjunto de pontos referentes às partículas com o mesmo tamanho e os valores do fator de despolarização, n , ou do parâmetro atribuído à forma das partículas, n' , foram calculados por iterações computacionais.

O modelo de Yonezawa e Cohen não está representado pois as suas soluções são iguais aos do modelo de Yamada.

Embora, nos gráficos até aqui representados, não se tenham utilizado as cores de acordo com nenhum critério em especial, na figura 5.13 e 5.14 as cores foram introduzidas para facilitar a sua análise. Deste modo, por exemplo, as funções representadas a vermelho são as que se ajustam aos pontos da mesma cor que, por sua vez, dizem respeito a um único tamanho. Isto é, por exemplo, os pontos experimentais correspondentes às partículas de 2,35 μm estão todos representados a vermelho, bem como as curvas que se ajustam a estes pontos. Analogamente para o verde e azul.

O tipo de tracejado em cada curva também tem um significado: ‘linha contínua’ para o modelo de Yamada; ‘tracejado’ para Tinga; e “ponto” para Bergman.

α -PVDF-PZT

Na figura 5.13 representam-se os modelos do grupo 3 e os resultados experimentais obtidos para o compósito α -PVDF-PZT.

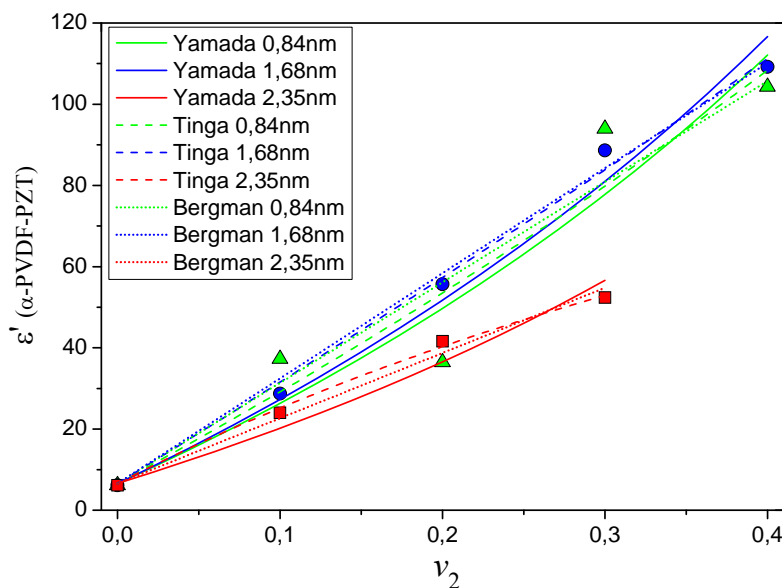


Fig. 5.13 Constante dielétrica do compósito α -PVDF-PZT, em função da fração de volume de PZT. Representam-se os modelos do grupo 3 e os pontos correspondentes às medições experimentais, para grãos de diferentes tamanhos: Δ (0,84 μm); \circ (1,68 μm); \square (2,35 μm).

O ajuste destas funções aos resultados experimentais é superior ao das funções dos grupos 1 e 2, como se pode observar no gráfico da figura 5.13. De facto, o ajuste parece bastante satisfatório para qualquer tamanho de grão.

$\Phi = 0,84 \mu\text{m}$

Para as partículas de 0,84 μm o modelo que se ajusta melhor é o de Bergman, que é o que apresenta o coeficiente de correlação, R^2 , mais próximo de 1. Na tabela 5.7. indicam-se os valores de n ou n' para cada modelo, respetivo erro e coeficiente de correlação.

Tabela 5.7 Valores de n ou n' , erro e R^2 para cada modelo para $\Phi = 0,84 \mu\text{m}$ no α -PVDF-PZT. No caso de Tinga, indicam-se os valores de n_1 e n_2 , sendo o primeiro valor indicado na tabela, o correspondente a n_1 .

	n ou n'	Erro	R^2
Yamada	36	5	0,911
Tinga	0,01	0,03	0,890
	0,02	0,01	
Bergman	4,3	0,3	0,915

$\Phi = 1,68 \mu\text{m}$

Verifica-se (tabela 5.8) que o ajuste dos modelos para grãos de $1,68 \mu\text{m}$ de tamanho é melhor do que no caso $0,84 \mu\text{m}$. Os R^2 são próximos entre si e estão muito próximos de 1, em que o modelo de Bergman apresenta um ajuste ligeiramente melhor do que os restantes.

Tabela 5.8 Valores de n ou n' , erro e R^2 para cada modelo para $\Phi = 1,68 \mu\text{m}$ no α -PVDF-PZT. No caso de Tinga, indicam-se os valores de n_1 e n_2 , sendo o primeiro valor indicado na tabela, o correspondente a n_1 .

	n ou n'	Erro	R^2
Yamada	38	2	0,981
Tinga	0,004	0,008	0,993
	0,019	0,003	
Bergman	4,14	0,07	0,994

$\Phi = 2,35 \mu\text{m}$

No caso das partículas de $2,35 \mu\text{m}$, o modelo que apresenta o maior R^2 é o de Tinga (tabela 5.9), contudo o valor do fator de despolarização n_1 é negativo, invalidando a aplicação do modelo, pelo menos para partículas do tamanho considerado. Assim, neste caso, o modelo de Bergman é aquele que melhor descreve os resultados experimentais.

Tabela 5.9 Valores de n ou n' , erro e R^2 para cada modelo para $\Phi = 2,35 \mu\text{m}$ no α -PVDF-PZT. No caso de Tinga, indicam-se os valores de n_1 e n_2 , sendo o primeiro valor indicado na tabela, o correspondente a n_1 .

	n ou n'	Erro	R^2
Yamada	22	2	0,952
Tinga	-0,04	0,01	0,996
	0,024	0,003	
Bergman	6,0	0,2	0,987

β -PVDF-PZT

Na figura 5.14 representam-se os modelos do grupo 3 e os resultados experimentais obtidos para o compósito β -PVDF-PZT.

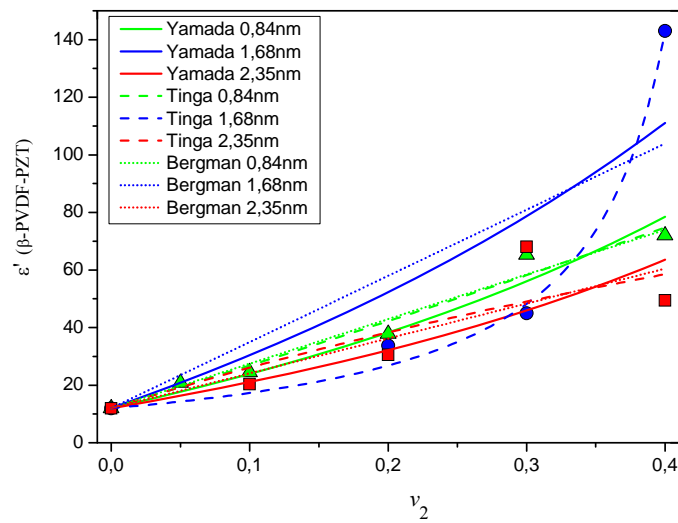


Fig. 5.14 Constante dielétrica do compósito β -PVDF-PZT, em função da fração de volume de PZT. Representam-se os modelos do grupo 3 e os pontos correspondentes às medições experimentais, para grãos de diferentes tamanhos: Δ (0,84 μm); \circ (1,68 μm); \square (2,35 μm).

O ajuste dos modelos não é tão bom como no caso do α -PVDF-PZT. Isto pode dever-se à distribuição dos pontos experimentais que torna mais difícil uma determinação dos parâmetros de ajuste, uma vez que os pontos não seguem nenhuma tendência particular. Isto pode dever-se a algum erro na medição de alguns pontos, nomeadamente os correspondentes à fração de 0,4.

$\Phi = 0,84 \mu\text{m}$

O modelo que melhor se ajusta ao compósito com grãos de 0,84 μm é o de Bergman, uma vez que é o que apresenta o maior coeficiente de correlação, R^2 . Na tabela 5.10 indicam-se os valores do fator de despolarização, n , ou parâmetro de forma das partículas, n' , respetivo erro, e R^2 .

Tabela 5.10 Valores de n ou n' , erro e R^2 para cada modelo para $\Phi = 0,84 \mu\text{m}$ no β -PVDF-PZT. No caso de Tinga, indicam-se os valores de n_1 e n_2 , sendo o primeiro valor indicado na tabela, o correspondente a n_1 .

	n ou n'	Erro	R^2
Yamada	10,5	0,8	0,955
Tinga	0,01	0,05	0,965
	0,07	0,02	
Bergman	6,2	0,2	0,971

$\Phi = 1,68 \mu\text{m}$

Da análise da tabela 5.11 conclui-se que os modelos de Yamada e Bergman apresentam um R^2 inferior ao que seria desejado. O modelo de Tinga ajusta-se bastante bem aos resultados, com um coeficiente de correlação bastante próximo de 1. Neste caso, a dificuldade do ajuste dos modelos pode dever-se ao valor de ε para $\nu_2 = 0,4$.

Tabela 5.11 Valores de n ou n' , erro e R^2 para cada modelo para $\Phi = 1,68 \mu\text{m}$ no β -PVDF-PZT. No caso de Tinga, indicam-se os valores de n_1 e n_2 , sendo o primeiro valor indicado na tabela, o correspondente a n_1 .

	n ou n'	Erro	R^2
Yamada	18	6	0,753
Tinga	0,6	0,1	0,991
	0,27	0,05	
Bergman	4,5	1,0	0,663

$\Phi = 2,35 \mu\text{m}$

Nenhum dos modelos apresenta um ajuste satisfatório, como se pode constatar pela análise da tabela 5.12. Ainda assim, o modelo de Bergman é o que apresenta melhor ajuste com um $R^2 = 0,729$. É de realçar que o modelo de Tinga prevê, mais uma vez, um ajuste com um valor negativo para o fator de despolarização. É possível que as dimensões dos grãos limitem a validade deste modelo, uma vez que tanto no compósito α - como no β -PVDF-PZT, o valor de n_1 resultante da iteração computacional é negativo.

Tabela 5.12 Valores de n ou n' , erro e R^2 para cada modelo para $\Phi = 2,65 \mu\text{m}$ no β -PVDF-PZT. No caso de Tinga, indicam-se os valores de n_1 e n_2 , sendo o primeiro valor indicado na tabela, o correspondente a n_1 .

	n ou n'	Erro	R^2
Yamada	8	2	0,663
Tinga	-0,06	0,2	0,651
	0,06	0,07	
Bergman	7,7	1	0,729

5.5. Discussão

Dos modelos teóricos dos grupos 1 e 2, os que melhor descrevem o comportamento da constante dielétrica do compósito α -PVDF-PZT são os modelos de Looyenga e Paletto. Contudo, para os pontos relativos aos tamanhos $0,84 \mu\text{m}$ e $1,68 \mu\text{m}$, um modelo linear talvez se ajustasse melhor. No caso dos grãos de $2,35 \mu\text{m}$, os pontos parecem evoluir segundo uma curva do tipo $\epsilon' = \sqrt{v_2}$ que não se assemelha a nenhuma das funções analisadas. Este comportamento pode dever-se ao tamanho das partículas, concluindo-se que este é um fator importante na determinação da constante dielétrica do compósito.

Relativamente ao β -PVDF-PZT, o facto dos modelos se ajustarem relativamente melhor do que em relação ao α -PZT-PVDF, sugere que o polímero influencia bastante o comportamento dielétrico do compósito. O β -PVDF é polar e tem uma constante dielétrica superior ao α -PVDF, que é apolar. Para $v_2 < 0,3$, uma boa parte dos modelos descreve razoavelmente bem os resultados experimentais, mas as discrepâncias aumentam para maiores frações de volume e para os diferentes tamanhos de grão. Isto é um indicador que o tamanho de grão e a fração de volume influenciam a constante dielétrica do compósito, especialmente à medida que v_2 aumenta.

Os modelos do grupo 1 e 2 não têm em conta o tamanho das partículas e preveem sempre o mesmo valor da constante dielétrica de um compósito, para uma dada fração de volume do reforço, independentemente do modo como este está distribuído. Ou seja, não fazem a distinção entre um compósito com uma única inclusão cuja fração de volume é v_2 e um outro compósito com várias inclusões onde todas as frações de volume somadas resultam no mesmo v_2 .

Os resultados experimentais analisados nesta dissertação indicam que a constante dielétrica é influenciada pelo tamanho das partículas. Para um dado v_2 , a constante dielétrica medida foi diferente para partículas de tamanho diferente e esta diferença acentuou-se com o aumento da fração de volume.

Verifica-se que o ajuste dos modelos do grupo 3 é bastante superior aos modelos dos grupos 1 e 2. Os modelos do grupo 3 têm em conta a forma e orientação relativa das inclusões e incluem esta informação nas expressões através do fator de despolarização ou parâmetro de forma. Estes valores foram determinados por iterações computacionais resultando em ajustes relativamente satisfatórios para as frações de volume e tamanho do grão estudados do compósito PZT-PVDF. Assim, pode confirmar-se que o fator de despolarização é fundamental para a previsão da constante dielétrica do sistema compósito. Para além disto, uma previsão precisa da constante dielétrica macroscópica de um material compósito tem de ter em conta a sua estrutura interna, características dielétricas, frações de volume e arranjo espacial de todos os seus componentes, interações com o campo elétrico aplicado e interações entre as inclusões.

Contudo, as interações entre as inclusões só começam a ser significativas à medida que a concentração aumenta. Os modelos clássicos de análise do meio efetivo não têm em conta as interações entre as inclusões, limitando a sua validade para pequenas concentrações.

A solução analítica do cálculo da constante dielétrica envolve o cálculo dos campos locais dentro do compósito e as suas distorções causadas pelas heterogeneidades, recorrendo às equações de Maxwell. Apesar da sua relativa eficácia, a aproximação tradicional através das condições fronteira não permite calcular com exatidão o valor de ϵ quando v_2 é grande, uma vez que despreza as interações entre as inclusões e não contém informação acerca da estrutura do material (por exemplo, efeitos de aglomeração). Além disso, esta aproximação é restrita aos casos em que não há contacto físico entre as inclusões.

Capítulo

6

6. Conclusões

Nesta dissertação fez-se uma revisão dos modelos teóricos que preveem o valor da constante dielétrica de um compósito bifásico em função das constantes dielétricas e das frações de volume de cada uma das fases – matriz e reforço. Constatou-se que existe uma grande diversidade de modelos, representados por uma expressão matemática, cuja dedução pode partir de diversas premissas. Deste modo, agruparam-se os modelos em três categorias distintas de acordo com o seguinte:

Grupo 1: Modelos que preveem o valor da constante dielétrica de compósitos onde inclusões esféricas se encontram dispersas numa matriz polimérica;

Grupo 2: Modelos que preveem a constante dielétrica de compósitos onde inclusões esféricas estão dispersas numa matriz polimérica. Estes modelos têm em conta a polarização dos materiais por um campo elétrico externo, bem como as variações locais do campo elétrico e as interações com o mesmo, e as interações entre os domínios;

Grupo 3: Para além dos efeitos contemplados nos modelos dos grupos 1 e 2, os modelos do grupo 3 consideram a influência da forma geométrica e orientação espacial das inclusões. Esta informação aparece nas equações sob a forma do fator de despolarização ou de um parâmetro de forma.

Os modelos dos grupos 1 e 2 foram comparados entre si, verificando-se que algumas das expressões, aparentemente com diferente forma matemática e deduzidas de modo distinto, apresentavam as mesmas soluções.

As previsões dos modelos teóricos foram comparadas com a constante dielétrica obtida experimentalmente para o compósito titanato zirconato de chumbo (PZT) – poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF). As medições experimentais foram efetuadas em vários compósitos onde as partículas de cerâmico se encontravam dispersas aleatoriamente na matriz, em frações de volume até 0,4 e com grãos de tamanho 0,84, 1,68 e 2,35 μm .

Constatou-se que os modelos do grupo 1 e grande parte dos modelos do grupo 2 não conseguem descrever apropriadamente o comportamento da constante dielétrica dos compósitos estudados. Destes dois grupos, destaca-se o modelo de Looyenga (grupo 2) que, apesar de não considerar o tamanho das partículas, ajusta-se relativamente bem aos resultados experimentais para os grãos de todas as dimensões.

Os efeitos contemplados pelos modelos do grupo 3 revelam-se fundamentais na descrição da constante dielétrica dos compósitos, uma vez que os ajustes efetuados para

os modelos de Tinga, Yamada e Bergman são bastante bons, embora apresentem alguns desvios para os grãos de maior tamanho. Em particular, o modelo de Tinga apresenta uma limitação para este grão. Conclui-se que o fator de despolarização e' ou o fator de forma são muito importantes na elaboração deste tipo de modelos teóricos, o que significa que a forma das inclusões e a sua orientação espacial é determinante na resposta dielétrica dos materiais, especialmente para grandes frações de volume.

Como sugestões para trabalhos futuros, seria interessante comparar os modelos com um número maior de pontos experimentais e para frações de volume superiores; alargar este estudo a compósitos com diferentes constituintes; e investigar o efeito do tamanho das partículas da fase dispersa, avaliando se, para a mesma fração de volume, uma só partícula é diferente de várias inclusões (mais pequenas).

Capítulo

7

7. Bibliografia

1. Groover, M.P., *Fundamentals of Modern Manufacturing: Material, Processes, and Systems (3rd edition)*2009: Wiley India Pvt. Ltd.
2. Klein, A., M. Fredel, and P. Wendhausen, in *Novos Materiais: Realidade e tendências de desenvolvimento*, I.e.C.E. Ministério do Desenvolvimento, Editor 2001: Brasília.
3. Griffiths, D.J., *Introduction to electrodynamics*1999, Upper Saddle River, NJ [u.a.]: Prentice Hall.
4. Kasap, S.O., *Principles of electrical engineering materials and devices*2000: McGraw Hill.
5. Feynman, R.P., R. Leighton, and M. Sands, *The Feynman Lectures On Physics, The Definitive Edition Volume 2, 2/E*2008: Pearson Education.
6. Lorrain, P., D.R. Corson, and F. Lorrain, *Electromagnetic Fields and Waves: Including Electric Circuits*1988: Freeman.
7. Halliday, D., R. Resnick, and J. Walker, *Fundamentals of Physics, 6th Ed*2000, New York: John Wiley & Sons.
8. Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*2004: John Wiley & Sons.
9. Lestriez, B., et al., *Is the Maxwell-Sillars-Wagner model reliable for describing the dielectric properties of a core-shell particle epoxy system?* Polymer, 1998. **39**(26): p. 6733-6742.
10. Sihvola, A.H. and J.A. Kong, *Effective Permittivity of Dielectric Mixtures*. Ieee Transactions on Geoscience and Remote Sensing, 1988. **26**(4): p. 420-429.
11. Feldman, Y., A. Puzenko, and Y. Ryabov, *Dielectric Relaxation Phenomena in Complex Materials*, in *Fractals, Diffusion, and Relaxation in Disordered Complex Systems*2005, John Wiley & Sons, Inc. p. 1-125.
12. Firmino Mendes, S., et al., *Effect of the ceramic grain size and concentration on the dynamical mechanical and dielectric behavior of poly(vinilidene fluoride)/Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ composites*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2009. **96**(4): p. 899-908.
13. Daniel, I.M. and O. Ishai, *Engineering Mechanics of Composite Materials*1994: Oxford University Press, USA.
14. Jones, R., *Mechanics Of Composite Materials*1998: Taylor & Francis.

15. Topolov, V.Y. and C.R. Bowen, *Electromechanical properties in composites based on ferroelectrics* 2008, London: Springer.
16. Kaw, A.K., *Mechanics of Composite Materials, Second Edition* 2005: Taylor & Francis.
17. Milton, G.W., *The Theory of Composites*, ed. C.m.o.a.a.c. mathematics 2004, Cambridge: Cambridge University Press.
18. Bhimasankaram, T., S.V. Suryanarayana, and G. Prasad, *Piezoelectric polymer composite materials*. Current Science, 1998. **74**(11): p. 967-976.
19. Poon, Y.M. and F.G. Shin, *A simple explicit formula for the effective dielectric constant of binary 0-3 composites*. Journal of Materials Science, 2004. **39**(4): p. 1277-1281.
20. Dias, C.J. and D.K. DasGupta, *Inorganic ceramic/polymer ferroelectric composite electrets*. Ieee Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1996. **3**(5): p. 706-734.
21. Wong, C.K. and F.G. Shin, *Effect of electrical conductivity on poling and the dielectric, pyroelectric and piezoelectric properties of ferroelectric 0-3 composites*. Journal of Materials Science, 2006. **41**(1): p. 229-249.
22. Lines, M.E. and A.M. Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials* 2000, Oxford: Oxford University Press.
23. Akdogan, E.K. and A. Safari, *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications* 2008, Berlin: Springer US.
24. Co., P.I.P.G. 21/10/2012]; Available from: <http://www.physikinstrumente.com/en/products/primages.php?sortnr=400600.00>.
25. Lee, H.G. and H.G. Kim, *Ceramic particle size dependence of dielectric and piezoelectric properties of piezoelectric ceramic-polymer composites*. Journal of Applied Physics, 1990. **67**(4): p. 2024-2028.
26. Zewdie, H., *Effective medium theory of the mechanical, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric ceramic-polymer composite*. Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia, 1998. **12**(2): p. 159-171.
27. Zak, A.K., et al., *Experimental and theoretical dielectric studies of PVDF/PZT nanocomposite thin films*. Ceramics International, 2011. **37**(5): p. 1653-1660.
28. Furukawa, T., K. Ishida, and E. Fukada, *Piezoelectric Properties in the Composite Systems of Polymers and PZT Ceramics*. Journal of Applied Physics, 1979. **50**(7): p. 4904-4912.

29. Gregorio, R., M. Cestari, and F.E. Bernardino, *Dielectric behaviour of thin films of beta-PVDF/PZT and beta-PVDF/BaTiO₃ composites*. Journal of Materials Science, 1996. **31**(11): p. 2925-2930.
30. El Mohajir, B.E. and N. Heymans, *Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing and thermomechanical treatments. 1. Change in structure*. Polymer, 2001. **42**(13): p. 5661-5667.
31. Lovinger, A.J., *Ferroelectric Polymers*. Science, 1983. **220**(4602): p. 1115-1121.
32. Nalwa, H., *Ferroelectric Polymers*. 1st ed 1995, New York: Marcel Dekker, INC.
33. Gregorio, R. and R.C. Capitão, *Morphology and phase transition of high melt temperature crystallized poly(vinylidene fluoride)*. Journal of Materials Science, 2000. **35**(2): p. 299-306.
34. Shrout, T.R. and S. Zhang, *Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT? (vol 19, 2007)*. Journal of Electroceramics, 2007. **19**(1): p. 185-185.
35. Zachariasz, R., A. Zarycka, and J. Ilczuk, *Determination of the lead titanate zirconate phase diagram by the measurements of the internal friction and Young's modulus*. Materials Science-Poland, 2007. **25**(3): p. 781-789.
36. Davies, W.E.A., *The theory of composite dielectrics*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1971. **4**(2): p. 318.
37. Sheng, P., *Microstructure and Dielectric-Properties of Granular Composite Films*. Optics and Laser Technology, 1981. **13**(5): p. 253-260.
38. Sareni, B., L. Krahenbuhl, and C. Brosseau, *Effective dielectric constant of periodic composite materials*. Journal of Applied Physics, 1996. **80**(3): p. 1688-1696.
39. Sihvola, A., *Dielectric polarization and particle shape effects*. Journal of Nanomaterials, 2007.
40. Jayasundere, N. and B.V. Smith, *Dielectric-Constant for Binary Piezoelectric 0-3 Composites*. Journal of Applied Physics, 1993. **73**(5): p. 2462-2466.
41. Bergman, D.J., *The dielectric constant of a composite material—A problem in classical physics*. Physics Reports, 1978. **43**(9): p. 377-407.
42. Nan, C.W., *Comment on "Effective dielectric function of a random medium"*. Physical Review B, 2001. **63**(17).
43. Carpi, F. and D. De Rossi, *Improvement of electromechanical actuating performances of a silicone dielectric elastomer by dispersion of titanium dioxide*

powder. Ieee Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2005. **12**(4): p. 835-843.

44. Looyenga, H., *Dielectric Constants of Heterogeneous Mixtures*. Physica, 1965. **31**(3): p. 401-&.

45. Yamada, T., T. Ueda, and T. Kitayama, *Piezoelectricity of a High-Content Lead Zirconate Titanate Polymer Composite*. Journal of Applied Physics, 1982. **53**(6): p. 4328-4332.

46. Tinga, W.R., W.A.G. Voss, and D.F. Blossey, *Generalized Approach to Multiphase Dielectric Mixture Theory*. Journal of Applied Physics, 1973. **44**(9): p. 3897-3902.

47. Dasgupta, D.K. and K. Doughty, *Polymer Ceramic Composite-Materials with High Dielectric-Constants*. Thin Solid Films, 1988. **158**(1): p. 93-105.

48. Bhattacharya, S.K. and R.R. Tummala, *Epoxy nanocomposite capacitors for application as MCM-L compatible integral passives*. Journal of Electronic Packaging, 2002. **124**(1): p. 1-6.

49. Jayasundere, N., B.V. Smith, and J.R. Dunn, *Piezoelectric Constant for Binary Piezoelectric 0-3 Connectivity Composites and the Effect of Mixed Connectivity*. Journal of Applied Physics, 1994. **76**(5): p. 2993-2998.

50. Ogitani, S., S.A. Bidstrup-Allen, and P.A. Kohl, *Factors influencing the permittivity of polymer/ceramic composites for embedded capacitors*. Ieee Transactions on Advanced Packaging, 2000. **23**(2): p. 313-322.

51. Sareni, B., et al., *Effective dielectric constant of random composite materials*. Journal of Applied Physics, 1997. **81**(5): p. 2375-2383.