

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA CERÂMICA PZT  
DOPADA COM ESTRÔNCIO E COM NIÓBIO E  
ESTRÔNCIO**

**Gisele Gasparotto**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de Araraquara- Unesp, Curso de Pós Graduação em Química , Área de concentração em Físico- Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>Dr<sup>a</sup>Maria Aparecida Zaghete Bertochi  
Co-Orientador: Prof. Dr. José Arana Varela

Agosto, 2002

## Banca Examinadora

Prof<sup>a</sup>Dr<sup>a</sup> Maria Aparecida Zaghete Bertochi- Orientadora  
Instituto de Química/ UNESP- Araraquara

Prof<sup>a</sup>Dr<sup>a</sup> Ducinei Garcia  
Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. Carlos Oliveira Paiva Santos  
Instituto de Química/ UNESP- Araraquara

# DADOS CURRICULARES

**GISELE GASPAROTTO**

## 1. DADOS PESSOAIS

**1.1 Nascimento:** 24/01/1975

**1.2 Nacionalidade:** Brasileira

**1.3 Naturalidade:** Bariri, São Paulo

**1.4 Estado Civil:** Casada

**1.5 Filiação**

**Pai:** Pedro Segundo Gasparotto

**Mãe:** Ismair de Oliveira Gasparotto

**1.6 Profissão:** Estudante

**1.7 Documento de Identidade:** 24.668.362-4

**1.8 Cadastro de Pessoa Física:** 252.312.798-97

**1.9 Endereço:** Rua Raul Vitta, 856. Nova Jaboticabal. Jaboticabal-SP

## 2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

### 2.1 Graduação

Curso de Bacharelado em Química, concluído em janeiro de 2000, no Instituto de Química de Araraquara- UNESP.

### 2.2 Mestrado

Mestrado em Química concluído em agosto de 2002, no Instituto de Química de Araraquara- UNESP.

### **3. PARTICIPACAO EM CONGRESSOS**

- 46<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica – São Paulo-2002.
- 45<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica – Florianópolis – 2001.
- 14<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais- São Pedro- 2000.
- XL Congresso Brasileiro de Química– Recife – 2000.
- 13<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - Curitiba- 1998.

### **4. TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM EVENTOS**

- 1- GASPAROTTO, G.; ZAGHETE, M. A.; CILENSE, M.; VARELA, J. A. Microestrutura do PZT dopado Estrôncio. In: 46<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, 2002 .
- 2- GASPAROTTO, G.; ZAGHETE, M. A.; CAVALHEIRO, A.A.; Cilense, M.; VARELA, J. A. Influência do tempo de sinterização na microestrutura e nas propriedades elétricas da cerâmica PZT. In: 45<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica – Florianópolis – 2001 .
- 3- PEREIRA, L.G.S.; VARELA, J. A.; ZAGHETE, M. A.; CILENSE, M.; BOLONESE, E.H.; GASPAROTTO, G.; GIMENES, R. Controle da microestrutura do PZT pelo uso de sementes. In: 45<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica – Florianópolis – 2001 .
- 4- GASPAROTTO, G.; ZAGHETE, M. A.; SIMÕES, A.Z.; PERAZOLLI, L.; VARELA, J.A.. Síntese e Caracterização da Cerâmica PZT dopada com íons Bário e Estrôncio. In: 14<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais- São Pedro- 2000 .
- 5- GASPAROTTO, G.; ZAGHETE, M.; PERAZOLLI, L.; LONGO, E.; VARELA, J.A.. Sinterização do PZT dopado com bário e estrôncio. In: XL Congresso Brasileiro de Química– Recife – 2000.

- 6- SIMÕES, A. Z.; GASPAROTTO, G.; ZAGHETE, M. A.; CILENSE, M.; PERAZOLLI, L.; VARELA, J. A. Efeito da atmosfera de sinterização em cerâmicas de PZT dopadas com íons estrôncio. In: 13<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - Curitiba-1998 .
- 7- GASPAROTTO, G.; SIMÕES, A. Z.; ZAGHETE, M. A.; CILENSE, M.; PERAZOLLI, L.; VARELA, J. A. Efeito da atmosfera de sinterização em cerâmicas de PZT dopadas com íons bário. In: 13<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - Curitiba-1998 .

## **5. ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS**

- 1- A. Z. SIMÕES; A. M. H. GONZÁLEZ; A. C. CAVALHEIRO; G. GASPAROTTO; M. A. ZAGHETE; B. D. STOJANOVIC and J. A. VARELA, Influence of barium and strontium addition on the ratio c/a of PZT obtained by the polymeric precursor method; v. 206 , pp. 1477-1480, 2002, Key Engineering Materials.

**Outras Atividades:** Representante Discente junto à Comissão Permanente de Pesquisa do Instituto de Química- Unesp -Araraquara,

## **DEDICO**

João Paulo

“Foi assim como ver o mar, a primeira vez que meus olhos se viram no teu olhar... tudo que eu fiz foi me confessar escravo do teu amor, livre pra amar...”

(14 Bis)

Obrigada por fazer parte da minha história

Agradeço a Deus por mais uma etapa conquistada.

Ao meu pai, Pedro e minha mãe Ismair

*“...que àqueles a quem eu amo sejam para sempre amados, mesmo que distantes, porque metade é partida e a outra metade é saudade...”*

(Metade, Oswaldo Montenegro)

Obrigada pelo apoio e dedicação.

## **AGRADECIMENTOS**

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Aparecida Zaghete Bertochi pela orientação e, acima de tudo, amizade e dedicação. Minha eterna gratidão.

Ao Prof. Dr. Mário Cilence pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Prof. Dr. Leinig Perazolli pela execução das análises de dilatométrica.

Ao Prof. Dr. Carlos O. Paiva Santos, pelas análises de Rietveld.

À Neide pelas análises de difratometria de DRX.

Ao Eder pelo apoio na parte de informática.

A Chico pelas análises de distribuição de partículas.

À Luísa pelo socorro nos momentos de sufoco.

Ao “Lafon” pelas caracterizações elétricas.

Aos companheiros do laboratório, LIEC, pelas descontrações diárias.

À Dona Maria, pelo otimismo e bom humor.

Às minhas eternas amigas, Jú Flor e Dani Modé, a nossa amizade foi o principal suporte na conclusão deste trabalho.

À Maristela por me abrigar quando eu precisei.

À minha irmãzinha por agüentar o meu stress, principalmente nesta última etapa.

Aos meus sobrinhos, LINDOS, que sem mesmo saberem, foram minha fortaleza nos momentos mais difíceis.

Ao meu irmão e às minhas irmãs que mesmo longe sempre estiveram presentes.

E a todos que de forma direta ou indireta me ajudaram na conclusão desta dissertação.

**Índice Analítico**

Índice Analítico	i
Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas	ix
Resumo	xii
Abstract	xiii
<b>1.INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2. ESTADO DA ARTE</b>	<b>2</b>
<b>3.APLICAÇÕES</b>	<b>23</b>
<b>4.OBJETIVOS</b>	<b>26</b>
<b>5. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	
5.1.Reagentes Utilizados	31
5.2. Método Pechini de preparação	31
5.3. Preparação das soluções estoque	32
5.3.1. Solução de Titânio	32
5.3.2. Solução de Zircônio	32
5.3.3. Solução de Citrato de Estrôncio	33
5.3.4. Solução de Citrato de Nióbio	33
5.4. Preparação dos pós de PZT	34
5.5. Compactação e sinterização	34
5.6. Medidas de densidade aparente	35
5.7. Métodos de caracterização	
5.7.1. Análise gravimétrica quantitativa	36
5.7.2. Difratomia de Raios X (DRX)	37
5.7.3. Refinamento pelo método de Rietveld	37
5.7.4. Espectroscopia Vibracional no infravermelho (I.V.)	38

---

5.7.5. Adsorção e Dessorção de gases	38
5.7.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39
5.7.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	39
5.7.8. Caracterização Dielétrica e Piezoelétrica	40
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	
Parte I:	
I.a. Caracterização física dos pós	41
I.b. Monitoramento do processo de sinterização	49
I.c. Caracterização Microestrutural	57
I.d. Caracterização Elétrica	69
Parte II:	
I.a. Caracterização física dos pós	85
I.b. Monitoramento do processo de sinterização	89
I.c. Caracterização Microestrutural	91
Parte III:	
I.a. Caracterização física dos pós	95
I.b. Monitoramento do processo de sinterização	99
I.c. Caracterização Elétrica	102
Conclusões gerais	103
<b>7. CONCLUSÕES</b>	99
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	100

---

**ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 1: Ilustração da estrutura perovskita tipo $ABO_3$	2
Figura 2: Relação dos piezoelétricos e subgrupos baseados na simetria	5
Figura 3: a) Efeito piezoelétrico direto e b) Efeito piezoelétrico inverso	7
Figura 4: Estrutura perovskita: a) com simetria cúbica (acima de $T_c$ ) e b) tetragonal distorcido (abaixo de $T_c$ )	10
Figura 5: Domínios ferroelétricos a) antes da polarização, b) durante a polarização e c) após a polarização	11
Figura 6: Curva de histerese típica para material ferroelétrico	12
Figura 7: Processamento geral de obtenção de óxido metálico via método Pechini	16
Figura 8: Diagrama de fases do PZT ao redor da MPB	19
Figura 9: Diagrama de fase do PSZT	22
Figura 10: Ilustração do funcionamento de um dispositivo piezoelétrico utilizado como sensor automotivo	23
Figura 11: Ilustração de um ativador de air bag que utiliza um dispositivo piezoelétrico	24
Figura 12: Ilustração de um dispositivo piezoelétrico utilizado em equipamentos cirúrgicos	25

- 
- Figura 13: Difratoformas de raios X para os pós de PZT puro e dopado com  $\text{Sr}^{+2}$ , calcinados a  $750^{\circ}\text{C}$  durante 4 horas: a) PZT puro, b) PZTS1, c) PZTS3, d) PZTS5, e) PZTS7 e f) PZTS10 39
- Figura 14:: Difratoforma de raios X para os pós de PZTN e PZTN dopado com  $\text{Sr}^{+2}$ , calcinados a  $750^{\circ}\text{C}$  durante 4 horas: a) PZTN, b) PZTNS1, c) PZTNS3, d) PZTNS5, e) PZTNS7 e f) PZTNS10 40
- Figura 15: Espectro vibracional no IV para os pós PZT dopado  $\text{Sr}^{+2}$ , calcinados a  $750^{\circ}\text{C}$  durante 4h 41
- Figura 16: Espectro vibracional no IV para os pós PZT dopado  $\text{Sr}^{+2}$ , calcinados a  $750^{\circ}\text{C}$  durante 4h 42
- Figura 17: Variação da área superficial em relação à concentração de dopante para os pós de PZT dopados com estrôncio, calcinados a  $750^{\circ}\text{C}$  durante 4h 44
- Figura 18: Variação da área superficial em relação à concentração de dopante para os pós de PZTN dopados com estrôncio, calcinados a  $750^{\circ}\text{C}$  durante 4h 45
- Figura 19: Difratoformas observado (pontos vermelhos), calculado (linha contínua azul), diferença entre observado e calculado (linha contínua azul na base da figura), picos de Bragg (pequenas barras verticais), para a fase PZT- tetragonal,  $\text{ZrO}_2$  – monoclínico e PZT romboédrico (de cima para baixo). Este gráfico é conhecido por “Gráfico de Rietveld”. Amostra PZTS10, sinterizada a  $1100^{\circ}\text{C}$  durante 15h. 50
- Figura 20: Gráfico de Rietveld para a amostra PZTN, sinterizada a  $1100^{\circ}\text{C}$  durante 15h. 51

Figura 21: Micrografias das amostras de PZT puro e dopado com estrôncio sinterizadas a 1100°C durante 4 horas	55
Figura 22: Micrografias das as amostras de PZT puro e dopado com estrôncio sinterizadas a 1100°C durante 15 horas	56
Figura 23: Micrografias das amostras polidas, sinterizadas a 1200°C durante 4 horas	58
Figura 24: Micrografias das amostras fraturadas, sinterizadas a 1200°C durante 4 horas	60
Figura 25: Micrografias das amostras de PZTN e PZTN dopado com Sr <sup>+2</sup> polidas, sinterizadas a 1200°C durante 1 hora	61
Figura 26: Micrografias das amostras de PZTN e PZTN dopado com Sr <sup>+2</sup> fraturadas, sinterizadas a 1200°C durante 1 hora	62
Figura 27: Micrografias da amostra de PZT puro, sinterizada a 1100°C durante 15 horas	63
Figura 28: Micrografia da amostra de PZT dopado com 10mol%Sr <sup>+2</sup> , sinterizada a 1100°C durante 4 horas	64
Figura 29: Micrografia da amostra de PZT dopado com 10mol%Sr <sup>+2</sup> , sinterizada a 1100°C durante 15 horas	64
Figura 30: Caracterização dielétrica para compacto de PZT puro sinterizado : a) 1100°C durante 4 horas e b) 1100°C durante 15 horas	65

Figura 31: Caracterização dielétrica para compacto de PZTS1 sinterizado: a) 1100°C durante 4 horas e b) 1100°C durante 15 horas	66
Figura 32: Caracterização dielétrica para compacto de PZTS3 sinterizado: a) 1100°C durante 4 horas e b) 1100°C durante 15 horas	67
Figura 33: Caracterização dielétrica para compacto de PZTS5 sinterizado: a) 1100°C durante 4 horas e b) 1100°C durante 15 horas	68
Figura 34: Caracterização dielétrica para compacto de PZTS7 sinterizado: a) 1100°C durante 4 horas e b) 1100°C durante 15 horas	69
Figura 35: Caracterização dielétrica para compacto de PZTS10 sinterizado: a) 1100°C durante 4 horas e b) 1100°C durante 15 horas	70
Figura 36: Caracterização dielétrica para compacto de PZTN sinterizado a 1100°C durante 15 horas	71
Figura 37: Caracterização dielétrica para compacto de PZTNS1 sinterizado a 1100°C durante 15 horas	72
Figura 38: Caracterização dielétrica para compacto de PZTNS3 sinterizado a 1100°C durante 15 horas	72
Figura 39: Caracterização dielétrica para compacto de PZTNS5 sinterizado a 1100°C durante 15 horas	73
Figura 40: Caracterização dielétrica para compacto de PZTNS7 sinterizado a 1100°C durante 15 horas	73

Figura 41: Curva de Histerese Ferroelétrica para a amostra de PZTN, sinterizada a 1100°C durante 15 horas	74
Figura 42: Curva de Histerese Ferroelétrica para a amostra de PZTNS1, sinterizada a 1100°C durante 15 horas	75
Figura 43: Curva de Histerese Ferroelétrica para a amostra de PZTNS3, sinterizada a 1100°C durante 15 horas	75
Figura 44: Curva de Histerese Ferroelétrica para a amostra de PZTNS5, sinterizada a 1100°C durante 15 horas	76
Figura 45: Curva de Histerese Ferroelétrica para a amostra de PZTNS7, sinterizada a 1100°C durante 15 horas	76
Figura 46: Curva de Histerese Ferroelétrica para a amostra de PZT puro, sinterizada a 1200°C durante 4 horas	77
Figura 47: Curva de Histerese Ferroelétrica para a amostra de PZTS3, sinterizada a 1200°C durante 4 horas	77
Figura 48: Curva de Histerese Ferroelétrica para a amostra de PZTS5, sinterizada a 1200°C durante 4 horas	78
Figura 49: Curva de Histerese Ferroelétrica para a amostra de PZTN, sinterizada a 1200°C durante 4 horas	78
Figura 50: Curva Tensão versus Corrente para as amostras sinterizadas a 1200°C durante 4 horas a) PZT puro, b) PZTS1, c) PZTS3 e d) PZTS5	80

Figura 51: Curva Tensão versus Corrente para as amostras sinterizadas a 1100°C durante 15 horas a) PZT puro, b) PZTS1, c) PZTS3 e d) PZTS5	81
Figura 52: Difratoograma de DRX para o pó de PZT puro calcinado a 500°C, 600°C, 700°C durante 2 horas	83
Figura 53: Espectro vibracional no IV para o pó de PZT puro calcinado a 500°C, 600°C e 700°C durante 2 horas	84
Figura 54: Micrografias das amostras de PZT puro sinterizadas a 1250°C durante 1 hora: a) amostra fraturada e b) amostra polida	88
Figura 55: Distribuição de tamanho de partículas para o pó de PZTS7 calcinado a 750 °C durante 4 horas	90
Figura 56: Distribuição de tamanho de partículas para o pó de PZTN calcinado a 750 °C durante 4 horas	91
Figura 57: Distribuição de tamanho de partículas para o pó de PZTNS3 calcinado a 750 °C durante 4 horas	91
Figura 58: Distribuição de tamanho de partículas para o pó de PZTNS7 calcinado a 750 °C durante 4 horas	92
Figura 59: Difratoograma de raios X da amostra de PZTNS3 sinterizada a 1100°C durante 4 horas	93
Figura 60: Difratoograma de raios X da amostra de PZTS7 sinterizada a 1100°C durante 4 horas	94

---

Figura 61: Curvas de taxa de retração linear e retração linear em função da temperatura para a amostra de PZTS7 sinterizada em atmosfera de N <sub>2</sub>	96
Figura 62: Curvas de taxa de retração linear e retração linear em função da temperatura para a amostra de PZTNS3 sinterizada em atmosfera de O <sub>2</sub>	96
Figura 63: Curva de Histerese Ferroelétrica para a amostra de PZTNS3, sinterizada a 1100°C durante 4 horas	97
Figura 64: Curva de Histerese Ferroelétrica para a amostra de PZTS7, sinterizada a 1100°C durante 4 horas	98

### ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I: Atribuições (CONSTANTINO, 1989) referentes às bandas observadas nos espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho	46
Tabela II: Densidade dos compactos de PZT dopado com estrôncio, a verde e após sinterização.	49
Tabela III: Perda de massa para as amostras de PZT dopado com estrôncio após sinterização. ....	50
Tabela IV: Perda de massa e densidades, a verde e após sinterização, dos compactos de PZTN e PZTN dopado com estrôncio.	51

---

Tabela V: Densidade após sinterização e perda de massa, dos compactos de PZTN e PZTN dopado com estrôncio.	52
Tabela VI: Parâmetros de rede em função da adição de estrôncio como dopante	55
Tabela VII: Parâmetros de rede em função da adição de estrôncio como dopante .....	55
Tabela VIII: Índice de refinamento obtido por Rietveld	55
Tabela IX: Índice de refinamento obtido por Rietveld	56
Tabela X: Área superficial para os pós de PZT puro calcinados a diferentes temperaturas	88
Tabela XI: Perda de massa e densidade para as amostras sinterizadas a 1100°C durante 15 horas.	89
Tabela XII: Perda de massa e densidade, a verde e após sinterização a 1100°C durante 15 horas	90
Tabela XIII: Densidade das amostras após sinterização a 1100°C durante 15 horas.	92
Tabela XIV: Perda de massa para as amostras sinterizadas a 1200°C durante 2 horas	97
Tabela 16: Área superficial dos pós de PZT e PZTN dopados com estrôncio, calcinados a 750°C/ 4horas	95

Tabela 17: Densidade das amostras antes e após sinterização	100
---	-----

**RESUMO**

A cerâmica Titanato Zirconato de Chumbo, PZT, se destaca por suas notáveis características piezoelétricas, sendo candidata a várias aplicações tecnológicas como transdutores, dispositivos ressonantes, entre outras, devido também a seu baixo custo e facilidade na fabricação (DESHPANDE, 1994). A adição de íons modificadores pode melhorar as propriedades da cerâmica, tornando-a mais eficiente. Inúmeros íons como nióbio ( $\text{Nb}^{+5}$ ) e estrôncio ( $\text{Sr}^{+2}$ ) podem ser usados para alterar parâmetros estruturais ad estrutura perovskita  $\text{A}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ . O método Pechini é um dos mais empregados para síntese de pós cerâmicos com homogeneidade adequada ao estudo da dopagem. Neste trabalho, este método foi utilizado para síntese de pós de PZTS e PZTSN seguindo a composição  $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sr}_x(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$  e  $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sr}_x[(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{Nb}_{0,04}]\text{O}_3$ , respectivamente, onde  $0,01 < x < 0,1$ . O objetivo deste trabalho foi otimizar a concentração de dopantes e o processamento dos pós e da cerâmica PZT estabelecendo condições adequadas para a estabilidade de fase, obtenção de pequeno tamanho de partícula, tal que na sinterização pudesse resultar em cerâmicas de alta densidade e microestrutura controlada, potencializando a utilização da mesma em transdutores, ressonadores, som de alta fidelidade, hidrofones, vibradores, entre outras. Os pós cerâmicos foram calcinados a  $750^\circ\text{C}$  durante 4 horas e moídos por  $1^{1/2}$  hora, utilizando álcool isopropílico como solvente. Ainda como pós, foram caracterizados por BET, IV e DRX. Os pós foram prensados uniaxialmente e isostaticamente a 210 MPa em forma de cilindros com 12mm de diâmetro e aproximadamente 2mm de espessura e, então, sinterizados em forno tubular a  $1100^\circ\text{C}$  durante 4 e 15 horas. A presença de estrôncio deslocou  $T_c$  para temperaturas inferiores à cerâmica pura, atingindo aproximadamente  $310^\circ\text{C}$  para a composição onde  $x=0,1$  sem a presença de nióbio. A constante dielétrica para esta amostra foi de aproximadamente 9000.

**ABSTRACT**

Lead zirconate titanate, PZT, is well known because of its excellent piezoelectric properties and has been used for several technologic applications including: transducers, resonant devices, and advantages such as low cost and ease to fabricate. The addition of modifiers ions could improve the ceramic properties favoring their applications. Several ions as niobium ( $\text{Nb}^{+5}$ ) and strontium ( $\text{Sr}^{+2}$ ) could be used to change structural parameter of perovskite cell  $\text{A}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ . The Pechini's method is one of the most important method to obtain ceramic powders with adequate homogeneity. Related to this method was used to synthesise PSZT and PSZTN. The dopant powders following the compositions  $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sr}_x(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$  and  $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sr}_x[(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{Nb}_{0,04}]\text{O}_3$ , respectively, where  $0,01 < x < 0,1$ . The ceramic powders were calcinated at  $750^\circ\text{C}$  for 4 hours and milled at  $\frac{1}{2}$  hour using isopropilic alcohol. The powders were characterized by BET, IV and DRX. After that, the powders were isostatically pressed at 210 Mpa in a cylinder form with 12mm diameter and approximately 2mm thickness and then sintered in a tubular furnace at  $1100^\circ\text{C}$  for 4 and 15 hours. The higher sintered time increases the grain size. The presence of strontium changes  $T_c$  for lower temperatures comparing to the pure PZT, reaching approximately  $310^\circ\text{C}$  for the compositions where  $x=0,1$ . The dielectric constant for this samples was about 9000.

## 1. INTRODUÇÃO

O processamento de pós cerâmicos representa um importante passo na fabricação de materiais cerâmicos e compósitos, uma vez que as características do pó influenciam fortemente as reações que ocorrem na sinterização e conseqüentemente as propriedades finais.

Um grande avanço no desenvolvimento dos materiais cerâmicos piezoeletricos foi à adição de dopantes modificadores na composição do Titanato Zirconato de Chumbo (PZT), visando melhorar suas propriedades. A entrada de dopantes com carga maior possibilita a saída do íon  $Ti^{+4}$  ou  $Zr^{+4}$ , do interior da cela, gerando assim um excesso de cargas positivas que provocam vacâncias de cátions. Cerâmicas polarizadas de titanato zirconato de chumbo e titanato zirconato de chumbo dopado com estrôncio (PSZT) ou nióbio e estrôncio (PSZTN) podem apresentar forte efeito piezoeletrico, em composições próximo à região morfotrópica de transição de fase tetragonal-romboédrica.

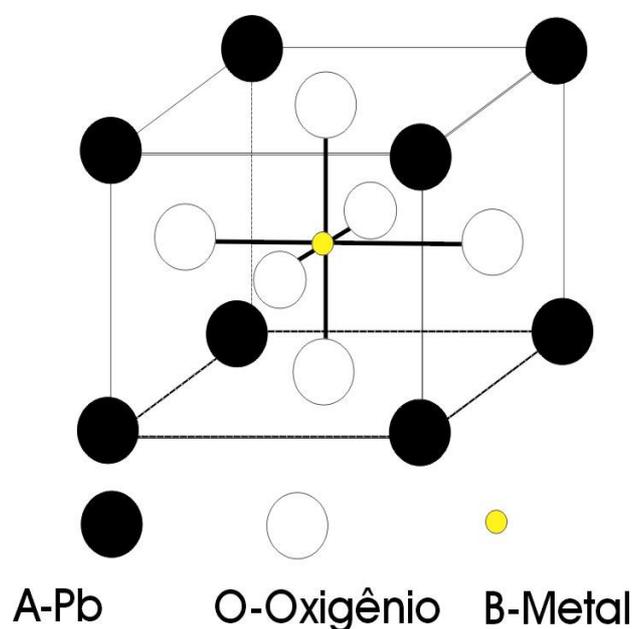
Entre os diversos métodos de obtenção da fase PZT podemos destacar o método convencional de mistura de óxidos e os processos químicos. Para desenvolver a fase cristalina PZT, o processo convencional de mistura de óxidos requer temperaturas altas o suficiente para provocar perda de chumbo por volatilização (YAMASHITA, 1981). Os processos químicos apresentam melhores resultados, pois promovem maior homogeneidade nas misturas dos cátions, podendo resultar em menor temperatura de síntese, maior área de superfície e faixa de transição morfotrópica mais estreita (EL- SALAN, 1985). Por sua vez, a sinterização do Titanato Zirconato de Chumbo, obtido através do processo de mistura de óxidos, exige alta temperatura (próxima a  $1250^{\circ}C$ ) para atingir alta taxa de densificação.

O nióbio adicionado como dopante amolece o PZT, ou seja, com um campo coercitivo baixo e possível obter uma polarização remanescente alta. Já o estrôncio diminui a fadiga e estabiliza a polarização.

## 2. ESTADO DA ARTE

A maioria dos compostos de fórmula molecular  $ABO_3$  tem estrutura do tipo perovskita. Esta estrutura parece ser uma combinação da estrutura cúbica simples, cúbica de corpo centrado e cúbica de face centrada. Mas numa análise mais cuidadosa verifica-se que diferentes átomos ocupam as posições dos vértices (A), do centro do corpo (B, átomos menores) e das faces ( $O^{2-}$ ). Como resultado esta estrutura é um exemplo da rede cúbica de Bravais, com cinco íons (1 A, 1 B e 3 O ) por cela unitária (SHACKELFORD, 1992).

Quando a estrutura perovskita apresenta  $Zr^{+4}$  na posição (B), tem-se a fase ortorrômbica  $PbZrO_3$ . Já quando  $Ti^{+4}$  ocupa o sítio (B) da estrutura perovskita, tem-se a presença da fase tetragonal  $PbTiO_3$ . A simplicidade na estrutura perovskita é em parte responsável pelo considerável progresso na determinação de propriedades estruturais básicas e estabilidade de fase de alguns importantes óxidos (NOHEDA & GONZALO, 2000).



**Figura 1: Ilustração da estrutura perovskita tipo  $ABO_3$  (HENCH & WEST, 1989).**

Para que todos os átomos da estrutura do tipo perovskita estejam em contato entre si, a seguinte relação de Goldschmidt tem que ser verdadeira:

$$R_A + R_B = 2^{1/2} (R_B + R_O) \quad (1)$$

Onde:

$R_A$  = raio iônico do cátion A

$R_B$  = raio iônico do cátion B

$R_O$  = raio iônico do oxigênio

Goldschmidt estabeleceu que a estrutura perovskita só é estável se um fator de tolerância  $t$  estiver num intervalo de  $0,85 < t < 1,05$ . O fator de tolerância é definido pela equação:

$$t = \frac{R_A + R_B}{2^{1/2}(R_A + R_B)} \quad (2)$$

Dessa forma a relação entre os raios  $R_B/R_O$  e  $R_A/R_O$  deve satisfazer a seguinte relação:  $0,41 < R_B/R_O < 0,73$  e  $R_A/R_O > 0,73$ . Assim a valência do íon A deve ser de 1 a 3 e a do íon B de 3 a 5. O tamanho do raio iônico depende da configuração eletrônica e da natureza das ligações presentes no cristal.

Uma estrutura perovskita perfeita pode ser formada se o fator de tolerância estiver entre 0,91 e 0,97. Quando o fator de  $t$  exceder este limite, o raio do cátion A é tão grande que o cátion não consegue entrar nas suas posições da rede cristalina, assim, a rede cúbica sofre uma deformação em um de seus eixos e a rede se torna tetragonal. Esta deformação tetragonal pode ser considerada como uma estrutura pseudocúbica, uma vez que o valor da razão do eixo  $c/a$  é aproximadamente 1 (GALASSO, 1969).

Na verdade, pelo que já se estudou sobre perovskitas, sabe-se que poucos óxidos têm esta estrutura cúbica simples a temperatura ambiente, apesar de muitos assumirem esta estrutura ideal em temperaturas mais elevadas. Isto na

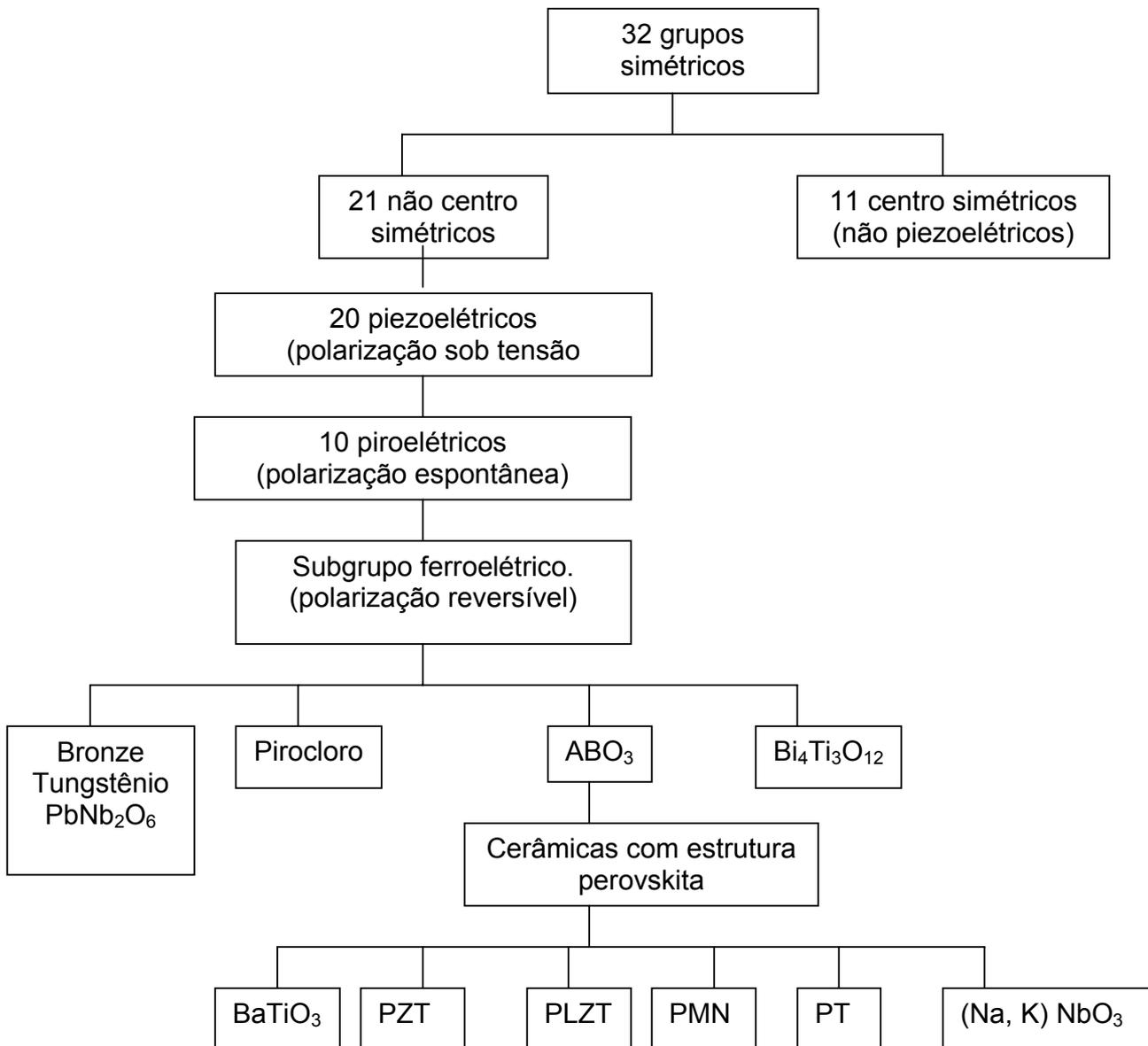
realidade não é problema, já que são estruturas distorcidas que, por não apresentarem centro de simetria, possuem um dipolo permanente e conseqüentemente propriedades ferroelétricas.

Considerando as 32 classes de cristais, uma subdivisão adicional pode ser feita em 7 sistemas cristalinos básicos: triclínico, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, romboédrico, hexagonal e cúbico.

Dos 32 grupos (Figura 2), 21 classes são não centro simétrico (uma condição necessária para a existência da piezoelectricidade) e destes 20 são piezoelétricos. Uma classe, embora com ausência de centro de simetria é não piezoelétrica devido à combinação de elementos simétricos. Das 20 classes de cristais denominados piezoelétricos, 10 são piroelétricos. Este grupo de material possui uma característica incomum de se tornar polarizado numa certa faixa de temperatura. Diferente da maioria das classes piezoelétricas, que desenvolvem polarização sob tensão, os piroelétricos desenvolvem esta polarização espontaneamente e formam dipolos permanentes em sua estrutura. Esta polarização também muda com a temperatura. Este efeito da variação da polarização com a temperatura é chamado piroelectricidade (HAERTLING, 1999).

Qualquer cristal piezoelétrico, se piroelétrico ou não, pode desenvolver uma carga elétrica, quando aquecidos uniformemente, como resultado da tensão piezoelétrica criada pela expansão térmica. Em cristais piezoelétricos, mas não piroelétricos, arranjos dipolares podem ser visualizados como presente, mas estão arranjados em várias direções comparativas como se não houvesse dipolo na rede do material. Quando a pressão é aplicada, uma das direções é favorecida e um dipolo na rede do cristal é criado (BUCHANAN, 1986).

Um subgrupo destes piroelétricos polarizados espontaneamente é uma categoria de material muito especial conhecida como ferroelétricos. Parecidos com os piroelétricos, os materiais deste grupo possuem dipolos espontâneos, embora diferente dos piroelétricos, estes dipolos são revertidos por um campo elétrico.



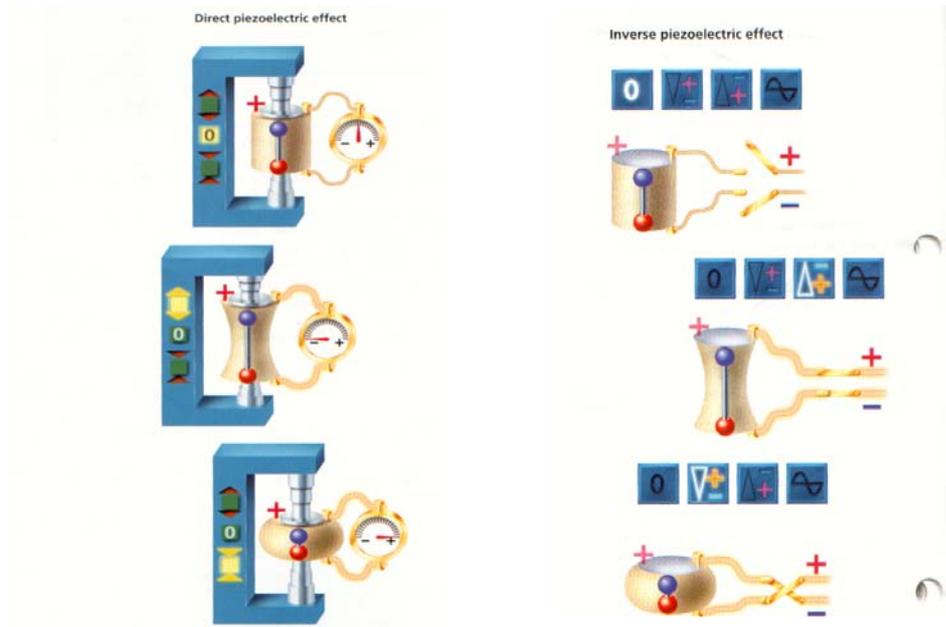
**Figura 2: Relação dos piezoelétricos e subgrupos baseados na simetria (GENE, 1999).**

As propriedades de um material piezoelétrico são definidas pelos coeficientes piezoelétricos, dielétricos e elásticos.

O conceito de piezoeletricidade deve ser baseado na estrutura cristalina do material. Um cristal tem composição química definida, ou seja, os íons são dispostos em posições específicas e repetitivas, determinando o retículo cristalino. A menor unidade de repetição do retículo é chamada de cela unitária. A ausência de centro de simetria no retículo cristalino é a condição mais importante para a presença de piezoeletricidade. Quando não há centro de simetria os íons positivos e negativos se movimentam, um em relação ao outro, como resultado de uma pressão aplicada externamente. A simetria específica desta cela determina a possibilidade ou não de existir piezoeletricidade no cristal (TANDON et al, 1994; JAFFE, 1971).

O material cerâmico é um conjunto de cristalitos orientados aleatoriamente sem piezoeletricidade detectável. Para orientar o domínio de todos os cristalitos aplica-se um campo elétrico numa dada direção.

Nos sólidos piezoelétricos aparece uma deformação e uma carga quando se aplica uma tensão. A carga elétrica é proporcional à força aplicada e apresenta sinais contrários para compressão e tensão. Quando se aplica um campo elétrico  $E$ , aparece uma deformação no sólido, contração ou expansão, dependendo da polaridade do campo aplicado, conforme pode ser visto na figura 3.



(a)

(b)

**Figura 3:** a) Efeito piezoelétrico direto e b) Efeito piezoelétrico inverso (CERAMTEC, 1997).

Para os dois efeitos, direto e inverso, a constante de proporcionalidade é a constante piezoelétrica  $d$ , que tem o mesmo valor para os dois efeitos. As equações de estado que descrevem o efeito piezoelétrico são:

$$D = q / A = dT_d \quad (3)$$

Onde:

$D$  = deslocamento elétrico

$q$  = carga elétrica

$A$  = área

$T_d$  = tensão de deformação

$d$  = constante piezoelétrica de deformação

e

$$S = dE \quad (4)$$

Onde:

$S$  = deformação relativa

$E$  = campo aplicado

$d$  = constante piezoelétrica de carga

$$d = D/T_d = S/E \quad (5)$$

Para obter o efeito piezoelétrico em ferroelétricos é necessário orientar os domínios de cada cristalito. Isto pode ser possível aplicando-se um campo elétrico intenso, criando-se um eixo polar efetivo (processo de polarização). O coeficiente de carga piezoelétrico ( $d$ ) e o coeficiente de voltagem ( $g$ ) descrevem os parâmetros eletromecânicos do material cerâmico piezoelétrico.

$$g = E/T_d = S/D = d / k\epsilon_0 \quad (6)$$

Onde:

$K$  = fator de acoplamento eletromecânico

$\epsilon_0$  = constante dielétrica ( $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  F/m)

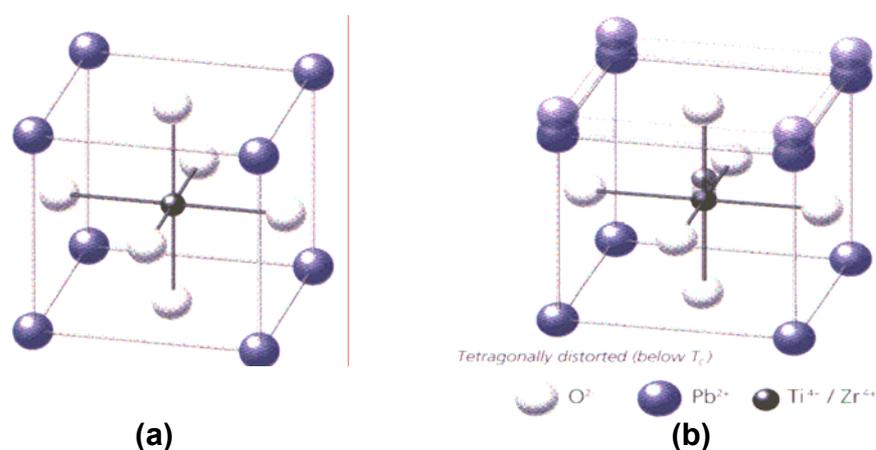
Altos coeficientes  $d$  são desejáveis em materiais que são usados em movimentação ou vibração como sonares ou alto falantes.

Altos coeficientes  $g$  são desejáveis em materiais com o intuito de produção de voltagem em resposta a tensão mecânica.

A forma mais efetiva de verificar a intensidade do efeito piezoelétrico é o fator de acoplamento eletromecânico,  $k$ . Quando um campo elétrico é aplicado, o fator de acoplamento mede a fração de energia elétrica convertida para energia mecânica ou vice - versa quando um cristal ou cerâmica é tensionado (YAMAMOTO, 1992; IRE, 1958).

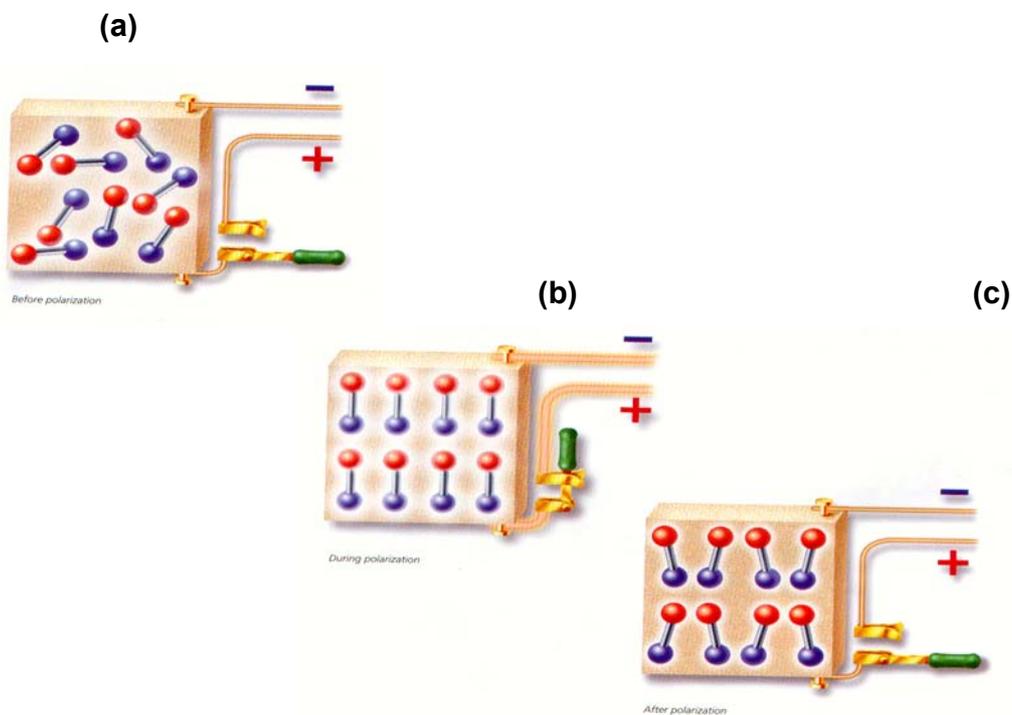
Os materiais ferroelétricos são dielétricos polares, cujo momento de dipolo espontâneo num cristal pode ter sua orientação mudada entre duas ou mais direções cristalográficas pela aplicação de um campo elétrico externo (WAINER & SALOMON, 1942; HENCH & WEST, 1989; SHACKELFORD, 1992). A reversibilidade dos dipolos não pode prever a existência da ferroeletricidade com precisão, a base da sua existência apóia-se primeiramente nas condições estruturais (simetria) (GALASSO, 1970).

Cada material ferroelétrico apresenta uma temperatura característica, denominada temperatura de Curie ( $T_c$ ), acima da qual a energia térmica não permite a formação de domínios e o material perde sua ferroeletricidade tornando-se cúbico. Abaixo da  $T_c$  o cristal é distorcido originando um momento de dipolo permanente (polarização espontânea não nula).



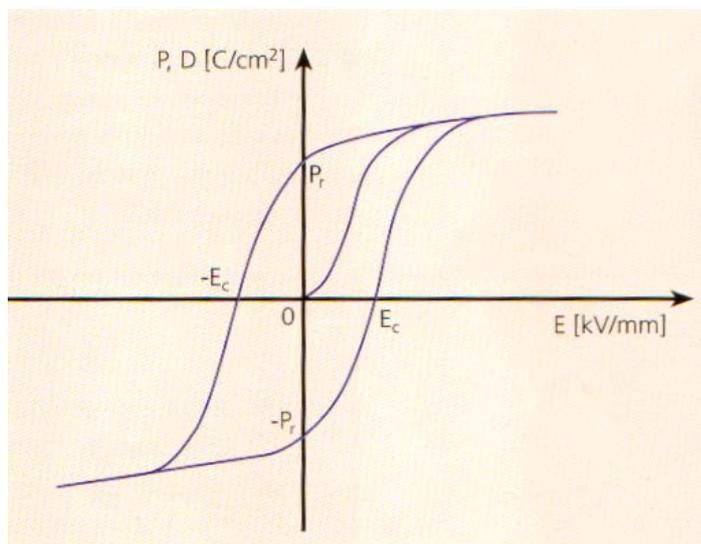
**Figura 4: Estrutura perovskita: a) com simetria cúbica (acima de  $T_c$ ) e b) tetragonal distorcido (abaixo de  $T_c$ ) (CERAMTEC, 1997).**

Domínios ferroelétricos em materiais cerâmicos encontram-se orientados de forma aleatória (figura 5 a), anulando-se uma resposta piezoelétrica macroscópica. A polarização é o processo pelo qual o material cerâmico adquire propriedade piezoelétrica. Nesta fase um campo elétrico é aplicado ao material e os dipolos passam a se orientar na direção do campo aplicado (figura 5b). Estes se mantêm alinhados mesmo após a retirada do campo elétrico, é a chamada polarização remanescente (figura 5 c).



**Figura 5: Domínios ferroelétricos a) antes da polarização, b) durante a polarização e c) após a polarização (CERAMTEC, 1997).**

A polarização remanescente produzida neste processo está ilustrada no gráfico a seguir (Figura 6). Quando um campo elétrico é aplicado a polarização,  $D$ , aumenta ao longo da direção de  $E$ , até atingir a saturação. Neste ponto todos os dipolos do cristalito estão alinhados no sentido do campo aplicado. Reduzindo-se o campo a polarização diminui e quando o valor de  $E=0$  tem-se a polarização remanescente,  $P_r$ . Em outras palavras, o material apresenta um eixo polar macroscópico, podendo então responder piezoelectricamente. Quando se inverte o sentido do campo aplicado,  $D$  diminui e no ponto onde  $D=0$  tem-se o chamado campo coercitivo ( $-E_c$ ). Aumentando ainda mais o campo no sentido negativo os dipolos vão se alinhando até atingirem novamente o ponto de saturação, porém no sentido contrário ao alinhamento anterior. Este ciclo é conhecido como curva de histerese. Esta é uma das características mais importantes dos materiais ferroelétricos.



**Figura 6: Curva de histerese típica para material ferroelétrico (CERAMTEC, 1997).**

## 2.1. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

A solução sólida do  $\text{PbTiO}_3$  –  $\text{PbZrO}_3$  (PT- PZ) pode ser obtida através de diversos processos de síntese, que diferem pela natureza dos precursores utilizados. Entre esses processos, pode-se destacar o processo convencional de misturas de óxidos e os processos químicos (CHANDRATREYA, 1981).

Na produção de cerâmicas cristalinas por processamento químico, maior atenção tem sido dirigida ao controle das transformações e da microestrutura. Hoje se conhece a vantagem oferecida pelos métodos químicos, tais como: pureza e homogeneidade química, controle do tamanho, da forma e do estado de aglomeração das partículas na forma de pó. Os materiais cerâmicos preparados por síntese química resultam de compostos precursores metaestáveis como: hidróxidos, carbonatos, oxalatos, citratos, géis, resinas orgânicas e outros.

Os materiais que possuem propriedades elétricas e dielétricas, entre eles óxidos com estrutura ( $\text{ABO}_3$ ), exigem estequiometria rígida para A e B ou A/B. Portanto, o controle da mesma é vital para a reprodutibilidade de suas propriedades. Quando um ou ambos os cátions (A ou B) são voláteis, dentro das condições de preparação do pó ou sinterização, a manutenção da estequiometria original torna-se muito difícil.

O processo convencional de mistura de óxidos requer alta temperatura para desenvolver a fase cristalina PZT, provocando assim a perda de chumbo por volatilização (MABUD, 1980) e também a formação de fases intermediárias, tais como, Titanato de chumbo (PT ) e Zirconato de chumbo (PZ). A presença destas fases causa flutuação da composição estrutural na região de transição morfotrópica (MPB) (ARI-GUR & BENGUIGUI,1983; BARBULESCO, 1983; LOSANO, 1988)

A diversidade de métodos químicos para a preparação de pós cerâmicos é grande. É necessário notar os fundamentos e comparar as vantagens e desvantagens de um método específico em relação aos alternativos. Pode-se comprovar que todos os métodos químicos de preparação oferecem

possibilidades de se obter um pó melhor do que os obtidos por mistura de óxidos. Isto porque se tem melhor mistura atômica ou molecular e menor temperatura de decomposição dos precursores.

Essencialmente, distinguem-se duas categorias de técnicas de preparação química. Em suas bases estão as vantagens e desvantagens dependendo da finalidade desejada para o material.

Primeiramente, teríamos a técnica envolvendo precipitação ou co-precipitação a partir de uma solução. Este método é utilizado para grande número de materiais e oferece oportunidades de lavagem de impurezas solúveis antes da calcinação. A homogeneidade é garantida somente para precipitação de uma única espécie. A estequiometria é usualmente diferente daquela encontrada na solução inicial. A concentração, temperatura e pH influenciam na formação do composto. A dopagem, em particular, deve ser muito bem controlada. Porém este método é limitado à utilização de soluções de cátions com solubilidades semelhantes.

Uma segunda técnica envolve a fixação espacial dos cátions antes da formação do pó, por isso, evita tais inconvenientes. Esta técnica inclui sol-gel, desidratação por resfriamento rápido (freeze-drying) e quelação de cátions em meios orgânicos. A técnica garante essencialmente homogeneidade atômica dos cátions no composto final. A homogeneidade é possível de ser observada pela ausência de nucleação nos sólidos. O método Pechini (1967) e suas variações se enquadram na classe dos géis polimerizados, gerados das resinas sólidas. Mas o método sol-gel além de utilizar matérias primas de alto custo é um processo com etapa de secagem demorada e crítica.

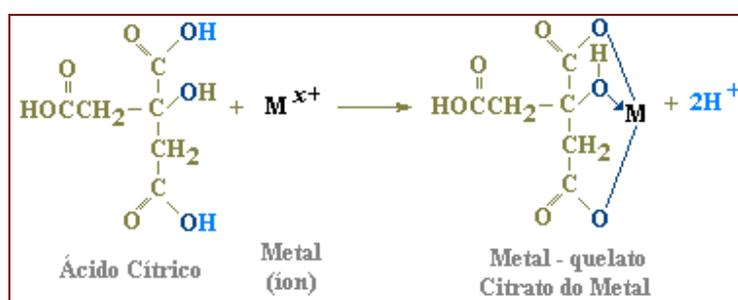
O método Pechini (1967) consiste na dissolução de sais dos cátions constituintes da cerâmica desejada em meio orgânico formado por ácido cítrico e etileno glicol. É, portanto, um método que utiliza precursores de baixo custo e permite perfeita homogeneidade química (PECHINI, 1967).

Este método promove a poliesterificação dos quelatos dos cátions, formando uma resina de alta viscosidade, diminuindo a segregação dos cátions durante a decomposição térmica. Este processo, por envolver soluções de

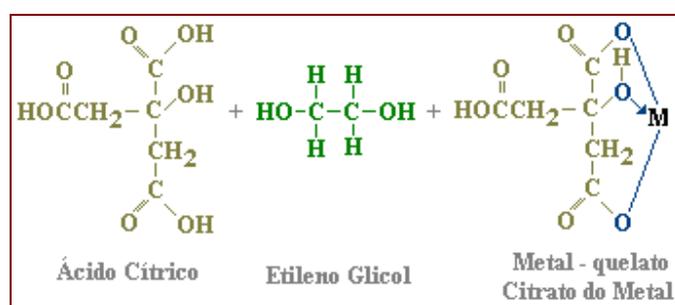
concentrações bem conhecidas, permite um controle estequiométrico na faixa de 0,01M%. Conseqüentemente, poderia se ter um grande controle na razão Zr/Ti, que exerce forte influência sobre a estrutura cristalina e propriedades dielétricas do PZT.

O processo explora a propriedade que certos ácidos  $\alpha$ -hidroxicarboxílicos tais como láctico, cítrico e glicólico têm de formar quelatos com diversos cátions. Os cátions podem estar na forma de cloreto, carbonato, hidróxido, nitrato e acetato. Quando misturado a um álcool polihidroxilado (como etileniglicol), sob aquecimento, o quelato se poliesterifica formando uma resina (Figura 7). Durante a formação da resina e sua posterior decomposição em pó cerâmico uma grande massa orgânica deve ser queimada. A idéia geral do processo é redistribuir os cátions atomisticamente através da estrutura polimérica. Sistemas como o proposto por Pechini (1967), onde as condições podem ser fixas, possibilitam estudar os efeitos de pequenas variações da composição sobre as propriedades finais do material obtido.

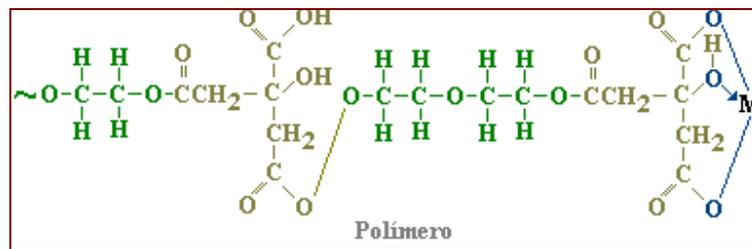
1ª Etapa:



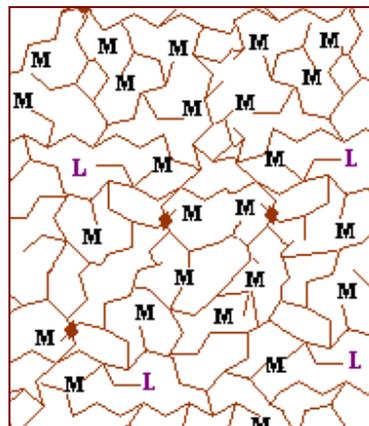
2ª Etapa:



Polimerização:



Poliesterificação:



**Figura 7 – Processamento geral de obtenção de óxido metálico via método Pechini.**

Durante a formação da resina e a decomposição em pó cerâmico, uma posterior massa orgânica deve ser queimada. Os íons metálicos estão agregados a este material e são mantidos durante a decomposição da resina formando, em seqüência, os óxidos complexos. Sistemas como este onde as composições podem ser fixas, possibilitam estudar os efeitos de pequenas variações da composição sobre as propriedades do material obtido.

A história do descobrimento da ferroeletricidade e piezoeletricidade em materiais cerâmicos tornou-se conhecida em meados de 1940.

Então, como demonstrado por Jaffe (1958) em um excelente estudo sobre cerâmicas piezoelétricas, os três passos fundamentais para o estudo da ferroeletricidade foram:

- 1- a descoberta da alta constante dielétrica do  $\text{BaTiO}_3$
- 2- a descoberta da natureza ferroelétrica (dipolo permanente reversível) que então introduziu uma nova classe de materiais ferroelétricos ( $\text{ABO}_3$ )
- 3- a descoberta do processo de polarização elétrica que alinha os dipolos internos dos cristais (domínios) da cerâmica

Cerâmicas ferroelétricas para aplicações piezoelétricas têm sido criadas para um grande número de composições e soluções sólidas incluindo  $\text{BaTiO}_3$ , PZT, PLZT,  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{NaNbO}_3$  e PT. O principal destes tem sido o  $\text{BaTiO}_3$ , que datam de 1940, mas nas últimas décadas este tem sido superado pelos PZTs e PLZTs em aplicações como transdutores (JAFJE, 1971; SHIRANE, 1952; JAFJE, 1952). Isto é porque composições de PZT e PLZT: 1) têm coeficiente coplanar eletromecânico maior que o  $\text{BaTiO}_3$ ; 2) valores de  $T_c$  são maiores, permitindo temperaturas maiores durante o processo de fabricação dos dispositivos; 3) podem ser facilmente polarizados; 4) têm amplo limite de constante dielétrica; 5) são relativamente fáceis para sinterizar em temperaturas inferiores que a do  $\text{BaTiO}_3$  e 6) formam soluções sólidas com muitos outros elementos.

Materiais ferroelétricos do tipo perovskita são de grande importância tecnológica. À temperatura ambiente, todas as composições são ferroelétricas quando a razão  $\text{Zr/Ti} < 95:5$ . Acima da temperatura de Curie, a cela unitária é cúbica, mas abaixo ela está distorcida em ambas as fases tetragonal ( $\text{Zr/Ti} < 53:47$ ) ou romboédrica ( $\text{Zr/Ti} \sim 53:47$ ). A região entre estas duas fases (à temperatura ambiente) é conhecida como região morfotrópica de transição de fase (MPB) (ZENG et al, 2001).

As importantes propriedades observadas no PZT próximo a transição de fase justificam o grande interesse nas composições dentro desta região do diagrama de fase. Embora esta transição esteja representada por uma linha no diagrama de

fase observa-se que as fases tetragonal e romboédrica podem coexistir numa variação na composição ao redor da MPB (WU et al, 1983)

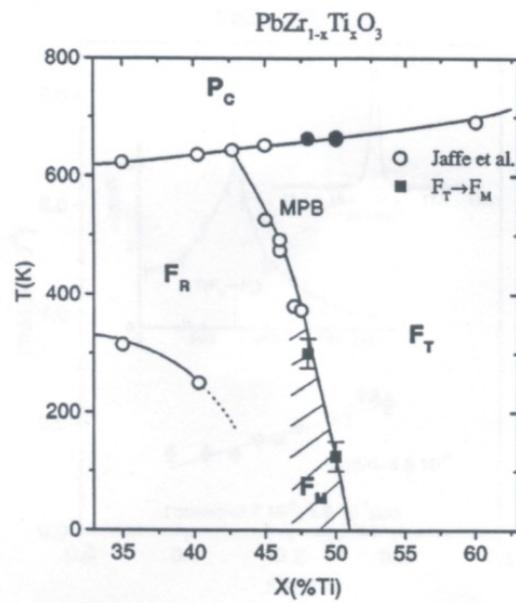
Para alguns autores, o máximo nas propriedades dielétricas e piezoelétricas observada ao redor da (MPB) é devido à coexistência de ambas as fases ou até mesmo devido aos múltiplos números de direção de polarização espontânea (SOARES, 2000).

Ainda existem algumas controvérsias a respeito das causas da coexistência das fases tetragonal e romboédrica na cerâmica PZT, a distribuição destas fases e suas propriedades estruturais e químicas. Benguigui et al e Barbulesco et al usaram a teoria da termodinâmica clássica para soluções para justificar a existência de ambas as fases. Em suas opiniões, as duas fases observadas na região ao redor da MPB do PZT são uma variação da solubilidade dos componentes. Para este modelo, dentro do intervalo de insolubilidade, somente uma relativa quantidade de cada fase é esperada que varie de acordo com a Lei da alavanca, enquanto a composição química, os parâmetros de rede e as propriedades físicas (constantes dielétricas e piezoelétricas) para cada fase mostram relação constante (SOARES, 2000).

Isupov considerou que a existência das duas fases ferroelétricas fosse termodinamicamente prevista e tentou uma condição para que ocorressem. Então sugeriu que a fase tetragonal é uma fase estável na composição que varia de  $x=x_T$  até  $x=1$  enquanto a fase romboédrica é estável para  $0,08 < x < x_R$  ( com  $x_T < x_R$ ). A fase coexistente no intervalo mudaria de  $x_T$  para  $x_R$  com uma das fases metaestável em relação a outra em um dos lados do intervalo coexistente e vice versa do outro lado (SOARES, 2000).

Os aspectos básicos do diagrama de fase do **Pb( Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub> )O<sub>3</sub>, (PZT)**, (Figura 8), foram determinados por Jaffe et al (NOHEDA, 1999). A região ferroelétrica está dividida pela MPB em duas fases com diferente simetria ocorrendo numa composição onde o valor de  $x$  é aproximadamente igual a 0,47. A região rica em Ti apresenta simetria tetragonal (**F<sub>T</sub>**, grupo espacial P4mm) e a região rica em Zr apresenta simetria romboédrica (**F<sub>R</sub>**). Esta última divide-se em

duas zonas: a alta temperatura  $F_R$  (HT), grupo espacial R3c e baixa temperatura  $F_R$  (LT), grupo espacial R3m <sup>6</sup>.



**Figura 8: Diagrama de fases do PZT ao redor da MPB (NOHEDA, 1999).**

A microestrutura, a razão entre as fases romboédrica e tetragonal, a densidade e a presença de dopantes atua diretamente sobre as propriedades da cerâmica PZT. É de grande interesse o estudo da influência de elementos heterovalentes na estrutura cristalina do **PZT**.

A cerâmica PZT é sempre usada com um dopante, um modificador ou um constituinte químico que melhore ou otimize suas propriedades básicas para aplicações específicas (JAFFE, 1971; JAFFE, 1965; HAERTLING, 1986).

Um exemplo destes aditivos doadores de elétrons é o  $\text{Nb}^{+5}$  que substitui o  $\text{Zr}^{+4}$  ou o  $\text{La}^{+3}$  que substitui o  $\text{Pb}^{+2}$ , estes neutralizam a condutividade natural do tipo p no PZT e então aumentam a resistividade elétrica do material. Os doadores são geralmente compensados por vacâncias no sítio A. Estes aditivos (e vacâncias) aumentam a reorientação dos domínios; cerâmicas produzidas com estes tipos de aditivos são caracterizadas por curva de histerese quadrada, baixo campo coercitivo, alta polarização remanescente e alta perda dielétrica.

Os aditivos aceitadores de elétrons, como o  $\text{Fe}^{+3}$ , substituem o  $\text{Zr}^{+4}$  ou o  $\text{Ti}^{+4}$  e são compensados por vacâncias de oxigênio. A reorientação dos domínios é limitada e as cerâmicas com estes tipos de aditivo são caracterizadas por uma curva de histerese com baixo  $P_r$ , baixa constante dielétrica e baixa perda dielétrica (HAERTLING, 1999).

Os aditivos isovalentes como  $\text{Ba}^{+2}$  e  $\text{Sr}^{+2}$  substituem o  $\text{Pb}^{+2}$  e o aditivo  $\text{Sn}^{+4}$  substitui o  $\text{Zr}^{+4}$  ou  $\text{Ti}^{+4}$ . Por uma substituição por íon de mesma valência e aproximadamente o mesmo tamanho, geralmente há uma inibição na reorientação dos domínios e baixo valor de  $P_r$ . Outra propriedade inclui baixa perda dielétrica.

Modificando as composições do PZT encontramos várias aplicações em sensores piezoelétricos, atuadores e transdutores eletromecânicos. Valores altos de coeficiente piezoelétrico, em PZT polarizado, acredita-se ter surgido do movimento das paredes dos domínios após ação de campo aplicado ou deformação. Este comportamento é denominado “soft” (FANG, & LI 1999). Alguns mecanismos que podem mover as paredes dos domínios são:

- Entrada do dopante  $\text{Nb}^{+5}$
- Ter composição na região morfotrópica de fase
- Redução da temperatura de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica substituindo o chumbo do sítio B pelo  $\text{Sr}^{+2}$ .

Muitos materiais, entre estes o  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PZT) e o  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  (PZN-PT) exibem alto coeficiente piezoelétrico. Em particular, altos valores têm sido reportados para PZN-PT, por Park e Shrout, quando um campo elétrico é aplicado ao longo da direção pseudocúbica [001] com  $d_{33} > 2500 \text{pC/N}$  (PARK & SHROUT, 1997). Este coeficiente piezoelétrico é uma ordem de grandeza superior as do PZT, estes materiais são excelentes para uma ampla variedade de dispositivos de alta performance eletromecânica e faz do PZN-PT um forte candidato para a próxima geração de dispositivos (COEX, 2001).

Em ambos materiais PZT e PZN-PT, os altos coeficientes piezoelétricos estão associados a MPB. Comparado ao sistema PZT, o PZN-PT é mais vantajoso devido aos seus cristais terem crescimento relativamente fácil.

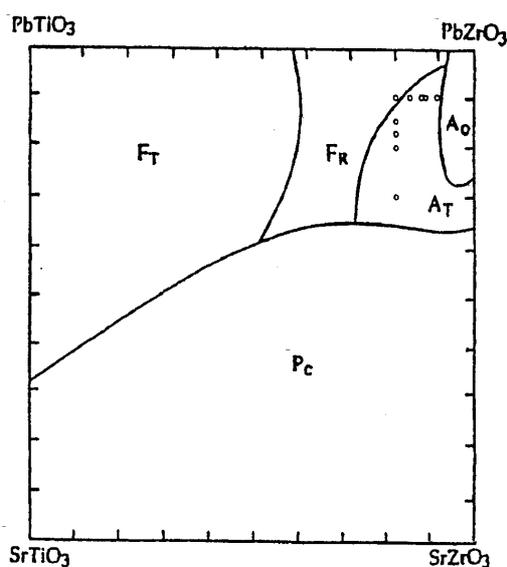
O dopante estrôncio ( $\text{Sr}^{+2}$ ) é geralmente introduzido na rede cristalográfica do **PZT** (PECHINI, 1967) e resulta na diminuição dos valores da temperatura de Curie ( $T_c$ ) e na polarização remanescente.

A adição de pequenas quantidades do elemento pentavalente nióbio, ( $\text{Nb}^{+5}$ ) ao **PZT** produz vacâncias de Pb e melhora a reorientação dos domínios, resultando em curvas de histerese retangulares, baixo campo coercitivo, alta polarização remanescente, alta constante dielétrica e alto fator de acoplamento eletromecânico (ZIRPOLI, 1998).

C. O. Paiva et al (PAIVA- SANTOS, 2000) pelo método de Rietveld observou que os íons  $\text{Nb}^{+5}$  são provavelmente incorporados na fase tetragonal do **PZT** em substituição aos íons  $\text{Zr}^{+4}$ . O fator de espalhamento para o  $\text{Nb}^{+5}$  e  $\text{Zr}^{+4}$  são similares e a intensidade relativa dos picos na difração de raios-X é indistinguível. Se o  $\text{Nb}^{+5}$  ocupa a rede do  $\text{Zr}^{+4}$  na estrutura do **PZT** não se observa variação na intensidade de pico relativa. Por outro lado, os fatores de espalhamento do  $\text{Ti}^{+4}$  e  $\text{Nb}^{+5}$  são diferentes. Se o  $\text{Ti}^{+4}$  fosse substituído pelo íon

$\text{Nb}^{+5}$  uma variação na intensidade relativa dos picos seria observada, dependendo da quantidade de rede substituída.

Quando  $\text{Sr}^{+2}$  é adicionado ao PZT ele remove o  $\text{Pb}^{+2}$  da rede perovskita. No diagrama de fase  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-SrZrO}_3$  (Figura 9) tem-se uma longa transição de fase antiferroelétrica – ferroelétrica (AFE-FE), adequado ao estudo de transição de fase para campo induzido. O dopante estrôncio pode reter a fase ortorrômbica, antiferroelétrica,  $A_0$  até a razão Zr/Sr 72/28 e uma nova fase antiferroelétrica tetragonal,  $A_T$  que surge é estável até a razão Zr/Sr 65/35. A composição na região  $A_0$  é inadequada para o estudo da transição de fase  $A_0/F_R$  para um campo induzido por não ter uma longa região comum com a fase ferroelétrica romboédrica ( $F_R$ ) e assim o campo requerido para a transição AFE-FE pode ser muito alto para o uso experimental em laboratório (YONGJIAN, 2001).



**Figura 9: Diagrama de fase PSZT (IKEDA, 1959)**

#### **4. OBJETIVOS**

O objetivo deste trabalho foi otimizar a concentração de dopantes e o processamento dos pós e da cerâmica PZT estabelecendo condições adequadas para a estabilidade de fase, obtenção de pequeno tamanho de partícula, tal que na sinterização pudesse resultar em cerâmicas de alta densidade e microestrutura controlada, potencializando a utilização da mesma em transdutores, ressonadores, som de alta fidelidade, hidrofones, vibradores, entre outras.

### 3. APLICAÇÕES

Aplicação do efeito piezoelétrico é encontrada cotidianamente. Por exemplo, num pequeno acendedor de cigarros. Uma leve pressão no cristal piezoelétrico cria um campo elétrico suficiente para produzir uma faísca e acender a chama. Além disso, alarmes de relógios geralmente usam um elemento piezoelétrico. Quando a voltagem é aplicada, o material piezoelétrico aciona a frequência de voltagem aplicada e resulta no som que é alto o suficiente para acordar “qualquer pessoa”.

Entre as diversas aplicações dos materiais piezoelétricos podemos destacar também sua utilização como:

- **Sensores automotivos:** conforme se vê na figura 10, um dispositivo piezoelétrico é colocado no pára-choque traseiro do automóvel. Este dispositivo emite ondas de ultra-som que são refletidas pelo obstáculo e recebidas novamente pelo sensor. Este emite um sinal que é detectado pelo motorista em forma de som ou luz evitando assim acidentes indesejáveis.



*Active in automotive systems: back-up sensor*

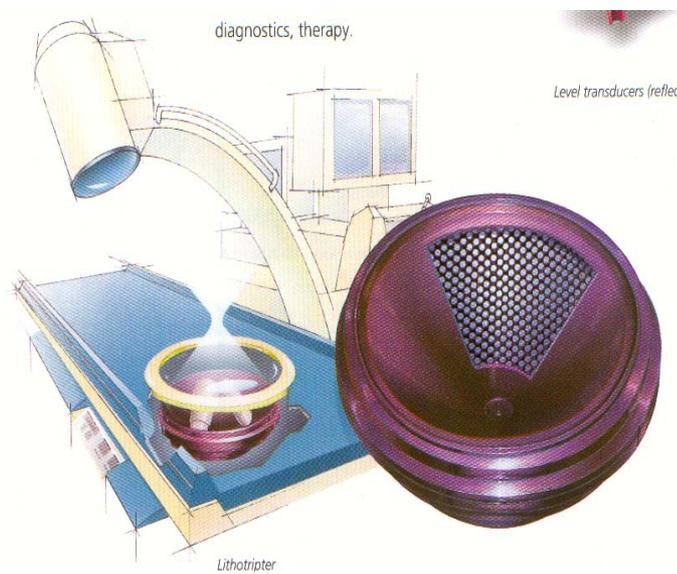
**Figura 10: Ilustração do funcionamento de um dispositivo piezoelétrico utilizado como sensor automotivo (CERAMTEC, 1997).**

- **Air bag:** uma cerâmica piezoelétrica é acoplada no interior do volante do automóvel e mediante um impacto, resultando numa deformação mecânica, o dispositivo emite um sinal elétrico e o air bag é acionado.



**Figura 11: Ilustração de um sistema ativador de air bag que utiliza um dispositivo piezoelétrico (CERAMTEC, 1997).**

- **Equipamento para litotripsia:** várias piezocerâmicas são colocadas dentro de um cone côncavo. Quando se aplica uma voltagem de alta frequência, simultaneamente a todas as piezocerâmicas, elas produzem ondas de ultrassom que se chocam em um único ponto. A alta energia no ponto de choque dessas ondas é o suficiente para quebrar pedras de rim, permitindo que os fragmentos sejam eliminados naturalmente pela uretra.



**Figura 12: Ilustração de um dispositivo piezoelétrico utilizado em equipamentos cirúrgicos (CERAMTEC, 1997).**

#### **4. OBJETIVOS**

O objetivo deste trabalho foi otimizar a concentração de dopantes e o processamento dos pós e da cerâmica PZT estabelecendo condições adequadas para a estabilidade de fase, obtenção de pequeno tamanho de partícula, tal que na sinterização pudesse resultar em cerâmicas de alta densidade e microestrutura controlada, potencializando a utilização da mesma em transdutores, ressonadores, som de alta fidelidade, hidrofones, vibradores, entre outras.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 1. Reagentes utilizados

**Tabela I: Reagentes Utilizados**

Reagente	Fórmula	Pureza (%)	Fabricante
Óxido de Zircônio	$ZrO_2$	99.5	Merck
Acetato de chumbo	$(Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O)$	99.5	Merck
Carbonato de estrôncio	$SrCO_3$	99.5	Vetec
Óxido de nióbio	$Nb_2O_5$	99.9	Aldrich
Tetra-isopropóxido de Titânio	$Ti(OC_3H_7)_4$	99.5	Fluk
Etilenoglicol	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	99.5	Merck
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	99.5	Merck
Álcool Isopropílico	$(C_3H_7OH)$	99.5	Merck

Foram preparadas diversas amostras para PZT puro e dopado com estrôncio e nióbio estrôncio. Na tabela II tem-se a composição das amostras estudada.

**Tabela II: Composições escolhidas para as amostras de PZT puro e dopado com estrôncio e nióbio e estrôncio.**

Amostra	Composição
PZT	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5} \text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$
PZTS1	$\text{Pb}_{0,99}(\text{Zr}_{0,5} \text{Ti}_{0,5})\text{Sr}_{0,01}\text{O}_3$
PZTS3	$\text{Pb}_{0,97}(\text{Zr}_{0,5} \text{Ti}_{0,5})\text{Sr}_{0,03}\text{O}_3$
PZTS5	$\text{Pb}_{0,95}(\text{Zr}_{0,5} \text{Ti}_{0,5})\text{Sr}_{0,05}\text{O}_3$
PZTS7	$\text{Pb}_{0,93}(\text{Zr}_{0,5} \text{Ti}_{0,5})\text{Sr}_{0,07}\text{O}_3$
PZTS10	$\text{Pb}_{0,90}(\text{Zr}_{0,5} \text{Ti}_{0,5})\text{Sr}_{0,1}\text{O}_3$
PZTN	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5} \text{Ti}_{0,5})\text{Nb}_{0,04}\text{O}_3$
PZTNS1	$\text{Pb}_{0,99} \text{Sr}_{0,01} [(\text{Zr}_{0,5} \text{Ti}_{0,5})\text{Nb}_{0,04}] \text{O}_3$
PZTNS3	$\text{Pb}_{0,97} \text{Sr}_{0,03} [(\text{Zr}_{0,5} \text{Ti}_{0,5})\text{Nb}_{0,04}] \text{O}_3$
PZTNS5	$\text{Pb}_{0,95} \text{Sr}_{0,05} [(\text{Zr}_{0,5} \text{Ti}_{0,5})\text{Nb}_{0,04}] \text{O}_3$
PZTNS7	$\text{Pb}_{0,93} \text{Sr}_{0,07} [(\text{Zr}_{0,5} \text{Ti}_{0,5})\text{Nb}_{0,04}] \text{O}_3$
PZTNS10	$\text{Pb}_{0,90} \text{Sr}_{0,1} [(\text{Zr}_{0,5} \text{Ti}_{0,5})\text{Nb}_{0,04}] \text{O}_3$

## 2. Método Pechini de preparação

O procedimento utilizado envolve a capacidade que alguns ácidos orgânicos (ácidos  $\alpha$ -hidrocarbonílicos) possuem para formação de quelatos ácidos com vários cátions. Quando misturado a um poli-álcool, sob aquecimento (90°C) e agitação ocorre condensação entre o álcool e o quelato ácido, formando um éster. A estabilidade do complexo citrato-íon metálico é grande em função da forte condensação envolvendo duas carboxilas e uma hidroxila. O aumento da temperatura de 90°C para 120-140°C permite a evaporação do excesso de álcool e da água, formando uma resina com alta viscosidade.

### 3. Preparação das soluções estoque

#### A) SOLUÇÃO DE TITÂNIO

Utilizou-se o tetra-isopropóxido de titânio, o qual foi adicionado ao etilenoglicol, sob agitação e aquecido a 60°C. Tem-se uma solução homogênea, cuja temperatura é elevada a 90°C, acrescentando-se o ácido cítrico lenta e pausadamente. A solução resultante, límpida e estável, deve ser estocada em frasco plástico isolado da luz.

#### B) SOLUÇÃO DE ZIRCÔNIO

##### PREPARAÇÃO DO CITRATO DE ZIRCÔNIO

Partiu-se de um mol de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  e 1,2 moles de ácido cítrico. O sal de zircônio foi dissolvido no menor volume possível de água, sob agitação e aquecimento (60°C). Adicionou-se o ácido cítrico à solução, mantendo-se o aquecimento e agitação. O pH=1 da solução foi elevado pela adição de hidróxido de amônio concentrado, para a faixa de 5 a 7. Nessas condições precipita-se o citrato de zircônio que é filtrado a vácuo e lavado com acetona até teste negativo (no filtrado) para cloretos. Utilizou-se para o teste de cloretos uma solução aquosa de nitrato de prata a 5%.

##### PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PECHINI DE ZIRCÔNIO

A relação molar usada para metal: ácido: etileno glicol foi de 1: 4: 16. Considerando que o citrato de zircônio utilizado, com estequiometria de 1:1, utilizou-se 1 mol de citrato de zircônio para 3 moles de ácido para 16 moles de etileno glicol. O ácido cítrico foi adicionado ao etileno glicol já aquecido a (90°C) e sob agitação. Após completa dissolução, adicionou-se o citrato de zircônio e

mantiveram-se estas condições por 2 horas. A solução resultante apresentou aspecto límpido e homogêneo. Esta solução estoque é mantida em frasco polietileno, protegido de luz, permitindo assim, uma estabilidade em função do tempo de estocagem por alguns meses.

#### C) SOLUÇÃO DE CITRATO DE ESTRÔNCIO

Dissolveu-se acetato de estrôncio em solução de etilenoglicol, ácido cítrico e pouca quantidade de H<sub>2</sub>O, sob agitação e aquecimento (80°C). A solução foi mantida sob agitação e aquecimento até se tornar completamente límpida.

#### D) SOLUÇÃO DE CITRATO DE NIÓBIO

Para a preparação da solução foi usado Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como reagente precursor. Inicialmente, o óxido de nióbio foi dissolvido pela adição de ácido fluorídrico em meio aquoso, sob agitação e aquecimento constantes.

Após o reagente precursor ser dissolvido completamente, ajustou-se o pH da solução entre 8 e 9 pela adição de hidróxido de amônio. Verificou-se a formação do precipitado branco de hidróxido de nióbio. Deixou-se a solução decantar, em seguida centrifugou-se e iniciou-se o processo de lavagem a quente do precipitado.

Lavaram-se sucessivas vezes com água destilada e centrifugou-se usando 10000 rpm por 10 minutos para retirar a água de lavagem.

Testou-se o sobrenadante com carbonato de cálcio até teste negativo de fluoreto de cálcio.

Depois de concluída a etapa de lavagem, separou-se o hidróxido de nióbio e dissolveu-se o mesmo pela adição de ácido cítrico em meio aquoso sob aquecimento e agitação constantes.

Elevou-se a temperatura até 90°C e adicionou-se então etileno glicol à solução.

#### 4. Preparação dos Pós de PZT

Preparou-se pós de PZT na razão Zr/Ti 50/50, contendo os dopantes em estudo. As preparações das soluções de citrato de nióbio e estrôncio são de fácil execução, pois os sais utilizados são muito solúveis em água e não exige nenhum procedimento especial, concentrando atenção somente no rigor da padronização, devido aos carbonatos desses metais serem altamente estáveis termicamente.

As soluções de citratos de titânio, zircônio, chumbo, nióbio e estrôncio foram então misturadas, segundo a estequiometria requerida, e homogeneizadas sob aquecimento e agitação até formação de uma resina altamente viscosa e com aparência vítrea (ARI- GUR, 1983). A decomposição de grande parte da matéria orgânica foi feita em um forno tipo mufla pela calcinação a 400°C durante 3 horas. O produto formado, um sólido poroso, foi desagregado em almofariz e recolocado em cadinho de alumina a 750°C por 3 horas para eliminar a matéria orgânica.

#### 5. Compactação e sinterização

Depois de calcinados, os pós foram moídos em moinho de atritor por 1,5h em meio de álcool isopropílico. Logo em seguida, esse pó foi seco em temperatura ambiente e prensado uniaxialmente com leve pressão (0,5KPa) com diâmetro de 12,0mm e espessura de aproximadamente 1,2mm, para a conformação das pastilhas. Estas pastilhas foram então colocadas em cápsulas de borracha (dedeiras cirúrgicas), nas quais foi feito vácuo e selagem. A seguir, introduziu-se a dedeira numa câmara de pressão isostática contendo álcool e aplicou-se pressão de 210 MPa.

As dimensões e o peso das pastilhas foram determinados antes e depois da sinterização. As condições utilizadas na sinterização foram 1100°C por 4 horas e 1100°C por 15 horas com taxa de aquecimento de 10°C/min. Outras amostras foram sinterizadas a 1200°C por 4 horas, com taxa de aquecimento de 8°C/min

todas em forno tubular, utilizando sistema fechado e atmosfera pó de (PZ+5%P). Foram determinados os valores de perda de massa e densidade das pastilhas, onde o cálculo de densidade a verde foi feito pelo método geométrico e o cálculo da densidade após sinterização foi feito pelo método de Arquimedes.

## 6. Medidas de densidade aparente

O método de Arquimedes utilizado consiste na medida da massa da amostra seca, úmida e submersa através do seguinte procedimento:

- 1) Deixar a amostra por 2 horas, em estufa, à 110°C e medir a massa seca ( $m_s$ ).
- 2) Deixar a amostra submersa em água destilada por, no mínimo 12 horas. Retirar o excesso de água com uma gaze úmida e medir a massa úmida ( $m_u$ ).
- 3) Colocar o porta-amostra de Arquimedes na balança, eliminar todas as bolhas de ar retidas no porta-amostra, colocar a amostra e medir a massa imersa ( $m_i$ ).

A densidade da amostra, para amostras porosas, será dada por:

$$\rho = \frac{m_s}{V_{H_2O}} = \frac{m_s \rho_{H_2O}}{m_u - m_i} \quad (1)$$

Sendo,  $m_s$  a massa seca,  $m_u$  a massa úmida,  $m_i$  a massa imersa e  $\rho_{H_2O}$ , a densidade da água.

## 7. Métodos de caracterização

### A) ANÁLISE GRAVIMÉTRICA QUANTITATIVA

Depois de preparadas as soluções de citrato, foi realizada a padronização, em triplicata, das mesmas com o objetivo de obter a concentração exata de cada solução e garantir a estequiometria desejada dos pós de PZT puro e PZT dopado com nióbio ou com nióbio e estrôncio, preparados pelas misturas das soluções de citratos dos metais.

Para a padronização partiu-se de uma massa conhecida de solução estoque de citrato de metal, que foi colocada em um cadinho de platina pré-tarado. Calcinou-se a 900°C por 2 horas para obtenção do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> e 600°C por 2 horas para obtenção do SrCO<sub>3</sub>. Os resíduos dos óxidos foram pesados a fim de calcular a concentração de metal por grama de solução.

### B) DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

No difratômetro de raios X, um feixe de radiação incide sobre a amostra provocando um raio de difração quando o ângulo de incidência do feixe ( $\theta$ ) e a distância interplanar de uma determinada série de planos cristalográficos ( $d_{hkl}$ ) tem valores que satisfaçam a lei de Bragg ( $n\lambda=2d_{hkl}\text{sen}\theta$ ). Neste trabalho, os dados de DRX foram obtidos com intervalos de  $2\theta$  entre 20° e 70° e 20° e 100°. Com incremento  $\Delta 2\theta=0,06$  e tempo de contagem por ponto  $t=0,3s$ .

### **C) REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD**

O método surgiu como uma alternativa ao refinamento de estrutura cristalina com dados de difração de policristais. O mais importante nessa maneira de realizar a análise quantitativa de fases, é que dispensa a curva de calibração, como se requer os outros métodos. A relação de intensidade é calculada com base no fator de estrutura. Isto é possível, pois se as fases estão na mesma amostra, isso significa que as condições experimentais são as mesmas para todas elas. E o fator de escala de cada fase irá ser alterado igualmente devido a isso.

Em poucas palavras: É um método de refinamento de estruturas cristalinas, fazendo uso de dados de difração de raios X ou nêutrons, por pó. A estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina, se aproxime “o melhor possível” do difratograma observado. O difratograma observado deve ser obtido num processo de varredura passo- a- passo com igual incremento  $\Delta 2\theta$ .

### **D) ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO (I.V.)**

Neste trabalho, o material foi analisado por espectroscopia no infravermelho ao longo de todo processamento. Analisou-se os produtos da decomposição do poliéster na faixa de 300°C-750°C para acompanhar a formação das ligações metal oxigênio dos óxidos ou de compostos intermediários como carbonatos. As amostras foram preparadas por diluição em KBr e prensadas na forma de pastilhas.

## E) ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE GASES

A textura de um sólido é definida pela disposição e dimensões relativas dos elementos que o constituem. No caso de materiais porosos ela depende fundamentalmente da morfologia das partículas; sua determinação envolve medidas de área específica de superfície, volume de poros, distribuição de tamanho e forma de poros e de partículas.

A intrusão de mercúrio é uma técnica bastante utilizada, pois fornece informações sobre a distribuição volumétrica dos poros. No entanto, o modelo empregado nos cálculos considera todos os poros com geometria cilíndrica, o que compromete a confiabilidade dos resultados quando temos dimensões inferiores a  $0,01\mu\text{m}$ .

A forma geométrica dos poros pode ser estimada a partir de análise das isotermas de adsorção e dessorção de gases, possibilitando a determinação precisa da distribuição de tamanho de poros. Outra vantagem deste método é a de que ele permite analisar sólidos com poros extremamente pequenos, varrendo desde dimensões subnanométricas ( $<05\text{nm}$ ) até aproximadamente  $180\text{nm}$ .

Para a determinação da distribuição de poros utiliza-se a equação BJH. A medida da área específica de superfície utiliza a medida BET. Neste trabalho utilizou-se o equipamento de adsorção de fases Micrometrics, modelo ASAP-2000.

## F) MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O objetivo da caracterização dos pós de PZT por MEV foi avaliar o estado de aglomeração, caracterização de sua microestrutura, a homogeneidade de forma e tamanho das partículas, tamanho de grãos e porosidade.

As amostras foram preparadas da seguinte forma: A superfície de fratura foi lixada (250-600) e polida com alumina  $3,2$  e  $1\mu\text{m}$ . Após polimento as amostras foram lavadas em acetona num banho de ultra-som e atacadas termicamente por 30 minutos a uma temperatura  $900^{\circ}\text{C}$ . Após o ataque, repetiu-se a lavagem com

acetona em banho de ultra-som. Um outro lote de amostras foi atacado quimicamente com solução de HF diluído, por aproximadamente 50 segundos. Para obtenção das micrografias utilizou-se o Jeol JSM-T330A.

### **G) MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)**

A seguir são descritos sucintamente os princípios de operação e os elementos mais importantes deste equipamento. A parte mais importante é chamada coluna, onde o feixe de elétrons é gerado e dirigido para atravessar a amostra, depois a imagem é ampliada para ser observada na tela ou ser registrada na chapa fotográfica. Há uma associação de várias lentes para controlar a passagem dos elétrons para a coluna. O vácuo da coluna deve atingir  $10^{-5}$  mbar nas posições mais críticas (canhão amostra) e, nos microscópios modernos é controlado por um sistema pneumático de válvulas. Completam o equipamento um sistema de geração de alta tensão (100 ou 200KV nos microscópios tradicionais e até 1MV ou mais para os chamados microscópios de alta voltagem), e os sistemas de alimentação e de controle da corrente das diversas lentes eletromagnéticas e bobinas de alinhamento.

O poder de resolução do microscópio eletrônico atinge valores na faixa de 0.2nm e permite a observação não apenas de pequenos detalhes morfológicos da microestrutura, mas também da estrutura cristalina de materiais. São três os principais mecanismos de contraste que geram aspectos bem diferentes nas imagens observadas na tela, como o contraste por espessura de massa, contraste por difração e contraste de fase.

O equipamento utilizado foi o Philips, CM200.

## H) CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA E PIEZOELÉTRICA

A caracterização dielétrica foi realizada em um analisador de impedâncias, modelo 4192 da HP, que trabalhou na região de frequências entre 100Hz e 1MHz. Foram feitas medidas da capacitância em função da temperatura em um sistema automatizado. Das curvas obtidas, determina-se a temperatura de Curie do material. A histerese ferroelétrica foi medida no equipamento Precision Workstation Materials Analyse High Voltage  $\pm 4000V$ .

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

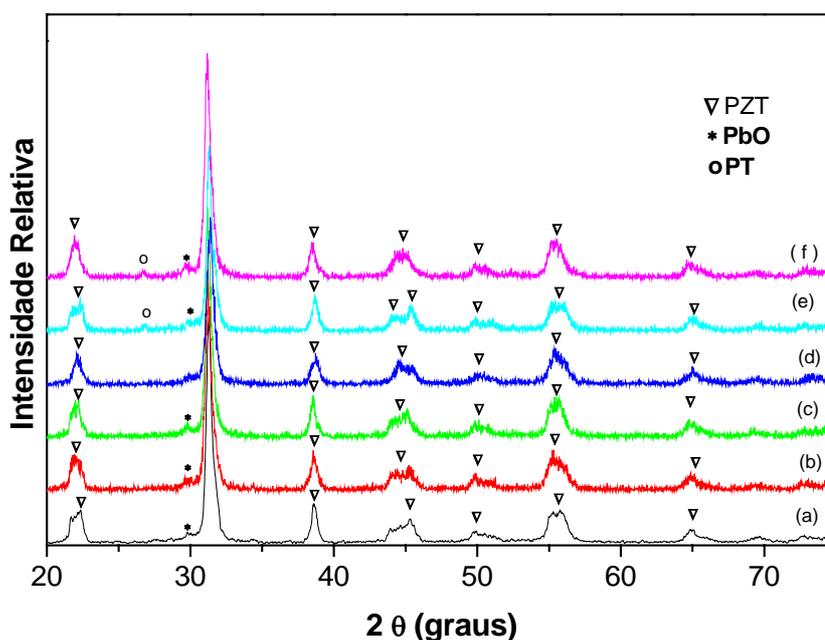
Os resultados obtidos neste trabalho podem ser mais convenientemente abordados classificando-os em quatro grupos: Caracterização Física dos Pós, Monitoramento do Processo de Sinterização, Caracterização Microestrutural e Caracterização Elétrica.

### Parte I

#### a) Caracterização física dos pós

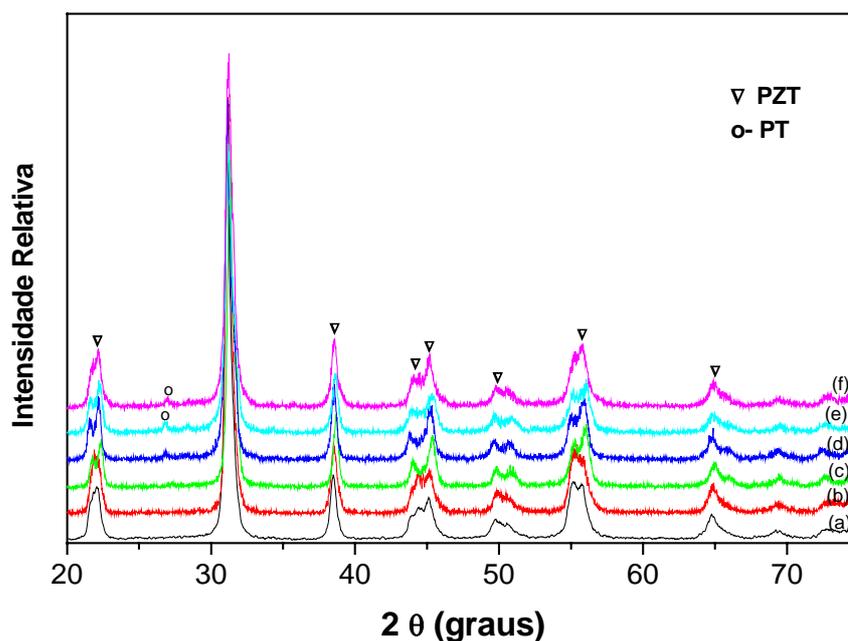
Os pós foram calcinados a 750°C/4h e então foram caracterizados fisicamente por difratometria de raios X (DRX), espectrofotometria no infravermelho (IV) e medida da área superficial por BET.

Na figura 13, observa-se os difratogramas de raios X para os pós de PZT puro e dopado com estrôncio. A condição de calcinação utilizada possibilitou a obtenção da fase PZT com cristalinidade adequada, notada pela ausência de região de amorfo no difratograma e largura de picos estreita. Nota-se nos difratogramas a presença de um pico característico da fase PbO em 29° (2θ) de intensidade muito baixa. Este fato é possível pelo estrôncio adicionado em substituição ao chumbo no sítio A da estrutura perovskita. Um outro pico de PbTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> é detectado, em 2θ= 26,7°, nos espectros das amostras com maior concentração de estrôncio, 7 e 10 mol%. Isto é explicado pelo fato de estar sendo inserido maior concentração de estrôncio que pode estar substituindo o titânio deixando este livre para reagir com o chumbo e formar titanato de chumbo.



**Figura 13: Difratomogramas de raios X para os pós de PZT puro e dopado com  $\text{Sr}^{+2}$ , calcinados a  $750^\circ\text{C}$  durante 4 horas: a) PZT puro, b) PZTS1, c) PZTS3, d) PZTS5, e) PZTS7 e f) PZTS10.**

Na figura 14 tem-se os difratogramas de DRX para os pós de PZTN dopados com diferentes concentrações de estrôncio. A presença de nióbio no PZT não afeta a fase formada em nenhuma concentração de estrôncio. A fase PbO não está presente para nenhuma amostra de PZTN, como observado para as amostras de PZTS na figura anterior. A fase  $\text{PbTi}_2\text{O}_6$  também é detectada para as amostras de PZTN dopado com 7 e 10 mol%  $\text{Sr}^{+2}$ . PZTNS apresenta maior concentração de fase PZT tetragonal.

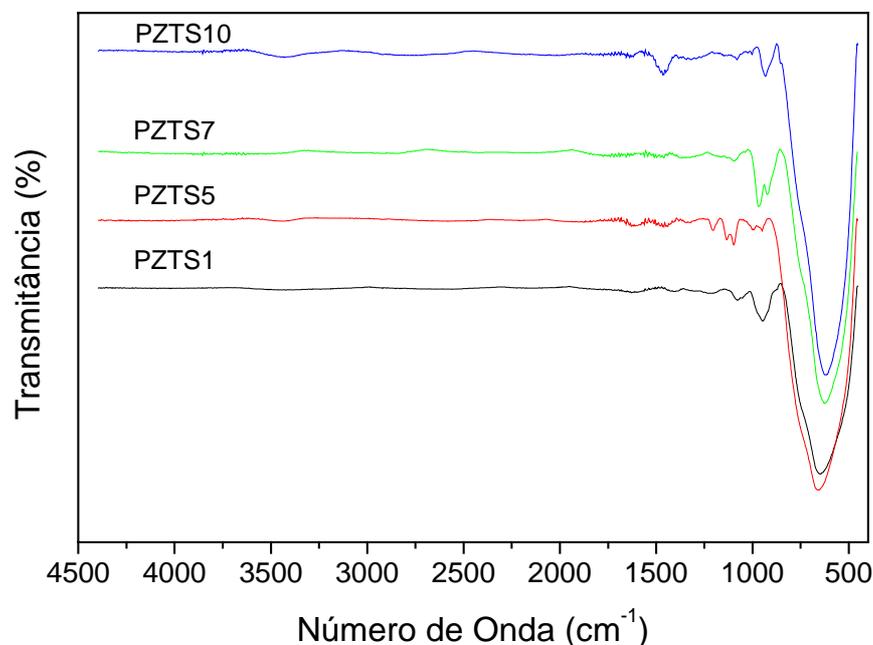


**Figura 14: Difratograma de raios X para os pós de PZTN e PZTN dopado com  $Sr^{+2}$ , calcinados a  $750^{\circ}C$  durante 4 horas: a) PZTN, b) PZTNS1, c) PZTNS3, d) PZTNS5, e) PZTNS7 e f) PZTNS10.**

A análise por espectroscopia na região do infravermelho tem por objetivo monitorar a presença de matéria orgânica (principalmente carbonatos) nos pós cerâmicos. Como o estrôncio apresenta-se altamente estabilizado na forma de carbonato, sua presença como dopante pode favorecer a retenção de matéria orgânica. É extremamente importante que o pó cerâmico esteja livre de qualquer resíduo orgânico para que durante a sinterização não haja formação de poros, fruto de gases, oriundos da decomposição tardia dos carbonatos.

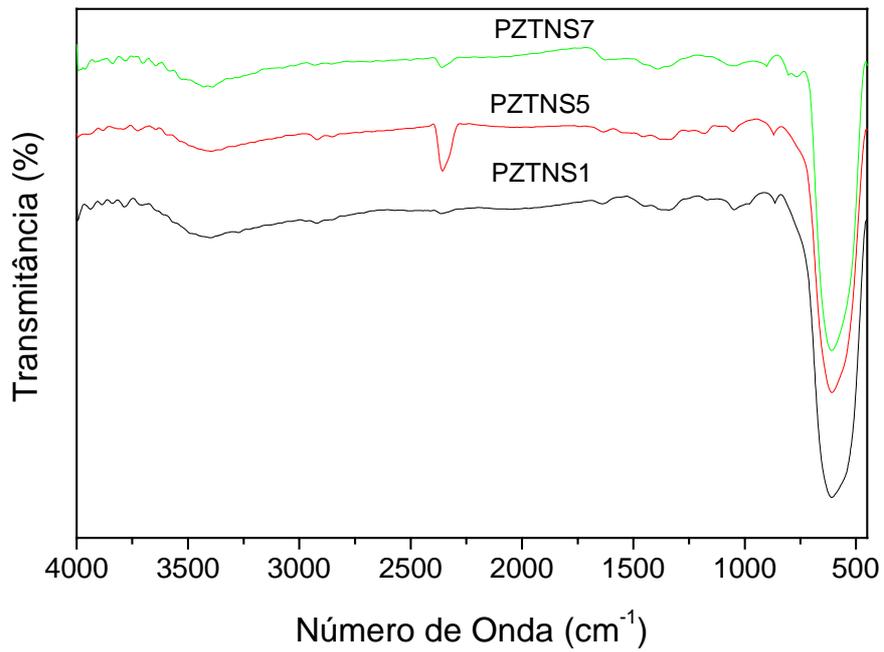
Na figura 15, tem-se os espectros no I.V. para o pó de PZT dopado com estrôncio. Verificam-se os picos referentes à ligação M-O na região próxima a  $670\text{ cm}^{-1}$ . As bandas associadas a estiramentos C-O encontram-se na região do espectro próxima a comprimentos de onda  $1420\text{ cm}^{-1}$ . Pode-se perceber que há uma diferença visível nos espectros pela presença de uma banda de estiramento

C-O de maior transmitância no espectro da amostra de PZT + 10 mol%Sr<sup>+2</sup>, indicando que a presença de estrôncio promove a retenção de carbonatos.



**Figura 15: Espectro vibracional no IV para os pós PZT dopado com Sr<sup>+2</sup>, calcinados a 750°C durante 4h.**

Na figura 16, o mesmo comportamento pode ser observado para as composições de PZTN. Na região próxima a 3700cm<sup>-1</sup> encontra-se a banda referente à vibração O-H, que está associada à absorção de água. A absorção de água pode ocorrer nos pós durante a etapa de caracterização e indica que a presença de estrôncio provoca maior absorção de água nos pós pela sua natureza química. Óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos apresentam solubilidade considerável em água, vindo favorecer, por conseqüência, a absorção de CO<sub>2</sub> do ar.



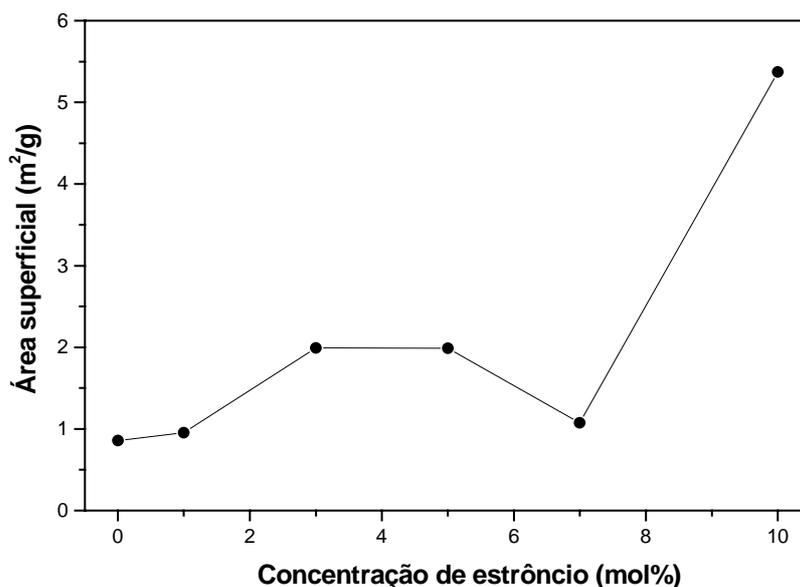
**Figura 16:** Espectro vibracional no IV para os pós PZTN dopados Sr<sup>2+</sup>, calcinados a 750°C durante 4h.

**Tabela III: Atribuições (CONSTANTINO, 1989) referentes às bandas observadas nos espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das figuras 15 e 16.**

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
2340	$\nu$ (C=O) estiramento da ligação
1660 a 1640	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ coordenado ao metal (monodentado)
1610 a 1550	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ não coordenado ao metal (iônico)
1400 a 1300	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1260 a 1410	Deformação OH
1000 a 1150	Coordenação $^{\alpha}\text{C-O-M}$
900 a 950	Deformação angular fora do plano COO-H
400 a 700	Ligação M-O da rede cristalina

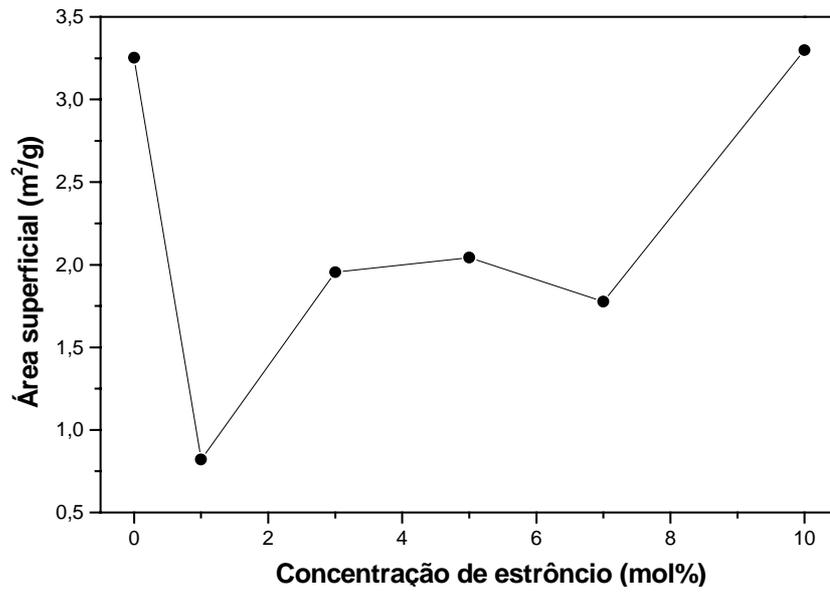
Na figura 17 tem-se a variação da área superficial para os pós calcinados a  $750^{\circ}\text{C}$  por 4 horas. Este valor aumenta até a concentração de 3mol% do estrôncio como dopante, mantendo-se constante quando a concentração aumenta para 5mol%. Aumentando a concentração para 7mol% há um decréscimo do valor da área superficial que em seguida torna a crescer, com o aumento do dopante, para 10mol%. O tamanho médio de poro foi em torno de  $0,02\mu\text{m}$ .

Dopantes doadores de elétrons provocam vacâncias de chumbo. Na temperatura de calcinação as vacâncias adquirem maior liberdade na rede cristalina, facilitando a difusão dos íons chumbo e a segregação na superfície das partículas. Quando ocorre a segregação com a formação da fase líquida de  $\text{PbO}$ , as partículas aglomeram-se mais fortemente e mais resistentemente a moagem. No entanto, quando associado à dopagem com  $\text{Sr}^{+2}$ , um dopante isovalente, isso não ocorre, uma vez que o valor da área superficial aumenta com o aumento na concentração de dopante, indicando que houve menos aglomeração.



**Figura 17: Variação da área superficial em relação à concentração de estrôncio para os pós de PZT, calcinados a 750 °C durante 4h.**

Para os pós de PZTN e PZTN dopado com estrôncio a variação na área superficial (Figura 18) é a mesma observada para os pós de PZT puro e dopados com estrôncio, visto anteriormente na figura 17. O aumento na concentração de estrôncio aumenta a área superficial até 3mol% do dopante não variando muito quando a concentração passa para 5mol% $\text{Sr}^{+2}$ . A adição de 7mol% do dopante provoca uma queda neste valor, que torna a subir novamente quando se adiciona 10mol% $\text{Sr}^{+2}$ . É possível notar que a área superficial da amostra de PZTN é maior do que para qualquer uma das outras amostras dopadas com estrôncio, exceto a de PZTN dopada com 10mol% $\text{Sr}^{+2}$ .



**Figura 18:** *Variação da área superficial em relação à concentração de estrôncio para os pós de PZTN, calcinados a 750 °C durante 4h.*

**b) Monitoramento do processo de sinterização**

As amostras foram sinterizadas a 1100°C durante 4 e 15 horas e a 1200°C durante 4 horas. A atmosfera pó utilizada foi  $\text{PbZrO}_3 + 5\% \text{PbO}$ .

A densidade após sinterização foi praticamente a mesma para os diferentes tempos e temperaturas, estando seu valor em torno de aproximadamente  $7,00 \text{g/cm}^3$ .

**Tabela IV: Densidade dos compactos de PZT dopado com estrôncio, a verde e após sinterização.**

AMOSTRAS	$\rho$ VERDE (%)	$\rho$ 1100°C/4h (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho$ 1100°C/15h (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho$ 1200°C/4h (g/cm <sup>3</sup> )
PZT	57	7.20 -90%	7.30 -92%	7.20 -90%
PZTS1	52	7.10 -89%	7.10 -89%	7.00 -88%
PZTS3	53	7.00 -88%	-	7.00 -88%
PZTS5	55	7.00 -88%	7.00 -88%	7.00 -88%
PZTS7	51	7.00 -88%	7.00 -88%	-
PZTS10	52	7.00 -88%	7.00 -88%	-

\*Densidade teórica PZT puro=  $8,00 \text{g/cm}^3$

As amostras sinterizadas a 1100°C por 4 horas tiveram menor perda de massa em relação às amostras sinterizadas a mesma temperatura por maior tempo. A perda de massa foi menor quando comparada com as amostras sinterizadas a 1200°C pelo mesmo tempo de 4 horas. A amostra de PZT puro apresentou menor perda de massa que todas as outras amostras.

**Tabela V: Perda de massa para as amostras de PZT dopado com estrôncio após sinterização.**

AMOSTRAS	PERDA DE MASSA (%)		
	1100°C/4h	1100°C/15h	1200°C/4h
PZT	1.30	1.50	2.00
PZTS1	3.00	4.00	4.00
PZTS3	2.00	8.00	7.00
PZTS5	2.00	4.00	6.00
PZTS7	4.00	5.00	5.30
PZTS10	2.00	4.00	-

Como a densificação a 1100°C não foi alta resolveu-se sinterizar as amostras de PZTN a 1200°C/4horas. Comparando os resultados com as sinterizações anteriores vê-se que a densidade não aumentou significativamente, continuando em torno de 7,00g/cm<sup>3</sup>.

As amostras de PZTN e PZTNS1 tiveram ganho de massa. As demais amostras tiveram perda de massa que não variou linearmente, sendo os maiores valores apresentados pelas amostras de PZTN dopado com 5 e 10 mol%Sr<sup>2+</sup>.

**Tabela VI: Perda de massa e densidades, a verde e após sinterização, dos compactos de PZTN e PZTN dopado com estrôncio.**

AMOSTRAS	$\rho$ VERDE (%)	$\rho$ 1200°C/4h (g/cm <sup>3</sup> )	PERDA DE MASSA (%)
PZT	53	7.00 – 88%	-3.50
PZTNS1	53	7.20 – 90%	-9.00
PZTNS3	56	7.00 – 88%	3.00
PZTNS5	57	7.00 – 88%	8.00
PZTNS7	57	7.00 – 88%	3.00
PZTNS10	56	6.60 – 83%	7.50

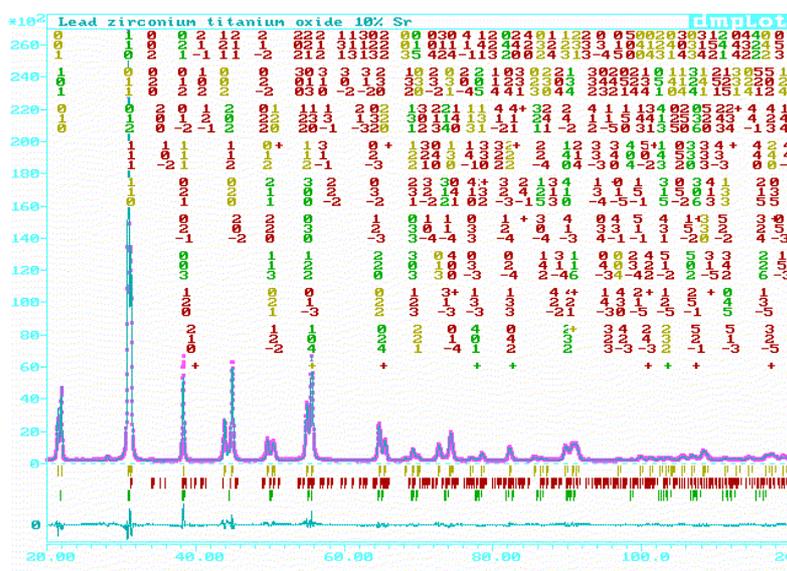
Como a perda de massa para as amostras de PZTN e PZTNS, sinterizadas a 1200°C durante 4 horas, foi muito grande, foram feitas novas sinterizações à mesma temperatura, mas durante 1 hora.

Pelo resultado na tabela VII nota-se que a perda de massa para as amostras dopadas com 1 e 7 mol%Sr<sup>+2</sup> continuaram altas porém as amostras pura e dopadas com 3 e 5 mol%Sr<sup>+2</sup> tiveram menor perda de massa. A densidade continuou em torno de aproximadamente 7,00g/cm<sup>3</sup>.

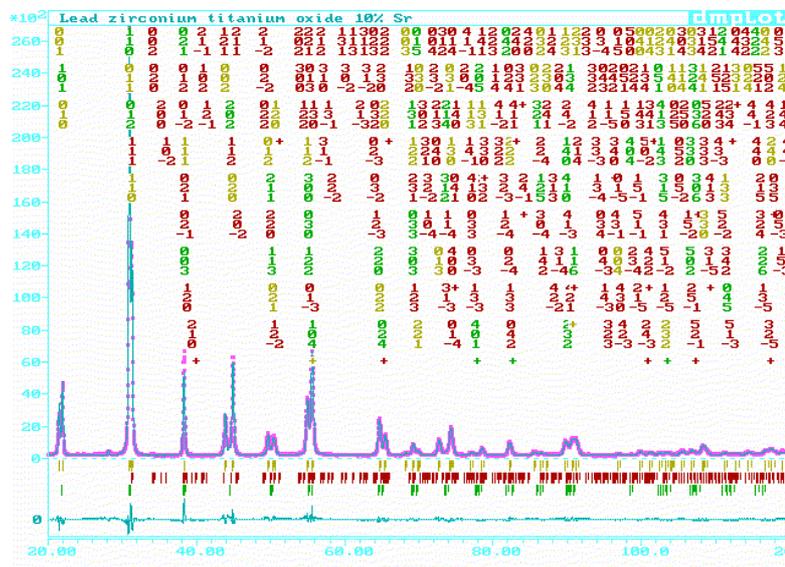
**Tabela VII: Densidade após sinterização e perda de massa, dos compactos de PZTN e PZTN dopado com estrôncio.**

AMOSTRAS	$\rho$ 1200°C/1h (g/cm <sup>3</sup> )	PERDA DE MASSA APÓS SINTERIZAÇÃO (%)
PZTN	7,11 –88%	2,24
PZTNS1	7,01 –88%	9,00
PZTNS3	6,91 –87%	1,50
PZTNS5	6,81 –85%	1,60
PZTNS7	7,01 –88%	9,70

A seguir estão os resultados da análise quantitativa de fases para as amostras de PZT puro e PZT dopado com estrôncio bem como os resultados para as amostras de PZT dopado com nióbio e estrôncio. O parâmetro de rede usado no refinamento para a fase tetragonal foi P4mm e para a fase romboédrica de R3m. Os dados de DRX utilizados para quantificação das fases foram obtidos para as amostras sinterizadas a 1100°C por 15 horas. Utilizou-se o método de Rietveld. O programa usado foi DBWS-9807a o qual foi atualizado pelo programa DBWS-9411. A boa qualidade do refinamento usando este método pode ser observada nas figuras 19 e 20.



**Figura 19:** Difratogramas observado (pontos vermelhos), calculado (linha contínua azul), diferença entre observado e calculado (linha contínua azul na base da figura), picos de Bragg (pequenas barras verticais), para a fase PZT- tetragonal,  $ZrO_2$  – monoclinico e PZT romboédrico (de cima para baixo). Este gráfico é conhecido por “Gráfico de Rietveld”. Amostra PZTS10, sinterizada a 1100°C durante 15h.



**Figura 20: Gráfico de Rietveld para a amostra PZTN, sinterizada a 1100°C durante 15h.**

Pelos resultados nas tabela VIII e IX pode-se observar que a proporção das fases tetragonal e romboédrica aumenta pouco com a adição de estrôncio, a fase tetragonal passa de 86% para 91% enquanto a romboédrica passa de 4% para 5%. A relação  $c/a$  diminui muito pouco à medida que a concentração de estrôncio, adicionado na forma de dopante, aumenta. O volume de célula unitária permanece praticamente o mesmo. Isto está ocorrendo provavelmente devido à substituição do chumbo, cujo raio iônico é 1,63Å, pelo estrôncio que possui raio iônico um pouco menor (1,58 Å), SHANNON, 1976.

No caso das amostras dopadas com nióbio e estrôncio a porcentagem de fases tetragonal e romboédrica também aumenta com o aumento da concentração de estrôncio e a relação  $c/a$  diminui consideravelmente da amostra de PZTN para as demais amostras dopadas com estrôncio, indo de aproximadamente 1,22 para 1,03 na fase tetragonal. Há uma diminuição no volume de célula uma vez que o nióbio, cujo raio iônico é 0,78Å substitui o zircônio que tem raio iônico de 0,86Å.

**Tabela VIII: Parâmetros de rede em função da adição de estrôncio como dopante.**

AMOSTRAS	FASE TETRAGONAL			FASE ROMBOÉDRICA		
	%massa	c/a	volume	%massa	c/a	volume
PZT	86	1,03239(4)	66,633(2)	4	1,21208(9)	200,58(3)
PZTS3	89	1,02927(5)	66,722(3)	5	1,21302(3)	200,95(2)
PZTS5	88	1,02795(4)	66,869(2)	4	1,21165(1)	201,56(3)
PZTS10	91	1,02217(4)	66,733(2)	5	1,21246(1)	201,36(3)

**Tabela IX: Parâmetros de rede em função da adição de estrôncio como dopante.**

AMOSTRAS	FASE TETRAGONAL			FASE ROMBOÉDRICA		
	%massa	c/a	volume	%massa	c/a	volume
PZTN	90.89	1.21972(6)	67.09(7)	9.11	1.21972(6)	201.83(4)
PZTNS1	95.32	1.02848(3)	66.94(4)	4.68	1.23839(2)	202.33(2)
PZTNS5	93.14	1.02576(5)	66.78(1)	6.86	1.23962(1)	202.12(9)
PZTNS10	93.91	1.02238(9)	66.66(1)	6.09	1.24039(0)	201.99(8)

Os índices do refinamento  $R_B$  e  $R_{WP}$  (Tabela X e XI) indicam tanto que o modelo de estrutura cristalina quanto os modelos relacionados com tamanho de cristalito e microdeformação (largura total e meia altura) são representativos do caso real, PAIVA-SANTOS, 2001.

**Tabela X: Índice do refinamento obtido por Rietveld**

AMOSTRAS	$R_{WP}$	S	$R_B$ (TETRAGONAL)	$R_B$ (ROMBOÉDRICA)
PZT	9,68	2,03	3,77	8,81
PZTS3	9,39	2,24	4,47	7,60
PZTS5	9,20	2,29	3,95	7,72
PZTS 10	8,86	2,11	4,55	6,06

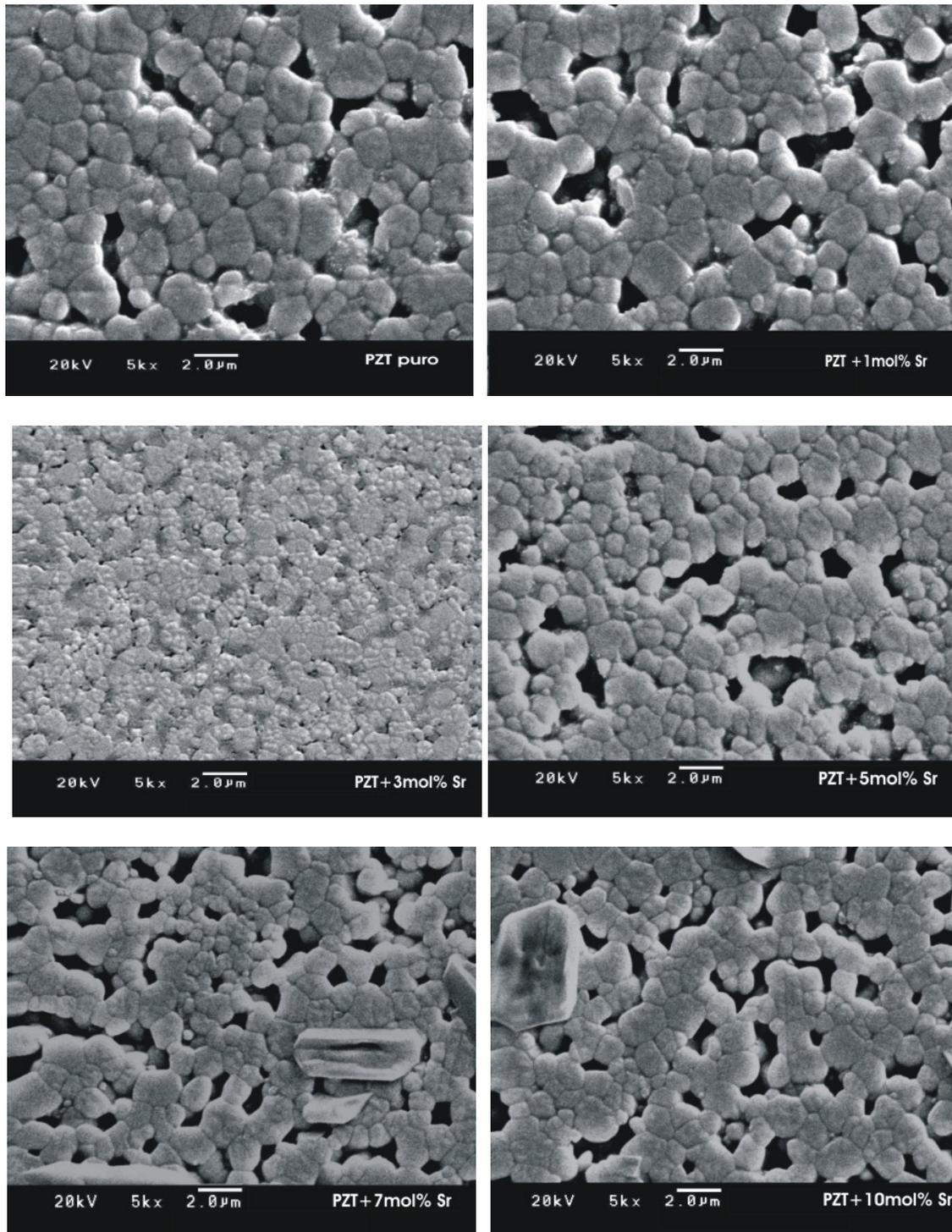
Tabela XI: Índice do refinamento obtido por Rietveld

AMOSTRAS	$R_{WP}$	S	$R_B$ (TETRAGONAL)	$R_B$ (ROMBOÉDRICA)
PZTN	13.86	1.49	5.66	10.50
PZTNS1	12.89	1.70	4.00	12.84
PZTNS5	13.08	1.66	4.62	8.79
PZTN S10	12.33	1.62	3.92	8.20

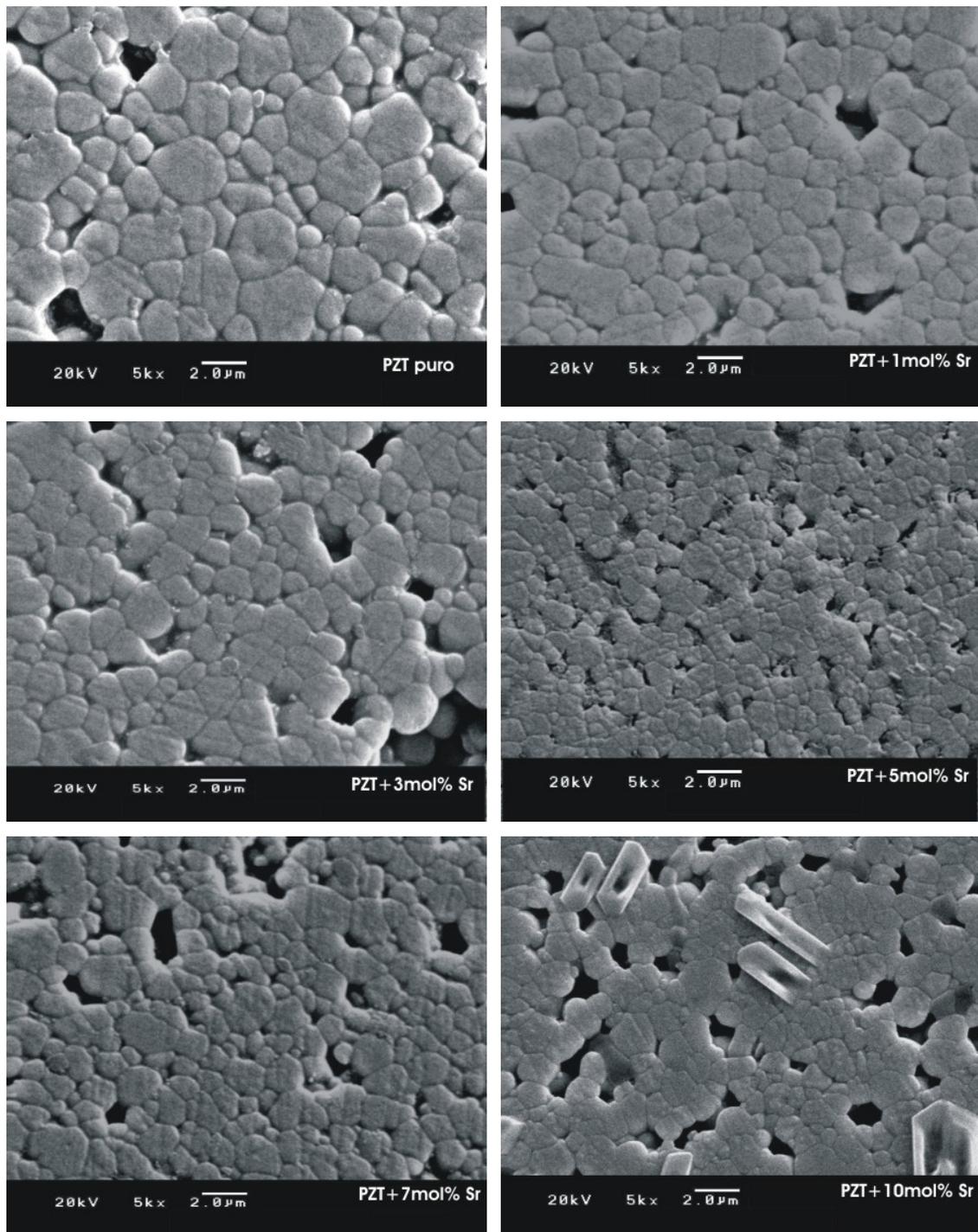
### **c) Caracterização Microestrutural**

As amostras sofreram desgaste de suas superfícies através da utilização de lixas, depois foram polidas em alumina ( $0,5\mu\text{m}$ ), sofreram um tratamento térmico a  $900^{\circ}\text{C}/30\text{min}$  para aliviar as tensões geradas durante o processo de desgaste e depois então foi feito o depósito de ouro na superfície para análise no microscópio eletrônico de varredura.

Analisando as micrografias, nas figuras 21 e 22, observa-se que o aumento no tempo de sinterização diminuiu o número de poros e aumentou a densificação, embora se observe que os contornos dos grãos continuaram arredondados indicando que a sinterização não foi completa, o que confirma os dados mostrados anteriormente nas tabelas de densidades. Houve um aumento no tamanho médio de grão com o aumento no tempo de sinterização e uma diminuição com a introdução de estrôncio como dopante, quando comparado com o PZT puro.



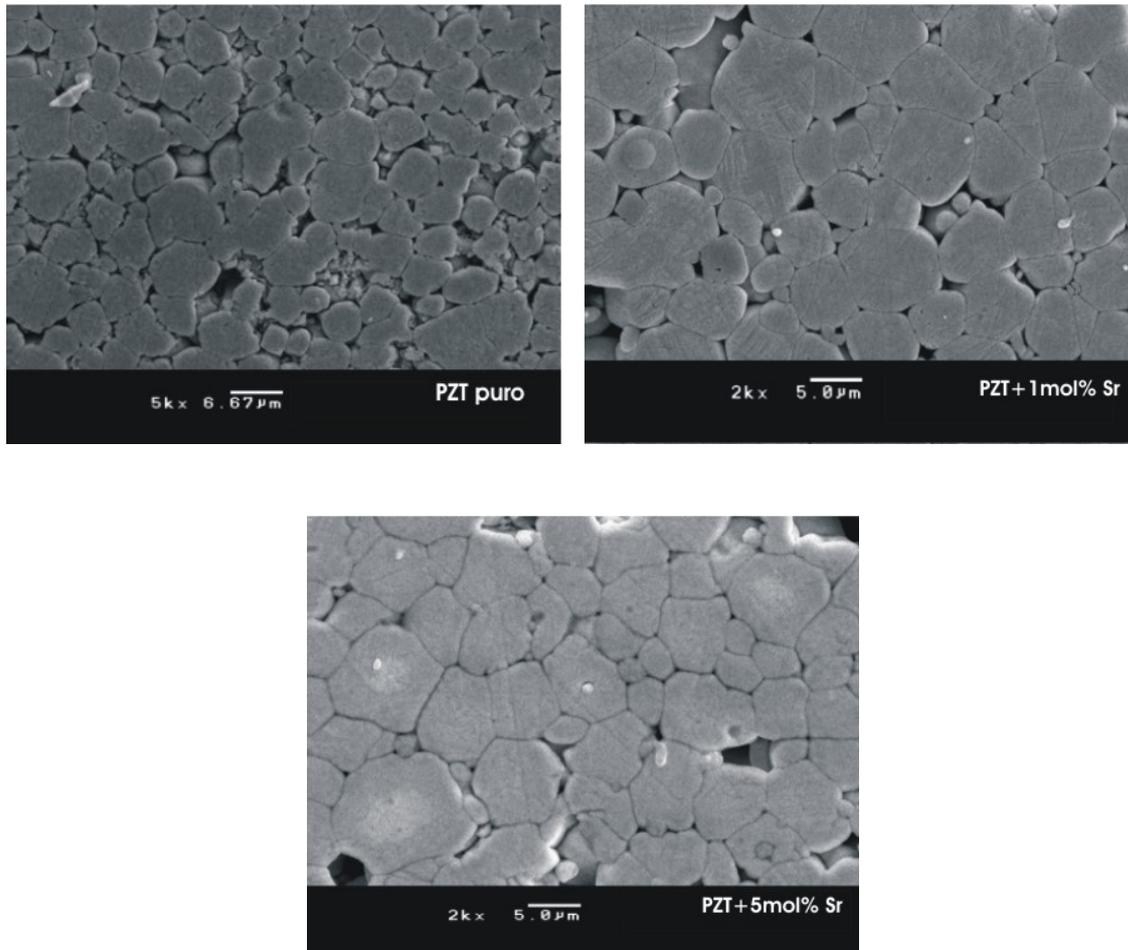
**Figura 21: Micrografias das amostras de PZT puro e dopado com estrôncio sinterizadas a 1100°C durante 4 horas.**



**Figura 22:** Micrografias das amostras de PZT puro e dopado com estrôncio sinterizadas a 1100°C durante 15 horas.

Em função da baixa densificação do PZTS sinterizado a 1100°C, as amostras de PZT puro e PSZT foram sinterizadas em forno tubular a 1200°C durante 4 horas, utilizando atmosfera pó de PZ + 5%P. Em seguida foram polidas e atacadas quimicamente, durante 60 segundos, com solução aquosa de HF/HNO<sub>3</sub>.

A adição de estrôncio como dopante diminuiu a quantidade de poros na amostra. O tamanho médio de grão para o PZT puro foi de 4,8µm. Com adição de 1mol%Sr<sup>+2</sup> e 5mol%Sr<sup>+2</sup>, observou-se um pequeno aumento no tamanho médio de grão, 5,0± 0,2µm. Nota-se na figura 23 que a distribuição de tamanho de grão é bimodal, as amostras contêm grãos grandes e nos contornos destes pode-se observar grãos bem pequenos. Para a amostra pura, este efeito é maior comparado com as amostras dopadas. Considerando a temperatura, as amostras sinterizadas a 1200°C possuem uma microestrutura mais homogênea com uma menor concentração de grãos pequenos nos pontos triplos e contornos de grãos.

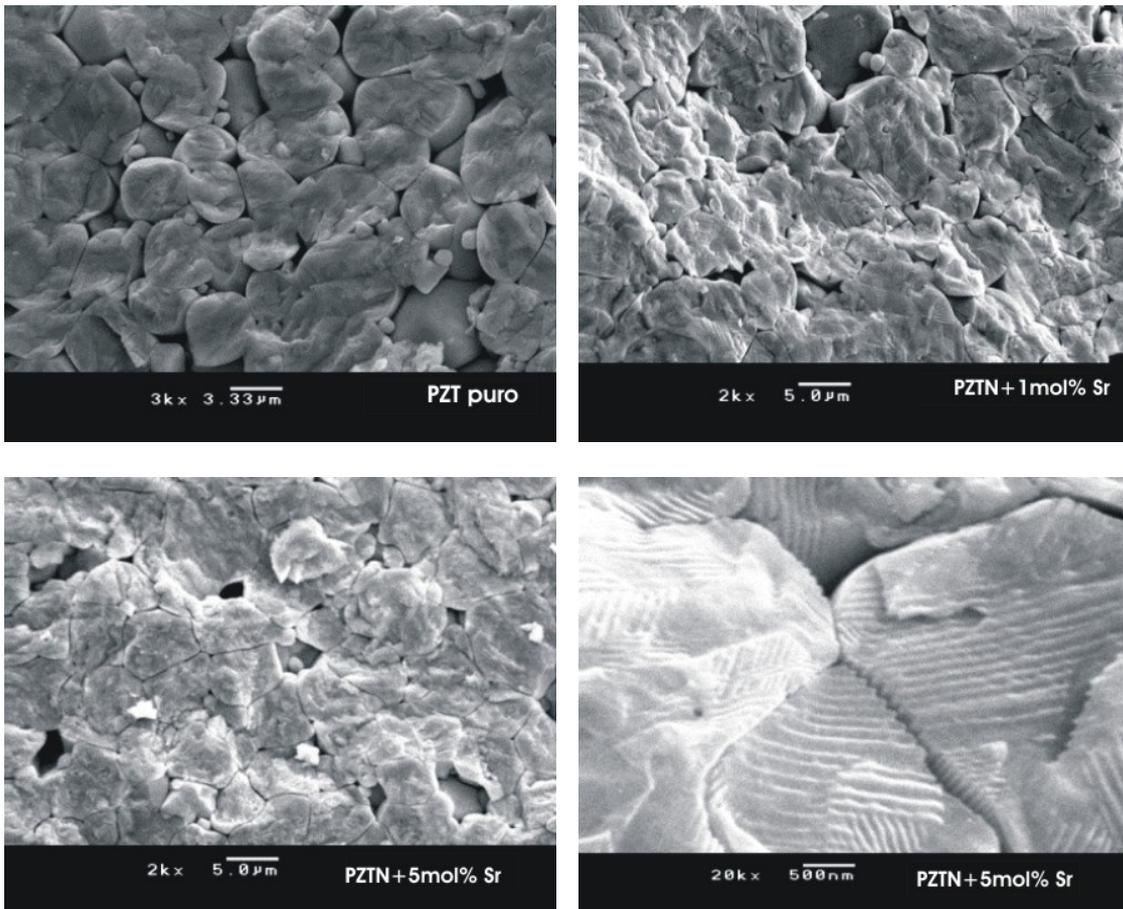


**Figura 23: Micrografias das amostras polidas, sinterizadas a 1200°C durante 4 horas.**

Faturas das mesmas amostras descritas anteriormente (Figura 24) foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. O ataque químico foi feito com a mesma solução das amostras polidas.

Como pode ser visto, o PZT puro apresenta fratura intragranular com pequenos grãos incrustados nos contornos dos grãos maiores. Com o polimento provavelmente estes pequenos grãos devem ter sido arrancados, o que resultou nos poros, que se nota em maior concentração, na amostra polida do que na fraturada.

Na fratura da amostra de PZT dopada com 5mol% $\text{Sr}^{+2}$ , a foto em tamanho mais ampliado (20Kx), permite serem vistos domínios ferroelétricos do material.

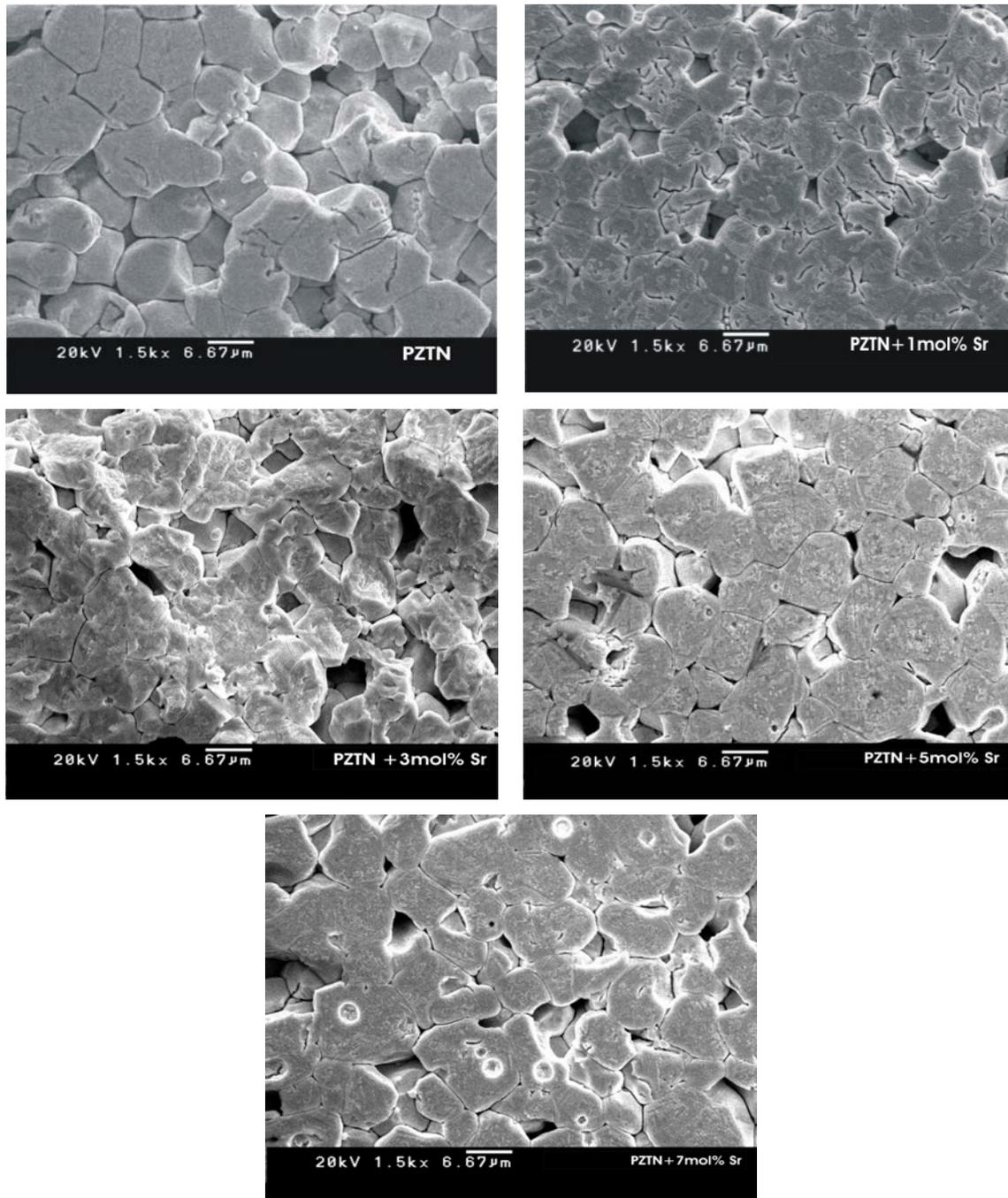


**Figura 24: Micrografias das amostras fraturadas, sinterizadas a 1200°C durante 4 horas.**

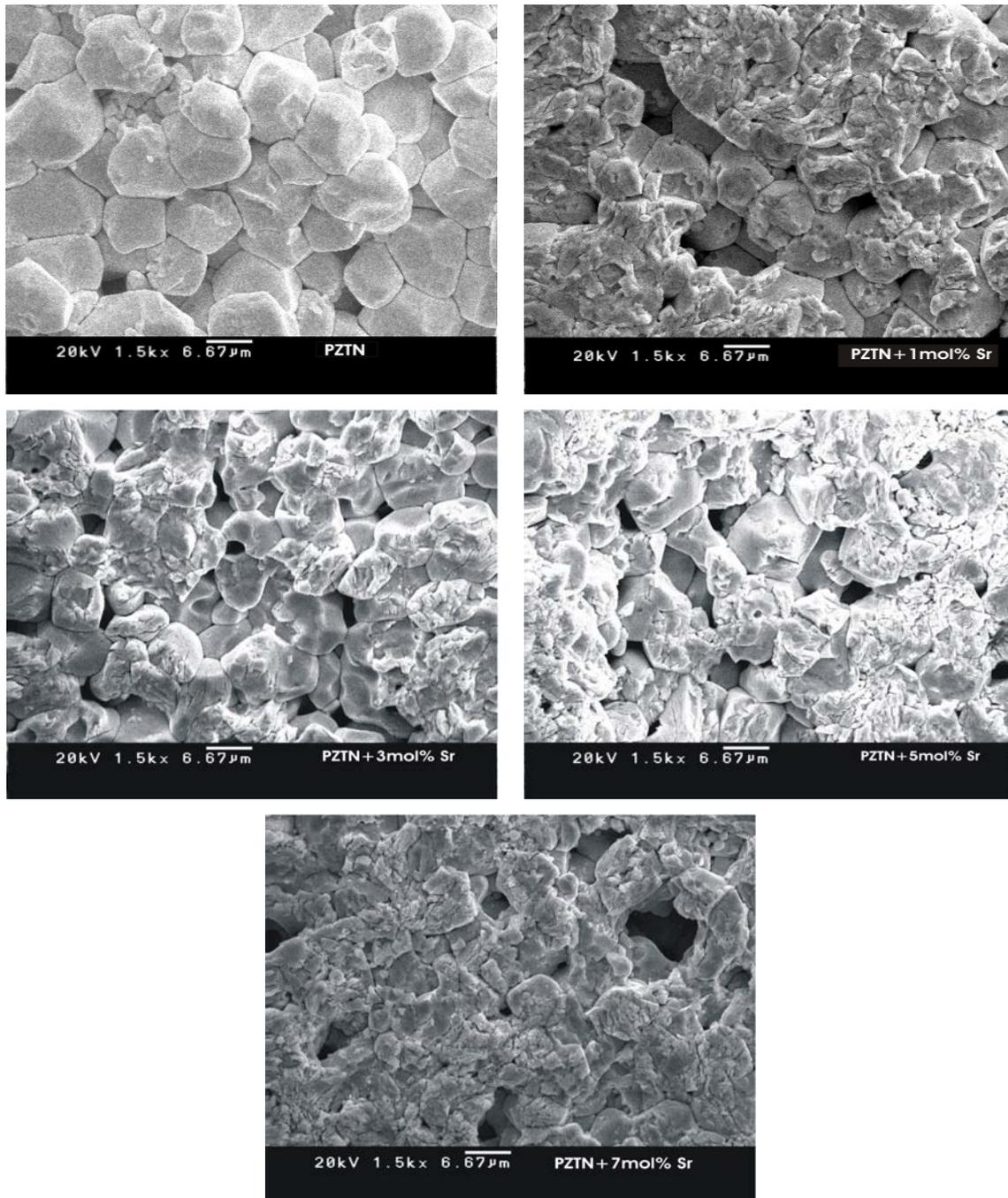
As amostras de PZTN puro e dopado com estrôncio, caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, podem ser vistas nas figuras 25 e 26.

Para os compactos de PZTN dopados com estrôncio, a revelação nos contornos de grão não foi atingida. A amostra de PZTN apresenta contornos de grãos bem definidos, embora possa se notar alguns poros. As demais amostras dopadas com nióbio e estrôncio apresentam uma microestrutura com poros arredondados aprisionados no meio dos grãos e nos pontos triplos. Nota-se também que a superfície das amostras contendo estrôncio foram mais atacadas

pelo ácido. É possível observar que a adição de estrôncio resultou num aumento no tamanho de grão.



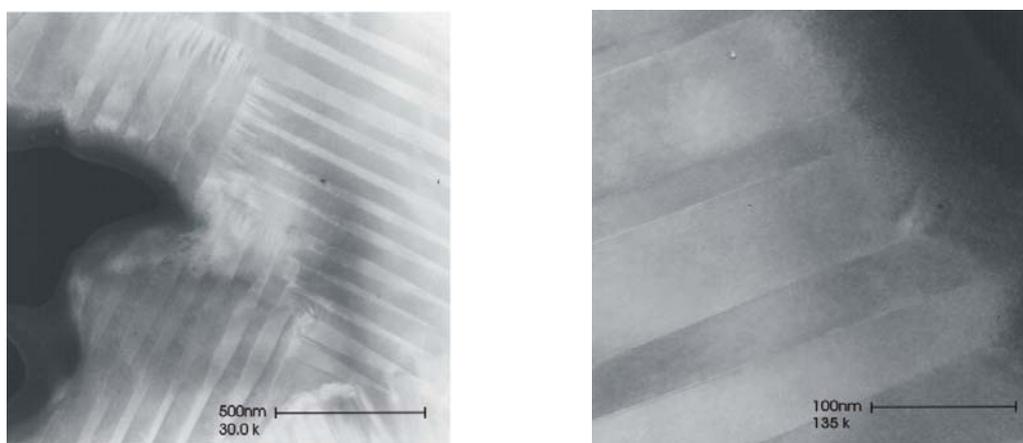
**Figura 25: Micrografias das amostras de PZTN e PZTN dopado com  $Sr^{+2}$  polidas, sinterizadas a  $1200^{\circ}C$  durante 1 hora.**



**Figura 26:** Micrografias das amostras de PZTN e PZTN dopado com  $\text{Sr}^{+2}$ , sinterizadas a  $1200^{\circ}\text{C}$  durante 1 hora, superfície de fratura atacada por ácido.

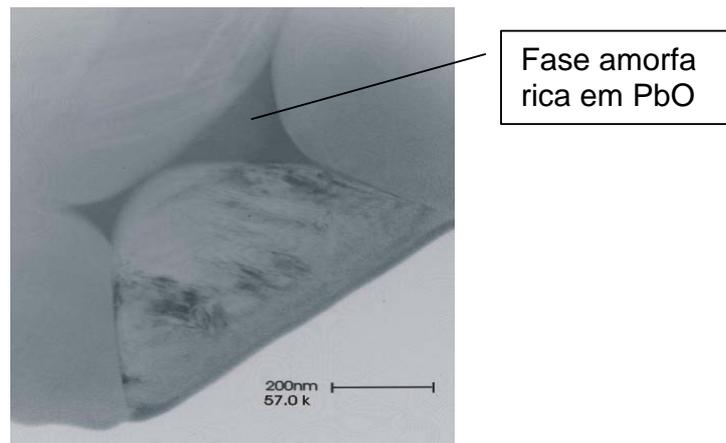
As cerâmicas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão com o intuito de se observar se havia fase secundária no contorno de grão.

Na figura 27 tem-se as micrografias para a amostra de PZT puro sinterizada a 1100°C durante 15 horas onde se pode observar os domínios que estão posicionados a 90° entre si. Esta disposição é característica da fase tetragonal, conforme observado por DRX e pela análise por Rietveld. Os dipolos posicionados a 90° são os mais difíceis de se polarizar, necessitam maior campo para se movimentar, no domínio, e depois se alinharem ao campo.

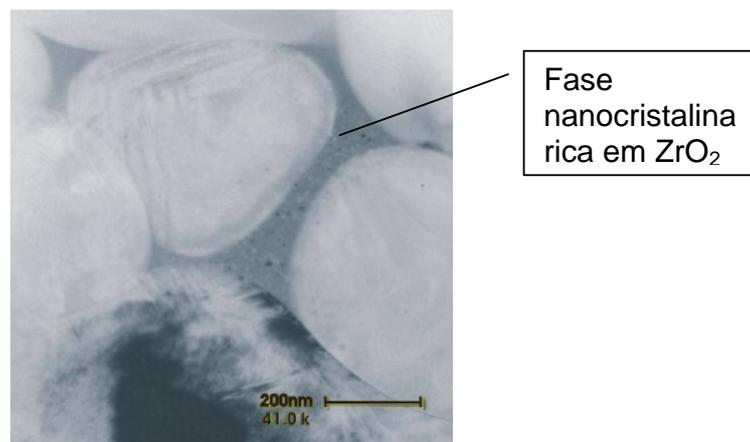


**Figura 27: Micrografias da amostra de PZT puro, sinterizada a 1100°C durante 15 horas.**

A adição de estrôncio no PZT desloca o chumbo da rede e forma fase líquida nos contornos dos grãos. Esta fase foi identificada por MET como mostram as figuras 28 e 29. No PZT sinterizado por 4 horas (Figura 28) foi identificada uma fase amorfa de PbO no ponto triplo enquanto no PZT sinterizado durante 15 horas (Figura 29) a região de pontos triplos contem uma fase cristalina rica em zircônia.



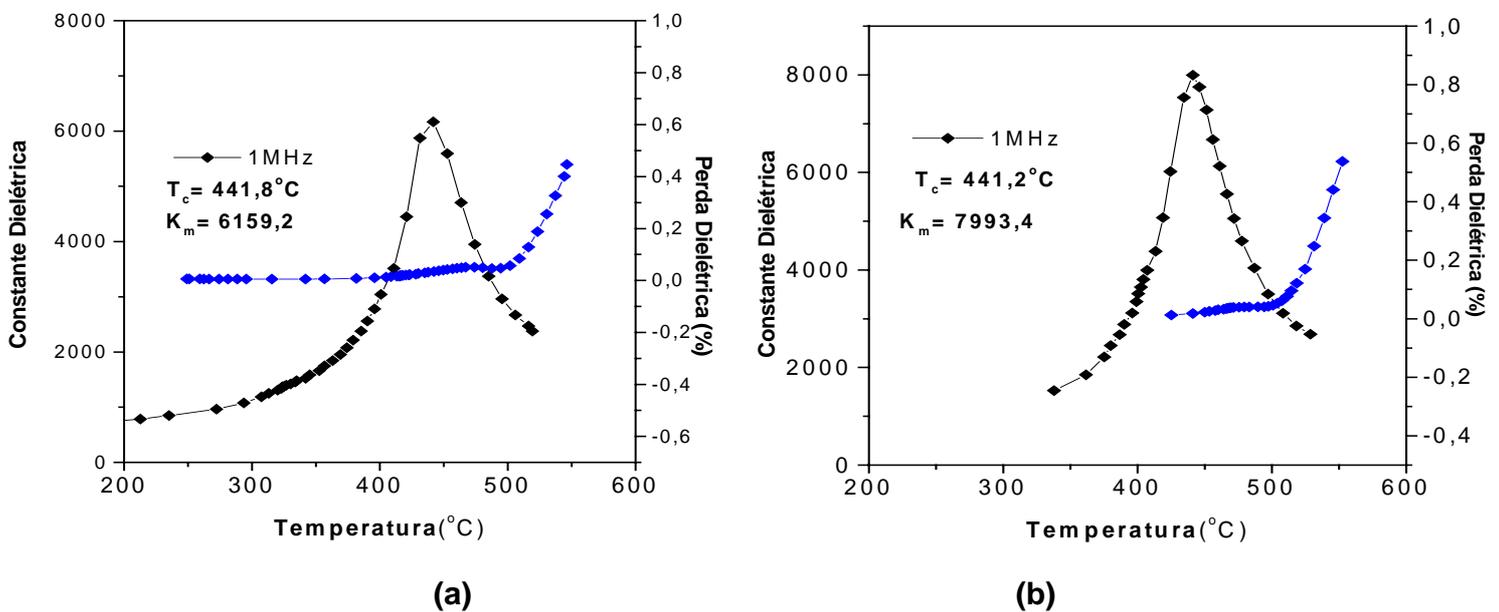
**Figura 28:** Micrografia da amostra de PZT dopado com 10mol% $\text{Sr}^{+2}$ , sinterizada a 1100°C durante 4 horas.



**Figura 29:** Micrografia da amostra de PZT dopado com 10mol% $\text{Sr}^{+2}$ , sinterizada a 1100°C durante 15 horas.

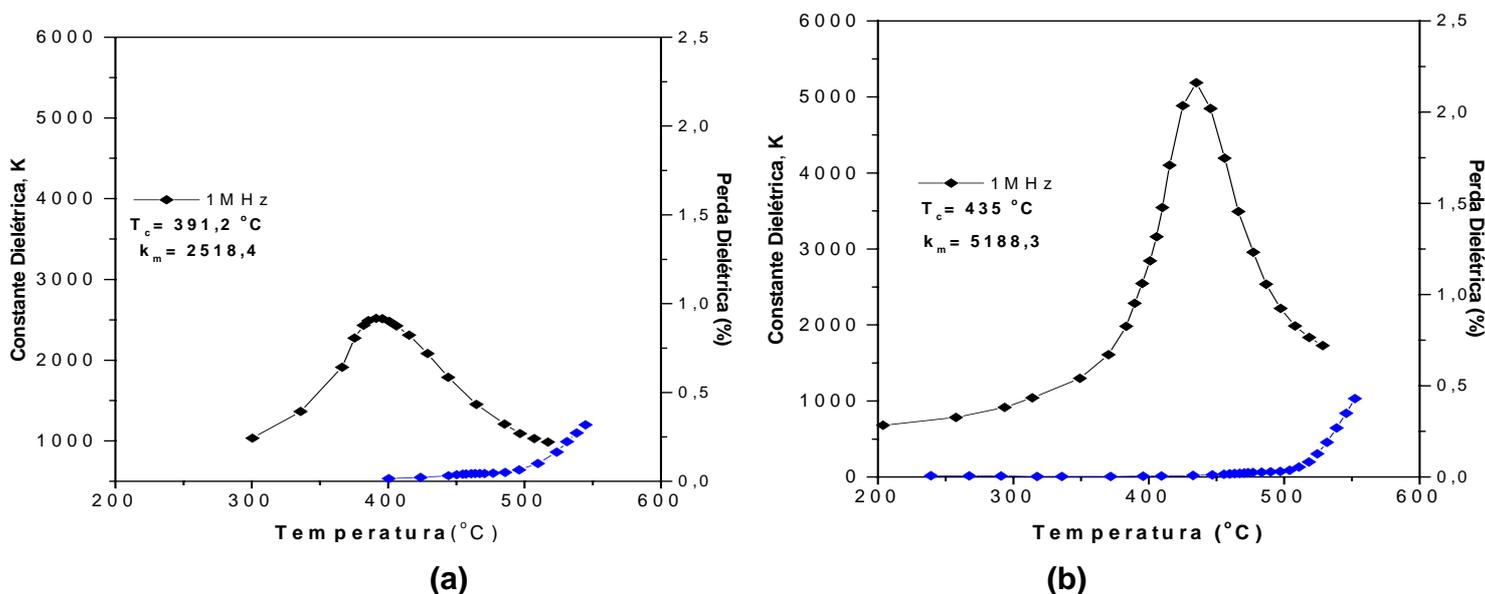
#### d) Caracterização elétrica

Na figura 30, tem-se caracterização dielétrica para os compactos de PZT puro sinterizados a  $1100^{\circ}\text{C}$ , variando o tempo de sinterização. A temperatura de máxima constante dielétrica encontrada foi de aproximadamente  $450^{\circ}\text{C}$ . O aumento no tempo de sinterização melhora o valor da constante dielétrica, mudando de 6.500 para o material sinterizado durante 4 horas para 8.000, quando o tempo de sinterização foi de 15 horas. A perda dielétrica foi aproximadamente igual.



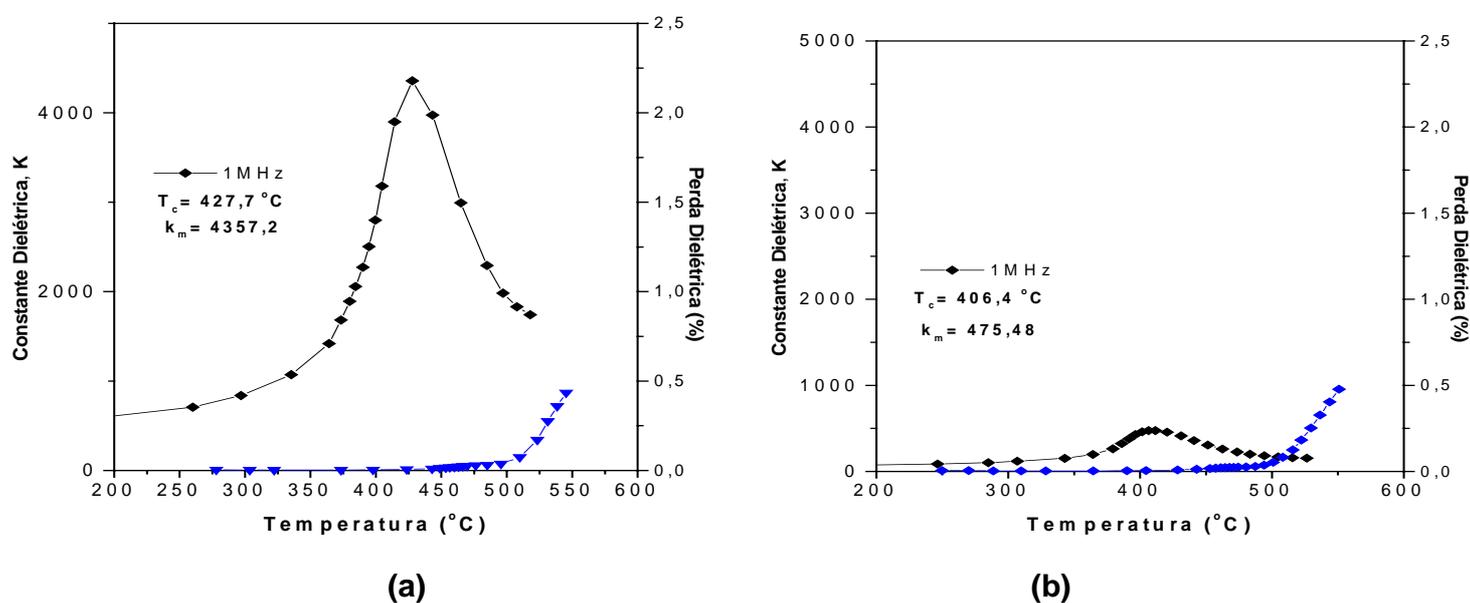
**Figura 30: Caracterização dielétrica para compacto de PZT puro sinterizado : a)  $1100^{\circ}\text{C}$  durante 4 horas e b)  $1100^{\circ}\text{C}$  durante 15 horas .**

Na figura 31, as amostras de PZT dopado com 1mol% Sr apresentaram uma ligeira queda da temperatura de Curie, comparada à amostra de PZT puro. Assim como para as amostras de PZT puro, o aumento no tempo de sinterização resultou num aumento da constante dielétrica de 2.500 no tempo de 4 horas de sinterização para 5.200 por 15 horas de sinterização. Já era esperado este aumento da constante uma vez que as micrografias das amostras sinterizadas por 15 horas apresentaram maior tamanho de grão e menor número de poros. A perda dielétrica foi menor para as amostras sinterizadas por mais tempo. A adição de estrôncio como dopante também provocou o aumento do valor da constante em ambos os tempos.



**Figura 31: Caracterização dielétrica para compacto de PZTS1 sinterizado: a) 1100°C durante 4 horas e b) 1100°C durante 15 horas.**

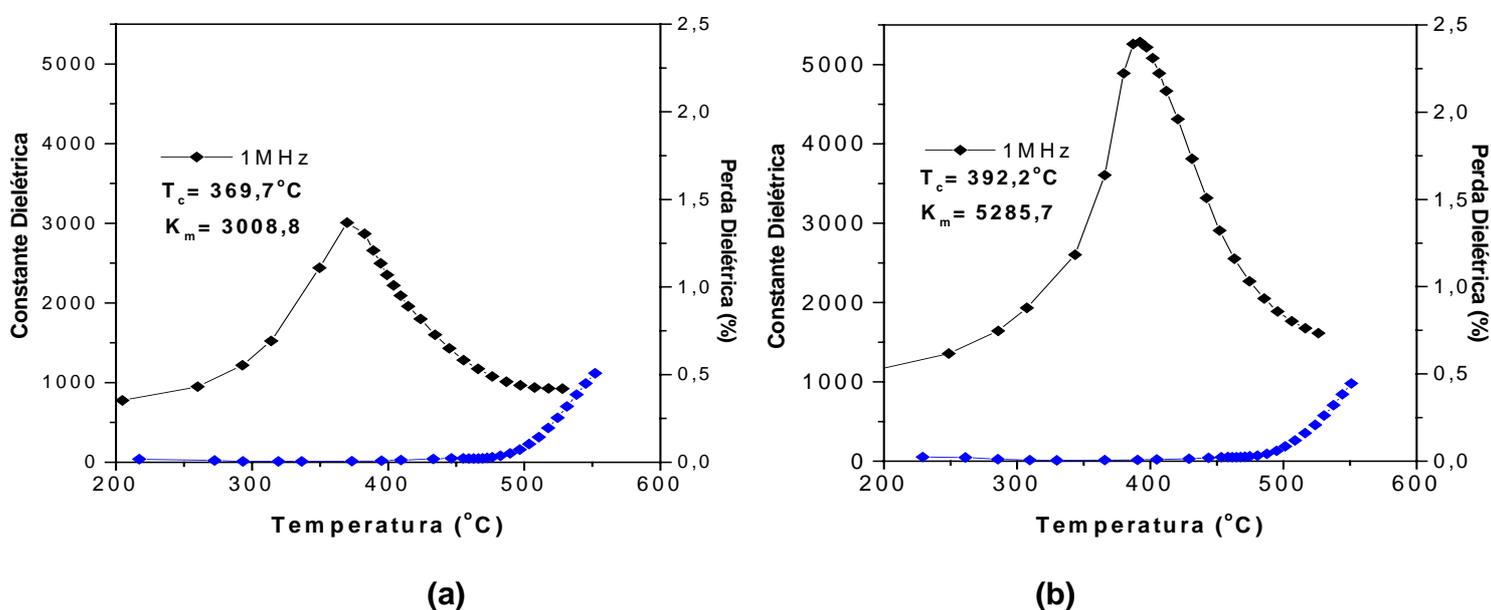
Na figura 32 observa-se que para a amostra de PZT dopada com 3mol% o aumento no tempo de sinterização degrada suas propriedades elétricas, uma vez que a constante passa de 4.400, quando a amostra é sinterizada por 4 horas, para 500, quando o tempo é de 15 horas. A temperatura de Curie,  $430^{\circ}\text{C}$ , é ligeiramente menor que a apresentada para a amostra dopada com  $1\text{mol}\%\text{Sr}^{+2}$  e também menor que a do PZT puro. A perda dielétrica também aumenta em função do tempo. Este resultado confirma a degradação observada pelas micrografias.



**Figura 32: Caracterização dielétrica para compacto de PZTS3 sinterizado: a)  $1100^{\circ}\text{C}$  durante 4 horas e b)  $1100^{\circ}\text{C}$  durante 15 horas.**

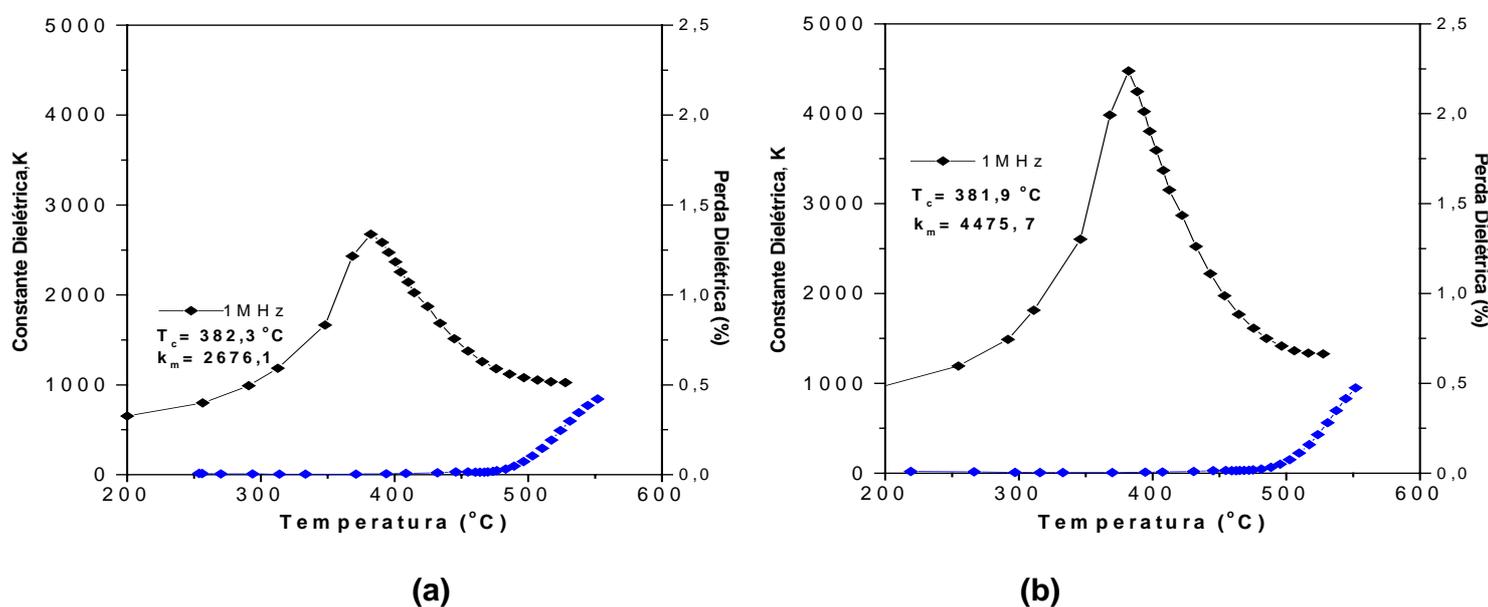
O aumento na concentração de estrôncio diminui ainda mais a temperatura de Curie em relação ao PZT puro. Para 5mol% de dopante, a temperatura de Curie passa a ser 370°C (Figura 33).

Como pôde ser visto pelas micrografias o aumento de 4 para 15 horas de sinterização torna o material menos poroso e isto pode ser confirmado pela característica elétrica uma vez que a constante vai do valor de 3.000, quando sinterizada por 4 horas, para 5.300, quando o tempo de sinterização é de 15 horas.



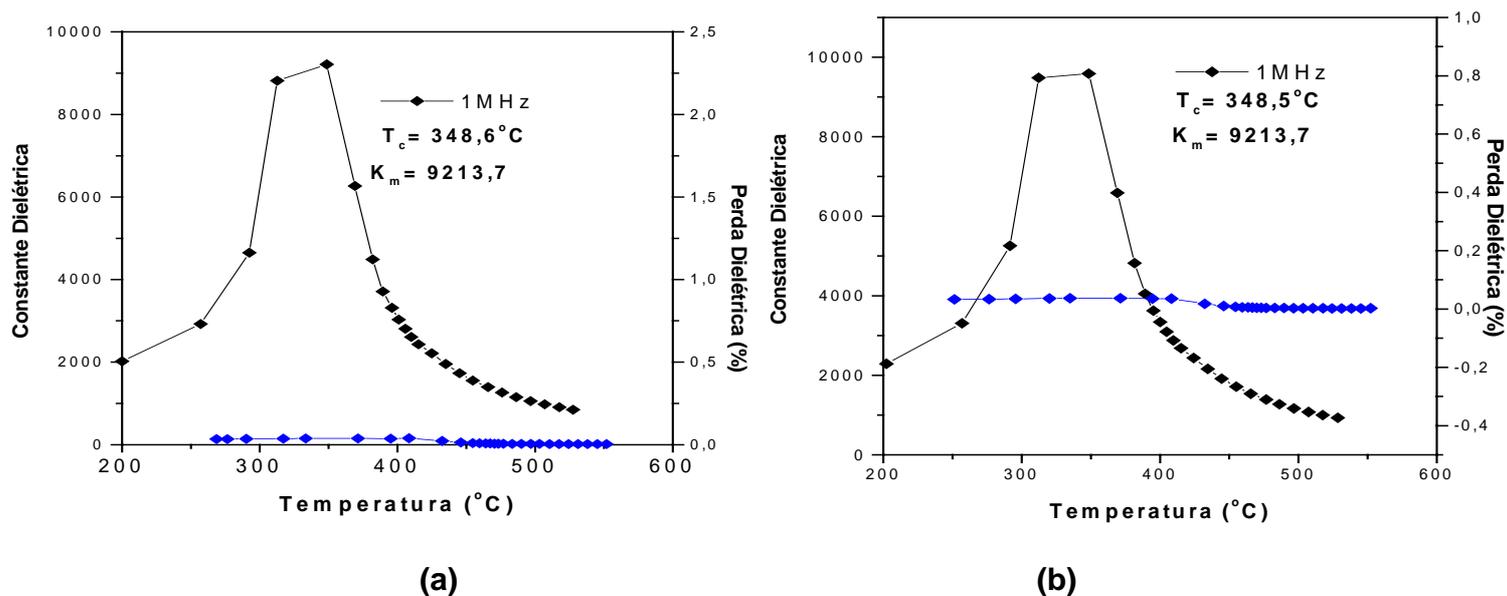
**Figura 33: Caracterização dielétrica para compacto de PZTS5 sinterizado: a) 1100°C durante 4 horas e b) 1100°C durante 15 horas.**

Na figura 34, observa-se que não ocorreu variação na temperatura de Curie, quando comparada com o PZT dopado com 5mol%Sr<sup>2+</sup>. A constante dielétrica é maior para a amostra sinterizada por 15 horas do que para a amostra sinterizada durante 4 horas. Pelas micrografias já se esperava este comportamento dielétrico uma vez que quanto maior o tempo de sinterização, menor foi os números de poros. A perda dielétrica é praticamente igual para ambas amostras.



**Figura 34: Caracterização dielétrica para compacto de PZTS7 sinterizado: a) 1100°C durante 4 horas e b) 1100°C durante 15 horas.**

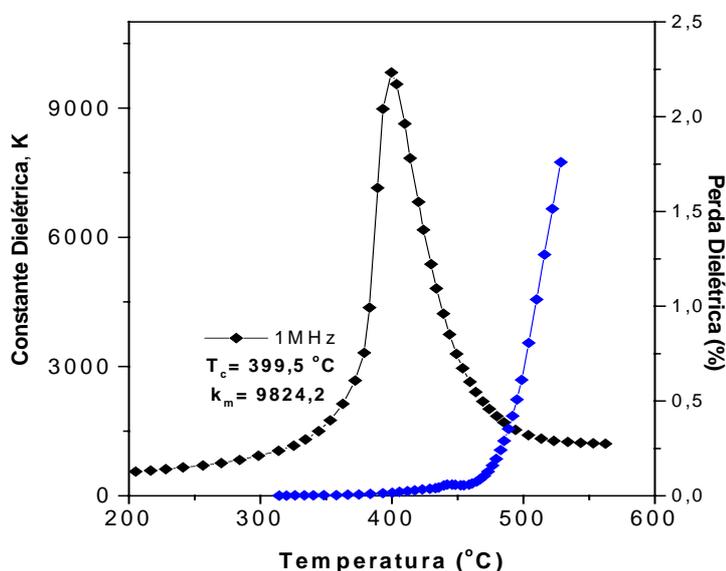
A temperatura de Curie diminui para 310°C, quando se adiciona 10mol% de dopante e estas amostras também apresentaram o maior valor da constante dielétrica para ambos os tempos de sinterização. A perda dielétrica apresentou um valor muito reduzido, próximo à zero.



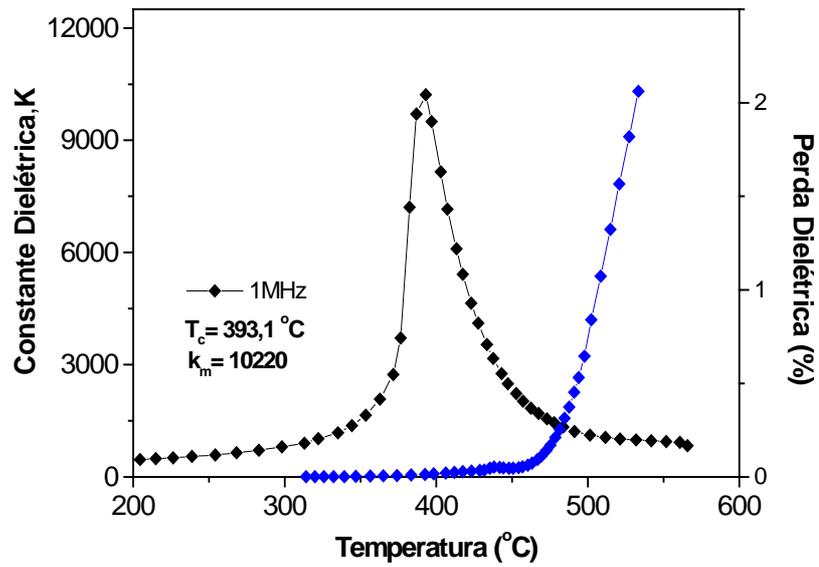
**Figura 35: Caracterização dielétrica para compacto de PZTS10 sinterizado: a) 1100°C durante 4 horas e b) 1100°C durante 15 horas.**

Como os valores da constante dielétrica melhoram com o aumento no tempo de sinterização, para as amostras de PZTN e PZTNS as medidas foram feitas somente para as sinterizações a 1100°C por 15 horas.

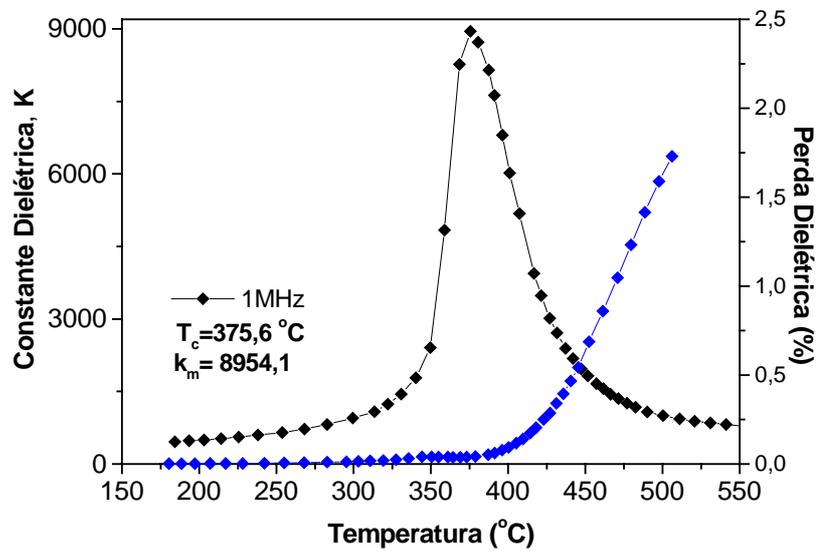
Observando as figuras de 36 a 40 nota-se que a adição de estrôncio e nióbio no PZT melhora ainda mais os valores da constante dielétrica, sendo seu menor valor de aproximadamente 7700, amostra dopada com 5mol%Sr<sup>+2</sup> e seu maior valor, 10220, apresentado pela amostra dopada com 1mol% de estrôncio. A temperatura de Curie diminui com o aumento na concentração de estrôncio.



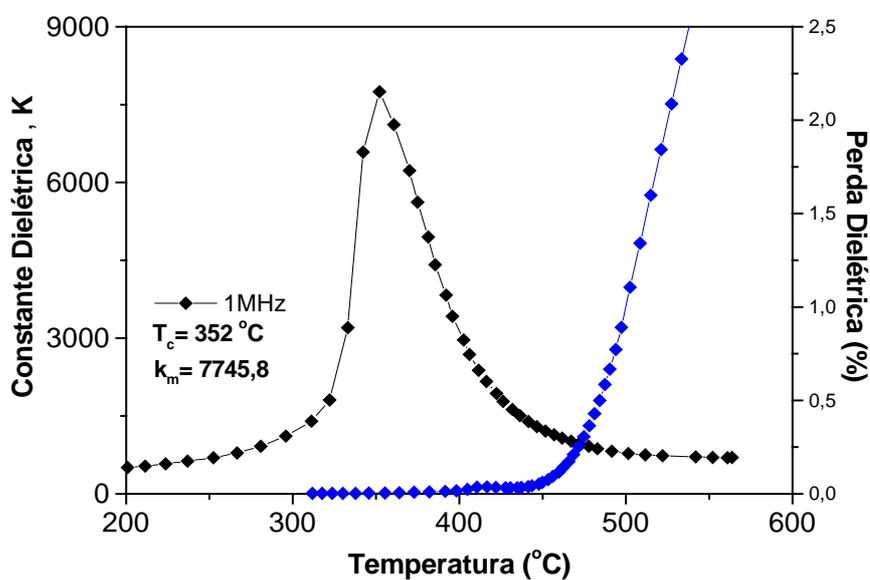
**Figura 36: Caracterização dielétrica para compacto de PZTN sinterizado a 1100°C durante 15 horas.**



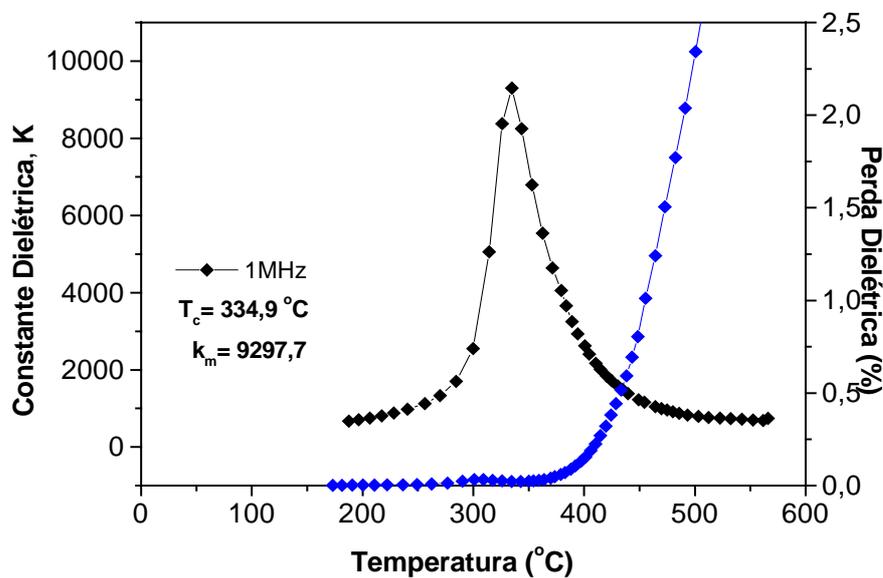
**Figura 37:** Caracterização dielétrica para compacto de PZTNS1 sinterizado a  $1100^\circ\text{C}$  durante 15 horas.



**Figura 38:** Caracterização dielétrica para compacto de PZTNS3 sinterizado a  $1100^\circ\text{C}$  durante 15 horas.



**Figura 39: Caracterização dielétrica para compacto de PZTNS5 sinterizado a  $1100^\circ\text{C}$  durante 15 horas.**



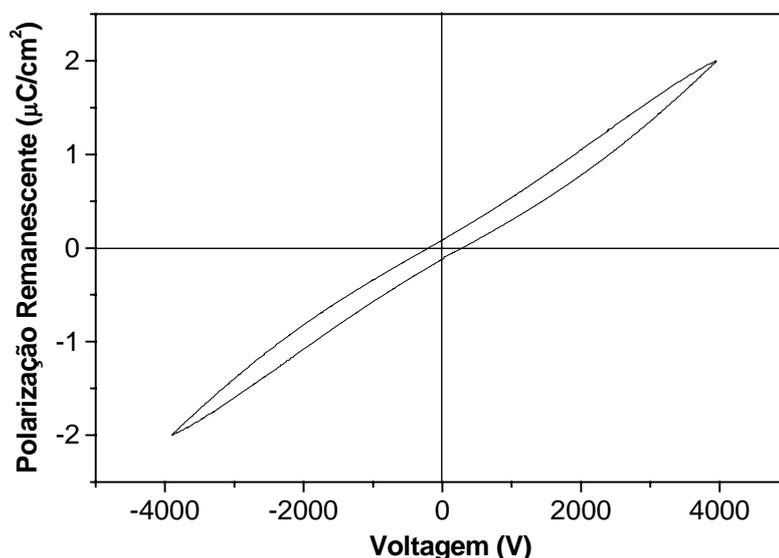
**Figura 40: Caracterização dielétrica para compacto de PZTNS7 sinterizado a  $1100^\circ\text{C}$  durante 15 horas.**

Foram feitas medidas de histerese ferroelétrica para algumas amostras de PZT, PSZT e PSZTN. Como pode ser observada nas figuras seguintes, a curva de histerese para as amostras sinterizadas a 1100°C (Figuras de 41 a 45) apresentam polarização remanescente ( $P_r$ ) praticamente zero.

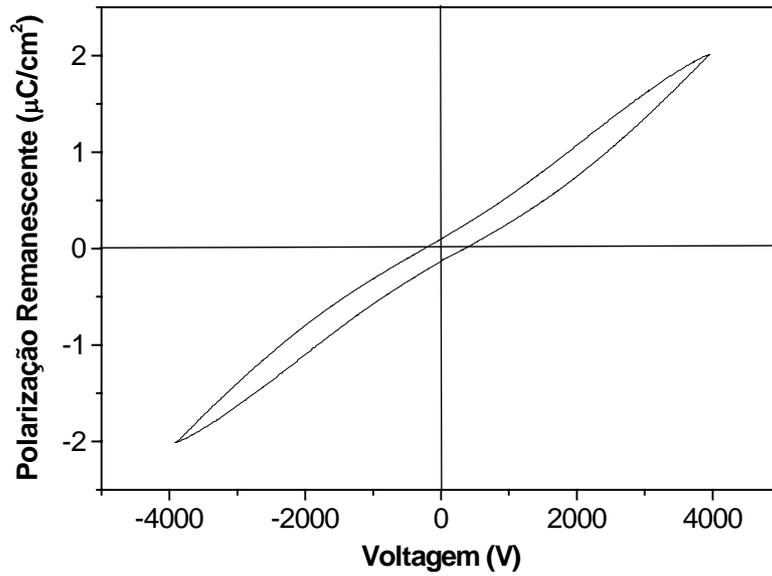
O aumento na temperatura de sinterização, para 1200°C (Figuras 46 a 49), melhorou os valores de  $P_r$ , mas estes ainda continuaram baixos. A única amostra que apresentou um valor maior ( $47,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) foi a amostra de PZTS5. Confirma-se pelas curvas que a presença de nióbio piora ainda mais os valores de  $P_r$ .

Estes resultados já eram esperados, uma vez que, por DRX, se observou o predomínio da fase tetragonal, e pelas micrografias, observou-se um tamanho de grão muito pequeno. Estes fatores provavelmente tenham dificultado a orientação dos domínios. Isto pode ser confirmado pela amostra de PZTS5, que apresentou maior valor de  $P_r$ . Esta amostra foi a que teve maior tamanho de grão.

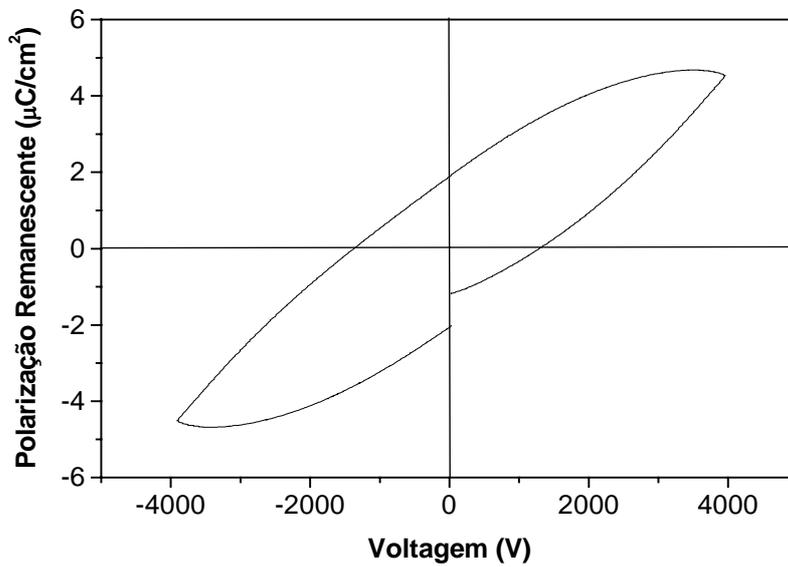
As histerese ferroelétricas foram feitas à temperatura ambiente e o equipamento utilizado foi o Precision Workstation, Materials Analyse High Voltage  $\pm 4000\text{V}$ .



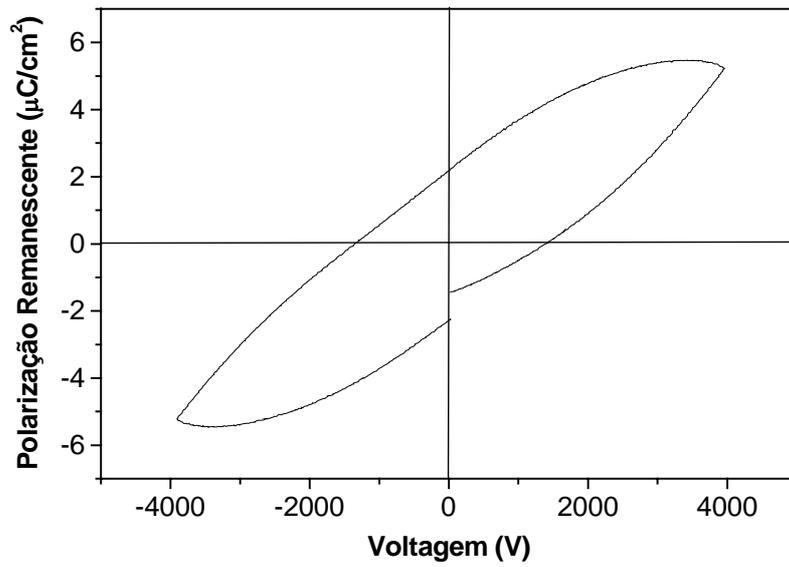
**Figura 41: Curva de histerese ferroelétrica para a amostra de PZTN, sinterizada a 1100°C durante 15 horas.**



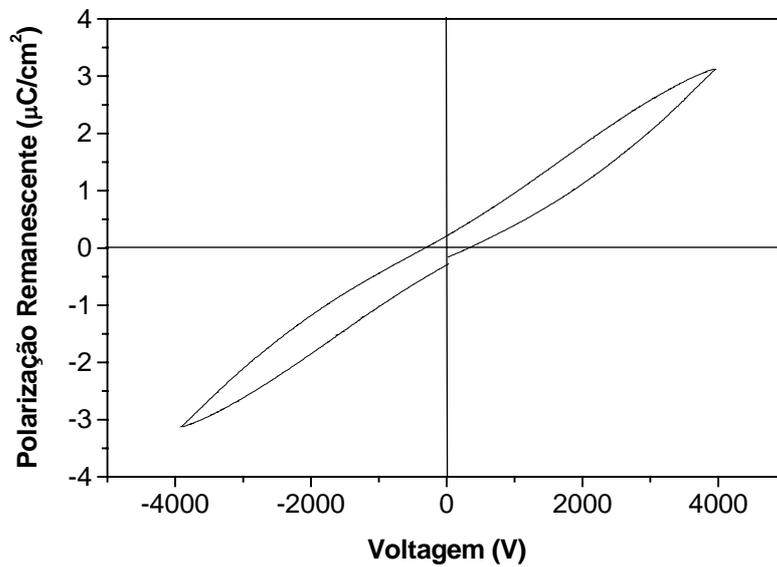
**Figura 42:** Curva de histerese ferroelétrica para a amostra de PZTNS1, sinterizada a  $1100^\circ\text{C}$  durante 15 horas.



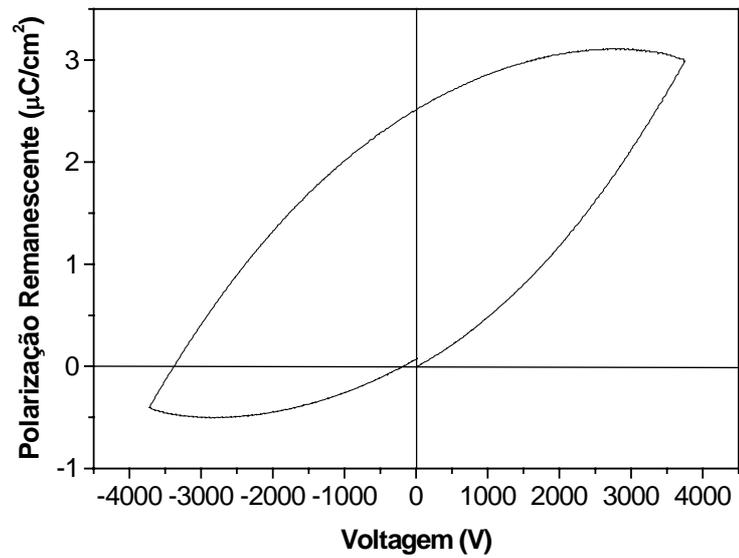
**Figura 43:** Curva de histerese ferroelétrica para a amostra de PZTNS3, sinterizada a  $1100^\circ\text{C}$  durante 15 horas.



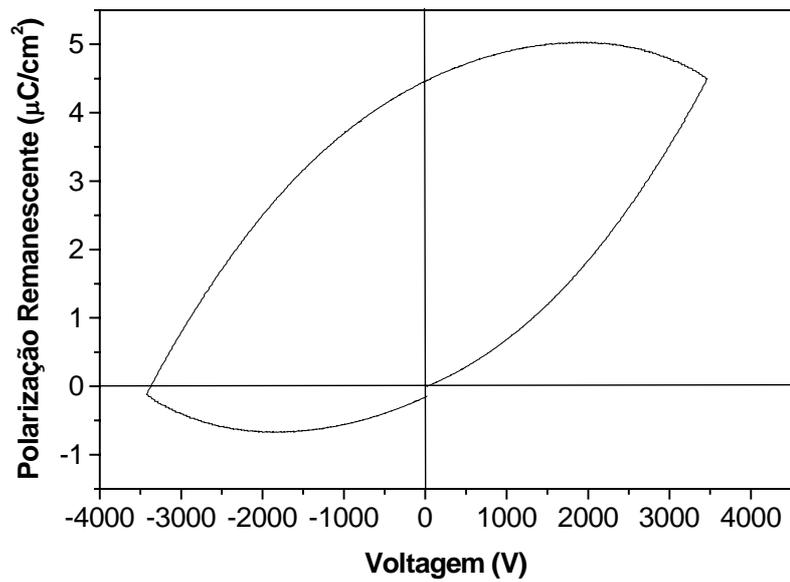
**Figura 44:** Curva de histerese ferroelétrica para a amostra de PZTNS5, sinterizada a 1100°C durante 15 horas.



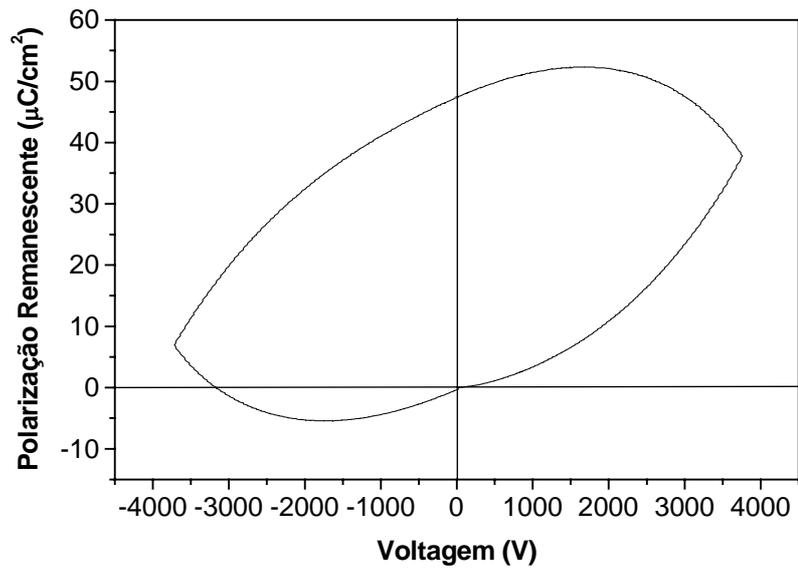
**Figura 45:** Curva de histerese ferroelétrica para a amostra de PZTNS7, sinterizada a 1100°C durante 15 horas.



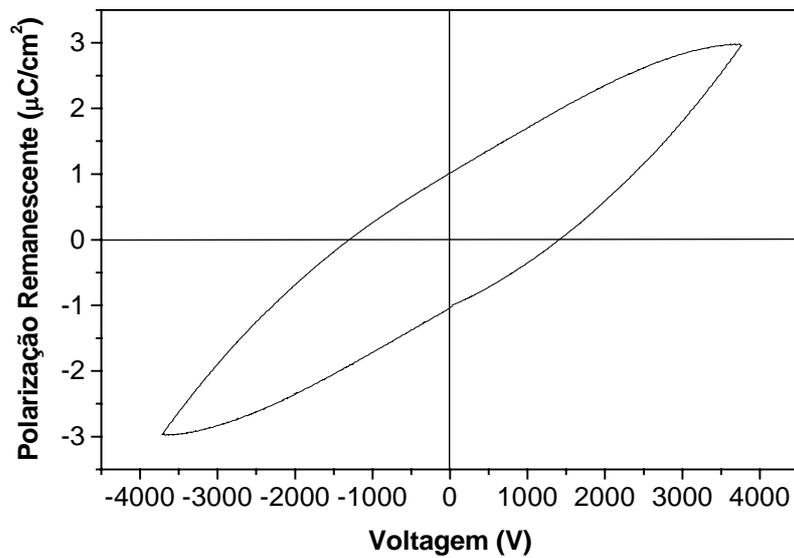
**Figura 46:** Curva de histerese ferroelétrica para a amostra de PZT puro, sinterizada a  $1200^\circ\text{C}$  durante 4 horas.



**Figura 47:** Curva de histerese ferroelétrica para a amostra de PZTS3, sinterizada a  $1200^\circ\text{C}$  durante 4 horas.



**Figura 48:** Curva de histerese ferroelétrica para a amostra de PZTS5, sinterizada a 1200°C durante 4 horas.



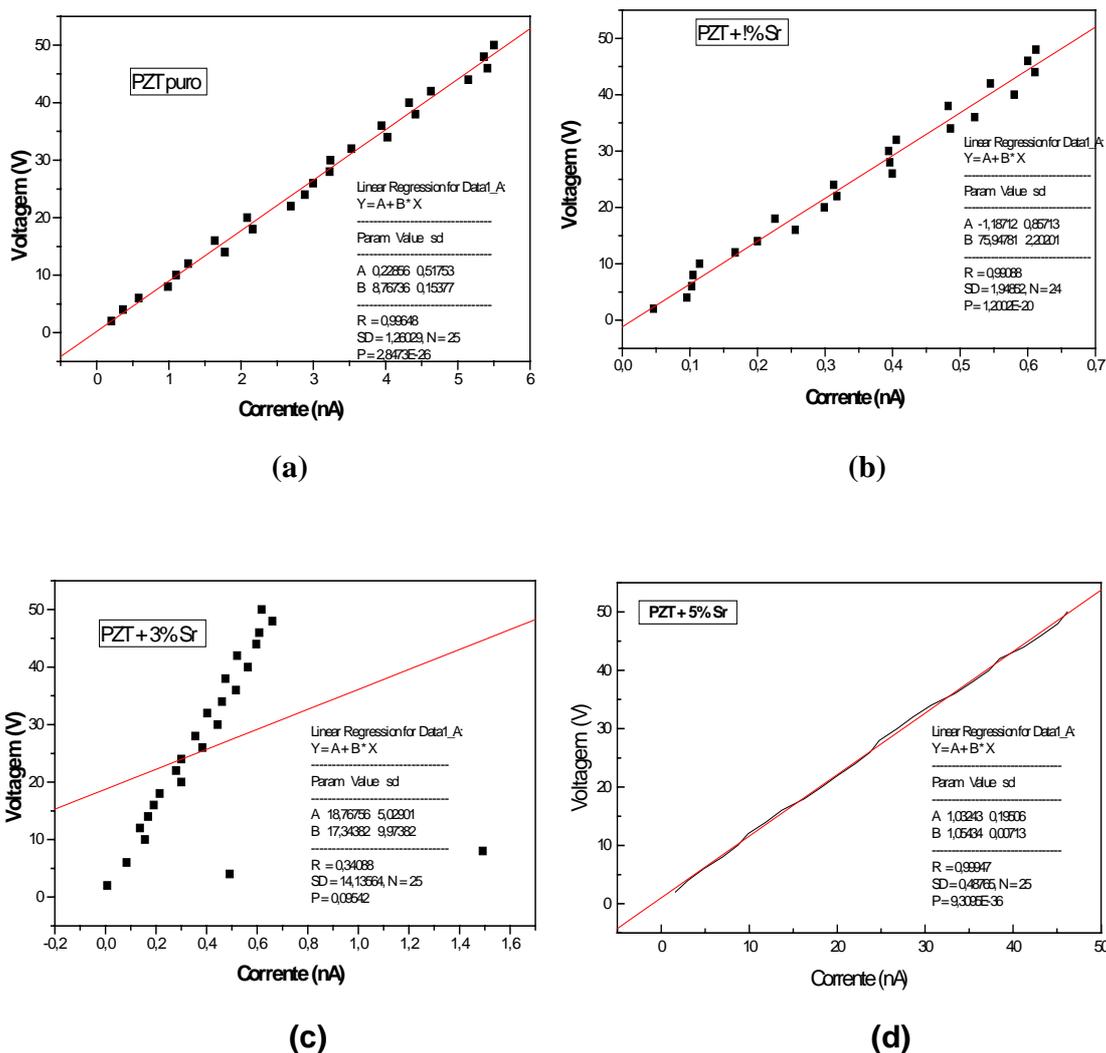
**Figura 49:** Curva de histerese ferroelétrica para a amostra de PZTN, sinterizada a 1200°C durante 4 horas.

Certas dificuldades foram encontradas no processo de polarização das amostras. Quando do aumento do campo aplicado havia um aumento na corrente não sendo possível à polarização. Acreditava-se que isto estivesse ocorrendo devido ao fato do material estar condutor. Para análise desta possibilidade foram feitas medidas para cálculo da resistência.

Amostras de PZT puro e dopado com estrôncio, sinterizadas a 1200°C durante 4 horas e amostras sinterizadas a 1100°C durante 15 horas, foram analisadas para se obter os valores das resistividades. Como pode ser visto nas figuras 50 e 51 as amostras apresentam um comportamento linear que indica que o material não é condutor. Portanto, a possibilidade do material ser um condutor não é motivo da não polarização.

Os valores mais altos de resistividade não são confiáveis uma vez que provavelmente estejam excedendo o limite do equipamento, no qual foi realizada a medida. Como pode ser visto os pontos nos gráficos para todas as composições apresentam a mesma tendência, ou seja, um comportamento linear. Porém somente na figura 50d os pontos são totalmente lineares e o valor da resistência calculado é coerente.

As medidas foram realizadas no equipamento High Voltage Source Measun Unit, Keithley 237.



**Figura 50: Curva Tensão versus Corrente para as amostras sinterizadas a 1200°C durante 4 horas a) PZT , b) PZTS1, c) PZTS3 e d) PZTS5.**

Outras amostras de PZT puro e dopado com estrôncio foram sinterizadas a 1100°C durante 15 horas e submetidas à mesma análise de resistividade. Os valores de resistividade para estas amostras, sinterizadas a uma menor temperatura por maior tempo, são maiores do que os valores obtidos para as amostras sinterizadas a 1200°C/4h (Figura 50).

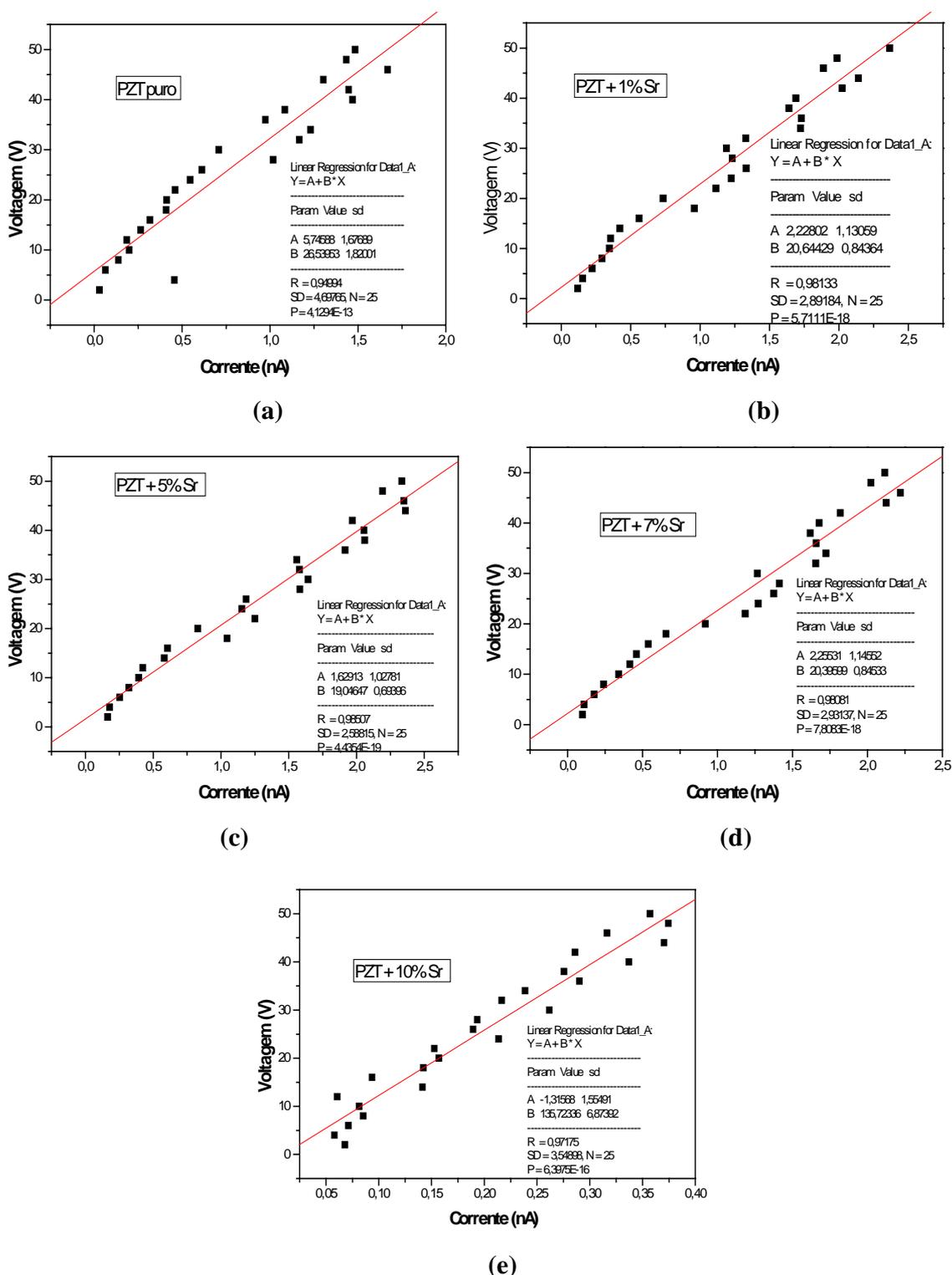


Figura 51: Curva Tensão versus Corrente para as amostras sinterizadas a 1100°C durante 15 horas a) PZT, b) PZTS1, c) PZTS3 e d) PZTS5.

## Parte II

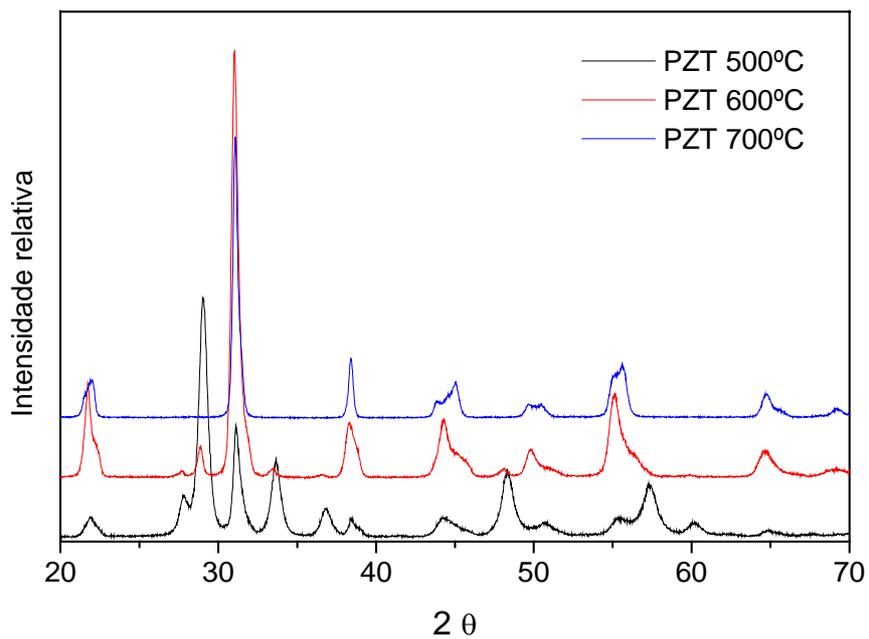
### a) Caracterização física dos pós

O baixo valor da área superficial dos pós (Figuras 17 e 18, páginas 44 e 45) poderia ser a causa da má densificação dos compactos devido à baixa reatividade superficial e a presença de aglomerados fortes que não puderam ser rompidos na prensagem. A sinterização pode estar ocorrendo em duas etapas: primeiro intra-aglomerados, causando retração e a formação de poros ao redor dos aglomerados e depois interaglomerados. No entanto, depois das várias tentativas para densificar os compactos de PZT puro e dopado, não foi possível eliminar os poros e resolveu-se tentar uma nova rota de processamento.

O pó de PZT puro foi sintetizado pelo método Pechini. Logo após a queima da resina foi feita a moagem do pó (usando álcool isopropílico como meio) durante uma hora e meia. A diferença na rota é que no processo de síntese anterior a moagem foi feita após a eliminação total da matéria orgânica e nesta nova rota a moagem foi feita antes da eliminação total da matéria orgânica.

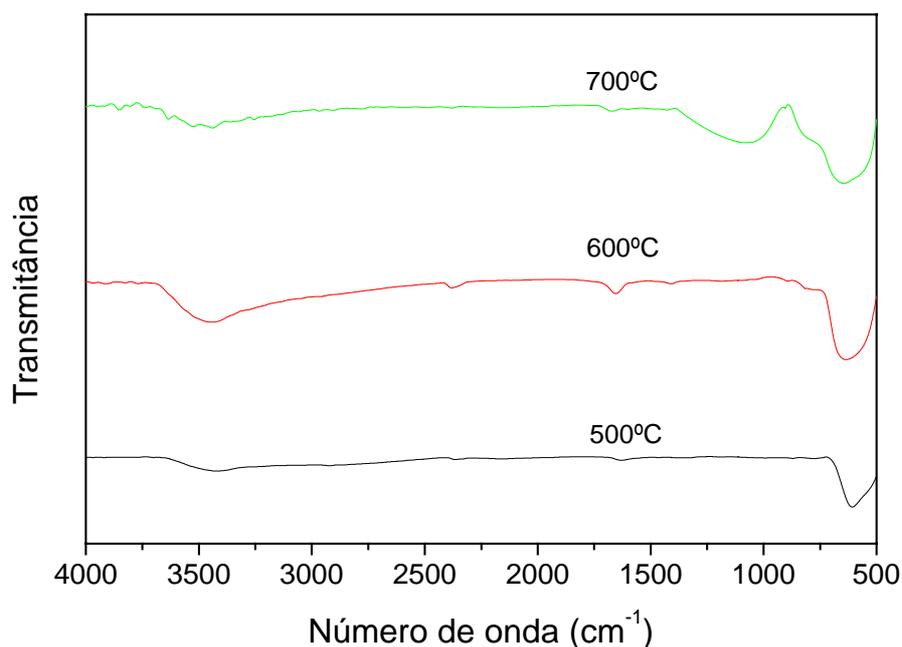
Depois do pó moído e seco foi feito um estudo para otimizar a temperatura de calcinação. Os pós foram calcinados em forno tipo mufla durante 2 horas a diferentes temperaturas: 500, 600 e 700°C. A taxa de aquecimento foi de 5°C/min.

Na figura 52 tem-se os difratogramas dos pós de PZT puro calcinado para as três diferentes temperaturas. O pico em  $2\theta = 29,9^\circ$  indica que ainda há óxido chumbo para as temperaturas de calcinação de 500 e 600°C. Aumentando-se a temperatura de calcinação para 700°C finalmente obteve-se a fase PZT pura.



**Figura 52:** Difratoograma de DRX para o pó de PZT puro calcinado a 500°C, 600°C, 700°C durante 2 horas.

Na figura 53 tem-se os espectros no infravermelho para os pós de PZT calcinados a diferentes temperaturas. Como se pode observar para as três temperaturas de calcinação tem-se, em aproximadamente  $650\text{cm}^{-1}$ , a ligação formada entre M-O. Na região em torno de  $1450\text{cm}^{-1}$  onde se encontra a banda referente ao  $\text{CO}_2^-$ , não há observação desta para nenhuma amostra, indicando que toda matéria orgânica foi eliminada, incluindo os carbonatos.



**Figura 53: Espectros no IV para o pó de PZT puro calcinado a  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  e  $700^\circ\text{C}$  durante 2 horas.**

Como pode ser visto na tabela XII, houve um aumento no valor da área superficial, quando comparados com a área obtida na rota de síntese da parte I. Isto ocorreu devido ao fato da moagem ter causado uma destituição dos aglomerados gerando finas partículas que facilitam a saída das matérias orgânicas sem gerar super aquecimento em certos pontos com formação de aglomerados fortes.

**Tabela XII: Área superficial para os pós de PZT puro calcinados a diferentes temperaturas.**

<b>TEMPERATURA (°C)</b>	<b>ÁREA SUPERFICIAL (m<sup>2</sup>/g)</b>
500	10.0
600	7.5
700	2.1

**b) Monitoramento do processo de sinterização**

No processo de sinterização decidiu-se fazer uma mistura do pó mais reativo, pó calcinado a 600°C, com o pó mais cristalino, calcinado a 700°C, a fim de se obter uma boa densificação. O sistema 1 consistiu da mistura do pó calcinado a 600°C e do pó calcinado a 700°C, numa relação de 3:1 em massa. O sistema 2, os mesmos pós foram misturados porém, com relação de massa 2:1. E o último sistema foi de relação 1:1 em massa.

Na tabela a seguir tem-se o valor da área superficial e das densidades, a verde e após sinterização à 1100°C por 15 horas. Como se pode ver a densificação do material foi praticamente a mesma que anteriormente. Quanto à perda de massa observa-se que a menor perda foi do sistema 1. Mas constata-se que os três sistemas perderam em média muito pouca massa.

**Tabela XIII: Perda de massa e densidade para as amostras sinterizadas a 1100°C durante 15 horas.**

<b>AMOSTRA</b>	<b>DENSIDADE A VERDE (%)</b>	<b>DENSIDADE APÓS SINTERIZAÇÃO (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>PERDA DE MASSA (%)</b>
Sistema 1	58	7,00- 88%	0.72
Sistema 2	58	6,90- 86%	2.6
Sistema 3	56	7,00- 88%	2.7

Foi feita uma outra sinterização à mesma temperatura, porém durante 4 horas, para se observar a perda de massa com o tempo de sinterização. A amostra sinterizada foi do sistema 1. O valor da perda foi um pouco menor quando comparado com o tempo de sinterização de 15 horas, 0.56%. A densidade desta amostra diminuiu para 84% da densidade teórica.

Como o valor da densidade ainda é baixo foi feita uma nova sinterização a 1200°C por 2 horas. Foi sinterizada uma amostra do sistema 1 e outra amostra também deste sistema, porém com 1% em excesso de PbO. Como pode ser visto na tabela XIV, a densidade para a amostra sem excesso de PbO aumentou um pouco quando comparada com as sinterizações a temperaturas inferiores, mas a amostra com excesso de PbO manteve a mesma densificação.

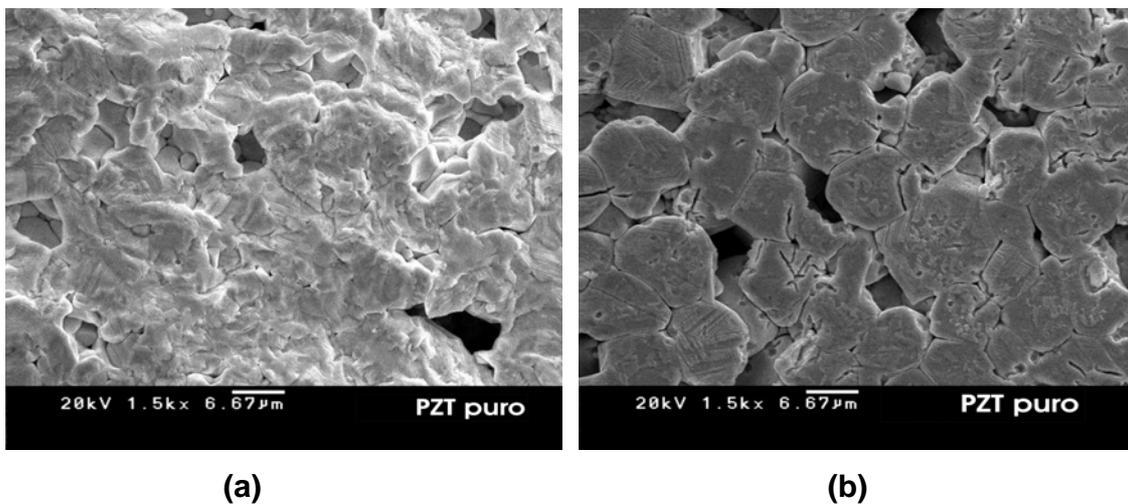
**Tabela XIV: Perda de massa e densidade, a verde e após sinterização a 1200°C durante 2 horas.**

AMOSTRA	DENSIDADE A VERDE (%)	DENSIDADE APÓS SINTERIZAÇÃO (g/cm <sup>3</sup> )	PERDA DE MASSA (%)
Sistema 1	58	7,36- 92%	0.99
Sistema 1 +PbO	57	7,00- 88%	4.23

Outro sistema de sinterização foi feito para tentar a densificação do material. Outra amostra do sistema 1 foi sinterizada em forno tubular a 1250°C durante 1 hora, com atmosfera pó de PZ+5%P. Mesmo nesta nova tentativa a densidade obtida foi de 7.30, cerca de 92% da densidade teórica. E a perda de massa foi de aproximadamente 7.00%, gerando grande porosidade do material, conforme pode ser visto na figura 56.

### c) Caracterização Microestrutural

Na figura 54 tem-se as micrografias eletrônicas de varredura para a amostra de PZT puro sinterizada a 1250°C por 1 hora. Pelas micrografias comprova-se que o aumento na temperatura de sinterização não resultou numa melhora na densificação do material.



**Figura 54: Micrografias para as amostras de PZT puro sinterizadas a 1250°C durante 1 hora: a) amostra fraturada e b) amostra polida.**

**Parte III****a) Caracterização física dos pós**

Como ainda não foi possível atingir o objetivo de obter amostras bem densas fez-se outra rota de preparação. Fez-se nova moagem, utilizando mini-esferas de zircônia, com menor diâmetro, aproximadamente 2mm, para quebrar os possíveis aglomerados grandes que devem estar atrapalhando no processo de sinterização resultando em baixos valores de densidade.

As amostras de PZTN, PZTNS3, PZTNS7 e PZTS7 foram moídas, em atritor, durante 1,5 horas em meio de álcool isopropílico. Depois de secos, os pós foram analisados por BET.

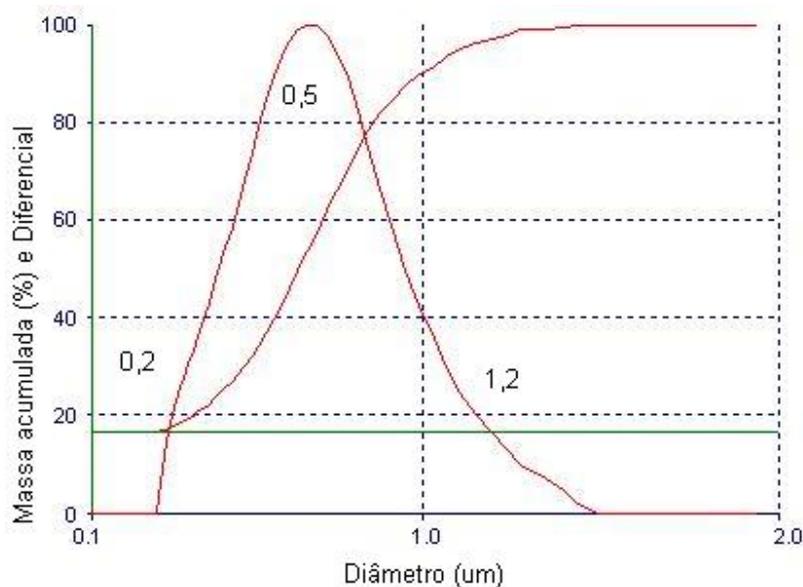
Na tabela XV tem-se o valor das áreas superficial após a nova moagem. Como se observa, a moagem aumentou o valor da área superficial, quando comparada com as rotas de processamento anteriores, portanto ocorreu a quebra dos aglomerados grandes.

**Tabela XV: Área superficial dos pós de PZT e PZTN dopados com estrôncio, calcinados a 750°C/ 4horas, moídos com mini-esferas de zircônia em moinho atritor.**

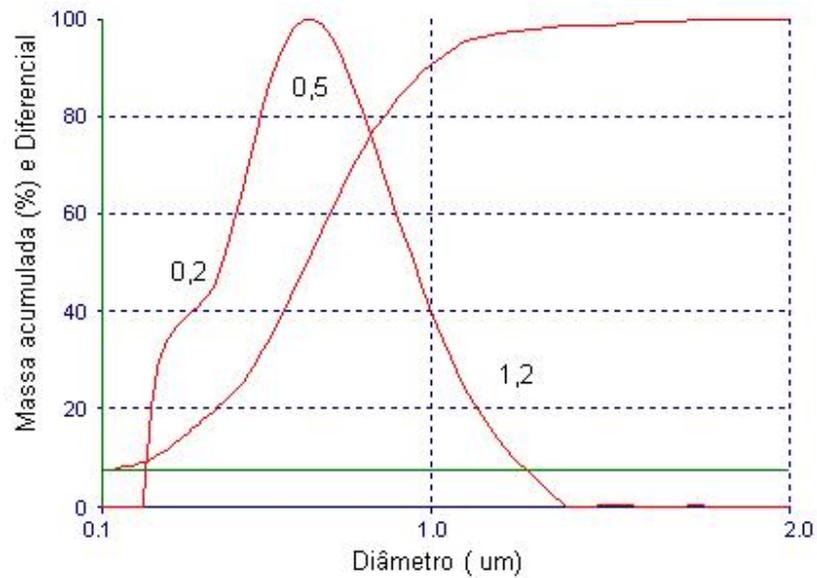
<b>AMOSTRAS</b>	<b>ÁREA SUPERFICIAL (m<sup>2</sup>/g)</b>
PZTS7	5,85
PZTN	7,91
PZTNS3	8,32
PZTNS7	8,28

Foi feita uma análise de distribuição de partículas com o intuito de confirmar a eficiência da moagem na quebra dos aglomerados grandes, que atrapalham no empacotamento e conseqüentemente na densificação do material.

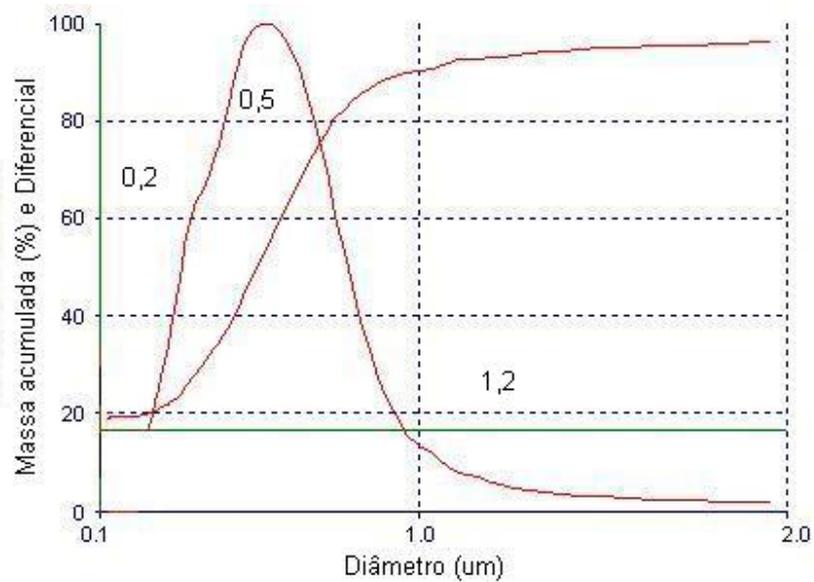
Nas figuras 55 a 58 tem-se o perfil de sedimentação (massa x diâmetro) e o diferencial para os pós, moídos pela nova rota, calcinados a 750°C durante 4 horas. Nota-se pela curva de que a distribuição de tamanho de partículas ocorre num intervalo de 0,1µm a 1,0µm. Pela curva diferencial observa-se que o perfil de sedimentação tem uma larga distribuição de tamanhos divididos em pelo menos três grupos, com uma porcentagem máxima em 0,5µm e dois ombros, um em 0,2µm e outro em 1,0µm. Isto indica que o processo de moagem não foi capaz de quebrar os aglomerados que possam estar atrapalhando na densificação do material em estudo. As medidas foram feitas no instrumento X Ray Disc Centrifuge System (BIC- XDCW da Brookhaven Instruments Corporation).



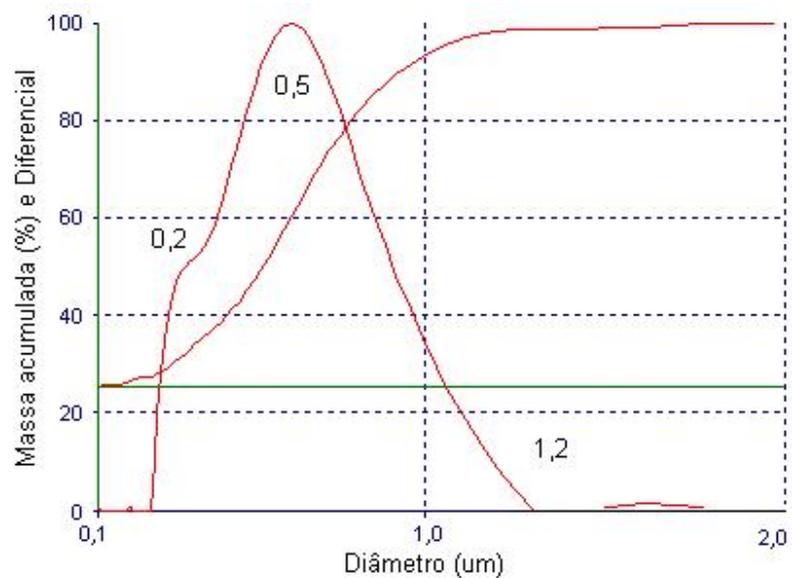
**Figura 55: Distribuição de tamanho de partículas para o pó de PZTS7 calcinado a 750 °C durante 4 horas.**



**Figura 56: Distribuição de tamanho de partículas para o pó de PZTN calcinado a 750 °C durante 4 horas.**



**Figura 57: Distribuição de tamanho de partículas para o pó de PZTNS3 calcinado a 750 °C durante 4 horas.**

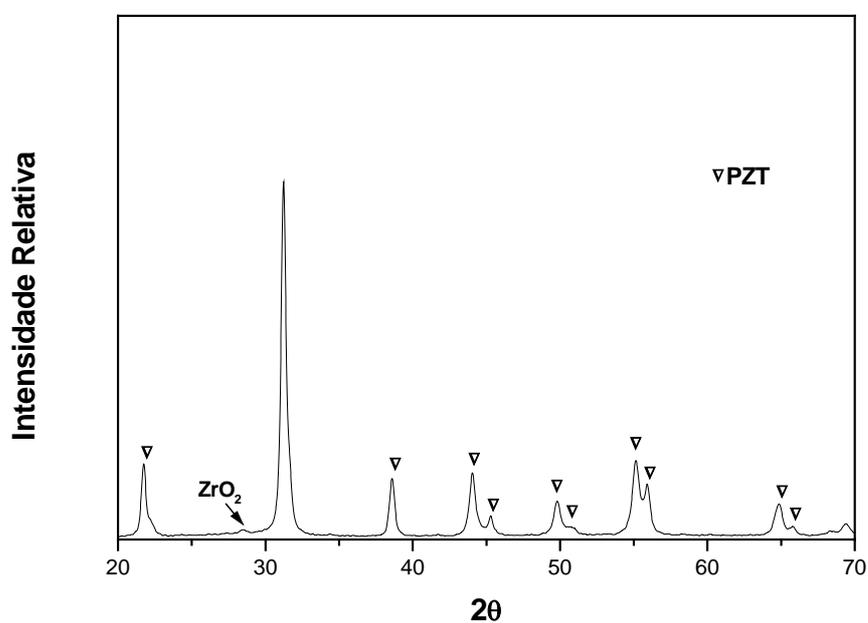


**Figura 58:** *Distribuição de tamanho de partículas para o pó de PZTNS7 calcinado a 750 °C durante 4 horas.*

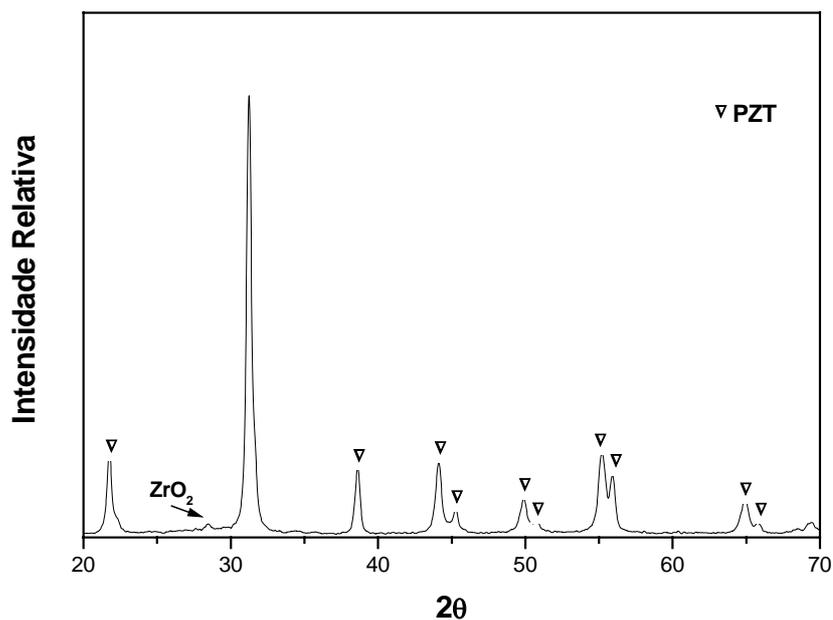
**b) Monitoramento do processo de sinterização**

As amostras de PZTS7 e PZTNS3 foram compactadas em forma de cilindro com 12mm de diâmetro e aproximadamente 2mm de espessura. Em seguida foram calcinadas a 1100°C durante 4 horas.

Nas figuras seguintes (59 e 60) tem-se os difratogramas de raios X para as amostras após sinterização. É possível ver que não houve formação de fases secundárias indesejáveis.



**Figura 59: Difratograma de raios X da amostra de PZTNS3, sinterizada a 1100°C, durante 4 horas.**



**Figura 60: Difratoograma de raios X da amostra de PZTS7, sinterizada a 1100°C, durante 4 horas.**

Na tabela XVI tem-se o valor das densidades antes e depois da sinterização. Como se pode ver estes valores continuam em torno de 7,00, significando que a densificação não foi melhorada em relação aos processamentos I e II.

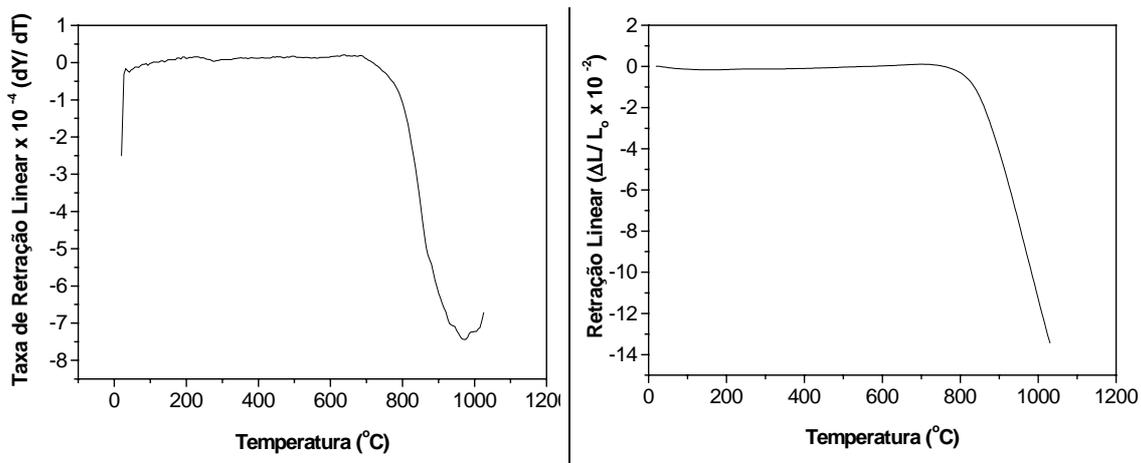
**Tabela XVI: Densidades das amostras antes e depois de sinterizadas a 1100°C por 4 horas.**

AMOSTRAS	$\rho$ VERDE (%)	$\rho$ 1100°C/ 4horas
PZTS7	54	7,00- 88%
PZTNS3	53	7,20- 90%

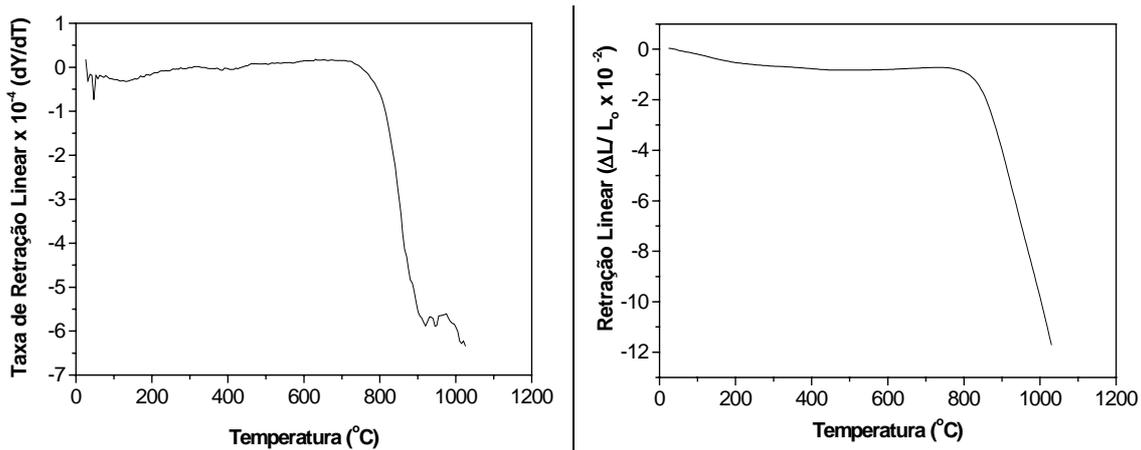
Estes pós foram compactados e analisados em forno dilatômetro monitorado, para averiguar em que condições essa cerâmica iria densificar.

Na análise por dilatometria (Figuras 61 e 62) pode-se ver que o início de retração foi em, aproximadamente, 800°C, não se observando o final do processo de densificação até 1100°C. Pode-se, a partir deste resultado, dizer que a temperatura de sinterização (1100°C) não foi suficiente. No entanto, como visto anteriormente, já foi feita sinterização à temperatura de 1250°C e também não houve densificação.

O uso de diferentes atmosferas, nitrogênio e oxigênio, durante a sinterização, também não alterou o comportamento da cerâmica. Esta possibilidade foi usada, pois existem trabalhos na literatura que utilizam atmosfera de O<sub>2</sub> para minimizar a perda de PbO e melhorar a densificação. Se observarmos atentamente as curvas de taxa de retração linear, pode-se dizer que a máxima velocidade de retração foi atingida, em torno de 1000°C, considerando que a sinterização, em forno tubular, teve um tempo de 4 horas, o esperado é que ocorresse a densificação a 1100°C.



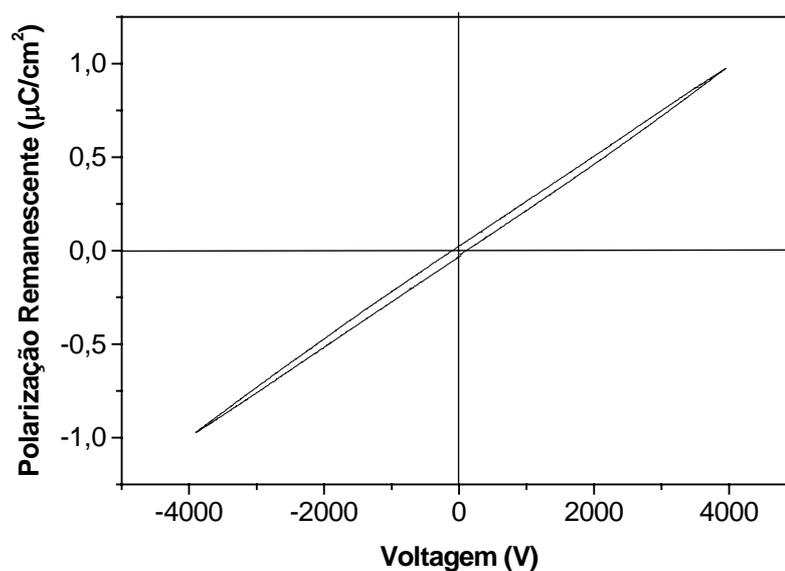
**Figura 61:** Curvas de taxa de retração linear e retração linear em função da temperatura para a amostra de PZTS7 sinterizada em atmosfera de N<sub>2</sub>.



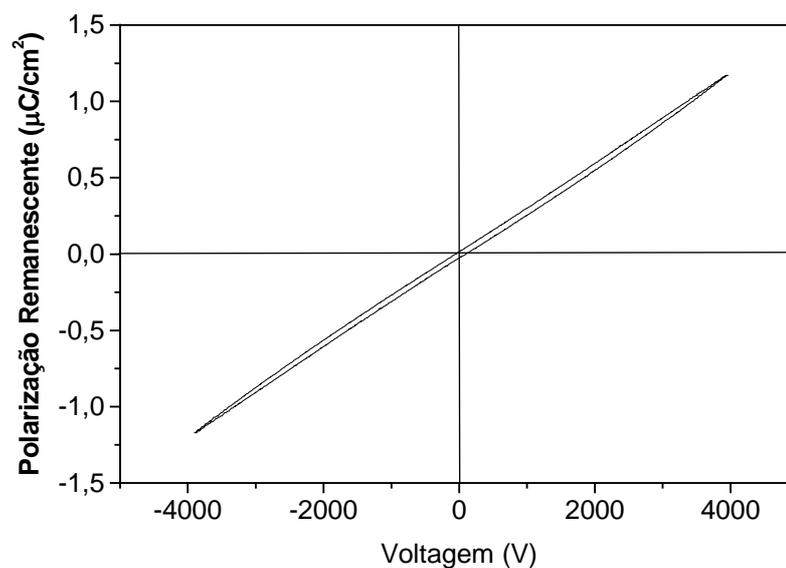
**Figura 62:** Curvas de taxa de retração linear e retração linear em função da temperatura para a amostra de PZTNS3 sinterizada em atmosfera de O<sub>2</sub>.

### c) Caracterização elétrica

Como pode ser observado nas curvas de histerese (Figuras 63 e 64), o aumento da área superficial, como consequência da possível quebra de aglomerados, não resultou em melhores propriedades ferroelétricas. As amostras não apresentam curva de histerese ferroelétrica.



**Figura 63: Curva de Histerese Ferroelétrica para a amostra de PZTNS3, sinterizada a  $1100^\circ\text{C}$  durante 4 horas.**



**Figura 64:** Curva de Histerese Ferroelétrica para a amostra de PZTS7, sinterizada a  $1100^\circ\text{C}$  durante 4 horas.

## 7. CONCLUSÕES

Como discussão geral sobre estes resultados, pode-se observar que:

- a temperatura de calcinação utilizada permitiu obtenção do PZT cristalino, sem a presença de fases secundárias indesejáveis;

- a adição de estrôncio promove aumento do tamanho de grão;

- o aumento no tempo e temperatura de sinterização diminui a porosidade e aumenta a homogeneidade do material, no entanto não promoveu uma boa densificação;

- pode-se afirmar que, independente da densidade e tamanho de grão, houve um deslocamento de  $T_c$  em função da concentração de estrôncio.

- as amostras têm alta resistividade à temperatura ambiente, embora permitam passagem de corrente a temperatura  $\cong 100^\circ\text{C}$ ;

- a adição de  $10\text{mol\%Sr}^{+2}$  resultou na melhor constante dielétrica ( maior que 9500) quando sinterizada a  $1100^\circ\text{C}$  por 15 horas;

- quando se associa nióbio,  $0,4\text{ mol\%}$ , o melhor valor da constante foi obtido para  $1\text{mol\%Sr}^{+2}$ , sinterizado a  $1100^\circ\text{C}$  por 15 horas;

- a rota de preparação onde o pó foi moído antes da calcinação, possibilitou a obtenção da fase PZT pura a temperatura de calcinação de  $700^\circ\text{C}$ , menor que anteriormente,  $750^\circ\text{C}$ , e resultou num aumento da área superficial, porém, mesmo a maior reatividade superficial e o aumento na temperatura de sinterização não resolveu o problema da baixa densificação da cerâmica;

- a nova moagem, utilizando bolas de zircônia de  $2\text{mm}$ , aumentou o valor da área superficial provavelmente devido à quebra de aglomerados grandes, mas ainda não foi suficiente para obtenção de uma cerâmica densa.

## 8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ARI- GUR, P.; BENGUIGUI, L.; *Journal Application Crystal*, v. 15, p. 1077, 1983.

BARBULESCO, A. et al. *Ferroelectrics*, v. 47, p. 221, 1993.

BUCHANAN, R. C. *Ceramic materials for electronics, processing, properties and applications*. New York: Marcel Dekker, 1986.

CERAMTEC. *Piezoceramics*. Lauf, [1997?].

CHANDRATRUYYA, S.S. et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 64, p. 22, 1981.

COX, D.E.; NOHEDA, B.; SHIRANE, G. *Appl. Phys. Lett.*, v. 79, n. 3, p. 400-402, 2001.

COFFEEN, W.W. *Ceram. Ind.* , v. 104, n.2, p. 28-30, 1975.

CONSTANTINO, V.R.L. *Estudos da interação Nb(V)-ácidos  $\alpha$ -hidroxicarboxílicos*. 1989. Tese (doutorado em química)- Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

DESHPANDE, S. B. *Indian J. Appl. Phys.*, v. 32, p. 481-484, 1994.

EL-SALAN, F.A.; TAWFIK, A.; EATAH, A.I. *Ferroelectrics*, v.65, p.131-41, 1985.

FANG, D.N.; LI, C. Q. *J. Mater. Sci.*, v.34, p. 4001-4010, 1999.

FERNANDES LOSANO, J.F. et al. *Bull. Sociedad Española Cerámica Vidro*, v. 27, p. 17, 1998.

GALASSO, F. S. **Structure properties and preparation of perovskite type compounds**. Oxford: Pergamon Press, 1969. p. 207.

GALASSO, F. **Structure and properties of inorganic solids**. Oxford: Pergamon Press, 1970.

GENE, H. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 82, n. 4, p. 797- 818, 1999.

GRAY, R. B. **Transducer and method of making same**. U.S. Patente n. 2486-98, 1949.

HENCH, L.L.; WEST, J.K. **Principals of electronic ceramics** , New York: Wiley Interscience, 1989.

IKEDA, T. **J. Phys. Soc. Jpn**, v.14, n.10, p. 1286-1294, 1959.

IRE, **Proc. IRE**, v.46, p. 764-768, 1958.

JAFFE, H. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.41, n. 11, part 2, p. 494-498, 1958.

JAFFE, H.; BERLINCOURT, D.A. **Proc. IEEE**, v. 53, n. 10, p. 1372- 1386, 1965.

JAFFE, B.; ROTH, R. S.; MARZULLO, S. **J. Appl. Phys.**, v.25, n. 6, p. 809-810, 1954.

JAFFE, B.; COOK, W.R.; JAFFE, H. **Piezoelectric ceramics**, London: Academic Press , 1971a. p. 317.

JAFFE, B.; COOK, W.R.; JAFFE, H. **Piezoelectrics ceramics**, London: Academic Press, 1971b. p. 1-5.

MABUD, S. A. et al. **J. Appl. Crystallogr.**, v. 13, p. 211-216, 1980.

NOHEDA, B., **New features of the morphotropic phase boundary in the  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$** . In: EUROPEAN MEETING ON FERROELECTRICITY, 9 th, july 1999, Prague,.

NOHEDA, B.; GONZALO, J.A. **Physical review**, v. 61, p. 8687-8695, n. 13, 2000.

PARK, S.E.; SHROUT, T. R. **J. Appl. Phys.**, v. 82, p. 1804, 1997.

PECHINI, M. P. **Method of preparing alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor** . U.S. Patent n. 3,330,697,1967.

SHACKELFORD, J.F. **Introducion to materials sciense for engineers**, 3rd ed. Oxford: Macmillan, 1992.

SHANNON, R.D. **Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalco genides**, **Acta Cryst. A.**, v. 32, p. 751, 1976.

SHIRANE, G.; SUZUKI, K.; TAKEDA, A. **J. Phys. Soc. Jpn.**, v.7, n. 1, p. 12-18, 1952.

SOARES, M. R.; SENOS, A. M.; MANTAS, P.Q. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 20, p. 321-334, 2000.

TANDON, R. P.; SINGH, V.; SINGH, R.; SWANI, N.N. **Mater. Lett.**, v. 20, p.165-168, 1994.

THURNAUER, H. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 56, n. 10, p. 861- 866, 1977.

VAN VLACK, L.H. *Princípios de ciências dos materiais*. São Paulo: Edigar Blicher, 1970, p.427.

WU, L., et al. *J. Phys. Soc.*, v. 16, p. 2803, 1983.

YAMAMOTO, T. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 71, n. 6, p. 978-985, 1992.

YAMASHITA, Y.; YOKOYAMA, K.; HONDA, H. *J. Appl. Phys. Jpn.*, v.20, p. 183-187, 1981.

YONGJIAN, Y.; JIMBIAO, T.; RAJ, N., *Am. Ceram. Soc. Bull*, v. 84, n.2, p. 333-340, 2001.

ZENG, H., et al, *Journal of the European Soc.*, v.21, p. 1371- 1375, 2001.

ZIRPOLI, A. et al, *Advanced science and technology of sintering*. Belgadro: Plenum, 1998.