

CERÂMICAS DO TIPO PZT-PMN

Droescher, R. E.^{1,2}; Sousa, V. C.¹; Bergman, C. P.²

1- UFRGS /DEMAT/ LABIOMAT e Cerâmicas Avançadas, Bento Gonçalves, 9500, Setor 4, Prédio 74, 91 509-900 – Porto Alegre, 51- 3308 9521

2- UFRGS/ DEMAT/ LACER

RESUMO

No presente trabalho, pretende-se obter cerâmicas piezoelétricas referente ao sistema PZT –PMN ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$). Foram analisadas cerâmicas do tipo 0,65PZT-0,35PMN ($(\text{Pb}(\text{Mg}_{0,1167}\text{Nb}_{0,2300}\text{Zr}_{0,3380}\text{Ti}_{0,3120})\text{O}_3)$), 0,75PZT-0,25PMN ($(\text{Pb}(\text{Mg}_{0,083}\text{Nb}_{0,1675}\text{Zr}_{0,3900}\text{Ti}_{0,3600})\text{O}_3)$) e o 0,85PZT-0,15PMN ($(\text{Pb}(\text{Mg}_{0,0500}\text{Nb}_{0,1000}\text{Zr}_{0,4420}\text{Ti}_{0,4080})\text{O}_3)$). A influência da calcinação e da concentração de PZT sobre a obtenção das fases cristalinas, microestrutura e densidade foram avaliadas. As amostras foram processadas pelo método de mistura de óxidos e submetidas a diferentes temperaturas de calcinação, antes da sinterização final. Utilizou-se as técnicas de difração de raios x (DRX) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para identificar as fases formadas e analisar a microestrutura, respectivamente. O principal resultado é que o melhor processo de obtenção de qualquer uma das composições é realizar três queimas antes da sinterização final a 1200 °C/ 4 h. Desta forma, se garante a obtenção das fases cristalinas características deste tipo de sistema, tais como: perovskita, pirocloro e PbO e também tende a favorecer a densificação das amostras.

Palavras chaves: Piezoelétricos, PMN-PZT, perovskita, pirocloro, processamento cerâmico

INTRODUÇÃO

Os materiais piezoelétricos possuem a propriedade de se expandirem e se contraírem quando submetidos a esforços de tensão (campo elétrico) sendo polarizados. A piezoelectricidade uma propriedade característica dos materiais ferroelétricos com estrutura cristalina tipo perovskita ABO_3 . Vários trabalhos tem sido desenvolvidos para obter materiais piezoelétricos utilizando o sistema PZT-PMN⁽¹⁻¹⁰⁾ que possibilitam a obtenção de materiais cerâmicos piezoelétricos com excelentes características.

Neste trabalho faremos a variação dos parâmetros de sinterização e quantidade de PZT. Inicialmente, pretende-se definir os parâmetros de sinterização no processo de obtenção do sistema 0,75PZT – 0,25PMN, já conhecido por ter excelentes propriedades piezoelétricas. Com os parâmetros de sinterização definidos, será estudado a influência da quantidade de PZT sobre as propriedades microestruturais destas cerâmicas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção dos sistemas 0,75PZT-0,25PMN
($\text{Pb}(\text{Mg}_{0,08325}\text{Nb}_{0,16675}\text{Zr}_{0,3900}\text{Ti}_{0,3600})\text{O}_3$),
($\text{Pb}(\text{Mg}_{0,0500}\text{Nb}_{0,1000}\text{Zr}_{0,4420}\text{Ti}_{0,4080})\text{O}_3$) e
($\text{Pb}(\text{Mg}_{0,1167}\text{Nb}_{0,2300}\text{Zr}_{0,3380}\text{Ti}_{0,3120})\text{O}_3$) foi utilizado o método convencional de mistura de óxidos. Os reagentes usados neste trabalho são Nb_2O_5 , ZrO_2 , TiO_2 , MgCO_3 e PbO . Inicialmente uma composição intermediária foi obtida antes de inserir o chumbo. Para tanto o Nb_2O_5 , ZrO_2 , TiO_2 e MgCO_3 foram misturados usando o moinho de bolas, utilizando alumina como meio de moagem, água destilada 1:1, um ligante (PVA) e ainda um defloculante (Disperlan). A homogeneização da mistura foi feita durante de 3 horas. Após a moagem o pó foi submetido a secagem em estufa a 110 °C e a desaglomeração em peneira # 200. Posteriormente o pó obtido foi submetido a calcinação a 1200°C por 4 h a uma taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min. Posteriormente o PbO foi adicionado com um excesso de 2% em massa à composição obtida na fase anterior, chamada de composição intermediária. Após esta etapa foram feitas 3 rotas diferentes antes da sinterização das amostras. Sendo que as três composições foram feitas segundo a rota 2, que foi a que apresentou maior densificação e somente a composição 0,75PZT-0,25PMN foi realizada ainda nas rotas 1 e 3.

Na rota 1, após adição do PbO , o pó resultante foi submetido a conformação utilizando uma prensa uniaxial a 187 MPa. O pó foi conformado na forma de discos medindo 10 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura. Posteriormente, o pó conformado foi sinterizado a 1200 °C durante 4 horas.

Na rota 2, após adição do PbO , o pó resultante foi calcinado a 800 °C, durante 2 horas. Após calcinação o pó resultante foi submetido à moagem em moinho de

bolas e desaglomeração em peneiras # 200. O pó resultante da calcinação e desaglomeração foi submetido à conformação idêntica a realizada na Rota 1. As amostras conformadas foram submetidas à calcinação, desta vez a 500 °C por 4 h com taxa de aquecimento/resfriamento de 1 °C/min. Após a calcinação, as amostras foram sinterizadas a 1200 °C durante 4 horas.

Na rota 3, após adição do PbO, o pó resultante foi calcinado a 800 °C, durante 2 horas. O pó resultante da calcinação foi submetido à conformação idêntica a realizada na Rota 1 e Rota 2. Porém, as amostras conformadas foram sinterizadas a 1200C durante 4 horas, sem calcinação prévia.

As etapas de calcinação foram realizadas em um forno SANCHIS em um sistema fechado para evitar a volatilização do PbO durante o processo.

As amostras foram caracterizadas por DRX utilizando um difratômetro marca PHILIPS modelo X'PERT. A análise da microestrutura foi realizada para averiguar o tamanho dos grãos, a distribuição da porosidade e o grau da uniformidade microestrutural. A microestrutura das amostras foi analisada utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca pela JOEL modelo JMS5800. Para determinar a densidade e porosidade, foi utilizado o método de Arquimedes.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela I apresenta a densidade da composição 0,75PZT-0,25PMN obtida por diferentes rotas (1, 2 e 3). De acordo com a Tabela a densidade das amostras tende a ser maior após seguir a Rota 2. Nesta rota, obteve-se 96,83 % de densidade e 2,58 % de porosidade para esta composição.

Tabela I – Densidade a verde(DV), densidade a verde relativa(DVR), densidade aparente(DA), absorção de água (AA), Porosidade aparente (PA) e densidade aparente relativa (DAR) das amostras obtidas nas diferentes rotas .

Amostra	DV	DVR	PA(%)	AA(%)	DA(g/cm ³)	DAR(%)
Rota 1	4,64 ± 0,10	63,64	26,01 ± 3,34	0,044 ± 0,006	5,93 ± 0,62	80,95 ± 8,51
Rota 2	5,29 ± 0,46	72,26	2,58 ± 0,46	0,004 ± 0,001	7,09 ± 0,18	96,83 ± 2,43
Rota 3	5,00 ± 0,06	68,33	2,87 ± 1,30	0,004 ± 0,002	6,90 ± 0,38	94,29 ± 5,16

As Figuras 1 a 3 apresentam os difratogramas correspondentes às amostras obtidas seguindo as Rotas 1, 2 e 3 respectivamente. Utilizando a rota 1, foi possível obter, após sinterização a 1200 C a fase perovskita, o pirocloro β (cúbico) e pirocloro α (romboédrico). Seguindo a rota 2, existe a tendência de reduzir a intensidade dos picos de perovskita predominando a presença da fase β - pirocloro (cúbico). Por outro lado, a fase α -pirocloro (romboédrico) não foi identificada. Finalmente, após seguir a rota 3, notamos as mesmas fases obtidas na rota 2, porém em maior intensidade do que a observada após seguir a rota 2. Por estes difratogramas, observa-se que a fase perovskita, característica deste sistema PMN-PZT⁽¹⁻⁷⁾, está presente após seguir todas as rotas mas se torna mais evidente seguindo a rota 1, que não submete as amostras a nenhuma calcinação anterior a sinterização final. Porém estas amostras foram as que apresentaram menor densidade, segundo resultados apresentados na Tabela I. Koval et al.⁽⁹⁾ também observa partículas cúbicas de pirocloro em cerâmicas do tipo 0,5PZT-0,5PMN.

75-25 Rota 1

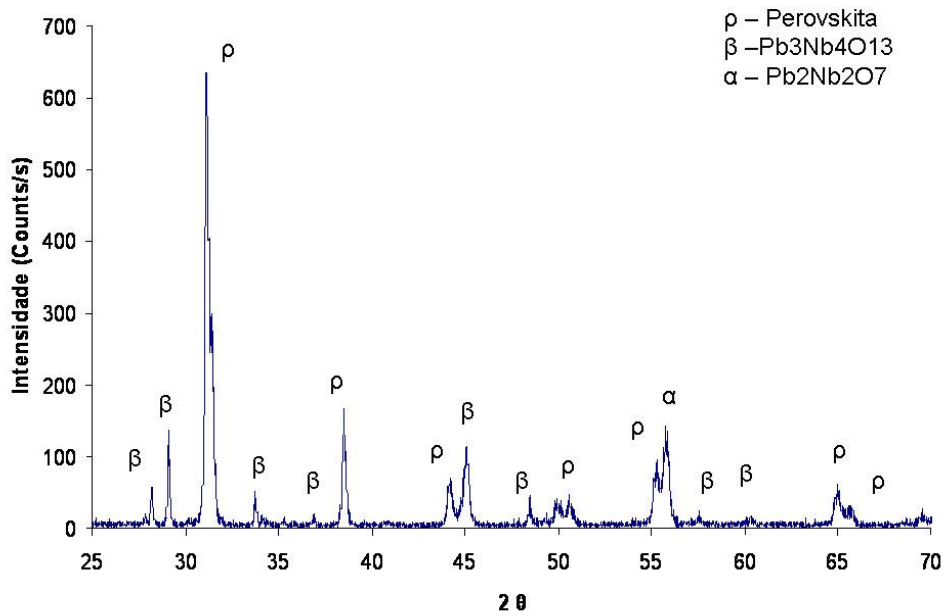


Figura 1. Difratoograma de raios X da amostra obtida segundo a rota 1 para a composição 0,75PZT-0,25PMN.

75-25 Rota 2

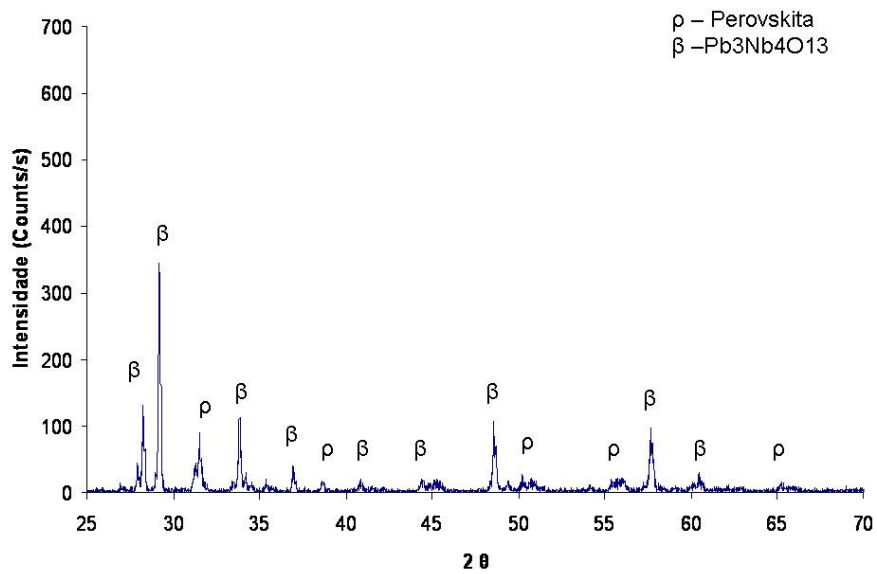


Figura 2. Difratoograma de raios X da amostra obtida segundo a rota 2 para a composição 0,75PZT-0,25PMN.

75-25 Rota 3

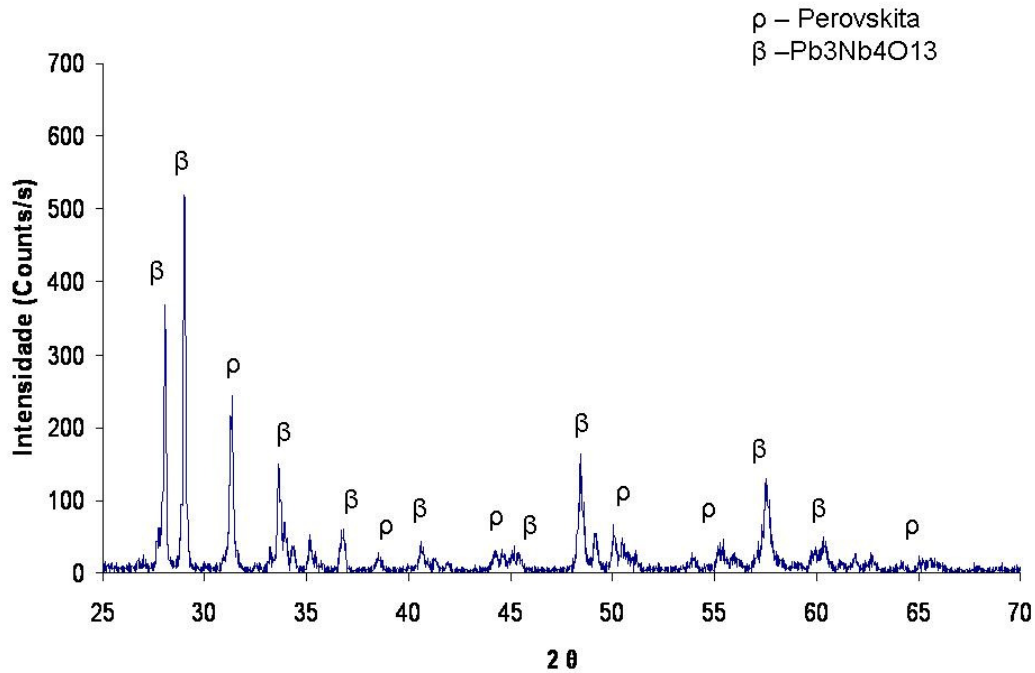


Figura 3. Difratoograma de raios X da amostra obtida segundo a rota 3 para a composição 0,75PZT-0,25PMN.

Como as amostras obtidas segundo a rota 2 apresentaram as fases características destes sistemas e maior densidade, outras composições foram obtidas, variando a concentração de PZT e utilizando a rota 2. A Tabela II apresenta a densidade das amostras obtidas. Observa-se que quanto maior a porcentagem de PZT existe a tendência de reduzir a densidade e aumentar a porosidade. Este resultado está de acordo com a literatura, pois segundo Wongsanmai et al.⁽¹⁰⁾ amostras ricas em PZT apresentam menores valores de densidade, enquanto as amostras ricas em PMN apresentam as maiores densidades. Segundo estes autores⁽¹⁰⁾, os maiores valores de densidade se encontram nas cerâmicas 0,7PMN-0,3PZT e os menores nas cerâmicas do tipo 0,5PMN-0,5PZT.

As Figuras 4 a 5 apresentam os difratogramas referentes às amostras obtidas segundo a rota 2 utilizando as composições 0,65PZT-0,35PMN, 0,75PZT-0,25PMN e 0,85PZT-0,15PMN, respectivamente. Observa-se que quanto maior a porcentagem de PZT ocorre à redução na intensidade da fase β- pirocloro e

aumento da fase perovskita. Também observa-se que a fase α -pirocloro, só foi identificada na composição com maior concentração de PZT (0,85PZT-0,15PMN).

Tabela II – Densidade a verde, densidade aparente(DA), absorção de água (AA), Porosidade aparente (PA), densidade aparente relativa (DaR) e DV/DT das amostras obtidas nas diferentes composições.

Amostra	DV	DV/DT	PA(%)	AA(%)	DA(g/cm ³)	DAR(%)
65PZT-35PMN	4,69 ± 0,10	64,91	1,98 ± 0,45	0,003 ± 0,001	6,92 ± 0,18	95,67 ± 2,54
75PZT-25PMN	5,29 ± 0,46	72,26	2,58 ± 0,46	0,004 ± 0,001	7,09 ± 0,18	96,83 ± 2,43
85PZT-15PMN	4,68 ± 0,20	63,14	7,96 ± 4,81	0,013 ± 0,008	6,57 ± 0,49	88,69 ± 6,56

As Figuras 4 a 5 apresentam os difratogramas referentes às amostras obtidas seguindo a rota 2 utilizando as composições 0,65PZT-0,35PMN, 0,75PZT-0,25PMN e 0,85PZT-0,15PMN, respectivamente. Observa-se que quanto maior a porcentagem de PZT ocorre à redução na intensidade da fase β - pirocloro e aumento da fase perovskita. Também observa-se que a fase α -pirocloro, só foi identificada na composição com maior concentração de PZT (0,85PZT-0,15PMN).

65-35 Rota 2

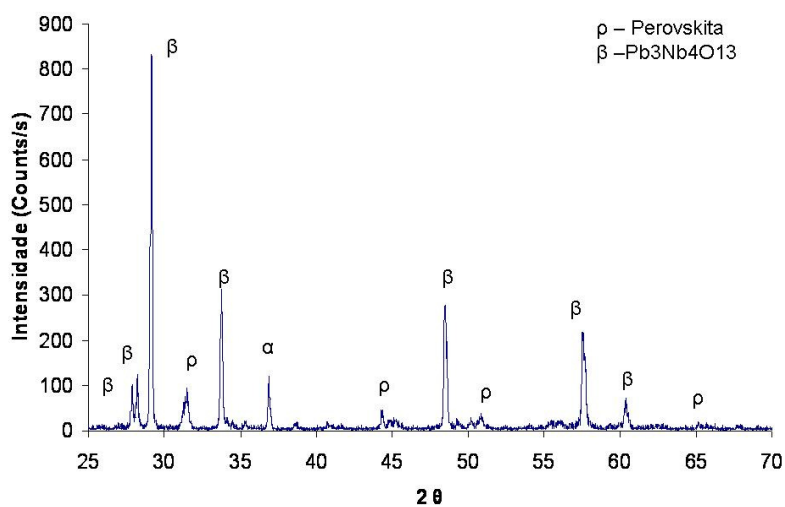


Figura 4. Difratoograma de raios X segundo a rota 2 da amostra de composição 0,65PZT-0,35PMN.

85-15 Rota 2

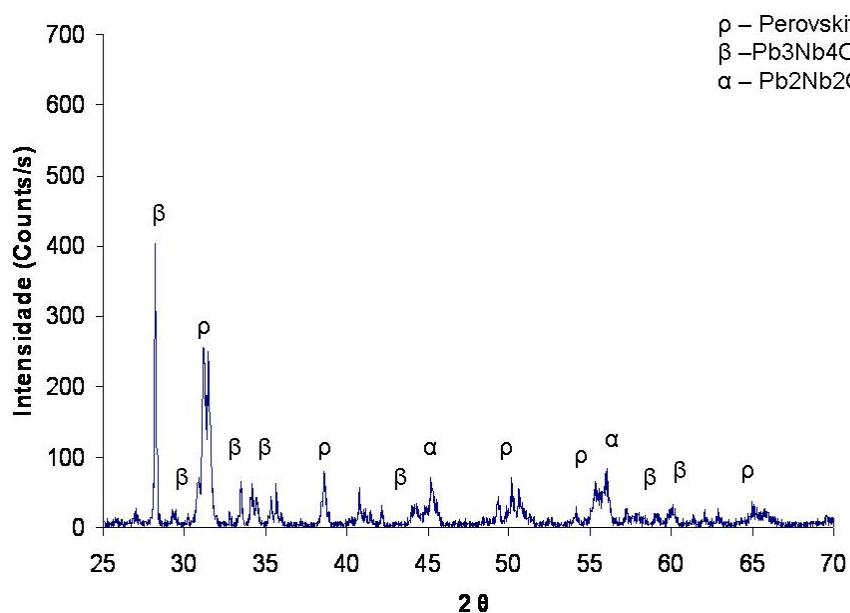


Figura 5. Difratoograma de raios X segundo a rota 2 da amostra de composição 0,85PZT-0,15PMN.

A Figura 6 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das composições 0,75PZT-0,25PMN obtida pelas rotas 1, 2 e 3. Análise microestrutural, evidencia que a porosidade tende a diminuir nas amostras obtidas seguindo a rota 2. Estes resultados estão de acordo com os apresentados na Tabela I.

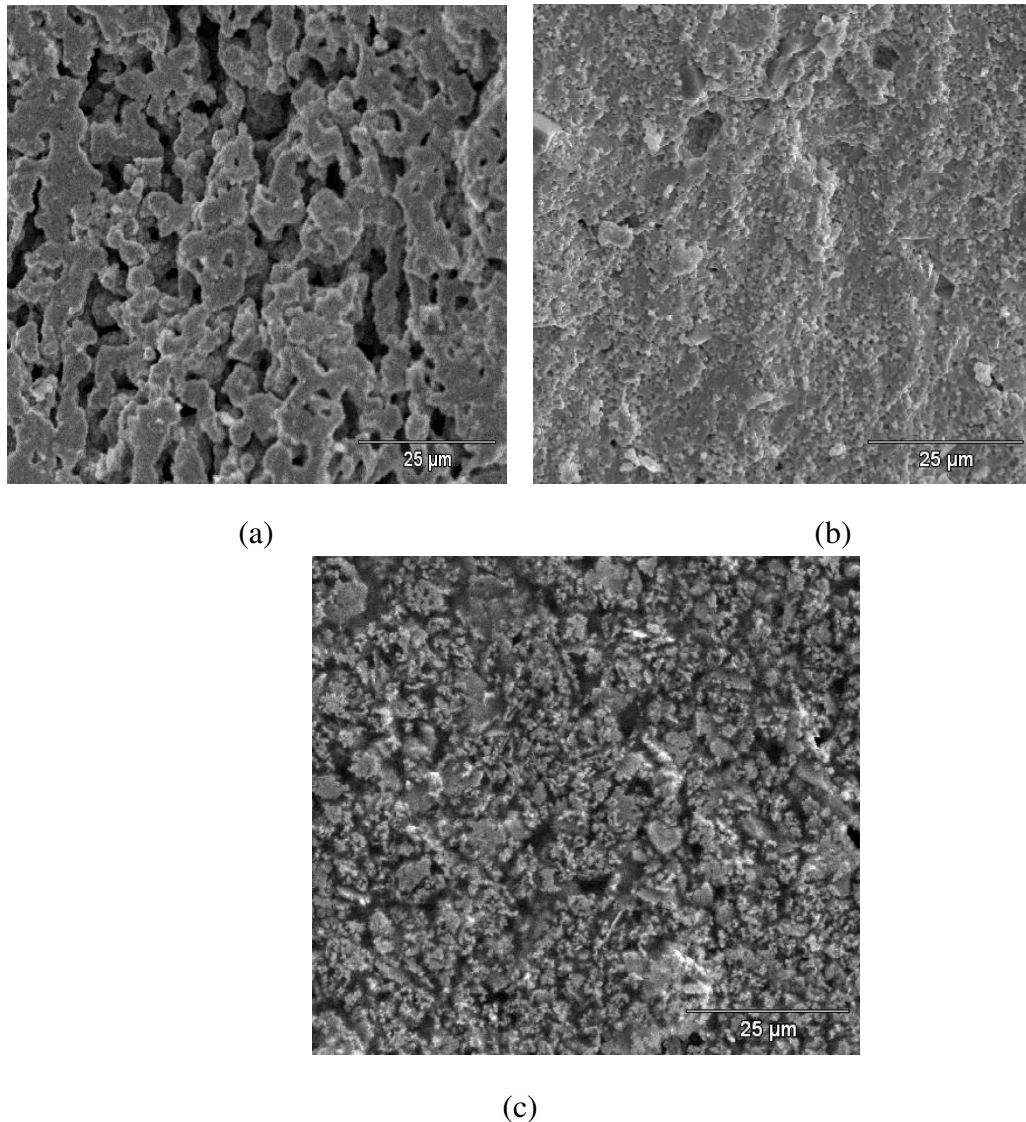


Figura 6. Microestruturas obtidas por fratura das amostras de composição 0,75PZT-0,25PMN, segundo as rota 1, 2 e 3, a, b e c respectivamente e com aumento de 1000 x.

A Figura 7 mostra as microestruturas (MEV) das amostras obtidas pela rota 2 variando a composição química, 0,65PZT-0,35PMN, 0,75PZT-0,25PMN e 0,85PZT-0,15PMN. Observa-se que a diminuição na concentração de PMN tende a aumentar o tamanho dos grãos e aumentar a porosidade das amostras. Este resultado está de acordo com o apresentado na Tabela II, onde observa-se que as amostras com maior contração de PMN, amostras 0,65PZT-0,35PMN e 0,75PZT-0,25PMN, apresentam maior densidade e menor porosidade.

Segundo Yimnirun et al.⁽⁶⁾, a razão para mudanças na densidade e pequeno tamanho de grão em composições mistas não é claramente entendida, mas pode ser o resultado do papel do PMN como inibidor do crescimento de grão. Deve notar-

se que cerâmicas densas de PMN-PZT são muito difíceis de se obter como um resultado do comportamento da estreita faixa de sinterização.

Isto é crítico em cerâmicas com alto teor de PMN, que revela microestrutura muito heterogênea como resultado da segunda fase. Este pode ser um limite para o método de mistura de óxidos com alto teor de PMN, mesmo quando associado ao método da columbita.

O PZT é altamente solúvel no PMN (composições PMN-PZT) enquanto o PMN não é solúvel no PZT (amostras ricas em PZT). Amostras ricas em PZT são formadas por partículas muito aglomeradas e mais energia é necessária para a obtenção de densidades maiores.⁽⁸⁾

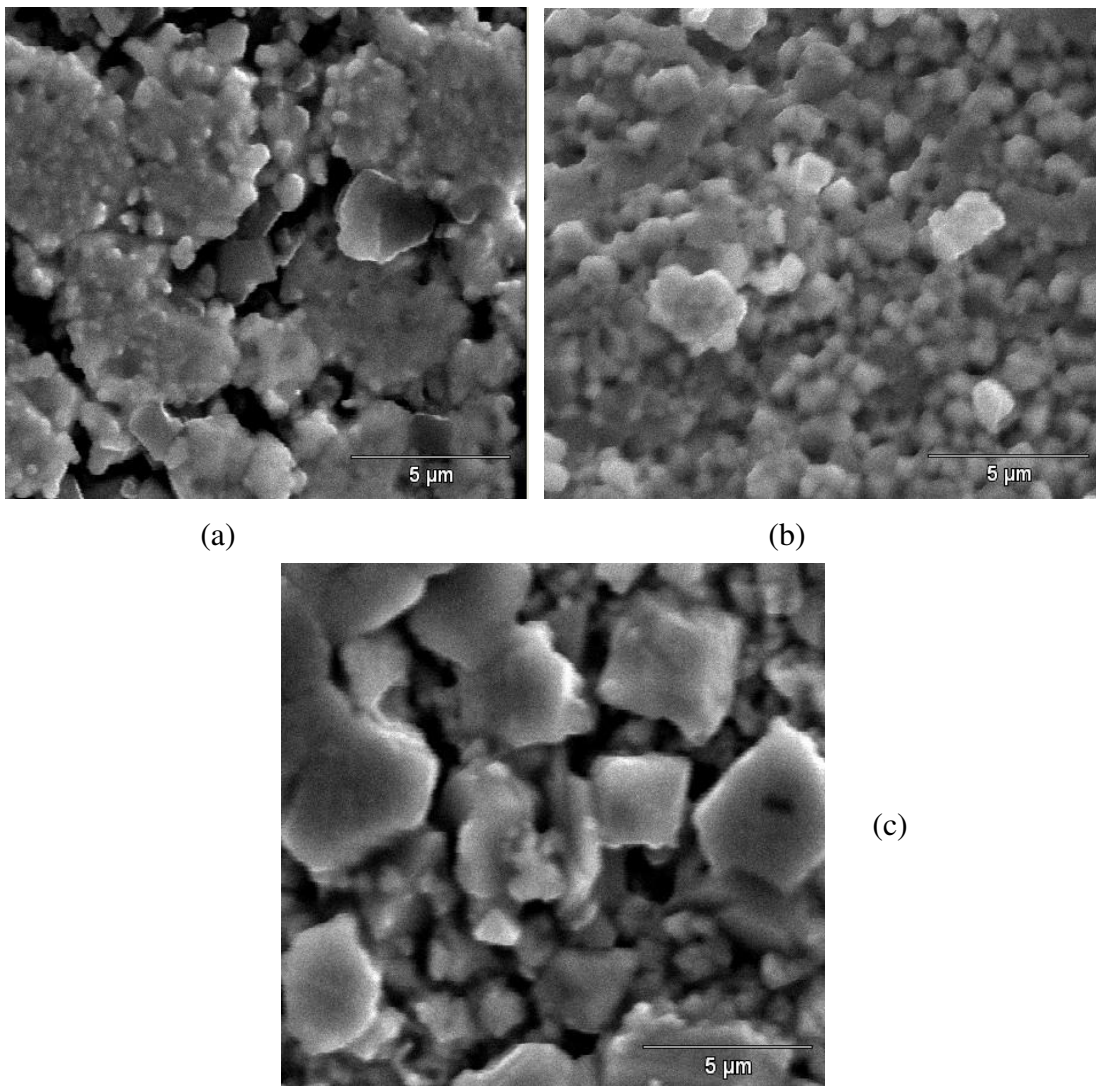


Figura 7. Microestruturas obtidas por fratura das amostras obtidas pela rota 2 variando a composição química, (a) 0,65PZT-0,35PMN, (b) 0,75PZT-0,25PMN e (c) 0,85PZT-0,15PMN .

CONCLUSÃO

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das composições 0,75PZT-0,25PMN obtida pelas rotas 1, 2 e 3 evidencia que a porosidade tende a diminuir nas amostras obtidas seguindo a rota 2. Nestas microestruturas, de um modo geral, independente da rota usada para sinterizar as amostras, observa-se que não foi possível uma densificação e sinterização completa. Provavelmente, a temperatura de sinterização usada em todas as rotas, 1200 °C, não foi suficiente para sinterizar as amostras.

Observa-se também que as amostras com maior concentração de PMN, amostras 0,65PZT-0,35PMN e 0,75PZT-0,25PMN, apresentam maior densidade e menor porosidade. A razão para mudanças na densidade e pequeno tamanho de grão em composições mistas não é claramente entendida, mas pode ser o resultado do papel do PMN como inibidor do crescimento de grão. Além disso, amostras ricas em PZT são formadas por partículas muito aglomeradas e mais energia é necessária para a obtenção de densidades maiores.

REFERÊNCIAS

- 1) WANG, C. H. The microstructure and characteristics of 0,875 PZT-0,125 PMN ceramics with addition of Pb-based flux. **Journal of the European Ceramic Society** n. 22, p. 2033-2038. 2002.
- 2) MICLCA, C.; TANASOIU, C.; MICLCA, C. F.; AMARANDE, L.; GHEORGHIU, A.; SPANULESCU, I.; PLAVITU, C.; MICLCA, C. T.; CIOANGHER, M. C.; TRUPINA, L.; IUGA, A. Effect of lead content on the structure and piezoelectric properties of hard type lead titanate-zirconate ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, Science Direct (2007)
- 3) ZENG, T.; DONG, X.; MAO, C.; CHEN, S.; CHEN, H. Preparation and properties of porous PMN-PZT ceramics doped with strontium. **Materials Science and Engineering B**, n. 135, 50-54, 2006
- 4) CHEN, B.; HUANG, C.; WU, L. Promotion of the piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics with (Zr,Ti) partially replaced by Nb₂O₅. **Solid State Electronics** n. 48, 2293-2297, 2004
- 5) PAIK, D. S.; KORNARNENI, S.; ABOTHU, I. R.; RAO, A. V. P. Composites of 0,3Pb(Mg_{1/3}Nb_{1/3})O₃-0,7Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O₃ prepared by a sol-gel method. **J. Mater. Chem.** n. 7, 1831-1835, 1997
- 6) YIMNIRUN, R.; ANANTA, S.; LAORATANAKUL, P. Dielectric and ferroelectric properties of lead magnesium niobate-lead zirconate titanate ceramics prepared by

mixed-oxide method. *Journal of the European Ceramic Society*, n.25, 3235-3242, 2005

7) BOUQUIN, O.; LEJEUNE, M.; BOILOT, J. P. Formation of the Perovskite Phase in the $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ – PbTiO_3 System. *Journal of the American Ceramic Society* n.74, 1152-1156, 1991

8) MOETAKEF, P.; NEMATI, Z. A. Synthesis of pyrochlore free PMN-PZT ceramics via a seeding method. *Sensors and Actuators A* xxx (2007) xxx-xxx. Science Direct, + Model SNA – 6046, 8 pages

9) KOVAL, V.; ALEMANY, C.; BRIANCIN, J.; BRUNCKOVÁ, H.; SAKSL, K. Effect of PMN modification on structure and electrical response of $x\text{PMN} - (1 - x)\text{PZT}$ ceramic systems. *Journal of the European Ceramic Society* no. 23, Elsevier Science (2003), 1157-1166

10) WONGSAENMAI, S.; LAOSIRITAWORN, Y.; ANANTA, S.; YIMNIRUN, R. Improving ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ addition. *Materials Science & Engineering B* no. 128, Elsevier Science (2006), 83-88

Ceramics like PZT-PMN

ABSTRACT

The goal of this work was to achieve piezoelectric ceramics referring to the system $\text{PZT} - \text{PMN} \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$. Have been analysed ceramics like 0,65PZT-0,35PMN ($(\text{Pb}(\text{Mg}_{0,1167}\text{Nb}_{0,2300}\text{Zr}_{0,3380}\text{Ti}_{0,3120})\text{O}_3)$), 0,75PZT-0,25PMN ($(\text{Pb}(\text{Mg}_{0,083}\text{Nb}_{0,1675}\text{Zr}_{0,3900}\text{Ti}_{0,3600})\text{O}_3)$) and the 0,85PZT-0,15PMN ($(\text{Pb}(\text{Mg}_{0,0500}\text{Nb}_{0,1000}\text{Zr}_{0,4420}\text{Ti}_{0,4080})\text{O}_3)$). The influence of the calcination and concentration of PZT on the lattice phases, microstructure and density was evaluated. Then, the method used was the mixed-oxide method, the samples were taken under different temperatures of calcination before the final sintering. The DRX and SEM techniques were used to identify the phases formed and analyse the microstructure, respectively. The main result revealed that, the better way is to realize three burns before the final sintering at $1200^\circ\text{C}/4\text{ h}$. Like that, on obtain for sure the average lattice phases, like: perovskite, pyrochlore and PbO and also tend to densify the samples.

Key words: Piezoelectric, PMN-PZT, perovskite, pyrochlore, ceramic processing