

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE**  
**PROCESSOS E TECNOLOGIAS**

**ESTUDO DE SECAGEM DE ARGILA VERMELHA UTILIZANDO UM**  
**SENSOR MAGNETOELÁSTICO**

**Claudia Daiane Tormes**

**Caxias do Sul, 2014**

**Claudia Daiane Tormes**

**ESTUDO DE SECAGEM DE ARGILA VERMELHA UTILIZANDO  
UM SENSOR MAGNETOELÁSTICO**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientada por Dr. Frank Patrick Missell e co-orientada por Dr. Robinson Carlos Dudley Cruz.

Caxias do Sul, 2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
UCS - BICE - Processamento Técnico

T684e Tormes, Claudia Daiane

Estudo de secagem de argila vermelha utilizando um sensor  
magnetoelástico / Claudia Daiane Tormes. - 2014.  
111 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia. 2014.

Orientação: Prof. Dr. Frank Patrick Missell ; co-orientador : Prof. Dr.  
Robinson Carlos Dudley Cruz

1. Engenharia de Processos. 2. Material cerâmico. 3. Secagem.  
I. Título.

CDU 2.ed. : 66.02

Índice para o catálogo sistemático:

1. Engenharia de Processos	66.02
2. Material cerâmico	666.3
3. Secagem	66.047

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária  
Carolina Machado Quadros – CRB 10/2236.

“ESTUDO DE SECAGEM DE ARGILA VERMELHA UTILIZANDO UM  
SENSOR MAGNETOELÁSTICO”.

**Cláudia Daiane Tormes**

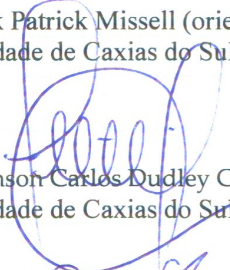
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestra em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

Caxias do Sul, 11 de Abril de 2014.

Banca Examinadora:



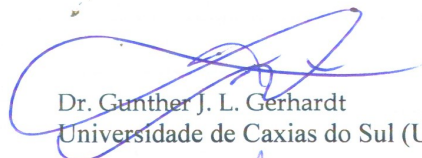
Dr. Frank Patrick Missell (orientador)  
Universidade de Caxias do Sul (UCS)



Dr. Robinson Carlos Dudley Cruz (coorientador)  
Universidade de Caxias do Sul (UCS)



Dr. Antônio Domingues dos Santos  
Universidade de São Paulo (USP)



Dr. Gunther J. L. Gerhardt  
Universidade de Caxias do Sul (UCS)



Dr. Thomas G. Rosauro Clarke  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

**Claudia Daiane Tormes**

**ESTUDO DE SECAGEM DE ARGILA VERMELHA UTILIZANDO  
UM SENSOR MAGNETOELÁSTICO**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientada por Dr. Frank Patrick Missell e co-orientada por Dr. Robinson Carlos Dudley Cruz.

**DISSERTAÇÃO APROVADA EM .....2014.**

Orientador: \_\_\_\_\_  
Dr. Frank Patrick Missell

Co-Orientador: \_\_\_\_\_  
Dr. Robinson Carlos Dudley Cruz

Banca Examinadora:

\_\_\_\_\_  
Dr. Antônio Domingues dos Santos

\_\_\_\_\_  
Dr. Günther J. L. Gerhardt

\_\_\_\_\_  
Dr. Thomas Gabriel Rosauero Clarke

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pois o que seria de mim sem a fé que eu tenho nele. O cara que me guia por caminhos certos e me ensina, com os meus tombos, que devemos sempre levantar e continuar lutando.

Aos meus pais Altair Francisco Tormes e Jandira Maria Tormes meus exemplos de vida. Sempre me apoiando e incentivando a lançar novos vãos. Ao meu irmão Cristian André Tormes pelos conselhos de vida.

Ao meu amor Vinicius Kinast pelo companheirismo, cumplicidade e amor. Por me mostrar que cada dia vale a pena ser vivido.

Ao orientador Dr. Frank P. Missell por estar sempre presente e não medir esforços nas orientações e acompanhamento das atividades no laboratório. Seu conhecimento, experiência, dedicação e amizade foram essenciais para que mais esse objetivo fosse atingida.

Ao co-orientador Dr. Robinson Carlos Dudley Cruz pelo suporte dado e conhecimento transmitido ao longo deste trabalho.

A bolsista de iniciação científica Marcele Ulian Triaca pela dedicação, determinação diante de novos desafios, e responsabilidade. Sua ajuda foi imprescindível para que esse trabalho fosse concluído.

Aos colegas do Laboratório de Caracterização Magnética, Alessandra Drehmer, Eduardo Bastos, Mateus Beltrami, André Possan e Marcelo de Paula pela amizade construída e pelo aprendizado. A troca de ideias e o conhecimento, somados aos momentos de descontração foram imprescindíveis para o êxito desse trabalho.

Ao Sr. Júlio de Souza pela amizade e colaboração no desenvolvimento e confecção dos dispositivos desenvolvidos durante o estudo.

A Universidade de Caxias do Sul pela qualidade na formação de seus alunos e a infraestrutura.

A Secretaria de Ciência Inovação e Desenvolvimento Tecnológico do Rio Grande do Sul e ao Instituto de Materiais Cerâmicos.

E como deixar de agradecer, mesmo que esses nunca vão ler e talvez compreender a importância desse trabalho para mim: Sofia, Tonho e Geek. Sempre do meu lado, independente do meu humor, foram meus companheiros, minha recarga de energias e minha certeza de que no final, tudo sempre dá certo.

*Amo a liberdade, por isso todas as coisas que amo, deixo-as livre. Se um dia voltarem para mim, é porque as conquistei. Mas, se não voltarem um dia, é porque nunca as tive.*

***Bob Marley***

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	16
2	OBJETIVOS .....	18
2.1	Objetivo geral .....	18
2.2	Objetivos específicos .....	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	19
3.1	Domínios magnéticos .....	19
3.1.1	<i>Anisotropia</i> .....	20
3.2	Fenômenos ferromagnéticos .....	22
3.2.1	<i>Efeito magnetostrictivo</i> .....	22
3.2.2	<i>Efeito <math>\Delta E</math></i> .....	26
3.3	Materiais magnéticos amorfos .....	29
3.4	Cantilever .....	30
3.5	Modelos teóricos .....	31
3.5.1	<i>Equação da frequência de ressonância</i> .....	31
3.5.2	<i>Efeito da massa carregada sobre o sensor</i> .....	32
3.5.3	<i>Efeito <math>\Delta E</math></i> .....	32
3.6	Materiais cerâmicos .....	36
3.6.1	<i>A argila</i> .....	38
3.6.2	<i>Processo de secagem</i> .....	40
3.6.2.1	<b><i>Retração e defeitos</i></b> .....	<b>43</b>
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	44
4.1	Materiais .....	44
4.1.1	<i>Sensor magnetoelástico</i> .....	44
4.1.2	<i>Argila</i> .....	45
4.2	Métodos .....	46
4.2.1	<i>Caracterização do sistema de medida</i> .....	47
4.2.1.1	<b><i>Campo Magnético</i></b> .....	<b>49</b>
4.2.1.2	<b><i>Amplitude do sinal</i></b> .....	<b>49</b>
4.2.2	<i>Preparação do sensor</i> .....	50
4.2.2.1	<b><i>Tratamento térmico</i></b> .....	<b>51</b>
4.2.3	<i>Preparação das suspensões de argila</i> .....	54
4.2.4	<i>Caracterização das suspensões de argila</i> .....	56
4.2.4.1	<b><i>Cinética de secagem da argila no molde de alumínio</i></b> .....	<b>56</b>
4.2.4.2	<b><i>Retração e formação das trincas</i></b> .....	<b>57</b>
4.2.5	<i>Cobertura do sensor</i> .....	59
4.2.6	<i>Medidas do sensor coberto com a suspensão de argila</i> .....	60
4.2.6.1	<b><i>Frequência de ressonância</i></b> .....	<b>60</b>
4.2.6.2	<b><i>Cinética de secagem da argila sobre o sensor</i></b> .....	<b>62</b>
4.2.6.3	<b><i>Medida de tensão via deflexão do substrato</i></b> .....	<b>62</b>



5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
5.1	Caracterização do sensor magnetostrictivo .....	65
5.1.1	<i>Comprimento da fita</i> .....	65
5.1.2	<i>Temperatura e umidade</i> .....	67
5.2	Caracterização das suspensões de argila.....	69
5.2.1	<i>Cinética de secagem</i> .....	69
5.2.2	<i>Comportamento de retração e formação das trincas</i> .....	70
5.3	Análise da fita coberta com a suspensão de argila 44-12R .....	75
5.3.1	<i>Comportamento da frequência de ressonância</i> .....	78
5.3.1.1	<b><i>Efeito <math>\Delta E</math></i></b> .....	<b>83</b>
5.3.1.2	<b><i>Tensão da argila 44-12R</i></b> .....	<b>84</b>
5.4	Análise da fita coberta com a suspensão de argila 46-12B .....	90
5.4.1	<i>Comportamento da frequência de ressonância</i> .....	92
5.4.1.1	<b><i>Tensão da argila 46-12B</i></b> .....	<b>94</b>
5.5	Análise das fitas termicamente tratadas.....	98
6	CONCLUSÕES .....	103
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	106
8	REFERÊNCIAS .....	107

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Características e propriedades gerais do Metglas <sup>®</sup> 2826MB3. ....	45
<b>Tabela 2:</b> Características e propriedades dos pós e das suspensões de argila 46-12B e 44-12R.....	46
<b>Tabela 3:</b> Tempos e temperaturas dos tratamentos térmicos sob campo aplicado de 5kOe....	52
<b>Tabela 4:</b> Umidade das suspensões 46-12B e 44-12R elaboradas. ....	55
<b>Tabela 5:</b> Umidade das suspensões de argila em grandes quantidades e em pequenas quantidades. ....	56
<b>Tabela 6:</b> Relação da frequência, massa e espessura de fitas magnetoelásticas com dimensões de 30mmx6mm.....	67
<b>Tabela 7:</b> Variação de massa da cobertura na fita magnetoelástica durante o período de secagem. ....	76
<b>Tabela 8:</b> Relação de massa e frequência de ressonância experimental para tempos longos.....	78
<b>Tabela 9:</b> Tempo dos “joelhos” das curvas de massa ( $tm$ ) e frequência experimental ( $tf_{experimental}$ ) para a suspensão de argila 44-12R.....	79
<b>Tabela 10:</b> Constantes de anisotropia ( $K0$ ) e razão da velocidade do som na cobertura e na fita sensora ( $\beta$ ) para a suspensão de argila 44-12R. ....	87
<b>Tabela 11:</b> Tempos dos “joelhos” das curvas de massa ( $tm$ ) e frequência experimental ( $tf_{experimental}$ ) para a suspensão de argila 46-12B.....	93
<b>Tabela12:</b> Constantes de anisotropia e razão da velocidade do som na cobertura e na fita sensora para a suspensão de argila 46-12B. ....	96

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Domínios magnéticos em um cristal de ferro e a variação espacial dos momentos atômicos dentro da parede de domínio (O’HANDLEY, 2000).....	19
<b>Figura 2:</b> Representação idealizada dos domínios em uma fita amorfa que recebeu um tratamento térmico na presença de um campo magnético perpendicular ao eixo longitudinal.....	21
<b>Figura 3:</b> Magnetização <i>versus</i> o campo magnético aplicado ao longo do eixo a) duro e b) eixo fácil (CULLITY e GRAHAM, 2009).....	21
<b>Figura 4:</b> Interação dos momentos magnéticos na rede cristalina. O giro dos momentos está associado à deformação longitudinal da fita (CULLITY e GRAHAM, 2009).....	23
<b>Figura 5:</b> Sistema remoto de operação do sensor magnetoelástico. Adaptado de Grimes et al. (2000).....	23
<b>Figura 6:</b> Desenho esquemático da magnetização de um material com magnetostricção positiva sob tensão de tração (CULLITY e GRAHAM, 2009).....	25
<b>Figura 7:</b> Desenho esquemático da magnetização de um material com magnetostricção positiva sob compressão (CULLITY e GRAHAM, 2009).....	26
<b>Figura 8:</b> Evolução da estrutura de domínios e do módulo de Young $E$ com a aplicação de um campo magnético $H$ (COEY, 2009).....	27
<b>Figura 9:</b> Representação esquemática do efeito $\Delta E$ (O’HANDLEY, 2000).....	28
<b>Figura 10:</b> Comportamento de $E(H)$ para as ligas de composição simples e bimetálica tratadas em campo magnético transversal (ATKINSON e DUHAJ, 1996).....	29
<b>Figura 11:</b> Fabricação de fitas amorfas através do processo de <i>melt spinning</i> . Adaptado de Tumanski (2011).....	30
<b>Figura 12:</b> Geometria do sensor e da cobertura onde $D$ é a largura da fita e da cobertura, $E_s$ e $\rho_s$ são o módulo de Young e a densidade da fita, $E_c$ e $\rho_c$ são o módulo de Young e a densidade da cobertura, $h_s$ e $h_c$ são a espessura do sensor e a espessura da cobertura. ....	33
<b>Figura 13:</b> Ilustração das esferas finas nos interstícios das esferas grossas. Considerar $af$ como diâmetro das esferas finas e $ac$ o diâmetro das esferas grossas (REED, 1995).....	38
<b>Figura 14:</b> Mapa geopolítico do Estado do Rio Grande do Sul que mostra os municípios que fazem parte do Conselho Regional de Desenvolvimento (Corede) da região do Vale do Rio Caí (FEE, 2008).....	40
<b>Figura 15:</b> Comportamento das partículas durante o processo de secagem. Adaptado de Redd (1995) e Kiennemann et al. (2005).....	42
<b>Figura 16:</b> Fluxograma da metodologia utilizada no estudo.....	47
<b>Figura 17:</b> Configuração das bobinas de Helmholtz e identificação dos seus componentes principais.....	48
<b>Figura 18:</b> Frequência de ressonância e amplitude <i>versus</i> o campo magnético DC. Em 5,5 Oe a frequência de ressonância é mínima.....	49
<b>Figura 19:</b> Frequência de ressonância <i>versus</i> a corrente elétrica do campo AC.....	50
<b>Figura 20:</b> Forno a vácuo composto por um tubo de quartzo e um <i>Halbach array</i> que gera um campo magnético de 5kOe no plano da fita e perpendicular ao eixo longo da fita.....	51
<b>Figura 21:</b> Micrografia das fitas termicamente tratadas em campo magnético DC de 5kOe. a) 200°C; b) 275°C; c) tratamento triplo (350°C-275°C-275°C).....	53
<b>Figura 22:</b> Sistema de medida utilizando um microscópio ótico e um relógio comparador para medir a retração da argila disposta no molde de alumínio.....	58

<b>Figura 23:</b> O dispositivo conhecido como <i>doctor blade</i> , elaborado junto ao IMC, utilizado para cobrir a superfície do sensor com uma camada de argila. ....	59
<b>Figura 24:</b> Configuração de monitoramento utilizando uma balança analítica, bobinas de Helmholtz, amplificador sintonizado, fonte estabilizada e computador .....	61
<b>Figura 25:</b> Interface gráfica do <i>software</i> Lab View na análise da frequência de ressonância do sensor. A frequência de ressonância é determinada pela amplitude máxima do sinal. ....	61
<b>Figura 26:</b> Esboço da configuração experimental para medida de deflexão do sensor.....	63
<b>Figura 27:</b> Dispositivo utilizado para fixar uma das extremidades da fita sensora para análise de deflexão do substrato. ....	63
<b>Figura 28:</b> Frequência de ressonância <i>versus</i> o comprimento da fita: a) fitas cortadas manualmente com tesoura; b) fitas cortadas com serra. ....	66
<b>Figura 29:</b> Medida da frequência de ressonância em função da temperatura em diferentes amplitudes de campo magnético.....	67
<b>Figura 30:</b> Considerando um campo magnético DC de 5,5Oe é apresentada a relação da frequência de ressonância com a umidade relativa dentro de uma faixa de 30% a 52%. a) amplitude do sinal <i>versus</i> a frequência de ressonância; b) frequência de ressonância <i>versus</i> a umidade relativa. ....	68
<b>Figura 31:</b> Taxa de secagem e umidade <i>versus</i> o tempo para as suspensões a) 46-12B e b) 44-12R.....	70
<b>Figura 32:</b> Evolução das trincas na superfície da argila 46-12B.....	72
<b>Figura 33:</b> Evolução das trincas na superfície da argila 44-12R.....	72
<b>Figura 34:</b> Retração e taxa de trincas na superfície de a) 46-12B e b) 44-12R <i>versus</i> a quantidade de água presente na suspensão. ....	74
<b>Figura 35:</b> a) Variação de massa <i>versus</i> tempo e b) variação de massa <i>versus</i> a umidade da cobertura da suspensão 44-12R sobre a fita magnetoelástica. ....	75
<b>Figura 36:</b> Taxa de secagem <i>versus</i> tempo ( <i>t</i> ) para uma camada da suspensão 44-12R depositada sobre a fita. ....	77
<b>Figura 37:</b> Análise dos estágios de secagem para a amostra SE1 da suspensão 44-12R. ....	78
<b>Figura 38:</b> Frequência de ressonância experimental <i>versus</i> o tempo do sensor coberto por uma camada da suspensão 44-12R. ....	79
<b>Figura 39:</b> Desvio padrão dos instantes que identificam a transição dos estágios de taxa constante de secagem para o estágio de queda acentuada da secagem da suspensão 44-12R.....	80
<b>Figura 40:</b> Variação de massa e frequências normalizadas experimental e teórica <i>versus</i> tempo para a suspensão 44-12R. ....	81
<b>Figura 41:</b> Variação de massa e frequência normalizada <i>versus</i> tempo para a suspensão 44-12R.....	82
<b>Figura 42:</b> Variação da massa e da frequência experimental e teórica <i>versus</i> o tempo para a amostra SE1 da suspensão 44-12R.....	83
<b>Figura 43:</b> Frequência de ressonância e amplitude do sinal <i>versus</i> o campo magnético DC para uma fita Metgla® 2826MB3. (a) sem cobertura e (b) com cobertura da fita (44-12R). ....	84
<b>Figura 44:</b> Curva de tensão <i>versus</i> tempo para as triplicatas SE1, SE2 e SE3 da argila 44-12R.....	85
<b>Figura 45:</b> Variação de massa e frequência normalizada <i>versus</i> tempo para a amostra SE1 da suspensão 44-12R. ....	87
<b>Figura 46:</b> Variação de massa e frequência normalizada <i>versus</i> tempo para as amostras a) SE1, b) SE2, c) SE3 da suspensão 44-12R.....	89
<b>Figura 47:</b> a) Variação de massa ( $\Delta m$ ) <i>versus</i> tempo e b) <i>versus</i> a umidade da cobertura da suspensão 46-12B sobre a fita magnetoelástica. ....	91

<b>Figura 48:</b> Taxa de secagem <i>versus</i> tempo ( $t$ ) da suspensão 46-12B depositada sobre a fita.....	92
<b>Figura 49:</b> Frequência de ressonância experimental <i>versus</i> o tempo do sensor coberto com a suspensão 46-12B.....	92
<b>Figura 51:</b> Curva de tensão <i>versus</i> tempo para as triplicatas TK1, TK2 e TK3 da argila 46-12B.....	95
<b>Figura 52:</b> Variação de massa e frequência normalizada <i>versus</i> tempo para uma amostra TK3 da suspensão 46-12B.....	96
<b>Figura 53:</b> Variação de massa e frequência normalizada <i>versus</i> tempo para as amostras a) TK1, b) TK2, c) TK3 da suspensão 46-12B.....	98
<b>Figura 54:</b> Efeito $\Delta E$ das fitas termicamente tratadas. a) Sem cobertura e b) com cobertura da suspensão de argila.....	99
<b>Figura 55:</b> Variação de massa e frequência de ressonância em função do tempo para a as curvas experimental e teórica coberta com a suspensão 44-12R.....	100
<b>Figura 56:</b> Tensão das fitas termicamente tratadas medidas através da técnica do cantilever e cobertas com a suspensão 44-12R.....	101
<b>Figura 57:</b> Frequência de ressonância experimental e teórica <i>versus</i> o tempo para as fitas termicamente tratadas e cobertas com a suspensão de argila 44-12R. a) fita 3 e b) fita 4. ....	102

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A – Ampere

A – Área

AC – Corrente elétrica alternada

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Óxido de alumínio

$\beta$  - Razão da velocidade do som na cobertura e na fita sensora

CTI – Centro de Tecnologia da informação Renato Archer

d – Deflexão do substrato

D – Largura

DC – Corrente elétrica contínua

E – Modulo de elasticidade (modulo de Young)

E<sub>eff</sub> – Modulo de elasticidade efetivo

E<sub>0</sub> – Modulo elástico em campo magnético zero

E<sub>M</sub> – Módulo elástico em campo magnético saturado

E<sub>H</sub> – Módulo elástico com campo magnético

e – Deformação

f – Frequência de ressonância do sensor com cobertura

f<sub>0</sub> – frequência de ressonância do sensor nu

GPa – Giga Pascal

Hz – Hertz

h – Espessura

IFUSP – Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

IMC – Instituto de Materiais cerâmicos

i – Corrente elétrica

H<sub>k</sub> – Campo de anisotropia

H – Campo magnético

K – Energia de anisotropia

K<sub>eff</sub> – Anisotropia efetiva

K<sub>0</sub> – Constante de anisotropia

k – Coeficiente de acoplamento magnetoelástico

L – Comprimento  
LCM – Laboratório de Caracterização Magnética  
 $M_s$  – Magnetização  
m – Massa  
 $m_{oc}$  – Massa inicial da cobertura  
 $m_{fc}$  – Massa final da cobertura  
N – Número de voltas  
 $O_e$  – Oersted  
 $\theta$  – Ângulo  
 $\phi$  – Diâmetro  
 $\rho$  – Densidade  
 $\rho_{eff}$  – Densidade efetiva  
 $\lambda$  - Magnetostricção  
 $\lambda_s$  – Magnetostricção de saturação  
 $\sigma$  – Tensão  
 $\Delta t$  – Variação do tempo  
 $\alpha$  – Fração da secção transversal  
 $P_{cap}$  – Pressão Capilar  
QTS – Queda na taxa de secagem  
r – Raio  
 $R_{sc}$  – Taxa de trincas na superfície  
S – Posição  
TCS – Taxa constante de secagem  
UCS – Universidade de Caxias do Sul  
 $\mu m$  – Micrometro  
 $\mu_0$  – Permeabilidade  
 $v_0$  – Velocidade do som da fita sem cobertura  
v – Velocidade do som da fita com cobertura  
V - Voltagem  
 $\nu$  – Razão de Poisson  
 $\chi$  – Susceptibilidade

## RESUMO

Uma das grandes aplicações dos sensores magnetoelásticos está relacionada aos sistemas antifurto. Devido ao seu excelente desempenho e natureza passiva sem fio, também têm sido amplamente utilizados no sensoriamento ambiental em resposta às mudanças de temperatura, pressão atmosférica, velocidade de fluxo do fluido através da superfície do sensor, densidade e viscosidade de líquidos e variação de massa. O presente trabalho investiga a utilização de fitas magnetoelásticas, tais como Metglas<sup>®</sup>2826MB3, para estudar o comportamento de secagem de materiais cerâmicos. Duas argilas extraídas da região do Vale do Caí, principal produtor de materiais cerâmicos para a construção civil, foram analisadas. Suspensões de argila foram preparadas e sua caracterização foi realizada por meio de técnicas tradicionais que considerou a cinética de secagem, a retração e o comportamento das trincas de acordo com a massa úmida do material depositado em um molde de alumínio. Posteriormente as suspensões foram depositadas sobre a superfície da fita sensora com auxílio de um dispositivo *doctor blade*. Aplicando um campo magnético variável, foi possível determinar a frequência de ressonância experimental do sensor. Essa frequência é inversamente proporcional ao comprimento da fita e dependente das propriedades físicas dos materiais. Um modelo matemático foi utilizado para relacionar a frequência de ressonância com as propriedades elásticas da cobertura da fita. Além das propriedades físicas dos materiais também foi incluído ao modelo, a dependência do módulo de elasticidade da fita em campo magnético, conhecido como efeito  $\Delta E$ . A tensão desenvolvida durante o processo de secagem pode gerar trincas e deformações no material quando não dissipadas. Essa tensão contribui para a anisotropia magnética e é introduzida no problema através do efeito  $\Delta E$ . A técnica do cantilever foi utilizada para verificar a presença de tensões durante a secagem. Medindo a deflexão do substrato é possível determinar a tensão gerada pela suspensão. As curvas da frequência de ressonância em função do tempo mostram várias regiões distintas. Na região que distingue os dois principais estágios de secagem da suspensão, caracterizada pela taxa de secagem que diminui aceleradamente, a medida da frequência se mostrou bastante sensível à presença de tensões. Portanto, as estruturas observadas nas curvas experimentais de frequência em função do tempo puderam ser reproduzidas pelo modelo, utilizando a distribuição de tensões experimentais e as propriedades elásticas do sensor e da suspensão de argila. Esse resultado promissor sugere que as tensões desenvolvidas durante a secagem de materiais cerâmicos poderiam ser determinadas por medidas da frequência de ressonância dos sensores.

**Palavras-chave:** sensor magnetoelástico; materiais cerâmicos; secagem; frequência de ressonância; efeito  $\Delta E$ .



## ABSTRACT

An important application of magnetoelastic sensors is in antitheft systems. Because of their excellent performance and their passive wireless nature, they have also been extensively used in environmental sensing of changes in temperature, atmospheric pressure, flow speed of fluid over the sensor surface, density and viscosity of liquids and mass change. The present work investigates the use of magnetoelastic sensors based on Metglas<sup>®</sup>2826MB3 to study the drying behavior of ceramic materials. Two clays from the Vale do Caí region, the main producer of ceramic materials for the construction industry, were analyzed. Aqueous clay suspensions were prepared and their characterization was performed using traditional techniques that considered the drying kinetics, shrinkage and cracking behavior as a function of the wet weight of the material deposited into an aluminum mold. Subsequently, the suspensions were deposited on the sensor tape surface with a *doctor blade* device. Applying a variable magnetic field, it was possible to determine the experimental resonance frequency of the sensor. This frequency is inversely proportional to the ribbon length and dependent upon the physical properties of the materials. A mathematical model was used to correlate the resonance frequency with the elastic properties of the coating. Besides the physical properties of the materials, also included in model was the dependence of the tape's elastic modulus on magnetic field, known as the  $\Delta E$  effect. The stress developed during the drying process may cause cracks and deformations in the material when it is not dissipated. This stress contributes to the magnetic anisotropy which is introduced into the problem through the  $\Delta E$  effect. The cantilever technique was used to determine the presence of tensions during drying. Measuring the deflection of the substrate, it is possible to determine the stress generated by the suspension. The curves of resonance frequency versus time show several distinct regions. For the region that separates the two main drying stages of the suspension, the frequency measurement proved to be very sensitive to the presence of tension. Therefore, the structures observed in the experimental curves of frequency versus time could be modeled using the experimental distribution of stress and the elastic properties of the sensor and clay suspension. This promising result suggests that the tensions developed during the drying of ceramic materials could be determined by measurements of the resonance frequency of the sensors.

**Keywords:** magnetoelastic sensor; ceramic materials, drying; resonant frequency;  $\Delta E$  effect.

# 1 INTRODUÇÃO

A necessidade de tecnologias capazes de apresentar medidas em tempo real nas análises de detecção e variação de propriedades físicas, reações químicas e microbiológicas (STOYANOV e GRIMES, 2000) coligiu a estudos mais detalhados no campo de sensoriamento. Enquanto várias tecnologias de microsensores, tais como sensores de ondas acústicas (DRAFTS, 2001) e sensores de fibra óptica (BAI e SEITZ, 1994) oferecem desempenho excepcional, sua aplicação é limitada pela necessidade de conexões físicas ao sensor.

Produzidas a partir de ligas metálicas ferromagnéticas através do processo *melt spinning*, as fitas têm sido utilizadas como sensores e dispensam o uso de terminais elétricos para seu monitoramento. Sua ampla utilização permite medidas de temperatura (JAIN et al., 2000), pressão (GRIMES e KOUZOUDIS, 2000), densidade e viscosidade de líquidos (STOYANOV e GRIMES, 2000), campos magnéticos ( $H$ ) (HERNADO, VÁZQUEZ e BARANDIARÁN, 1988), e propriedades mecânicas como tensão e deformação.

O princípio de funcionamento dos sensores magnetoelásticos está baseado no efeito de magnetostricção. Quando magnetizado por um campo magnético ( $H$ ) de corrente alternada (AC) em uma frequência próxima da ressonância, o sensor vibra ao longo do seu eixo longitudinal. Um campo magnético sobreposto, de corrente contínua (DC), compensa a anisotropia magnética do sensor e aumenta a resposta magnetoelástica do material (GRIMES et al., 1999).

O estudo realizado por Grimes et al. (1999) mostra o potencial dos sensores magnetoelásticos para o estudo de secagem de materiais cerâmicos. Neste trabalho, 80mg do cimento refratário RS-1000 foi depositado uniformemente sobre uma fita sensora de 108mg e o efeito da secagem foi associado à variação da frequência de ressonância da fita em campo magnético. Embora, após 1 hora o cimento já apresentasse alta consistência ao toque, foram necessárias mais de 8 horas para que o material estivesse totalmente seco. Um aumento superior a 10% na frequência de ressonância foi observado em um período de 8 horas.

A determinação do comportamento de secagem de materiais cerâmicos particulados é muito importante para o setor ceramista, porque durante esta etapa a peça apresenta grande variação dimensional. Essa variação, causada pela evaporação do solvente, gera tensões

mecânicas e deformações que, se não forem dissipadas pelo rearranjo de partículas da argila durante a consolidação do pó, podem gerar trincas, empenamentos e até mesmo ruptura do componente cerâmico, comprometendo seu desempenho ou inviabilizando seu uso (LAN e XIÃO, 2007).

Duas composições de argila vermelha, denominadas 46-12B e 44-12R, foram analisadas. O material foi extraído da região do Vale do Caí, considerado o maior centro produtor de materiais cerâmicos para a cadeia da construção civil do estado do Rio Grande do Sul (ZORZI et al., 2012).

Técnicas tradicionais como o cantilever são bem conhecidas e utilizadas na determinação de tensões mecânicas (CHIU e CIMA, 1993; MARTINEZ e LEWIS, 2002; RAJU, GREEN e GUILLON, 2012). No entanto, o objetivo do trabalho foi verificar a possibilidade da utilização de uma plataforma de sensoriamento magnetoelástico, muito sensível às variações e que utiliza a frequência de ressonância da fita para realizar tais medidas.

O trabalho foi dividido em 6 capítulos, organizados da seguinte forma: no capítulo 1 foi apresentado e introduzido o objeto do estudo. No capítulo 2 foi apresentados o objetivo geral e os específicos. Na revisão bibliográfica do capítulo 3, foram apresentados os conceitos fundamentais, princípio de funcionamento do sistema de sensoriamento magnetoelástico, efeitos que atuam sobre o sistema, modelos teóricos desenvolvidos e o estado da arte na área de sensoriamento remoto. Os materiais e métodos utilizados foram descritos no capítulo 4 e no capítulo 5 foram apresentados os resultados e discussões. As conclusões do trabalho foram descritas no capítulo 6.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Desenvolver uma plataforma de sensoriamento por fitas magnetoelásticas capaz de determinar as tensões mecânicas de argilas durante o processo de secagem.

### **2.2 Objetivos específicos**

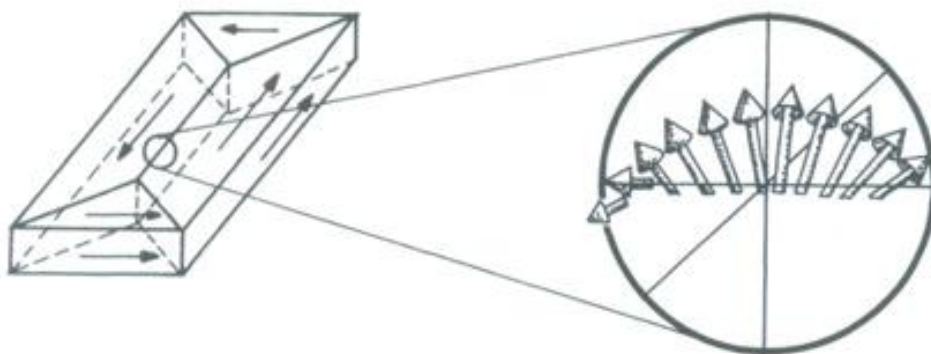
- Estudar o processo de secagem de argilas pelos métodos tradicionais, conforme a literatura;
- Efetuar medidas da tensão de secagem de duas suspensões de argila através da técnica do cantilever;
- Efetuar medidas da tensão de secagem de duas suspensões de argila utilizando sensores magnetoelásticos;
- Fornecer subsídios para elaboração de um modelo teórico capaz de descrever a variação da frequência com campo DC incorporando as tensões de secagem da argila.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Domínios magnéticos

Os materiais ferromagnéticos são caracterizados pela ordenação de longo alcance de seus momentos atômicos, mesmo na ausência de um campo externo. Este fenômeno é causado pela forte interação entre os elétrons pertencentes à camada incompleta de um átomo (O'HANDLEY, 2000).

Um material típico dos ferromagnéticos é o ferro policristalino. Esse material é composto de muitos cristais (grãos) que exibem a direção privilegiada de magnetização, denominado eixo de fácil magnetização (JILES, 1998). Cada grão é aleatoriamente orientado, possibilitando que o material seja composto por um grande número de áreas magnetizadas em direções aleatórias (JILES, 1998). Para minimizar a energia livre interna total do sistema, os materiais ferromagnéticos criam, espontaneamente, regiões macroscópicas (PIROTA, 2009) na mesma direção de magnetização, denominados domínios magnéticos, onde todos os momentos são paralelos. Os domínios, por sua vez, estariam separados por paredes de domínio (O'HANDLEY, 2000). As paredes, ilustradas na Figura 1, são relativamente finas, de pouco volume e têm o seu alinhamento invertido a partir dos dipolos magnéticos elementares (JILES, 1998).



**Figura 1:** Domínios magnéticos em um cristal de ferro e a variação espacial dos momentos atômicos dentro da parede de domínio (O'HANDLEY, 2000).

A estrutura de domínios em materiais ferromagnéticos é resultado de um compilado balanço de energia que leva em consideração termos de anisotropia magnética, interação

magnética e energia de paredes de domínios que, geralmente, incluem o termo de energia de troca (CULLITY e GRAHAM, 2009).

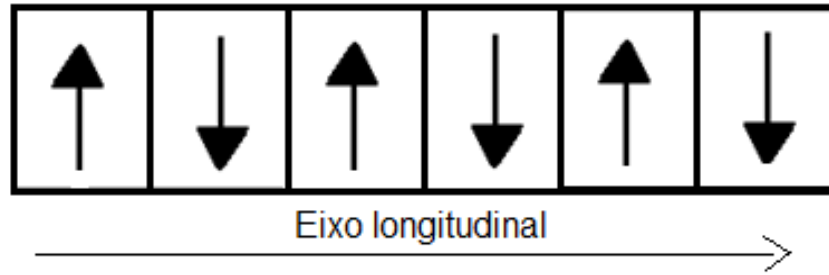
Em uma amostra ferromagnética desmagnetizada, a direção espontânea da magnetização ( $M_s$ ) varia de domínio para domínio de modo que o momento magnético resultante seja nulo. Quando a amostra é colocada num campo magnético externo os domínios tendem a se alinhar com o campo formando uma amostra magnetizada. Os domínios que estavam inicialmente orientados na direção do campo externo aumentam de tamanho comparado com os domínios de orientação menos favorável (JILES, 1998; O'HANDLEY, 2000; CULLITY e GRAHAM, 2009).

De acordo com Tejedor e Hernando (1980) e Kaczer (1970) *apud* Moscon (2009), a literatura têm buscado descrever as estruturas magnéticas de domínios e a distribuição de anisotropias de fitas amorfas produzidas pelo *melt spinning*, processo este descrito posteriormente. Essencialmente, o que tem sido observado é que existem dois tipos de domínios magnéticos para as fitas amorfas magneticamente moles: os domínios largos com direção de fácil magnetização no plano da fita e os domínios estreitos, onde a magnetização tem seu eixo de fácil magnetização perpendicular ao plano da fita.

### 3.1.1 Anisotropia

Anisotropia magnética significa que o eixo ferromagnético ou antiferromagnético de uma amostra encontra-se ao longo de alguma direção fixa (COEY, 2009). Sua principal característica é a orientação preferencial da magnetização espontânea do material magnético. Em geral essa orientação é estável, mas a magnetização pode ser retirada deste estado pela aplicação de um campo magnético externo (SÁ, 2010).

Uma geometria conveniente para o uso em sensores e para fim de cálculos é apresentada na Figura 2. Induzindo anisotropias perpendiculares ao eixo longitudinal da fita, por meio de tratamentos térmicos na presença de campo magnético transversal, é criada uma série de domínios orientados perpendiculares a este eixo longitudinal (O'HANDLEY, 2000).



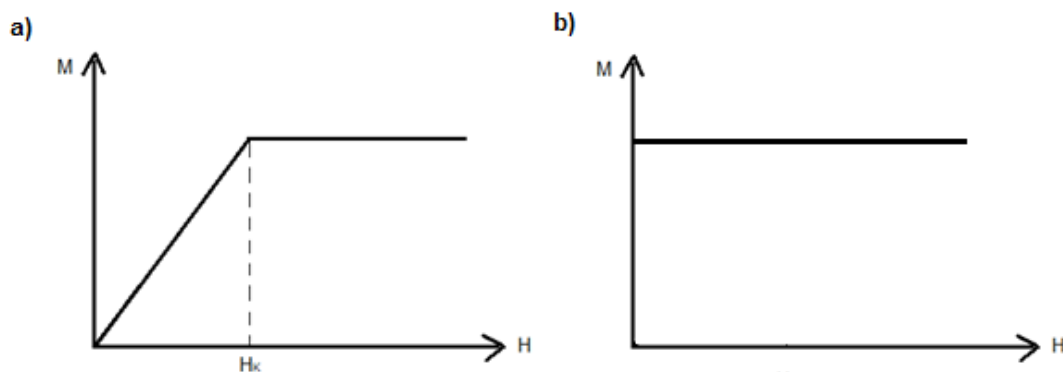
**Figura 2:** Representação idealizada dos domínios em uma fita amorfa que recebeu um tratamento térmico na presença de um campo magnético perpendicular ao eixo longitudinal.

Seria possível calcular a curva de magnetização para essa configuração de momentos considerando dois termos na energia: a energia de anisotropia ( $K$ ) e a energia na presença do campo magnético, conforme apresentada na equação 3.1.

$$E = K \text{sen}^2 \theta - MH \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) \quad (3.1)$$

onde  $\theta$  é o ângulo do momento com o eixo fácil (perpendicular ao eixo longitudinal).

Minimizando a energia temos que  $M/M_s = H/H_K$  sendo  $H_K = 2K/M_s$ . Na Figura 3 é apresentado o comportamento da curva de magnetização em função do campo magnético (CULLITY e GRAHAM, 2009).



**Figura 3:** Magnetização *versus* o campo magnético aplicado ao longo do eixo a) duro e b) eixo fácil (CULLITY e GRAHAM, 2009).

Abaixo do campo de anisotropia  $H_K$ , a susceptibilidade ( $\chi$ ) é  $\frac{\partial M}{\partial H} = \frac{M_s}{H_K}$ . Acima de  $H_k$  temos  $\chi$  igual a zero.

## 3.2 Fenômenos ferromagnéticos

A ordem magnética num cristal pode influenciar no seu módulo elástico. O efeito da magnetostricção é pequeno, no entanto, outros efeitos como o efeito  $\Delta E$  ou a mudança do módulo de Young associado com o alinhamento dos domínios pode ser maior do que 90% (COEY, 2009).

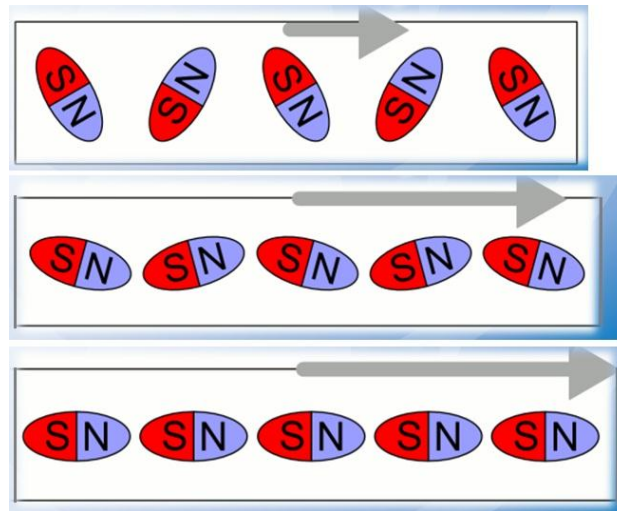
### 3.2.1 Efeito magnetostrictivo

A magnetostricção consiste na mudança das dimensões da amostra magnética quando o seu estado de magnetização varia. Sá (2010) destaca que a medida da magnetostricção de uma amostra ferromagnética define sua sensibilidade diante do *stress* aplicado para possível emprego tecnológico, como é o caso de sensores.

Um material magnetostrictivo sofre variação dimensional na presença de um campo magnético (O'HANDLEY, 2000; COEY, 2009). Sá (2010) afirma que o efeito magnetomecânico está associado com uma mudança no estado magnético da amostra. Esta propriedade foi descoberta por James Joule em 1842 quando ele demonstrou que uma barra de ferro aumentava de comprimento quando era magnetizada longitudinalmente por um campo fraco.

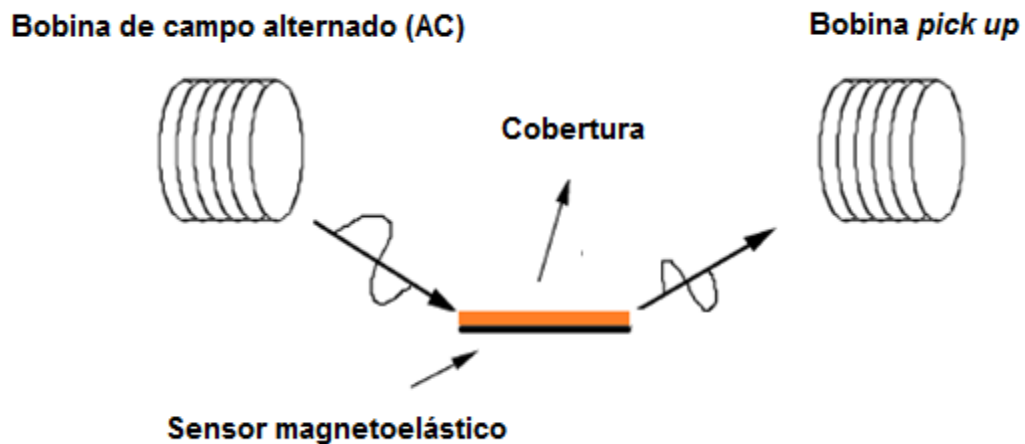
A energia de interação entre os momentos magnéticos atômicos depende da distância entre eles e da direção de magnetização. Um campo magnético variável em tempo, aplicado no material na frequência próxima da ressonância, muda a orientação dos momentos magnéticos que resulta na mudança de forma do material ferromagnético (CULLITY e GRAHAM, 2009; O'HANDLEY, 2000; COEY, 2009), conforme pode ser visualizado na figura 4. Representada por  $\lambda$ , a magnetostricção corresponde a uma variação fracional do comprimento do sensor  $\lambda = \Delta L/L$ . Apesar de ocorrer em todas as substâncias puras o efeito é pequeno, ficando na ordem de  $10^{-5}$  (COEY, 2009). Em alguns materiais, como o Terfenol-D, pode valer  $10^{-3}$ .





**Figura 4:** Interação dos momentos magnéticos na rede cristalina. O giro dos momentos está associado à deformação longitudinal da fita (CULLITY e GRAHAM, 2009).

Lacheisserie (1982) já afirmava que um campo oscilante gera ondas elásticas e magnéticas que podem ser detectadas remotamente. A Figura 5 apresenta o sistema de operação do sensor magnetoelástico.



**Figura 5:** Sistema remoto de operação do sensor magnetoelástico. Adaptado de Grimes et al. (2000).

A magnetostricção de saturação corresponde à diferença no comprimento entre uma amostra ferromagnética desmagnetizada e essa mesma amostra em um campo magnético suficientemente forte para saturar a magnetização. O limite da deformação vai depender da distribuição prévia dos domínios inicialmente rearranjados mediante tratamento térmico sob a ação de um campo magnético ou através da aplicação de tensão. O valor da magnetostricção

longitudinal de saturação ( $\lambda_s$ ) pode ser positiva, negativa ou nula, em alguns casos. Esse valor depende do grau de magnetização e, portanto, do campo aplicado.

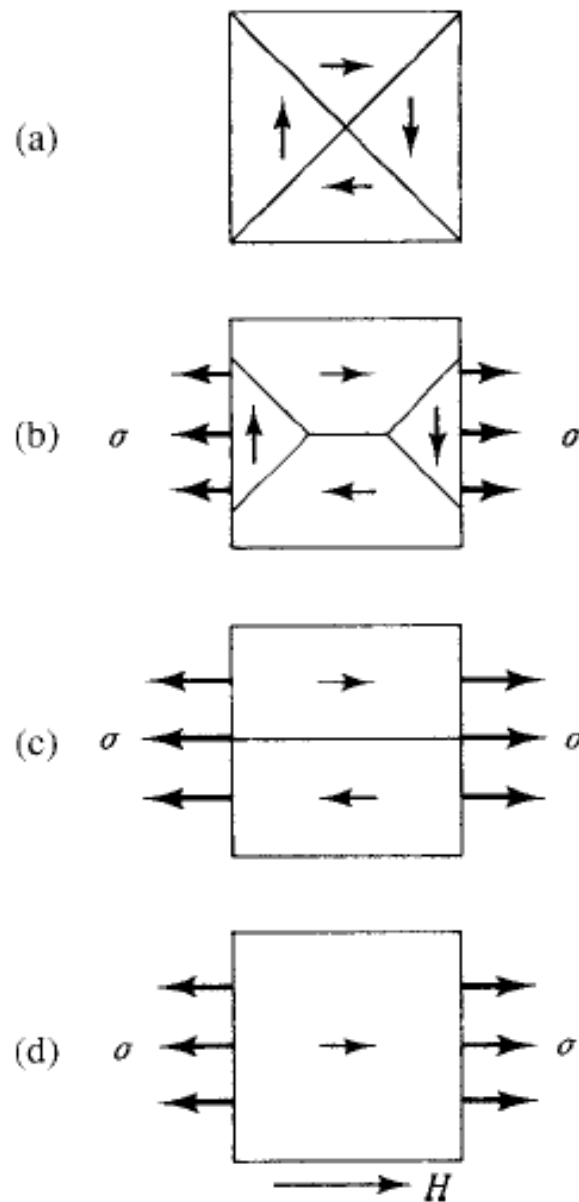
O processo de magnetização ocorre através de dois mecanismos: o movimento das paredes de domínio e a rotação de domínios (CULLITY e GRAHAM, 2009). A maioria das alterações de comprimento magnetostrictivo ocorre durante a rotação dos domínios. Cullity e Graham (2009) afirmam que ao atingir a saturação, os momentos se organizam de modo a formar um único domínio na direção do campo.

O resultado da magnetostricção é geralmente apresentado pela deformação *versus* o campo magnético. Se a magnetostricção resulta diretamente das mudanças na magnetização então, sob um ponto de vista fundamental, seria mais apropriado plotar os resultados da deformação *versus* a magnetização, embora fizesse os experimentos muito mais complicados (CULLITY e GRAHAM, 2009). Tumanski (2011) afirma que o mecanismo da magnetostricção depende da simetria do cristal, textura e composição do material. A rotação dos momentos e o deslocamento das paredes são os responsáveis por causar a deformação no interior do cristal.

Cullity e Graham (2009) destacam a influência das interações magnetoelásticas sobre a organização dos domínios e descrevem um problema de magnetização de um material com  $\lambda$  positiva sob tração. A representação esquemática de uma amostra composta por quatro domínios é apresentada na Figura 6.

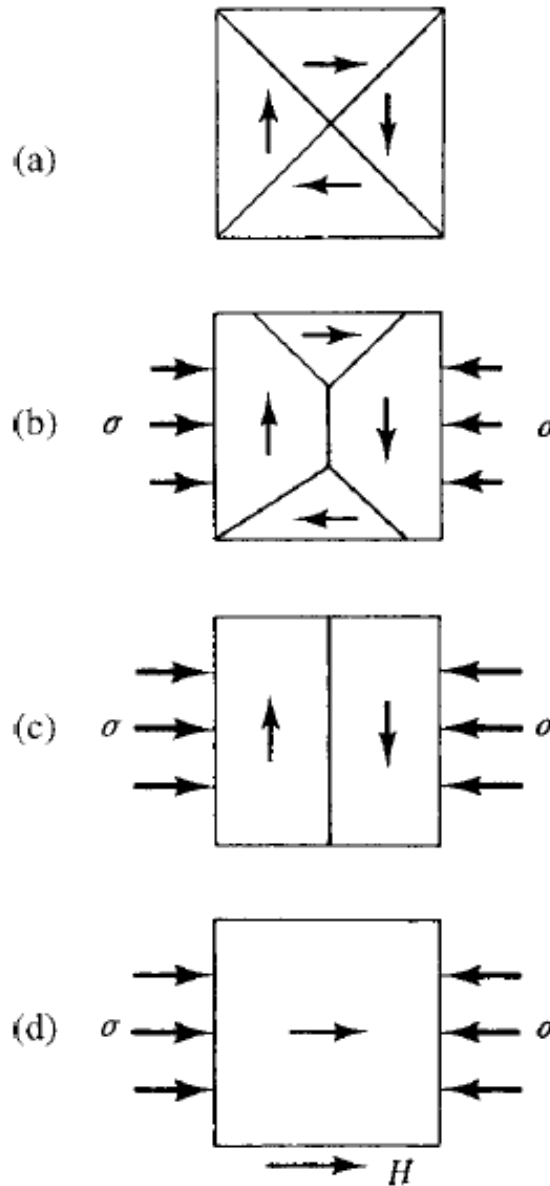
Considerando que este material apresente anisotropia fraca, a direção de  $M_s$  na ausência de um campo será controlada em grande parte pela tensão. Com a aplicação de uma tensão de tração ocorre a magnetização da amostra (Figura 6-b) e as paredes dos domínios se movem diminuindo o volume dos domínios magnetizados perpendiculares aos eixos tensionados. Essa mudança é possível porque esses domínios apresentam energia magnetoelástica alta. Aumentando a tração, os domínios perpendiculares são eliminados (Figura 6-c) e a energia magnetoelástica torna-se mínima. A aplicação de um campo magnético pequeno passa a ser suficiente para saturar a amostra porque a transição da Figura 6(c) para Figura 6(d) ocorre através de um processo relativamente fácil do movimento de  $180^\circ$  das paredes de domínio (CULLITY e GRAHAM, 2009).

Um material fácil de ser magnetizado é o *Permalloy 68*. Representando a tensão por  $\sigma$ , utilizamos um exemplo onde  $\lambda_{si}\sigma$  é positivo. O mecanismo apresentado na Figura 6 também é aplicado para o níquel sob compressão porque  $\lambda_{si}\sigma$  também é positivo.



**Figura 6:** Desenho esquemático da magnetização de um material com magnetostricção positiva sob tensão de tração (CULLITY e GRAHAM, 2009).

Quando  $\lambda_{si}\sigma$  é negativo, como o níquel sob tensão, o eixo tensionado torna-se um eixo difícil, porque o campo agora fornece uma energia igual à energia magnetoelástica de modo a girar o vetor  $M_s$  de cada domínio em  $90^\circ$  com a direção do campo, como demonstrado na Figura 7(c). Completada essa rotação a parede de domínio desaparece, resultando no estado saturado da Figura 7(d) (CULLITY e GRAHAM, 2009).



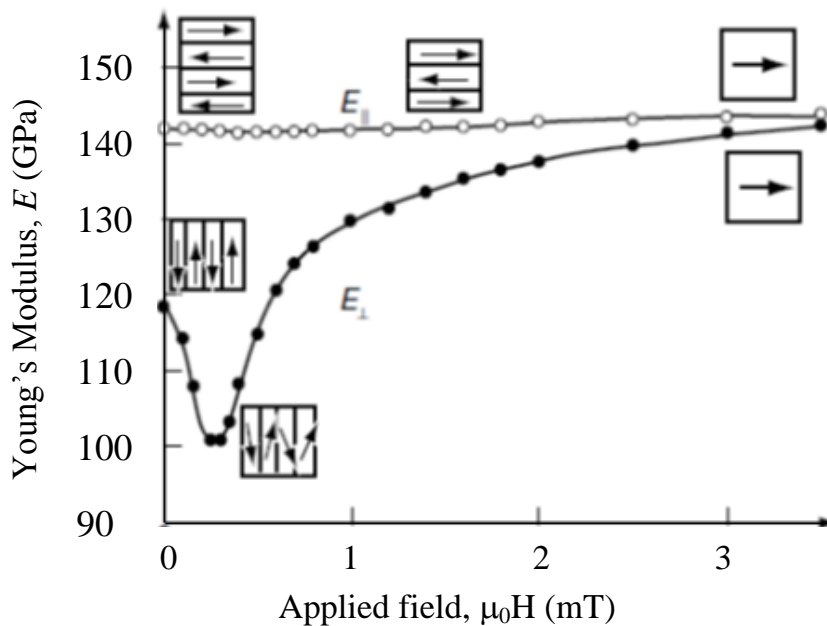
**Figura 7:** Desenho esquemático da magnetização de um material com magnetostricção positiva sob compressão (CULLITY e GRAHAM, 2009).

### 3.2.2 Efeito $\Delta E$

O módulo de elasticidade de uma fita magnetostrictiva apresenta uma dependência com o estado magnético do material, originando o efeito  $\Delta E$  (SQUIRE, 1995). A direção de magnetização de domínios é modificada através da aplicação de uma tensão, que por sua vez leva à deformação magnetostrictivas na direção da tensão. Essa deformação parece ser uma mudança no módulo de Young ( $E$ ), de onde o nome tem origem (COEY, 2009).

Independente do sinal de  $\lambda$ , o efeito é sempre de reduzir  $E$ , definido como a razão entre a tensão linear e a deformação ( $\sigma/e$ ), sendo a deformação definida por  $e$ . Se uma tensão é aplicada a um material com  $\lambda$  positivo, a magnetização se alinha paralelamente à tensão produzindo um alongamento que aumenta a deformação e reduz  $E$ . Se a tensão for aplicada a um material com magnetostricção negativa  $\lambda$ , a magnetização se alinha perpendicular à tensão produzindo um alongamento que é a metade do alongamento na direção da magnetização e, novamente, reduz  $E$ . O efeito desaparece quando a magnetização é saturada ao longo ou perpendicular à direção da tensão (COEY, 2009).

O comportamento detalhado do módulo de elasticidade depende da estrutura de domínios, da anisotropia e das dispersões do eixo fácil (SQUIRE, 1995; GUTIERREZ, MUTO e SQUIRE, 2001; COEY, 2009). A Figura 8 demonstra esquematicamente o efeito  $\Delta E$  para um ferromagneto magnetostrictivo mole.



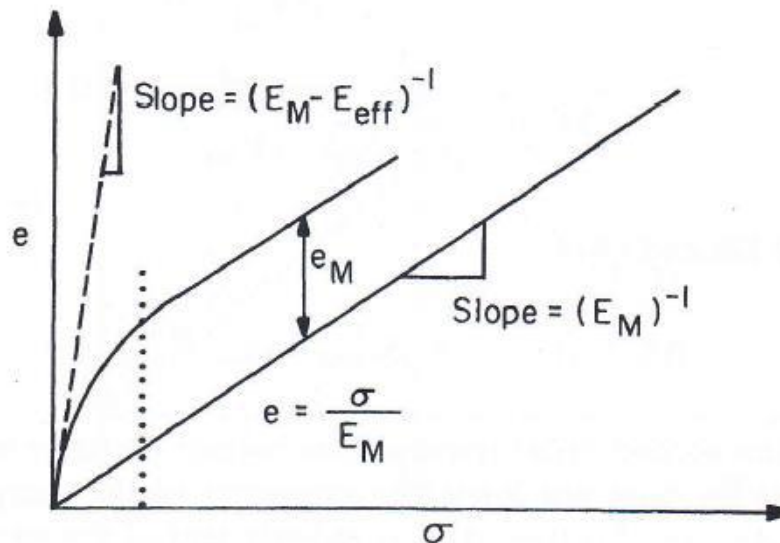
**Figura 8:** Evolução da estrutura de domínios e do módulo de Young  $E$  com a aplicação de um campo magnético  $H$  (COEY, 2009).

Ao analisar a figura 8 pode ser destacada a deformação magnetostrictiva associada aos materiais magnéticos que reduz o módulo de elasticidade ( $E$ ). Duas situações são apresentadas: uma em que os momentos estão organizados paralelos ao eixo fácil de magnetização e outra em que os momentos estão perpendiculares ao eixo. Enquanto na primeira situação a susceptibilidade do material é zero e não há variação magnetostrictiva, na

outra situação o giro dos momentos magnéticos vai ser necessário para posterior alinhamento com o campo magnético causando deformação longitudinal do material.

A anisotropia transversal ao eixo longitudinal de uma fita amorfa é uma condição para aumentar a resposta magnética da amostra, podendo ser induzida através do tratamento térmico sob tensão ou campo magnético (GUTIERREZ, MUTO e SQUIRE, 2001).

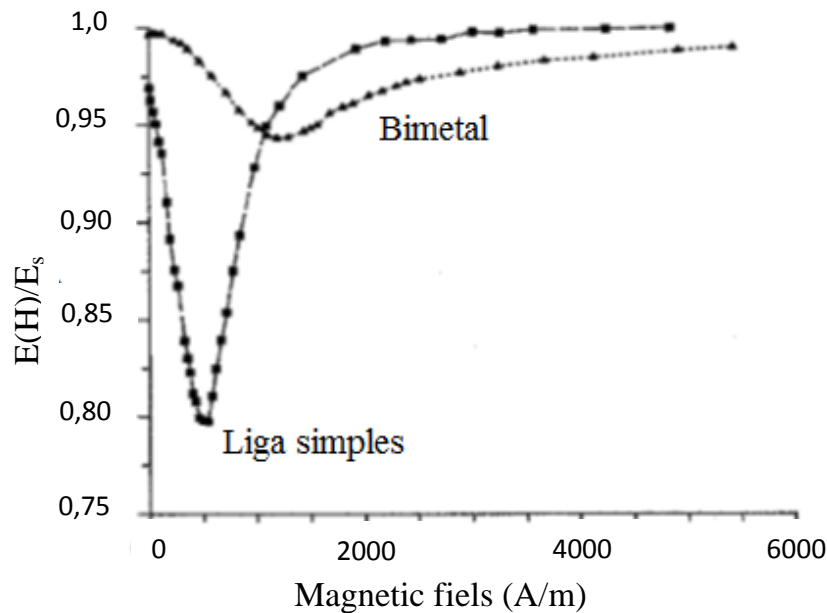
A deformação *versus* a tensão de um material magnético em regime elástico é esquematizada na Figura 9. A aplicação de uma tensão tende a girar a magnetização ( $M$  se move em direção à tensão de tração para  $\lambda > 0$ ). O'Handley (2000) destaca que a rotação de  $M$  induzida pela tensão traz consigo a tensão magnetostrictiva além da tensão induzida mecanicamente. Assim o material parece ser mais fácil de deformar com a deformação magnetostrictiva somando à deformação puramente mecânica. Quando a magnetização é fixa, o comportamento da deformação é puramente linear. Logo, quando a magnetização é livre para responder à tensão aplicada, o material parece mais macio por causa da deformação magnetostrictiva adicional  $e_M$ .



**Figura 9:** Representação esquemática do efeito  $\Delta E$  (O'HANDLEY, 2000).

Atkinson e Duhaj (1996) utilizaram a técnica de cantilever vibrante para estudar a dependência do módulo de Young  $E(H)$  em fitas de composição bimetalica com o campo magnético. Uma das camadas da fita bimetalica apresentava  $\lambda_s = 0$ . Os dados foram comparados as com as medidas de uma fita de composição similar e magnetostrictiva. Na fita bimetalica as composições tornaram-se mecanicamente interconectadas através da interdifusão mútua de interfaces, gerando uma conexão sólida. As amostras passaram pelo

mesmo tratamento térmico: sem campo aplicado em um primeiro momento e posteriormente, com campo magnético transversal de 400kA/m. A Figura 10 apresenta o comportamento das fitas em estudo. As medidas magnetoelásticas foram analisadas usando o modelo desenvolvido por Squire (1990).



**Figura 10:** Comportamento de  $E(H)$  para as ligas de composição simples e bimetálica tratadas em campo magnético transversal (ATKINSON e DUHAJ, 1996).

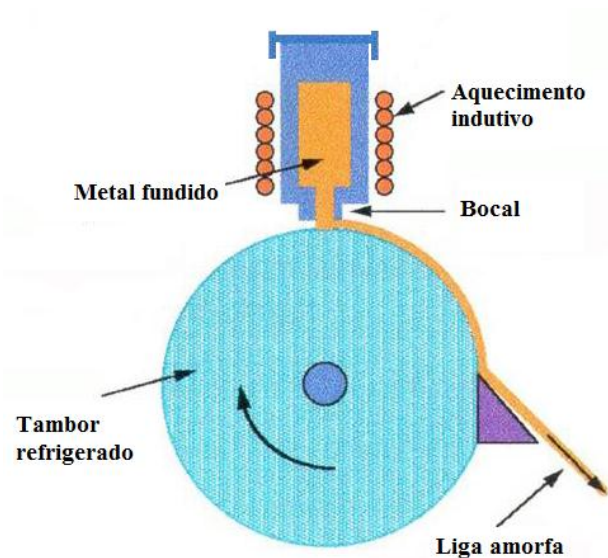
Analisando os resultados concluiu-se que, o efeito  $\Delta E$  na fita de composição simples é maior que na fita bimetálica por mais que sua fração de volume tenha contribuição elástica simples. A anisotropia na camada magnetostrictiva do bimetal é muito maior que na fita de composição simples.

### 3.3 Materiais magnéticos amorfos

Um dos processos de fabricação de fitas amorfas magnetostrictivas é conhecido como *melt spinning*. Nesse processo o material que está em estado líquido é pressionado a passar por uma abertura, chamada de bocal, que produz um jato sobre um cilindro giratório. A taxa de resfriamento, necessária para que o material solidifique sem formar estruturas cristalinas, é de aproximadamente  $10^6 K/s$  (MOSCON, 2009). Para ajudar na formação do estado amorfo

e melhorar a viscosidade do metal fundido, muitas vezes é adicionada de uma pequena quantidade de metaloide <sup>1</sup> ao fundido (TUMANSKI, 2011).

A espessura da fita é determinada pela velocidade do cilindro giratório enquanto que, a largura é determinada pela largura e proximidade do bocal com o cilindro. A Figura 11 ilustra a tecnologia da produção das fitas amorfas.



**Figura 11:** Fabricação de fitas amorfas através do processo de *melt spinning*. Adaptado de Tumanski (2011).

Os parâmetros magnéticos da fita amorfa podem ser melhorados através de tratamento térmico. No entanto, alguns cuidados devem ser tomados de modo a não exceder a temperatura de cristalização do estado amorfo. Para as ligas de FeNi a temperatura média é de 400°C e para as ligas de Co é 550°C (TUMANSKI, 2011).

### 3.4 Cantilever

Muito utilizado por diversas áreas do conhecimento, o cantilever é empregado para medir a deflexão ( $d$ ) de substratos. Ainda que a reflexão ótica seja a técnica tradicional mais utilizada (CHIU e CIMA, 1993; MARTINEZ e LEWIS, 2002; RAJU, GREEN e GUILLON, 2012), no presente estudo a curvatura do substrato foi observada através do ajuste focal de um microscópio ótico. Este método foi adaptado a partir de Lan e Xiao (2007).

<sup>1</sup> O principal metaloide utilizado nesse processo é o Boro (B).



No estudo, o cantilever é a fita de liga amorfa. Enquanto uma das extremidades da fita fica presa em um dispositivo, a outra extremidade fica livre para defletir. Esse dispositivo é colocado na plataforma de visualização de um microscópio ótico e o ajuste focal é realizado na extremidade livre da fita. A presença de tensões no material de cobertura da fita vai fazer com que o sensor sofra deflexão no sentido vertical LAN E XIAO (2007). A tensão foi calculada com a equação 3.2, segundo KIENNEMANN et al. (2005).

$$\sigma(t) = \frac{dE_s h_s^3}{3h_c(t)L^2(h_s+h_c(t))(1-\nu_s)} + \frac{dE_c(t)(h_s+h_c(t))}{L^2(1-\nu_c(t))} \quad (3.2)$$

onde  $E_s$  e  $E_c(t)$  representam o módulo de Young,  $h_s$  e  $h_c$  são a espessura,  $\nu_s$  e  $\nu_c$  representam a Razão de Poisson do sensor e da cobertura respectivamente. Os parâmetros  $E_c(t)$ ,  $h_c(t)$  e  $\nu_c(t)$  variam com o tempo de secagem.

Na equação 3.2  $\sigma$  representa a tensão média biaxial correspondente à espessura da cobertura. Segundo Kiennemann et al. (2005), quando  $E_s \gg E_c(t)$  e/ou  $h_s \gg h_c(t)$ , o segundo termo da equação pode ser negligenciado.

Considerando que, a espessura inicial  $h_c(t)$  da cobertura é maior que a espessura final  $h_c(t_f)$ , então poderíamos afirmar que: se a espessura da camada fosse diretamente proporcional a tensão gerada, os valores de tensão para tempos curtos deveriam ser superiores à tensão gerada com a espessura final. Por este motivo, foi adotada a espessura final da cobertura ( $h_c(t_f)$ ) para fins de cálculo, desconsiderando a variação da espessura durante o processo de secagem. A maior incerteza no uso da equação 3.2 é justamente nos valores das propriedades das suspensões de argila:  $E_s$  principalmente.

### 3.5 Modelos teóricos

#### 3.5.1 Equação da frequência de ressonância

Com a variação do campo magnético no tempo, as vibrações magnetoelásticas do sensor também causam a deformação da fita no tempo, e assim, é produzida uma onda elástica longitudinal com uma frequência de ressonância característica.

Na equação de movimento para um sólido elástico, estudada por Liang, Morshed e Prorok (2007), a frequência de ressonância é dada em função das dimensões físicas e propriedades da liga amorfa (COEY, 2009) através da equação 3.3:

$$f = \frac{1}{2L} \sqrt{\frac{E}{\rho(1-\nu)}} \quad (3.3)$$

onde  $\nu$  é a razão de Poisson,  $\rho$  é a densidade e  $L$  é o comprimento do sensor.

Na aplicação de sensores a instrumentação é projetada para detectar a frequência de ressonância, a correspondente amplitude e sua variação com as condições ambientais.

### 3.5.2 Efeito da massa carregada sobre o sensor

Se uma cobertura com massa  $m_c$  é uniformemente aplicada sobre a superfície do sensor, então  $\rho$  pode ser substituída por  $(m_s+m_c)/Ah$  onde  $m_s$  é a massa do sensor,  $A$  é a área da superfície, e  $h$  é a espessura do sensor.

De acordo com Grimes et al., (2011), resolvendo a equação de movimento, é encontrada uma nova frequência de ressonância fundamental, apresentada na equação 3.4:

$$f_{cobertura} = \frac{1}{2L} \sqrt{\frac{1}{1+m_c/m_s} \frac{Ad}{m_s} \frac{E_s}{\rho_s(1-\nu)}} = f_0 \sqrt{\frac{1}{1+m_c/m_s}} \quad (3.4)$$

Para coberturas com massas muito pequenas, a equação 3.4 é reduzida a:

$$\Delta f = f - f_0 = -f_0 \frac{m_c}{2m_s} \quad (3.5)$$

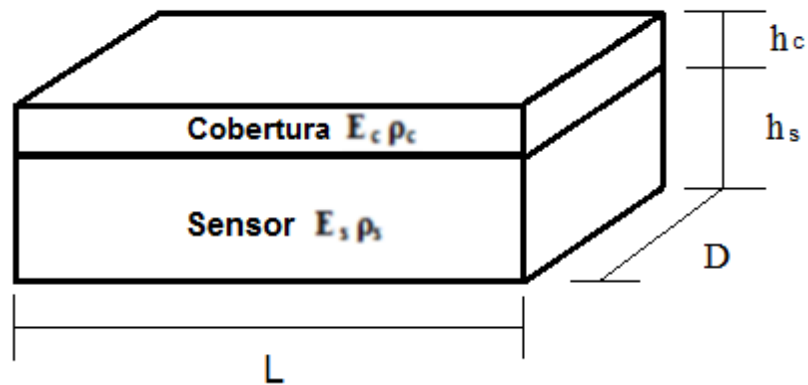
onde a frequência de ressonância do sensor com a cobertura é dada por ( $f$ ) e a frequência de ressonância do sensor nú é representado por ( $f_0$ ).

### 3.5.3 Efeito $\Delta E$

A mudança da frequência de ressonância é geralmente designada como o efeito  $\Delta E$  (GRIMES et al., 2011). A medida que o sensor é exposto a campos magnéticos mais elevados, ele passa a se tornar magneticamente saturado e a amplitude de vibração diminui.

O efeito de amortecimento do efeito  $\Delta E$  da fita bimetálica (Atkinson e Duhaj, 1996) é semelhante ao que acontece com o sensor magnetoelástico quando recebe uma cobertura. Essa cobertura, certamente não magnética, sugere uma explicação para a redução do efeito  $\Delta E$  na fita sensora devido ao aumento da anisotropia causada pela tensão gerada pelo material durante a secagem.

Ao considerar a geometria da fita com cobertura (Figura 12), são destacados os efeitos das propriedades elásticas da cobertura e da fita na frequência de ressonância (SCHMIDT e GRIMES, 2001a; SCHMIDT e GRIMES, 2001b).



**Figura 12:** Geometria do sensor e da cobertura onde  $D$  é a largura da fita e da cobertura,  $E_s$  e  $\rho_s$  são o módulo de Young e a densidade da fita,  $E_c$  e  $\rho_c$  são o módulo de Young e a densidade da cobertura,  $h_s$  e  $h_c$  são a espessura do sensor e a espessura da cobertura.

Assumindo que, tanto a cobertura quanto a fita sensora passam por uma deformação comum quando submetidos a uma força de tensão, o módulo de Young efetivo ( $E_{eff}$ ) pode ser calculado conforme a equação 3.6 (SCHMIDT e GRIMES, 2001a; SCHMIDT e GRIMES, 2001b):

$$E_{eff} = \alpha_c E_c + \alpha_s E_s \quad (3.6)$$

onde  $\alpha_c$  e  $\alpha_s$  são as frações da secção transversal da cobertura e do sensor respectivamente.

Considerando a massa total do sensor coberto ( $m_t = m_c + m_s$ ), a densidade efetiva ( $\rho_{eff}$ ) foi calculada de forma similar:

$$\rho_{eff} = \alpha_c \rho_c + \alpha_s \rho_s \quad (3.7)$$

A partir da velocidade do som de fitas sensoras não cobertas ( $v_0$ ), onde:

$$v_0 = \left( \frac{E_s}{\rho_s} \right)^{1/2} \quad (3.8)$$

também é possível determinar a velocidade do som para sensores cobertos ( $v$ ):

$$v = \left( \frac{E_{eff}}{\rho_{eff}} \right)^{1/2} \quad (3.9)$$

Então a razão da velocidade do som, antes e depois da cobertura do sensor é apresentada por Schmidt e Grimes (2001a) e Schmidt e Grimes (2001b) como:

$$\frac{v}{v_0} = \sqrt{(1 - \beta^2) \frac{m_s}{m_t} + \beta^2} \quad (3.10)$$

onde o parâmetro  $\beta$  é a razão da velocidade do som na cobertura e na fita sensora (equação 3.11).

Esta equação também fornece a razão da frequência de ressonância da fita com cobertura para a fita sem cobertura ( $f/f_0$ ). Essa forma compacta, estabelecida por Schmidt e Grimes (2001a) e Schmidt e Grimes (2001b), passa a desconsiderar a razão de Poisson nos cálculos.

$$\beta = \frac{\sqrt{\frac{E_c}{\rho_c}}}{\sqrt{\frac{E_s}{\rho_s}}} = \frac{v}{v_0} \quad (3.11)$$

Até então, a dependência com o campo magnético do módulo de elasticidade não foi considerada. O comportamento magnetoelástico pode ser deduzido da magnetostricção e da estrutura de domínios.

Um modelo simples do efeito  $\Delta E$  foi proposto por Livingston (1982) e descreveu propriedades magnéticas e magnetoelásticas em termos de anisotropia transversal e intensidade de  $H$ . Para este caso, o módulo correspondendo ao campo zero ( $E_0$ ) seria igual ao módulo de saturação ( $E_M$ ). No entanto, frequentemente é encontrado  $E_M > E_0$  indicando a dispersão na direção do eixo fácil. De modo a considerar essas dispersões, Squire (1990) e Gutierrez, Muto e Squire (2001) apresentam um modelo mais completo.

Para um modelo simples a dependência do módulo elástico com o campo magnético ( $E_H$ ) para um material uniaxial com domínios bem definidos pode ser calculado em termos do módulo independente de efeitos magnetostrictivos. Neste caso, a magnetização é constante sob um campo magnético aplicado e o módulo é referenciado como um módulo saturado. Escrevendo  $E_M = E_S$ , o módulo dependente do campo é apresentado pela equação 3.12 (MUGLE, GRIMES e DRESCHER, 2002; TORMES et al. 2013).

$$\frac{1}{E_H} = \frac{1}{E_S} + 9\lambda_s^2 \frac{M^2}{M_s^4} \chi \quad (3.12)$$

onde a susceptibilidade diferencial ( $\chi = \partial M / \partial H$ ) para um material que tenha sido tratado termicamente com campo magnético perpendicular ao eixo fácil da fita seria  $\chi = M_s^2 / 2K_{eff}$ , sendo a anisotropia efetiva do material representada por  $K_{eff}$ . A equação 3.13 apresentada é usada para materiais magnetostrictivos submetidos a uma tensão ( $\sigma$ ).

$$K_{eff} = K_0 + \frac{3\lambda_s\sigma}{2} \quad (3.13)$$

onde  $K_0$  é a constante de anisotropia. Substituindo  $E_H$  por  $E_S$  na definição de  $\beta$  (Eq.3.11) temos:

$$\beta_H = \beta \left[ 1 + \frac{9 E_S \lambda_S^2 M^2 \chi}{M_S^4} \right]^{1/2} \quad (3.14)$$

Substituindo a (Eq.3.14) na (Eq.3.10) é obtida a Eq. 3.15. Nessa relação a frequência de ressonância depende do campo magnético através da equação 3.14. São considerados também o efeito do  $E_c$  e a variação de massa da cobertura conforme ocorre a evaporação do solvente.

$$\frac{f_H}{f_0} = \sqrt{(1 - \beta_H^2) \frac{m_s}{m_t} + \beta_H^2} \quad (3.15)$$

onde  $m_s$  e  $m_t$  representam a massa do sensor e a massa total respectivamente.

Gutierrez, Muto e Squire (2001) têm realizado medidas magnéticas em fitas metálicas ricas em Fe com alto valor de  $\lambda_s$  e  $M_s$ . No seu trabalho são estudadas as propriedades magnetoelásticas como a dependência do  $E_H$  e coeficiente de acoplamento magnetoelástico ( $k$ ) medidos através do método de ressonância e antirressonância descrito por Gutierrez, Barandiaran e Nielsen (1989). Como conclusão, Gutierrez, Muto e Squire (2001) apontam que o modelo teórico para o efeito  $\Delta E$  é bom desde que seja considerada a inclinação dos momentos magnéticos como uma função de distribuição ( $\sigma_\theta$ ) em torno do valor médio da direção do eixo fácil induzido para cada amostra.

### 3.6 Materiais cerâmicos

A ciência dos materiais é dividida em classes distintas. Baseada na natureza das ligações interatômicas, os materiais cerâmicos pertencem à classe primária juntamente com os metais e os polímeros. Associado a uma mistura de ligações, as cerâmicas apresentam caráter iônico-covalente e algumas vezes metálica (CARTER e NORTON, 2007).

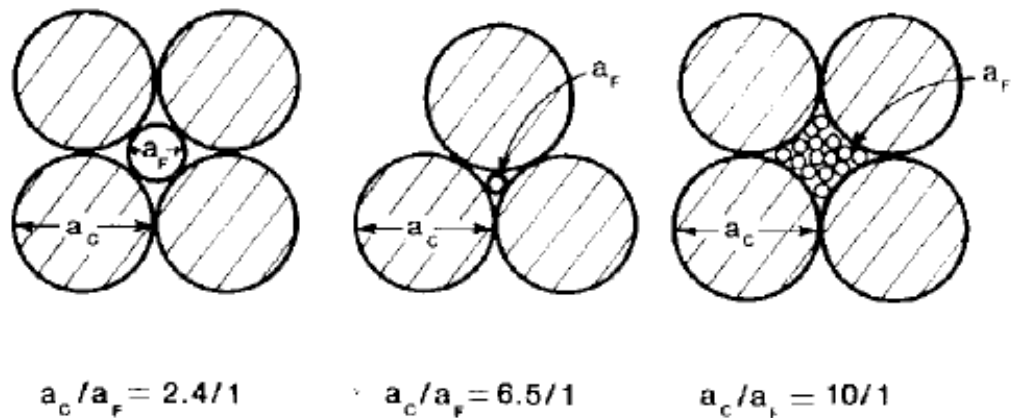
Derivado do Grego, a palavra cerâmica significa “barro” cujo termo de origem sânscrita significa “queimar” (CARTER e NORTON, 2007). Por volta de 5000 anos antes de Cristo (A.C.) surgiram os primeiros artefatos e louças obtidas pela queima do barro (REED, 1995). Os primeiros refratários de sílica foram elaborados por volta de 1820 e embora não tivessem argila em sua composição, o processo tradicional de modelagem, secagem e queima

foi mantido. Assim, o termo "cerâmica" manteve o seu sentido original de um produto feito de argila, porém, começou a incluir outros produtos feitos pelo mesmo processo de fabricação (REH, 2007).

Gugel *apud* Claussen (1995) apresenta uma definição tradicional para os cerâmicos: “minerais de composição inconstante e pureza duvidosa, expostos a um tratamento térmico não-mensurável, que dura o suficiente para permitir que reações desconhecidas ocorram de modo incompleto, formando produtos heterogêneos e não-estequiométricos”. W. David Kingery considerado o pai da Engenharia da cerâmica moderna, sugere uma nova definição para a cerâmica: “arte e a ciência de fazer e usar artigos sólidos que tem como componentes essenciais, e na sua maioria, os materiais não metálicos inorgânicos” (RICHERSON, 2006). Na Europa continental a definição de cerâmica foi acordada como: “materiais não metálicos inorgânicos, com um mínimo de 30% de estrutura cristalina, solúvel em água e que obtiveram sua microestrutura como resultado da ação da temperatura” (REH, 2007).

Até algumas décadas atrás, a regra era de que os materiais cerâmicos fossem formados por meio da sequência de processos típicos: pó→moldagem→sinterização. No entanto, eles também podem ser produzidos com base no estado de fusão, pela decomposição de gases/vapor de compostos químicos, ou com base no estado coloidal dos materiais (REH, 2007).

As funções dos produtos cerâmicos dependem da sua composição química e microestrutura. Diversas propriedades dos materiais cerâmicos estão associadas ao empacotamento das partículas que o constituem. Na conformação das peças, a partir de sistemas particulados, o formato desejado da peça é obtido a partir da movimentação das partículas determinando sua organização espacial (OLIVEIRA et al., 2000). McGeary *apud* Oliveira et al. (2000) afirma que no empacotamento das partículas espera-se que os vazios maiores sejam sempre preenchidos por partículas menores, cujos vazios sejam preenchidos por partículas ainda menores e assim sucessivamente. Reed (1995) destaca que na prática a fração máxima do empacotamento é alcançada quando a relação entre o tamanho das partículas mais próximas é maior que 7. Quando obtida essa relação, as partículas mais finas encontram-se dispersas uniformemente. As partículas finas devem ser pequenas o suficiente para entrar em todas as regiões dos interstícios, como indicado na Figura 13.



**Figura 13:** Ilustração das esferas finas nos interstícios das esferas grossas. Considerar  $a_f$  como diâmetro das esferas finas e  $a_c$  o diâmetro das esferas grossas (REED, 1995).

Apesar dos sistemas particulados solucionarem problemas de conformação de peças cerâmicas, outras dificuldades relacionadas ao processamento podem ser geradas. Os sistemas particulados são bastante influenciados por forças superficiais entre as partículas, como a força atrativa de van der Waals. A atuação das forças de van der Waals favorecem a formação de aglomerados que dificultam a conformação e a mistura eficiente das partículas cerâmicas provenientes de matérias-primas distintas (OLIVEIRA et al., 2000).

### 3.6.1 A argila

A argila é um silicato de alumínio hidratado, composto por óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ), e óxido de silício (SiO) e água ( $H_2O$ ). Os minerais de argila são aluminossilicatos hidratados do tipo camada que podem ser dispersos em partículas finas, inferior a  $2\mu m$  (REED, 1995). Quando misturada com uma quantidade conveniente de água, as camadas são separadas por filmes de água e passam a deslizarem-se umas sobre as outras formando uma massa que pode ser moldada com facilidade. Essa propriedade característica dos materiais argilosos é denominada plasticidade (VIEIRA, FEITOSA e MONTEIRO, 2003; CARTER e NORTON, 2007).

A água presente na mistura, denominada água de conformação, pode ser dividida em água intersticial e água de plasticidade. A água intersticial é aquela necessária para preencher os poros das partículas e a água de plasticidade é aquela localizada entre as partículas de argila responsável por promover sua separação e facilitar a trabalhabilidade da massa durante a conformação (VIEIRA, FEITOSA e MONTEIRO, 2003).

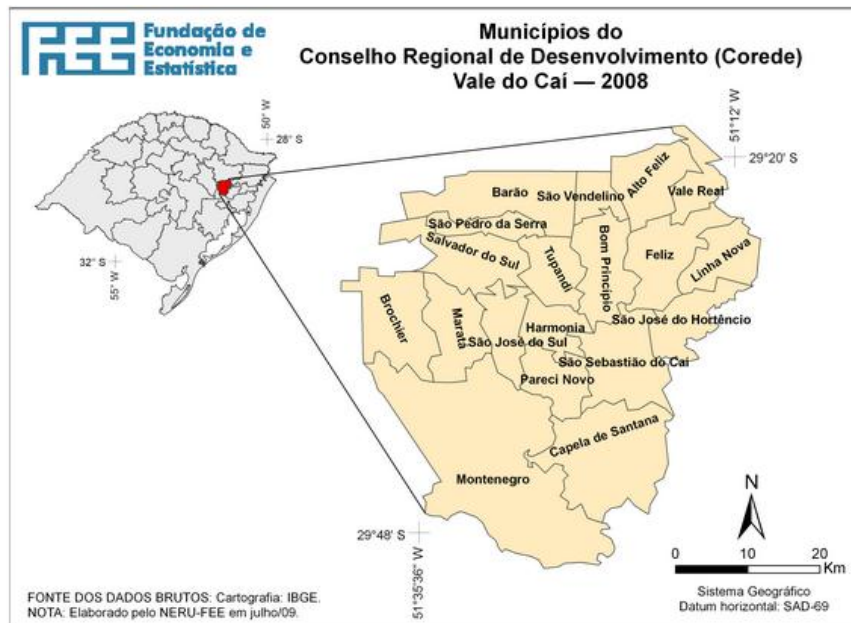


Produzidas pela decomposição de rochas de aluminosilicato e sedimentação, as argilas são classificadas como residuais (primárias) ou transportadas (secundárias). De acordo com Amarante (1993) *apud* Pureza (2004), as argilas residuais são formadas *in situ*, ou seja, no mesmo local ocupado originalmente pela rocha-mãe, sofrendo pouco ou nenhum transporte e contendo uma proporção de minerais primários maior que as argilas transportadas. Em contrapartida, as argilas transportadas são aquelas carregadas pela água para as áreas de sedimentação e por isso são constituídas de poucos minerais associados à rocha-mãe, com exceção do quartzo e alguma muscovita.

O setor de cerâmica vermelha utiliza basicamente argila comum, cuja massa é do tipo monocomponente podendo ser denominada de natural ou simples (CARTER e NORTON, 2007). Devido a grande disponibilidade, suas características de plasticidade, possibilidade de conformação por diversas técnicas de processamento e resistência mecânica, a argila vermelha é a matéria-prima utilizada para fabricação de uma série de artefatos cerâmicos. A porcentagem de cada componente presente na argila, alumina ou sílica, é que vai determinar suas aplicações.

A maior parte das indústrias de materiais cerâmicos do estado do Rio Grande do Sul está concentrada na região do Vale do Caí (Figura 14). Localizado entre Porto Alegre e a Serra Gaúcha, a região do Vale do Caí ocupa uma área de aproximadamente 1850 km<sup>2</sup> da região nordeste do estado (ZORZI et al., 2012).

De acordo com Miliani et al. (2007) *apud* Zorzi et al. (2012) a Serra Geral, constituída de uma formação rochosa de relevo ondulado e peculiar chamado rebordo do Planalto das Araucárias, é composta por uma base de arenito e coberto por derrames de basalto gerada por efusões vulcânicas sucessivas que cobriram a Bacia do Paraná antes tomada por um grande deserto, conhecido como deserto de Botucatu. Seu clima temperado subtropical úmido é caracterizado por invernos frios e úmidos e primaveras de temperaturas elevadas. O solo é predominantemente composto por argila vermelha com forte acidez natural (ZORZI et al., 2012).



**Figura 14:** Mapa geopolítico do Estado do Rio Grande do Sul que mostra os municípios que fazem parte do Conselho Regional de Desenvolvimento (Corede) da região do Vale do Rio Caí (FEE, 2008).

O Vale do Caí é o maior centro produtor de materiais cerâmicos para a cadeia da construção civil do estado. Somente o município de Bom Princípio possui 28 indústrias cerâmicas de pequeno e médio porte (ZORZI et al., 2012). As argilas residuais encontradas nessa região são extraídas das colinas de baixa altitude formada pelas intempéries sobre as rochas basálticas da Serra Geral e pelas rochas de arenito. Enquanto a argila transportada é extraída dos depósitos sedimentares formados ao longo do Rio Caí e localizado a distâncias variáveis do seu leito (ZORZI et al., 2012).

A microestrutura complexa das argilas como a distribuição e tamanho das partículas, o grau de aglomeração/dispersão, os volumes intersticiais, a porosidade e suas interações, são responsáveis por definir a resposta mecânica ao estresse que o material é submetido durante a secagem (OLIVEIRA et al., 2000).

### 3.6.2 *Processo de secagem*

A secagem é a retirada da água utilizada durante a etapa de conformação e envolve o transporte de energia para o interior do produto. Isso significa dizer que o líquido é transportado do interior do produto através dos poros para o menisco, onde a evaporação

ocorre. Em um sistema de secagem, a energia na forma de calor deve ser trazida à superfície do produto e o vapor deve ser retirado.

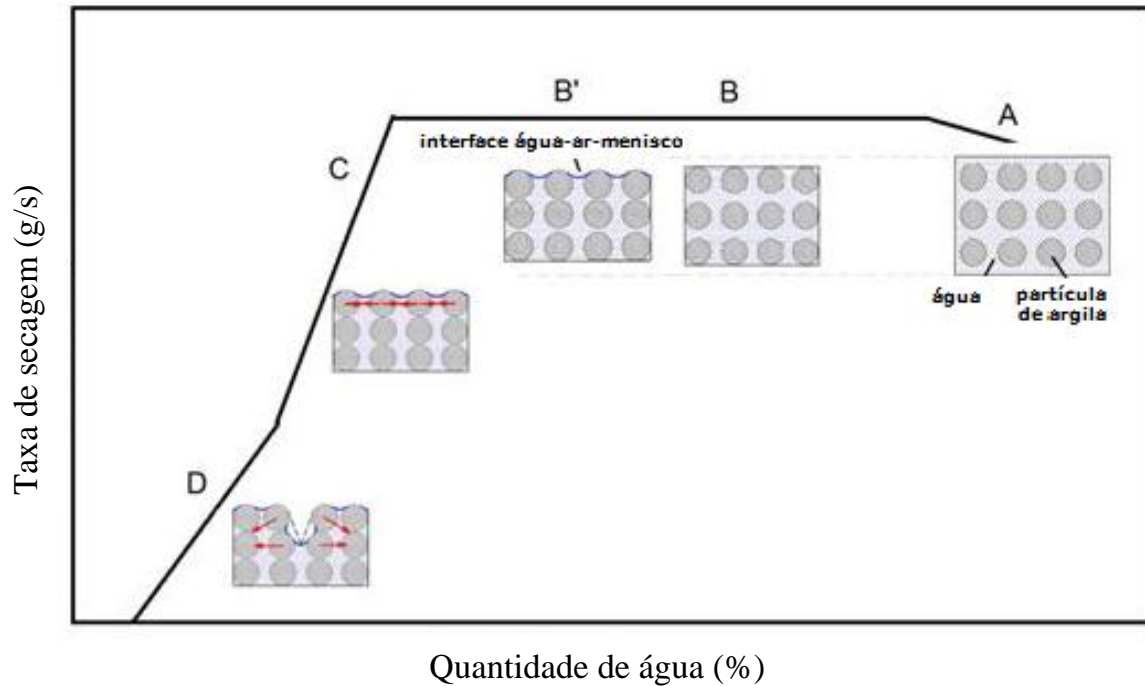
Segundo Reed (1995), a evaporação envolve a perda de moléculas de água que possuem maior energia cinética, passando a ser compreendida como um processo de resfriamento. Esse processo relativamente intensivo de energia deve ser cuidadosamente controlado porque as tensões produzidas pela retração diferencial podem provocar defeitos no produto.

A retração da peça acontece durante a evaporação da água de plasticidade que ocorre na superfície da peça. A migração de água para a superfície pode ocorrer por meio de fluxo capilar, difusão química e de difusão térmica. A evaporação do solvente é motivada por forças capilares e, portanto, dependente do raio dos poros, da tensão superficial e da viscosidade do líquido (REED, 1995).

Estudos realizados por Tang et al., (2011) destacam que os materiais porosos passam por dois estágios principais durante o processo de secagem. O primeiro é identificado por taxa constante de secagem (*TCS*) e o segundo, é identificado pela queda acentuada na taxa de secagem (*QTS*). Além desses, Reed (1995) destaca ainda, um terceiro estágio que antecede aos mencionados e é caracterizado pelo aumento da taxa de secagem.

Na Figura 15 é feita uma análise do processo de secagem de um material saturado com água. Essa água é inicialmente removida da superfície úmida, pois a água sobrenadante evapora primeiro (Figura 15A). A taxa de secagem, expressa pela perda de peso por unidade de tempo, aumenta com o aumento da temperatura e quando a umidade relativa estiver inferior a 100%. Embora a remoção do líquido seja acompanhada por forças de compressão em todas as direções do sólido poroso, a estrutura da argila e o estado de deformação não são afetados neste período porque a suspensão de argila está homogeneamente saturada (TANG et al., 2011).

Na Figura 15 B a formação superficial da interface água-ar ocorre após a evaporação da água sobrenadante. A força de compressão máxima é atingida quando o menisco começa a se formar entre as partículas de argila que já estão em contato com o ar (Figura 15 B'). Quando a taxa de evaporação por área de superfície é constante, a taxa de secagem também é constante. A evaporação da água juntamente com a tensão capilar causa a retração dimensional da peça e o aumento na resistência ao cisalhamento.



**Figura 15:** Comportamento das partículas durante o processo de secagem. Adaptado de Redd (1995) e Kiennemann et al. (2005).

A evaporação do líquido do menisco nos poros começa a ocorrer quando a taxa de transporte do líquido interno é menor do que a taxa de evaporação e os poros do corpo tornam-se insaturados (REDD, 1995). Com a aproximação das partículas de argila há um aumento da tensão efetiva entre elas, que vai formar um menisco côncavo. A partir desse momento, o líquido começa a retroceder para o sólido e as forças de compressão não podem mais causar contração. O decréscimo simultâneo na taxa de secagem é denominado queda da taxa de secagem (Figura 15 C).

O transporte por difusão do vapor aumenta quando o líquido do menisco retrocede para dentro do corpo. O término da migração capilar pode causar mudança notável no período de queda da taxa de secagem (Figura 15 D). A água é removida primeiramente dos poros e interstícios maiores. Para remoção da água dos interstícios menores é necessária uma quantidade maior de energia devido ao tamanho do raio de curvatura do líquido do menisco que é relativamente pequeno. A maior tensão capilar é atingida durante o recuo do menisco (KIENNEMANN et al., 2005; TANG et al., 2011).

De acordo com Reed (1995) a temperatura da superfície do material pode aumentar rapidamente nas regiões onde a superfície recua para o poro. Cada partícula da superfície da camada sofre uma força de tração e a sucção capilar é desenvolvida na camada superior

(TANG et al., 2011). Com a evaporação da água, a curvatura do menisco capilar aumenta e é acompanhado pelo aumento na sucção capilar e tensão efetiva entre as partículas de argila. Como consequência, a camada de argila consolida e retrai (TANG et al., 2011).

### ***3.6.2.1 Retração e defeitos***

A retração da argila ocorre durante a secagem enquanto o líquido presente entre as partículas é removido. A variação no tamanho das partículas e ao encontro de partículas desigualmente orientadas são os dois principais impactantes na retração diferencial da argila úmida. Quando a retração diferencial produz uma tensão de tração que excede a resistência à tração e a taxa de secagem é elevada ou não uniforme, surgem as trincas superficiais (REED, 1995; KIENNEMANN et al., 2005).

A deformação é causada pelas tensões que acompanham a retração não simétrica da amostra produzindo o alongamento plástico em regiões com baixa taxa de retração (RICE, 2000). Reed (1995) destaca que para evitar a deformação, a retração deve terminar no período de TCS, antes de iniciar o período de taxa decrescente. Uma taxa de transporte insuficiente de líquido à superfície em relação à taxa de evaporação irá reduzir o período de velocidade constante e aumentar a região de transição onde os defeitos podem ocorrer (REED, 1995).

O contato da peça com um suporte rígido onde esteja friccionada também pode ocasionar trincas. Esse defeito é muito comum quando a amostra úmida é muito pesada e/ou a superfície de contato é rugosa.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais utilizados e os métodos de preparação, caracterização e medidas de suspensões de argila utilizando fitas magnetoelásticas Metglas<sup>®</sup>2826MB3. A caracterização das argilas foi realizada através da cinética de secagem, retração e formação de trincas. Através das medidas de frequência de ressonância e amplitude do sinal foi determinado o campo magnético ideal para as medidas. A deflexão do substrato e as tensões de secagem da argila foram medidas através do cantilever após a fita ser coberta com a suspensão. Modelos matemáticos que consideram a variação de massa e as propriedades físicas da fita magnetoelástica e da argila foram estudados e relacionados às medidas da frequência de ressonância do sensor coberto em campo magnético DC. O novo modelo teórico proposto incorpora o efeito  $\Delta E$  e utiliza as tensões medidas com o cantilever. Cada uma das medidas foi realizada em triplicata. Três equipamentos foram utilizados para determinar cada uma das medidas (balança analítica, bobinas de Helmholtz e microscópio ótico). Portanto, 9 fitas sensoras foram necessárias.

### 4.1 Materiais

#### 4.1.1 *Sensor magnetoelástico*

O sensor magnetoelástico utilizado neste trabalho é uma fita magneticamente mole e magnetoelástica identificada como Metglas<sup>®</sup>2826MB3, com composição aproximada (porcentagem em peso) de  $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{45}\text{Mo}_7\text{B}_3$ .

O material foi adquirido da empresa Metglas Company (2013) na forma de rolos com espessura e largura pré-definidas de 0,028mm e 6mm respectivamente. Suas características e propriedades gerais são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1:** Características e propriedades gerais do Metglas<sup>®</sup>2826MB3.

<b>Características e propriedades gerais</b>	<b>Unidade</b>	<b>Valor</b>
<b>Eletromagnéticas</b>		
Magnetostricção de saturação	ppm	12
Temperatura de Curie	°C	353
Indução de saturação	T	0,88
<b>Físicas</b>		
Espessura	µm	29
Densidade	g/cm <sup>3</sup>	7,9
Resistência à tração	GPa	1-2
Módulo de elasticidade	GPa	100-110
Fator de laminação	%	>75
Expansão térmica	ppm/°C	11,7
Temperatura de cristalização	°C	410

*Fonte: Metglas Company. Disponível em:*

*<[http://www.metglas.com/products/magnetic\\_materials/2826mb.asp](http://www.metglas.com/products/magnetic_materials/2826mb.asp)>[32].*

A razão de Poisson e o estado correspondente de deformação de um Metglas<sup>®</sup>2826MB foram estudados por Liang, Morshed e Prorok (2007) utilizando cálculos de elementos finitos. Para os cálculos, a razão de Poisson utilizada foi de 0,33.

#### 4.1.2 Argila

As suspensões de argila foram processadas a partir do pó de argilas vermelhas extraídas das jazidas da região do Vale do Caí. Caracterizadas pelo Instituto de Materiais Cerâmicos da Universidade de Caxias do Sul (IMC-UCS), localizada no município de Bom Princípio, como primária e secundária as argilas foram identificadas como 46-12B e 44-12R respectivamente. A Tabela 2 apresenta as características das argilas e algumas propriedades do material após a secagem. O material foi analisado no Laboratório de análises de Minerais e Rochas da Universidade Federal do Paraná (2012).

**Tabela 2:** Características e propriedades dos pós e das suspensões de argila 46-12B e 44-12R.

		46-12B	44-12R
Características	Unidade		
Composição Mineralógica <sup>1</sup>		Quartzo, Caolinita, Ilita	Quartzo, Plagioclásio, Feldspato alcalino, Argilominerais expansivos (Esmectita) Ilita/Mica
Fração de argila não retida na malha (<0,038)	%	62,2	66,8
<b>Propriedades após secagem</b>			
Quebra de corpos	%	0	96,3
Retração linear	%	7,9 ± 0,1	***
Módulo de Ruptura à Flexão (MRF)	Kgf/cm <sup>2</sup>	56,5 ± 4,8	***
Ponto Crítico (Curva Bigot)	%	19,2	10,0
Retração linear (Curva Bigot)	%	9,0	5,3

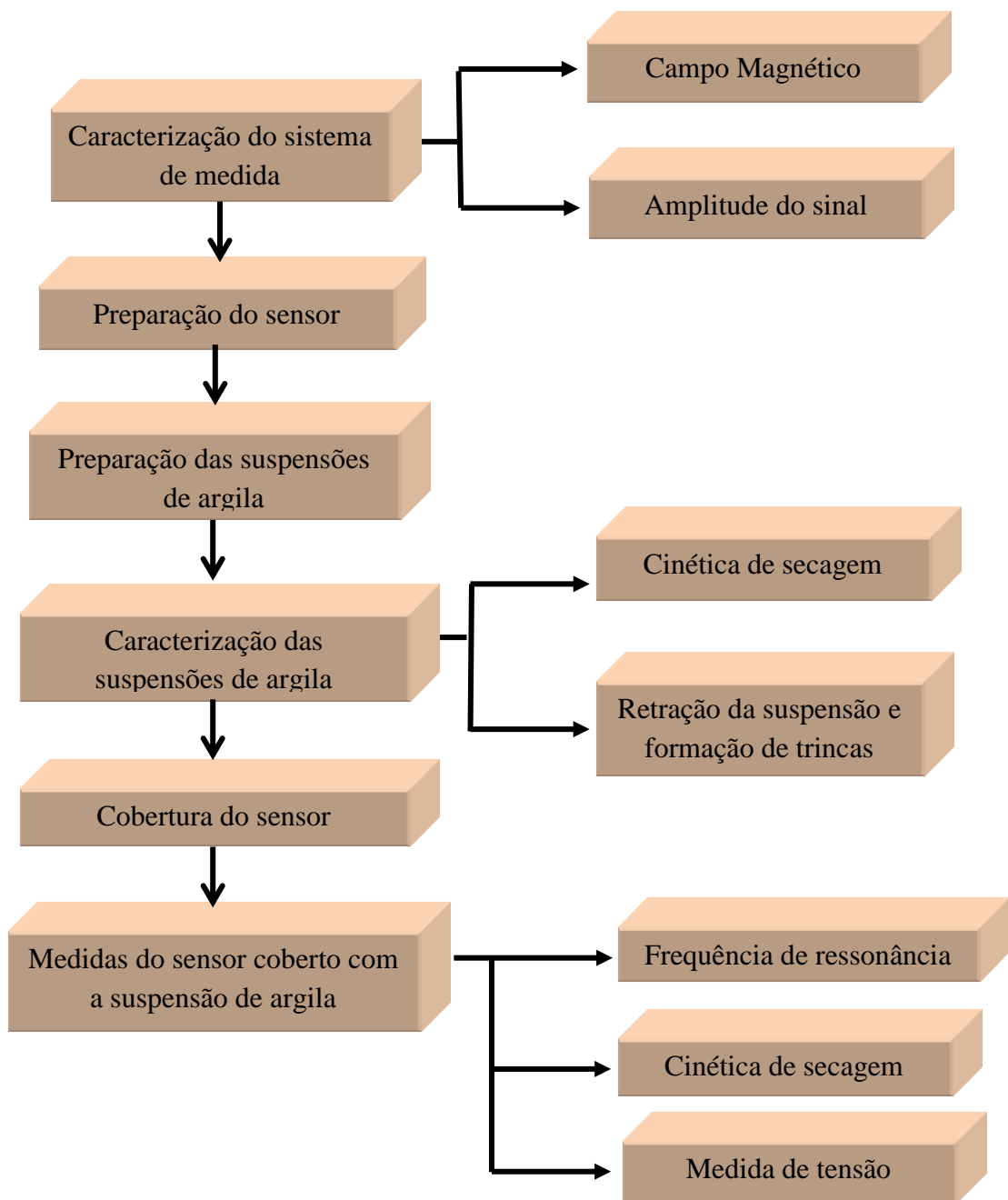
<sup>1</sup>Análise mineralógica qualitativa por difratometria de raios x.

Fonte: Laboratório de análises de Minerais e Rochas da Universidade Federal do Paraná (LAMIR-UFPR).

## 4.2 Métodos

Os métodos e técnicas adotadas para a realização do estudo foram divididos em caracterização do sistema de medida, preparação do sensor, preparação e caracterização das suspensões de argila, cobertura do sensor, medidas de frequência de ressonância e deflexão do sensor coberto com a suspensão. No fluxograma da Figura 16 são apresentadas cada uma das etapas.





**Figura 16:** Fluxograma da metodologia utilizada no estudo.

#### 4.2.1 Caracterização do sistema de medida

As bobinas de Helmholtz além de ser a fonte mais comumente usada para criar um campo magnético uniforme (COEY, 2009; CULLITY e GRAHAM, 2009) também facilitam o acesso ao espaço experimental. As bobinas de Helmholtz, apresentadas na Figura 17, são formadas por dois pares de bobinas circulares e concêntricas, dispostas em planos distintos.

Os pares apresentam as mesmas dimensões e estão a uma distância igual ao seu raio. Nas bobinas internas circula a corrente alternada (AC), responsável por excitar o sensor, e nas bobinas externas circula a corrente contínua (DC), responsável por estabelecer o melhor ponto de operação do sistema. No centro do campo magnético há uma bobina denominada *pick-up coil*, responsável por captar o sinal do sensor que é colocado em seu interior para a realização das medidas.



**Figura 17:** Configuração das bobinas de Helmholtz e identificação dos seus componentes principais.

Para gerar a corrente nas bobinas AC foi utilizado o sinal de referência de um amplificador sintonizado (*lock-in*) Modelo 830 da Stanford Research Systems que permite o controle da frequência de 0Hz a 102kHz. Uma fonte estabilizada (Agilent mod. E3634A) foi utilizada para gerar o campo nas bobinas DC. Com a equação 4.1 pode ser determinado o campo gerado pelas bobinas.

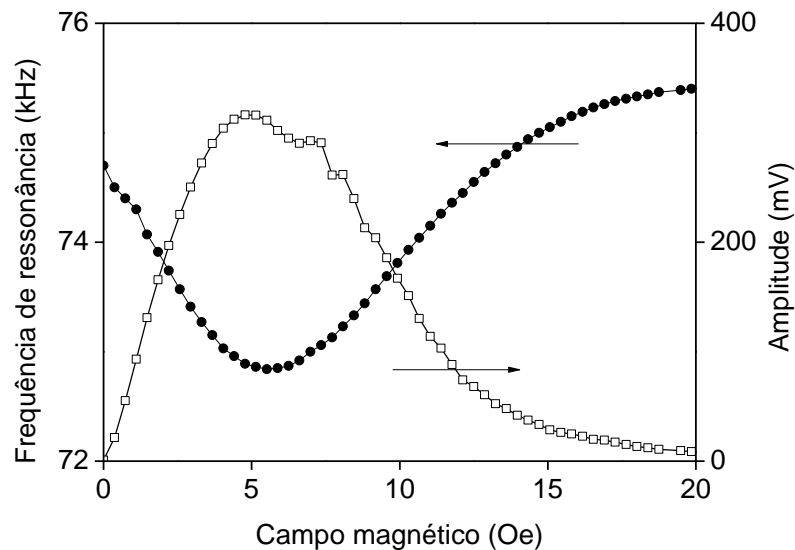
$$H = \frac{8\mu_0 Ni}{5\sqrt{5}r} \quad (4.1)$$

onde  $\mu_0$  é a permeabilidade ( $4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H/m}$ ),  $N$  é o número de voltas da bobina,  $i$  é a corrente e  $r$  é o raio da bobina (COEY, 2009; CULLITY e GRAHAM, 2009).

#### 4.2.1.1 Campo Magnético

O valor da corrente foi estabelecido através da análise da frequência de ressonância em função do campo magnético constante. Na Figura 18 foi demonstrado o comportamento da frequência de ressonância e da amplitude do sinal *versus* o campo DC para um sensor sem cobertura de 30mm de comprimento.

Quando estabelecida uma corrente  $i=1,5A$  o campo DC gerado (equação 4.1) é de 5,5Oe (Oersted), a frequência de ressonância é mínima e a amplitude é máxima (Figura 18). Em seus estudos Schmidt (2000) destaca que a magnetização é constante quando a frequência de ressonância é mínima, o que significa dizer que os momentos magnéticos estão alinhados e a resposta do sinal é máxima.



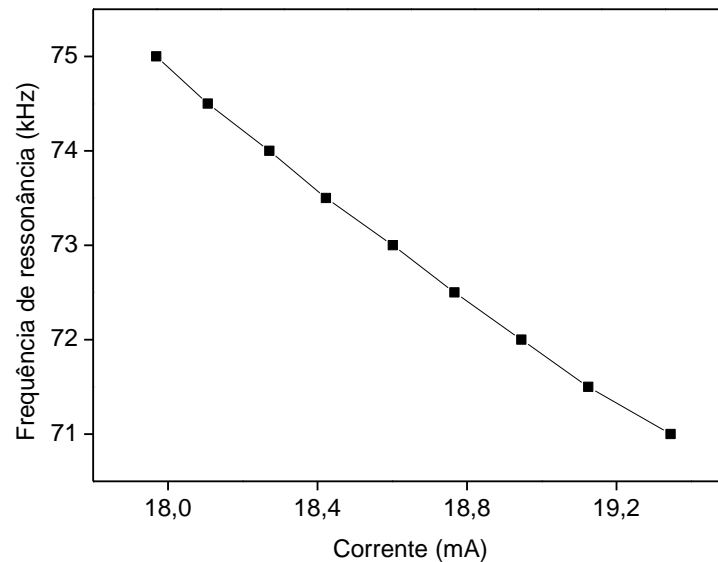
**Figura 18:** Frequência de ressonância e amplitude *versus* o campo magnético DC. Em 5,5 Oe a frequência de ressonância é mínima.

#### 4.2.1.2 Amplitude do sinal

A amplitude do sinal captado é diretamente proporcional à tensão de operação da fonte do *lock-in* que varia de 0V a 5V. A frequência de ressonância do sensor é determinada pelo ponto de maior amplitude da curva.

Considerando que a voltagem fornecida pelo amplificador *lock-in* é constante, que a corrente elétrica depende da impedância e, a impedância depende da frequência, logo, a

corrente elétrica vai variar com a frequência. Na Figura 19 é apresentada a variação da frequência em função da corrente elétrica do campo AC. Para uma frequência de 73kHz o campo magnético AC de excitação é de 50e.



**Figura 19:** Frequência de ressonância *versus* a corrente elétrica do campo AC.

#### 4.2.2 Preparação do sensor

A frequência de ressonância do sensor é determinada pelo comprimento da fita e propriedades físicas do material. A frequência inicial do sensor sem cobertura ( $f_0$ ) foi calculada com a equação 3.3. Assumindo uma fita com  $E=101,3\text{GPa}$  e 30mm de comprimento, a frequência de ressonância calculada foi de 72,91kHz.

O amplificador *lock-in* Stanford Research Systems modelo SR 830 disponível para ser utilizado no estudo foi o limitador das medidas da frequência de ressonância porque opera em uma região de frequência máxima de 102kHz. Considerando que o comprimento da fita é um fator importante na determinação da frequência, ele foi estabelecido de modo que a frequência das fitas pudesse ser medida pelo equipamento. Em seus estudos, Grimes et al. (2011) estabelece que a relação de 5:1 do comprimento para a largura da fita é preferível para as medidas porque obtém ondas mais puras e que não excitam outros modos de vibração da fita.

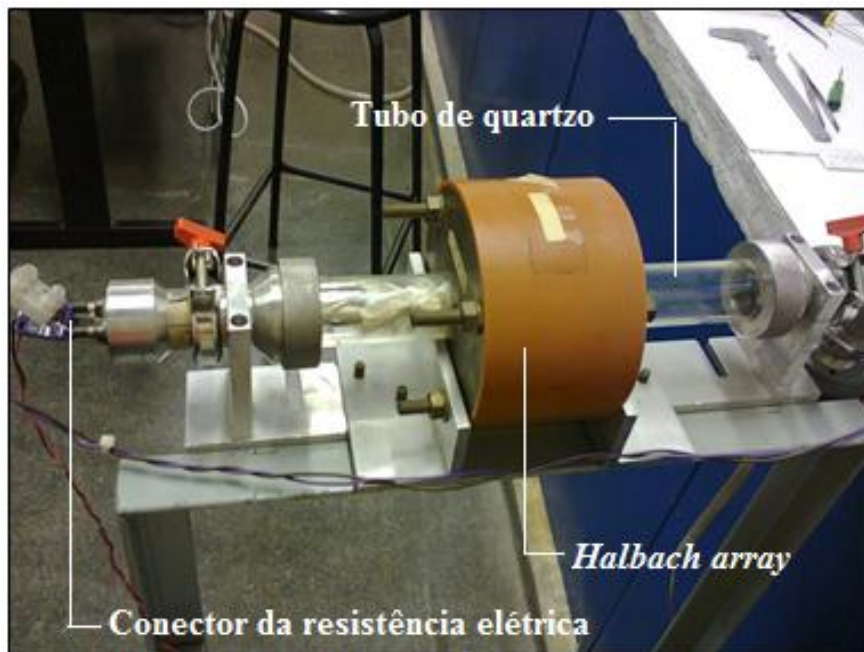
O corte do material foi realizado em parte manualmente com uma tesoura, e em parte com uma micro serra. O corte com micro serra foi realizado no Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer (CTI) de Campinas, São Paulo. .

Para evitar o desprendimento de argila do sensor durante as medidas, os sensores foram lavados com uma solução de álcool etílico 99% em banho ultrassônico (Yaxun-Ultrasonic Cleaner) de 40kHz por 10 minutos. Posteriormente o sensor foi seco em condições ambientais ( $\cong 22,6^{\circ}\text{C}$  e 58,2% UR).

#### 4.2.2.1 Tratamento térmico

Algumas fitas foram tratadas termicamente para aliviar as tensões de fabricação e refinar os domínios magnéticos. O tratamento térmico com campo magnético perpendicular ao eixo fácil da fita foi realizado em um forno a vácuo fabricado no Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP).

O forno, apresentado na Figura 20, é envolvido por um conjunto de ímãs permanentes conhecidos como *Halbach array* (COEY, 2009; CULLITY e GRAHAM, 2009) que gera um campo magnético de 5kOe no plano da fita, perpendicular ao seu eixo longo. Os tempos e temperaturas dos tratamentos térmicos são apresentados na Tabela 3.



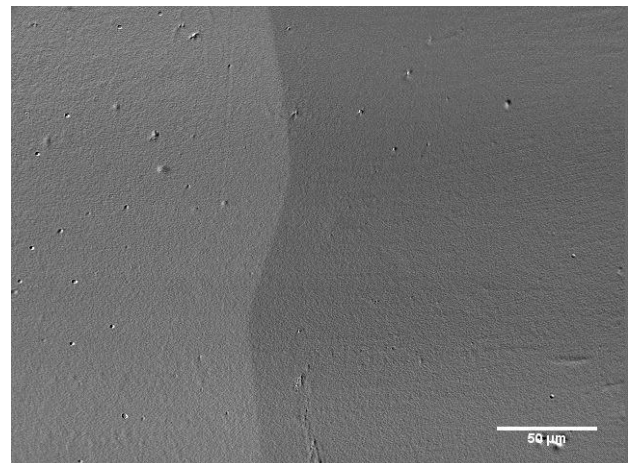
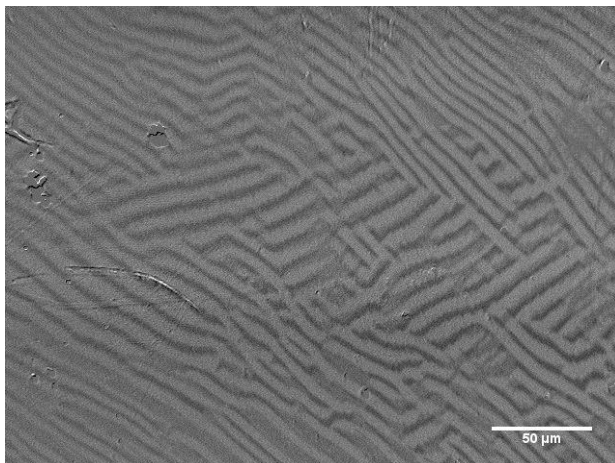
**Figura 20:** Forno a vácuo composto por um tubo de quartzo e um *Halbach array* que gera um campo magnético de 5kOe no plano da fita e perpendicular ao eixo longo da fita.

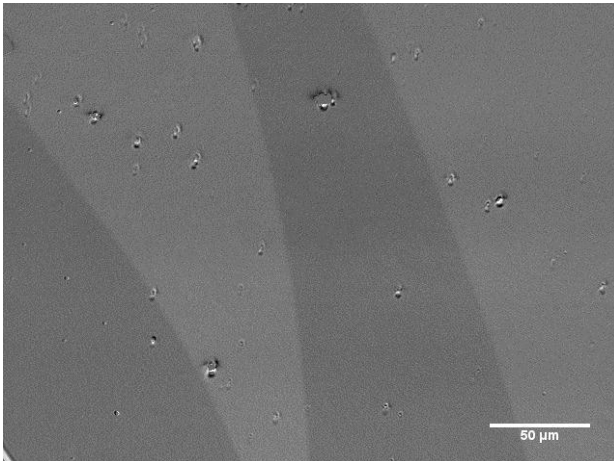
**Tabela 3:** Tempos e temperaturas dos tratamentos térmicos sob campo aplicado de 5kOe.

Conjunto	Temperatura (°C)	Tempo (hora)	Temperatura (°C)	Tempo (hora)	Temperatura (°C)	Tempo (hora)
C2	200	1	--	--	--	--
C3	250	1	--	--	--	--
C4	300	1	--	--	--	--
C5	275	1	--	--	--	--
C6	350	1	275	1	275	3
C7	350	1	275	1	275	3

A observação dos domínios das fitas foi realizada antes e depois do tratamento térmico de modo a verificar a eficiência do tratamento. Um microscópio ótico (Zeiss Jena, mod. Jenapol) acoplado a uma câmara de vídeo (Hamamatsu) e um programa de processamento de imagens denominado *Global Image Lab* com resolução de 50X foi utilizado para a análise.

Para eliminar as impurezas e imperfeições da superfície e facilitar a visualização dos domínios, as fitas dos conjuntos C2 a C6 passaram pelo polimento mecânico com uma suspensão coloidal de Sílica (0,02 $\mu$ m) e água deionizada. O conjunto C7 não recebeu o polimento mecânico. Na Figura 21 são apresentados os domínios das fitas tratadas termicamente de acordo com a Tabela 3.





**Figura 21:** Micrografia das fitas termicamente tratadas em campo magnético DC de 5kOe. a) 200°C; b) 275°C; c) tratamento triplo (350°C-275°C-275°C).

As imagens representam os domínios magnéticos após o tratamento térmico. Visualizando a Figura 21(a), é possível afirmar que o tratamento térmico em 200°C por 1 hora não foi suficiente para eliminar as tensões residuais da fita, comprovada pela presença de domínios *maze*, que são os domínios tipo labirinto (CULLITY e GRAHAM, 2009). Após os tratamentos em 250°C e 300°C as tensões ainda estavam presentes. O tratamento térmico realizado em 275°C foi o que demonstrou os melhores resultados entre os tratamentos simples, mas algumas ondulações ainda eram perceptíveis nas paredes de domínios (Figura 21-b).

Em uma nova tentativa por resultados mais satisfatórios foi realizado o tratamento térmico triplo. A temperatura de 350°C teve a finalidade de relaxar as tensões residuais da fita e a temperatura de 275°C, de induzir a anisotropia magnética transversal. Então, após o tratamento a 350°C por 1 hora, os domínios apresentavam padrões mais regulares, indicando que possivelmente as tensões tinham reduzido significativamente. No primeiro tratamento térmico em 275°C por 1 hora não houve bom alinhamento dos domínios na direção transversal, nem a presença de domínios mais largos, indicando que o tratamento térmico não havia sido suficiente para induzir a anisotropia pretendida. Por esse motivo, o segundo tratamento térmico a 275°C foi realizado, mas por um período de 3 horas. O resultado obtido demonstrou preponderância de domínios transversais e largos (Figura 21-c). Embora os resultados do tratamento triplo tenham se mostrado satisfatórios, ainda foi possível observar regiões com domínios irregulares. A suposição é que nessas regiões deveriam existir, originalmente, fortes tensões mecânicas e que não foram totalmente removidas pelo tratamento de relaxação (350°C). Como consequência, estas regiões não tiveram plena

eficácia no tratamento térmico com campo, devido à competição entre os diferentes tipos de energia envolvidos, magnetoelástico e magnética induzida.

Com a aparente existência de tensões mecânicas residuais, uma alternativa mais eficaz seria realizar tratamentos térmicos com tensão aplicada. O método de indução das anisotropias através da aplicação de uma tensão na fita durante o tratamento térmico vem sendo estudada por Herzer (2003). A magnitude da anisotropia é proporcional à magnitude da tensão aplicada, do tempo, da temperatura de tratamento térmico e da composição da liga (LIU e HERZER, 2007).

A determinação da frequência utilizando fitas termicamente tratadas foi realizada somente com as fitas do conjunto 7 que não haviam recebido polimento mecânico pois esta etapa comprometeu o sinal da frequência de ressonância com muitas oscilações. Essa análise será descrita no tópico 5.5 em *Análise das fitas termicamente tratadas*.

#### 4.2.3 Preparação das suspensões de argila

Em um primeiro momento, as suspensões de argila 44-12R e 46-12B foram fornecidas pelo IMC e, em um segundo momento, elas foram elaboradas junto ao campus da UCS em Caxias do Sul. As amostras fornecidas pelo IMC apresentavam quantidade de água em base úmida de 32% e 34% respectivamente e foram caracterizadas quanto à cinética de secagem, formação de trincas e retração. Para a caracterização das argilas foi utilizado um molde de alumínio conforme será abordado posteriormente.

A preparação do pó foi realizada em quatro etapas: extração da matéria-prima nas jazidas, secagem do material em um forno (Termolab) a 110°C por um período de 24 horas, moagem e peneiramento. A granulometria do pó foi definida após passar por 9 aberturas de malha diferentes que variaram de 0,6mm a 0,038mm. O pó de argila que passou dessa última malha (< 0,038mm) foi o pó utilizado no trabalho.

A preparação da suspensão junto a UCS foi realizada nas seguintes proporções em massa: 47% pó e 52% água destilada. A mistura foi realizada com um agitador magnético (VELP Científica) por um período de 3,5 horas. Neste período houve uma perda de aproximadamente 9% na quantidade de água devido à evaporação.

A adição de 10% na quantidade de água, comparadas às suspensões fornecidas pelo IMC, foi necessária para facilitar a deposição uniforme do material sobre o sensor. No final



do processo de preparação das suspensões, a umidade das argilas foi 44% e 42% para 44-12R e 46-12B respectivamente. A Tabela 4 apresenta um resumo da umidade das argilas.

**Tabela 4:** Umidade das suspensões 46-12B e 44-12R elaboradas.

Preparação das suspensões	Umidade (%)	
	46-12B	44-12R
1º preparação (IMC)	34	32
2º preparação (UCS)	42	44

A umidade da suspensão foi determinada da seguinte forma:

- Em balança analítica (Shimadzu-AUW220D) com sensibilidade de 0,01mg foi pesado 1,5g da suspensão em análise sobre uma folha de alumínio de 3cmx3cm;
- A suspensão, em triplicata, foi colocada em um forno pré-aquecido a 120°C onde permaneceu por 24 horas;
- As amostras retiradas no forno foram colocadas em um dessecador com Sílica até atingir a temperatura ambiente;

A determinação da umidade em base úmida foi calculada da conforme a equação 4.2:

$$\text{Umidade (\%)} = \frac{(m_0 - m_f)}{m_0} 100 \quad (4.2)$$

onde  $m_0$  e  $m_f$  são respectivamente as massas inicial e final da suspensão de argila.

É importante destacar a diferença de umidade entre as suspensões de argila quando analisadas em menores proporções, como no caso em que é depositada sobre o sensor. O registro da massa do conjunto sensor+cobertura é realizado automaticamente por uma balança Shimadzu usando o *software Lab View* da National Instruments ligado a um computador. Na Tabela 5 são apresentados os valores de umidade inicial em base úmida das suspensões em quantidades maiores, e a umidade das respectivas coberturas (quantidades menores).

**Tabela 5:** Umidade das suspensões de argila em grandes quantidades e em pequenas quantidades.

	Umidade da suspensão* (%)	Umidade da cobertura** (%)
	44,30	36,45
44-12R	44,18	31,45
	45,73	41,02
	42,73	28,41
46-12B	42,17	35,67
	42,31	42,92

\*Aproximadamente 1,5g

\*\*Aproximadamente 0,04g

Através dos resultados obtidos percebe-se que foi possível controlar a umidade nas suspensões de argila em quantidades maiores ( $\cong 1,5g$ ), mas não em quantidades menores ( $\cong 0,04g$ ). A diferença de umidade em quantidades menores pode estar relacionada à distribuição não uniforme da cobertura sobre o sensor.

#### 4.2.4 Caracterização das suspensões de argila

A caracterização das suspensões de argila foi realizada com base no comportamento de secagem das suspensões de argila vermelha. A cinética de secagem e formação das trincas, e a retração do material foram analisadas para as duas suspensões (44-12R e 46-12B) e não foram realizadas em um mesmo equipamento sendo necessário, portanto, que as medidas fossem efetuadas paralelamente e seus dados posteriormente cruzados. O método adotado foi o mesmo abordado por Lan e Xião (2006).

Um placa de alumínio com as especificações de 76mm de comprimento, 26mm de largura e 1mm de espessura foi preparada. Um furo passante de  $\phi=10mm$  de diâmetro sobre a placa foi utilizado para moldar a suspensão de argila. A placa foi disposta sobre uma lamínula de vidro, com as mesmas dimensões, e serviu como base para o molde.

##### 4.2.4.1 Cinética de secagem da argila no molde de alumínio

Para avaliar a cinética de secagem, a suspensão de argila foi colocada no molde de alumínio com uma espátula e a sobra do material foi removida com o auxílio de uma lâmina

de metal. O conjunto suspensão/molde/lamínula foi colocado em uma balança analítica (Shimadzu-AUW220D) com sensibilidade de 0,01mg e a variação de massa foi registrada a cada 5 minutos. A massa do molde e da lamínula foram subtraídos dos valores registrados.

A variação da quantidade de água, em base úmida, presente na suspensão foi calculada através da equação 4.3.

$$\text{Quantidade de água (\%)} = \frac{(m_{0c} - m_{fc})}{m_{0c}} 100 \quad (4.3)$$

onde  $m_{0c}$  é a massa inicial da cobertura desprezando a massa do molde e  $m_{fc}$  é a massa final da cobertura desprezando a massa do molde.

A partir desses dados foi possível estabelecer os estágios da curva de secagem: taxa constante de secagem (TCS) e queda na taxa de secagem (QTS). Para isso, retas arbitrárias foram traçadas sobre as curvas que representam a cinética de secagem e os estágios foram limitados pelo ponto de cruzamento dessas retas.

#### **4.2.4.2 Retração e formação das trincas**

A variação da retração da suspensão no molde foi registrada através da medida da posição focal de um microscópio ótico calibrado (Carl Zeiss Microimaging GmbH-Axio Scope) usando uma magnificação de 100x. Um relógio comparador (Mitutoyo/2119S-10) com graduação de 0,001mm foi posicionado na plataforma de visualização do microscópio para medir o ajuste do foco conforme demonstrado na Figura 22(a). Na Figura 22(b) pode ser visualizado o molde de alumínio com a suspensão de argila dispostos na plataforma de visualização do microscópio ótico. Os dados foram coletados a cada 5 minutos.



**Figura 22:** Sistema de medida utilizando um microscópio ótico e um relógio comparador para medir a retração da argila disposta no molde de alumínio.

Considerando que a retração do material no molde não ocorre uniformemente, dois pontos da amostra foram medidos, centro e borda. A retração do material foi calculada através da equação 4.4:

$$Encolhimento (\%) = \frac{(S_o - S_f)}{S_o} 100 \quad (4.4)$$

onde  $S_o$  e  $S_f$  são as posições inicial e final respectivamente da amostra no molde de alumínio durante o encolhimento.

Como as medidas de cinética de secagem e retração da suspensão são medidas em equipamentos diferentes, foi necessário produzir dois moldes de alumínio idênticos e realizar medidas paralelas. O comportamento de secagem e formação de trincas foram monitorados com uma câmara digital (Canon EOS T1i com uma lente Canon 40mm f2.8 STM) fixada sobre a balança. O registro das imagens foi feito a cada 5 minutos. O *software* Image J 1.47 (2013), desenvolvido pela NASA, foi utilizado posteriormente para analisar as trincas na superfície do material. A taxa de trincas na superfície da amostra, abordada na literatura como

*surface crack ratio* ( $R_{sc}$ ), é a razão entre a área superficial de fenda para a área superficial total da amostra.

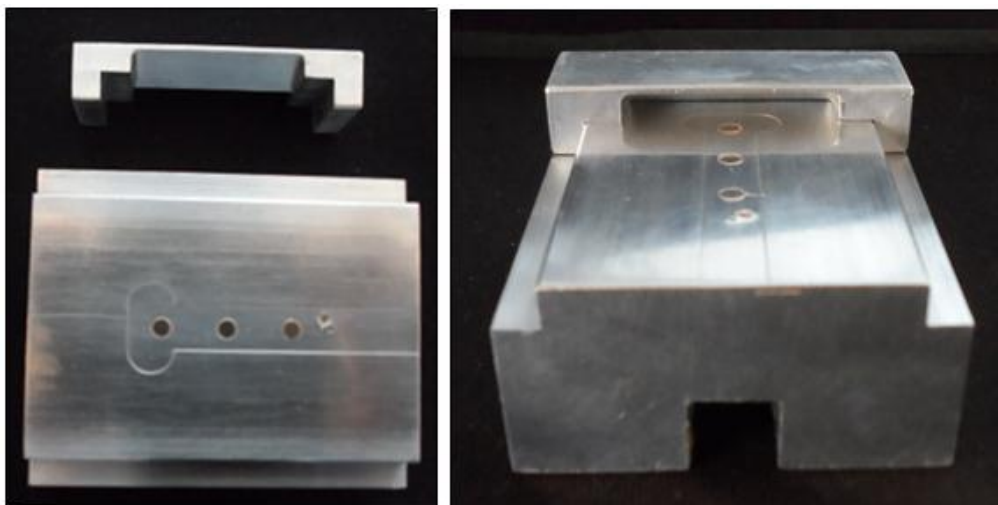
Um termo-higrômetro (Fluke 971) foi utilizado para verificar as condições de secagem que variaram de 20 a 22°C e 30% a 32%UR.

#### 4.2.5 Cobertura do sensor

Após a caracterização das argilas no molde de alumínio, o estudo foi direcionado ao uso da fita magnetoelástica para estudo da argila. A cobertura da fita com a suspensão de argila foi realizada pelo movimento relativo entre uma lâmina e um suporte (HOTZA e GREIL, 1995; MARTINEZ e LEWIS, 2002), dispositivo conhecido como *doctor blade* (Figura 23) e desenvolvido junto à UCS.

Na parte central do suporte foram dispostos três micro-imãs responsáveis por fixar a fita sensora e impedir o seu deslizamento. A profundidade do suporte onde o sensor é afixado é de 56µm e a altura entre a base do suporte e a lâmina também é de 56µm. Considerando a espessura da fita, que é de 29µm, a espessura do filme depositado e proporcionado pelo dispositivo deve ser de aproximadamente 83µm.

A argila é disposta sobre a fita e em seguida a lâmina move-se ao longo do suporte fixo. O excesso de material é removido de modo a uniformizar a camada do material depositado.



**Figura 23:** O dispositivo conhecido como *doctor blade*, elaborado junto ao IMC, utilizado para cobrir a superfície do sensor com uma camada de argila.

#### 4.2.6 Medidas do sensor coberto com a suspensão de argila

##### 4.2.6.1 Frequência de ressonância

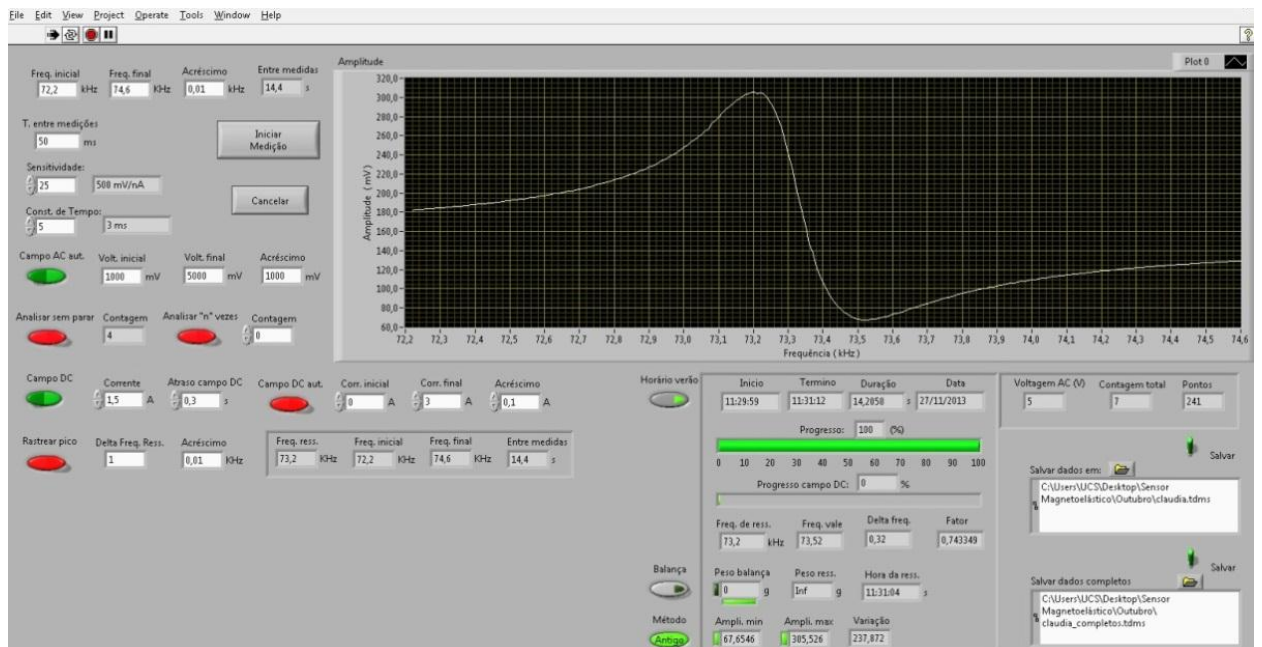
O sistema de medida da frequência de ressonância foi desenvolvido no Laboratório de Caracterização Magnética (LCM) da UCS e é composto por um sistema de bobinas de Helmholtz (produzido no laboratório), fonte estabilizada de tensão DC (Agilent/3634A), amplificador sintonizado *lock-in* modelo 830 da Stanford Research Systems, um computador e um programa de aquisição e processamento de dados baseado no *software* Lab View aprimorado pelo colega de laboratório e mestrando Mateus Beltrami.

A Figura 24 apresenta a esquematização do sistema de medida descrito da seguinte forma:

- O sensor é disposto na região central da bobina de captação do sinal (*pick-up coil*) no interior do sistema de Helmholtz;
- O sistema de medida é gerenciado através do computador utilizando o *software* Lab View que comanda a fonte de corrente contínua e o amplificador *lock-in*;
- A fonte estabilizada fornece a corrente DC. Essa corrente é enviada para o par de bobinas externas do sistema de Helmholtz;
- O amplificador gera uma onda senoidal. Os intervalos de frequência (inicial e final) onde o sinal vai ser avaliado são determinados. Este sinal é então enviado para o par de bobinas internas do sistema de Helmholtz;
- Um campo magnético AC é gerado pelas bobinas. Quando a frequência de ressonância do sensor for atingida, o sensor atinge a deformação elástica máxima. O sinal magnetoelástico é captado pelo *pick up* e enviado novamente para o amplificador;
- O amplificador *lock-in* processa os dados e calcula a parte real e a parte imaginária do sinal. O computador produz um registro gráfico da amplitude *versus* a frequência de ressonância (*eixos y-x*), conforme pode ser visualizado na Figura 25. A frequência de ressonância do sensor é determinada pela amplitude máxima do sinal.



**Figura 24:** Configuração de monitoramento utilizando uma balança analítica, bobinas de Helmholtz, amplificador sintonizado, fonte estabilizada e computador.



**Figura 25:** Interface gráfica do *software* Lab View na análise da frequência de ressonância do sensor. A frequência de ressonância é determinada pela amplitude máxima do sinal.

#### **4.2.6.2 Cinética de secagem da argila sobre o sensor**

Da mesma forma que foi realizada a caracterização da cinética de secagem das suspensões de argila no molde de alumínio, também foi feita a caracterização da cinética de secagem das suspensões sobre o sensor.

A primeira suspensão analisada foi a 46-12B. A suspensão foi aplicada sobre o sensor com o dispositivo *doctor blade* e posteriormente o conjunto (sensor+suspensão) foi colocado em uma balança analítica (Shimadzu/AUW220D). A variação de massa foi registrada a cada 3 segundos. A frequência de ressonância foi medida nas bobinas de Helmholtz e o tempo era registrado automaticamente pelo *software* Lab View juntamente com a frequência. Os dados de massa e frequência de ressonância foram ajustados um com o outro através da massa inicial das fitas.

Posteriormente, foi possível a implementação de funções que permitissem o registro da massa no mesmo instante da frequência de ressonância. A balança foi ligada ao computador por um cabo de comunicação RS232 e através do *software* Lab View. Como o registro da frequência de ressonância não ocorre em intervalos de tempo constante, por ser dependente da cinética de secagem da suspensão, o registro da variação de massa também não ocorreram em intervalos de tempo constante.

Para garantir as mesmas condições ambientais na balança e nas bobinas de Helmholtz foi elaborada uma caixa de acrílico que comportasse esses dois equipamentos. A caixa que serviu como barreira ao fluxo de ar nos equipamentos foi possível deixar a balança com as portas abertas sem que houvesse instabilidade nas medidas. A caixa de acrílico foi utilizada somente para as medidas da suspensão 46-12R.

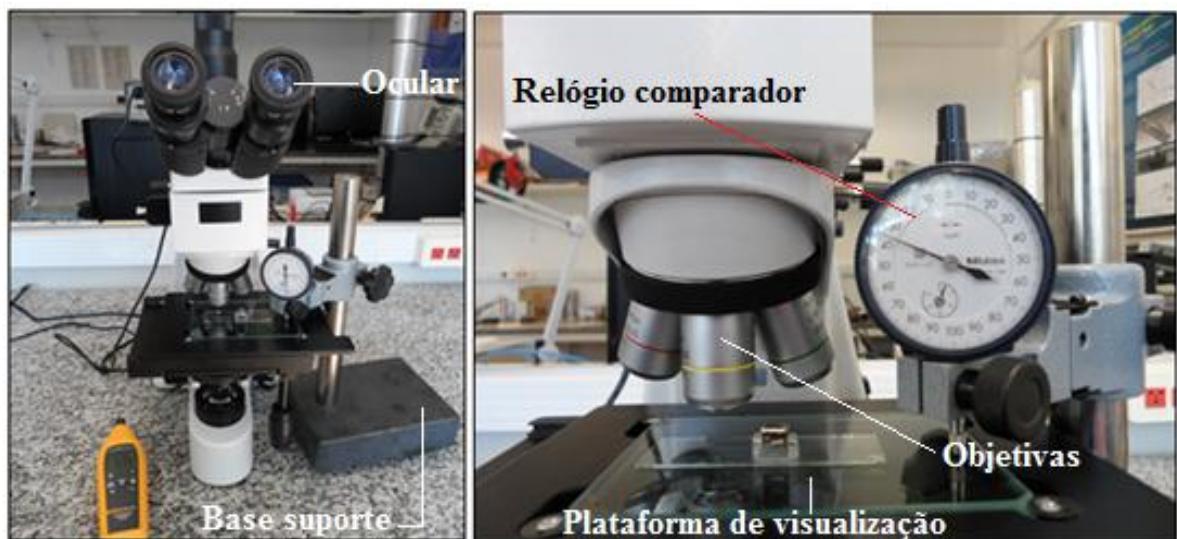
#### **4.2.6.3 Medida de tensão via deflexão do substrato**

A tensão, gerada durante a secagem da suspensão, foi medida utilizando um método de deflexão do substrato ( $d$ ). O método foi o mesmo utilizado por Lan e Xiao (2007) ao medir a tensão de suspensões de nano-partículas de Zircônia (Zr) estabilizada com Yittria (Y).

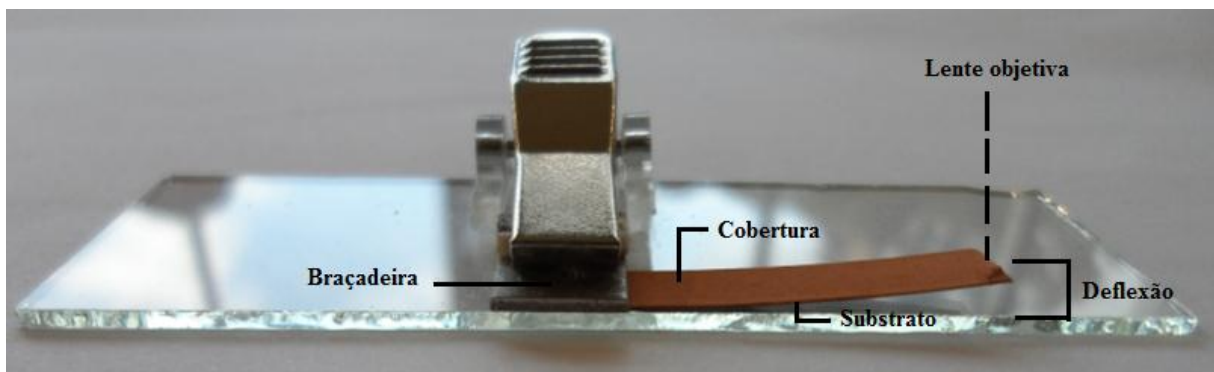
As medidas foram realizadas utilizando um microscópio ótico (mod. TUCSEN 2743) e um relógio comparador (Mitutoyo/mod.2119S-10) com graduação de 0,001mm. O esquema do sistema de medida é apresentado na Figura 26.



Baseado no princípio de funcionamento do cantilever foi elaborado um dispositivo que fixa uma das extremidades do sensor e permitir que a outra extremidade fique livre para deformar. O dispositivo foi colocado na plataforma de visualização do microscópio (Figura 27), onde também foi posicionado o relógio comparador. O relógio foi zerado no primeiro ajuste de foco da superfície da suspensão (LAN e XIAO, 2007). À medida que a água evapora, um novo ajuste de foco foi necessário. O deslocamento do substrato (fita amorfa da liga 2628MB3) foi medido com o relógio comparador. As medidas foram realizadas a cada 1 minuto.



**Figura 26:** Esboço da configuração experimental para medida de deflexão do sensor.



**Figura 27:** Dispositivo utilizado para fixar uma das extremidades da fita sensora para análise de deflexão do substrato.

Um ponto único foi selecionado na extremidade do sensor de modo a considerar a deflexão máxima atingida. A média da tensão  $\sigma(t)$  no plano da cobertura foi estimada pela equação 3.2.

A verificação da variação na massa da cobertura do sensor também foi realizada paralelamente à verificação da deflexão no cantilever.

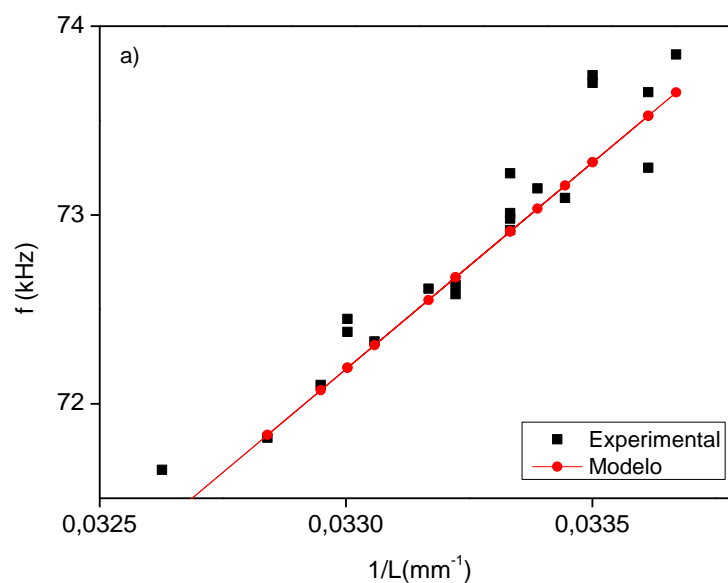
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

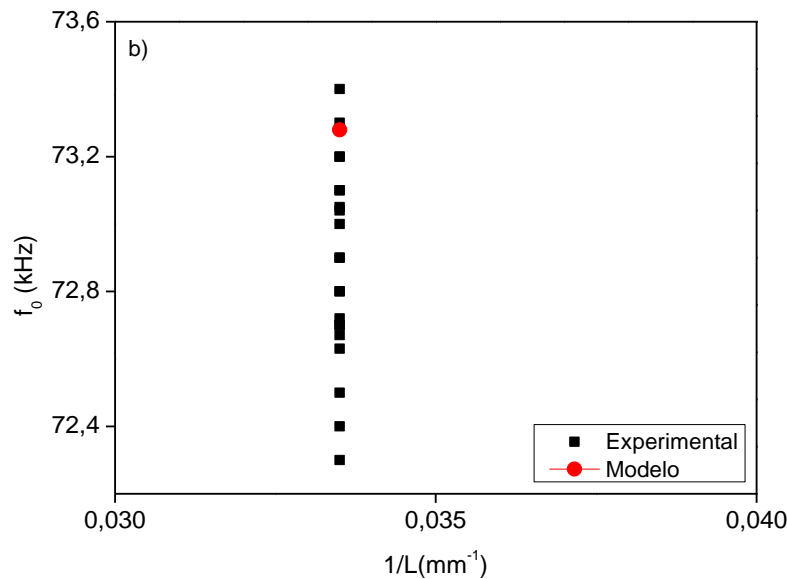
Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados da caracterização das argilas 44-12R e 46-12B e medidas de frequência e tensão aplicadas a um modelo teórico, conforme proposto na metodologia.

### 5.1 Caracterização do sensor magnetostrictivo

#### 5.1.1 Comprimento da fita

Inicialmente, consideramos o efeito do comprimento da fita sobre a frequência da mesma. A equação fundamental para a frequência de ressonância (3.3) mostra que essa grandeza é inversamente proporcional ao comprimento do sensor (GRIMES, et al. 2011). Na Figura 28 é demonstrado o comportamento experimental da frequência de ressonância do sensor sem cobertura ( $f_0$ ) em função do comprimento do sensor para 19 fitas cortadas com tesoura (a) e cortadas com serra (b). A previsão do modelo teórico, calculado com a equação 3.1, usando  $E=101,3\text{GPa}$ ,  $\rho=7,9\text{g/cm}^3$  (METGLAS COMPANY, 2013) e  $\nu=0,33$  (LIANG, MORSHED e PROROK, 2007), também é apresentado.





**Figura 28:** Frequência de ressonância *versus* o comprimento da fita: a) fitas cortadas manualmente com tesoura; b) fitas cortadas com serra.

As diferentes frequências de ressonância observadas (Figura 28-a) são justificadas, em parte, pela variação dimensional das fitas. Uma variação no comprimento das fitas de 29,5mm a 30,5mm é consistente com um  $\Delta f$  entre 74,1kHz e 71,7kHz. O comprimento médio das fitas cortadas manualmente foi de 30mm e seu desvio padrão foi de 0,25mm.

Outros fatores também contribuem para as variações de  $f$ . Observando a Figura 28(b), mesmo não havendo variação dimensional aparente nas fitas cortadas com serra, é perceptível a uma variação da frequência de ressonância. Algumas anomalias são causadas durante o processo de fabricação das fitas (*melt spinning*). A rugosidade da superfície como fonte de anisotropia no plano (TEJEDOR, et al., 1998), a formação de bolhas na face de contato da fita e/ou o surgimento de tensões residuais devido ao resfriamento rápido da liga são frequentes e podem justificar grande parte dessa variação.

A variação na espessura da fita justifica a diferença entre as massas (Tabela 6). A espessura e a largura da fita são determinadas respectivamente pela velocidade da roda, e a largura/proximidade do bocal com a mesma durante a fabricação. Um micrômetro foi utilizado para medir a espessura. Nota-se que mesmo apresentando dimensões constantes, as frequências de ressonância também são diferentes.

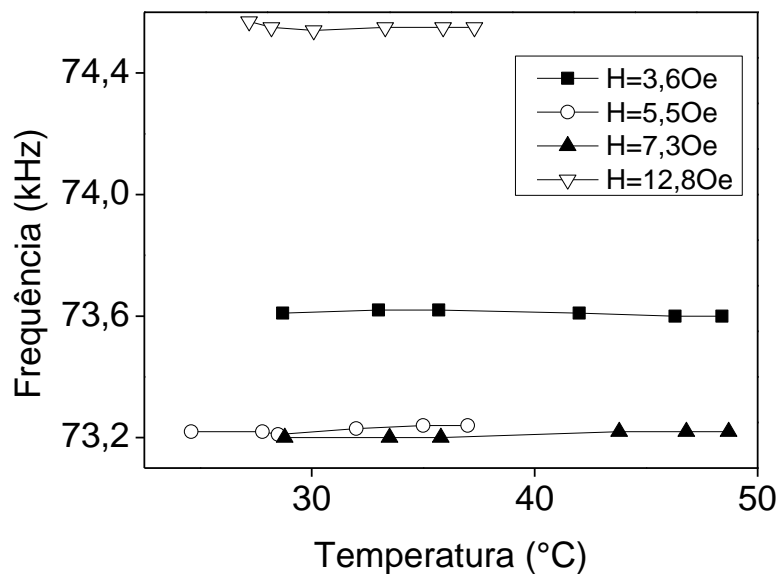
**Tabela 6:** Relação da frequência, massa e espessura de fitas magnetoelásticas com dimensões de 30mmx6mm.

Fita	Frequência de Ressonância (kHz)	Massa (g)	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
A3	73,22	0,04203	30-32
A9	73,01	0,04042	31-33
A10	72,92	0,03830	29-30
A4	72,98	0,03823	27-30

Um estudo muito mais detalhado seria necessário para determinar todos os fatores envolvidos com a variação da frequência. Apesar da necessidade de considerar todas essas variáveis a fim obter resultados mais precisos, isso não faz parte do escopo desse trabalho.

### 5.1.2 Temperatura e umidade

O efeito da temperatura e humidade sobre a frequência de ressonância do sensor magnetoelástico também devem ser considerados. Na Figura 29 é apresentada a frequência de ressonância de um sensor *as cast versus* a temperatura.

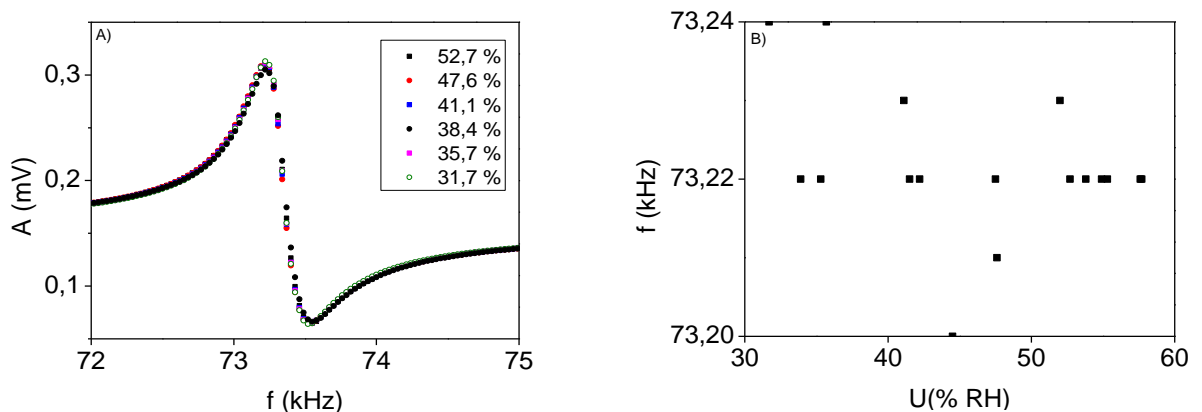


**Figura 29:** Medida da frequência de ressonância em função da temperatura em diferentes amplitudes de campo magnético.

Para um campo magnético DC constante, a frequência de ressonância se mantém constante com a mudança de temperatura. A partir disso podemos concluir que a mudança na frequência de ressonância do sensor ocorre somente devido à evaporação da água presente na suspensão de argila, sem que tenha relação com as propriedades do sensor.

Se o material que recobre o sensor magnetoelástico responde à umidade através da adsorção da umidade do ambiente então, um aumento na umidade da cobertura deve ocasionar um aumento da massa sobre o sensor e consequentemente a diminuição da frequência de ressonância.

No presente estudo não foi possível variar os níveis de umidade a extremos, como realizado nos estudos de Jain et al. (2000) e Grimes et al. (2000). A relação da frequência de uma fita *as cast* com a umidade relativa é apresentada na Figura 30. De acordo com estudos de Schmidt (2000), para atingir amplitudes máximas, a frequência de ressonância deve ser mínima.



**Figura 30:** Considerando um campo magnético DC de 5,5Oe é apresentada a relação da frequência de ressonância com a umidade relativa dentro de uma faixa de 30% a 52%. a) amplitude do sinal *versus* a frequência de ressonância; b) frequência de ressonância *versus* a umidade relativa.

Entre as faixas de umidade de 30% a 52% não houve mudança na amplitude do sinal (Figura 30-a). Para essa pequena variação da umidade, o valor médio da frequência de ressonância foi de 73,22kHz  $\pm$ 0,02kHz (Figura 30-b). Portanto, nas condições de umidade apresentadas, a fita magnetoelástica não mostrou sensibilidade da frequência de ressonância, quando avaliado sem cobertura, de modo que pudesse interferir nos resultados.

Como já foi mencionado anteriormente, não foi possível controlar a umidade da cobertura de argila em quantidades pequenas ( $\cong$  0,04g). Por este motivo, não foi possível

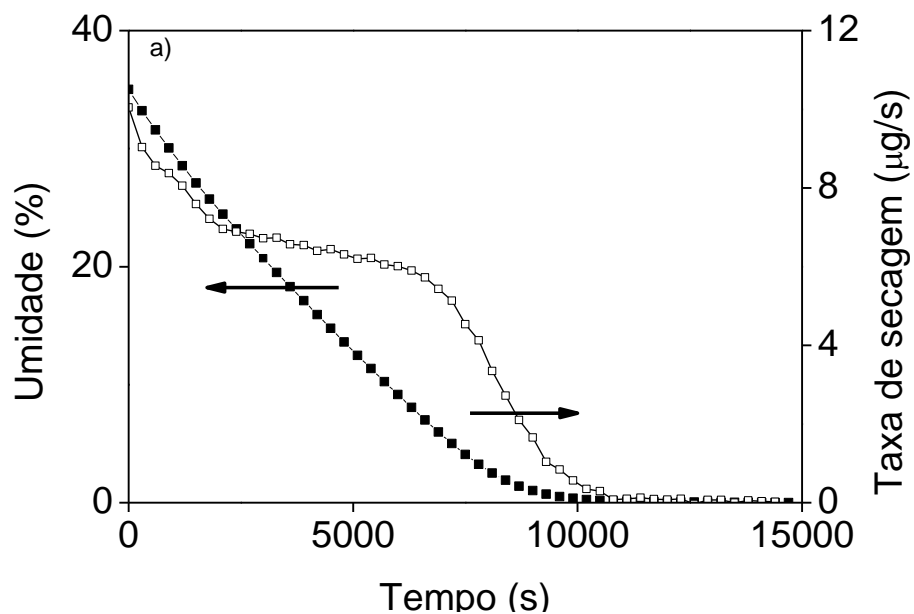
realizar um estudo mais detalhado sobre a capacidade da suspensão de argila em absorver a umidade do ambiente quando depositada sobre a fita.

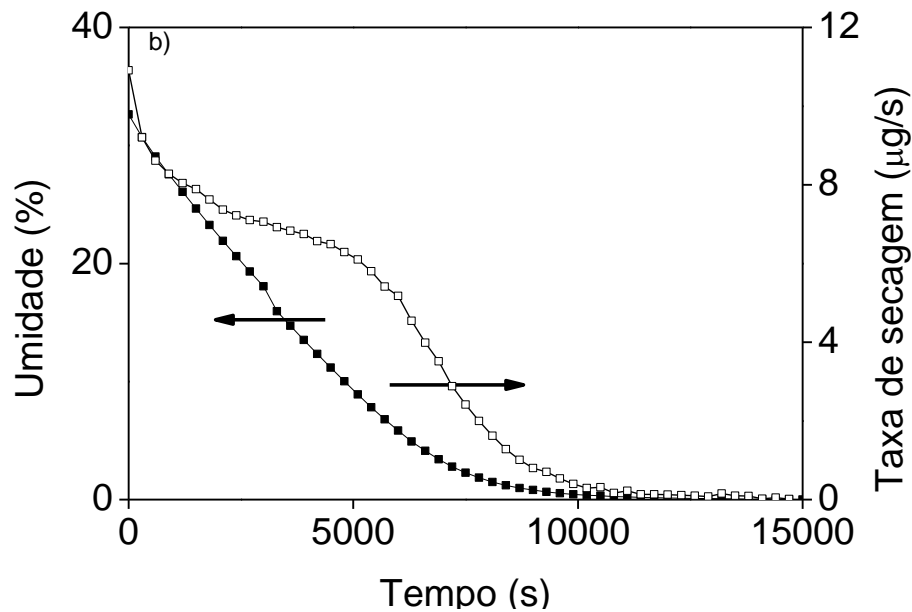
## 5.2 Caracterização das suspensões de argila

As suspensões de argila foram caracterizadas quanto à cinética de secagem, retração e a formação de trincas. Elaboradas junto ao IMC, apresentavam umidade inicial de 35,0% (46-12B) e 32,6% (44-12R) quando analisadas em quantidades pequenas (0,168g), ou seja, aquela quantidade disposta no molde de alumínio.

### 5.2.1 Cinética de secagem

A cinética de secagem representa a quantidade de solvente que o material perde para o ambiente em um determinado tempo, devido às diferentes condições ambientais. A taxa de secagem e a umidade *versus* o tempo para as suspensões 46-12B e 44-12R são apresentadas na Figura 31.





**Figura 31:** Taxa de secagem e umidade *versus* o tempo para as suspensões a) 46-12B e b) 44-12R.

A massa inicial média das suspensões 46-12B e 44-12R é de 168mg e 4,5mg de desvio padrão. A umidade inicial das amostras é de 35,0% e 32,6% respectivamente. A água da suspensão evapora de forma contínua até atingir valores próximos à zero em 10000 segundos. Uma nova medida dos níveis de água foi realizada no forno tubular (Sanchis/ N1200.), após verificados que não havia mais variações na curva de umidade. A medida apontou que a amostra ainda tinha uma quantidade de água proporcional a 0,9% da massa inicial analisada.

Nos primeiros 2500 segundos após a argila ser disposta no molde de alumínio, a taxa de secagem mostra-se ligeiramente maior até alcançar o equilíbrio com o ambiente. Atingindo o equilíbrio é possível verificar *TCS* próximo a  $6\mu\text{g/s}$  para as duas suspensões. A duração desse estágio, até 7000 segundos para a 46-12B e 5700 segundos para a 44-12R, foi diferente devido à microestrutura, mineralogia e fração granulométrica diferenciada das partículas das amostras, ocasionando comportamento de secagem distinto.

### 5.2.2 Comportamento de retração e formação das trincas

As variações na temperatura e umidade do ambiente somada às propriedades gerais das argilas irão interferir diretamente na cinética de secagem, resultando na retração da amostra. Num primeiro momento, a retração ocorre na direção da espessura da amostra.



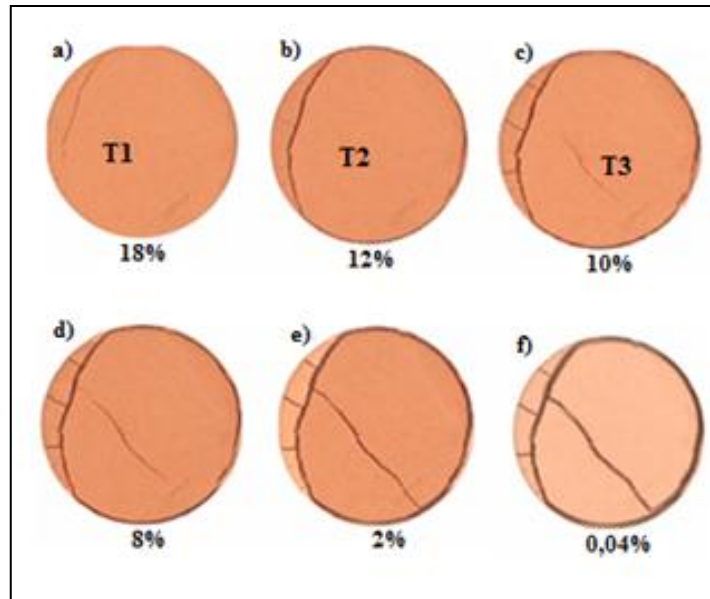
Secagem e retração, ambos não isotrópicos, resultando na formação de tensões na suspensão que podem dar início às trincas (KIENNEMANN et al., 2005). O teor de água crítico é determinado pelo conteúdo de água da amostra quando surge a primeira trinca (TANG et al., 2011). A umidade foi determinada em base úmida conforme equação 4.2.

Na Figura 32 é possível visualizar a evolução das trincas na superfície da argila 46-12B. Dois tipos de trincas se destacam. O primeiro tipo (T1) é aquele que inicia em uma extremidade, avança pelo centro e, atinge a outra extremidade da amostra (Figura 32-a;b). Essa trinca é característica da amostra que não se desprende do molde, e dessa forma encontrou outro caminho (trinca) para aliviar as tensões. Observa-se que no lado direito do molde onde a argila desprendeu facilmente do molde, não há trincas. Portanto, esta trinca não corresponde às tensões internas da argila, mas às tensões geradas pela necessidade de desprendimento do molde devido a retração do material.

A umidade crítica para a suspensão 46-12B é de 18% (Figura 32-a). Com 12% de água (Figura 32-b), outras pequenas trincas secundárias (T2) partem da trinca principal e avançam até a borda esquerda. Enquanto a argila se desprende por completo do molde no seu lado direito, nenhum desprendimento é observado no seu lado esquerdo.

O terceiro tipo de trinca (T3) inicia no centro da amostra e avança para as laterais (Figura 32-c;d). Essa trinca surge em função das tensões internas do material. Na suspensão 46-12B a trinca surgiu quando a amostra passou a apresentar umidade de 10%.

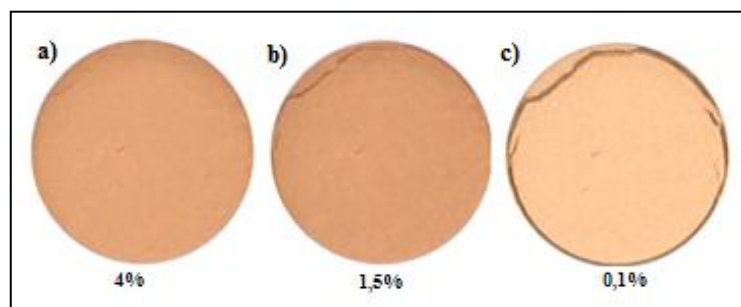
Com a evaporação da água, a amostra também muda de cor. Na Figura 32(e) nota-se que as áreas mais fragmentadas ficam nitidamente mais claras porque têm mais contato com o ar. Com 0,004% de água toda a amostra apresenta a mesma coloração e com as trincas mais largas (Figura 32-f).



**Figura 32:** Evolução das trincas na superfície da argila 46-12B.

Baseado nos resultados mostrados nas Figuras 31(a) e Figura 32, correspondentes à argila 46-12B, pode-se concluir que 95% das trincas aparecem do período TCS, enquanto a amostra ainda está saturada. A relação da taxa de secagem e a formação de trincas foi estudada por Tang et al. (2011) e da mesma forma, eles concluíram que a maior parte das trincas tem início no período TCS.

As trincas formadas na amostra 44-12R podem ser visualizadas na Figura 33. A trinca da parte superior também está relacionada ao não desprendimento da argila durante a retração do material. No entanto, ela se formou somente quando os níveis de umidade foram inferiores, 4% (Figura 33-a). Com 1,5% de água a amostra havia desprendido do molde e o comportamento de retração da argila em relação ao diâmetro da amostra passava a ser observado.



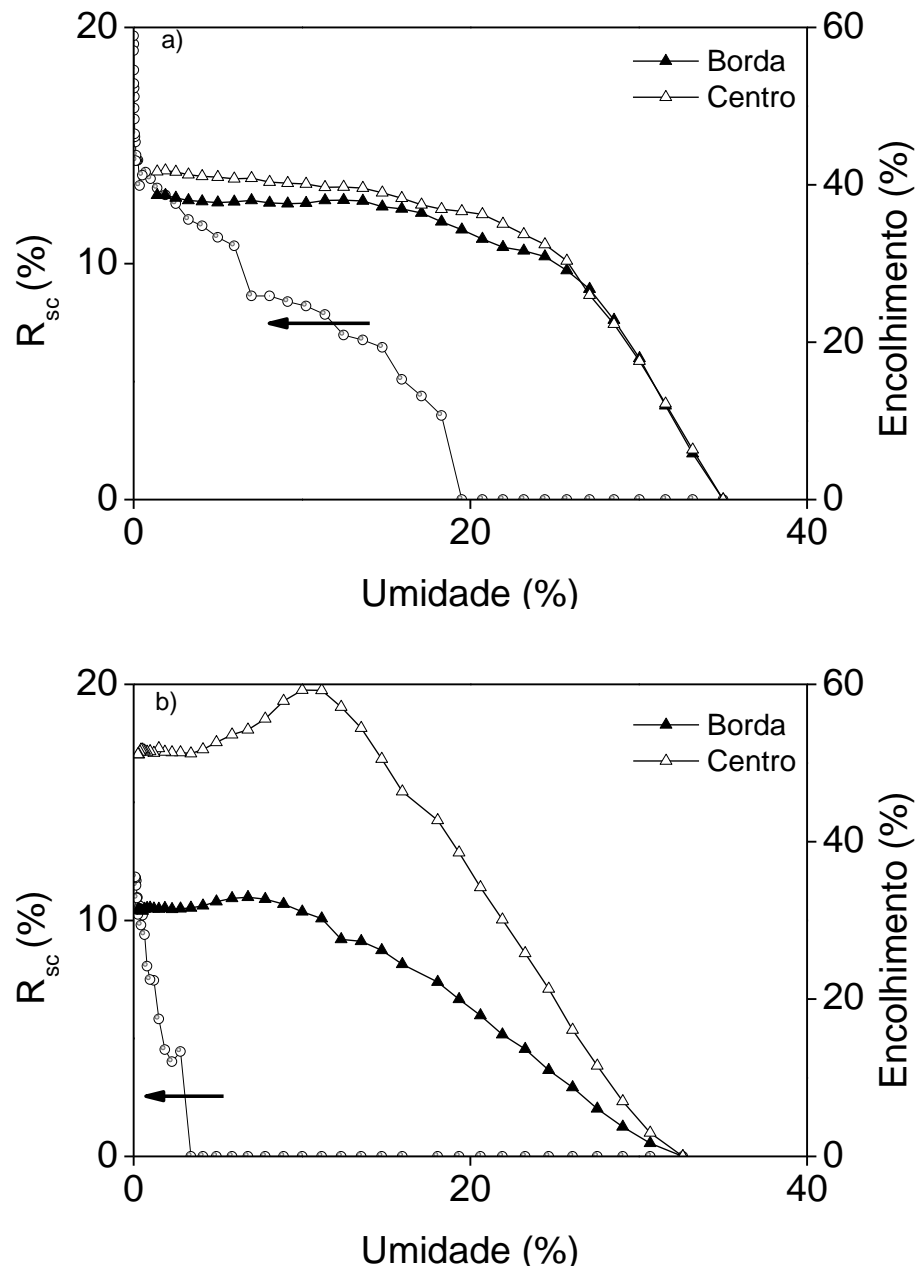
**Figura 33:** Evolução das trincas na superfície da argila 44-12R.

As trincas também foram relacionadas com a retração vertical, correspondente à espessura da amostra. Para ambas, as retrações de centro e borda foram diferentes. A Figura 34 apresenta a relação de retração e taxa de trincas *versus* a umidade das duas suspensões. De acordo com a Figura 34(a), o centro e a borda da argila 46-12B apresentaram a mesma retração, aproximadamente 29%, até atingir 25% de umidade. Quando a retração não era mais perceptível, o centro havia encolhido 41,5% e a borda 38,5%.

Na amostra 44-12R, (Figura 34-b), a diferença entre centro e borda se diferem desde o início do processo de secagem. Para essa amostra é notório que o centro encolhe 20% mais que a borda. Embora com 10% de umidade a retração do centro é máxima (59%), quando são atingidos valores próximos a 0%, o centro estabiliza com retração de 51%.

O comportamento de retração muito diferente para as duas argilas é justificável por suas microestruturas e mineralogia predominantes. Dado uma fração menor de partículas finas para a amostra 46-12B, sua estrutura intersticial de empacotamento resulta em arranjos geométricos que favorecem a formação de poros e capilares maiores, facilitando a remoção da água livre. Além disso, a fração de partículas é dominada por minerais do tipo caulinita e ilíta, ambos não expansivos, e com uma atividade de superfície baixa. Durante a evaporação de água, essa amostra dá origem a uma estrutura elástica formada por partículas rígidas de baixa atividade que não têm os mecanismos de dissipação de *stress* capazes de evitar a formação de fissuras no corpo seco resultante. Essa estrutura elástica e rígida suporta a maior parte do esforço gerado durante a secagem e é responsável pela diferença mínima observada na retração entre o centro e as bordas da amostra.

Por outro lado, a argila 44-12R é composta de minerais de maior atividade superficial, tais como a esmectita, que resulta em estruturas geométricas que tornam difícil a sua secagem. De acordo com a sua microestrutura, essa suspensão de argila necessita de mais tempo que a argila 46-12B para secar. Somente após atingir valores baixos de umidade é que as trincas aparecem. Isto revela a importância do equilíbrio das forças interpartículas durante a secagem. A diferença ainda maior na retração entre centro e borda é resultado do fluxo de partículas e água que se move para as bordas da amostra. As diferenças resultantes da densidade justificam as diferenças de contração entre a borda e o centro da suspensão de argila. Apesar de sua natureza altamente coesiva, a força interpartículas não é suficiente para evitar o aparecimento das trincas.



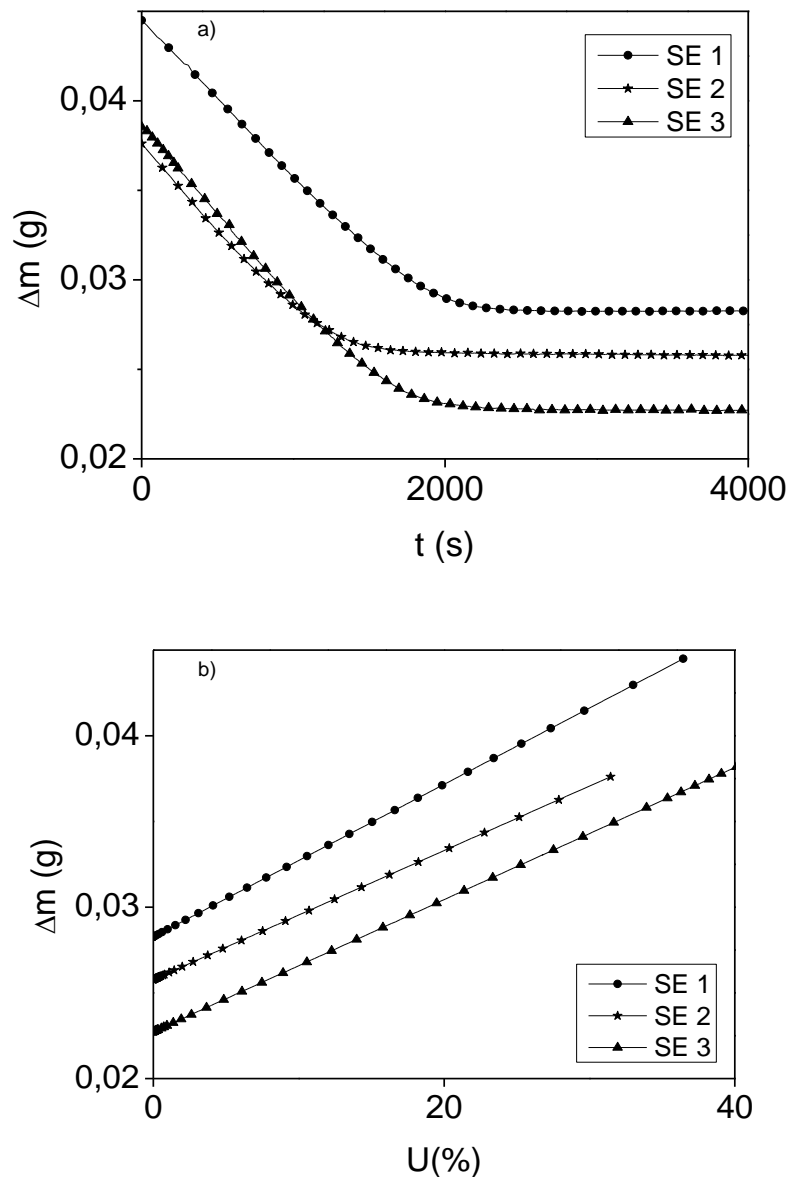
**Figura 34:** Retração e taxa de trincas na superfície de a) 46-12B e b) 44-12R *versus* a quantidade de água presente na suspensão.

O *software* Image J 1.47 (2013) foi utilizado para analisar as imagens de evolução das trincas na superfície da amostra. Além das trincas da região central das amostras, também foi considerada as regiões laterais provenientes do desprendimento do molde. Extrairdo os valores numéricos da área correspondente a trinca e conhecendo a área total da amostra verificamos que a taxa de trincas para a suspensão 46-12B é aproximadamente 50% maior

que taxa de trincas para a suspensão 44-12R (Figura 34), estando, de acordo com as Figuras 32 e 33.

### 5.3 Análise da fita coberta com a suspensão de argila 44-12R

Uma camada da suspensão de argila 44-12R foi depositada sobre uma fita magnetoelástica. A variação de massa *versus* tempo (Figura 35-a) e da variação de massa *versus* a umidade da cobertura (Figura 35-b) são apresentadas na sequência.



**Figura 35:** a) Variação de massa *versus* tempo e b) variação de massa *versus* a umidade da cobertura da suspensão 44-12R sobre a fita magnetoelástica.

Na Figura 35(a), a variação de massa em função do tempo entre SE1 e SE3 foi a mesma e o comportamento das curvas foi bastante semelhante. Fazendo uma análise da variação de massa e umidade na Figura 35(b), percebe-se que mais de 50% da massa inicial de SE1 e SE3 é composta de água. Embora quantidade de água inicial de SE1 seja inferior a SE3, a massa seca dessa cobertura é superior à cobertura em SE3. A Tabela 7 apresenta um resumo dessa análise.

**Tabela 7:** Variação de massa da cobertura na fita magnetoelástica durante o período de secagem.

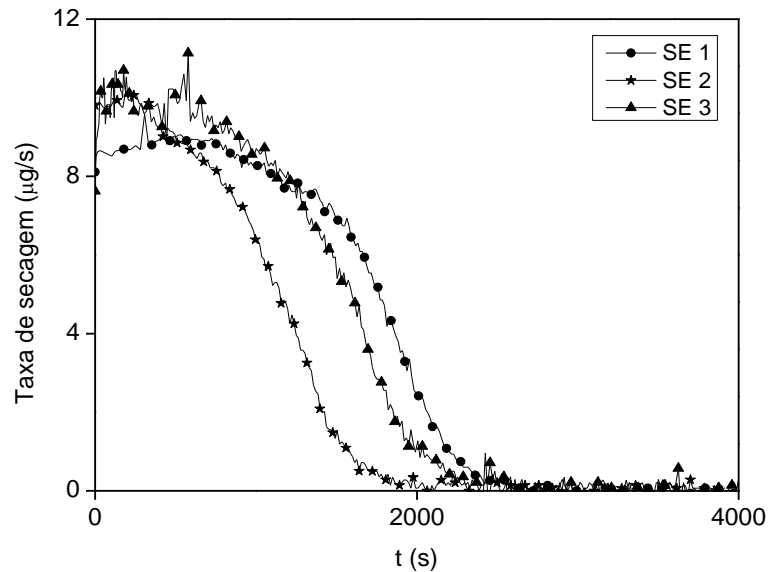
<b>Triplicata</b>	<b><math>m_0(\text{g})</math></b>	<b><math>m_f(\text{g})</math></b>	<b><math>m_{H_2O}</math></b>
SE1	0,0444	0,0281	0,0162
SE2	0,0376	0,0257	0,0118
SE3	0,0385	0,0227	0,0158

A mesma comparação pode ser feita entre SE2 e SE3. Nesse caso, no entanto, as massas iniciais são bastante próximas e as massas finais se diferem (Figura 35-a), indicando que SE2 apresenta mais massa seca que SE3. Analisando do ponto de vista da umidade, temos que SE3 tem mais massa de água inicial na cobertura (Figura 35-b), e só por isso alcança a mesma massa inicial de SE2. Assim que a água começa a ser eliminada para o ambiente, SE3 perde mais água e conseqüentemente atinge uma massa final menor que SE2.

A variação na quantidade de água e material seco do filme fino que cobre a fita pode estar relacionada à fração granulométrica das partículas e sua dispersão. Interações como as forças de atração interpartículas, forças eletrostáticas e interação ou ligação envolvendo as moléculas de líquidos como a água, por exemplo, tendem a formação de aglomerados. Os aglomerados, por sua vez, podem influenciar na reologia da suspensão e conseqüentemente na microestrutura do material. Somada à dificuldade de deposição de uma camada uniforme da suspensão sobre a fita, novamente é apontada a impossibilidade do processo em controlar a umidade em quantidades pequenas de material.

É importante destacar que todas as análises foram realizadas no mesmo dia, sem mudanças acentuadas na temperatura (23,8°C-24,6°C) e umidade relativa do ambiente (65,3%-67,7% HR), e que todas as coberturas procederam do mesmo lote de suspensão.

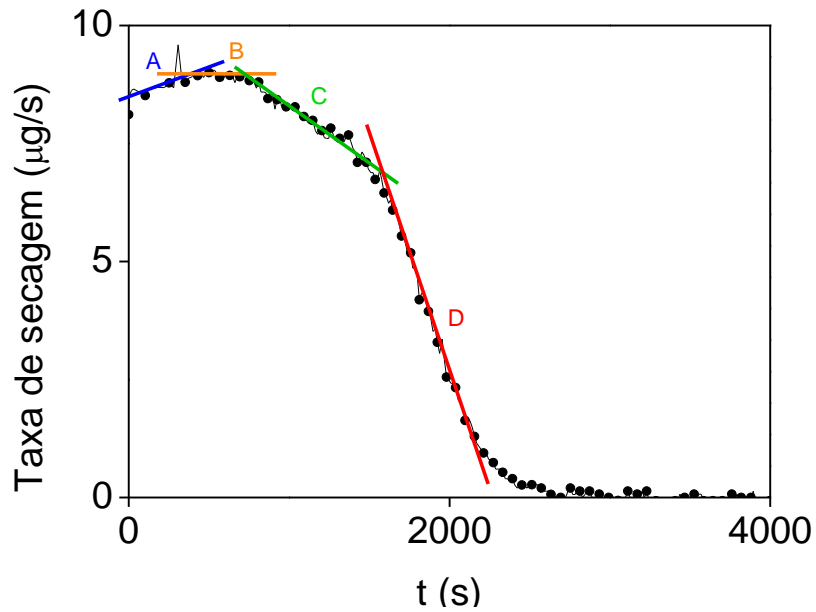
A partir desses dados foi analisada a taxa de secagem da suspensão *versus* o tempo. Os resultados em triplicata identificados por SE são apresentados na Figura 36. Enquanto em SE1 é possível definir os quatro estágios do período de secagem, em SE2 e SE3 o estágio inicial de taxa constante ficou indefinido.



**Figura 36:** Taxa de secagem *versus* tempo ( $t$ ) para uma camada da suspensão 44-12R depositada sobre a fita.

Embora SE2 e SE3 sejam repetições de SE1, o comportamento inicial diferenciado entre elas foi atribuído à dificuldade de controlar a umidade em amostras pequenas e em depositar uma camada uniforme da suspensão sobre a fita com o sistema *doctor blade*.

Extraindo a curva SE1 da Figura 36, temos a Figura 37. Comparando seus estágios de secagem com a Figura 15 da revisão bibliográfica, as quatro variações na inclinação da curva são identificados. O período de adaptação da amostra ao ambiente ocorre até 450 segundos após o início da análise. O período TCS é o mais curto e tem fim após 740 segundos. A QTS I tem fim em 1500 e a partir de então tem início a QTS II.



**Figura 37:** Análise dos estágios de secagem para a amostra SE1 da suspensão 44-12R.

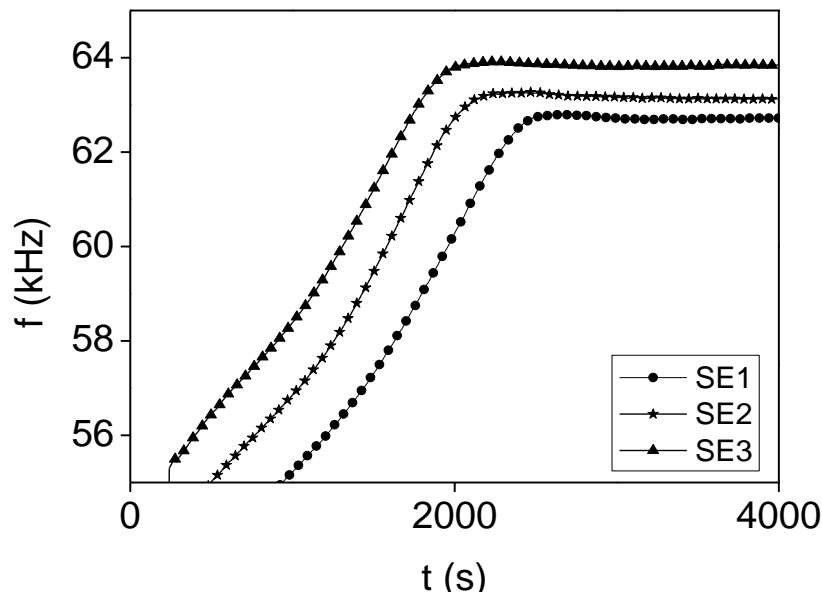
### 5.3.1 Comportamento da frequência de ressonância

A frequência experimental e a variação de massa foram medidas paralelamente em duas fitas diferentes, mas nas mesmas condições de temperatura e umidade relativa. Na Tabela 8 são apresentados esses resultados. A variação da frequência é apresentada em função do tempo na Figura 38.

**Tabela 8:** Relação de massa e frequência de ressonância experimental para tempos longos.

<b>Triplicata</b>	<b><math>m_f</math> (g)</b>	<b><math>f_{experimental}</math></b>
SE1	0,02827	62,72
SE2	0,02578	63,12
SE3	0,02271	63,84





**Figura 38:** Frequência de ressonância experimental *versus* o tempo do sensor coberto por uma camada da suspensão 44-12R.

Analisando o gráfico e comparando os resultados com a Tabela 8 podemos relacionar a maior massa à menor frequência de ressonância (GRIMES et al., 2011). Isso justifica porque a curva SE1 tem frequência de ressonância inferior às curvas SE2 e SE3.

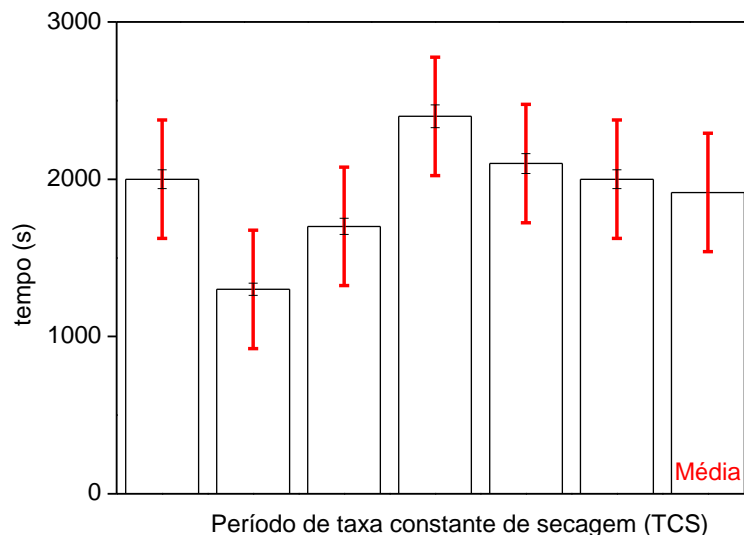
O “joelho” da curva de variação de massa em função do tempo deve coincidir com o “joelho” da curva de frequência de ressonância porque enquanto a massa da cobertura diminuir acentuadamente existe um aumento da frequência na mesma proporção. A partir do momento que a massa estabiliza a frequência também tende a estabilizar (LAN E XIAO, 2006). Traçando retas no “joelho” das curvas das Figuras 35(a) e 38, temos os tempos apresentados na Tabela 9:

**Tabela 9:** Tempo dos “joelhos” das curvas de massa ( $t_m$ ) e frequência experimental ( $t_{f\ experimental}$ ) para a suspensão de argila 44-12R.

Triplicata	$t_m$ (s)	$t_{f\ experimental}$ (s)
SE1	2000	2400
SE2	1300	2100
SE3	1700	2000

É possível listar três situações que possa justificar essa variação. Além da dificuldade da deposição de uma camada sobre o sensor com o *doctor blade*, novamente é abordada a dificuldade de controlar a umidade em quantidades pequenas de suspensão. No entanto, o que mais deve influenciar nos resultados é o fato da frequência ser medida em uma fita magnetoelástica disposta nas bobinas de Helmholtz, e a variação da massa estar relacionada à outra fita magnetoelástica, localizada na balança. Dentro das condições em que nos encontramos para desenvolver este estudo, ainda não foi possível elaborar um dispositivo capaz de realizar as duas medidas simultaneamente, embora a literatura já tenha discutido sua existência (ZENG e GRIMES, 2007).

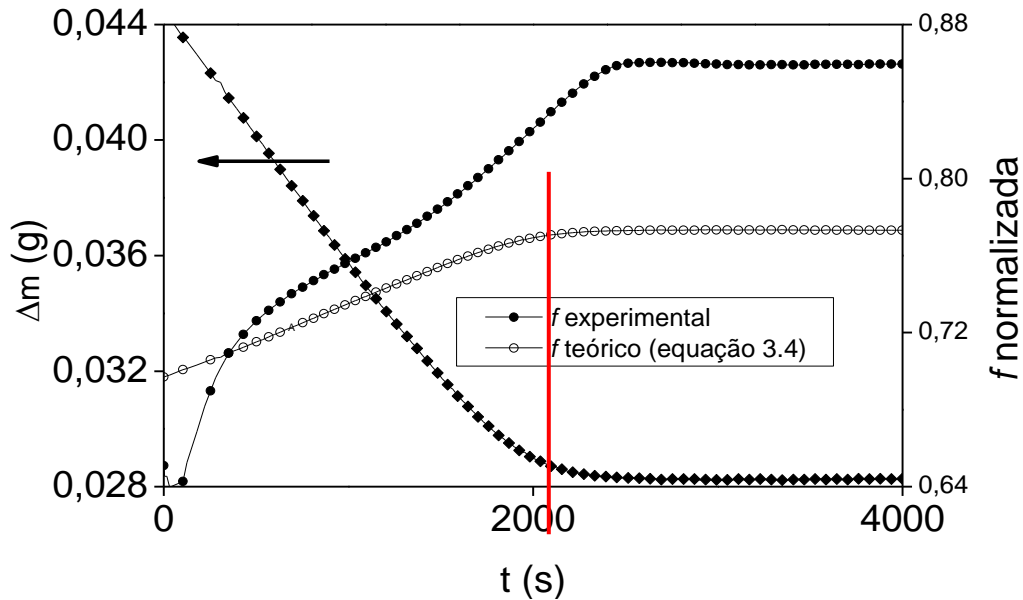
Na Figura 39 é apresentado o desvio padrão dos tempos de transição dos estágios de secagem, TCS para TQS.



**Figura 39:** Desvio padrão dos instantes que identificam a transição dos estágios de taxa constante de secagem para o estágio de queda acentuada da secagem da suspensão 44-12R.

A transição dos estágios de secagem para a variação de massa e a frequência experimental é identificada nos gráficos como o “joelho” das curvas. O instante médio dessa transição ocorre aos 1917 segundos. O desvio padrão para esses tempos é de 376 segundos.

O cálculo do efeito da massa da cobertura da fita para a determinação da frequência passa a ser considerado pela equação 3.4. Desprezando as propriedades físicas do sensor e da cobertura, a variação de massa é a única variável do modelo. O gráfico da variação de massa e da frequência (experimental e teórica) em função do tempo é apresentado na Figura 40.



**Figura 40:** Variação de massa e frequências normalizadas experimental e teórica *versus* tempo para a suspensão 44-12R.

Visualizando os resultados, é possível verificar que as curvas da frequência *versus* tempo não se sobrepõem, mas apresentam formas que se assemelham. Nota-se que o “joelho” da variação de massa coincide com o “joelho” da frequência teórica calculada (linha destacada na Figura 40). Isso ocorre porque a variação de massa é a única variável da equação 3.4.

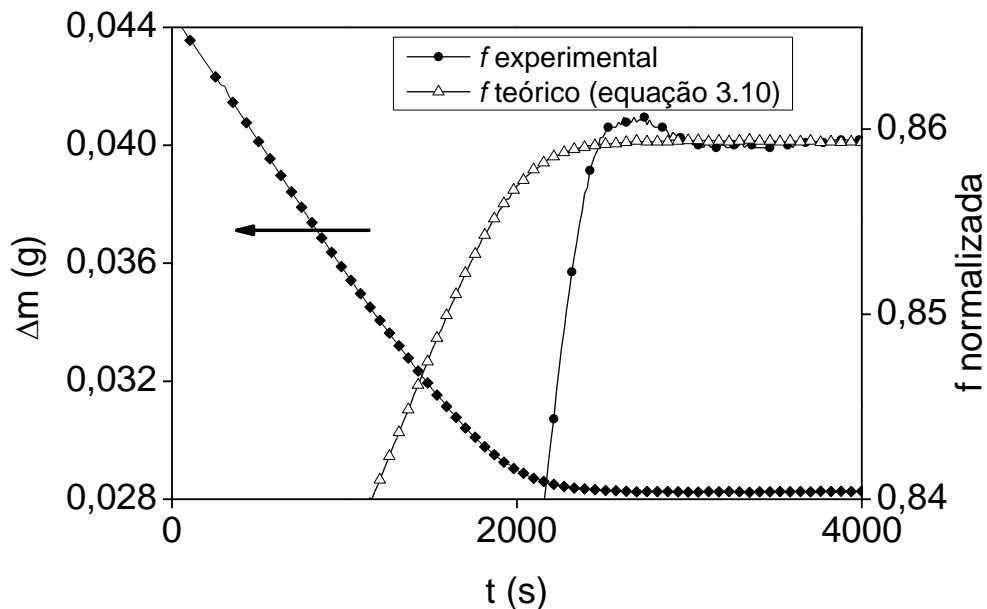
Embora a maior parte da variação da frequência teórica,  $\sim 30\%$ , possa ser atribuída à variação da massa, outras variáveis precisam ser consideradas de modo justificar o comportamento da frequência experimental. Um tratamento que considera as propriedades físicas da fita e da cobertura foi apresentado originalmente por Schmidt e Grimes (2001a). Parte dessa discussão já foi apresentada na revisão bibliográfica, capítulo 3.

Por se tratar de materiais diferentes, as propriedades físicas da fita e da suspensão de argila também são diferentes. A equação 3.11 considera grandezas relacionadas com a velocidade do som para calcular a frequência de ressonância. A empresa Metglas fornece valores para o  $E_s$  compreendidos entre 100 e 110GPa e uma densidade de  $7,9\text{g/cm}^3$ . Tentativas de medir a velocidade do som na argila estão sendo realizadas em Bom Princípio, junto ao IMC.

A relação da velocidade do som do sensor e da argila passa a ser considerada na equação 3.10 através do valor de  $\beta$ . Para tempos longos, as curvas teórica e experimental são semelhantes para  $\beta=0,58$ . Considerando  $E_s = 101,3\text{GPa}$  e sendo  $v_s = \sqrt{\frac{E_s}{\rho_s}}$  então  $v_s = 3580\text{ m/s}$ . Logo, utilizando o parâmetro ajustável de  $\beta=0,58$  e aplicando a equação 3.11, temos que  $v_a = 2076\text{ m/s}$  após toda a água livre ter sido removida da suspensão. O valor aproximado e ajustável para  $v_a$  acaba sendo semelhante com o valor medido por Junkala et al. (2013).

Em seus estudos Junkala et al. (2013) determinou a velocidade do som de uma argila ilítica, extraída da pedreira de laté Moravce na Eslováquia, conforme a temperatura de queima desse material. Através da técnica de ressonância sônica foi determinado que a velocidade do som da argila antes da queima era de  $2084\text{m/s}$ .

Na Figura 41 é apresentada a variação de massa e a frequência normalizada *versus* o tempo de secagem da suspensão. A frequência teórica calculada com a equação 3.10 considera as propriedades físicas do sensor e da suspensão.

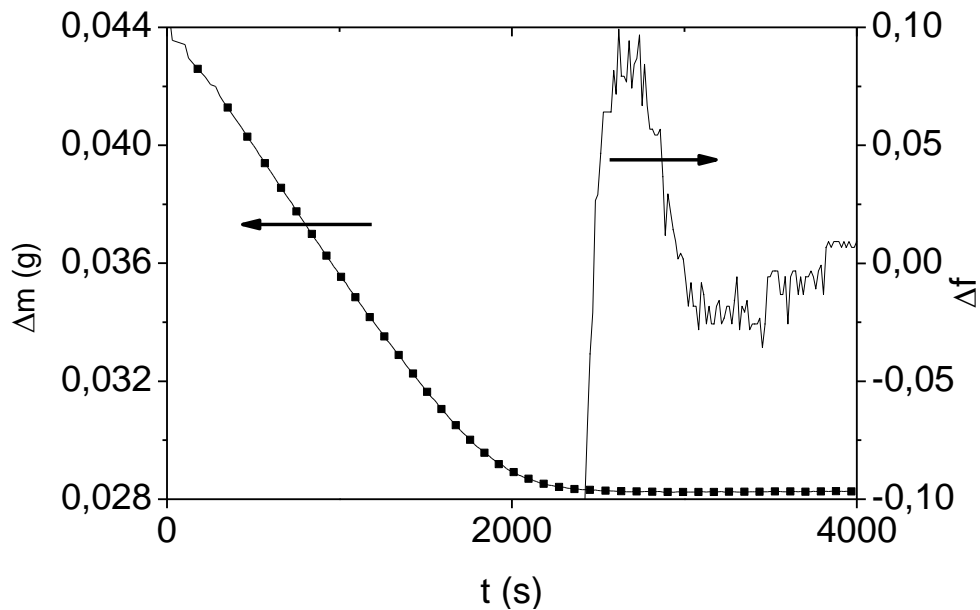


**Figura 41:** Variação de massa e frequência normalizada *versus* tempo para a suspensão 44-12R.

De acordo com a figura, embora haja sobreposição das frequências teórica (equação 3.10) e experimental para tempos longos, ainda é perceptível uma elevação da curva experimental próximo a 3000 segundos. Isso indica que além dos três fatores já considerados

até o momento (variação da massa, módulo de Young e densidade da fita e da suspensão de argila), pelo menos mais um fator pode estar influenciando na secagem da suspensão.

A diferença entre as curvas de frequência de ressonância experimental e teórica da Figura 41 é apresentada em mais detalhe na Figura 42. Um “pico” acentuado é observado no “joelho” da curva da variação de massa.



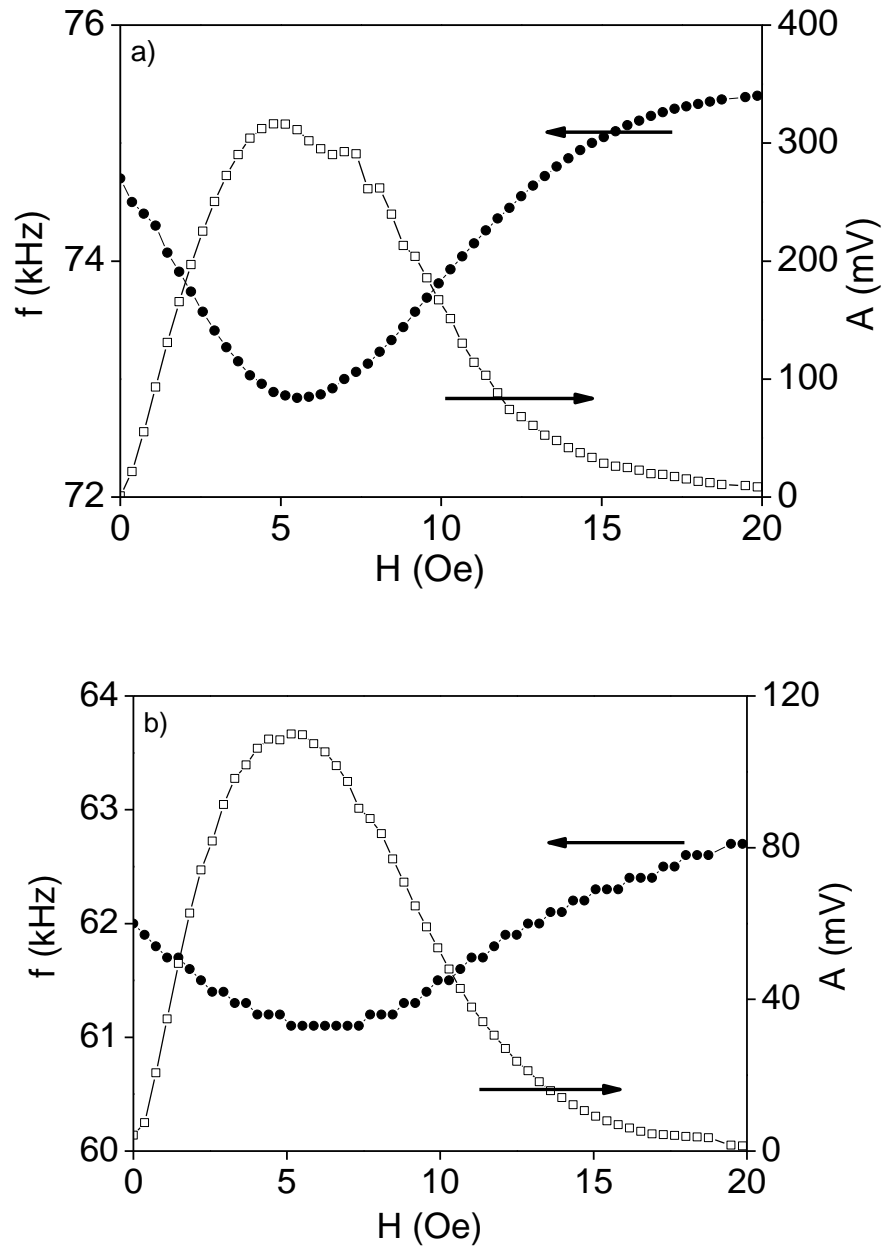
**Figura 42:** Variação da massa e da frequência experimental e teórica *versus* o tempo para a amostra SE1 da suspensão 44-12R.

### 5.3.1.1 Efeito $\Delta E$

A variação aparente do módulo de elasticidade com a magnetização do material é conhecido como efeito  $\Delta E$  (GRIMES et al., 2001). As tensões na fita podem influenciar na frequência de ressonância devido a esse efeito. A suspensão de argila causa um efeito de amortecimento do efeito  $\Delta E$  no sensor assim como o metal não magnético, componente da fita bimetalica estudada por Atkinson e Duhaj (1996). Na Figura 43 este efeito é demonstrado para uma mesma fita magnetoelástica sem cobertura (a) e com uma cobertura da suspensão de argila (b).

Analisando os gráficos, torna-se evidente que a variação na frequência de ressonância e a amplitude do sinal são maiores na fita sem cobertura. O revestimento de argila é, certamente, não magnético e sugere uma explicação para a redução do efeito  $\Delta E$ .

Possivelmente, com a cobertura de argila há um aumento da anisotropia da fita sensora causada pela tensão gerada pela cobertura durante o processo de secagem.



**Figura 43:** Frequência de ressonância e amplitude do sinal *versus* o campo magnético DC para uma fita Metgla<sup>®</sup> 2826MB3. (a) sem cobertura e (b) com cobertura da fita (44-12R).

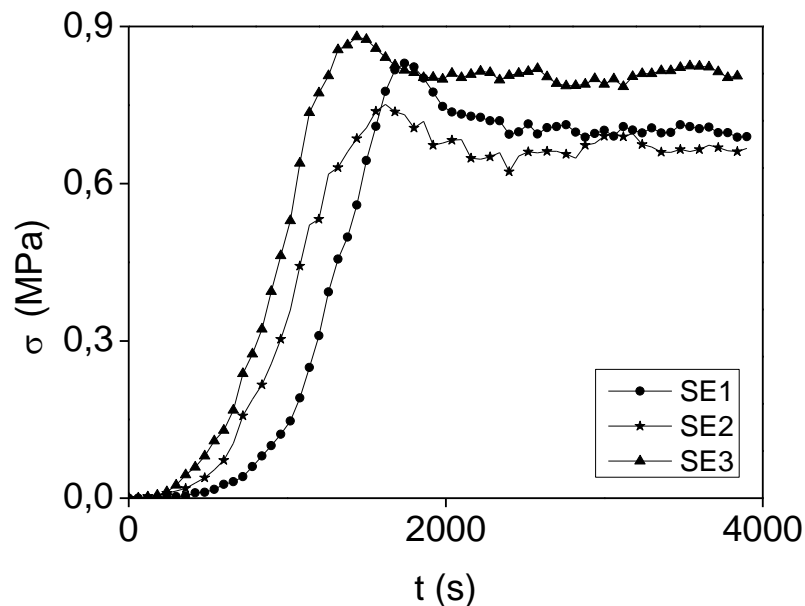
### 5.3.1.2 Tensão da argila 44-12R

A utilização de sensores magnetoelásticos para medir a tensão gerada em suspensões de argila durante a secagem que necessita comprovação experimental. Se de fato existem

tensões, elas precisam ser consideradas para obter melhor concordância entre os modelos teóricos e as medidas experimentais de curvas da frequência de ressonância.

Na Figura 44 apresenta a tensão desenvolvida pela cobertura de argila *versus* o tempo. Para o cálculo (equação 3.2) foram consideradas as seguintes características do sensor e da suspensão de argila:  $E_s=100\text{GPa}$ ,  $E_c=500\text{MPa}$ ,  $\nu_s=0,33$ ,  $\nu_c=0,22$ ,  $h_s=29\mu\text{m}$ ,  $h_c=97\mu\text{m}$  e  $L=23\text{mm}$ .

A microestrutura de uma argila é composta de várias características, como a distribuição do tamanho das partículas, o grau de aglomeração ou dispersão, os volumes intersticiais e a porosidade. A interação desses fatores é responsável por definir a resposta ao *stress* mecânico que a argila é submetida durante a secagem.



**Figura 44:** Curva de tensão *versus* tempo para as triplicatas SE1, SE2 e SE3 da argila 44-12R.

As tensões são desenvolvidas durante a etapa de secagem devido à diminuição do volume associado à perda de água pela superfície. Durante o processo de secagem, a tensão capilar desenvolvida na fase líquida exerce uma compressão ( $P_{cap}$ ) na rede de partículas (KIENNEMANN et al., 2005). Para reduzir a sensibilidade de trincas na superfície do material, a solução é reduzir a pressão capilar de modo que essa possa ser a origem do aumento de tensão na cobertura.

Em seus estudos Kiennemann et. al.(2005) destaca o surgimento de dois pontos máximos de tensão quando analisada uma mistura aquosa de alumina com látex. O tamanho

médio dos poros ou a tensão de superfície da fase líquida são os dois parâmetros possíveis de serem modificados para reduzir a pressão capilar. Como conclusão eles descobriram que o primeiro ponto de tensão está relacionado à utilização de pós com diferentes granulometrias, capaz de diminuir o tamanho dos poros. O segundo ponto máximo de tensão foi relacionado ao ligante de látex.

A água da suspensão não se comporta como o látex que tem características bem definidas de secagem rápida e deformação elevada. Na curva de tensão é observado somente um ponto máximo de tensão seguido do relaxamento dessas tensões (KIENNEMANN et al., 2005).

Chiu et al. (2003) e Wedin et al. (2005) *apud* Lan e Xiao (2007) destacam que o histórico de tensão típico para revestimentos de partículas exibe um estado livre de tensão inicial, seguido de um período de aumento rápido da tensão até atingir um valor máximo. Subsequentemente a tensão cai até um valor diferente de zero onde se mantém constante.

Analisando a Figura 44 verificamos um comportamento semelhante da tensão em triplicata. Até 1300 segundos a camada de argila depositada sobre o sensor perde água a taxas constantes e o material sofre retração. Neste processo, o substrato sofre deflexão até atingir a tensão máxima de 0,9Mpa e as primeiras trincas surgirem na superfície da argila. As trincas representam uma forma de aliviar as tensões do material retraído e isso ocorre com a diminuição da deflexão da fita após 2000 segundos. O instante de 1300 segundos, onde as primeiras trincas são visualizadas no cantilever, corresponde ao período de taxa constante da Figura 36, onde a literatura também confirma o surgimento das primeiras trincas (TANG et al., 2011).

As fitas medidas no microscópio ótico pelo método de deflexão, não são as mesmas unidades cuja frequência de ressonância foi estudada em função do tempo. A atmosfera em que as duas situações foram medidas também foi diferente considerando que a primeira foi medida sob condições ambientais normais e a outra foi medida dentro de uma caixa de acrílico. Não foi possível afirmar se a diferença de ambientes afetou as medidas. Nenhuma tentativa foi feita para controlar a temperatura e umidade da fita no microscópio.

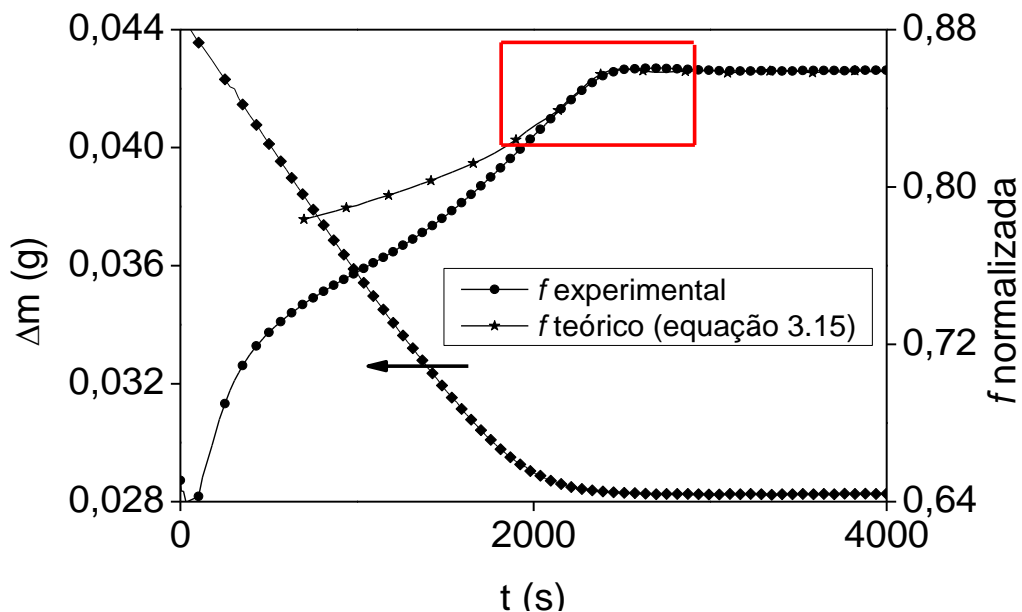
Os valores da tensão da Figura 44 foram utilizados no cálculo da frequência de ressonância, de acordo com o novo modelo, que incorpora o efeito  $\Delta E$  e a indução das anisotropias, equação 3.15. Os valores de tensão e as propriedades físicas da fita sensora Metglas<sup>®</sup>2826MB3 como  $E_s=100GPa$  e  $\lambda_s=11ppm$  são inseridos no cálculo de  $\beta_H$  pela



equação 3.14. Parâmetros como  $K_0$  e  $\beta$ , são parâmetros ajustáveis. A constante  $K_0$  foi ajustada a partir do estudo de fitas amorfas realizado por Santos, Severino e Missell, (1986) e Nielsen (1985) compreendendo  $K_0$  entre  $-20$  e  $200 \text{ J/m}^3$  e entre  $-100$  e  $700 \text{ J/m}^3$  respectivamente. Os valores estabelecidos para  $K_0$  e  $\beta$  são relacionados na Tabela 10 para cada uma das triplicatas. A variação de massa e frequência de ressonância normalizada em função do tempo considerando o efeito  $\Delta E$  para SE1 é demonstrado na Figura 45. Enquanto uma das curvas da frequência representa os valores experimentais, a outra representa o modelo teórico calculado com a equação 3.15 que utiliza os valores de tensão da Figura 44.

**Tabela 10:** Constantes de anisotropia ( $K_0$ ) e razão da velocidade do som na cobertura e na fita sensora ( $\beta$ ) para a suspensão de argila 44-12R.

	$K_0 \text{ (J/m}^3\text{)}$	$\beta$
SE1	500	0,550
SE2	500	0,570
SE3	600	0,587

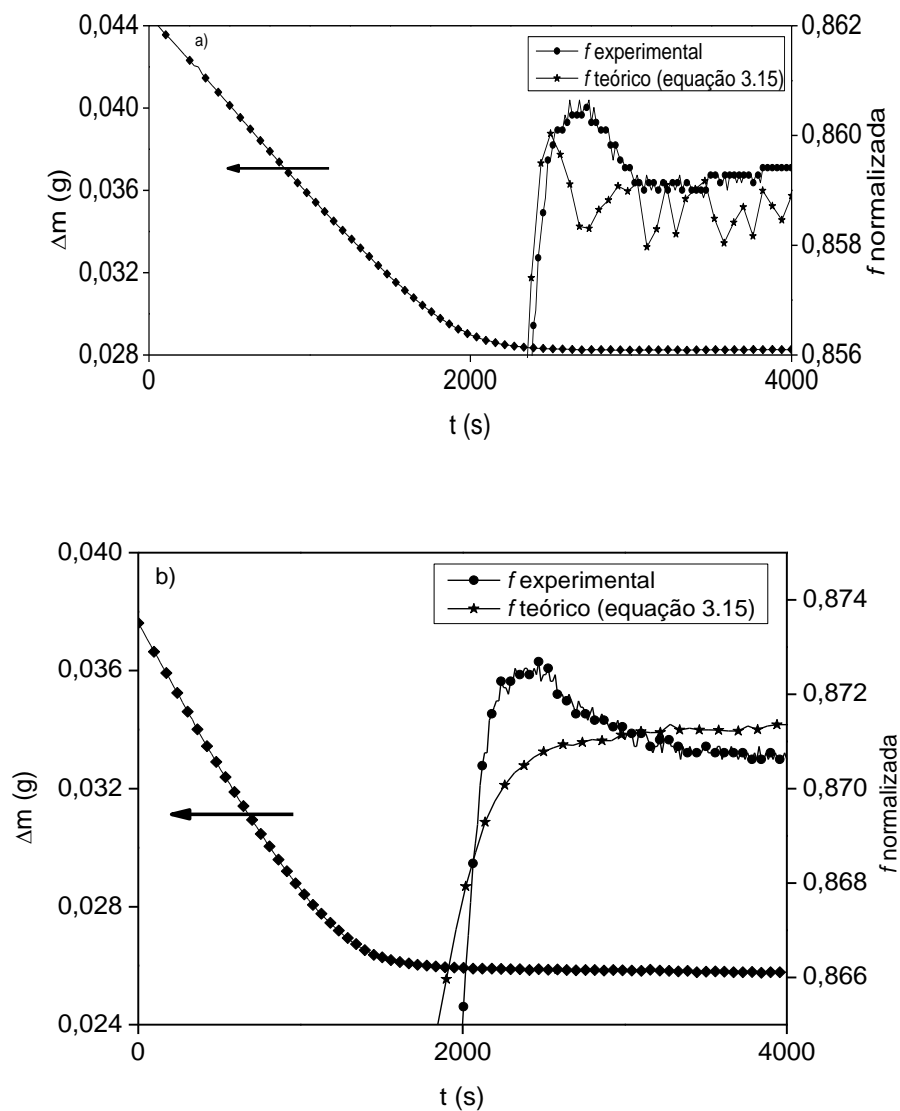


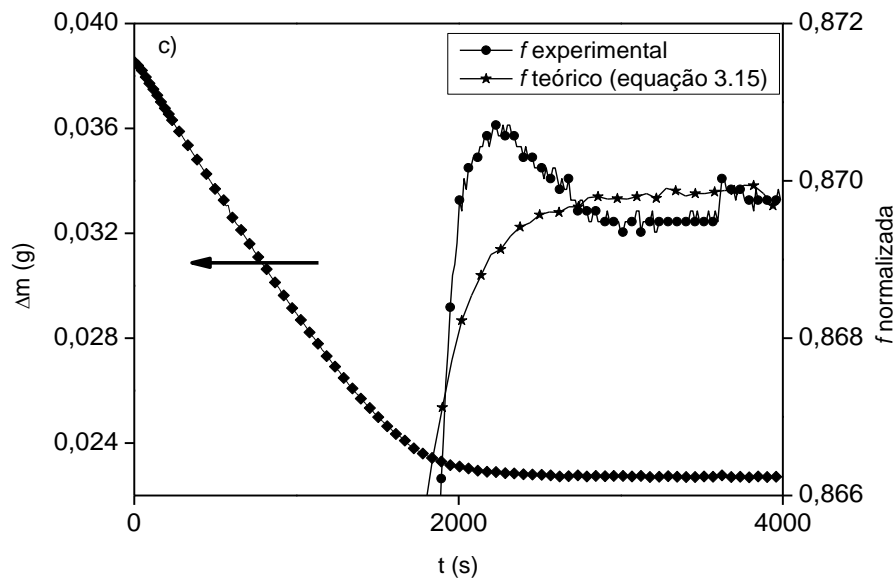
**Figura 45:** Variação de massa e frequência normalizada *versus* tempo para a amostra SE1 da suspensão 44-12R.

As diferentes condições de medida entre as fitas que determinaram a frequência experimental e a frequência teórica contribuem para a não sobreposição das curvas. Por isso,

um ajuste no tempo das frequências teóricas de 700 segundos para SE1 e SE2 e 100 segundos para SE3 foi realizado de modo que coincidissem o “joelho” das curvas de frequência.

Para tempos longos, acima de 2300 segundos, as frequências se mantêm constantes. Quando observado em detalhe a área em destaque da Figura 45, percebe-se que o modelo teórico (equação 3.15) não representa exatamente os mesmos pontos da frequência experimental (Figura 46). A curva da frequência teórica mostra estrutura diferenciada próximo ao “joelho”.





**Figura 46:** Variação de massa e frequência normalizada *versus* tempo para as amostras a) SE1, b) SE2, c) SE3 da suspensão 44-12R.

Entre as triplicatas, SE1 foi a curva que melhor representou a presença de tensão na suspensão. A frequência teórica de SE1 apresenta a formação de um pico no mesmo instante em que a frequência experimental apresenta um pico. Para tempos longos, SE1 demonstra oscilação da frequência. Em SE2 e SE3 nenhum pico é visualizado para a frequência teórica.

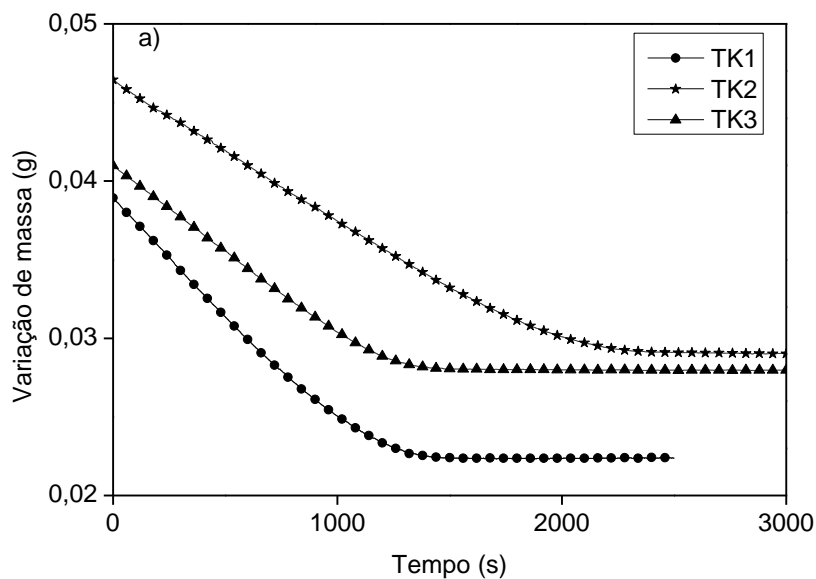
Do trabalho de Squire (1990) fica claro que o modelo usado para deduzir a equação 3.15 é aplicável para fitas tratadas termicamente em campo magnético para criar domínios transversais ao eixo longitudinal. Possivelmente os valores da frequência experimental estariam mais de acordo com o modelo se a fita sensora tivesse com os domínios magnéticos bem definidos.

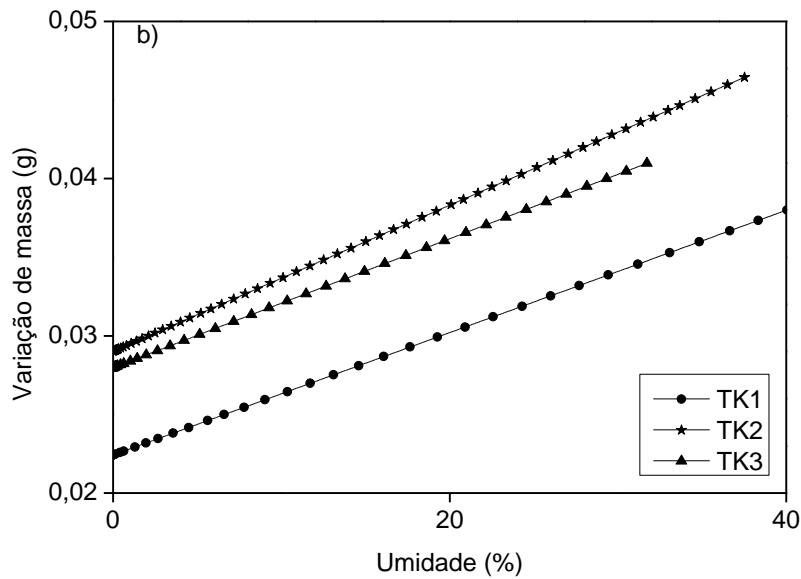
Outro fator importante a ser considerado para justificar a diferença entre os valores de frequência da Figura 46 é quanto ao uso de sensores diferente para medir massa, frequência de ressonância e a deflexão da fita no microscópio ótico. Sabemos que as condições ambientais não são controláveis, e são variáveis durante a aquisição dos dados. Apesar de todas as variáveis que devem ser definidas, as informações foram reunidas em uma única equação (3.15) e o resultado, embora não totalmente satisfatório, conseguiu destacar aquilo que era esperado, identificar a presença de tensões na suspensão de argila através da medida de frequência.

#### 5.4 Análise da fita coberta com a suspensão de argila 46-12B

Primeiramente é retomada a condição em que foram realizados os testes para suspensão. Além de a frequência ter sido medida sem o uso da caixa de acrílico, a balança também não estava ligada ao *software* Lab View. As medidas de massa procederam com as portas da balança fechadas de modo a ter estabilidade nas medidas.

As análises em triplicata procederam do mesmo lote de suspensão e ocorreram durante três dias consecutivos. Não houve controle das condições ambientais no local onde foram realizados os testes (LCM/UCS). Embora a variação da temperatura (19°C-22°C) tenha sido pequena, a variação da umidade relativa (43%-56% HR) pode ter influenciado nos resultados. A variação de massa *versus* tempo e a variação de massa *versus* a umidade da cobertura são apresentadas na Figura 47.



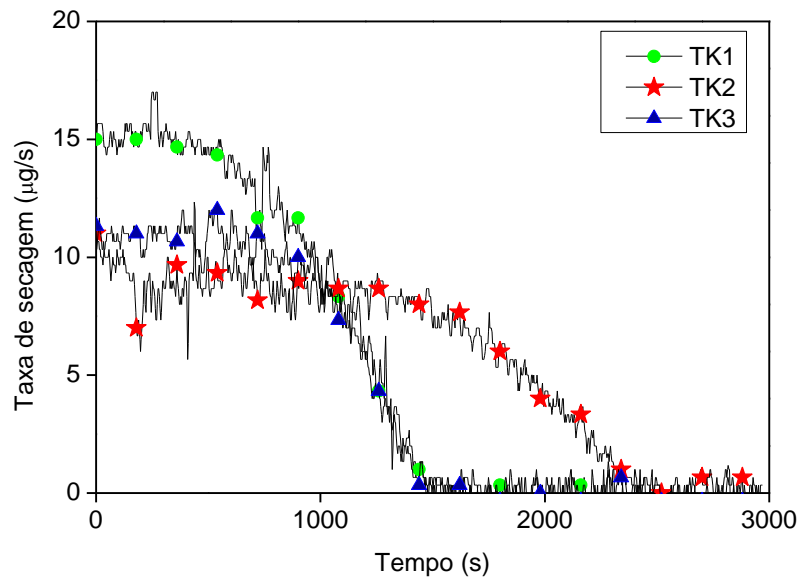


**Figura 47:** a) Variação de massa ( $\Delta m$ ) versus tempo e b) versus a umidade da cobertura da suspensão 46-12B sobre a fita magnetoelástica.

A variação de massa diretamente relacionada à diminuição da quantidade de água presente na amostra (umidade) deve ser analisada da mesma forma como feito com a suspensão 44-12R. A variação de massa acentuada de TK1 deve-se ao elevado nível de umidade da cobertura (Figura 47-b). Embora a suspensão tenha mais água na sua composição do que TK3, não é suficiente para que sua massa total seja superior. Logo, analisando TK2, além dos 16% a mais de água inicial que TK3, a amostra também apresenta uma quantidade maior de material seco, justificando a maior massa (Figura 47a).

Novamente, a dificuldade de deposição de uma camada uniforme da suspensão sobre a fita somada a impossibilidade de controlar a umidade em quantidades pequenas, foram os obstáculos encontrados durante o estudo.

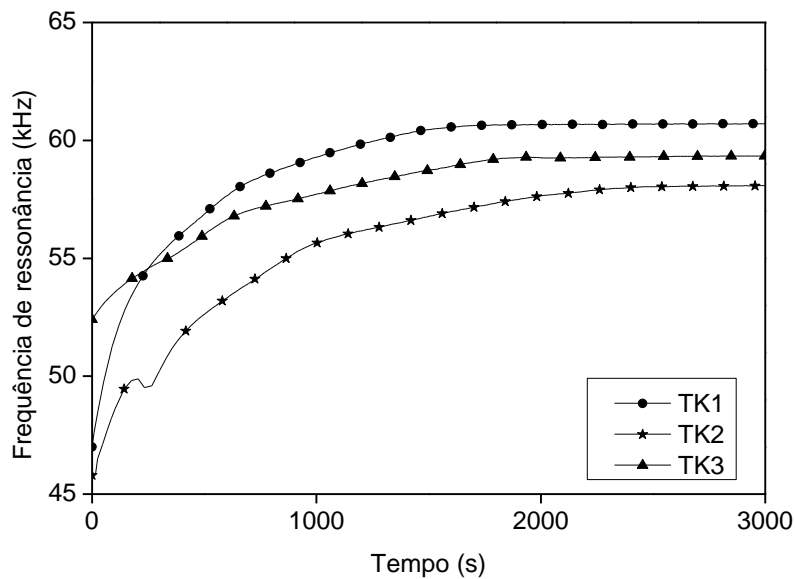
Na figura 48 é apresentada a taxa de secagem da suspensão 46-12B em função do tempo. Embora a taxa de secagem de TK1 seja superior em  $5\mu\text{g/s}$  às outras duas curvas, seu comportamento foi o mesmo que TK3 no período de queda da taxa de secagem. A fita TK2 precisou do dobro do tempo para cessar a variação.



**Figura 48:** Taxa de secagem *versus* tempo ( $t$ ) da suspensão 46-12B depositada sobre a fita.

#### 5.4.1 Comportamento da frequência de ressonância

Na Figura 49 é apresentado o comportamento da frequência experimental *versus* o tempo. Nota-se que o comportamento dessa suspensão é diferente da suspensão anteriormente analisada.



**Figura 49:** Frequência de ressonância experimental *versus* o tempo do sensor coberto com a suspensão 46-12B.

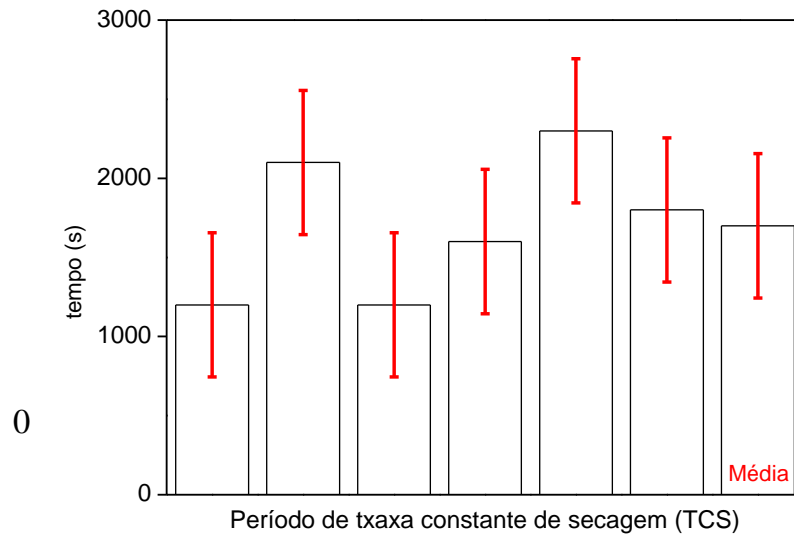
Para tempos curtos, a frequência das triplicatas apresentou comportamento curvo. Linhas retas indicariam secagem a uma condição constante, diferente do que possivelmente aconteceu com a suspensão 46-12B. Sem o uso da caixa de acrílico, a bobina ficou exposta ao fluxo de ar da sala onde as medidas eram realizadas. Certamente, a umidade, a mineralogia e o tamanho das partículas influenciaram nesse comportamento.

Da mesma forma que a amostra 44-12R buscou-se relacionar os “joelhos” das curvas de massa e frequência que devem coincidir. Os tempos apresentados na Tabela 11 foram determinados traçando retas nas curvas da Figura 47(a) e da Figura 49.

**Tabela 11:** Tempos dos “joelhos” das curvas de massa ( $t_m$ ) e frequência experimental ( $t_{f\ experimental}$ ) para a suspensão de argila 46-12B.

<b>Triplicata</b>	<b><math>t_m</math> (s)</b>	<b><math>t_{f\ experimental}</math> (s)</b>
TK1	1200	1600
TK2	2100	2300
TK3	1200	1800

O tempo médio onde o “joelho” das curvas deveria ocorrer é 1700 segundos. O desvio padrão calculado a partir dessa amostragem foi de 456 segundos. A Figura 50 apresenta o desvio padrão do tempo para cada uma das curvas na transição do estágio constante para a queda acentuada da secagem.



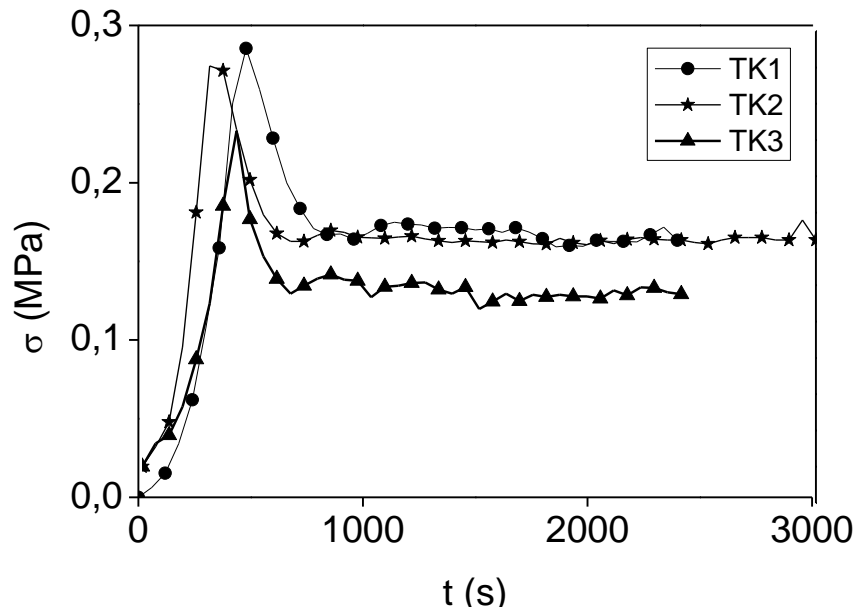
**Figura 50:** Desvio padrão dos instantes que identificam a transição dos estágios de taxa constante de secagem para o estágio de queda acentuada da secagem da suspensão 46-12B.

#### 5.4.1.1 Tensão da argila 46-12B

Para entender as curvas de frequência de ressonância experimental, deve ser considerado o efeito  $\Delta E$ , as propriedades físicas da fita e da cobertura e as tensões geradas pela suspensão de argila. As medidas de tensão, realizadas em triplicata, foram medidas com a técnica do cantilever.

A tensão desenvolvida pela cobertura no sensor *versus* o tempo é apresentada na Figura 51. A tensão gerada no substrato foi calculada a partir da equação 3.2. As seguintes características do sensor e da suspensão de argila foram consideradas:  $E_s=100\text{GPa}$ ,  $E_c=500\text{MPa}$ ,  $\nu_s=0,33$ ,  $\nu_c=0,22$ ,  $h_s=29\mu\text{m}$ ,  $h_c=97\mu\text{m}$  e  $L=23\text{mm}$ .





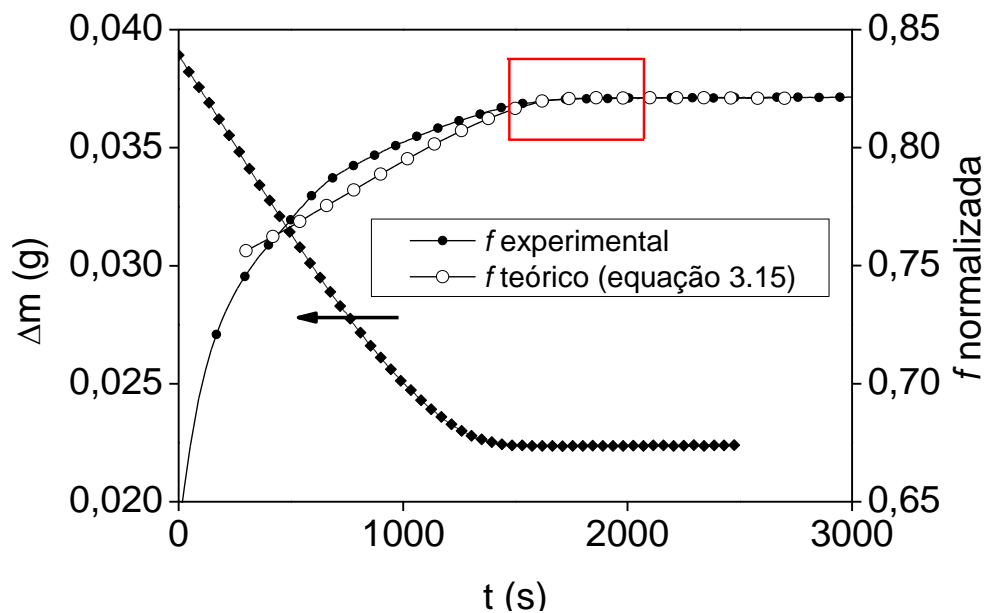
**Figura 51:** Curva de tensão *versus* tempo para as triplicatas TK1, TK2 e TK3 da argila 46-12B.

O comportamento das curvas de tensão da suspensão 46-12B é consideravelmente diferente da suspensão anteriormente analisada. A tensão máxima atingida é 0,29Mpa, 33% menor que a suspensão 44-12R. O tempo necessário para atingir a tensão máxima para a argila 46-12B também é  $\frac{1}{3}$  menor que o tempo que foi necessário para atingir a tensão máxima da argila 44-12R. O relaxamento das tensões, após atingir o ponto máximo, é bastante acentuado demonstrando um sítio bem definido para cada triplicata. Para tempos longos, a tensão se manteve constante sem o surgimento de novo sítios de tensão como os observados por Kiennemann et al. (2005) em seus estudos.

Novamente é ressaltado que as fitas medidas no microscópio ótico pelo método de deflexão, não são as mesmas unidades cuja frequência de ressonância foi estudada em função do tempo. As tensões apresentadas na Figura 51 foram utilizadas no cálculo da frequência de ressonância que também incorpora o efeito  $\Delta E$  (equação 3.15). Os valores estabelecidos para  $K_0$  e  $\beta$  são relacionados na Tabela 12. A variação de massa e frequência de ressonância normalizada em função do tempo para TK3 é demonstrado na Figura 52. Enquanto uma das curvas da frequência representa os valores experimentais, a outra representa o modelo teórico calculado com a equação 3.15 utilizando os valores de tensão da Figura 51.

**Tabela12:** Constantes de anisotropia e razão da velocidade do som na cobertura e na fita sensora para a suspensão de argila 46-12B.

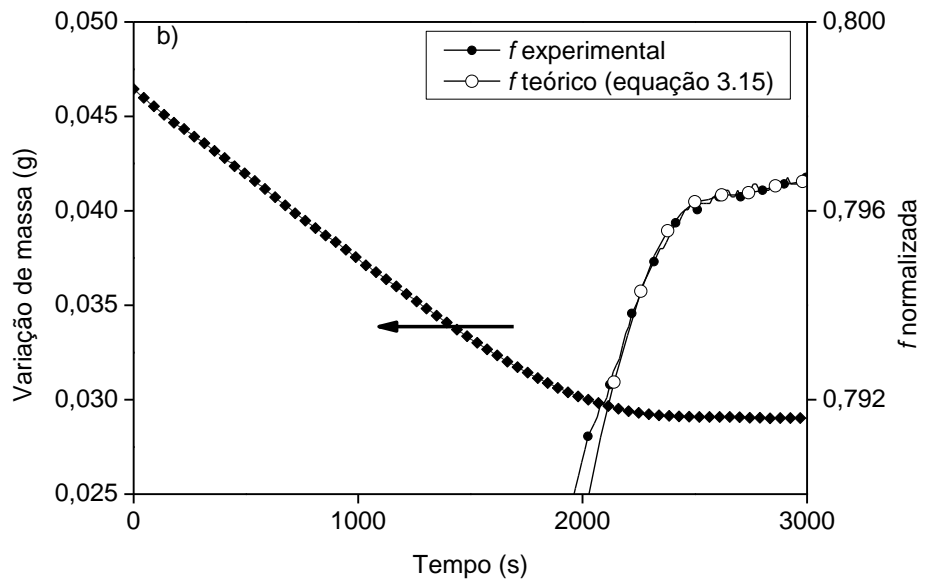
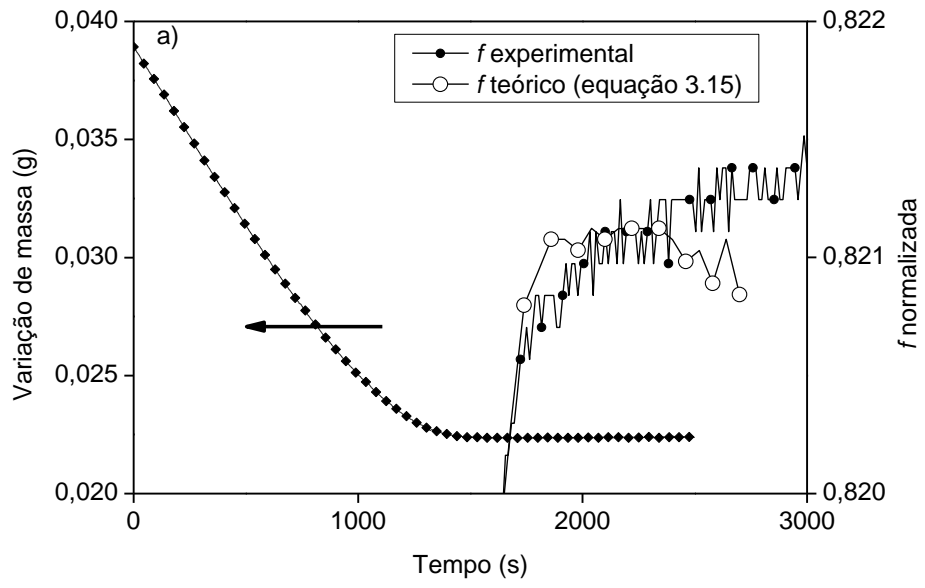
	$K_0$ ( $J/m^3$ )	$\beta$
TK1	600	0,370
TK2	650	0,330
TK3	600	0,148

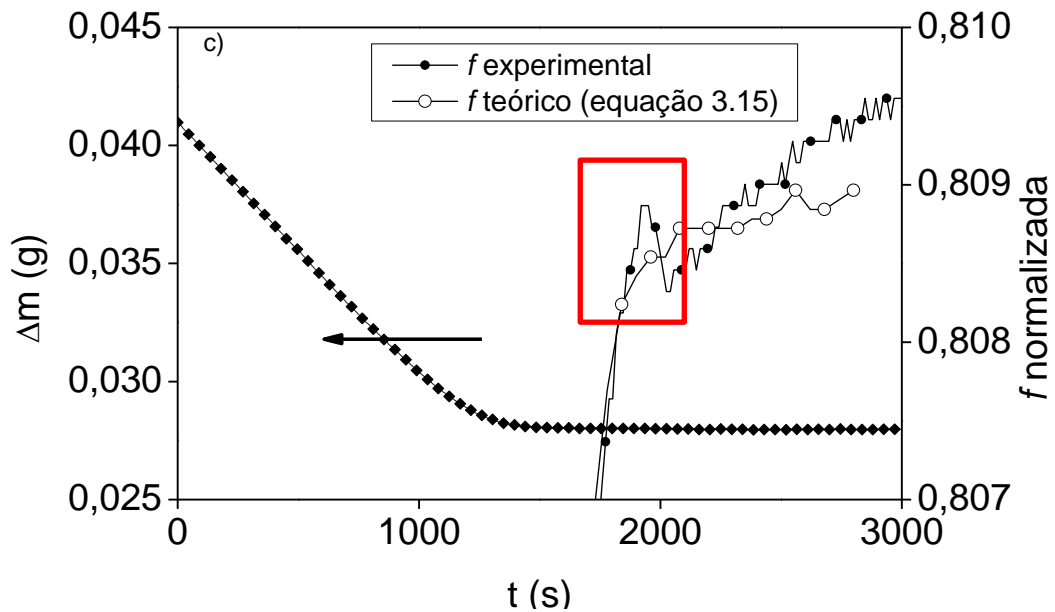


**Figura 52:** Variação de massa e frequência normalizada *versus* tempo para uma amostra TK3 da suspensão 46-12B.

O ajuste no tempo das frequências teóricas de modo a coincidir com o “joelho” da curva de frequência experimental foi de 300 segundos para TK1, 100 para TK2 e 400 segundos para TK3.

Para tempos longos, acima de 1500 segundos (Figura 52), as frequências se mantêm constantes. Observando em detalhe a área destacada, percebe-se que a frequência do modelo teórico (equação 3.15) é muito semelhante à curva da frequência experimental. Na Figura 53 são demonstrados os detalhes das triplicas utilizando o modelo teórico da equação 3.15.





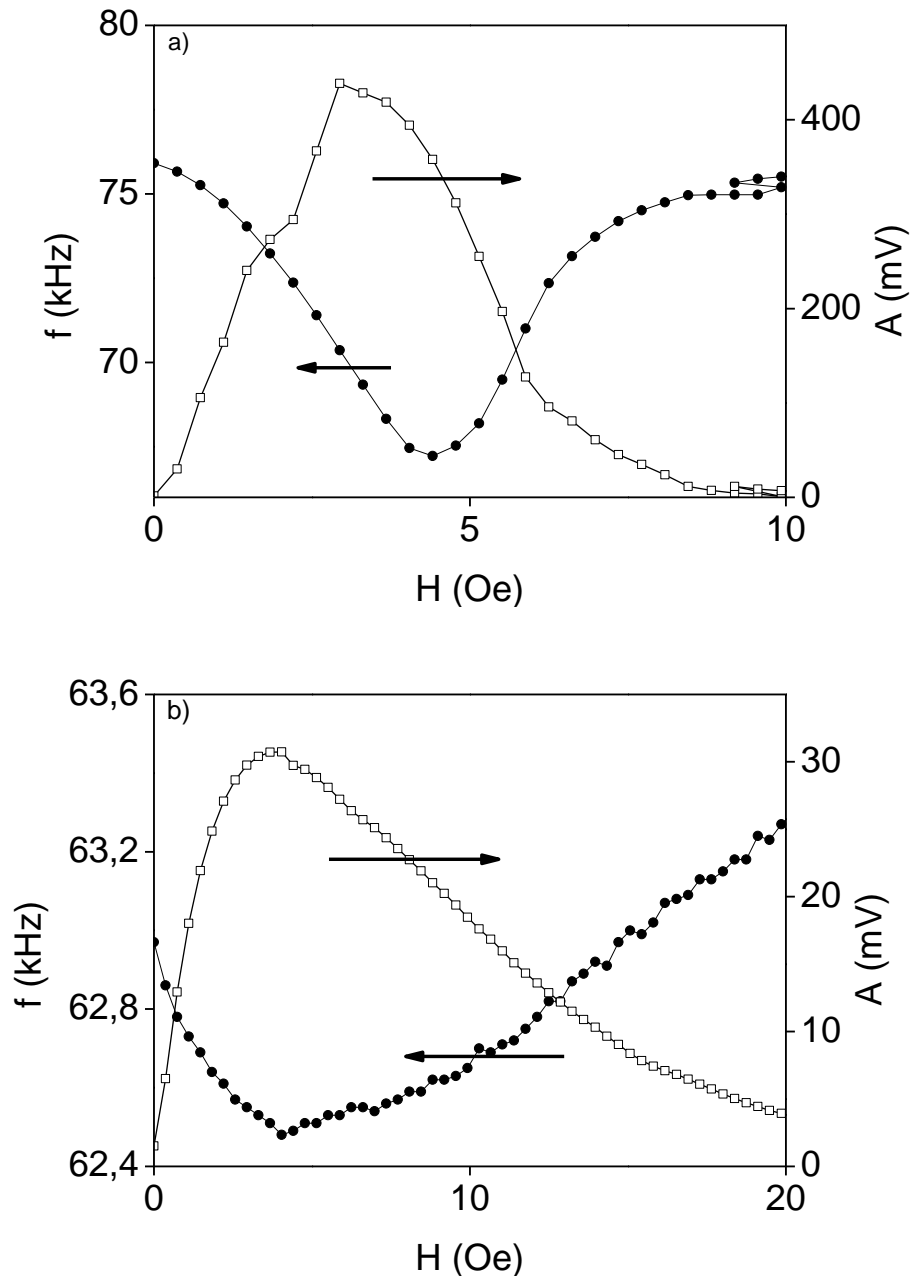
**Figura 53:** Variação de massa e frequência normalizada *versus* tempo para as amostras a) TK1, b) TK2, c) TK3 da suspensão 46-12B.

Os valores de  $K_0$  e  $\beta$  são arbitrários e se relacionam. Analisando a Figura 53, é possível verificar um pequeno “pico” na curva de frequência experimental TK3 em 1900 segundos indicando a tensão do material cerâmico. O valor de  $K_0$  para TK3 é razoavelmente menor que os demais. Diminuindo ainda mais o valor dessa variável, ocorre a formação de um pico bastante acentuado na curva da frequência teórica (área destacada).

### 5.5 Análise das fitas termicamente tratadas

Os tratamentos térmicos tiveram por objetivo eliminar as tensões residuais e induzir as anisotropias das fitas magnetoelásticas. Não foi possível tirar muitas conclusões sobre o comportamento das fitas tratadas em virtude da quantidade insuficiente de fitas, que impediu que mais testes fossem realizados. No entanto, alguns resultados preliminares podem indicar a direção em que experimentos mais completos poderiam evoluir.

A frequência de ressonância, proporcional ao módulo de elasticidade, bem como a amplitude do sinal dessas fitas em função do campo magnético DC aplicado são apresentados na Figura 54.

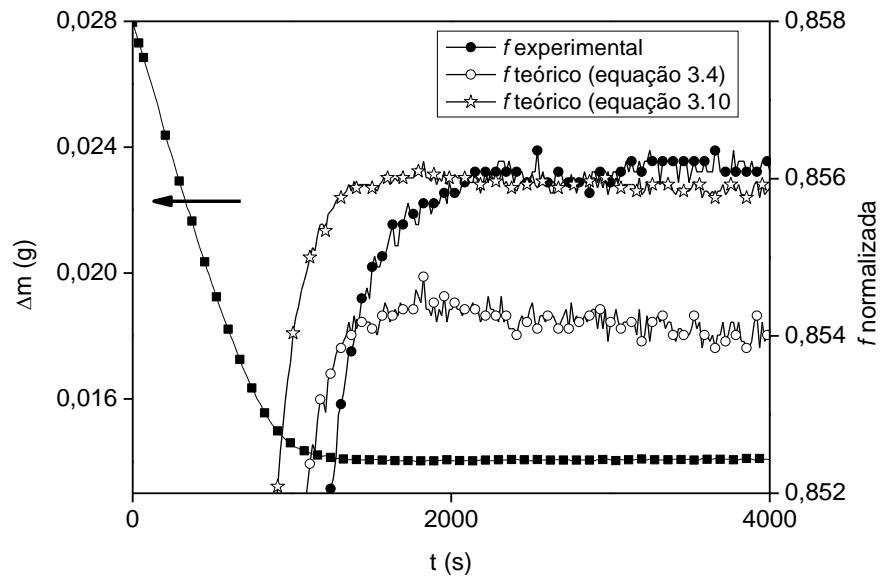


**Figura 54:** Efeito  $\Delta E$  das fitas termicamente tratadas. a) Sem cobertura e b) com cobertura da suspensão de argila.

Analisando as figuras é possível destacar que a frequência de ressonância e a amplitude indicam maiores variações no módulo de elasticidade quando recebem tratamento térmico. Na Figura 54(a), foi observada uma variação na frequência de ressonância de  $\approx 9$  kHz, muito superior ao que foi visto na Figura 43(a) para uma fita não-tratada ( $\approx 2$  kHz). Para a mesma fita tratada e sem cobertura (Figura 54-a), houve um aumento superior a 30% na amplitude do sinal em relação à Figura 43(a). A sensibilidade da fita ao amortecimento

também é perceptível quando a fita recebe cobertura. A amplitude do sinal varia de 100mV (Figura 43-b) para 30mV (Figura 54-b).

O comportamento da frequência de ressonância experimental e as frequências teóricas em função do tempo são apresentados na Figura 55. A frequência calculada com equação 3.4 considera as variações de massa da cobertura e a frequência dada pela equação 3.10 trata também das diferentes propriedades elásticas do sensor e da argila.

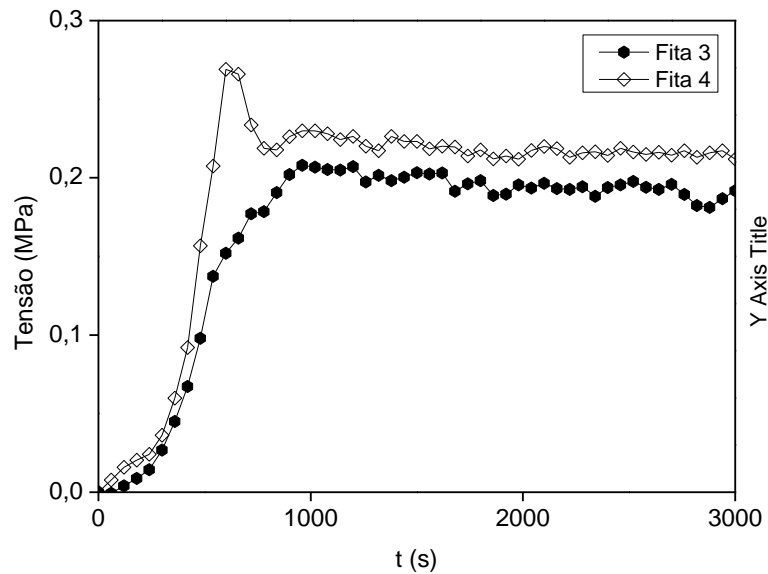


**Figura 55:** Variação de massa e frequência de ressonância em função do tempo para as curvas experimental e teórica coberta com a suspensão 44-12R.

Analisando a figura, percebe-se que a massa da cobertura do sensor justifica 99% da variação da frequência. Novamente, considerando  $E_s = 101,3\text{GPa}$  e  $\rho_s = 7,9\text{g/cm}^3$  é determinado  $v_s$ . Ajustando os dados da Figura 55 à Eq. 3.10 foi encontrado o parâmetro  $\beta=0,54$ . Aplicando a equação 3.11, temos que  $v_a = 1,9\text{km/s}$  após a água livre ter sido removida da suspensão.

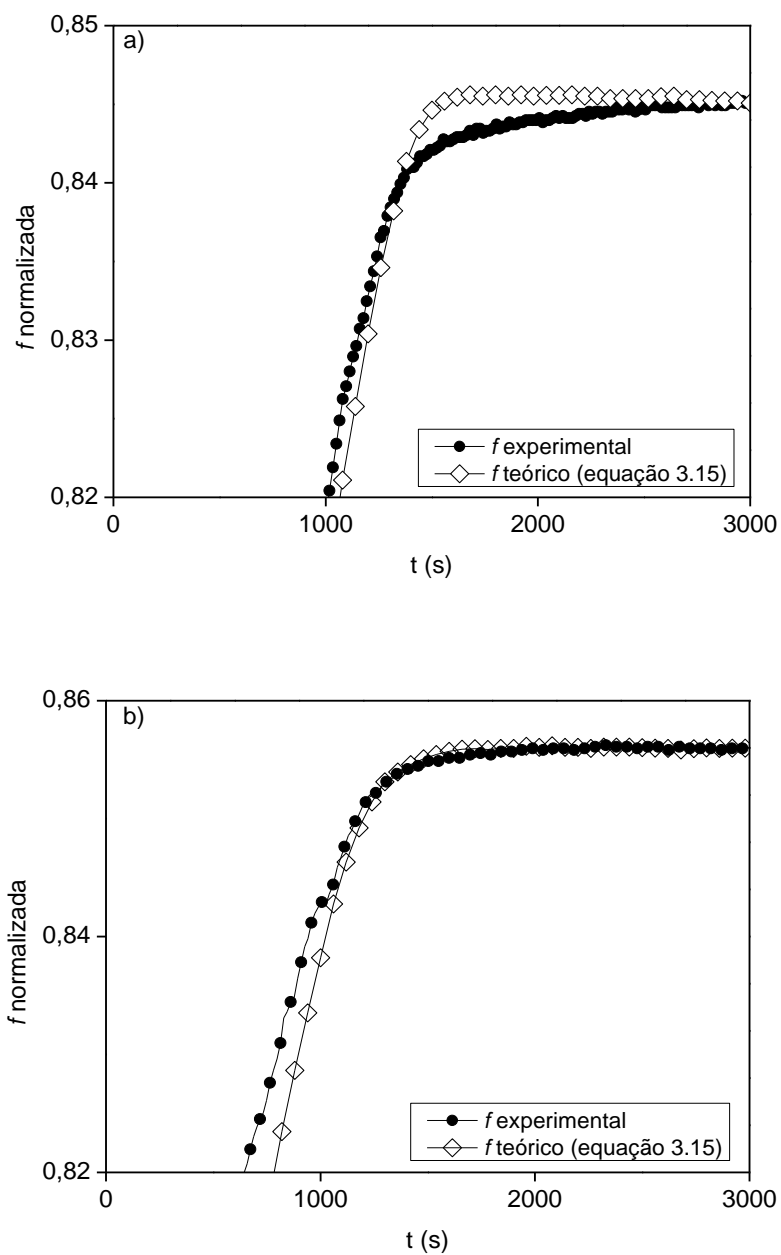
Com exceção da curva de frequência que considera  $\beta$ , a não concordância do “joelho” das curvas de frequência com o instante em que a variação de massa passa a ser constante é atribuído a diferenças entre os sensores (um que mede a variação de massa na balança e o outro, a frequência nas bobinas de Helmholtz). Um ajuste no tempo seria necessário para sobrepor as curvas: 150 segundos na curva do modelo teórico da equação 3.4 e 350 segundos na curva do modelo teórico da equação 3.10.

As tensões das fitas termicamente tratadas também foram medidas pela técnica do cantilever. A suspensão de argila avaliada foi a 44-12R e a diferença de tensão entre as fitas é perceptível. Enquanto a fita 4 destaca um ponto máximo em 0,25Mpa, somente um platô é observado para a fita 3 (Figura 56). Os valores de tensão também são bem menores quando comparada com as fitas não tratadas (Figura 44).



**Figura 56:** Tensão das fitas termicamente tratadas medidas através da técnica do cantilever e cobertas com a suspensão 44-12R.

Não foi possível tirar muitas conclusões sobre o comportamento de tensão em fitas tratadas em virtude da quantidade insuficiente de fitas, que impediu que mais testes fossem realizados. Aplicando os valores da tensão da Figura 56 na equação 3.15, existe uma concordância razoável das curvas de frequência experimental e teórica que pode ser observada na Figura 57. No entanto, ainda não é possível afirmar se estes resultados são reprodutíveis o suficiente para chegar à conclusões.



**Figura 57:** Frequência de ressonância experimental e teórica *versus* o tempo para as fitas termicamente tratadas e cobertas com a suspensão de argila 44-12R. a) fita 3 e b) fita 4.



## 6 CONCLUSÕES

Uma plataforma de sensoriamento utilizando fitas magnetoelásticas Metglas<sup>®</sup>2826MB3 foi desenvolvida para estudar as tensões que surgem na argila durante a sua secagem. Duas argilas, 44-12R e 46-12B, extraídas do Vale do Caí no estado do Rio Grande do Sul foram analisadas.

A caracterização das amostras, em molde de alumínio, foi realizada através da cinética de secagem, retração e formação de trincas. A taxa de secagem de  $6\mu\text{g/s}$  foi a mesma para as duas argilas. O que as diferenciou foi a duração dos estágios de secagem, 5700 segundos para a argila 46-12R e 7000 segundos para a argila 46-12B no período de taxa constante de secagem.

O comportamento de retração entre as argilas foi visivelmente diferente. A argila 46-12B apresentou retração de 38% nas bordas e 40% no centro, a partir da espessura inicial de 1mm. Logo, a retração nas bordas da argila 44-12R foi de 50% e 30% no centro. A micro estrutura e mineralogia diferenciada das argilas refletem no seu comportamento de retração. A argila 46-12B apresenta estrutura elástica formada por partículas rígida capazes de suportar esforços gerados pelo processo de secagem e minimizar a retração entre centro e borda. Logo, a argila 44-12R apresenta maior diferença entre o centro e a borda da amostra devido a densidade das partículas, mais finas que a argila 46-12B, e que são arrastadas pelo fluxo da água que migra do centro para a borda causando maior não uniformidade entre as regiões.

Três tipos de trincas foram observadas nas amostras. A trinca tipo1, comum para as duas argilas, iniciou em uma extremidade do molde e atingiu a outra extremidade. A trinca tipo 2, que ocorreu na argila 46-12B, se ramificou a partir da trinca principal e alterou rapidamente a coloração dessa região. E a trinca tipo 3, também identificada na argila 46-12B, e a única causada pelas tensões internas da argila. A maior incidência de trincas na argila 46-12B, pode ser justificada pela menor fração de partículas finas. O empacotamento das partículas resulta em arranjos geométricos que favorecem a formação de poros e capilares, grandes facilitadores na remoção de água da amostra. A maior parte das trincas, para ambas as argilas, foi formada no período de taxa constante de secagem, conforme referenciado pela literatura.

Medidas de frequência de ressonância, utilizando sensores magnetoelásticos, foram realizadas para estudar a secagem das argilas. Os resultados encontrados foram comparados

com vários modelos teóricos. O primeiro modelo que considera o efeito da massa de água na cobertura da fita conseguiu explicar somente 30% da variação da frequência de ressonância. Por isso, as propriedades físicas dos materiais passaram a ser considerados no cálculo da frequência através de um segundo modelo.

No segundo modelo, as propriedades elásticas da camada são representadas em termos de um parâmetro  $\beta$ , a razão entre as velocidades de som na camada e na fita. O ajuste  $\beta=0,58$ , da argila 44-12R, determinou a velocidade do som da argila  $v_a = 2076 \text{ m/s}$ . Esse valor concorda com uma composição semelhante de argila encontrada na literatura ( $v_a = 2084 \text{ m/s}$ ). Embora as frequências tivessem sido reproduzíveis para tempos longos, não foram reproduzíveis no “joelho” da curva de frequência, que é onde a tensão da argila aparece.

Um novo modelo teórico foi ainda elaborado para levar em conta a tensão desenvolvida pela suspensão de argila durante a secagem. A comprovação de que o modelo teórico para a frequência de ressonância estaria adequado ao estudo veio da concordância entre o modelo e a frequência experimental.

As tensões de secagem foram medidas através da deflexão do substrato coberto com a suspensão de argila através da técnica do cantilever. As medidas realizadas em triplicata apresentaram bons resultados. A tensão máxima atingida pela suspensão 44-12R foi de 0,9MPa após 1300 segundos. O alívio das tensões ocorre com as trincas e mantém a tensão constante em 0,7MPa para tempos longos. A tensão foi incorporada ao cálculo da frequência através do efeito  $\Delta E$  utilizando a equação 3.15. O modelo foi capaz de reproduzir bem a variação de frequência, principalmente no “joelho” da curva.

A incorporação das tensões da argila 46-12B no novo modelo teórico também foi realizada. As tensões, medidas com cantilever, apresentaram valores três vezes menor que a argila 44-12R, que foi de 0,3MPa e um intervalo de tempo menor, 1400 segundos. O modelo teórico representou bem o comportamento da frequência.

As fitas amorfas usadas neste trabalho foram *as cast* na sua maioria. Embora algumas fitas tratadas termicamente também puderam ser estudadas, a sua indisponibilidade em quantidade suficiente dificultou sua investigação no assunto.

A utilização de sensores magnetoelásticos se mostrou interessante para estudar às variações de frequência de ressonância, sendo apropriado, portanto, para a realização das medidas utilizando argila. Da mesma forma, o modelo teórico aqui apresentado mostrou-se

adequado, dentro das condições de estudo encontradas, para justificar o efeito de tensões desenvolvidas pela suspensão de argila sobre a frequência de ressonância do sensor.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Elaboração de um dispositivo portátil para efetuar as medidas de frequência do sensor. Devido às pequenas dimensões, esse dispositivo poderá ser disposto sobre uma balança analítica e medir a variação de massa do mesmo sensor onde é medida a variação da frequência.
- Realizar o tratamento térmico das fitas sensoras, variando a intensidade do campo, tempo e temperatura de tratamento. Realizar o tratamento sob tensão aplicada, determinar a organização dos domínios magnéticos e avaliar os resultados.
- Deposição de uma cobertura uniforme e com espessura assegurada da suspensão sobre a fita sensora. A utilização de um dispositivo comercial chamado *doctor blade* é o ideal. Esse dispositivo, que conta com um sistema de vácuo também evita que haja bolhas de ar na cobertura depositada.
- Estudar o comportamento de secagem de diferentes espessuras da suspensão de argila sobre a fita sensora.
- Realizar as medidas de tensão e frequência de ressonância em ambiente controlado de temperatura e umidade. É importante avaliar a influência dessas variáveis no processo de secagem da suspensão. O uso de uma câmara climática é o ideal.
- Realizar o estudo com materiais de propriedades físicas conhecidas. Uma sugestão é o uso do óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), material cerâmico bastante conhecido e de diversas aplicações.
- Desenvolver modelagem computacional para interpretação das medidas.

## 8 REFERÊNCIAS

ATKINSON, D., DUHAJ, P. Magnetoelastic behaviour of amorphous bimetallic ribbons, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.157/158, p.156-158, 1996.

BAI, M.; SEITZ, W.R. A fiber optic sensor for water in organic solvents based on polymer swelling. **Journal Talanta**, v.41, p.993-999, 1994.

CARTER, C.B.; NORTON, M.G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**, Editora Springer, p.2-3;8;18;426, 2007.

CHIU, R. C.; CIMA, M. J. Drying of granular ceramic films: II drying stress and saturation uniformity. **Journal of the American Ceramic Society**, v.76[11], p.2769-77,1993.

CHOU, C.-P.; DAVIS, L.A.; HASEGAWA, R. **Journal of Applied Physics**, v.50, p.3334, 1979.

CLAUSSEN, N. **Technologie keramischer Werkstoffe**. Institut für Keramische Hochleistungswerkstoffe. Hamburg, TUHH, 1995.

COEY, J.M.D., **Magnetism and Magnetic Materials**, p.32; 168; 174-181; 477, New York: Cambridge, 2009.

CORCORAN, E. M. Determining stress in organic coatings using plate beam deflection, **Journal of paint technology**. v.41, p.635-640, 1969.

CULLITY, B.D., GRAHAM, C.D., **Introduction to Magnetic Materials**. Institute of Electrical and Electronics Engineers, New Jersey; Editora John Wiley & Sons, Inc., Ed.2, p.240-243, 2009.

DRAFTS, B. Acoustic wave technology sensors. **IEEE transactions on microwave theory and techniques**, v.49. no.:4, april, 2001.

**FEE. Fundação de Economia e Estatística Siegfried Emanuel Heuser**. Municípios do Conselho Regional de Desenvolvimento (Corede) Vale do Caí. Porto Alegre, 2008.

GRIMES, C.A.; KOUZOUDIS, D.; DICKEY, E.C; QIAN, D.; ANDERSON, M.A.; SHAHIDAIN, R.; LINDSEY, M.; GREEN, L. Magnetoelastic sensors in combination with nanometer-scale honeycombed thin film ceramic TiO<sub>2</sub> for remote query measurement of humidity. **Journal of Applied Physics**, v.87, p.5341-5343, 2000.

GRIMES, C.A.; KOUZOUDIS, D. Remote query measurement of pressure, fluid-flow velocity, and humidity using magnetoelastic thick-film sensors. **Sensors and Actuators A**, v.84, p.205-212, 2000.

GUTIERREZ, J., MUTO, V., SQUIRE, P.T, Induced anisotropy and magnetoelastic properties of Fe-rich metallic glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.287, p.417-420, 2001.

GRIMES, C. A.; ONG, K. G.; LOISELLE, K.; STOYANOV, P.G.; KOUZOUDIS, D.; Y.; TONG, C.; TEFIKU, F. Magnetoelastic sensors for remote query environment monitoring, **Journal Smart Materials and Structures**, v.8, p.639-646, 1999.

GRIMES, C.A.; ROY, S.C.; RANI, S.; CAI, Q. Theory, Instrumentation and Applications of Magnetoelastic Resonance Sensors: A Review. **Sensors**, v.11, p.2809-2844; doi: 10.3390/s110302809, 2011.

GUTIERREZ, J., BARANDIARAN, J.M., NIELSEN, O.V. Magnetoelastic properties of some Fe-rich Fe-Co-Si-B metallic glasses, **Physica Status Solidi**, v.111, p.279-283, 1989.

HERNANDO, A.; VÁZQUEZ, M.; BARANDIARÁN, J.M. Metallic glasses and sensing applications. **Journal of Physics E Scientific Instruments**, v.21, p.1129-1139, 1988.

HERZER, G. Magnetic materials for electronic article surveillance. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.254-255, p.598-602, 2003.

HOTZA, D.; GREIL, P. Review: aqueous tape casting of ceramic powders, **Materials Science and Engineering A**, v.202, p.206-217, 1995.

**Image J 1.47.** Disponível em: <<http://www.baixaki.com.br/download/imagej.htm>> Acesso em: mai. 2013.

JILES, D. **Introduction to Magnetism and Magnetic Materials**. New York; Editora Chapman & Hall, Ed.2. p.121-129, 1998.

JUNKALA, M.; SIN, P.; TRNÍK, A.; BACÍK, P.; STUBNA, I. **Temperature dependence of bricks clay's sound velocity**. Disponível em: <<http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:iZwm1vOTRmIJ:conferences.ukf.sk/index.php/phdconf/phdconf2012/paper/download/973/284+&cd=1&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br>>. Acesso em: ago. 2013.

KIENNEMANN, J.; CHARTIER, T.; PAGNOUX, C.; BAUMARD, J.F.; HUGER, M.; LAMÉRANT, J.M. Drying mechanisms and stress development in aqueous alumina tape casting, **Journal of European Ceramic Society**, v. 25, p.1551-1564, 2005.

**Laboratório de análises de Minerais e Rochas da Universidade Federal do Paraná.** Análise mineralógica qualitativa por difratometria de raios x. Identificação dos documentos: N. LAMIR: 536/12-14 e N.LAMIR: 536/1216. Ano 2012.

LACHEISSERIE, E. du T.de. Magnetoelastic properties of amorphous alloys. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.25, p.251-270, 1982.

LAN, W.; XIAO, P. Constrained drying of aqueous yttria-stabilized zirconia slurry on a substrate. I: Drying mechanism. **Journal of the American Ceramic Society**, v.89(5), p.1518-1522, 2006.

LAN, W.; XIAO, P. Drying stress of yttria-stabilized-zirconia on a metal substrate. **Journal of the European Ceramic Society**, v.27, p.3117-3125, 2007.

LIANG, C.; MORSHED, S. PROROK, B.C. Correction for longitudinal mode vibrations in thin slender beams, **Applied Physics Letters**, v.90, p.221912, 2007.

LIVINGSTON, J. D., Magnetomechanical properties of amorphous metals, **Physica Status Solidi**, v.70, p.591-596, 1982.

LIU, N.C.W.; HERZER, G. Method of annealing amorphous alloys. **European patent specification (EP1791136B1)**. Bulletin 2007/22.

MARTINEZ, C.J.; LEWIS, J.A. Shape Evolution and Stress Development during Látex – Sílica Film Formation. **Langmuir**, v.18, p.4689-4698, 2002.

**Metglas Company**. Disponível em:

<[http://www.metglas.com/products/magnetic\\_materials/2826mb.asp](http://www.metglas.com/products/magnetic_materials/2826mb.asp)> Acesso em: abr. 2012.

JAIN, M.K.; SCHMIDT, S.; ONG, K.G.; GRIMES, C.A. Magnetoelastic remote query temperature and humidity sensors. **Journal Smart Materials and Structures**, v.9, p.502-510, 2000.

MOSCON, P.S. **Textura magnética, distribuição de anisotropia e efeitos magnetomecânicos em metais amorfos magnetostrictivos obtidos por Melt-Spinning**. 154f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.

MUNGLE, C., GRIMES, C.A., DRESCHER, W.R. Magnetic field tuning of the frequency-temperature response of a magnetoelastic sensor, **Sensors and Actuators A**, v.101, p.143-149, 2002.

NIELSEN, O.N. Effects of longitudinal and torsional stress annealing on the magnetic anisotropy in amorphous ribbon materials. **IEEE Transactions on magnetics**, v.21, No.5, September, 1985.

O'HANDLEY, R.C. **Modern Magnetic Materials: Principles and Applications**. USA; Editora John Wiley & Sons, Inc., p.218-223; 240-241, 2000.

OLIVEIRA, I.R.DE; STUDART, A.S.; PILEGGI, R.G.; PANDOLFELLI V.C. **Dispersão e Empacotamento de Partículas: Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico**. Editora Fazendo Arte; p.1-7, 2000.

PIROTA, K.R. **Influência de anisotropia induzida e magnetostricção na magnetoimpedância e em sua relaxação em fitas amorfas de FeCoSiB**. Dissertação de Mestrado em Ciências – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2009.

PUREZA, J.C.C. **Utilização de resíduos industriais de baixa granulometria em massas cerâmicas de argila vermelha: aspectos tecnológicos e ambientais**. 148f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

RAJU, G.B.; GREEN, D.J.; GUILLON, O. Evaluation of drying stress in coatings using an optical method. **Measurement Science & Technology**, v.23, p.7, 2012.

REED, J.S. **Principles of Ceramics Processing**. New York, USA, Editora John Wiley & Sons, Inc. (US), Ed. 2nd, v.1, p.545-557, 1995.

REH, H. **Engineering Materials and Processes: Extrusion in Ceramics**. Editora Frank Händle. Ed. Springer. Current Classification of Ceramic Materials p. 39, 2007.

RICE, R.W. **Mechanical properties of ceramics and composites-Grain and Particle Effects**. Editora Marcel Dekker, Inc. New York p. 457-467-, 2000.

RICHERSON, D.W. **Modern Ceramic Engineering Properties, Processing and use Use in Design**, New York, Editora CRV Press; Taylor & Francis Group. Ed.3; p.3-9, 2006.

SÁ, L.V. **Magnetostricção e anisotropia magnética de filmes de Cobalto em substratos de vidro e Silício**. 89f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2010.

SANTOS, A.D.; SEVERINO, A.M.; MISSELL, F.P. Stress dependence of the magnetic properties of amorphous Co-Fe-Si-B alloys. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.60, p.153-160, 1986.

SCHMIDT, S., GRIMES, C. A., Characterization of nano-dimensional thin-film elastic moduli using magnetoelastic sensors, **Sensors and Actuators A**, v94, p.189-196, 2001(a).

SCHMIDT, S., GRIMES, C. A., Elastic modulus measurement of thin films coated onto magnetoelastic ribbons, **IEEE Transactions on Magnetics**, v.37, p.2731-2733, 2001(b).

SCHMIDT, S. **Magnetoelastic sensors and their application for dynamic elastic modulus measurements of thin film coatings**. 97f. Master Thesis. Lexington Kentucky, 2000.

SQUIRE, P. T., Domain model for magnetoelastic behavior of uniaxial ferromagnets, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.140-144, p.1829-1830, 1995.

SQUIRE, P. T., Phenomenological model for magnetization, magnetostriction and  $\Delta E$  effect in field-annealed amorphous ribbons, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.87, p.299-310, 1990.

STOYANOV, P.G.; GRIMES C.A. A remote query magnetostrictive viscosity sensor, **Sensors and Actuators A**, v.80, p.8-14, 2000.

TANG, C.-S.; SHI, B.; LIU, C.; SUO, W.-B; GAO, L. Experimental characterization of shrinkage and desiccation cracking in thin clay layer. **Applied Clay Science**, v.52, p.69-77, 2011.

Tejedor, M.; García, J.A.; Carrizo, J.; Elbaile, L. Experimental evaluation of a roughness model of surface anisotropy in amorphous magnetic ribbons. **IEEE Transactions on Magnetics**, v.34, p.278-281, 1998.



TORMES, C.D., BELTRAMI, M., CRUZ, R.C.D., MISSELL, F.P. Characterization of drying stress using magnetoelastic sensors. Trabalho submetido à revista **Smart Materials and Structures**, 2013.

TUMANSKI, S., **Handbook of magnetic measurements**. New York: CRC Press, 2011.

TUMANSKI, S., **Handbook of Magnetic Measurements**. Warsaw University of Technology Poland. Editora CRC Press, Taylor & Francis Group, 2011.

VIEIRA, C.M.F.; FEITOSA, H.S.; MONTEIRO, S.N. Avaliação da secagem de cerâmica vermelha através da curva de Bigot. **Cerâmica Industrial**, v.8(1) Jan/Fev, 2003.

ZENG, K.; GRIMES, C.A. Wireless Magnetoelastic Physical, Chemical, and Biological Sensors, **IEEE Transactions on Magnetoelastics**, v.43, n.6, 2007.

ZORZI, J. E.; ECHEVERREGARAY, S. G.; EMILIANO, J. V.; PEROTTONI, C. A.; R.C.D. Characterization of ceramic raw materials from the Caí River Valley, RS, Brazil. **Cerâmica**, v.58, p.509-515, 2012.