

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - Júlio de Mesquita Filho

INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

Departamento de Físico - Química

**OBTENÇÃO DE PZN COM FASE E MICROESTRUTURA
CONTROLADAS**

Talita Mazon

ARARAQUARA - SP
1997

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - Júlio de Mesquita Filho

INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

Departamento de Físico - Química

**OBTENÇÃO DE PZN COM FASE E MICROESTRUTURA
CONTROLADAS**

Talita Mazon

Dissertação apresentada ao Instituto de Química - Campus de Araraquara (UNESP), como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre, no curso de Pós-Graduação em Química, área de concentração Físico-Química.

ARARAQUARA - SP
1997

FICHA CATALOGRÁFICA

Mazon, T.

Obtenção de PZN com fase e microestrutura controladas

142 p.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química - Campus de Araraquara (UNESP), como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre, no curso de Pós Graduação em Química, área de concentração Físico-Química.

1. Niobato de chumbo e zinco; 2. Ferreletricidade; 3. Estrutura perovskita; 4. Pirocloro; 5. Sementes; 6. Aditivos; 7. Relaxação Ferrelétrica.

DADOS CURRICULARES

TALITA MAZON

1. IDENTIFICAÇÃO

Nome : Talita Mazon

Data de Nascimento: 30 de junho de 1973

Naturalidade: Araraquara - SP

Nacionalidade: Brasileira

Filiação: José Mazon
Aracy Pestana Mazon

Estado Civil: Solteira

Carteira de Identidade: RG. nº 22 857 201 - 0

Título de Eleitor: nº 2299760601-91 - Zona 013 - Seção: 0120

C.I.C. nº 186594278 - 23

Residência: Avenida Humberto Landucci, 22 - Altos da Vila Xavier
14810-262, Araraquara-SP

Fone: (016) 237 - 46 - 52

2. FORMAÇÃO UNIVERSITÁRIA

2.1. Graduação

2.1.1. Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas pelo Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” em 1994.

2.2. Pós-Graduação

2.2.1. Curso de Pós-Graduação em nível de Mestrado, na Área de Cerâmica, junto ao Departamento de Físico Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, em andamento.

2.3. Estágios e Bolsas

2.3.1. Estágios

2.3.1.1. Aluna estagiária do Professor Doutor José Arana Varela junto ao Departamento de Físico Química do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” durante os anos de 1993 e 1994.

2.3.1.2. Estágio desenvolvido na Sucocitríco Cutrale LTDA, no período 04/10 a 17/12/94.

2.3.1.3. Aluna estagiária da Professora Doutora Júlia Sawaki junto ao Departamento de Físico Química do Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, durante o 2º semestre de 1992.

2.3.1.4. Realizou estágio junto a Seção de Apoio Técnico do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, sob a supervisão da Química Edna Samira B. Gobatti, durante o 1º semestre de 1992.

2.3.2. Bolsas

2.3.2.1. Bolsista FAPESP para realização do Curso de Pós-Graduação em nível de mestrado no período de 1º agosto de 1995 a 30 de julho de 1997.

2.3.2.2. Bolsista do CNPq , bolsa de iniciação científica, durante os anos 1993 e 1994.

2.3.2.3. Bolsista da UNESP-PAE / PROEX durante o ano de 1992.

3. ATIVIDADES DIDÁTICAS

3.1. Proferiu seminário geral intitulado Fundamentos e Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura, em 19 de abril de 1996, no Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

4. DISCIPLINAS CURSADAS

4.1. Diagrama de Equilíbrio em Materiais, 15 créditos, conceito A.

4.2. Mecânica Quântica em Sólidos, 15 créditos, conceito A.

4.3. Ciência dos Materiais, 15 créditos, conceito A.

4.4. Cerâmica Física, 15 créditos, conceito A.

4.5. Cristalografia, 15 créditos, conceito A.

4.6. Estrutura e Propriedades de Biocerâmicas, 8 créditos, conceito A.

4.7. Método de Rietveld, 6 créditos, conceito A.

5. ATIVIDADES CIENTÍFICAS

5.1. Trabalhos Publicados em Periódicos Especializados

5.1.1. MAZON, T., ZAGHETE, M.A.; VARELA, J.A.; PAIVA-SANTOS, C.O. Influência na adição simultânea de sementes e dopantes na estabilização da fase PZN. *Cerâmica*, v.42 , n.276, 1996.

5.2. Trabalhos Publicados em Anais de Congresso

5.2.1. MAZON, T.; ZAGHETE, M.A.; VARELA, J.A., PAIVA-SANTOS, C.O. Efeito da frequência de núcleos cristalinos na estabilização da fase PZN. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 41, São Paulo, 1997. Aceito para publicação nos Anais...

5.2.2. MAZON, T., ZAGHETE, M.A., VARELA, J.A., PAIVA-SANTOS, C.O., LONGO, E. Influence of additives on the PZN phase formation. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ELECTRONIC CERAMICS & APPLICATIONS 5, Aveiro, 1996. ELECTROCERAMICS V Aveiro: Fundação João Jacinto de Magalhães, 1996, Book 1, p.263-66.

5.2.3. MATAI, D.A., WEIGERT, S., MAZON, T., ZAGHETE, M.A., VARELA, J.A., LONGO, E. Estudo da estabilidade da fase perovskita PZN, dopado com titanato de chumbo e titanato de bário. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 40, Criciúma. ANAIS... São Paulo: FINEP, 1996. (*Cerâmica*, v.42, nº 276, p.443-7).

5.2.4. MAZON, T., ZAGHETE, M.A., VARELA, J.A., PAIVA-SANTOS, C.O. Influência da adição simultânea de sementes e dopantes na estabilização da fase PZN.

In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 40, Criciúma. ANAIS, São Paulo: FINEP, 1996. (Cerâmica., v.42, nº 276, p. 448-51).

5.2.5. PAIVA-SANTOS, C.O.; ANDRADE, A.V.C.; OLIVEIRA, C.F.; MAZON, T.; ZAGHETE, M.A.; VARELA, J.A. Análises quantitativas e estrutural nos materiais cerâmicos PZT e PZN. Estrutura Cristalina do PZN perovskita. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 19, Águas de Lindóia, 1996. Resumos..., Livro de Resumos, 1996, p. 487.

5.2.6. MAZON, T., VARELA, J.A., ZAGHETE, M.A., CARVALHO, J.C., PAIVA-SANTOS, C.O. Estudo da estabilidade da fase perovskita PZN. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 39, 1995, Águas de Lindóia. Anais... São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1995, v.1, p.283-8.

5.2.7. SOUSA, D.B.; BASTOS, E.L.; MAZON, T.; PAIVA-SANTOS, C.O.; ZAGHETE, M.A. Análise microestrutural de sistemas bifásicos. In: JORNADA CIENTÍFICA, 7, 1995, Araraquara, Resumos... Araraquara: UNESP, 1995, p. 43.

5.2.8. MAZON, T.; CARVALHO, J.C.; ZAGHETE, M.A.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; OLIVEIRA, C.F.; PAIVA-SANTOS, C.O. Síntese e caracterização de PZN obtido por solução orgânica de citratos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 38, Blumenau. Resumos... São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1994. (Cerâmica, v. 40, nº 265, p. 22)..

5.2.9. MAZON, T. , VARELA, J.A., ZAGHETE, M.A., CARVALHO, J.C., PAIVA SANTOS, C.O. Influência de sementes e dopantes na obtenção da fase perovskita por solução orgânica de citratos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 11, 1994, Águas de São Pedro. Anais... São Paulo: Pannon, v.2, p.865-8.

AOS MEUS PAIS, JOSÉ E ARACY

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	v
ÍNDICE DE TABELAS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
I - INTRODUÇÃO	01
II - OBJETIVO DA PESQUISA	03
III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
III.1 - A ESTRUTURA PEROVSKITA	04
III.2 - O EFEITO PIEZOELÉTRICO EM CERÂMICAS	06
III.2.1 - Piezeletricidade	06
III.2.2 - Piroeletricidade e polaridade	08
III.2.3 - Materiais cerâmicos dielétricos	09
III.3 - CAPACITORES CERÂMICOS DE MULTICAMADAS	13
III.4 - EFEITO ELETROSTRICTIVO	16
III.5 - A CERÂMICA PZN	17
III.6 - NUCLEAÇÃO DE FASES CRISTALINAS	26

IV - MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
IV.1. - REAGENTES UTILIZADOS.....	29
IV.2 - MÉTODO DE PECHINI.....	30
IV.3. - PREPARAÇÃO DAS SOLUCÕES ESTOQUES.....	31
IV.3.1 - Solução de citrato de nióbio.....	31
IV.3.2 - Solução de citrato de zinco.....	32
IV.3.3 - Solução de citrato de titânio.....	32
IV.3.4 - Solução de citrato de bário.....	32
IV.3.5 - Solução de acetato de chumbo.....	32
IV.3.6 - Preparação da solução dopante.....	33
IV.3.7- Preparação das sementes de BaTiO₃.....	33
IV.3.8 - Preparação das sementes de PbTiO₃.....	34
IV.4 - PREPARAÇÃO DOS PÓS DE PZN.....	34
IV.5 - COMPACTAÇÃO E SINTERIZAÇÃO.....	36
IV.6 - MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	39
IV.6.1 - Análise gravimétrica.....	39
IV.6.2 - Espectroscopia no infravermelho.....	39
IV.6.3 - Difratomia de raios X (DRX)	40
IV.6.3.1 - Método de Rietveld.....	40
IV.6.3.1.1 - Determinação da estrutura do PZN perovskita.....	42
IV.6.3.1.2 - Refinamento da estrutura e análise quantitativa de	
fases.....	42
IV.6.4 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K.....	44
IV.6.5 - Microscopia eletrônica de varredura.....	45
IV.5.6 - Microscopia eletrônica de transmissão.....	46
IV.6.7 - Análise Térmica Diferencial (DTA).....	46

IV.6.8 - Termogravimetria (TG)	47
IV.6.9 - Dilatometria.....	47
IV.6.10 - Caracterização elétrica da cerâmica.....	48
V- RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
V.1 - CARACTERIZAÇÃO DAS SEMENTES.....	49
V.1.1 - Difração de raios X.....	49
V.1.2 - Espectroscopia no infravermelho.....	50
V.1.3 - Caracterização quanto a morfologia.....	51
V.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE PZN.....	53
V.2.1 - Caracterização por Análise Térmica Simultânea (STA).....	53
V.2.2 - Caracterização por DRX.....	55
V.2.2.1 - Influência da adição de BT e PT na formação da fase perovskita.....	62
V.2.2.2 - Influência da adição simultânea de sementes e dopantes na estabilização da fase perovskita.....	62
V.2.2.3 - Efeito do tamanho das partículas sementes na obtenção da fase perovskita.....	63
V.2.2.3 - Método de Rietveld.....	64
V.2.3 - Espectroscopia no infravermelho.....	68
V.2.4 - Caracterização do pó quanto a morfologia.....	70
V.2.4.1 - Caracterização por ASAP.....	70
V.2.4.2 - Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	75
V.3 - SINTERIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO PZN.....	81
V.3.1 - Sinterização desenvolvida em dilatometro com taxa de aqueci- mento constante.....	81

V.3.1.1 - Efeito do tamanho das partículas sementes durante a sinterização do PZN.....	86
V.3.2 - Sinterização desenvolvida em forno tipo mufla.....	89
V.3.2.1 - Influência de aditivos, da temperatura e do tempo de calcinação e sinterização na esbidade da fase perovskita e na microestrutura da cerâmica.....	98
V.3.2.2 - Efeito da adição simultânea de sementes e dopantes na estabilização da fase perovskita e na microestrutura da cerâmica.....	110
V.3.2.3 - Efeito da frequência de núcleos cristalinos na estabilização da fase perovskita e na microestrutura da cerâmica.....	118
V.4 - CARACTERIZAÇÃO DIELETRICA DA CERÂMICA.....	127
VI - CONCLUSÕES.....	132
VII - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	133
VIII - REFÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	134

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra M. A. Zaghete, pela amizade, incentivo e orientação dedicadas ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Arana. Varela, pela amizade, incentivo e orientação.

À Profa. Dra. Wanda Cecília Las, pela amizade e orientação.

Ao Prof. Dr. Mário Cilense, pela amizade e pela obtenção das micrografias eletrônicas por varredura.

Ao Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva-Santos, pela amizade, paciência e disponibilidade em ensinar o Método de Rietveld.

Ao Prof. Dr. Leinig Perazolli, pela ajuda na obtenção das análise de STA e dilatometria.

Ao Sr Sebastião Dameto, técnico do laboratório do Departamento de Físico Química, pelo auxílio na obtenção de micrografias eletrônicas de varredura.

Ao Sr Francisco Luiz Corrêa Rangel, técnico do laboratório do LIEC da UFSCar, pelo auxílio na obtenção de micrografias eletrônicas de varredura.

À Iracema Benedetti, técnica do laboratório do Departamento de Química Tecnológica e Aplicação, pela colaboração e execução de diversas tarefas que ajudaram no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Militão, responsável pelo MET e MEV do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, pela obtenção das micrografias eletrônicas de transmissão.

A todos os professores e funcionários dos Departamento de Físico-Química e de Química Tecnológica e Aplicação, pela amizade e auxílio durante a execução deste trabalho.

A todos os funcionários desta instituição e da UFSCar que colaboraram direta ou indiretamente no desenvolvimento e elaboração de trabalho.

Aos integrantes do grupo de cerâmica do Prof. Dr. José Arana Varela: Josi, Ítalo, André, Creck, Sérgio, Xana, Lango, Matai, Gisele, Chandele, Priscila.....pela amizade, incentivo, horas de riso e de trabalho juntos.

Aos amigos do instituto de hoje e sempre: Líria, Roseli, Katso, Dú, Márcio, Hosana, Cyntia e Sóya, por todos os momento passados juntos.

A Deus, pela saúde, pela força para prosseguir e acreditar na realização do trabalho, nas horas difíceis.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

RESUMO

O método de Pechini bem como o uso da adição simultânea de partículas sementes (BaTiO_3 ou PbTiO_3) e de solução dopante contendo íons Ba^{2+} e Ti^{4+} ou Pb^{2+} e Ti^{4+} foram usados para preparar o niobato de zinco e chumbo (PZN). Com a finalidade de se estudar a influência do tamanho das partículas sementes na obtenção da fase PZN perovskita estável e na microestrutura da cerâmica, trabalhou-se com dois intervalos de tamanhos das partículas sementes: 1- entre $40 \text{ nm} < \phi < 100 \text{ nm}$, denominadas sementes de menor tamanho (frequência de 10^{15} partículas por cm^3); 2- entre $100 \text{ nm} < \phi < 900 \text{ nm}$, denominadas sementes de maior tamanho (frequência de 10^{13} partículas por cm^3).

Os difratogramas de raios X obtidos para as amostras calcinadas a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ou a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ permitiram identificar a formação das fases perovskita e pirocloro, sendo que a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ predomina a fase perovskita. As amostras preparadas com as sementes de maior tamanho, menor frequência de núcleos cristalinos, apresentaram maior porcentagem de fase pirocloro que as preparadas com as sementes de menor tamanho após a calcinação.

Os pós foram compactados isostaticamente e sinterizados entre 950 a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Para a sinterização utilizou-se um sistema fechado contendo atmosfera de pó de $\text{PbZnO}_3 + 5\% \text{ PbO}$ para controlar a evaporação do chumbo estequiométrico, durante a sinterização.

A forma na qual os aditivos foram adicionados ao polímero (se como íons ou como sementes), assim como a frequência de núcleos cristalinos influenciaram no processo de sinterização e na microestrutura desenvolvida. As amostras preparadas com as sementes de maior tamanho exigiram uma temperatura mais elevada para a sinterização e apresentaram uma microestrutura mais heterogênea que as amostras preparadas com as sementes de menor tamanho. A microestrutura dos compactos obtidos a partir de pós contendo 50% dos aditivos na forma de sementes e 50% dos aditivos na forma de íons mostrou-se a mais homogênea. As cerâmicas contendo 80% dos aditivos na forma de sementes e 20% na forma de íons apresentaram em sua microestrutura grãos maiores e com faces cristalinas bem definidas. Todas as amostras sinterizadas apresentaram uma segunda fase segregada no contorno de grão. O maior tamanho médio de grão observado para as amostras sinterizadas a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora está em torno de $2 \text{ }\mu\text{m}$. As amostras preparadas

com 80% dos aditivos na forma de sementes de menor tamanho e 20% dos aditivos na forma de íons mostraram as melhores propriedades dielétricas quando sinterizadas a 1100 °C.

ABSTRACT

Pechini method as well as the simultaneous addition of seeds particles (BaTiO_3 or PbTiO_3) and dopant solutions containing Ba^{2+} and Ti^{4+} or Pb^{2+} and Ti^{4+} were used to prepare the perovskite phase of lead zinc niobate (PZN). To study the influence of seed particle size in the formation of stable PZN phase and in the ceramic microstructure, two range of seed particle size were considered: a) in the range of 30 to 100 nm, named small seed particles (frequency of 10^{15} particles/ cm^3); and b) in the range of 50 to 900 nm, named large seed particles (frequency of 10^{13} particles/ cm^3).

The perovskite and pyroclore phases were identified for powder calcined at 800 °C and at 900 °C with predominance of perovskite phase for powder calcined at 900 °C. Powders prepared with large seed particles, smaller crystalline nuclei frequency, showed large amount of pyroclore phase after calcining, compared with the powder prepared with small size seeds.

Calcined powders were isostatically pressed and sintered at temperatures ranging from 900 to 1100 °C. A close system containing powder with $\text{PbZnO}_3 + 5 \text{PbO}$, to control the lead evaporation from the compacted samples, was used during sintering.

Both, the way in which the additives were added to the polymer (seeds or ions) as well as the crystalline nuclei frequency influenced in the sintering process and in the microstructure. Samples prepared with large seeds need higher temperatures for sintering and showed a more heterogeneous microstructure compared with samples prepared with small seed particles. The microstructure of ceramics prepared for powder containing 50% of additives as seed and 50% of additives as ions is more homogeneous. The microstructure of ceramics obtained from powders containing 80% of additives as seeds and 20% as ions showed grains with well-defined crystalline planes. All the sintered samples showed a second phase segregated to the grain boundary. The larger mean grain size was obtained for samples sintered at 1100 °C for 1 h and is about 2 μm . The ceramic samples prepared with 80% of additives as seeds with small size and 20% as ions showed better dielectric properties when sintered at 1100 °C for 1 h.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I. Tipos de capacitores de multicamadas com alta constante dielétrica.....	15
Tabela II: Reagentes usados na preparação das cerâmicas.....	29
Tabela III: Amostras de PZN preparadas.....	36
Tabela IV. Resultados da análise quantitativa de fases utilizando o método de Hill & Howard. Porcentagem em massa.....	64
Tabela V. Indicadores dos refinamentos.....	65
Tabela VI. Principais frequências no infravermelho para as amostras de PZN.....	68
Tabela VII. Dados obtidos por isotermas de adsorção e dessorção para os pós de PZN calcinados a 800 °C por 2 horas.....	70
Tabela VIII. Dados obtidos por isotermas de adsorção e dessorção para os pós de PZN calcinados a 900 °C por 1 hora.....	71
Tabela IX. Dados de volumes de poros acumulativo obtidos por isotermas de adsorção e dessorção para os pós de PZN calcinados a 800 °C.....	72
Tabela X. Dados de volumes de poros acumulativo obtidos por isotermas de adsorção e dessorção para os pós de PZN calcinados a 900 °C.....	73
Tabela XI. Valores de tamanho de partículas, obtidos por MEV, para pós de PZN preparados em diferentes condições de temperatura e tempo de calcinação.....	75

Tabela XII. Dados do estudo de sinterização realizado em forno mufla com temperatura controlada obtidos para as amostras calcinadas a 800 °C por 2 horas.....	89
Tabela XIII. Dados do estudo de sinterização realizado em forno mufla com temperatura controlada, obtidos para as amostras preparadas com os pós calcinados a 800 °C por 2 horas.	89
Tabela XIV. Dados do estudo de sinterização realizado em forno mufla com temperatura controlada, obtidos para as amostras preparadas com os pós calcinados a 800 °C por 2 horas.....	90
Tabela XV. Dados do estudo de sinterização realizado em forno mufla com temperatura controlada, obtidos para as amostras preparadas com os pós calcinados a 800 °C por 2 horas.....	90
Tabela XVI. Dados do estudo de sinterização realizado em forno mufla com temperatura controlada, obtidos para as amostras preparadas com os pós calcinados a 800 °C por 2 horas.....	91
Tabela XVII. Dados do estudo de sinterização realizado em forno mufla com temperatura controlada, obtidos para amostras preparadas com os pós calcinados a 900 °C por 1 hora.....	91
Tabela XVIII. Dados do estudo de sinterização realizado em forno mufla com temperatura controlada, obtidos para as amostras preparadas com os pós calcinados a 900 °C por 1 hora.....	92
Tabela XIX. Dados do estudo de sinterização realizado em forno mufla com temperatura controlada, obtidos para as amostras preparadas com os pós calcinados a 900 °C por 1 hora.....	92

Tabela XX. Dados do estudo de sinterização realizado em forno mufla com temperatura controlada, obtidos para as amostras preparadas com os pós calcinados a 900 °C por 1 hora.....**93**

Tabela XXI. Dados do estudo de sinterização realizado em forno mufla com temperatura controlada, obtidos para as amostras preparadas com os pós calcinados a 900 °C por 1 hora.....**93**

Tabela XXII. Dados do estudo de sinterização realizado em forno mufla com temperatura controlada, para amostras preparadas com os pós calcinados a 800 °C por 2 horas.....**94**

Tabela XXIII. Dados do estudo de sinterização realizado em forno mufla com temperatura controlada, para amostras preparadas com os pós calcinados a 900 °C por 1 hora.....**95**

Tabela XXIV. Dados do estudo de sinterização realizado em forno mufla com temperatura controlada, para amostras preparadas com os pós calcinados a 900 °C por 1 hora.....**96**

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura perovskita típica, do tipo ABO_3	4
Figura 2. Curva de histerese ferrelétrica, polarização versus campo aplicado.....	13
Figura 3. (a) Estrutura de um capacitor cerâmico de multicamadas; (b) Capacitor de disco.	14
Figura 4. Nucleação epitaxial da fase α sobre o substrato α'	27
Figura 5: Representação esquemática das reações envolvidas no método de Pechini.....	30
Figura 6. Difratoograma de raios X obtidos para os pós de $BaTiO_3$ e $PbTiO_3$	49
Figura 7. Espectros no infravermelho obtidos para: (a) $BaTiO_3$ e (b) $PbTiO_3$	50
Figura 8. Micrografias, obtidas para sementes de BT e PT.....	52
Figura 9. DRX obtidos para pós calcinados a $400\text{ }^\circ\text{C} / 4\text{ h}$ (K_α de Cu).....	55
Figura 10. DRX obtidos para pós calcinados a $400\text{ }^\circ\text{C} / 4\text{ h}$ (K_α de Cu).....	55
Figura 11. DRX obtidos para pós calcinados a $400\text{ }^\circ\text{C} / 4\text{ h}$ (K_α de Cu)	55
Figura 12. DRX obtidos para os pós calcinados a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h (K_α de Co)	56
Figura 13. DRX obtidos para pós calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas (radiação K_α de Cu)...	56

Figura 14. DRX obtidos para pós calcinados a 700 °C por 3 horas (radiação K_{α} Cu).....	57
Figura 15. DRX obtidos para pós calcinados a 700 °C por 3 horas (radiação K_{α} Cu).....	57
Figura 16. DRX obtidos para pós calcinados a 800 °C por 2 horas (radiação K_{α} Cu).....	57
Figura 17. DRX obtidos para pós calcinados a 800 °C por 2 horas (radiação K_{α} de Cu)...	58
Figura 18. DRX obtidos para pós calcinados a 800 °C por 2 horas (radiação K_{α} de Cu)...	58
Figura 19. DRX obtidos para pós calcinados a 800 °C por 3 horas (radiação K_{α} de Cu)...	58
Figura 20. DRX obtidos para pós calcinados a 800 °C por 3 horas (radiação K_{α} de Cu)...	59
Figura 21. DRX obtidos para pós calcinados a 800 °C por 3 horas (radiação K_{α} de Cu)...	59
Figura 22. DRX obtidos para pós calcinados a 900 °C por 1 hora (radiação K_{α} de Cu)....	60
Figura 23. DRX obtidos para pós calcinados a 900 °C por 1 hora (radiação K_{α} Cu).....	60
Figura 24. DRX obtidos para pós calcinados a 900 °C por 1 hora (radiação K_{α} de Cu).....	60
Figura 25. DRX obtidos para os pós calcinados a 800 °C por 2 horas (K_{α} de Cu).....	63
Figura 26. DRX obtidos para os pós calcinados a 900 °C por 1 hora (K_{α} de Cu).....	63
Figura 27. Gráfico de Rietveld para a amostra PZN A calcinada a 900 °C por 1 hora.....	66
Figura 28. Gráfico de Rietveld para a amostra PZN K calcinada a 900 °C por 1 hora.....	67
Figura 29. Espectros no infravermelho obtidos para pós calcinados a 800 °C por 2	

horas: (a) PZN E; (b) PZN K; (c) PZN G.....	68
Figura 30. Micrografias obtidas por MEV dos pós de PZN calcinados a 800 °C por 2 horas.....	76
Figura 31. Micrografias obtidas por MEV dos pós de PZN calcinados a 800 °C por 2 horas.....	77
Figura 32. Micrografias obtidas por MEV dos pós de PZN calcinados a 900 °C por 1 hora.....	78
Figura 33. Micrografias obtidas por MEV dos pós de PZN calcinados a 900 °C por 1 hora.....	79
Figura 34. Curvas de retração linear obtidas por dilatométrica para as amostras de PZN calcinadas a 800 °C por 2 horas.....	81
Figura 35. Curvas de retração linear obtidas por dilatométrica para as amostras de PZN calcinadas a 900 °C por 1 hora.....	82
Figura 36. Curvas da taxa de retração linear obtidas por dilatométrica para as amostras de PZN calcinadas a 800 °C/2h.....	83
Figura 37. Curvas da taxa de retração linear obtidas por dilatométrica para as amostras de PZN calcinadas a 900 °C/1h.....	84
Figura 38. Curvas de retração linear obtidas por dilatométrica para as amostras de PZN calcinadas a 800 °C por 2 horas.....	86
Figura 39. Curvas de retração linear obtidas por dilatométrica para as amostras de PZN calcinadas a 900 °C por 1 horas.....	86

Figura 40. Curvas da taxa de retração linear obtidas por dilatometria para as amostras de PZN calcinadas a 800 °C/2h.....	87
Figura 41. Curvas da taxa de retração linear obtidas por dilatometria para as amostras de PZN calcinadas a 900 °C/1h.....	88
Figura 42. DRX das amostras de PZN B calcinadas a 800 °C e sinterizadas em diferentes condições.....	98
Figura 43. DRX das amostras de PZN E calcinadas a 800 °C e sinterizadas em diferentes condições.....	98
Figura 44. DRX das amostras de PZN H calcinadas a 800 °C e sinterizadas em diferentes condições.....	99
Figura 45. DRX das amostras de PZN K calcinadas a 800 °C e sinterizadas em diferentes condições.....	99
Figura 46. DRX das amostras de PZN N calcinadas a 800 °C e sinterizadas em diferentes condições.....	100
Figura 47. DRX das amostras de PZN B calcinadas a 900 °C e sinterizadas em diferentes condições.....	101
Figura 48. DRX das amostras de PZN E calcinadas a 900 °C e sinterizadas em diferentes condições.....	101
Figura 49. DRX das amostras de PZN H calcinadas a 900 °C e sinterizadas em diferentes condições.....	102
Figura 50. DRX das amostras de PZN K calcinadas a 900 °C e sinterizadas em diferentes condições.....	102

Figura 51. DRX das amostras de PZN N calcinadas a 900 °C e sinterizadas em diferentes condições.....	103
Figura 52. Microestruturas das amostras B, E, H, K e N calcinadas a 800 °C por 2 horas e sinterizadas a 1100 °C por 1 h, obtidas da superfície de fratura.....	104
Figura 53. Microestruturas das amostras B, E, H, K e N calcinadas a 900 °C por 1 hora e sinterizadas a 1100 °C por 1 h, obtidas da superfície de fratura.....	105
Figura 54. Microestruturas da amostra L calcinada a 800 °C por 2 horas e sinterizada a 1100 °C, obtidas da superfície de fratura.....	107
Figura 55. Microestruturas da amostra E calcinada a 900 °C por 1 hora e sinterizada a 950 °C, obtidas da superfície de fratura.....	109
Figura 56. DRX das amostras de PZN obtidas a partir dos pós calcinados a 800 °C e sinterizadas em diferentes condições.....	109
Figura 57. DRX das amostras de PZN obtidas a partir dos pós calcinados a 800 °C e sinterizadas em diferentes condições.....	110
Figura 58. DRX das amostras calcinadas a 900°C e sinterizadas em diferentes condições.....	111
Figura 59. DRX das amostras de PZN N calcinadas a 900°C e sinterizadas em diferentes condições.....	112
Figura 60. Microestruturas das amostras D, E e F a calcinadas a 900 °C por 1 hora e sinterizadas a 950 °C por 4 horas, obtidas da superfície de fratura.....	113

Figura 61. Microestruturas da amostra D, E e F calcinadas a 800 °C por 2 horas e sinterizadas a 1100 °C por 1 hora, obtidas da superfície de fratura.....	114
Figura 62. Microestruturas das amostras D, E e F calcinadas a 900 °C por 1 hora e sinterizadas a 1100 °C por 1 hora, obtidas da superfície de fratura.....	115
Figura 63. Microestruturas das amostras J, K e L calcinadas a 800 °C por 2 horas e sinterizadas 1000 °C por 2 horas, obtidas da superfície de fratura.....	116
Figura 64. DRX das amostras FG calcinadas a 800 °C e sinterizadas em diferentes condições.....	117
Figura 65. DRX das amostras FG calcinadas a 900 °C e sinterizadas em diferentes condições.....	118
Figura 66. DRX das amostras IG calcinadas a 900 °C e sinterizadas em diferentes condições.....	118
Figura 67. DRX das amostras LG calcinadas a 800 °C e sinterizadas em diferentes condições.....	119
Figura 68. DRX das amostras LG calcinadas a 900 °C e sinterizadas em diferentes condições.....	119
Figura 69. DRX das amostras F e FG calcinadas a 800 °C e sinterizadas em diferentes condições.....	120
Figura 70. DRX das amostras F e FG calcinadas a 900 °C e sinterizadas em diferentes condições.....	121

Figura 71. DRX das amostras I e IG calcinadas a 900 °C e sinterizadas em diferentes condições.....	121
Figura 72. Microestruturas da amostra LG calcinada a 900 °C por 1 hora e sinterizada a 1100 °C por: (a) 2 h; (b) 4h; (c) 6 h.....	122
Figura 73. Microestruturas obtidas da superfície de fratura e contorno de grão das amostras F e FG, obtidas a partir dos pós calcinados a 800 °C por 2 horas e sinterizadas a 1100 °C por 1 hora.....	123
Figura 74. Microestruturas obtidas da superfície de fratura e contorno de grão das amostras F e FG calcinadas a 900 °C por 1 hora e sinterizadas a 1100 °C por 1 hora	124
Figura 75. Microestruturas obtidas da superfície de fratura e contorno de grão das amostras L e LG calcinadas a 900 °C por 1 hora e sinterizadas a 1100 °C por 1 hora	125
Figura 76. Constante dielétrica vs temperatura para a amostra PZN L calcinada a 900 °C por 1 hora e sinterizada a 1100 °C por 1 hora.....	126
Figura 77. Constante dielétrica vs temperatura a 1 kHz para amostras calcinadas a 800 °C por 2 horas e sinterizada a 1100 °C por 1 hora.....	128
Figura 78. Constante dielétrica vs temperatura a 1 kHz para a amostra L calcinada a 800 °C por 2 horas e sinterizada a 1100 °C por diferentes tempos.....	128
Figura 79. Constante dielétrica vs temperatura a 1 kHz para a amostra PZN D calcinada a 900 °C por 1 hora e sinterizada a 950 °C por: 1; 4; 6 e 12horas...	129

Figura 80. Constante dielétrica vs temperatura a 1 kHz para a amostra PZN J
calcinada a 900 °C por 1 hora e sinterizada a 950 °C por 4, 6 e 8 horas.....**129**

Figura 81. Constante dielétrica vs temperatura a 1 kHz para as amostras calcinadas
a 900 °C por 1 hora e sinterizadas a 1100 °C por 1 hora.....**130**

I - INTRODUÇÃO

Cerâmicas são materiais formados por agregados que possuem cristalitos orientados aleatoriamente (cristais menores que $100\ \mu\text{m}$ ou $10^{-2}\ \text{cm}$) intimamente ligados para formar o sólido. Embora os cristalitos individuais possuam estrutura com arranjo interno ordenado, sua orientação ao acaso após sinterização a altas temperaturas, provoca um comportamento isotrópico na cerâmica.

As cerâmicas eletrônicas são de grande interesse e constituem 80% do total do mercado de cerâmicas avançadas dos Estados Unidos, de acordo com o estudo conduzido por Business Communicators Co. Inc.⁽¹⁾. Esses materiais são altamente especializados, sendo preparados a partir de composições específicas, processados sob condições controladas e fabricado em formas complexas com propriedades específicas.

As cerâmicas perovskitas à base de chumbo compõem uma família de materiais com amplo horizonte de aplicações incluindo capacitores de multicamadas⁽²⁾, sensores, transdutores piezoelétricos, atuadores eletrostrictivos, detectores piroelétricos e componentes eletroópticos⁽³⁾. Esta classe inclui desde perovskitas simples como PbTiO_3 , PbZrO_3 até perovskitas com composições mais complexas como $\text{Pb}(\text{AB})\text{O}_3$ onde A e B são alcalinos terrosos e elementos de transição. Para o caso em que A é um cátion de baixa valência, isto é, Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , etc e B é um cátion com alta valência, como Ti^{4+} e Nb^{5+} , os ferroelétricos exibem propriedades relaxoras⁽⁴⁾.

A cerâmica niobato de chumbo e zinco (PZN) é um material ferroelétrico com excelentes propriedades dielétricas, piezoelétricas eletrostrictivas e relaxoras^(4,5). Devido a sua elevada constante dielétrica (30000 em monocristal) e alta resistividade faz com que este material seja bastante visado industrialmente na fabricação de capacitores cerâmicos de multicamadas. O inconveniente na obtenção desta cerâmica está na formação de uma fase parasita denominada pirocloro, de baixa constante dielétrica (K: 130 - 200) que, juntamente com outros fatores degrada as propriedades do PZN. Aliado ao aparecimento da fase pirocloro tem-se a instabilidade da fase perovskita PZN o que dificulta sua obtenção por métodos convencionais, tal como mistura de óxido. Entretanto a cerâmica PZN com estrutura perovskita pode ser sintetizada utilizando-se de métodos caros e pouco práticos como HIP⁽⁶⁾, o qual utiliza alta pressão e alta temperatura.

Visando otimizar o processamento e as propriedades deste tipo de cerâmica tem-se utilizado aditivos que inibem a formação da fase pirocloro, sem degradar substancialmente as propriedades ferroelétricas da cerâmica. Estes aditivos, do tipo PbTiO_3 (PT), BaTiO_3 (BT) e SrTiO_3 (ST), se cristalizam com fases estáveis, possuem constante dielétrica e temperatura de Curie elevadas e podem ser adicionados simultaneamente^(5, 7-9). Excessos de PbO , ZnO também são utilizados para diminuir a quantidade de fase pirocloro durante o processamento desta cerâmica⁽¹⁰⁾.

Não há um estudo sistemático sobre o efeito dos parâmetros de sinterização sobre a microestrutura da cerâmica PZN. O tempo de sinterização é um parâmetro determinante quando se tem fase do tipo PZN, uma vez que a perda de PbO , por evaporação, é dependente desta variável. No entanto, um tempo mais longo é essencial quando se usa excesso de reagentes do tipo PbO e ZnO , para permitir a difusão desses íons no sentido de se obter uma cerâmica mais homogênea⁽¹¹⁻¹²⁾.

Outro recurso utilizado para a formação de uma fase perovskita estável e que tem grande influência no desenvolvimento da microestrutura é o uso de partículas sementes. Este recurso tem sido utilizado desde a década de 40 em outras áreas e consiste em escolher partículas com estrutura cristalográfica semelhante à fase final desejável, visando controlar o tamanho de cristalitos e a formação da fase perovskita.

Se o processo de nucleação e crescimento de fases perovskitas puder ser controlado e o mecanismo fundamental estabelecido, a nucleação heterogênea controlada pode ter uma influência decisiva sobre o processamento, propriedades e aplicações desta cerâmica. Ainda não existe um estudo sistemático sobre a nucleação controlada, a partir de sementes, e crescimento epitaxial de fases cerâmicas do tipo perovskita. A natureza das sementes, bem como a frequência crítica desses núcleos, são muito importantes para o controle de fase, tamanho de partículas e microestrutura da cerâmica⁽¹³⁾.

Considerando o potencial das cerâmicas ferroelétricas à base de chumbo junto ao seguimento industrial de cerâmicas eletrônicas é necessário conhecer o seu comportamento durante a sinterização, suas características microestruturais e o reflexo destas nas propriedades elétricas. Isto conhecido e tendo-se o domínio do processo de obtenção de pós reativos e livres da fase pirocloro, será possível avançar na obtenção de uma cerâmica ferroelétrica com reprodutibilidade em suas propriedades.

II - OBJETIVO DA PESQUISA

O objetivo desta pesquisa foi obter a estabilidade da fase perovskita nos sistemas $(1-x)$ PZN - x BT e $(1-x-y)$ PZN - x BT - y PT com o controle da microestrutura utilizando-se do Método de Pechini e processamento tradicional para a preparação das cerâmicas.

III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

III.1 - A ESTRUTURA PEROVSKITA

A maior parte dos materiais cerâmicos apresentam estruturas cristalinas complexas. Os elétrons são compartilhados por covalência ou são transferidos de um átomo para o outro, formando ligações iônicas, o que conferem aos materiais cerâmicos uma estabilidade relativamente alta.

Os materiais cerâmicos têm ponto de fusão relativamente elevado, são duros, resistentes e isolantes. Em virtude da maior mobilidade dos elétrons, em temperaturas elevadas, determinadas cerâmicas podem conduzir eletricidade. Como as estruturas cristalinas destes materiais não contêm um grande número de elétrons livres a eletricidade conduzida por estes é menor que a conduzida por metais⁽¹⁴⁾.

A maioria dos compostos com estrutura do tipo ABO_3 têm estrutura do tipo perovskita⁽¹⁵⁾. Esta estrutura pode ser descrita considerando que os átomos A formam uma cela unitária cúbica simples, sendo que os cátions B (menores) localizam-se no centro desta cela e íons O no centro das faces do cubo (Figura 1). Os íons O são, na grande maioria dos casos, íons oxigênio (O^{2-}), em casos raros são encontrados como sendo flúor, carbono, hidrogênio ou nitrogênio.

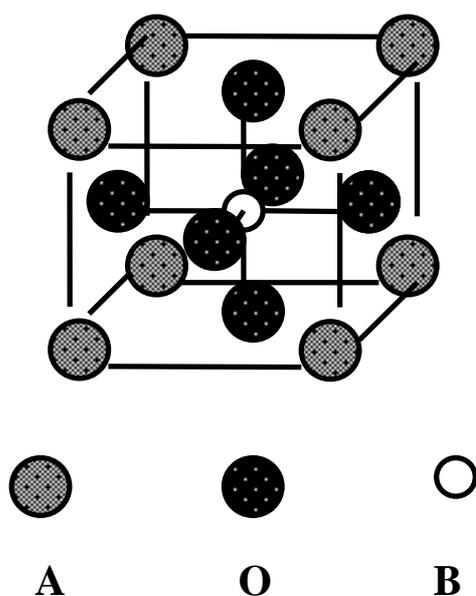


Figura 1. Estrutura perovskita típica, do tipo ABO_3 ⁽¹⁵⁾.

Os íons oxigênio originam um empacotamento denso formado por octaedros de coordenação BO_6 ligados pelos vértices. Em função disto, os cátions A estão coordenados a doze íons oxigênio e o cátion B a seis.

Na realidade, esta é a maneira mais tradicional de se descrever a estrutura perovskita, onde ela pode ser vista como uma estrutura derivada do Cu_3Au , formando uma cela unitária do tipo B. Galasso⁽¹⁶⁾ descreve a estrutura do tipo perovskita a partir de uma combinação das estruturas do $CsCl$ e ReO_3 , formando uma cela unitária do tipo A.

Para que todos os átomos da estrutura perovskita de cela unitária do tipo B estejam em contato entre si, a relação (1) tem que ser verdadeira:

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

onde R_A é o raio iônico do cátion A, R_B é o raio iônico do cátion B e R_O é o raio iônico do oxigênio.

Goldschmidt⁽¹⁷⁾, estabeleceu que a estrutura perovskita cúbica só é estável se um fator de tolerância t estiver num intervalo de $0,95 < t < 1,0$. O fator de tolerância é definido pela equação (2):

$$t = R_A + R_O / \sqrt{2} (R_B + R_O) \quad (2)$$

Para valores maiores que 1,0, a estrutura é ferrelétrica e para valores menores que 0,95 é não ferroelétrica⁽¹⁷⁾. As estruturas que apresentam valores diferentes destes são distorcidas.

Na verdade, pelo que já se estudou sobre perovskitas, sabe-se que bem 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 um problema, já que são as estruturas perovskitas distorcidas que, por não apresentarem centro de simetria, possuem um dipolo permanente e conseqüentemente propriedades ferroelétricas interessantes.

As perovskitas, em sua grande maioria, são óxidos e estes, por sua vez, são basicamente de dois tipos: óxidos ternários do tipo ABO_3 e óxidos complexos do tipo $A(B'_x B''_y)O_3$, onde B' e B'' são dois elementos diferentes e em diferentes estados de

oxidação com $x + y = 1$. Além destes, existem também as fases deficientes de oxigênio e de cátions (óxidos não estequiométricos).

III.2 - O EFEITO PIEZOELÉTRICO EM CERÂMICAS

III.2.1 - Piezoeletricidade⁽¹⁸⁾

É a habilidade que certos materiais cristalinos possuem para desenvolver uma carga elétrica proporcional a uma deformação mecânica (efeito direto). O efeito inverso onde uma deformação mecânica é provocada quando o material é submetido a um campo elétrico, também é verificado em alguns destes materiais.

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 repetitiva, determinando o retículo cristalino. A menor unidade de repetição do retículo é chamada cela unitária. A simetria específica desta cela determina a possibilidade ou não de existir piezoeletricidade no cristal. Os elementos utilizados para definir simetria em torno de um ponto no espaço, por exemplo, o ponto central de uma cela unitária, são: um centro de simetria, eixos de simetria, planos de simetria e combinação destes. A partir destes elementos os cristais são divididos em 32 classes ou grupos de simetria diferentes; 21 destas classes não tem centro de simetria (condição necessária para a existência de piezoeletricidade) e 11 são centrossimétricas.

A ausência de centro de simetria 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 da pressão), produzindo dipolos elétricos (polarização). 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.

As propriedades de uma cerâmica piezoeétrica são definidas pelos coeficientes piezoeletricos, dielétricos e elásticos.

Nos sólidos piezoeletricos aparece uma deformação e uma carga elétrica, 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. Para os dois efeitos a constante de proporcionalidade é a constante piezoeétrica \mathbf{d} , que tem o mesmo valor para os dois efeitos.

$$D = q / A = d T_d, \quad (3)$$

D = deslocamento elétrico,

q = carga elétrica,

A = área,

T_d = tensão de deformação,

d = constante piezoeétrica de deformação,

$$S = dE, (4)$$

S = deformação,

E = campo elétrico,

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

Materiais utilizados para desenvolver movimentação ou vibração, como sonares e banho de ultra - som necessitam altos valores para a constante \mathbf{d} .

Para obter o efeito piezoeétrico é necessário orientar os domínios de cada cristalito. Isto é possível aplicando-se um campo elétrico numa dada direção (polarização). Para isto a cerâmica tem que ser piezoeétrica e ferrelétrica, onde:

$$g = E / T_d = S / D. \quad (6)$$

As constantes piezoeétricas de deformação \mathbf{d} e do campo \mathbf{g} estão relacionadas por:

$$g = d / \epsilon = d / (\epsilon_0 \mathbf{k}). (7)$$

onde ϵ_0 é a permissividade no vácuo e ϵ é a permissividade do material.

A forma mais efetiva de se determinar 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^(19, 20). A relação entre a energia elétrica convertida em energia mecânica pela energia elétrica aplicada é dada em termos de **K**². Desta forma, pode-se concluir que a conversão de energia é sempre incompleta e portanto **K** é menor que 1.

III.2.2 - Piroeletricidade e polaridade⁽¹⁸⁾

Considerando as 32 classes de cristais ou grupos descritas acima, uma subdivisão adicional pode ser feita das 21 classes das quais faltam centro de simetria. Esta subdivisão consiste de 10 classes as quais contem um eixo polar único (um momento dipolar elétrico). Além das cargas piezoelétricas resultantes da tensão, cristais de tais classes podem desenvolver uma carga elétrica quando aquecidos uniformemente devido mudança no valor do dipolo com a temperatura. Qualquer cristal piezoelétrico, se piroelétrico ou não, pode desenvolver uma carga elétrica quando aquecido uniformemente unicamente como um resultado da tensão piezoelétrica criada pela expansão térmica. Este efeito dipolo é chamado piroeletricidade e é acompanhado por um efeito piezoelétrico não presente em outras classes piezoelétricas - um efeito hidrostático.

Para visualizar melhor a piroeletricidade deve-se considerar que em um cristal cada cela unitária tem um dipolo. Um dipolo resulta de uma diferença entre o centro de carga positiva e o centro de carga negativa em uma cela unitária. Em repouso o dipolo interno será compensado por cargas da superfície das fases do cristal. Se um cristal compensado de celas unitárias idênticas, cada uma com um dipolo, é comprimido ou estendido paralelamente ao dipolo, o comprimento do dipolo é mudado e cargas das superfícies aparecerão nas extremidades do cristal. A carga externa devido ao dipolo interno da rede é a polarização, medida como carga por unidade de área.

Em cristais piezoelétricos mas não piroelétricos, arranjos dipolar podem ser visualizados como presente, mas estão arranjados em várias direções compensativas como

se não houvesse dipolo na rede do cristal. Quando a pressão é aplicada, uma das direções é favorecida e um dipolo na rede do cristal é criado.

III.2.3 - Materiais cerâmicos dielétricos

Materiais cerâmicos são usados quer como isolantes elétricos quer como partes funcionais de um circuito elétrico (materiais cerâmicos ferrelétricos e piezoelétricos). Quando são usados como isolantes, os materiais devem ser apenas eletricamente inertes e capazes de isolar dois condutores e em diferentes potenciais. Quando usados como componentes funcionais, deve haver uma interação entre o campo elétrico e as cargas dentro da estrutura do material.

Os materiais ferrelétricos são dielétricos que possuem um momento de dipolo elétrico espontâneo num cristal, o qual pode ter sua orientação mudada entre duas ou mais direções cristalográficas pela aplicação de um campo externo. A determinação da reversibilidade dos dipolos não pode prever a existência da ferreletricidade com precisão. A base da existência da ferreletricidade apóia-se primeiramente nas considerações estruturais (simetria)⁽²¹⁾.

As cerâmicas ferrelétricas possuem propriedades que possibilitam uma grande variedade de aplicações, a saber: elevada constante dielétrica; elevada constante piezoelétrica; baixa perda dielétrica; alta resistividade elétrica; insensibilidade à umidade; alto acoplamento eletromecânico; dureza média; elevados coeficientes piroelétricos; transparência óptica (em alguns materiais); elevados coeficientes eletroópticos (em alguns materiais). Estas propriedades podem ser modificadas devido à formação de soluções sólidas extensivas em muitas composições cerâmicas.

Num dielétrico há uma grande diferença de energia entre as bandas de valência e de condução. Quando este é colocado entre as placas de um capacitor e submetido a um campo elétrico externo \mathbf{E} , a corrente elétrica gerada é muito pequena. Em consequência, o material sofre uma polarização \mathbf{P} relacionada com o campo externo aplicado, por:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}. \quad (8)$$

Em 1920, Valesek⁽⁷⁾ descobriu a primeira substância ferrelétrica, o sal de Rochelle. Mas foi a descoberta do BaTiO₃ em 1940 e das soluções sólidas de PZT em 1950 que trouxeram um avanço significativo nos uso de ferrelétricos como piezoelétricos onde **D** é o deslocamento relacionado com cargas livres do capacitor e ϵ_0 é a **permissividade** no vácuo.

A constante dielétrica **k** do material é a razão entre as permissividades do dielétrico, ϵ , e do vácuo ϵ_0 .

$$\mathbf{k} = \epsilon / \epsilon_0 \quad (9)$$

Os vetores deslocamento **D** e polarização **P** podem ser relacionados com a constante dielétrica do material da seguinte forma:

$$\mathbf{D} = \mathbf{k} \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (10)$$

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 (\mathbf{k} - 1) \mathbf{E} \quad (11)$$

O deslocamento de cargas (polarização) causado no interior do dielétrico, pela aplicação do campo **E** pode ocorrer por vários mecanismos:

a. Polarização eletrônica, resultante do deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao centro de cargas positivas (núcleo);

b. Polarização iônica, resultante do deslocamento dos íons negativos em relação aos positivos;

c. Polarização por orientação de dipolos, provocado pela presença de dipolo elétrico natural, permanente. A direção desses dipolos pode ser modificada pela presença do campo elétrico;

d. Polarização por cargas espaciais não iônicas.

No cálculo da polarização de dielétricos a partir da estrutura atômica, assume-se que a substância é constituída de um número **N** de elementos polarizáveis por

unidade de volume. A polarização \mathbf{P} é proporcional ao campo elétrico local \mathbf{E}' agindo sobre os elementos, ou seja,

$$\mathbf{P} = N \alpha_P \mathbf{E}' \quad (12)$$

A constante α_P é conhecida como polarizabilidade do material.

O campo \mathbf{E}' é resultante do campo \mathbf{E} aplicado mais o campo devido à cadeia de dipolos localizados em torno de um ponto considerado.

$$\mathbf{E}' = \mathbf{E} + \mathbf{P} / (3 \epsilon_0) \quad (13)$$

Substituindo a equação (13) em (12) tem-se:

$$\mathbf{P} = N \alpha_P \mathbf{E} / (1 - N \alpha_P / 3 \epsilon_0) \quad (14)$$

Quando a razão $N \alpha_P / 3 \epsilon_0$ tende à unidade, a polarização tende ao infinito.

A polarizabilidade causada pela orientação de um dipolo é inversamente proporcional à temperatura, segundo a relação:

$$\alpha_P = C / kT \quad (15)$$

onde C é uma constante, T é a temperatura absoluta e k a constante de Boltzmann.

Como a polarizabilidade causada pela orientação de dipolos é maior que a eletrônica e iônica (baixas frequências) a temperatura crítica é atingida quando:

$$N \alpha_P / 3 \epsilon_0 = N C / 3 \epsilon_0 kT = 1 \quad (16)$$

$$\text{Assim, } T_C = N \alpha_P T / 3 \epsilon_0 \quad (17)$$

Abaixo da temperatura de Curie, T_C , ocorre uma polarização espontânea, todos os dipolos tem a mesma orientação.

Considerando as equações (11), (12) e (14) tem-se:

$$\mathbf{k} - 1 = P / \varepsilon_0 E = N \alpha_p / \varepsilon_0 (1 - N \alpha_p / 3 \varepsilon_0) \quad (18)$$

Substituindo as equações (15) e (17) em (18) obtém-se:

$$\mathbf{k} - 1 = 3 T_C / (T - T_C) \quad (19)$$

A equação (19) indica que na temperatura de Curie (T_C) a constante dielétrica \mathbf{k} tende a um valor muito grande. Em temperatura maiores que T_C a constante dielétrica obedece a lei de Curie Weiss para os ferroelétricos. A melhor forma de se caracterizar uma cerâmica ferroelétrica é sua curva de histerese: um gráfico de polarização versus campo elétrico aplicado (Figura 2).

Este gráfico mostra o aumento do campo aplicado ao ferroelétrico até torná-lo suficiente para alinhar os dipolos dos cristalitos. Quando este campo é atingido os dipolos se alinham bruscamente. A polarização de saturação é atingida em campos um pouco maiores. Reduzindo-se o campo a zero a polarização não retorna a zero, o material fica com uma taxa de polarização, conhecida como polarização remanescente, P_r . Quando o campo é inverso a polarização se reduz a zero e a seguir os dipolos se invertem até atingir a saturação, resultando a curva de histerese. O campo no qual a polarização atinge zero (dipolos são invertidos) é conhecido como campo coercivo, E_c .

A polarização consiste na aplicação de um campo pouco maior que o necessário para alinhar os dipolos dos cristalitos.

Thurnauer e Deaderick^(22, 23) desenvolveram em 1941 estudos com diversas composições de óxidos de titânio e bário constando que as constantes dielétricas tinham valores em torno de 1100. O maior valor conhecido até então era 100 para o óxido de titânio. Wainer e Salomon^[17, 24] publicaram, em 1943, dados sobre a variação da constante dielétrica com a temperatura e a influência do Sr como dopante sobre os dados da constante dielétrica do BaTiO₃. Apenas em 1946, após a guerra, estas descobertas se tornaram públicas.

Na mesma época, em diferentes partes do mundo, outros pesquisadores divulgaram trabalhos sobre a descoberta das propriedades do titanato de bário, na Rússia em 1945, Wul e Goldman⁽²⁵⁾, em 1946 na Inglaterra, Coussey e Brand⁽²⁶⁾, e no Japão, em 1944, Miyake⁽²⁷⁾. Estas descobertas aconteceram independentemente.

Com a descoberta que a alta constante dielétrica era consequência da ferreletricidade do material, veio a seguir a descoberta da polarização. O primeiro registro, em literatura, de estudo de polarização é de 1946, patente de aplicação registrada por Gray⁽²⁸⁾. A primeira aplicação sobre polarização do piezoeletrico, BaTiO₃, se deve a Roberts⁽²⁹⁾, que utilizou dados obtidos por Hippel⁽³⁰⁾ em 1946. Manson⁽³¹⁾ estudou, em 1948, a forma de ação do efeito piezoeletrico na cerâmica polarizada. Hans e Jaffe⁽³²⁾ publicaram, em 1948, noções dos valores das constantes piezoeletricas do BaTiO₃. Em 1947 a firma Sonotone Corporation lançou o capacitor fonográfico, que foi a primeira forma industrializada do piezoeletrico BaTiO₃.

Um dos avanços no desenvolvimento dos materiais piezoeletricos foi o uso de dopantes modificadores na composição do BaTiO₃, visando melhorar suas propriedades. Godman⁽³³⁾ descobriu o niobato de chumbo e outros compostos de nióbio. Jaffe⁽³⁴⁾ descobriu que o efeito piezoeletrico do Pb(Zr_{1-y}Ti_y)O₃ era elevado e estável.

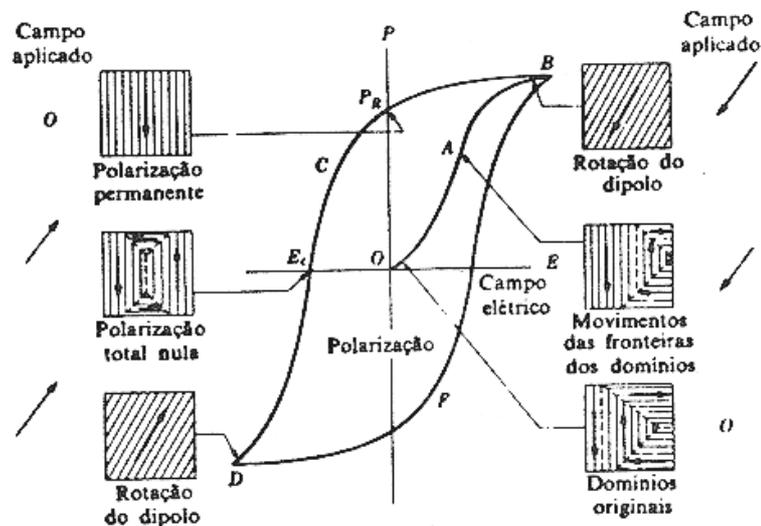


Figura 2. Curva de histerese ferrelétrica, polarização versus campo aplicado⁽¹⁴⁾.

III.3 - CAPACITORES CERÂMICOS DE MULTICAMADAS

Capacitores de vários tipos são usados nos modernos equipamentos eletrônicos. O primeiro capacitor cerâmico de multicamadas, feito a partir de cerâmica policristalina de BaTiO₃, foi produzido no início de 1950⁽⁵⁾. Desde então os capacitores

cerâmicos tornaram-se o tipo dominante devido ao seu tamanho reduzido, alta reprodutibilidade, capacitância relativamente elevada e baixo custo quando comparados aos capacitores eletrolíticos de alumínio⁽¹⁰⁾. Os capacitores mais amplamente usados são os baseados na classe dos materiais dielétricos II: MLCC com alta constante dielétrica (**k**) e baseados no ferrelétrico BaTiO₃. Uma desvantagem em capacitores deste tipo é o alto custo dos metais nobres existentes nos eletrodos. Visando a redução do custo dos eletrodos de metais preciosos tem-se usado eletrodos com composições ternária tal como: Pt / Pd / Au, ou com composições ricas em prata tal como 30 Pd / 70 Ag, ao invés de eletrodos com 100% de paladium^(35, 36).

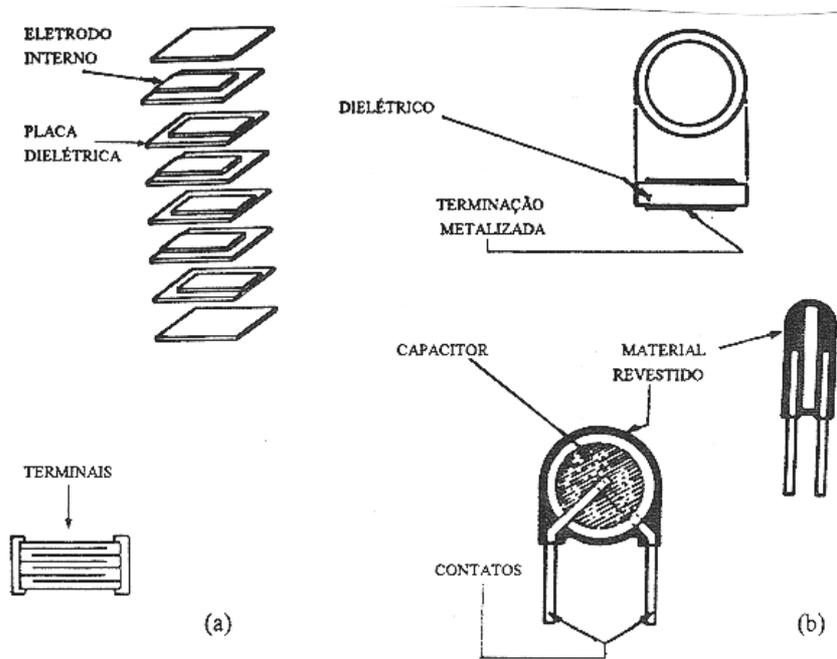


Figura 3. (a) Estrutura de um capacitor cerâmico de multicamadas; (b) Capacitor de disco^(14,37).

De forma simplificada, um capacitor consiste num par de placas metálicas paralelas separadas por um dielétrico (Figura 3)⁽³⁷⁾.

Quando se aplica uma diferença de potencial (ddp) nas placas, uma carga é armazenada nas mesmas, proporcional à ddp aplicada. Se um material isolante é colocado entre as placas, a carga aumenta de um fator **k**, chamado de constante dielétrica relativa. O valor desta constante dielétrica depende da natureza da ligação eletrônica e do arranjo

eletrônico do material isolante. Ela é elevada para muitas cerâmicas e é descrita como a razão entre a permissividade no dielétrico (ϵ) e no vácuo (ϵ_0):

$$\mathbf{k} = \epsilon / \epsilon_0 \quad (20)$$

A fabricação de capacitores com multicamadas permite aumentar a capacitância com menor custo e baixa voltagem de operação. Valores elevados de constante dielétrica, com boa estabilidade térmica e insensibilidade à umidade, fazem das cerâmicas dielétricas as preferidas para uso em capacitores. Atualmente capacitores cerâmicos possuem camadas dielétricas ativas com espessura em torno de 15 - 35 μm .

Materiais cerâmicos com propriedades dielétricas relaxoras (tais como alta constante dielétrica e alargamento da curva de constante dielétrica versus temperatura), que possuem tamanho de grão menor que 2 μm e baixa temperatura de sinterização, a qual permite o uso de eletrodos (como Ag:Pd) de baixo custo, são candidatos promissores para uso em capacitores. Várias composições do PZN são usadas como capacitores do tipo Z5U, Y5V e Y5S segundo as especificações da Electronic Industries Association (EIA)⁽¹⁰⁾. Entre elas temos soluções sólidas do tipo PFW-PFN-PZN produzida por Nippon Electric Co., PZN-PT-ST, PZN-BT-ST e PMN-PZN-PT produzidas por Marcon Electronic Co., PMN-PZN-PFN produzida por Matsushita Co., entre outras.

Alguns tipos de capacitores de multicamadas com valores altos e intermediários de constante dielétrica, bem como suas especificações, segundo o EIA, estão colocados na Tabela I⁽³⁷⁾.

Tabela I. Tipos de capacitores de multicamadas com alta constante dielétrica.

Designação	Intervalo de temperatura (°C)	Constante dielétrica	Tamanho de grão (μm)
BX, X7R	-55 a +125	> 3000	1 μm
Z5U	+10 a +85	> 8000	3 - 20 μm
Z5V	+10 + 85	> 18000	3 - 20 μm

As desvantagens dos relaxores cerâmicos a base de chumbo para uso em capacitores são:

- 1- Dependência das propriedades dielétricas com a frequência;
- 2- Elevada perda dielétrica (abaixo do ponto de Curie), especialmente como uma função do aumento da frequência;
- 3- A presença do chumbo como constituinte em maior quantidade (volátil e tóxico);
- 4- Baixa resistência mecânica;
- 5- Dificuldade em se conseguir reprodutibilidade, já que para a maioria destes materiais os processos de fabricação são pouco reprodutíveis e geralmente levam a formação da fase pirocloro a qual degrada as propriedades dielétricas do material.

III.4 - EFEITO ELETROSTRICTIVO

Algumas cerâmicas exibem um comportamento quase linear entre um campo elétrico aplicado e a deformação induzida, quando este campo é muito menor que o campo coercitivo da inversão da polarização. Quando o campo excede o campo coercitivo, a curva de deformação exibe uma histerese larga ou do tipo borboleta durante o ciclo do campo. Quando a temperatura é elevada acima do ponto de Curie (isto é, no estado paraelétrico), a cerâmica exibe uma relação quadrática entre o campo elétrico e a deformação. Esta deformação quadrática é conhecida como efeito eletrostrictivo⁽³⁾.

O coeficiente eletrostrictivo Q é geralmente definido como a relação entre a deformação x e a polarização P . Esta polarização não é aquela proveniente da aplicação do campo:

$$Q = x / P^2 \quad (21)$$

Verificou-se, no caso de um monocristal de PZN, que a relação quadrática acima está aproximadamente correta na temperatura de 170 °C na fase paraelétrica. O coeficiente eletrostrictivo Q determinado por Nomura e colaboradores⁽³⁸⁾, na temperatura

de 190°C, apresentou os seguintes valores: $Q_{11} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}^4/\text{C}^2$, $Q_{12} = -0,86 \cdot 10^{-2} \text{ M}^4/\text{C}^2$ e $Q_{44} = 0,85 \cdot 10^{-2} \text{ M}^4/\text{C}^2$.

As características gerais de atuadores eletrostrictivos são: controle da ordem de deslocamento para algumas dezenas de micrometros com elevada precisão ($\pm 0,01 \mu\text{m}$); rapidez de resposta ($\approx 10 \mu\text{s}$); geração de força bastante elevada ($\approx 400 \text{ Kg} / \text{cm}^2$); força induzida menor que a dos motores eletromagnéticos, devido a perda capacitiva. Estas características são bastante visadas em áreas que se utilizam de tecnologia de ponta, como por exemplo: medicina, informática, etc. Quanto mais fina e homogênea a microestrutura, mais confiável e durável o atuador⁽³⁹⁾.

III.5 - A CERÂMICA PZN

Niobato de zinco e chumbo $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) é um material ferroelétrico tipo relaxor com excelentes propriedades dielétricas, eletrostrictivas e eletroópticas. Por causa da distribuição desordenada dos íons Zn^{2+} e Nb^{4+} , no mesmo sítio da rede, a transição da fase ferroelétrica ocorre gradualmente no PZN similar aos casos dos outros ferroelétricos de perovskita desordenada. A transição da fase ferroelétrica (com simetria romboédrica) para paraelétrica (com simetria cúbica) ocorre ao redor de 140 °C para o PZN⁽⁴⁰⁻⁴²⁾.

O PZN com estrutura perovskita foi sintetizado primeiramente nos anos de 1960 por Bokov e Myl'nikoa⁽⁴⁰⁾ quando constataram que era possível desenvolver ferroeletricidade neste cristal.

Um monocristal de PZN pode ser preparado pela técnica de fluxo de PbO com resfriamento lento. Yokomizo e colaboradores⁽⁴¹⁾ prepararam PZN monocristal por esta técnica a fim de estudar as propriedades cristalográficas, ópticas e dielétricas. Verificaram por DRX que a estrutura perovskita é cubica na temperatura de 300 °C ou seja, na fase paraelétrica, com os seguintes parâmetros de rede: $a = 4,061 \pm 0,001 \text{ \AA}$ e $\alpha = 89^\circ 55' \pm 1'$. O valor máximo da constante dielétrica foi de 22000⁽⁴¹⁾. As curvas de constante dielétrica versus temperatura apresentaram-se alargadas, características de materiais ferroelétricos com estrutura perovskita desordenada. Verificaram nas curvas de histerese que nas regiões de baixa temperatura a curva não apresenta saturação completa.

A polarização não cai para zero a 140 °C mas, permanece acima de 240 °C o que é uma característica comum em ferroelétricos com transição de fase difusa.

É importante ressaltar que PZN obtido por reações no estado sólido a 1000 °C apresenta-se com estrutura pirocloro, a qual tem propriedades dielétrica e eletrostrictiva inferiores. Até agora, as cerâmicas policristalinas PZN puro com estrutura perovskita têm sido sinterizadas ou pelo método de fluxo de PbO ou a elevadas temperaturas (25kbar, 800 a 1000 °C)⁽⁶⁾.

Na literatura observa-se que a cerâmica PZN é obtida basicamente por quatro métodos: 1- Método do fluxo de PbO ou por fluxo de sal fundido; 2- Prensagem isostática a quente, comumente tratado como HIP; 3- Método convencional de mistura de óxidos; 4-. Método da Columbita.

1 - Método de fluxo

Devido a grande dificuldade em sintetizar cerâmicas PZN - PT com estrutura perovskita por métodos convencionais de mistura de óxidos, Gururaja e colaboradores⁽¹²⁾ estudaram a cinética de transição da fase perovskita para pirocloro por dois métodos ligeiramente diferentes.

O primeiro foi o método do sal fundido. Neste método um fluxo equimolar de NaCl-KCl foi misturado com 2 a 25% em peso da mistura de PZN-PT (PZN com adição de 9% em massa de PT) e tratados no intervalo de temperatura de 850 °C a 900 °C por 2 horas. A mistura resultante foi lavada em água quente para remover o sal. Verificaram que a quantidade de fase perovskita presente no pó resultante foi menor que 20%.

No caso de fluxo de PbO dois procedimentos diferentes foram adotados. No primeiro caso um mol de PZN-PT foi combinado com 2 moles de fluxo de PbO. A mistura foi aquecida no intervalo de 1150 a 1200 °C e mantidas nesta temperatura por 3 a 4 horas. Em seguida a massa fundida foi imersa em um recipiente contendo água. O pó resultante do processo de resfriamento brusco em água (“water-quenched”) foi lavado em ácido acético quente para remover o excesso de PbO. O segundo procedimento difere do primeiro apenas na maneira que a massa fundida foi resfriada. Neste caso fez-se resfriamento em forno com velocidade de 200 °C por hora.

Resultados obtidos por análise química mostraram que o pó resultante do resfriamento em forno apresentou uma composição estequiométrica mais próxima da

esperada que o pó resfriado em água. O pó resfriado em água apresentou, após tratamento a 600 °C por 15 minutos, 85% de fase pirocloro. Verificaram também que a fase perovskita era instável pois o pó tratado a 500 °C sofria transformação da fase perovskita em pirocloro. Para evitar este problema utilizaram um motor que controlava digitalmente a entrada da amostra em um forno tubular horizontal de maneira a fazer esta atingir a zona da temperatura desejada em 5 minutos. Após o tratamento a amostra também foi resfriada a temperatura ambiente no intervalo de 5 minutos.

Observaram, para monocristais do sistema PZN-PT, um aumento da temperatura de transição da fase tetragonal para cúbica de 178 °C para 183 °C no caso de resfriamento em forno e 255 °C para resfriamento em água.

O mecanismo de formação e decomposição da perovskita ferroelétrica PZN foi estudado por Jang e colaboradores⁽¹¹⁾. A amostra foi preparada com excesso de chumbo fundido pelo método de fluxo de PbO com resfriamento brusco ao ar ("air-quenched"). Neste método 1 mol de PZN foi misturado com 2 mols de PbO fundido. A mistura foi rapidamente aquecida a 1150 °C e mantida nesta temperatura por tempos de 5 a 60 minutos. Em seguida as amostras foram resfriadas bruscamente a temperatura ambiente e colocadas em ácido acético fervendo para eliminar o excesso de PbO. As amostras sofreram tratamento térmico no intervalo de 600 a 1350 °C por tempos de 5 minutos a 1 hora, com aquecimento rápido e resfriamento brusco ao ar.

Verificaram que na temperatura de 1150 °C por 30 minutos houve formação apenas da fase perovskita. A presença de ZnO não reagido sugere que a fase pirocloro é deficiente no componente Zn, comparada com a composição do PZN com estrutura perovskita. A formação da perovskita PZN é caracterizada pela seqüência de reações: inicialmente forma-se, rapidamente, a fase pirocloro seguida pela reação desta com ZnO e a seguir com PbO líquido para formar a fase perovskita. Resultados mostraram que o PZN puro preparado pelo método de fluxo de PbO é termodinamicamente instável num intervalo relativamente grande de temperatura (600 a 1200 °C), onde produz fase pirocloro e PbO. O fato da fase perovskita ser termodinamicamente instável acima de 600 °C exclui, a princípio, a possibilidade de síntese de cerâmicas PZN policristalinas com estrutura perovskita, ao menos que se modifique a terceira variável termodinâmica, que é a pressão, durante a síntese. Isto explica porque vários tipos de processamento incluindo método da columbita e processo sol-gel⁽⁴³⁾ não estabilizam a fase perovskita no PZN puro.

2- Prensagem isostática a quente

Cerâmicas perovskitas PZN - PbTiO_3 (PZN - PT) com concentrações de PT menores que 9 mol% são difíceis de se obter por processos de sinterização usuais. A fase obtida após a calcinação e sinterização nestas cerâmicas é a fase pirocloro. Takenaka e colaboradores⁽⁸⁾ estudaram as propriedades piezoelétricas da solução sólida $(1-x)$ PZN - x PbTiO_3 (PZN - PT 100x) sintetizada por duas etapas: a primeira consistiu em obter PZN - PT 100x com fase pirocloro através de mistura de óxidos e a segunda etapa teve como objetivo promover a transformação da fase pirocloro em perovskita por prensagem isostática a quente com pressão de 150 a 200 MPa e temperatura no intervalo de 1150 a 1200 °C.

Cerâmicas PZN - PT10 obtidas sem excesso de PbO apresentaram 82% de fase perovskita.⁽⁸⁾ A adição de 5% em massa de excesso de PbO, para compensar a perda deste por volatilização, durante a sinterização, favoreceu a formação de 100% de fase perovskita. Composições com 12 a 14 mol% de PT apresentaram melhores resultados quanto a formação de fase e propriedades elétricas. Observou-se também que um tratamento térmico posterior, da amostra, leva à transformação da fase perovskita em pirocloro, o que significa que a cerâmica PZN era metaestável.

O valor máximo da constante dielétrica obtida para o sistema PZN - PT12 sintetizado por HIP foi de 10730 e a temperatura de transição de fase foi de 222 °C. Observaram, na curva de histerese obtida para o mesmo sistema, uma polarização remanescente de $16,9 \mu\text{C}/\text{m}^2$ e um campo coercitivo de 9,8 kV/cm. Os valores dos fatores de acoplamento eletromecânico e a constante de deformação piezoelétrica apresentaram-se compatíveis comparados com os obtidos para monocristais de PZN. Os valores de d_{33} e d_{31} para PZN - PT12 foram $235 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$ e $135 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$.

3- Método Convencional de Mistura de Óxidos

O sistema PZN -PT apresenta uma transição de fase morfotrópica, quando da adição de aproximadamente 9 mol% de PT, entre o PZN romboédrico e o PT tetragonal. Monocristais com composição a esta fase, apresentam coeficientes piezoelétricos e

dielétricos altos. Entretanto, é muito difícil conseguir obter PZN puro ou PZN - PT com estrutura perovskita por métodos convencionais, como por exemplo mistura de óxidos. O produto obtido por reação no estado sólido a 1100 °C apresenta as fases perovskita e pirocloro. No sistema PZN - PT a fase perovskita é estável apenas quando a quantidade de PT excede 25 mol%.⁽⁸⁾

Entretanto, é possível conseguir PZN com estrutura perovskita por métodos convencionais desde que se adicione ao mesmo outros compostos como BaTiO₃ (BT), SrTiO₃ (ST). No entanto, estes aditivos diminuem as propriedades dielétricas do material, a cerâmica PZN com adição de 15 mol% de BT ou ST apresenta constante dielétrica máxima de 5000, muito baixa comparada a monocristais de PZN (22000)^(5,9).

Halliyal e colaboradores⁽⁴⁴⁾ analisaram a estabilidade de compostos com estrutura perovskita, baseando-se na diferença de eletronegatividade e fator de tolerância e concluíram que titanato de bário é um excelente aditivo para estabilizar a estrutura perovskita. O BT tem valores altos para o fator de tolerância e diferença de eletronegatividade, por isso sua estrutura perovskita é estável. Entretanto, estes valores são baixos para o PZN, insuficientes para estabilizar a estrutura perovskita. A estabilidade desta estrutura é conseguida com adição acima de 7 mol% de BT.

Com o intuito de se obter cerâmicas PZN - BT com estrutura perovskita e propriedades dielétricas consideráveis, prepararam o material com excesso de 0,5%, em massa, de PbO pelo método de mistura de óxidos. Realizaram calcinações entre 900 °C e 1150 °C por tempos que variaram entre 4 e 10 h e sinterizaram as amostras no intervalo de temperatura de 1000 a 1350 °C. A densidade relativa apresentou-se no intervalo de 94 a 96% e o tamanho de grão entre 2 e 5 µm para a maioria das composições. Verificaram que as curvas de constante dielétrica versus temperatura, obtidas para os sistemas PZN - BT apresentavam-se alargadas características de um material relaxor. Observaram ainda que a temperatura de máxima constante dielétrica e o valor da constante dielétrica correspondente diminuem com aumento da concentração de aditivo. No sistema PZN - BT a composição com 15 mol% de BT foi estudada como um capacitor potencial, apresentando T_C a 25 °C, constante dielétrica de 10000 e fator de dissipação de aproximadamente 4%. Esta composição apresentou-se dentro das especificações para uso como capacitores dos tipos Z5U e Y5U. Porém esta composição foi sinterizada a 1150 °C

que é maior que o ponto de fusão da liga Ag-Pd usada como eletrodo em capacitores cerâmicos de multicamadas.

A estabilidade da fase perovskita no sistema ternário (1-x-y) PZN - x PT - y BT foi estudada por Halliyal e colaboradores⁽⁴⁵⁾. As composições foram preparadas com x variando entre 0 e 0,2 e y entre 0,05 e 0,20. A porcentagem de fase pirocloro dos pós calcinados a 900 °C por 6 horas foi aproximadamente 15%, para o sistema 0,95 PZN - 0,05 BT e 3% para o sistema 0,90 PZN - 0,05 BT - 0,05 PT. A fase pirocloro não foi detectada após sinterização a 1100 °C por 1 hora. As outras composições não apresentaram fase pirocloro após calcinação a 900 °C por 4 e 6 horas. A densidade relativa ficou entre 93 e 96% da densidade teórica. No sistema binário PZN - BT a adição de 6 a 7 mol% de BT estabiliza a fase perovskita e no sistema ternário PZN - BT - PT também é a adição do BT que estabiliza a fase perovskita. Verificaram que o valor da máxima constante dielétrica estava no intervalo de 6000 a 15000, sendo que as composições com 10 a 15 mol% de PT apresentaram os melhores valores indicando que a adição de PT melhora as propriedades elétricas da cerâmica, aumenta a temperatura de máxima constante e diminui o efeito do alargamento da curva de constante dielétrica.

Kanegae e colaboradores⁽⁴⁾ verificaram que é possível obter PZN com estrutura perovskita por mistura de óxidos desde que se adicione a este uma quantidade de 0 a 10 mol% de $\text{La}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ (LNT) ou $\text{La}(\text{Co}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ (LCT). O material foi calcinado a 800 °C por 1 hora e sinterizado a 1050 °C por 2 horas. A concentração da estrutura perovskita no sistema PZN-LNT aumenta com o aumento da concentração de LNT ou LCT no caso do PZN-LCT. A razão entre as fases perovskita e pirocloro para as cerâmicas com 5 mol% de LNT ou LCT foram maiores que 75% e a densidade relativa estava acima de 90%. Os valores das constante dielétrica e das temperaturas de máxima constante dielétrica para os sistemas PZN - LNT5 e PZN - LCT5 foram: 4000 e 30 - 60 °C; 3000 e 80 - 90 °C, respectivamente. Embora com constante baixa, essas cerâmicas PZN modificadas com LNT ou LCT podem ser usadas como um material eletrostrictivo apresentando histerese pequena e estabilidade térmica a temperatura ambiente.

As propriedades piroelétricas e eletrostrictivas do sistema (1-x-y) PZN - x BT - y PT, com temperatura de transição dielétrica entre -50 a 100 °C, foram estudadas por Kumar e colaboradores⁽⁷⁾. As composições foram preparadas por mistura dos óxido. Os pós foram calcinados a 900 e 950 °C por 2 horas e sinterizados a 1050 °C e 1100 °C por 1 e 2

horas. Com a finalidade de aumentar a densidade do material algumas amostras foram tratadas por HIP em atmosfera rica em oxigênio. As condições de temperatura, tempo e pressão utilizadas neste tratamento foram: 1050 °C, 3 horas e 3000 Psi, respectivamente. Após tratamento a densidade aumentou de 94 para 98% de seu valor teórico.

Kumar e colaboradores⁽⁷⁾, também verificaram no sistema (1-x) PZN - x BT que um aumento na concentração do BT leva à redução da temperatura de transição dielétrica e piroelétrica, bem como o alargamento do pico piroelétrico. Isto atribui características relaxoras ao sistema, o que ocorre por causa da formação de regiões microscópicas não polarizadas ricas em BZN. Os sinais piroelétricos foram detectados apenas quando $x < 0,10$. No caso do sistema (1-x-y) PZN - x BT - y PT observaram que várias composições exibem polarização remanescente e saturação no intervalo de 25 a 30 $\mu\text{C} / \text{cm}^2$; a adição de PT torna o pico piroelétrico mais agudo o que sugere a transformação de macrodomínios para microdomínios sob um pequeno intervalo de temperatura. Dentre todas as composições estudadas o sistema 0,85 PZN - 0,10 BT - 0,05 PT foi o que apresentou melhores propriedades piroelétricas e eletrostrictivas. Os valores dos coeficientes eletrostrictivos foram $Q_{11} = 0,018 \text{ M}^4/\text{C}^2$ e $Q_{12} = -0,0085 \text{ M}^4/\text{C}^2$.

Deb e colaboradores⁽⁴⁶⁾ estudaram o efeito da composição dos sistemas ternários PZN - BT - PT e PZN - ST - PT nas propriedades dielétricas. Utilizaram a adição do BT ou do ST com a finalidade de estabilizar a fase perovskita e a adição do PT para aumentar o valor da constante dielétrica do material. Os sistemas foram preparados por mistura de óxido. As misturas foram calcinadas a 900 °C por 8 horas e sinterizadas a 1160 °C por 1,5 horas. As amostras 0,70 PZN- 0,10 PT - 0,20 BT; 0,78 PZN - 0,07 PT - 0,15 ST e 0,75 PZN - 0,10 PT - 0,15 ST apresentaram apenas fase perovskita após a calcinação. A amostra 0,77 PZN - 0,05 PT - 0,18 ST apresentou uma pequena porcentagem de fase pirocloro, a qual não foi eliminada mesmo após várias calcinações. Obtiveram valores de densidade relativa em torno de 95 a 97% e tamanho médio de grão de aproximadamente 5 μm . As curvas da constante dielétrica versus temperatura indicaram um comportamento típico de ferroelétrico relaxor, com um máximo alargado na função dielétrica e um aumento da temperatura de transição de fase com o aumento da frequência. Os quatros materiais apresentaram alta constante dielétrica em temperaturas menores que 90 °C ($k_{\text{máx}} = 9969$ e $T_{\text{máx}} = 74$ °C para o sistema 0,70 PZN- 0,10 PT - 0,20 BT e $k_{\text{máx}} =$

12140 e $T_{\text{máx}} = 37 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para o sistema 0,75 PZN - 0,10 PT - 0,15 ST) isto mostra que estes sistemas podem ser usados como capacitores de multicamadas.

Além do uso de aditivos como PT, BT e ST, novos compostos a base de PZN estão sendo pesquisados para as mais diversas aplicações. Entre estes incluem-se sistemas como $\text{Pb}[(\text{Zn},\text{Mg})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3$; solução sólida de PZN - PZT; solução sólida de PZN - KNbO_3 - PZT, PZN - PSN (PSN = $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2=3}$), $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PFN - PFW - PZN); $(\text{Pb}_{0,875}\text{Ba}_{0,125}) [(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,5}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,3}\text{Ti}_{0,2}]\text{O}_3$ entre outros⁽⁴⁷⁻⁵⁷⁾.

4- Método da Columbita

Swartz e colaboradores⁽⁵⁸⁾ desenvolveram estudos visando eliminar a fase pirocloro. Sintetizaram PMN através dos óxidos dos respectivos metais, preparando primeiramente a columbita (MgNb_2O_6) e posteriormente reagiram esta fase com PbO . A cerâmica obtida apresentou 100% de fase perovskita. Como o Mg e o Zn apresentam a mesma carga e raio iônico similar, pensaram em sintetizar PZN por este método. No entanto, não obtiveram PZN puro com estrutura perovskita.

Belsik e colaboradores⁽⁹⁾ estudaram o efeito da temperatura e do tempo de calcinação, na estabilidade da fase perovskita bem como nas propriedades dielétricas para o sistema PZN- SrTiO_3 (ST)- PbTiO_3 (PT). Composições $(1-x-y)$ PZN - x ST - y PT com x e y variando entre 0 e 0,2 foram preparadas pelo método columbita com excesso de chumbo para compensar a perda deste durante a calcinação e sinterização. Óxido de zinco e óxido de nióbio foram calcinados a $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 horas, para a formação da columbita ZnNb_2O_6 . O precursor foi então misturado, em relação estequiométrica com PbO , SrCO_3 e TiO_2 e calcinados novamente a $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 horas. Os pós que apresentavam fase pirocloro, após a calcinação, sofreram uma segunda calcinação a $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 horas. A sinterização foi desenvolvida no intervalo de 1050 a $1150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 ou 2 horas. A quantidade de fase perovskita do material obtida pelo método da Columbita foi menor que 20% para temperaturas de calcinação inferiores a $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Obtiveram 100% da fase desejada apenas para o sistema contendo 10 mol% de ST, calcinado a temperatura de $950 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 a 4 horas. Acima de $1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$ observaram a formação da fase pirocloro devido a perda de PbO

por volatilização. O tamanho de grão obtido estava entre 2 a 5 μm . A curva de constante dielétrica versus temperatura mostrou-se típica de um material relaxor. A constante dielétrica na temperatura de Curie estava entre 4000 e 8000 no sistema binário PZN-ST e entre 6000 e 8000 no sistema ternário PZN-ST-PT. Apenas as composições 0,9 PZN - 0,1 ST ($k = 7990$); 0,85 PZN - 0,15 ST ($k = 5970$); 0,8 PZN - 0,15 ST - 0,05 PT ($k = 7040$) sinterizadas a 1150 $^{\circ}\text{C}$ satisfizeram as especificações para capacitores dos tipos Z5U e Y5U.

A estabilidade da fase perovskita obtida por substituição parcial de íons Pb^{2+} por íons heterovalentes K^{+} e La^{3+} nos sistemas PZN - PT e PZN - PT - BT, perto do limite de fase morfotrópica, foi estudada por Shihua e colaboradores⁽⁵⁹⁾. Os sistemas 0,90 PZN - 0,10 PT e 0,85 PZN - 0,10 PT - 0,05 BT foram preparados pelo método da columbita. Primeiramente, ZnO e Nb_2O_5 foram calcinados a 1000 $^{\circ}\text{C}$ por 8 horas para formar o precursor columbita ZnNb_2O_6 . Então, este precursor foi misturado com PbO , BaCO_3 , TiO_2 , La_2O_3 , K_2CO_3 , etc. As misturas foram calcinadas no intervalo de 880 a 900 $^{\circ}\text{C}$ por 4 horas e sinterizadas entre 1000 e 1150 $^{\circ}\text{C}$. Com relação a contribuição de íons K^{+} e La^{3+} na estabilização da fase perovskita, verificaram que os íons lantânio (La^{3+}) ocupam as vacâncias do sítio A, na estrutura perovskita, e são prejudiciais para a estabilização da estrutura perovskita do PZN. Os íons potássio (K^{+}) podem ocupar as vacâncias do sítio O, na estrutura perovskita, ou substituir o Pb^{2+} que é favorável para suprimir a fase pirocloro nos sistemas preparados. Tanto um excesso de ZnO como de BaO ajuda a estabilizar a fase perovskita. Um excesso de 1 mol% de ZnO ou BaO aumentou a quantidade de fase perovskita de 82,8% para 91,8% e 96,2% respectivamente. Entretanto, há um limite máximo para este excesso, além o qual ocorre desestabilização da fase perovskita. Os valores da constante dielétrica para o sistema 0,87 ($\text{Pb}_{1-x}\text{K}_{x/2}\text{La}_{x/2}$) ($\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) O_3 - 0,08 PT - 0,05 BT apresentaram-se entre 7000 a 18000. A co-substituição do Pb^{2+} pelo K^{+} e La^{3+} diminui efetivamente a temperatura de transição de fase.

Moure e colaboradores⁽⁶⁰⁾ prepararam columbita de zinco a 1000 $^{\circ}\text{C}$. Com a finalidade de se obter PZN com estrutura perovskita misturaram columbita de zinco (ZnNb_2O_6) com PbO e titanato de bário. A mistura foi calcinada a 750 $^{\circ}\text{C}$ por 4h e sinterizada a 950 e 1100 $^{\circ}\text{C}$. Verificaram que é possível obter PZN-BT com estrutura desejada desde que parâmetros como quantidades do BT e PbO adicionados e tempo de sinterização sejam bem estabelecidos. Verificaram, também, que a presença de PbO na

Quando a transformação completa ocorre em uma razão considerável, em baixas temperaturas, o estado de agregação das partículas é menor. Os efeitos de uma interface epitaxial sobre a nucleação de uma transformação de fase podem ser explicados pela teoria clássica de nucleação⁽⁶⁶⁾. No esquema da Figura 4, tem-se a cúpula esférica do embrião de uma fase α estável se formando sobre um substrato α' (considerado como um plano) em contato com uma fase matriz θ_c , metaestável. O vetor de energia de superfície representa o equilíbrio entre a energia interfacial e a energia do ângulo de contato.

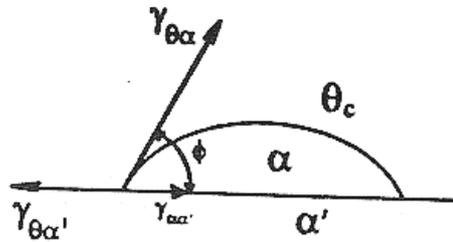


Figura 4. Nucleação epitaxial da fase α sobre o substrato α' ⁽⁶⁵⁾

Quando o substrato e as fases a serem nucleadas são semelhantes, tem-se:

$$\gamma_{\theta\alpha'} = \gamma_{\theta\alpha} \gg \gamma_{\alpha\alpha'} \quad (23)$$

e então $\cos\theta \equiv 1$ e ϕ é muito pequeno. Para a nucleação clássica heterogênea, a barreira de energia de ativação para a nucleação é dada por:

$$G = G_{hu} f(\phi) \quad (24)$$

onde G_{hu} é a barreira de ativação para a nucleação homogênea de uma esfera não facetada e $f(\phi)$ é o volume interno da capa da esfera, onde:

$$G_{hu} = 16 \pi \gamma_{\theta\alpha}^2 / 3 \Delta G_v^2 \quad (25)$$

$$f(\phi) = (1/4) (2 - 3 \cos\phi + \cos^3\phi) \quad (26)$$

Para $\phi < 15^\circ$, $f(\phi) < 0,001$ e a barreira de ativação para a nucleação de uma nova fase se torna muito pequena nas condições dadas pela equação (26).

A diferença de retículos δ entre o substrato e a fase em nucleação é dada por:

$$\delta = (a_\alpha - a_{\alpha'}) / a_{\alpha'} \quad (27)$$

onde a_α representa o espaçamento planar das fases correspondentes.

A escala de energia interfacial de deformações através de uma interface implica que, para pequenos δ , tem-se $\gamma_{\alpha\alpha} \propto \delta$. Portanto, para pequenos δ a equação (27) é válida e mostra que um substrato de nucleação se torna mais efetivo quanto mais próximos forem os parâmetros dos retículos do substrato e fase nucleante.

Os trabalhos pioneiros de Turnbull e Vonnegut⁽⁶⁷⁾ mostram que, quanto maior a semelhança entre os parâmetros de rede das partículas sementes e os da fase nucleante, menor a barreira de energia de ativação. Observaram também que o substrato mais efetivo poderia ter uma diferença de retículo menor ou igual a 2% para manter uma interface coerente. Lamer⁽⁶⁸⁾ afirma que uma diferença de até 15% nos parâmetros de retículo permite nucleação isoestrutural. No entanto, foi constatada a ineficiência do CaTiO_3 como estabilizador do PZN. Considerando as evidências observadas em trabalhos com α -alumina pode se afirmar que é efetiva a ação de sementes no controle da microestrutura, gerando grãos menores e uniformes na sinterização⁽⁶⁹⁾. As comprovações de que as sementes atuam como núcleos para a estabilização de fase e crescimento epitaxial podem ser constatadas por MEV no trabalho de McArdle e colaboradores⁽⁷⁰⁾ com α -alumina. O crescimento descontínuo de grão, que ocorre nas cerâmicas de BaTiO_3 , ZnO e ferritas, também tem sido alvo da atenção dos pesquisadores envolvidos com o processo de sementação.

Hennings⁽⁷¹⁾ utilizou sementes isoestruturais cristalinas para tentar suprir a cristalização secundária que ocorre durante a sinterização do BaTiO_3 . Com 1% em massa de sementes, a cristalização secundária foi inibida e, com o aumento da frequência, obteve-se o controle de tamanhos de grãos. No caso de varistores de ZnO , com 7% em massa de sementes observou-se o controle da sinterização e do tamanho de grãos. Isto refletiu num estreitamento na faixa de valores da tensão de ruptura.

IV - MATERIAIS E MÉTODOS

IV.1. - REAGENTES UTILIZADOS

Na Tabela II estão resumidas as características químicas dos reagentes utilizados neste estudo:

Tabela II: Reagentes usados na preparação das cerâmicas

Reagentes	Grau de pureza (%)	Fornecedor	Fórmula
Acetato de chumbo	99,5	Merck	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{-OO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Oxalato de nióbio amoniacal	20,5 em Nb_2O_5	CBMM	$\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Ácido cítrico	99,5	Merck	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Etileno glicol	99,5	Merck	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$
Acetato de bário	99,0	Vetec	$\text{C}_6\text{H}_4\text{BaO}_4$
Tetraisopropóxido de titânio	99,5	Fluka	$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$
Hidróxido de amônio	25,0 em NH_3	Merck	NH_4OH
Ácido nítrico	99,5	Merck	HNO_3
Ácido clorídrico	99,5	Merck	HCl
2-isopropanol	99,5	Merck	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
Acetona	99,5	Merck	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
Acetato de zinco dihidratado	99,5	Merck	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

IV.2 - MÉTODO DE PECHINI⁽⁷²⁾

Este processo envolve a capacidade de certos ácidos fracos (ácidos α -hidroxicarboxílicos) para formar quelatos com vários cátions. Estes quelatos podem sofrer reação de poliesterização quando submetidos a aquecimento em álcool polidroxílico, para formar uma resina polimérica que tem os cátions uniformemente distribuídos. Assim, a resina retêm estes cátions de maneira homogênea e pode ser calcinada a baixas temperaturas para produzir óxidos com partículas finas que podem ser controladas quimicamente.

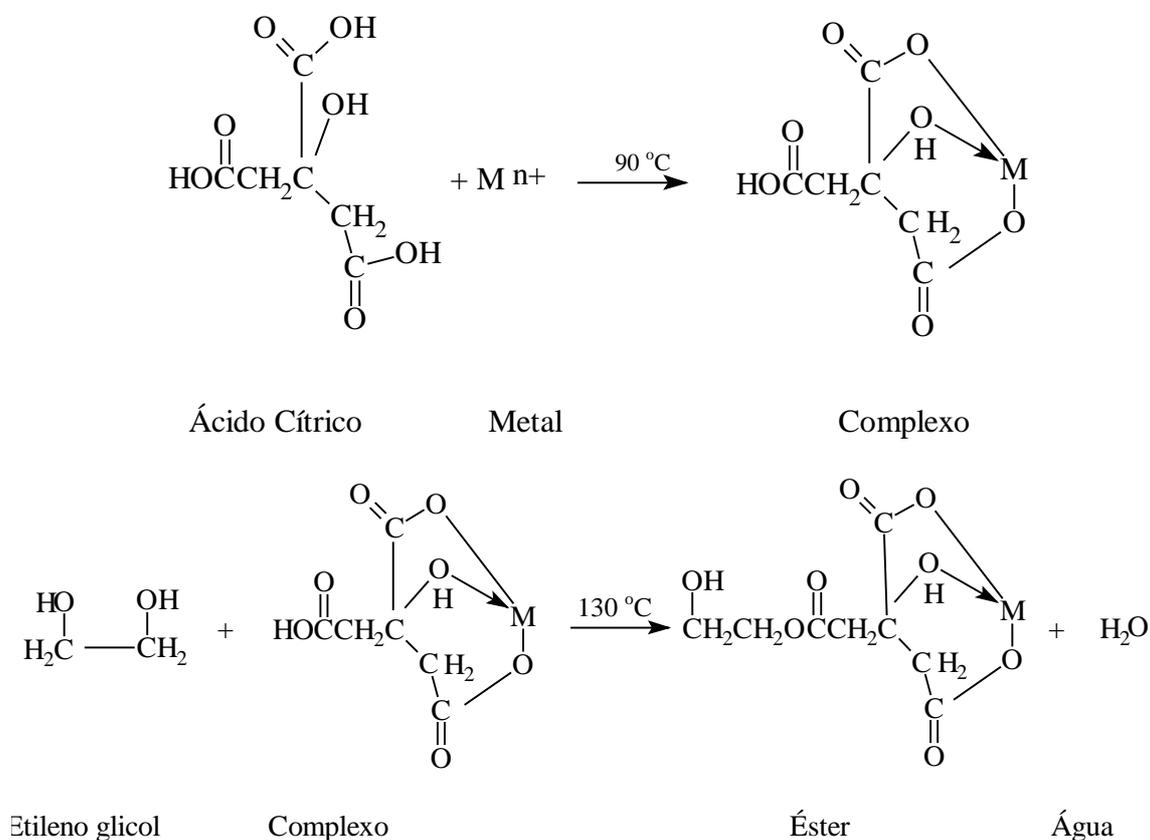


Figura 5: Representação esquemática das reações envolvidas no método de Pechini⁽⁷³⁾.

A adição de etilenoglicol na mistura leva a formação de um éster que, ao ser aquecido, sofre a reação de polimerização, formando uma matriz orgânica através da solução. Finalmente, os orgânicos são removidos pela calcinação da mistura no intervalo

de 400 à 500 °C. Certos ácidos hidroxicarboxílicos, como o ácido cítrico, láctico, tartárico e glicólico formam quelatos com íons metálicos. O ácido cítrico é o mais usado em processamento de materiais cerâmicos através de precursores orgânicos. Os complexos citratos íons metálicos típicos tendem a ser estáveis devido à forte coordenação do íon citrato com o íon metálico, envolvendo dois grupos carboxílicos e um hidroxílico, como mostra a Figura 5. Os íons metálicos desejados podem ser fornecidos por vários sais inorgânicos.

IV.3. - PREPARAÇÃO DAS SOLUCÕES ESTOQUES

IV3.1 Solução de citrato de nióbio⁽⁷⁴⁾

Dissolveu-se o oxalato amoniacal de nióbio em água, sob agitação e aquecimento (80 °C), filtrou-se a solução para eliminar as impurezas. A seguir, o pH desta solução foi elevado, com hidróxido de amônia diluído (≈ 7.0 M), para um valor entre 8 e 9. Nesta etapa formou-se possivelmente o oxi-hidróxido de nióbio, que consiste num pó branco e muito fino. A solução foi filtrada e o precipitado foi lavado com água a 80 °C sob agitação e centrifugado (4000 rpm/ 15 min), até teste negativo de oxalato com chumbo. A eliminação do oxalato é necessária pois se este estivesse presente, chumbo precipitaria na forma de oxalato de chumbo quando as soluções dos metais fossem misturados para a síntese.

Após a eliminação do oxalato de amônia, o oxi-hidróxido de nióbio foi dissolvido numa solução contendo ácido cítrico dissolvido em um mínimo de água, sob agitação e aquecimento (80 °C), com posterior adição de etilenoglicol. A solução de citrato de nióbio (pH: 3-4) após ser concentrada e filtrada, foi estocada em frasco de polietileno e padronizada por gravimetria.

A razão molar obedecida para todos os cálculos estequiométricos foi 1:4:16 (metal: ácido cítrico: etilenoglicol).

IV.3.2 - Solução de citrato de zinco

O acetato de zinco foi dissolvido em água sob agitação e aquecimento a 80 °C. Em seguida adicionou -se ácido cítrico e etilenoglicol. A solução de citrato de zinco foi estocada em frasco de polietileno e padronizada por gravimetria.

IV.3.3 - Solução de citrato de titânio

O tetraisopropóxido de titânio foi dissolvido em etilenoglicol a 60°C sob agitação, adicionando-se a seguir o ácido cítrico. A mistura foi aquecida a 110 °C sob agitação vigorosa para a dissolução do precipitado de citrato de titânio⁽⁷⁵⁾. A solução de citrato de titânio foi estocada em frasco de polietileno e padronizada por gravimetria.

IV.3.4 - Solução de citrato de bário

Dissolveu-se acetato de bário aos poucos em solução de etilenoglicol e ácido cítrico, sob agitação e aquecimento (80 °C). A solução estoque foi padronizada por gravimetria e estocada em frasco de polietileno.

IV.3.5 - Solução de acetato de chumbo

Devido as dificuldades encontradas para a preparação do citrato de chumbo, em função da formação de diversos complexos insolúveis ou pouco estáveis, decidiu-se partir de um sal de chumbo. Uma massa de acetato de chumbo, previamente pesado, foi dissolvida em água e adicionada diretamente à mistura dos citratos de nióbio e zinco contendo a quantidade adequada de ácido cítrico e etilenoglicol necessárias para a complexação do chumbo na solução.

A determinação da concentração de Pb presente no acetato de chumbo foi obtida por complexometria por EDTA (0,5505 g de Pb / g de acetato).⁽⁷⁶⁾

IV.3.6 - Preparação da solução dopante

Para a preparação da solução dopante contendo íons bário e titânio, massas estequiométricas das soluções de citrato de bário e titânio foram misturadas sob agitação e aquecimento (80 °C) e a solução final foi padronizada por gravimetria.

Para a solução dopante contendo íons Pb^{2+} e Ti^{4+} , seguiu-se o mesmo procedimento.

IV.3.7- Preparação das sementes de $BaTiO_3$

Partiu-se da solução dopante contendo íons bário e titânio. Esta solução foi submetida a tratamento térmico para eliminação da matéria orgânica (300 - 400 °C).

Para obtenção de partículas sementes o pó obtido, após eliminação da matéria orgânica, foi moído em moinho de bolas em meio a álcool etílico por 2h, calcinado a 500°C por 3h e 800 °C por 4h e caracterizado por espectroscopia no infravermelho e difração de raios X. O pó, após caracterização, foi moído, no atritor em etilenoglicol por 1h para obtenção de partículas finas e desaglomeradas. Após a moagem das sementes realizou-se uma centrifugação a 500 rpm por 10 minutos. A fração sobrenadante obtida após a centrifugação foi caracterizada por MEV, estocada em frasco de polietileno e padronizada por gravimetria.

Para obtenção de sementes com maior tamanho de partículas o pó obtido, após eliminação da matéria orgânica, foi triturado em almofariz, calcinado a 500 °C por 3h e 1050 °C por 1:30 h e caracterizado por difração de raios X. O pó após caracterização foi moído, no atritor, em álcool isopropílico por 15 minutos a fim de se romper os aglomerados e obter uma suspensão com tamanhos de partículas mais homogêneo. O sobrenadante obtido após a centrifugação foi caracterizado por MEV, estocado em frasco de polietileno e padronizado por gravimetria.

IV.3.8 - Preparação das sementes de PbTiO_3

Partiu-se da solução dopante contendo íons Pb^{2+} e íons Ti^{4+} . Esta solução foi submetida a tratamento térmico para eliminação da matéria orgânica (300 - 400 °C).

Para obtenção de partículas sementes, o pó obtido após eliminação da matéria orgânica foi moído em moinho de bolas em meio a álcool etílico por 2h, calcinado a 500°C por 3h e 700 °C por 3h, caracterizado por espectroscopia no infravermelho e difração de raios X. O pó após caracterização foi moído, no atritor em etilenoglicol por 1h para obtenção de partículas finas e desaglomeradas. Após a obtenção das sementes realizou-se uma centrifugação a 500 rpm por 10 minutos. A fração sobrenadante obtida após a centrifugação foi caracterizada por MEV, estocada em frasco de polietileno e padronizada por gravimetria.

Para obtenção de sementes com maior tamanho de partículas o pó obtido, após eliminação da matéria orgânica, foi triturado em almofariz, calcinado a 500 °C por 3h e 950 °C por 1:30 h, caracterizado por difração de raios X. Para calcinar o PT em temperaturas elevadas utilizou-se um sistema fechado contendo 15% de pó atmosférico ($\text{PbZnO}_3 + 5\% \text{PbO}$) em relação a massa do PT, para evitar perda de PbO por volatilização. O pó após caracterização foi moído, no atritor, em álcool isopropílico por 15 minutos. Após a obtenção das sementes realizou-se uma centrifugação a 200 rpm por 10 minutos. O sobrenadante obtido após a centrifugação foi caracterizado por MEV, estocado em frasco de polietileno e padronizado por gravimetria.

IV.4 - PREPARAÇÃO DOS PÓS DE PZN

Foram preparadas amostras de (1-x) PZN - x BaTiO_3 (PZN - BT) e (1-x-y) PZN - x BaTiO_3 - y PbTiO_3 (PZN - BT - PT) conforme a Tabela III. É importante ressaltar que tanto o BT como o PT apresentam-se na forma de sementes e íons Ba^{2+} , Ti^{4+} referentes ao BT e íons Pb^{2+} e Ti^{4+} referentes ao PT.

Todas as amostras foram preparadas com 1 mol% em excesso de chumbo, a fim de se minimizar a perda de PbO estequiométrico por evaporação durante a sinterização.

As amostras da Tabela III foram preparadas com sementes denominadas, durante o trabalho como sementes de menor tamanho, as sementes com tamanho de partículas no intervalo $30 \text{ nm} < \phi < 100 \text{ nm}$, e sementes de maior tamanho, as sementes com tamanho de partículas no intervalo de $50 \text{ nm} < \phi < 900 \text{ nm}$. As amostras preparadas com as sementes de maior tamanho foram as amostras FG, IG, LG e OG e suas especificações se encontram na Tabela III. Estas amostras foram escolhidas por apresentarem a maior concentração dos aditivos na forma de sementes e portanto, poderia-se notar com maior precisão o efeito da frequência das sementes durante as etapas de preparação das cerâmicas. Além disso, estes sistemas quando preparados com sementes de menor tamanho apresentaram a maior porcentagem de fase perovskita após a calcinação, nas condições estudadas.

Quantidades apropriadas das soluções estoques dos citratos de zinco, nióbio, titânio, titanato de bário na forma de íons e do acetato de chumbo foram pesadas e homogeneizadas sob agitação e aquecimento a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas. Após a quelação elevou-se a temperatura para a faixa de $130 - 140 \text{ }^\circ\text{C}$ para a formação de uma resina de poliéster com alta viscosidade e aspecto vítreo. A alta viscosidade deve-se a evaporação do etilenoglicol e da água gerada durante polimerização.

Quantidades apropriadas das soluções estoques das sementes foram desagregadas em sonda ultrassom com adição do defloculante, DREW e adicionadas à resina precursora. A mistura permaneceu sob agitação e aquecimento por 1 hora. A alta viscosidade da resina permite a distribuição homogênea das sementes e impede sua decantação. A decomposição da maior parte da matéria orgânica foi feita em forno mufla pela calcinação cuidadosa, em béquer de vidro, com patamares de 3 horas a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 horas a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ e 2 horas a $400 \text{ }^\circ\text{C}$. O material resultante é um sólido poroso e frágil que pode ser desagregado facilmente em almofariz. Este material foi caracterizado por DTA e TG. Após desagregação o pó voltou a mufla a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas para eliminação da matéria orgânica restante. A partir deste pó fez-se um estudo de calcinação nos seguintes patamares: $700 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas, $800 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 e 3 horas e $900 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora.

Tabela III: Amostras de PZN preparadas.

AMOSTRA	SISTEMA	COMPOSIÇÃO DO BT E PT
A	0,95 PZN - 0,05 BT	80% como íons e 20% como sementes
B	0,95 PZN - 0,05 BT	50% como íons e 50% como sementes
C	0,95 PZN - 0,05 BT	20% como íons e 80% como sementes
D	0,93 PZN - 0,07 BT	80% como íons e 20% como sementes
E	0,93 PZN - 0,07 BT	50% como íons e 50% como sementes
F	0,93 PZN - 0,07 BT	20% como íons e 80% como sementes
FG	0,93 PZN - 0,07 BT	20% como íons e 80% como sementes
G	0,90 PZN-0,05 BT-0,05PT	80% como íons e 20% como sementes
H	0,90 PZN-0,05 BT-0,05 PT	50% como íons e 50% como sementes
I	0,90 PZN-0,05 BT-0,05 PT	20% como íons e 80% como sementes
IG	0,90 PZN-0,05 BT-0,05 PT	20% como íons e 80% como sementes
J	0,88 PZN-0,07 BT-0,05 PT	80% como íons e 20% como sementes
K	0,88 PZN-0,07 BT-0,05 PT	50% como íons e 50% como sementes
L	0,88 PZN-0,07 BT-0,05 PT	20% como íons e 80% como sementes
LG	0,88 PZN-0,07 BT-0,05 PT	20% como íons e 80% como sementes
M	0,88 PZN-0,05 BT-0,07 PT	80% como íons e 20% como sementes
N	0,88 PZN-0,05 BT-0,07 PT	50% como íons e 50% como sementes
O	0,88 PZN- 0,05 BT-0,07 PT	20% como íons e 80% como sementes
OG	0,88 PZN-0,05 BT-0,77 PT	20% como íons e 80% como sementes

IV.5 - COMPACTAÇÃO E SINTERIZAÇÃO

Os pós calcinados a 800 °C por 2 e 900 °C por 1 hora foram moídos por 6 horas em meio álcool isopropílico, secos e peletizados, usando-se solução aquosa de álcool polivinílico PVA, a 2%. O pó foi umidecido e passado através de uma peneira de plástico, com malha de aproximadamente 1,5 mm e seco ao ar. O peletizado foi prensado uniaxialmente, na forma de pastilhas com 8,00 e 12,00 mm de diâmetro e espessura de 4 e 1,2 mm aproximadamente. Estas foram colocadas em moldes de borrachas (dedeiras cirúrgicas) nos quais foi feito vácuo e selado com um barbante. A seguir introduziu-se as

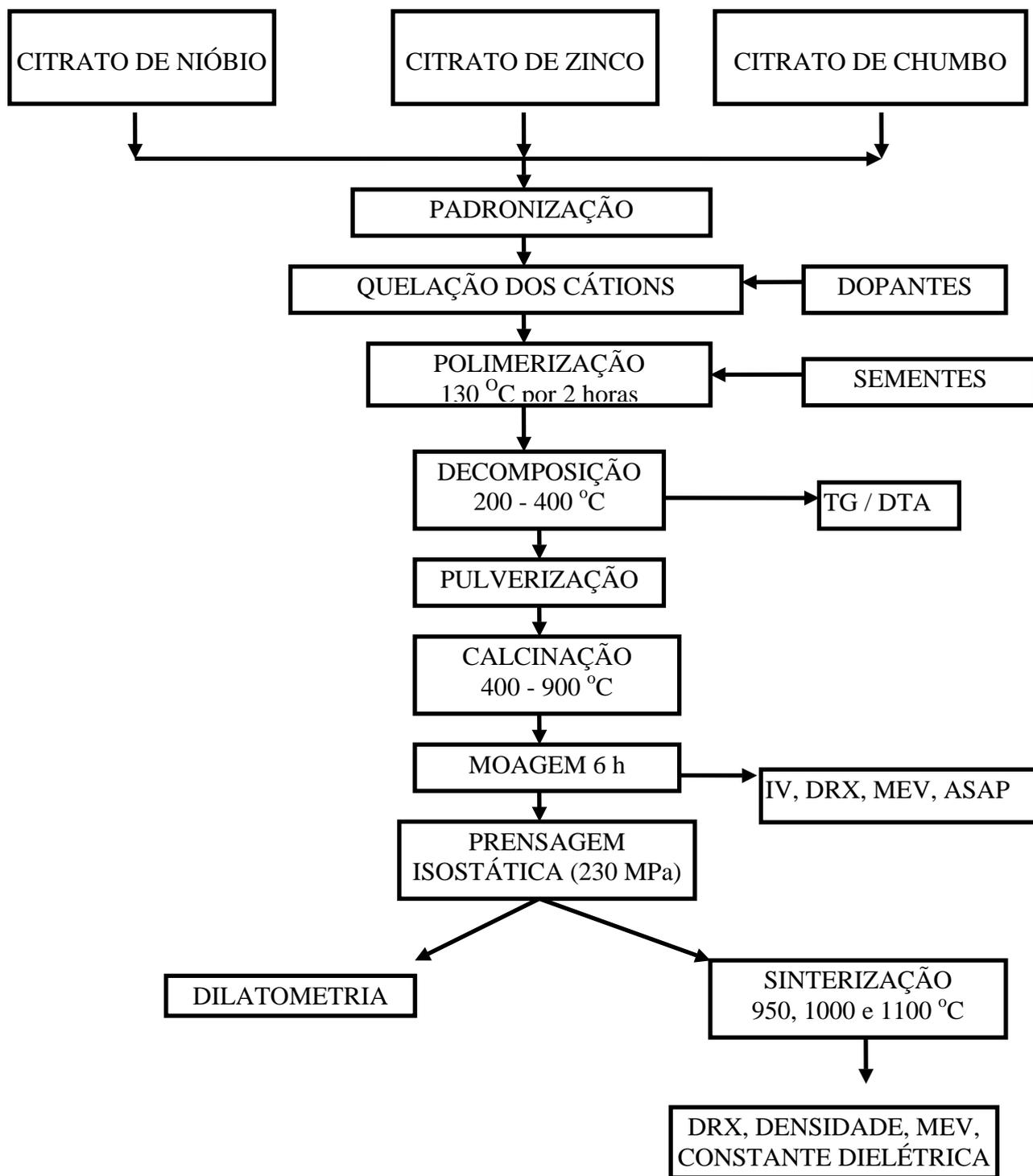
dedeiras numa câmara de pressão contendo álcool e fez-se a prensagem isostática a 230 MPa.

As pastilhas já prensadas isostaticamente foram submetidas a um aquecimento a 500 °C por 6 horas para eliminação do PVA. Após a eliminação elas foram pesadas, medidas e posteriormente sinterizadas.

A sinterização foi desenvolvida em duas etapas: em dilatômetro, com taxa de aquecimento constante, a fim de se estudar as melhores condições de sinterização e em forno mufla, em sistema fechado, utilizando como atmosfera pó 10% de (PbZnO₃ + 5% PbO) em relação à massa de PZN. O sistema contendo as pastilhas foi introduzido no forno mufla, à temperatura de 600 °C, e aquecido numa razão de 10 °C/min até a temperatura de sinterização (950, 1000 e 1100 °C), permanecendo por um tempo determinado. Após o término esperou-se o forno atingir 850 °C para retirar as amostras sinterizadas visando efetuar um resfriamento brusco ao ar (“air quenched”) a fim de se evitar a transformação da fase perovskita em pirocloro. As amostras foram pesadas para cálculo de perda de massa, lixadas, medidas com paquímetro e pesadas novamente para cálculo de densidade pelo método geométrico.

O diagrama de blocos abaixo mostra as principais etapas envolvidas no processamento e caracterização dos pós e sinterizados.

FLUXOGRAMA DE PREPARAÇÃO



IV.6 - MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

IV.6.1 - Análise gravimétrica

Utilizou-se deste método para determinar a concentração dos óxidos dos metais nas soluções estoques. Para isto, uma massa bem definida de solução foi colocada em cadinho de alumina, previamente seco e pesado, e evaporada em chapa de aquecimento, sendo que estas análises foram feitas em triplicata. Os cadinhos, contendo o material já seco, foram levados ao forno mufla a temperatura ambiente e aquecidos numa velocidade de 10 °C/min. até a temperatura de formação dos óxidos. Após a calcinação pesou-se os cadinhos com o resíduo e calculou-se a concentração dos metais presentes em gramas de metal por grama de solução.

IV.6.2 - Espectroscopia no infravermelho⁽⁷⁷⁾

A radiação infravermelha promove transições na molécula, entre os níveis de energia rotacional e vibracional, a partir do menor estado de energia eletrônica. Numa molécula diatômica tem-se apenas vibração de estiramento podendo-se aplicar a lei de Hook e a frequência vibracional η (cm⁻¹) é dada por:

$$\eta = 1 / 2 \pi c (f / \mu)^{1/2} \quad (28)$$

onde c é a velocidade da luz, f a constante de força da ligação e μ a massa reduzida do sistema.

Quando a molécula com mais de dois átomos não é linear, tem-se $3n$ graus de liberdade, sendo: 3 rotacionais, 3 translacionais e $3n - 6$ vibracionais. Cada grau tem uma banda de frequência fundamental característica e cada modo vibracional dividi-se em dois tipos distintos: vibrações e deformações.

Essa técnica analisa a ordem a curta distância entre os átomos. É possível observar a decomposição ou formação de cadeias orgânicas ou compostos inorgânicos através das bandas de vibrações características.

Neste trabalho tanto as sementes de BT e PT como os pós de PZN foram analisados por espectroscopia no infravermelho após calcinação, a fim de se observar a presença de orgânicos, como carbonatos. Estes, quando presentes nas sementes, encontram-se na superfície das partículas, interferindo no processo de nucleação. Quando presentes nos pós de PZN, prejudicam o processo de sinterização. As amostras foram preparadas por diluição em KBr, pulverizadas em almofariz e prensadas na forma de disco.

O equipamento utilizado foi um Nicolet modelo Impact 400.

IV.6.3 - Difractometria de raios X (DRX)

A difração de raios X consiste na incidência de um feixe de raios X sobre uma amostra sólida segundo um ângulo θ , sendo que o feixe difratado pelos átomos da estrutura, localizados nos planos cristalográficos d_{hkl} , devem satisfazer a Lei de Bragg ($n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$).

Na análise quantitativa de fases (AQF) em materiais por DRX podem ocorrer alguns problemas: (i) a pouca penetração dos raios X na amostra faz com que as análises sejam representativas somente da superfície do material; (ii) a moagem para a preparação da amostra pode originar transformação de fases; (iii) superposição de picos e orientação preferencial podem causar problemas na análise do difratograma.

Além disso, um grande número de métodos para análise quantitativa de fases exige a construção de uma curva de calibração, a qual é extremamente problemática para os casos em que ocorre superposição de picos e onde a estequiometria também é objeto de estudo⁽⁷⁸⁾.

Neste trabalho, os dados de DRX foram obtidos pelos difratômetros: HZG 4/B e Siemens D5000. Estas análises foram feitas para o acompanhamento da formação de fases.

IV.6.3.1 - Método de Rietveld

O método de Rietveld para refinamento da estrutura cristalina resolve muitos dos problemas usuais em difração de raios X. Por exemplo, possibilita obter dimensões precisas de celas unitárias, posições atômicas, estequiometria, tamanho de

crystalito, deformação e análise quantitativa de fases sem a necessidade de um padrão interno ou curva de calibração, problemas comuns na análise quantitativa de fases (AQF). Os efeitos da orientação preferencial, extinção e outras aberrações sistemáticas são “diluídas” sobre todo o padrão de difração, usado no método de Rietveld. A orientação pode ser minimizada com a preparação cuidadosa do pó no porta amostra para análise de raios X, pode também ser corrigida teóricamente através do método de March-Dollase⁽⁷⁹⁾. Recomenda-se uma perfeita homogeneização para que a amostragem do material na superfície seja representativa de toda a amostra. A AQF através do método de Rietveld foi proposto por Hill e Howard⁽⁸⁰⁾ e baseia-se no fato de que:

- (i) a intensidade total dos picos de uma fase é proporcional a um único fator escala, obtido pelo método de Rietveld;
- (ii) a intensidade total também é proporcional à massa de uma fase.

Portanto, tem-se que o fator de escala de cada fase analisada é proporcional à sua massa. Hill e co-autores⁽⁸⁰⁻⁸³⁾ mostraram que a massa da fase (m_p) em uma amostra com N_f fases é proporcional ao fator de escala (S_p), a massa de todo o conteúdo da cela unitária (M_p) e ao volume da cela unitária (V_p). Ou seja, $m_p \propto S_p M_p V_p$. Portanto, a porcentagem em peso da primeira fase é:

$$W(p) = 100 [(S_p M_p V_p) / \sum_{i=1}^N (S_i V_i M_i)] \quad (29)$$

Neste trabalho, os dados de DRX foram obtidos com intervalo de 2θ entre 20° a 100° , com incremento de $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ e tempo de contagem por ponto de 0,3 s. Utilizou-se tubo de cobre com radiações $k\alpha_1 = 1.5405 \text{ \AA}$ e $k\alpha_2 = 1.5443 \text{ \AA}$, fenda de divergência igual a 2 mm e de recepção igual a 6 mm, 40 kV e 30 mA.

Os difratogramas foram analisados utilizando o método de Rietveld para a caracterização estrutural e o método de Hill e Howard foi aplicado para obter a proporção de cada fase presente no pó.

IV.6.3.1.1 - Determinação da estrutura do PZN perovskita

Para se fazer o refinamento das amostras que apresentam a fase perovskita, fez-se necessário determinar a estrutura desta, pois as posições atômicas do Pb, Nb, Zn e O na rede cristalina era desconhecida.

O método de Le Bail⁽⁸⁴⁾ foi utilizado para se obter a extração da intensidade integrada dos picos da fase PZN perovskita. Em seguida, utilizou-se o mapa de Patterson⁽⁸⁵⁾ para a determinação da posição do átomo de Pb na rede cristalina, pois este é utilizado quando se quer determinar a posição de átomos mais pesados, enquanto que o mapa da Fourier diferença foi utilizado para determinar a posição de átomos mais leves, como foi o caso dos átomos de Nb, Zn e O. Para o método de Le Bail foram utilizados os programas DBWS - 9411 e FullProf⁽⁸³⁾, e para os mapas de Patterson e Fourier, o programa SHELLX-76⁽⁸⁶⁾.

A posição atômica do chumbo na estrutura cristalina do PZN perovskita determinada utilizando o mapa de Patterson, pois este átomo apresenta grande densidade eletrônica é: (0,0; 0,0; 0,0). As posições dos átomos de Nb, Zn e O encontradas são respectivamente: (0,0; 0,0; 0,5), (0,0; 0,0; 0,5) e (0,1678; 0,33560; 0,33490).

IV.6.3.1.2 - Refinamento da estrutura e análise quantitativa de fases

Para o refinamento das estruturas utilizou-se o programa DBWS - 9411 rodado em Pentium 100 MHz sob sistema operacional DOS[®], o qual fornece, diretamente, a análise quantitativa de fases pelo método de Howard e Hill.

As fases presentes nas amostras foram identificadas por meio do programa de computador EVA[®], que é parte integrante do pacote de programas DIFFRAC/AT[®] versão 3.30 da Siemens[®].

A partir da identificação foram adotados modelos de estruturas cristalinas para cada fase encontrada nas amostras. Estes modelos constaram de : sistema cristalino, grupo espacial, posições atômicas, parâmetros de cela, número de fórmulas por cela unitária e fator ocupação de cada átomo por cela unitária. Estas estruturas, então, serviram

como ponto de partida para os refinamentos realizados com as estruturas dos materiais obtidos.

Antes de se iniciarem os refinamentos propriamente ditos, ajustou-se previamente o fator escala e a radiação de fundo para que os perfis calculados fossem razoavelmente próximos dos observados.

A função adotada para o ajuste dos perfis dos picos de difração (Φ) foi a pseudo-Voigt (pV), descrita como:

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (30)$$

onde η pode ser refinado como uma função linear de 2θ , enquanto as variáveis refináveis são NA e NB, onde:

$$\eta = NA + NB*2\theta \quad (31)$$

A estratégia de refinamento utilizada para a análise de dados foi semelhante para todas as amostras. De um modo geral, foi realizado o refinamento:

- (a) de $2\theta_0$, que é o “zero” do detector do difratômetro;
- (b) da radiação de fundo, que foi anteriormente ajustada em todos os casos;
- (c) do fator escala, que também foi ajustado em todos os casos;
- (d) dos parâmetros U, V e W para o ajuste da largura total a meia altura, segundo a equação (32):

$$H_k^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W \quad (32)$$

- (e) dos parâmetros de cela a , b e c .

IV.6.4 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K

A caracterização da morfologia das partículas envolve normalmente medidas de área de superfície, tamanho e distribuição do tamanho de poros e de partículas através de técnicas de adsorção e dessorção isotérmicas de gases, para poros de 2 nm até

100 nm. O uso de técnicas de adsorção e dessorção isotérmica de gases possibilita analisar o formato dos poros, a área de superfície e distribuição de poros de aglomerados e de sólidos porosos.

Pode-se dividir os modelos de adsorção física de gases em dois grupos:

(a) Baseado na determinação de monocamada de gás adsorvido;

(b) Baseado em fenômenos de condensação capilar para sólidos microporosos.

O modelo mais aceito para quantificar isotermas de adsorção e determinar a formação de monocamada de gás é o proposto por Brunnauer, Emmet and Teller (BET)⁽⁸⁷⁾.

De acordo com BET:

$$V / V_m = C (P / P_o) / (1 - P / P_o) \{1 + (C - 1) P / P_o\} \quad (33)$$

onde V_m é o volume de gás utilizado para cobrir inteiramente a superfície de um grama de sólido com uma monocamada e C uma constante dependente do calor de adsorção e do calor latente de liquefação do gás. Reescrevendo a equação (33), tem-se:

$$P / V (P_o - P) = (1 / C V_m) + (C - 1 / C V_m) (P / P_o) \quad (34)$$

O gráfico de $P / V (P_o - P)$ em função de P / P_o , na região $0,005 < P / P_o < 0,35$, resulta em uma linha reta, cuja inclinação a e o intercepto i será dado por:

$$a = (C - 1) / V_m C \quad (35)$$

$$I = 1 / V_m C \quad (36)$$

assim:

$$V_m = 1 / a + 1 \quad (37)$$

e

$$C = (a + I) + 1 \quad (38)$$

A partir de V_m pode-se determinar a área específica A (m^2/g) pois:

$$A = n_a a_m N \quad (39)$$

onde n_m é o número de moles de gás adsorvido em uma monocamada por grama de sólido, a_m (\AA^2) é a secção de corte aparente da molécula adsorvida e N é o número de Avogrado. Considerando a adsorção de N_2 à temperatura de 77,4 K, com uma densidade de 0,808 g/cm^3 para o gás e $a_m = 16,2 \text{\AA}$, pode-se reescrever a equação (39) como:

$$A_{\text{BET}} = 4,35 V_m \quad (40)$$

Para sólidos com microporos, o conceito de monocamada não pode ser aplicado, pois o efeito de condensação capilar impede o recobrimento total da superfície por um monocamada. Desta forma, a determinação de V_m não é coerente. Para estes tipos de sólidos, em que o raio de poros é próximo do tamanho das moléculas dos gases de adsorção, deve-se utilizar o conceito de volume de microporos V_o .

IV.6 5 - Microscopia eletrônica de varredura⁽⁸⁸⁾

Técnica na qual a superfície de uma espécie é varrida por um feixe colimado de elétrons. A interação entre a radiação e a superfície da amostra pode resultar na produção de elétrons secundários, de fótons por catodo-luminescência, de raios-X ou de retroespalhamento de elétrons.

As informações obtidas por este processo são coletadas e convertidas em um sinal a partir do qual pode se obter um registro contínuo. A microssonda de varredura utiliza a radiação X produzida pela interação. Espectros e associações matemáticas são comumente empregados. A microssonda também pode ser empregada para produzir uma imagem de espécie.

Esta técnica foi utilizada para caracterizar os pós de PZN e as cerâmicas obtidas. O objetivo da caracterização por MEV dos pós de PZN foi avaliar o estado e aglomeração, homogeneidade da forma e tamanho das partículas. No caso das cerâmicas sinterizadas utilizou-se desta técnica para avaliar a microestrutura com relação à homogeneidade do tamanho de grãos, porosidade e influência das partículas sementes.

As cerâmicas para a análise foram fraturadas para a visualização do tamanho de grãos e homogeneidade da microestrutura e, em seguida, polidas e submetidas a ataque térmico para contorno de grão. O polimento foi feito usando-se pasta de diamante de 1 e 0,25 μm em politriz. Após o polimento, as amostras foram lavadas com acetona num banho de ultra-som e submetidas a ataque térmico por um tempo determinado, conforme a amostra, a uma temperatura em torno de 10 a 15% menor que a de sinterização. Após o ataque, repetiu-se a lavagem com acetona em banho de ultra-som. Para se obter as micrografias, as amostras foram revestidas com ouro.

IV.6.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O equipamento utilizado para a observação das amostras foi o Philips modelo CM120 do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.

Esta técnica foi utilizada para caracterizar as sementes de BT e PT quanto ao tamanho das partículas.

As amostras foram obtidas da seguinte forma:

1- preparou-se uma dispersão do pó em álcool isopropílico e levou-se ao ultrassom por cinco minutos;

2- com uma micropipeta, depositou-se uma gota da suspensão sobre a película suporte. A película suporte foi obtida pelo gotejamento sobre água de uma solução de Formvar a 2% em acetato de amila. Após a evaporação do solvente tem-se uma película com aproximadamente 100 Å de espessura.

IV.6.7 - Análise Térmica Diferencial (DTA)⁽⁸⁹⁾

É a técnica na qual a diferença de temperatura entre a substância analisada e o material referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância e o material referência são submetidos a uma taxa constante de aquecimento até uma dada temperatura.

O registro é a curva térmica diferencial ou DTA; as diferenças de temperatura devem ser colocadas em ordenadas; as reações endotérmicas tem suas curvas voltadas para baixo e as exotérmicas, para cima do ponto zero para a diferença de

temperatura; a temperatura deve ser colocada na abcissa com valores crescentes da esquerda para a direita.

IV.6.8 - Termogravimetria (TG)⁽⁸⁹⁾

É a técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperaturas. O registro é a curva termogravimétrica ou curva TG, que permitem tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, dos intermediários e sobre a composição dos resíduos.

IV.6.9 - Dilatometria⁽⁹⁰⁾

A dilatometria determina as mudanças dimensionais dos materiais quando submetidos a um programa controlado de temperatura. Este tipo de análise oferece uma série de possibilidades de aplicação para testes de materiais e controle de qualidade, pesquisa e desenvolvimento de matérias-primas, bem como a determinação de transições de fases, comportamento de expansão, contração e sinterização no campo dos polímeros, metais, vidros, cerâmicas e compósitos.

Para a realização dos ensaios de sinterização à taxa de aquecimento constante, utilizou-se um dilatômetro horizontal computadorizado NETSCH 402E, formado por uma unidade de força, uma unidade de controle, uma unidade de gerenciamento (Microcomputador HPVECTRA 286) e uma unidade de medidas. Esta última formada por um forno para temperaturas até 1600 °C, um porta amostras para corpos de provas de até 2,5 cm de comprimento por 1,25 cm de diâmetro e por um receptor/transdutor de sinais, que converte medidas de comprimento em sinais elétricos. O porta amostra é localizado no interior de um tubo de proteção, em alumina, aberto no final e acoplado ao cabeçote, neste cabeçote estão contidos o receptor / transdutor e o sistema de adição / descarga de gases do dilatômetro. O tubo de proteção tem por finalidade manter a atmosfera de sinterização e evitar a contaminação das resistências de aquecimento do forno pelos gases, possíveis de serem liberados durante a sinterização.

A técnica de dilatométrica baseia-se na medida das alterações ocorridas em uma das características lineares da amostra durante um tratamento térmico, tanto isotérmico, quanto a taxa de aquecimento.

Através desta técnica obteve-se os seguintes dados: temperatura inicial e final de sinterização; estudo preliminar da sinterização do material; transformações polimórficas ocorridas, como por exemplo volatilização de PbO.

IV.6.10 - Caracterização elétrica da cerâmica

As pastilhas, sinterizadas, foram polidas de forma a se obter faces paralelas. Após o polimento, as faces foram pintadas com tinta prata.

As amostras foram caracterizadas dielétricamente em um impedancímetro HP, modelo 4192, utilizando um programa de aquisição de dados. As amostras foram introduzidas num forno tipo tubo de resistência kanthal, controlado por um Variac. Mediu-se a capacitância, da qual calculou-se a constante dielétrica em função da temperatura para as frequências de 100 Hz, 1kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz.

As variações de temperatura foram obtidas por um sistema de controle de temperatura programável, que funciona simultaneamente com o programa de aquisição de dados, formando um sistema totalmente automático (é possível programar as taxas de aquecimento e resfriamento). Para controle da temperatura real da amostra, além do termopar do forno, foi colocado um termopar bem próximo da amostra. A temperatura é então registrada em função da medida realizada.

V- RESULTADOS E DISCUSSÕES

V.1 - CARACTERIZAÇÃO DAS SEMENTES

As sementes de BaTiO₃ (BT) e PbTiO₃ (PT) foram preparadas e caracterizadas quanto a formação de fase cristalina (DRX), presença de orgânicos (espectroscopia no infravermelho) e quanto a morfologia e grau de aglomeração (MET).

V.1.1 - Difração de raios X

Os pós de BaTiO_3 e PbTiO_3 preparados pelo método Pechini foram caracterizados por DRX a fim de se verificar a formação de fase cristalina após a calcinação.

Os difratogramas obtidos para os pós de BT e PT estão ilustrados na Figura 6 e pode-se constatar a formação de uma única fase cristalina para o PT; para o BT identifica-se a presença de duas fases secundárias, mas em quantidades mínimas quando comparadas a fase cristalina principal. Portanto, após observação da presença das fases cristalinas foi possível a preparação das sementes de BT e PT a partir dos respectivos pós, visto que para atuar como núcleo de crescimento cristalino as partículas devem ter estrutura cristalina bem definida e estável.

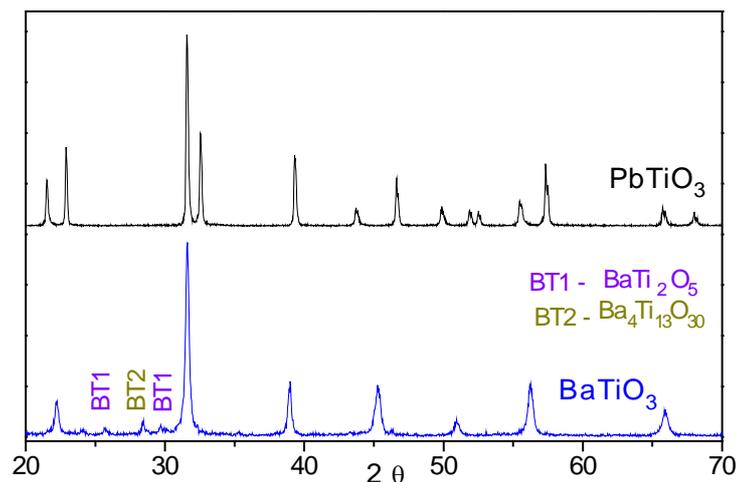


Figura 6. Difratograma de raios X obtidos para os pós de BaTiO_3 e PbTiO_3 .

V.1.2 - Espectroscopia no infravermelho

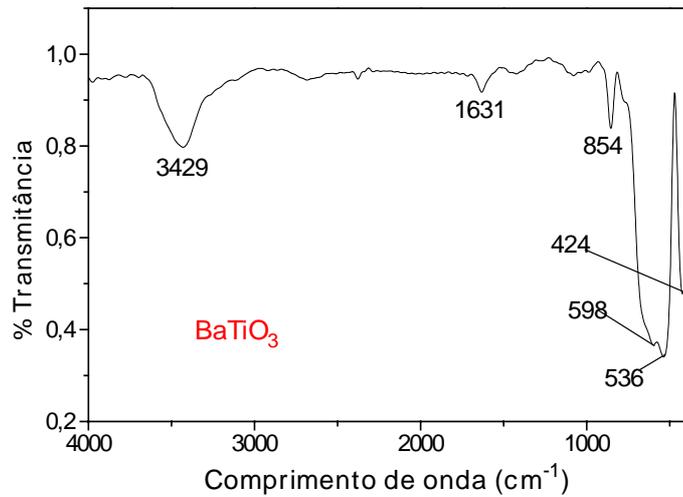
Os pós de BaTiO_3 e PbTiO_3 obtidos após calcinação a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h e $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h, respectivamente, foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho a fim de se verificar a presença de resíduos orgânicos, como carbonatos e carbetos. As seguintes bandas foram observadas nos espectros ilustrados na Figura 7:

3200 - 3600: estiramento OH ligado intra e intermolecular;

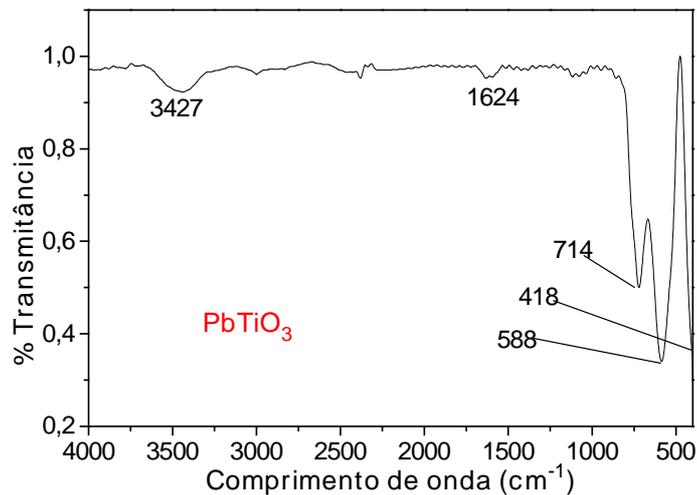
1640 - 1615: estiramento OH em água absorvida;

700 - 400: ligação metal oxigênio da rede cristalina formada;

580 - 520: ligação metal oxigênio da rede cristalina de maior ordem a curta distância.



(a)



(b)

Figura 7. Espectros no infravermelho obtidos para: (a) BaTiO_3 calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas e (b) PbTiO_3 calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas.

Verifica-se que não há bandas na faixa $1450 - 1460\text{ cm}^{-1}$, região característica das vibrações $-\text{COO}^-$ que indicam a presença de carbonato. Os carbonatos formam-se na superfície das partículas pela interação metal - atmosfera de CO_2 , gerada no forno, quando da decomposição do poliéster. Outra hipótese é que a maior estabilidade das ligações do complexo carbonila-metal estabilize a fase carbonato, visto que a mesma faz parte do processo de decomposição dos quelatos metal-ácido cítrico. A presença de carbonatos na superfície das partículas sementes interfere no processo de nucleação, pois bloqueia os planos cristalinos que são pontos de menor energia para nucleação da fase.

V.1.3 - Caracterização quanto a morfologia

As características morfológicas das partículas sementes, isto é, tamanho, forma e distribuição de tamanho, têm uma influência muito grande na etapa de sinterização e desenvolvimento microestrutural da cerâmica PZN. Considerando que a meta final do trabalho é a obtenção da cerâmica PZN com microestrutura controlada, é importante que se identifique essas características dos núcleos que serão utilizados.

Na Figura 8 observa-se que o tamanho médio das partículas sementes resultantes do pó de BT calcinado a 800 °C, está no intervalo de $30 \text{ nm} < \phi < 35 \text{ nm}$ (Figura 8.a) enquanto que para as resultantes do pó de BT calcinado a 1050 °C, o tamanho médio está no intervalo de $50 \text{ nm} < \phi < 100 \text{ nm}$ (Figura 8.b). Para o PT, verifica-se que as partículas sementes, resultantes do pó calcinado a 700 °C, apresentam tamanho médio em torno de 100 nm (Figura 8.c) e as partículas sementes resultantes do pó calcinado a 950 °C apresentam tamanho médio em torno de 900 nm (Figura 8.d). Desta forma tem-se duas faixas de valores para os tamanhos de partículas sementes usadas na preparação dos pós de PZN: 1- no intervalo de $30 \text{ nm} < \phi < 100 \text{ nm}$ (denominadas sementes de menor tamanho); 2- no intervalo de $50 \text{ nm} < \phi < 900 \text{ nm}$ (denominadas sementes de maior tamanho).

Para todas as amostras calculou-se a frequência das partículas sementes, ou seja, número de partículas sementes por cm^3 de PZN preparado. Verificou-se que as amostras preparadas com as sementes de menor tamanho tem uma frequência de 10^{15} partículas por cm^3 e para as amostras preparadas com as sementes de maior tamanho uma frequência de 10^{13} partículas por cm^3 .

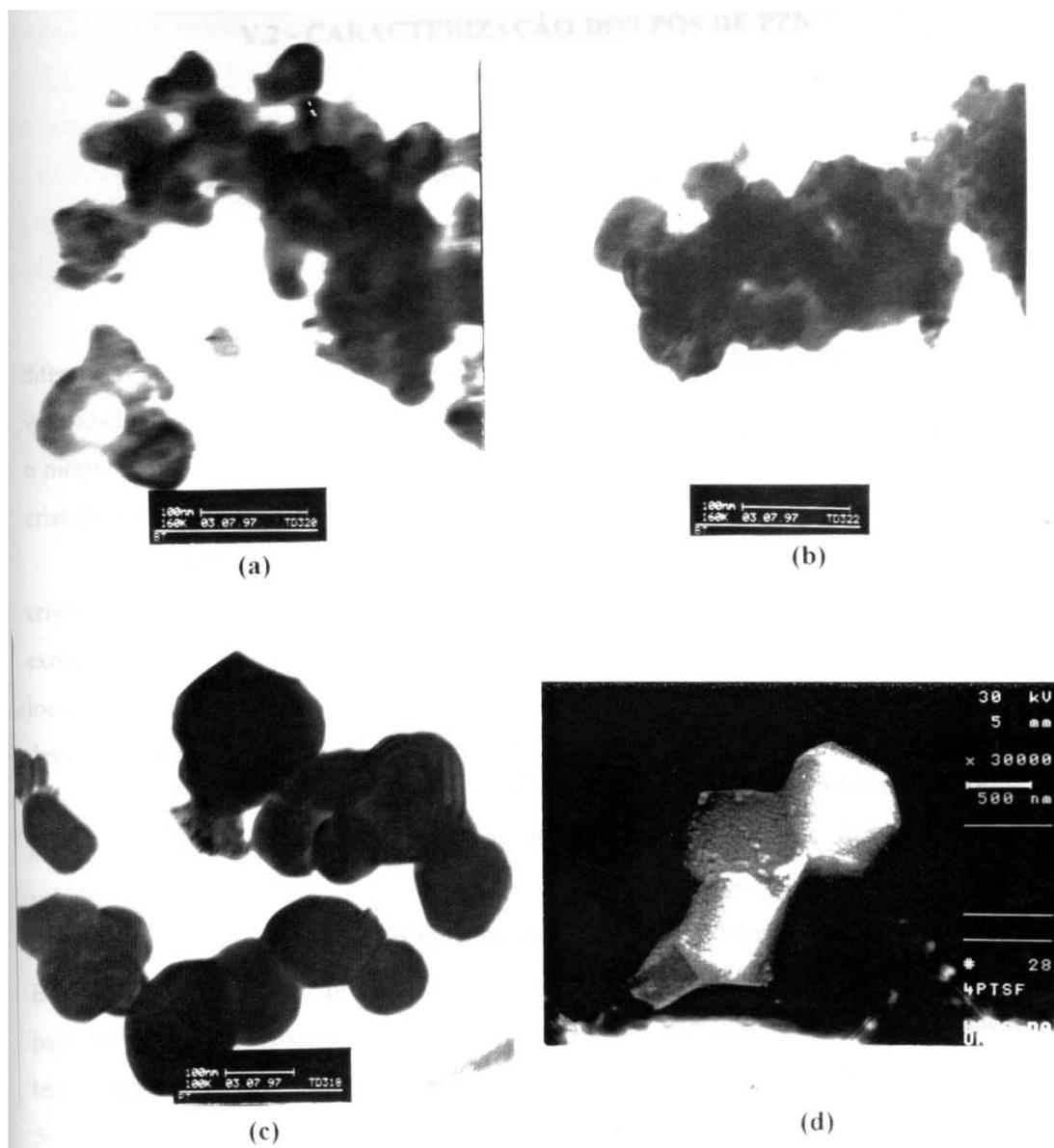


Figura 8. Micrografias, obtidas para sementes de BT e PT:

- (a) micrografia obtida por MET para as sementes de BT preparadas a partir do pó calcinado a 800 °C por 4 h ;
- (b) micrografia obtida por MET para as sementes de BT preparadas a partir do pó calcinado a 1050 °C por 1:30 h;
- (c) micrografia obtida por MET para as sementes de PT preparadas a partir do pó calcinado a 700 °C por 3 h;
- (d) micrografia obtida por MEV para as sementes de PT preparadas a partir do pó calcinado a 950 °C por 1:30 h.

V.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE PZN

V.2.1 - Caracterização por Análise Térmica Simultânea (STA)

Os pós calcinados a 400 °C foram caracterizados por análise térmica diferencial, DTA e termogravimetria, TG. As curvas de DTA e TG foram obtidas com velocidade de aquecimento de 5 °C por minuto. Todas as amostras preparadas apresentaram o mesmo comportamento durante a decomposição da matéria orgânica e formação de fase cristalina, independente da concentração ou do tipo de aditivos.

Observou-se que a eliminação da matéria orgânica e formação de fase cristalina ocorre entre 300 e 600 °C. Esta decomposição do polímero é um processo exotérmico. A grande quantidade de calor liberada provoca o aumento da temperatura “in loco” podendo gerar aglomerados fortes. Portanto, a decomposição do polímero precursor deve ser muito lenta na faixa de 200 a 300 °C.

As amostras preparadas com maior porcentagem de aditivos na forma de sementes apresentaram um deslocamento da temperatura final de decomposição para valores maiores.

Verificou-se que o tamanho das partículas independente do tipo de aditivo, BT ou PT, influencia no processo de eliminação da matéria orgânica. As curvas obtidas para os sistemas preparados com sementes de maior tamanho indicam uma redução da temperatura final de decomposição e formação de fase cristalina de aproximadamente 50 °C.

Pelas curvas de TG não se pôde obter os valores reais de porcentagem de perda de massa para as amostras, pois tanto na preparação como na pré decomposição a 400 °C a quantidade de matéria orgânica envolvida difere de uma amostra para outra. No entanto, independente da quantidade foi possível observar que a maior perda de massa (eliminação da matéria orgânica) ocorre entre 400 e 600 °C para todas as amostras.

A resina, após decomposição a 400 °C, apresentou-se com o aspecto de uma massa expandida bastante frágil e de fácil desagregação. Segundo Lessing⁽⁹¹⁾, as características físicas do poliéster, após a decomposição inicial na faixa de 200 - 300 °C,

estão diretamente relacionadas com a razão ácido cítrico:etilenoglicol utilizada na preparação da resina. Zaghete⁽¹³⁾ verificou que a concentração de ácido nítrico, de íons metálicos, a velocidade de aquecimento e o patamar inicial de decomposição também influem nas características físicas do poliéster após decomposição. As reações envolvidas no método Pechini, Figura 5, mostram a liberação de água durante a poliesterificação. O aquecimento acima de 200 °C provoca a poliesterificação com liberação de água, a qual é eliminada junto com etilenoglicol e óxido nitroso na forma de vapor. A taxa de aquecimento e a temperatura de decomposição influem no volume de gases liberados. A expansão da resina, em decomposição, depende do volume de gases que fluem através da massa. Portanto, a resina semi decomposta será tão mais frágil quanto maior o volume de gases liberado.

V.2.2 - Caracterização por DRX

Os pós de PZN foram caracterizados por DRX a fim de se acompanhar a formação das fases em função da temperatura e do tempo de calcinação.

As análises dos espectros de DRX obtidos para os pós calcinados a 400 °C por 4 horas (Figuras 9 - 12) permitem identificar picos característicos das fases cristalinas pirocloro ($\text{Pb}_{1,83}\text{Nb}_{1,71}\text{Zn}_{0,29}\text{O}_{6,39}$), **Pi**, óxido de chumbo (Pb_2O_3), **P**, óxido de nióbio (Nb_2O_5), **N**, e fase perovskita PZN, **Pe**. Nestas condições a cristalinidade do material não está totalmente desenvolvida, portanto os picos apresentam-se alargados e os menos intensos aparecem como bandas. Para esta temperatura de calcinação não se observa diferença significativa entre os difratogramas de raios X dos pós com diferentes composições, apresentados nas Figuras 9 a 12.

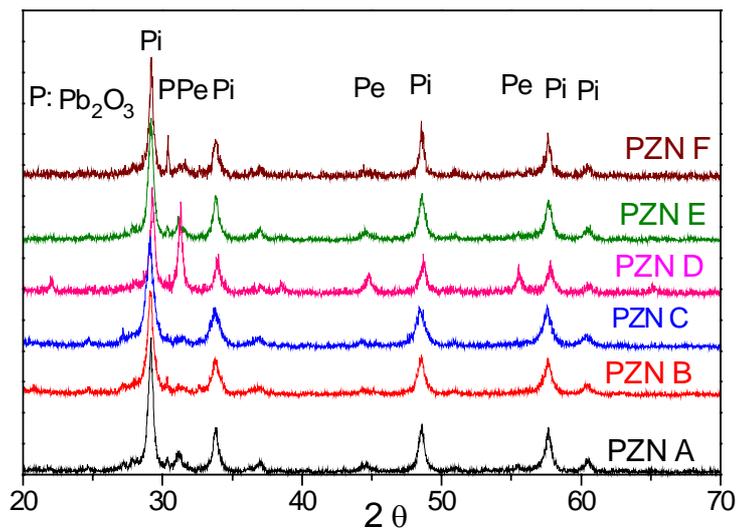


Figura 9. DRX obtidos para pós calcinados a 400 °C / 4 h (K_{α} de Cu).

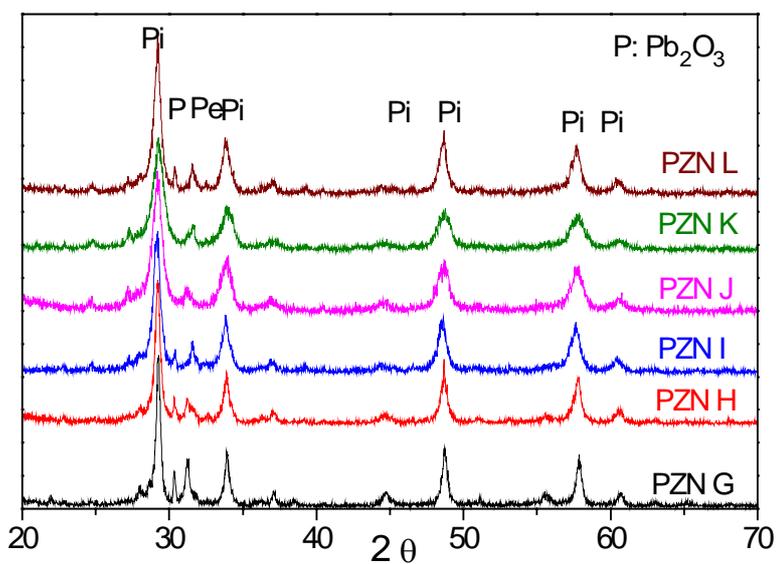


Figura 10. DRX obtidos para pós calcinados a 400 °C / 4 h (K_{α} de Cu).

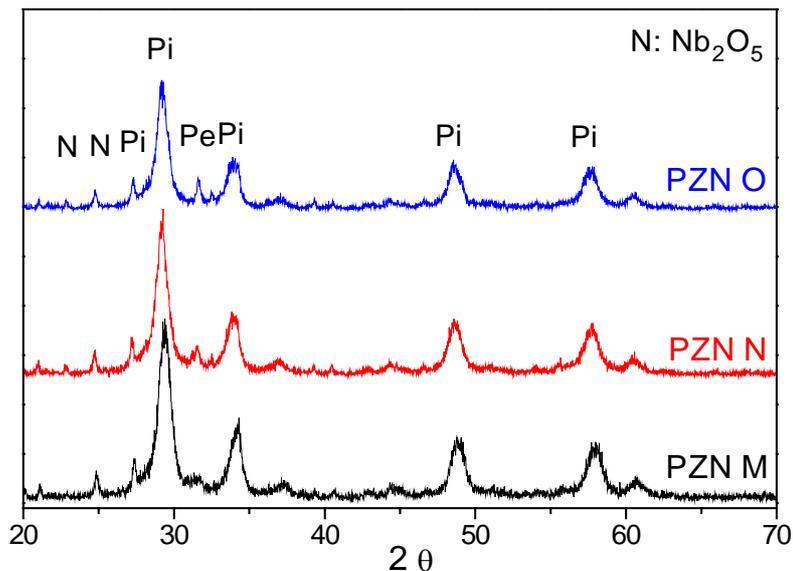


Figura 11. DRX obtidos para pós calcinados a 400 °C / 4 h (K_{α} de Cu).

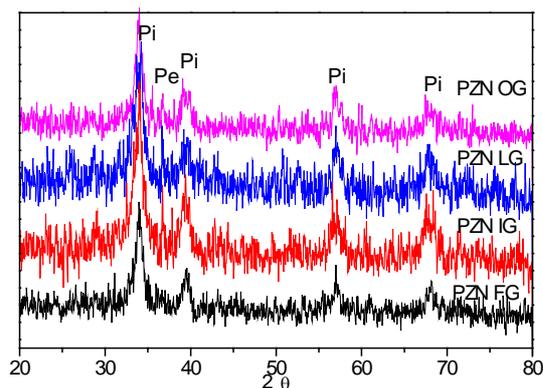


Figura 12. DRX obtidos para os pós calcinados a 400 °C / 4 h (K_{α} de Co).

Os DRX para os pós calcinados a 700 °C por 3 horas estão ilustrados nas Figuras 13, 14, 15. Observa-se, nestes difratogramas, a presença das fases PZN pirocloro (Pi), PZN perovskita (Pe), ZnO zircita (Z) e Pb_2O_3 (P). Um aumento na temperatura de calcinação de 700 °C para 800 °C levou ao desaparecimento da fase secundária Pb_2O_3 e a um ligeiro aumento na porcentagem da fase perovskita. Compare DRX obtidos para pós calcinados a 700 °C por 3 horas (Figuras 13, 14 e 15) com os obtidos para os pós calcinados a 800 °C por 2 horas (Figuras 16, 17 e 18).

Um aumento no tempo de calcinação a 800 °C, de 2 para 3 horas, leva a transformação da fase perovskita em pirocloro e ao reaparecimento, para algumas amostras, da fase Pb_2O_3 (compare Figuras 16, 17 e 18 com Figuras 19, 20 e 21).

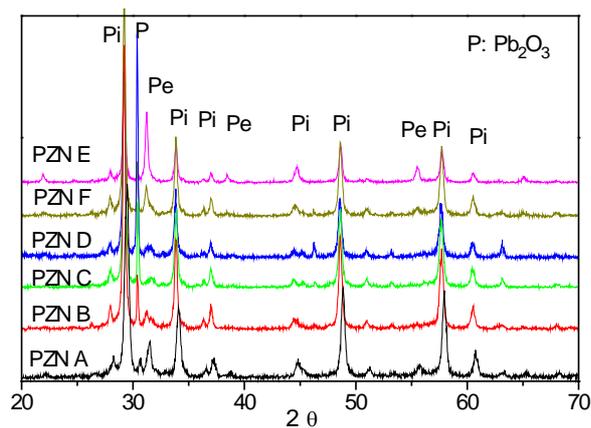


Figura 13. DRX obtidos para pós calcinados a 700 °C por 3 horas (radiação K_{α} de Cu).

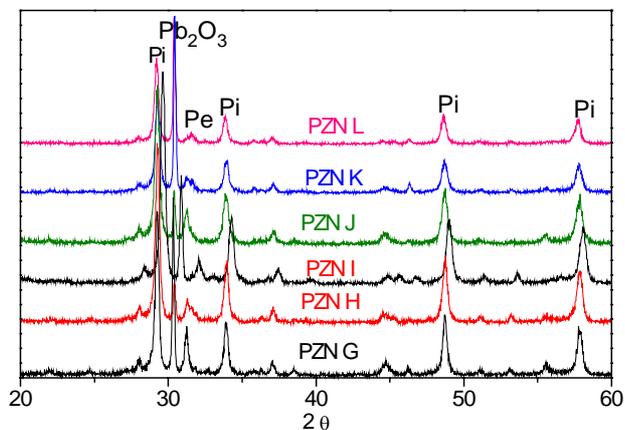


Figura 14. DRX obtidos para pós calcinados a 700 °C por 3 horas (radiação K_{α} Cu).

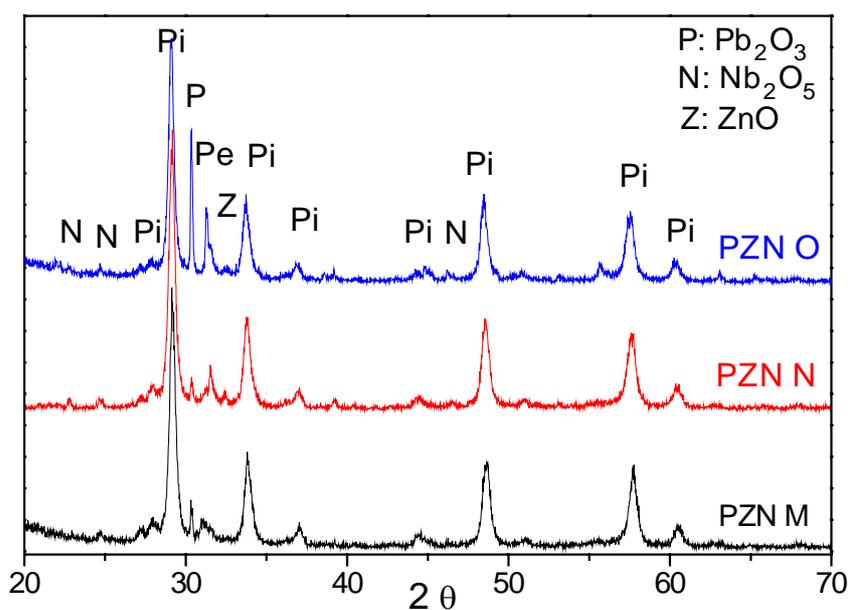


Figura 15. DRX obtidos para pós calcinados a 700 °C por 3 horas (radiação K_{α} Cu).

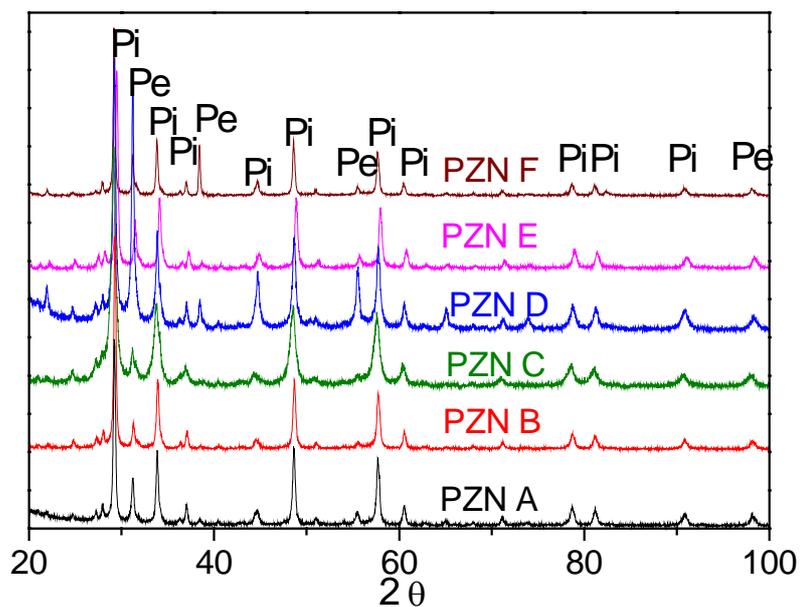


Figura 16. DRX obtidos para pós calcinados a 800 °C por 2 horas (radiação K_{α} Cu).

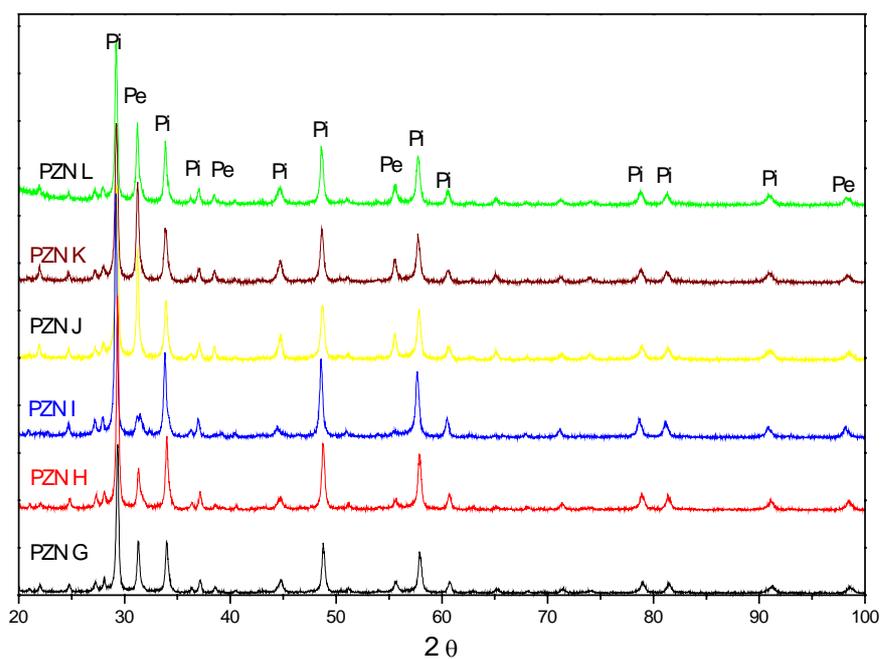


Figura 17. DRX obtidos para pós calcinados a 800 °C por 2 horas (radiação K_{α} de Cu).

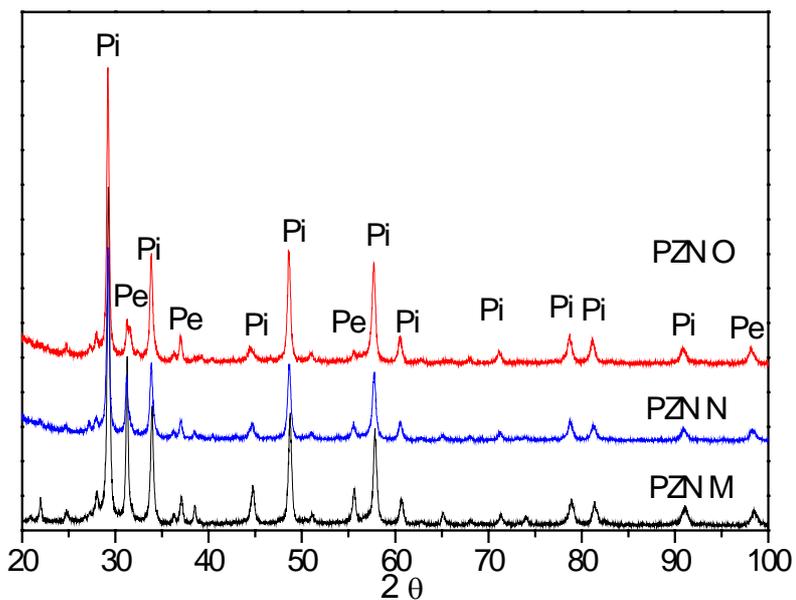


Figura 18. DRX obtidos para pós calcinados a 800 °C por 2 horas (radiação K_{α} de Cu).

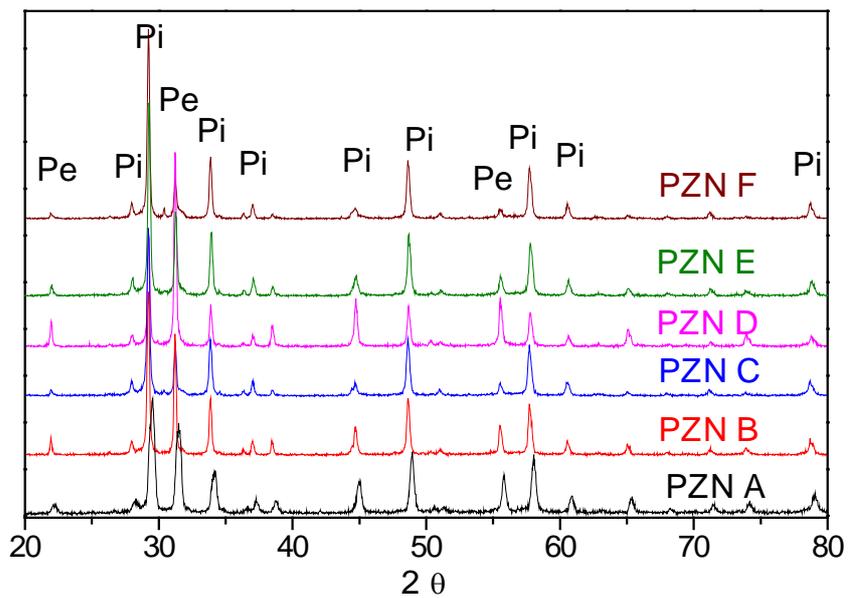


Figura 19. DRX obtidos para pós calcinados a 800 °C por 3 horas (radiação K_{α} de Cu).

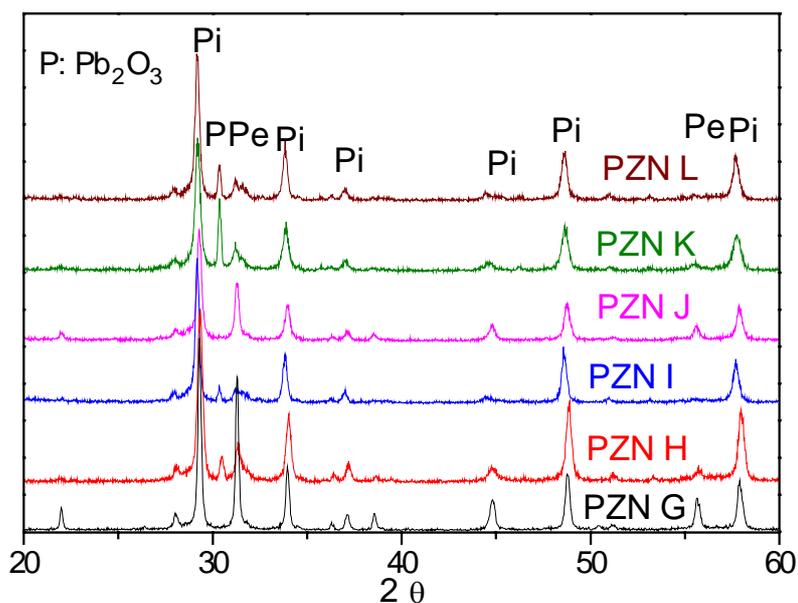


Figura 20. DRX obtidos para pós calcinados a 800 °C por 3 horas (radiação K_{α} de Cu).

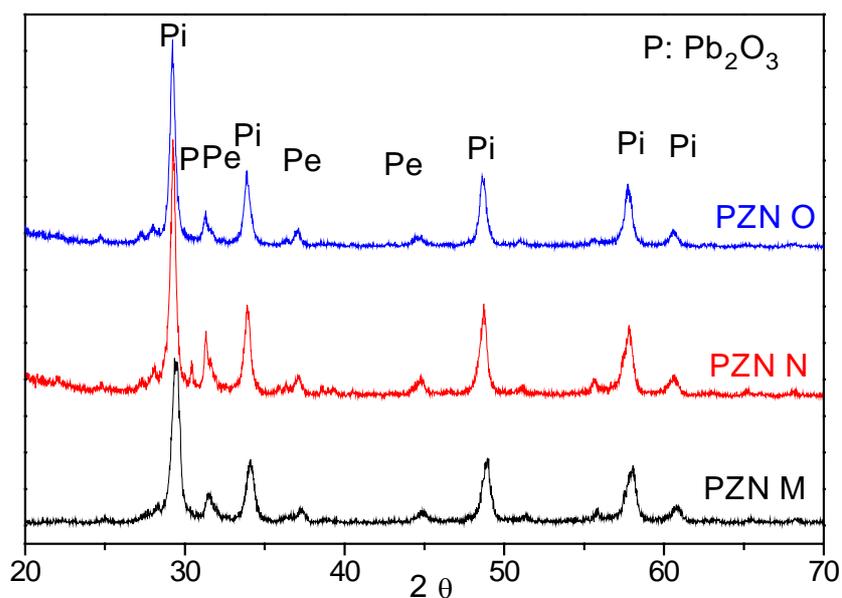


Figura 21. DRX obtidos para pós calcinados a 800 °C por 3 horas (radiação K_{α} de Cu).

Comparando os DRX obtidos para os pós calcinados a 800 °C (Figuras 16 - 21) com os DRX obtidos para os pós calcinados a 900 °C (Figuras 22 - 24), verifica-se que um aumento na temperatura favorece a formação da fase perovskita. Amostras com as composições D, E, F, J, K e L, calcinadas nesta temperatura, apresentam quase 100 % de fase perovskita. Portanto, desde que se utilize de aditivos como PT e BT, é possível obter PZN com estrutura perovskita pelo método Pechini. Embora, não se tenha obtido 100% de fase perovskita nas temperaturas menores que 900 °C, conseguiu-se reduzir o tempo de

calcinação para 1 hora. Na literatura, o tempo de calcinação a 900 °C para se obter fase perovskita nestes sistemas, a partir do método de mistura de óxidos, varia entre 4 a 6 horas⁽⁴⁴⁻⁴⁶⁾.

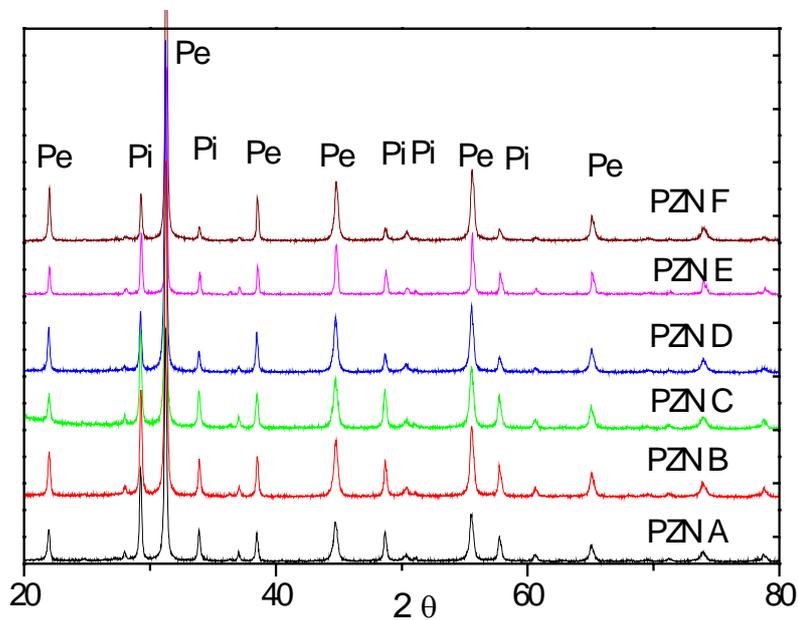


Figura 22. DRX obtidos para pós calcinados a 900 °C por 1 hora (radiação K_{α} de Cu).

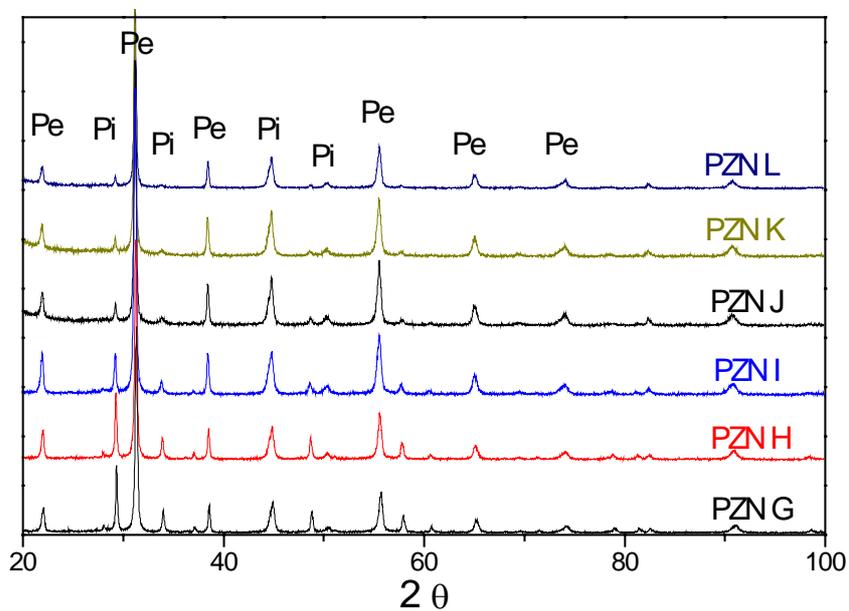


Figura 23. DRX obtidos para pós calcinados a 900 °C por 1 hora (radiação K_{α} Cu).

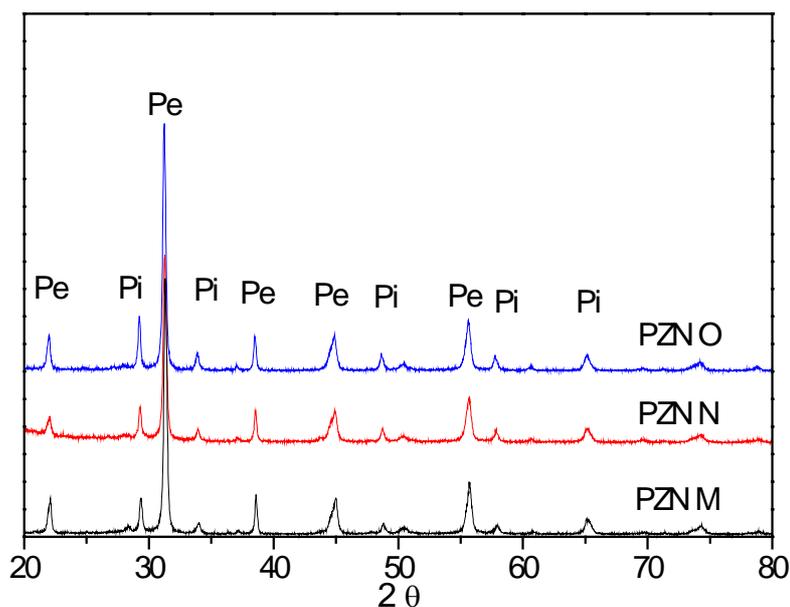


Figura 24. DRX obtidos para pós calcinados a 900 °C por 1 hora (radiação K_{α} de Cu).

V.2.2.1 - Influência da adição de BT e PT na formação da fase perovskita

A análise das figuras 13, 16, 19 e 22 mostra que para todas as condições de calcinação, a porcentagem da fase perovskita aumenta quando se aumenta a concentração de BT de 5 mol% (amostras A, B e C) para 7 mol% (amostras D, E e F). Pela literatura⁽⁴⁴⁾ sabe-se que a quantidade mínima de BT para estabilizar a fase perovskita no PZN é 7 mol%.

Comparando os DRX obtidos para os sistemas $(1-x-y)$ PZN - x BT - y PT calcinados a 900 °C (Figuras 23 e 24) observa-se que tanto o aumento na porcentagem de BT de 5 mol% nas amostras G, H e I para 7 mol% nas amostras J, K e L, como o aumento na porcentagem de PT de 5 mol% nas amostras G, H e I para 7 mol% nas amostras M, N e O, favorece a formação da fase perovskita. Entretanto, verifica-se que o aumento na concentração de BT é mais favorável. Segundo Halliyal⁽⁴⁴⁾ o BT tem valores altos tanto para o fator de tolerância como para a diferença de eletronegatividade, o que faz com que a estrutura perovskita seja estável neste composto e o torna um excelente aditivo para estabilizar a estrutura no PZN.

Embora a adição de 7 mol% de BT se mostre eficiente para estabilizar a fase perovskita no PZN, a quantidade de PT adicionada também influe diretamente. Apenas as composições com 7 mol% de BT e 5 mol% de PT (amostras J, K e L)

apresentam quase 100% de fase perovskita, após a calcinação a 900 °C (Figuras 22, 23 e 24). Estes resultados foram confirmados pelos resultados da análise quantitativa de fases realizada para estas amostras e apresentados na seção V.2.2.3.

V.2.2.2 - Influência da adição simultânea de sementes e dopantes na estabilização da fase perovskita

A influência da adição simultânea de sementes e dopantes na estabilização da fase perovskita pode ser notada nos DRX das Figuras 13 a 24.

Pode-se observar que os pós calcinados a temperaturas menores que 900 °C, com maior porcentagem de BT ou BT e PT na forma de íons, apresentam maior porcentagem de fase perovskita que os pós com maior porcentagem de BT ou BT e PT na forma de sementes. Isto provavelmente se deve ao fato que as sementes nucleiam a cristalização da fase amorfa em sua superfície, baixando a energia de ativação para a nucleação da fase cristalina, enquanto que os íons atuam diretamente na estabilidade da rede criando defeitos quando da substituição do chumbo pelo bário e do nióbio pelo titânio.

A partir da temperatura de calcinação de 900 °C, amostras com maior porcentagem de BT ou BT e PT, na forma de sementes, apresentam maior porcentagem de fase perovskita, Figuras 22 a 24. Pelos estudos de termogravimetria pode-se constatar que os pós com maior concentração de aditivos na forma de sementes perdem PbO estequiométrico, por volatilização, a uma temperatura maior. Este comportamento permite a estabilidade da fase quando da calcinação em temperaturas elevadas. Outro fator que pode ter influência na maior estabilidade apresentada por estas amostras é que o crescimento epitaxial de uma fase a partir de núcleos permite a estabilidade da mesma.

V.2.2.3 - Efeito do tamanho das partículas sementes na obtenção da fase perovskita

Comparando os DRX obtidos para os pós preparados com as sementes de menor tamanho (amostras F, I, L e O) com os obtidos para as amostras preparadas com as sementes de maior tamanho (amostras FG, IG, LG e OG) calcinadas nas mesmas condições de tempo e temperatura (Figuras 25 e 26), observa-se que as amostras

preparadas com sementes de menor tamanho possuem maior porcentagem de fase perovskita. Isto ocorre pois a frequência de núcleos perovskita nestas amostras é maior e portanto a concentração de material amorfo que pode ser nucleado é maior.

Os DRX obtidos para as amostras preparadas com as sementes de maior tamanho calcinadas a 800 °C por 2 horas (Figura 25), mostram a predominância da fase pirocloro para as amostras FG e IG e a presença das fases pirocloro e perovskita para as amostras LG e OG. A fase pirocloro ainda pode ser identificada nestas amostras, mesmo após calcinação a 900 °C por 1 hora.

Observa-se, para o caso das amostras preparadas com sementes de maior tamanho, que tanto um aumento na concentração do BT (compare amostras IG e LG) assim como um aumento na concentração do PT (compare amostras IG e OG) favorece a estabilização da fase perovskita, embora a adição de BT mostre-se mais eficiente na formação da fase perovskita.

É importante ressaltar que em todas as condições de calcinação as amostras preparadas com sementes de maior tamanho apresentaram piores resultados que as amostras preparadas com sementes de menor tamanho. Isto indica que a frequência das partículas sementes influe diretamente na razão e estabilidade da fase perovskita.



Figura 25. DRX obtidos para os pós calcinados a 800 °C por 2 horas (K_{α} de Cu).

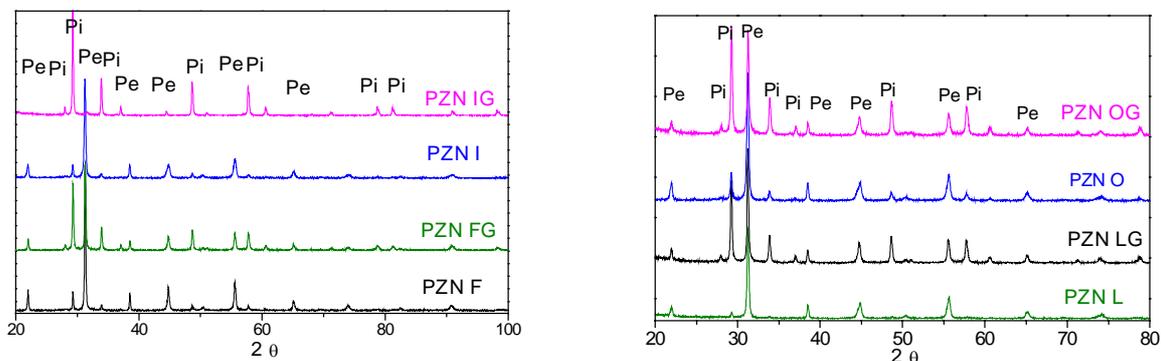


Figura 26. DRX obtidos para os pós calcinados a 900 °C por 1 hora (K_{α} de Cu).

V.2.2.3 - Método de Rietveld

A Tabela IV apresenta os resultados obtidos pela análise quantitativa de fases, pelo método de Hill & Howard⁽⁸⁰⁾, realizada a partir dos dados de DRX obtidos para as amostras calcinadas a 900 °C por 1 hora. Não foi possível refinar os dados obtidos para as amostras calcinadas a 800 °C por 2 horas, devido a baixa cristalinidade dos pós.

Observa-se na Tabela IV, que todas as amostras que apresentam até 75%, em massa, de fase perovskita apresentam também a fase ZnO zincita. Isto ocorre porque a fase piroclo presente, em todas as amostras, é PZN pirocloro ($\text{Pb}_{1,83}\text{Zn}_{0,29}\text{Nb}_{1,71}\text{O}_{6,39}$). com estequiometria deficiente em zinco

Tabela IV. Resultados da análise quantitativa de fases utilizando o método de Hill & Howard⁽⁸⁰⁾. Porcentagem em massa. Entre parenteses está o desvio padrão obtido nos cálculos e se refere ao último algarismo significativo.

Amostra	Composição (% de massa)			
	PZN perovskita	PZN pirocloro	ZnO zincita	PbO litarge
PZN A	69,20(05)	30,10(02)	0,70(1)	-----
PZN B	72,92(04)	26,00(02)	1,08(01)	-----
PZN C	70,64(06)	27,01(03)	2,35(02)	-----
PZN D	84,57(05)	15,43(02)	-----	-----
PZN E	85,36(04)	14,64(02)	-----	-----
PZN F	87,17(04)	12,83(02)	-----	-----
PZN FG	45,83(04)	52,89(04)	1,28(01)	-----
PZN G	72,26(05)	26,60(3)	0,54(01)	-----
PZN H	73,56(06)	26,07(03)	0,37(01)	-----
PZN I	85,37(08)	14,63(04)	-----	-----
PZN IG	2,45(03)	91,97(07)	0,58(01)	5,00(06)
PZN J	93,85(10)	6,15(01)	-----	-----

PZN K	94,41(12)	3,59(06)	-----	-----
PZN L	93,57(08)	6,43(04)	-----	-----
PZN LG	47,78(06)	50,99(04)	1,24(02)	-----
PZN N	81,53(50)	18,47(09)	-----	-----
PZN O	78,22(07)	21,78(05)	-----	-----

Comparando os resultados da análise quantitativa de fases com os resultados de DRX obtidos para os respectivos pós, confirma-se que o aumento na porcentagem de BT e PT favorecem a formação da fase perovskita, sendo que o BT é o melhor aditivo para estabilizar esta fase. Como discutido anteriormente, para temperaturas mais elevadas as amostras que receberam maior porcentagem de BT e PT na forma de sementes apresentam maior porcentagem de fase perovskita. Isto pode ser observado também nos resultados da análise quantitativa de fases para as amostras calcinadas a 900 °C.

Tabela V. Indicadores dos refinamentos.

Amostra	R_{wp}	R_e	S	R_p
PZN A	13,08	9,76	1,34	9,70
PZN B	12,36	9,53	1,30	9,27
PZN C	14,77	9,66	1,52	11,44
PZN D	13,15	10,09	1,30	9,89
PZN E	13,83	9,64	1,43	10,73
PZN F	14,90	9,82	1,52	10,94
PZN FG	13,38	10,46	1,28	9,60
PZN G	14,09	9,61	1,46	10,59
PZN H	13,99	9,47	1,47	10,45
PZN I	15,02	9,87	1,52	11,31
PZN IG	16,69	9,72	1,71	12,5
PZN J	16,18	9,51	1,70	12,03
PZN K	17,39	9,8	1,82	13,96

PZN L	17,47	9,87	1,77	13,47
PZN LG	14,23	9,50	1,49	10,67
PZN N	16,51	9,80	1,68	12,77
PZN O	17,38	9,66	1,79	13,37

O efeito do tamanho das partículas sementes, na obtenção da fase perovskita, também pôde ser verificado através das análises quantitativa de fases. As amostras preparadas com as sementes de maior tamanho apresentam menor quantidade de fase perovskita que as amostras preparadas com as sementes de menor tamanho, quando calcinadas nas mesmas condições de temperatura e tempo. A porcentagem em massa da fase perovskita para as amostras FG e LG chega a ser metade do valor obtido para as amostras F e L. Para a amostra IG a porcentagem de fase perovskita é praticamente desprezível quando comparada a amostra I. Isto demonstra a importância da frequência de núcleos perovskita na estabilização da fase. Portanto, quanto maior a frequência de núcleos melhor será a estabilização da fase nucleada. O fato das amostras FG e LG apresentarem em torno de 45 a 48% de fase perovskita se deve ao fato destas serem preparadas com 7 mol% de BT que é um excelente aditivo para estabilizar esta fase. A amostra IG contém apenas 5 mol% deste aditivo e 5 mol% de PT.

A Tabela V mostra os indicadores dos refinamentos, R_{wp} , $R_e^{(84)}$, $S = R_{wp} / R_e$ e R_p . Os índices S apresentam valores altos para as amostras: IG, J, K, L, N,O, o que indica que o refinamento não foi satisfatório para estas amostras. Isto se deve ao fato destas serem menos cristalinas que as outras amostras e as condições de coleta de dados, embora tenha sido igual para todas amostras, não foi satisfatória para estes casos específicos por causa das amostras estarem com cristalinidade mal definida.

As Figuras 27 e 28 apresentam, respectivamente, os gráficos dos refinamentos realizados para as amostras PZN A, que apresenta um bom valor para o índice S (1,34) e PZN K cujo valor de S é 1,82. A linha próxima ao eixo das abscissas mostra a diferença entre o perfil calculado e o observado. Na Figura 27 esta linha é aproximadamente uma reta, com pequenas distorções, demonstrando a boa qualidade do refinamento realizado, enquanto que a Figura 28 apresenta distorções maiores, justificando o índice S encontrado para esta amostra.

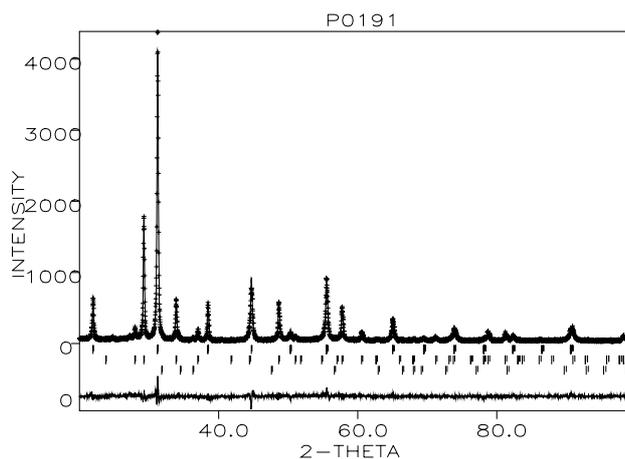


Figura 27. Gráfico de Rietveld para a amostra PZN A calcinada a 900 °C por 1 hora.

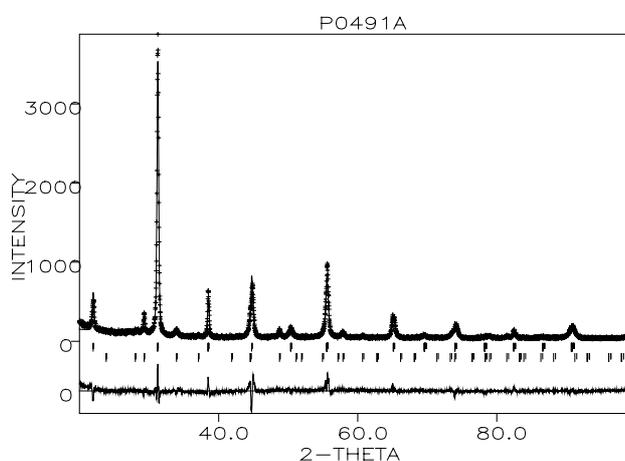


Figura 28. Gráfico de Rietveld para a amostra PZN K calcinada a 900 °C por 1 hora.

Pode-se observar, pelos DRX das Figuras 13 a 26, que a melhor condição de tempo e temperatura para obtenção da fase perovskita, nestes sistemas, é 900 °C por 1 hora. Entretanto, algumas amostras quando calcinadas a 800 °C por 2 horas apresentaram uma pequena porcentagem de fase perovskita (Figuras 16 a 18). Neste trabalho, para o estudo de sinterização, decidiu-se trabalhar com dois tipos de pós: 1) pó com praticamente 100 % de fase perovskita (calcinado a 900 °C por 1 hora) e 2) pó com fases perovskita e pirocloro (calcinado a 800 °C por 2 horas) a fim de se verificar a importância de se partir ou não de um pó com 100% de fase perovskita para obtenção da cerâmica PZN. Portanto, as demais análises mostradas a seguir foram realizadas apenas para as amostras calcinadas nestas duas condições de tempo e temperatura.

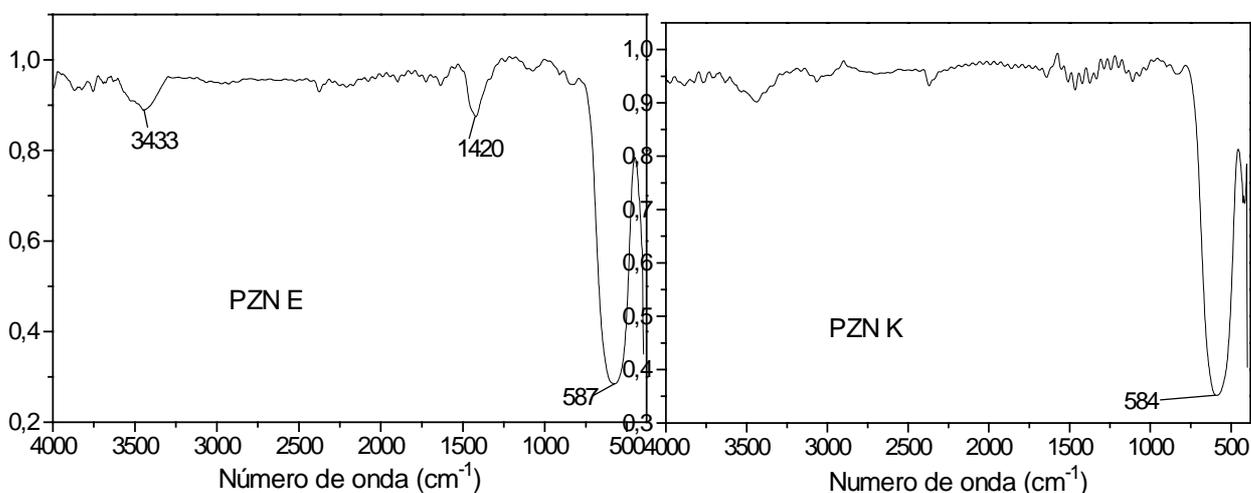
V.2.3 - Espectroscopia no infravermelho

A caracterização das amostras por espectroscopia no infravermelho foi realizada apenas com o intuito de se verificar a presença de orgânicos, como carbonatos, nas mesmas. A Tabela VI apresenta as principais frequências no infravermelho para as amostras de PZN.

Os espectros no infravermelho dos pós mostram semelhanças na posição das bandas de absorção. Estas semelhanças se traduzem nas frequências vibracionais de ligações localizadas nas regiões $700 - 400 \text{ cm}^{-1}$, $580 - 520 \text{ cm}^{-1}$ e $460 - 360 \text{ cm}^{-1}$ características da ligação metal - oxigênio (M-O) das redes cristalinas formadas.

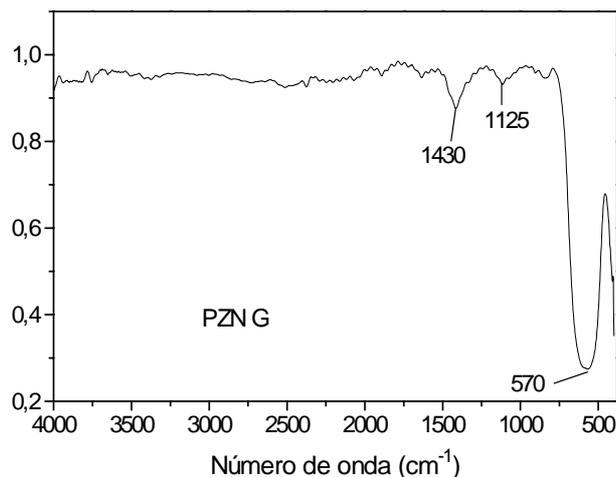
Tabela VI. Principais frequências no infravermelho para as amostras de PZN.

FREQUÊNCIAS (cm^{-1})	ATRIBUIÇÃO
3200 - 3550	- estiramento do grupo OH da cadeia ⁽⁹²⁾ - estiramento O-H associado ⁽⁹³⁾ - estiramento simétrico e antissimétrico OH da água ⁽⁹³⁾ - água de cristalização fracamente ligada ⁽⁹³⁾
1640 - 1615	- estiramento OH em água adsorvida ⁽⁹³⁾
1460 - 1450	- estiramento COO^- ⁽⁹⁴⁾
1150 - 1040	- deformação C-OH em alcoóis ⁽⁹³⁾
700 - 400, 580 - 520, 460 - 360	- ligação M-O da rede cristalina ⁽⁹⁵⁾ - ligação M-OH_2 da rede cristalina ⁽⁹⁵⁾



(a)

(b)



(c)

Figura 29. Espectros no infravermelho obtidos para pós calcinados a 800 °C por 2 horas: (a) PZN E; (b) PZN K; (c) PZN G.

A Figura 29 mostra alguns dos espectros obtidos para os pós calcinados a 800 °C por 2 horas. Verifica-se, nos espectros obtidos para as amostras com maior concentração de BT (7 mol%), a ausência ou pequenas bandas na região de 1450 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} características de carbonato (Figura 29.a e 29.c). Os carbonatos de bário são bastante estáveis até temperatura elevada (acima de 900 °C) portanto estas amostras poderiam apresentar maior porcentagem de carbonato de bário em relação as outras. A presença de carbonatos é prejudicial pois sua decomposição durante as etapas seguintes de processamento, gera porosidade do material quando da sinterização.

V.2.4 - Caracterização do pó quanto a morfologia

As características morfológicas do pó ou das partículas, isto é, tamanho, formato e aglomeração, tem grande influência nas etapas de compactação, sinterização e desenvolvimento microestrutural da cerâmica. Assim, é indispensável conhecer a morfologia das partículas e correlacioná-la com o desenvolvimento microestrutural durante a sinterização.

V.2.4.1 - Caracterização por ASAP

A seguir serão apresentados os resultados obtidos para todas as amostras preparadas e calcinadas a 800 °C por 2 horas ou a 900 °C por 1 hora.

Os resultados de área superficial específica, bem como volume e diâmetro de poros, encontram-se nas Tabelas VII, VIII, IX e X. Nestas Tabelas também estão colocados os valores dos tamanhos médios das partículas, calculados pela relação:

$$D = 6 / \rho A \quad (40)$$

onde **D** é o diâmetro médio das partículas; ρ é a densidade teórica do pó e **A** é a área específica da superfície do pó.

Analisando os resultados apresentados nas Tabelas VII e VIII verifica-se que com o aumento da temperatura de calcinação de 800 para 900 °C o diâmetro da partícula aumenta e a área superficial se reduz a 50% de seu valor. Observa-se também, uma diminuição do diâmetro dos poros, indicando que as partículas estão sinterizando com o aumento da temperatura, aumentando o tamanho das partículas e reduzindo o diâmetro dos poros.

Comparando os resultados de área superficial e diâmetro médio de partículas obtidos para as amostras preparadas com sementes de maior tamanho com aqueles obtidos para amostras preparadas com sementes de menor tamanho, verifica-se que os valores são próximos. Entretanto, verifica-se que tanto o volume de poros como o diâmetro médio de poros são maiores, para a maioria das amostras preparadas com sementes de maior tamanho, indicando que o tamanho das partículas sementes influe na morfologia do pó.

Tabela VII. Dados obtidos por isotermas de adsorção e dessorção para os pós de PZN calcinados a 800 °C por 2 horas.

Amostra	Área superficial (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (Å)	Diâmetro médio das partículas-µm
PZN A	10,93	0,0349	128	0,0703
PZN B	9,71	0,0331	136	0,0792
PZN C	27,57	0,0894	130	0,0279
PZN D	20,35	0,0823	149	0,0379
PZN E	9,34	0,0341	146	0,0823
PZN F	7,23	0,0261	144	0,105
PZN FG	8,02	0,0240	120	0,0959
PZN G	8,80	0,0331	151	0,0874
PZN H	8,85	0,0316	143	0,0869
PZN I	9,99	0,0396	159	0,0770
PZN IG	6,71	0,0282	168	0,115
PZN J	9,76	0,0360	148	0,0788
PZN K	9,74	0,0278	115	0,0789
PZN L	8,11	0,0287	142	0,0948
PZN LG	9,78	0,0380	155	0,0786
PZN M	12,12	0,0395	130	0,0634
PZN N	11,06	0,0400	128	0,0695
PZN O	11,44	0,0374	131	0,0672
PZN OG	11,22	0,0495	177	0,0686

Tabela VIII. Dados obtidos por isotermas de adsorção e dessorção para os pós de PZN calcinados a 900 °C por 1 hora.

Amostra	Área superficial (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (Å)	Diâmetro médio das partículas-µm
PZN A	4,56	0,0112	98	0,169
PZN B	4,37	0,0127	116	0,176
PZN C	4,80	0,0130	109	0,160
PZN D	2,69	0,0100	144	0,286
PZN E	3,79	0,0117	123	0,203
PZN F	3,37	0,0100	103	0,228
PZN FG	5,59	0,0205	146	0,138
PZN G	5,33	0,0157	183	0,144
PZN H	4,49	0,0137	122	0,171
PZN I	4,49	0,0157	118	0,171
PZN IG	6,42	0,0194	121	0,120
PZN J	4,00	0,0126	126	0,192
PZN L	3,12	0,0106	135	0,246
PZN LG	4,78	0,0163	136	0,161
PZN M	4,81	0,0129	107	0,160
PZN N	5,99	0,0175	117	0,128
PZN O	4,70	0,0129	110	0,164
PZN OG	6,15	0,0292	190	0,125

As Tabelas IX e X mostram o volume acumulativo de poros obtidos por adsorção e dessorção. Os valores do volume acumulativo de poros, obtidos por adsorção e dessorção, são semelhantes o que implica que não há poros fechados na amostra. Estes poros são prejudiciais a densificação devido a sua difícil eliminação e acabam se tornando poros residuais no interior da amostra ou contorno de grão.

Tabela IX. Dados de volumes de poros acumulativo obtidos por isotermas de adsorção e dessorção para os pós de PZN calcinados a 800 °C por 2 horas.

Amostra	Volume de poros por adsorção acumulativa (cm ³ g ⁻¹)	Volume de poros por dessorção acumulativa (cm ³ g ⁻¹)	Volume de microporo (10 ⁻³) (cm ³ g ⁻¹)
PZN A	0,0402	0,0413	-0,428
PZN B	0,0384	0,0395	-0,176
PZN C	0,0973	0,108	-1,199
PZN D	0,0823	0,0978	-0,836
PZN E	0,0398	0,0409	-0,447
PZN F	0,0306	0,0314	-0,091
PZN FG	0,0277	0,0303	0,174
PZN G	0,0374	0,0505	0,132
PZN H	0,0364	0,0413	-0,133
PZN I	0,0464	0,0479	-0,187
PZN IG	0,0337	0,0361	-0,450
PZN J	0,0415	0,0425	-0,276
PZN K	0,0308	0,0334	-----
PZN L	0,0315	0,0325	-0,248
PZN LG	0,0445	0,0527	0,009
PZN M	0,0456	0,0500	0,052
PZN N	0,0400	0,0458	-0,193
PZN O	0,0430	0,0459	-0,028
PZN OG	0,0580	0,0606	-0,132

Tabela X. Dados de volumes de poros acumulativo obtidos por isotermas de adsorção e dessorção para os pós de PZN calcinados a 900 °C por 1 horas.

Amostra	Volume de poros por adsorção acumulativa (cm ³ g ⁻¹)	Volume de poros por dessorção acumulativa (cm ³ g ⁻¹)	Volume de microporo (10 ⁻³) (cm ³ g ⁻¹)
PZN A	0,0133	0,0141	-0,209
PZN B	0,0129	0,0137	-0,267
PZN C	0,0133	0,0141	-0,154
PZN D	0,0116	0,0122	-0,559
PZN E	0,0119	0,0127	-0,167
PZN F	0,0105	0,0112	-0,196
PZN FG	0,0207	0,0233	-0,379
PZN G	0,0189	0,0187	-0,239
PZN H	0,0157	0,0162	-0,157
PZN I	0,0154	0,0158	-0,264
PZN IG	0,0198	0,0223	-0,291
PZN J	0,0148	0,0153	-0,173
PZN L	0,0107	0,0114	-0,175
PZN LG	0,0197	0,0209	-0,032
PZN M	0,0132	0,0140	0,016
PZN N	0,0200	0,0206	-0,121
PZN O	0,0151	0,0159	-0,165
PZN OG	0,0392	0,0416	-0,231

V.2.4.2 - Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura

Todas as amostras de PZN calcinadas a 800 ou 900 °C, moídas por 6 horas, preparadas com as sementes de menor tamanho quando caracterizadas por MEV apresentaram praticamente a mesma morfologia (grau de aglomeração e tamanho de partículas). Algumas micrografias podem ser vistas nas Figuras 30 a 33 onde se encontram também micrografias obtidas para as amostras preparadas com as sementes de maior tamanho, calcinadas nas mesmas condições de tempo e temperatura. Embora as amostras tenham sido dispersadas utilizando sonda ultrassom, observa-se nas micrografias (Figuras 30 e 33) partículas aglomeradas com grande diferença de forma, homogeneidade e tamanho. É possível observar também, que o tamanho de partículas dos pós calcinados a 800 °C é menor e os aglomerados formados são mais fracos, sem formação de pescoço entre as partículas. As amostras calcinadas a 900 °C apresentam um tamanho de partícula maior e formação de pescoço entre as mesmas. Isto indica que nesta temperatura, iniciou-se o processo de sinterização entre as partículas.

Comparando as micrografias obtidas para os pós de PZN preparados com as sementes de menor tamanho com os preparados com as sementes de maior tamanho (Figuras 30 a 33), observa-se que os pós preparados com as sementes de menor tamanho apresentam maior tamanho de partículas que os pós preparados com as sementes de maior tamanho, quando calcinadas nas mesmas condições. Os valores de tamanho de partículas para estas amostras estão apresentados na Tabela XI e diferem dos resultados obtidos por ASAP.

Observa-se nas micrografias obtidas para os pós calcinados a 900 °C por 1 hora, preparados com as sementes de maior tamanho (Figuras 32.b, 32.d, 33.b, 33.d e 33.f), a presença de partículas menores agregadas a superfície das partículas maiores. Esta mesma característica é notada para as amostras preparadas com as sementes de menor tamanho, só que neste caso há uma menor quantidade destas partículas (Figuras 32.a, 32.c, 33.a e 33.c). Micrografias com 50000X e 80000X de aumento foram obtidas a fim de se determinar o formato destas partículas menores (Figuras 33.e e 33.f). Porém, devido ao grande aumento não se conseguiu boa resolução, mas pode-se notar, em algumas fotos, que estas partículas apresentam forma piramidal característica de PZN pirocloro. Se levarmos em conta que as amostras que apresentam maior quantidade destas partículas são as sementadas com as sementes de maior tamanho, e que estas apresentaram maior

quantidade de fase pirocloro, não só nos resultados de DRX como também na análise quantitativa de fases, acredita-se que estas pequenas partículas agregadas as maiores são partículas de PZN pirocloro.

Tabela XI. Valores de tamanho de partículas, obtidos por MEV, para pós de PZN preparados em diferentes condições de temperatura e tempo de calcinação

Amostra	Tamanho de Partículas (nm)	
	Amostras calcinadas a 800°C / 2h	Amostras calcinadas a 900°C / 1h
PZN F	70 - 170	630 - 940
PZN FG	88 - 120	600 - 1070
PZN I	70 - 120	220 - 705
PZN IG	80	100 - 600
PZN L	170 - 820	860 - 1340
PZN LG	50 - 70	90 - 600
PZN O	70 - 90	210 - 950
PZN OG	45 - 88	90 - 300

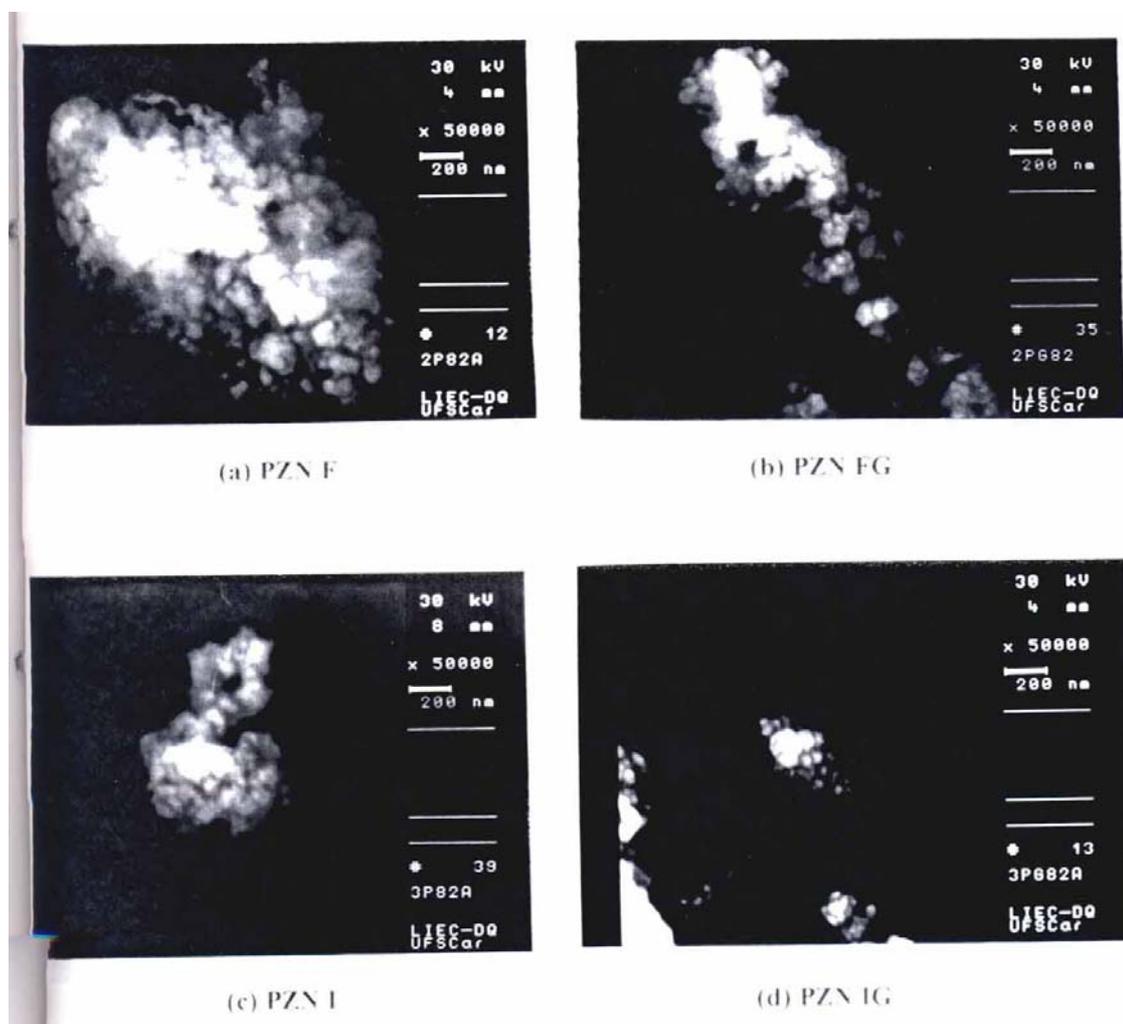


Figura 30. Micrografias obtidas por MEV para os pós de PZN calcinados a 800 °C por 2 horas e moídos por 6 horas.

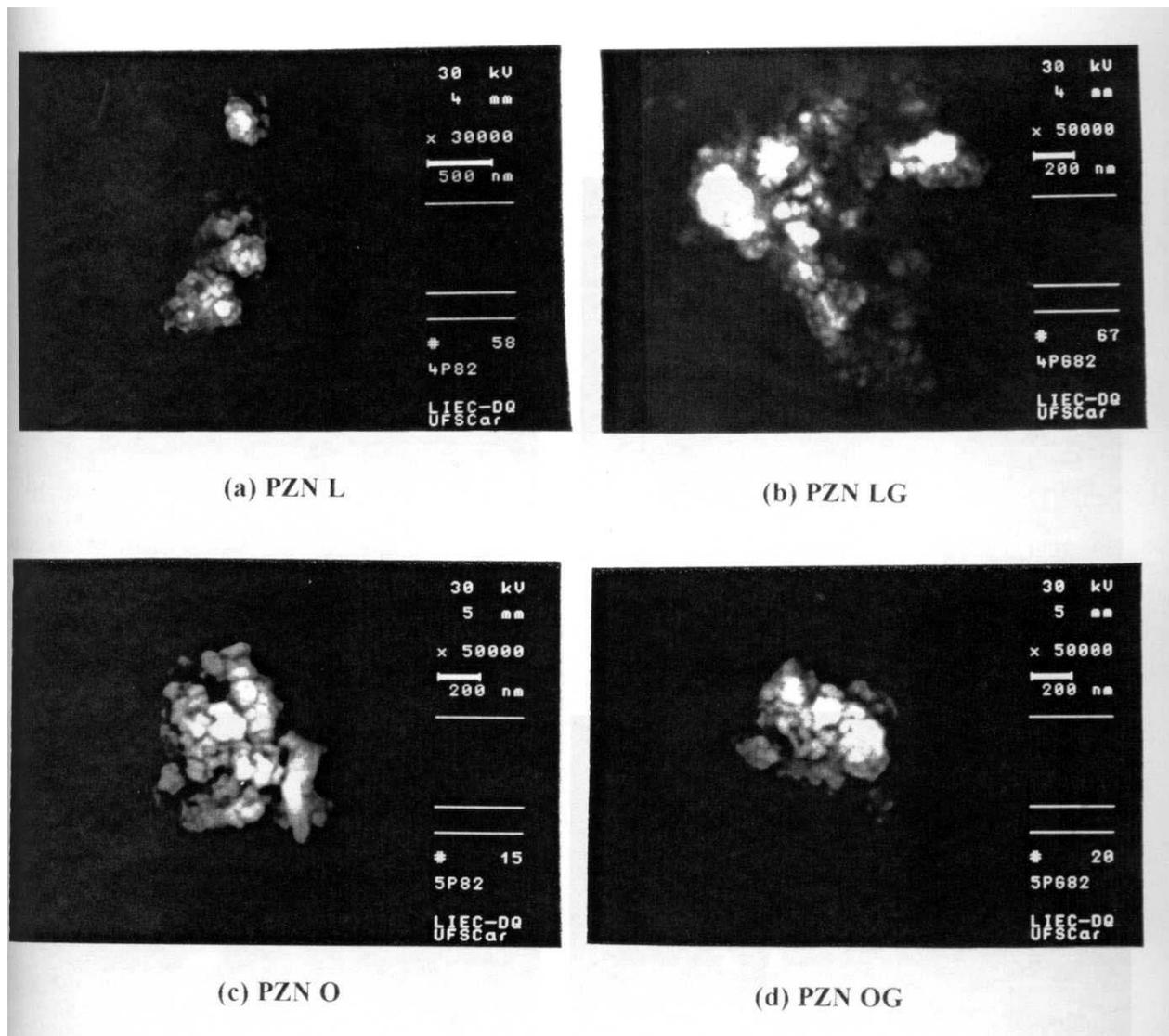


Figura 31. Micrografias obtidas por MEV para os pós de PZN calcinados a 800 °C por 2 horas e moídos por 6 horas

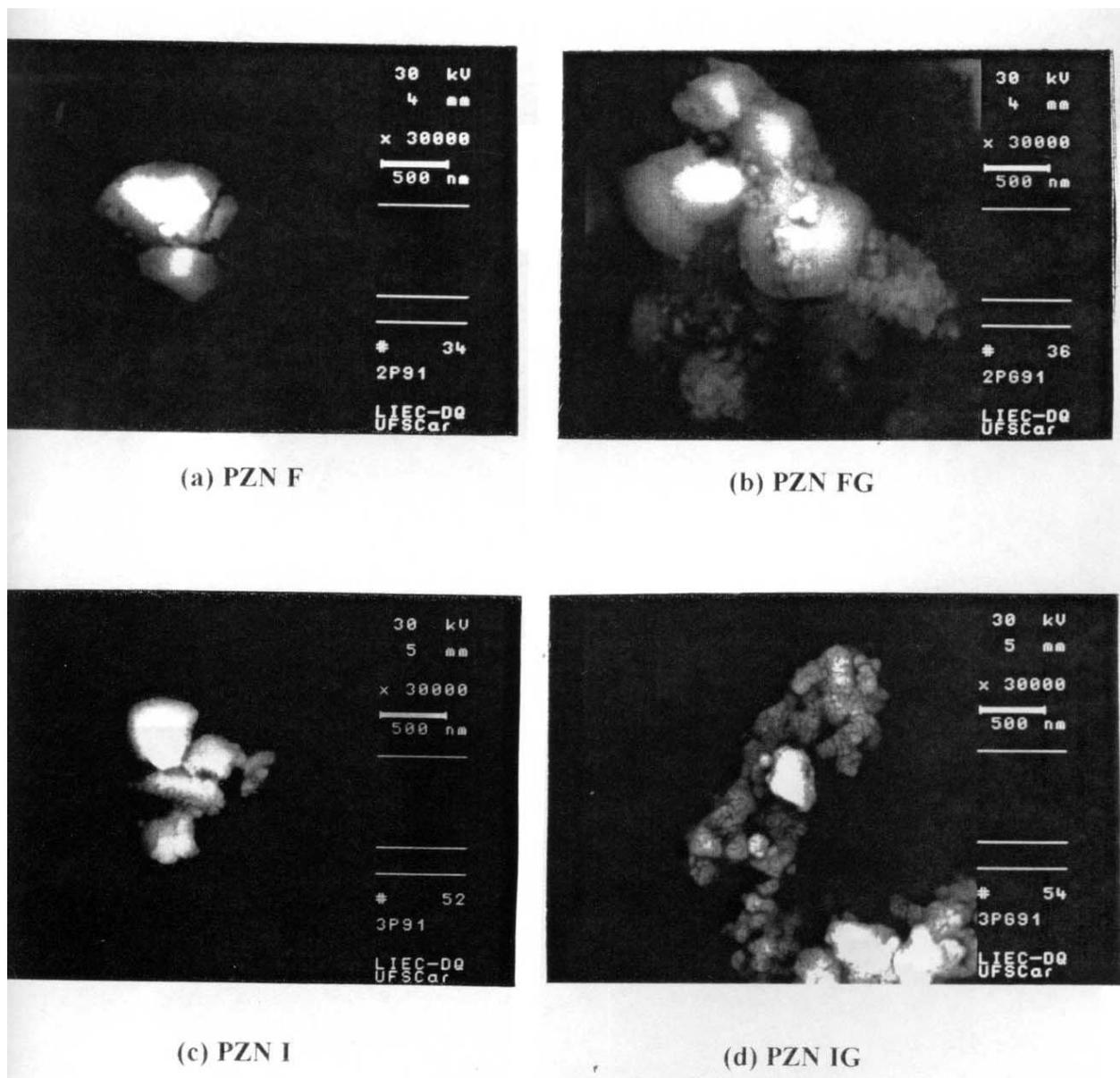


Figura 32. Micrografias obtidas por MEV para os pós de PZN calcinados a 900 °C por 1 hora e moídos por 6 horas.

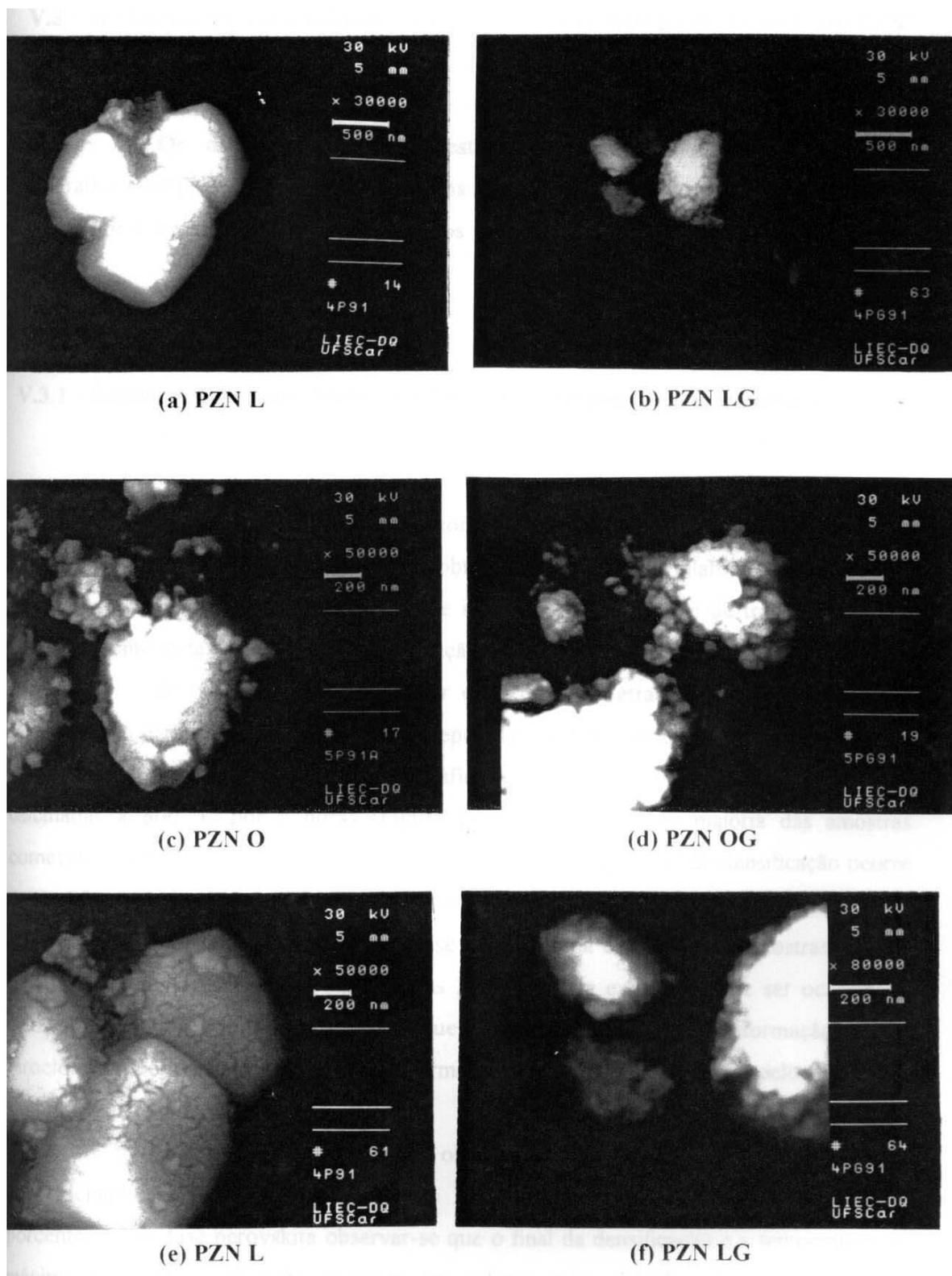


Figura 33. Micrografias obtidas por MEV para os pós de PZN calcinados a 900 °C por 1 hora e moídos por 6 horas.

V.3 - SINTERIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO PZN

Os dados apresentados nesta seção foram obtidos para compactos preparados a partir de pós de PZN calcinados a 800 °C por 2 horas ou a 900 °C por 1 hora, moídos por 6 horas, peletizados e prensados uniaxialmente a 15 MPa e isostaticamente a 200 MPa

V.3.1 - Sinterização desenvolvida em dilatometro com taxa de aquecimento constante

O conhecimento prévio do comportamento do PZN durante o processo de sinterização nas diferentes condições, foi obtido por ensaios de dilatométrica. Os ensaios possibilitaram identificar as temperaturas de início de densificação e de transformação de fase bem como as taxas de máximas densificação.

As curvas da retração linear e da taxa de retração linear, em função da temperatura, para as amostras de PZN preparadas com as sementes de menor tamanho estão ilustradas nas Figuras 34 a 37. No gráfico de retração linear obtido para as amostras calcinadas a 800 °C por 2 horas (Figura 34) verifica-se que a maioria das amostras começam a densificar no intervalo de 600 a 650 °C e a máxima taxa de densificação ocorre entre 950 e 1000 °C, indicando que estas cerâmicas podem ser sinterizadas a uma temperatura menor que 1000 °C. Observa-se também uma expansão das amostras quando se atinge a temperatura de 950 °C, Figuras 34 e 36. Esta expansão pode ser ocasionada pelas transformações de fases simultâneas que ocorrem nas amostras (transformação da fase pirocloro em perovskita e posterior transformação da fase perovskita em pirocloro), devido a alta instabilidade da fase perovskita⁽⁴⁴⁾.

As curvas de retração linear obtidas para amostras processadas a partir dos pós calcinados a 900 °C estão na Figura 35. Embora estes pós apresentassem maior porcentagem de fase perovskita observar-se que o final da densificação e a temperatura de máxima taxa de densificação ocorrem em valores mais elevados. Isto sugere que a

calcinação a 900 °C não favorece a sinterização, com alta densificação, a baixas temperaturas, quando o tempo de sinterização é menor que 2 horas.

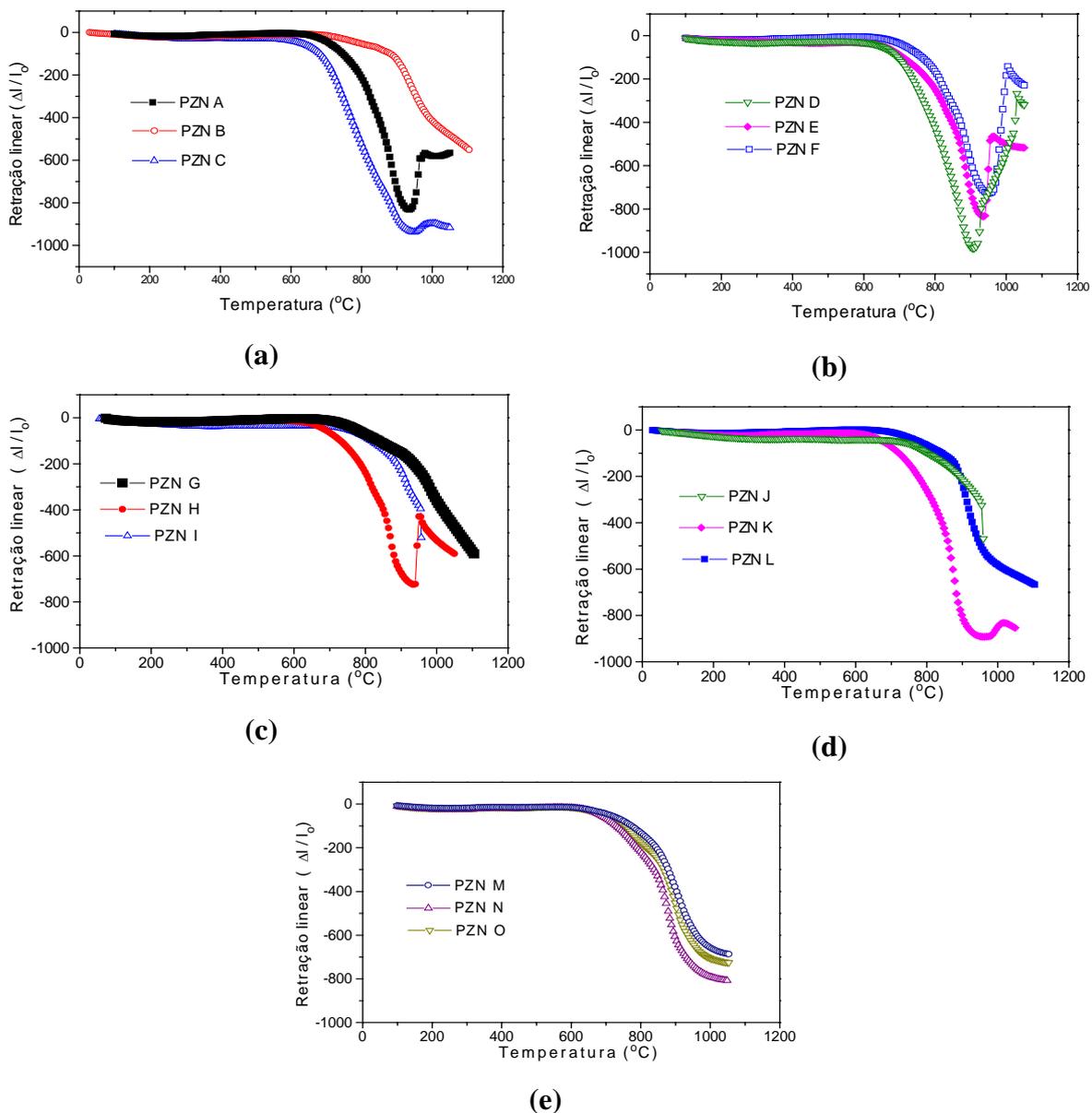


Figura 34. Curvas de retração linear obtidas por dilatometria, para as amostras de PZN calcinadas a 800 °C por 2 horas, da temperatura ambiente até 1200 °C com velocidade de aquecimento de 10 °C / min, sob fluxo de ar sintético (vazão de 30 cm³/s).

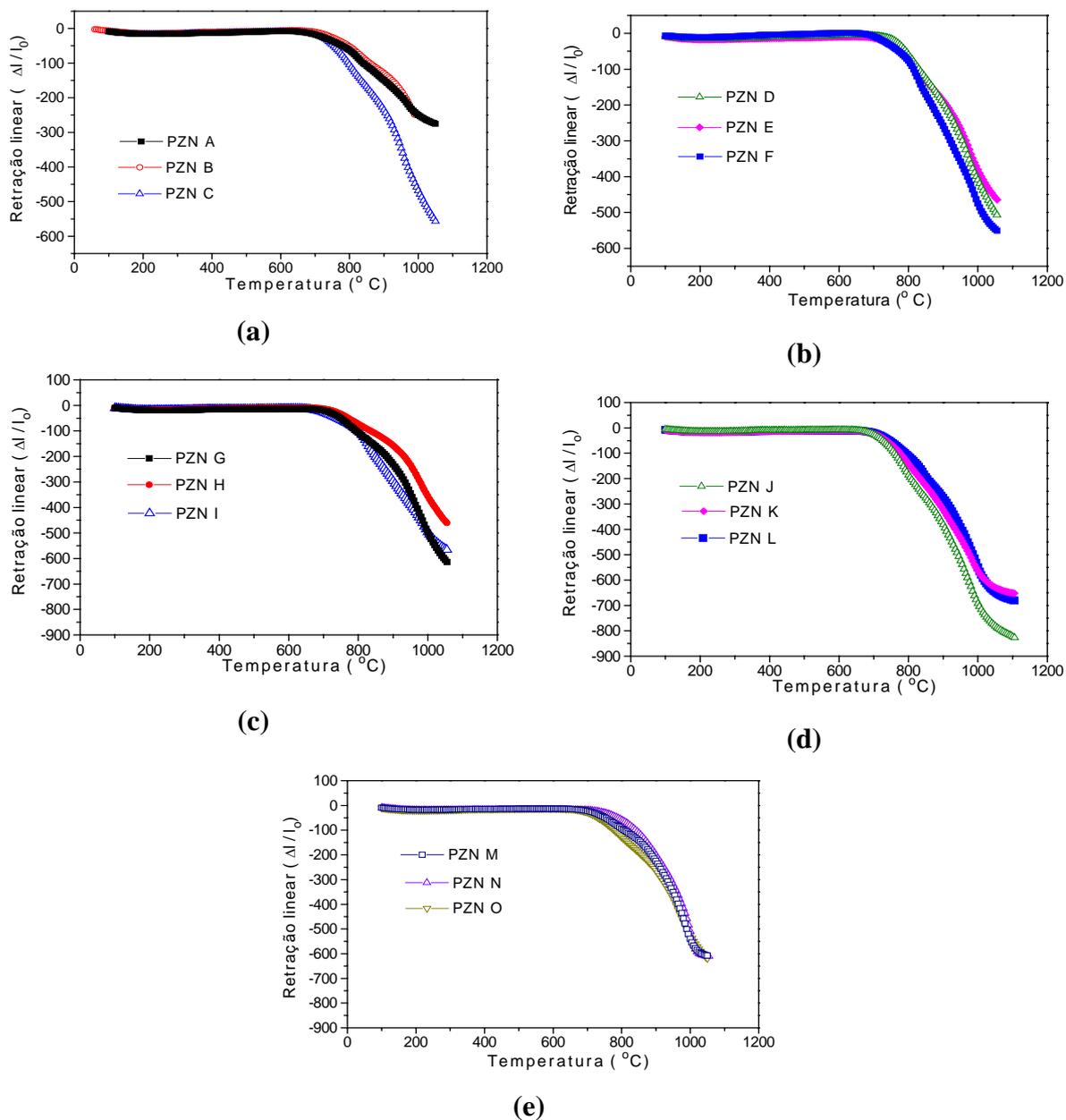


Figura 35. Curvas de retração linear obtidas por dilatometria, para as amostras de PZN calcinadas a 900 °C por 1 hora, da temperatura ambiente até 1200 °C com velocidade de aquecimento de 10 °C / min, sob fluxo de ar sintético (vazão de 30 cm³/s).

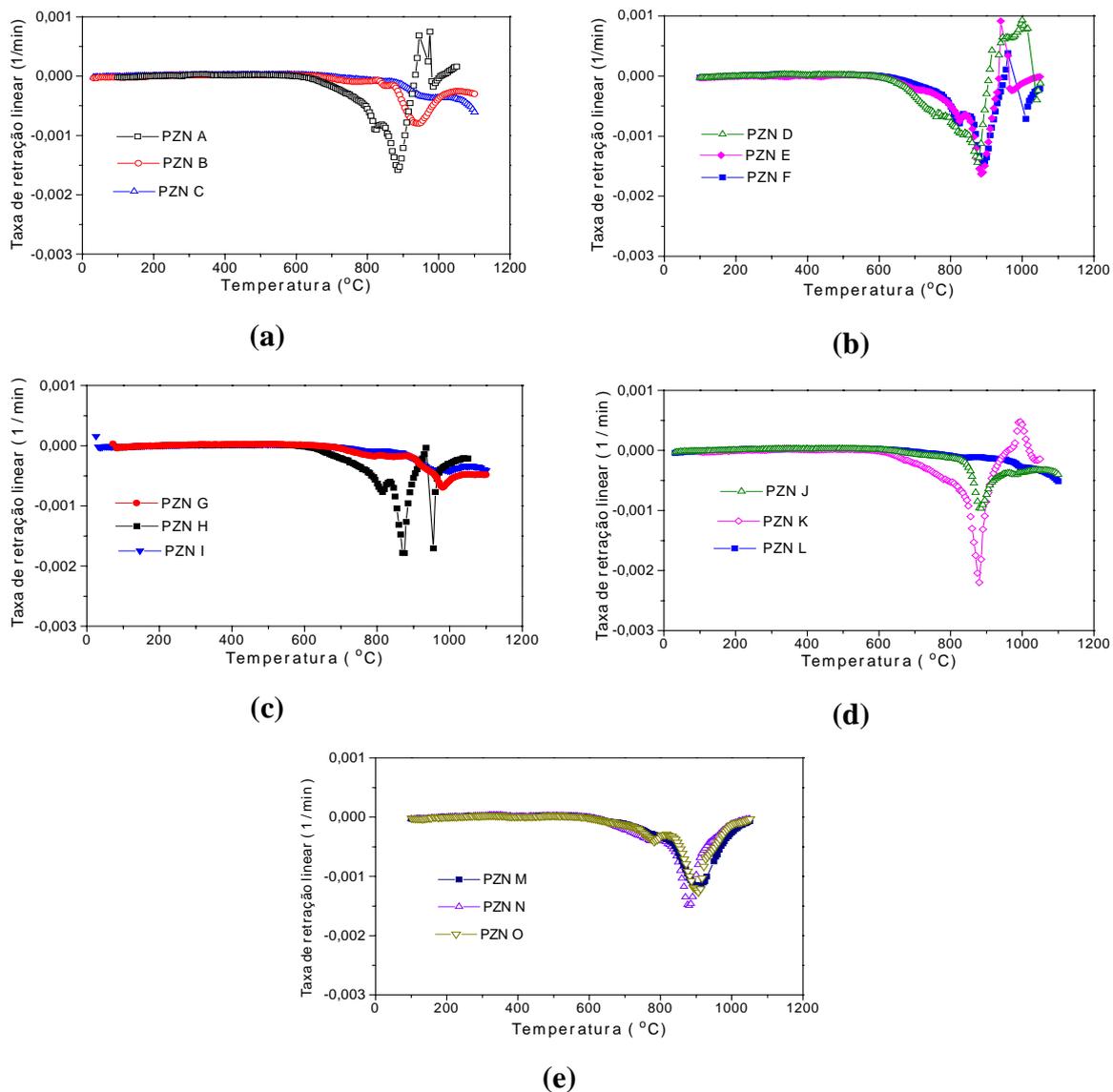


Figura 36. Curvas da taxa de retração linear obtidas por dilatométria para as amostras de PZN processadas a partir do pó calcinado a 800 °C/2h, da temperatura ambiente até 1200 °C com velocidade de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de ar sintético (vazão de 30 cm³/s)

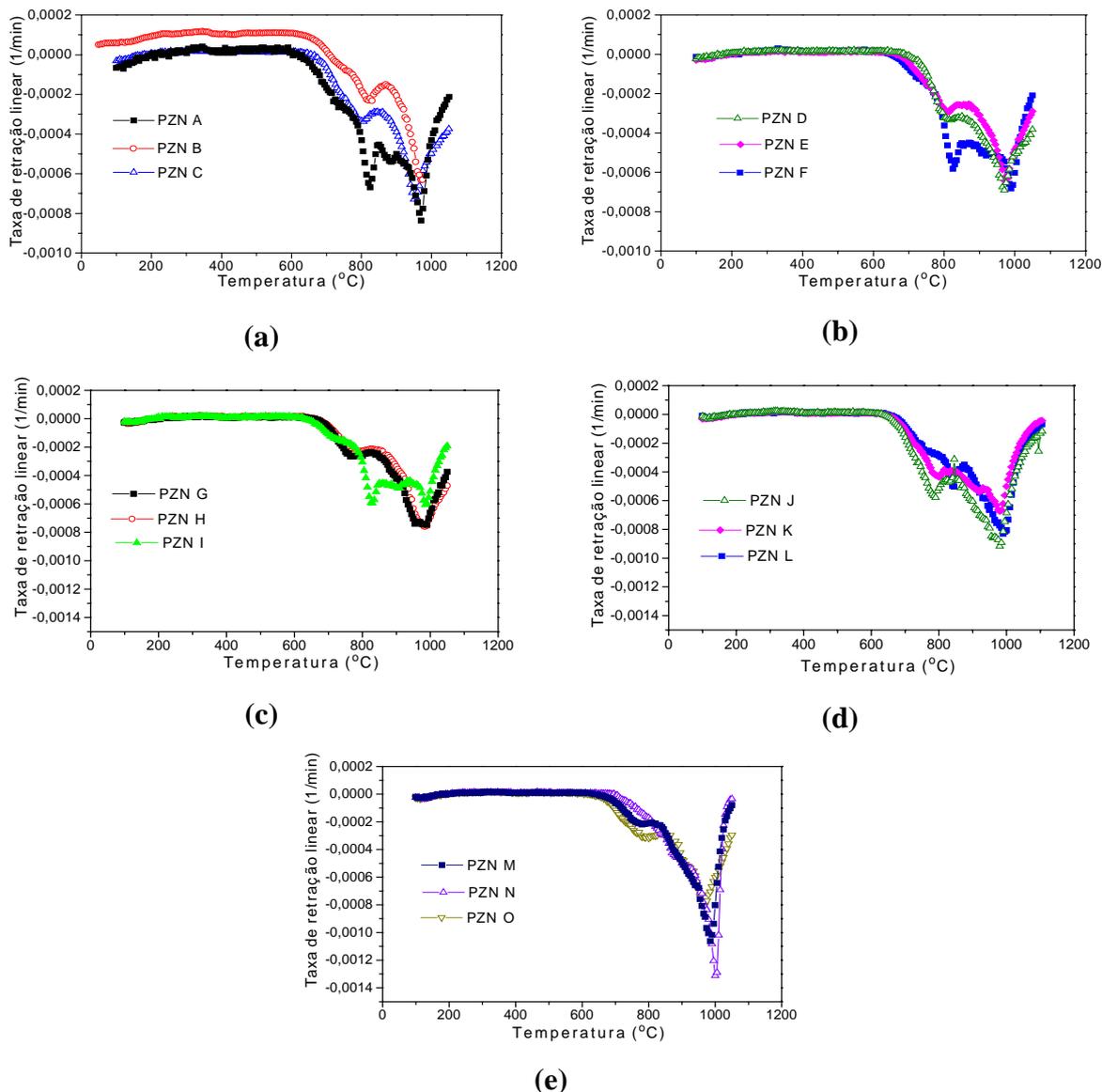


Figura 37. Curvas da taxa de retração linear obtidas por dilatométria para as amostras de PZN calcinadas a 900 °C/1h, da temperatura ambiente até 1200 °C com velocidade de aquecimento de 10 °C / min, sob fluxo de ar sintético (vazão de 30 cm³/s).

As curvas de taxa de retração linear das amostras obtidas a partir dos pós calcinados a 800 °C e 900 °C são apresentadas nas Figuras 36 e 37. Na Figura 36 a maioria das curvas apresentam um ombro pequeno na região de 800 °C e a máxima taxa de retração ocorre em torno de 900 °C, indicando a existência de dois estágios de sinterização: o primeiro estágio se deve a sinterização intra aglomerados e o segundo devido a sinterização entre os aglomerados. Para as curvas da Figura 37 verifica-se o mesmo

comportamento, porém, com o ombro mais intenso a 800 °C e a temperatura de máxima taxa deslocada para a região de 1000 °C. Estas diferenças de comportamento se deve à temperatura de calcinação do pó (900 °C) a qual gerou aglomerados fortes, pela formação de pescoços entre as partículas, como pôde ser observado nas micrografias das Figuras 32 e 33. Os pós calcinados a 800 °C mostram a predominância do processo de sinterização entre as partículas, pois os aglomerados presentes são mais fracos e portanto foi possível rompê-los, na sua maioria, durante a prensagem. Portanto, as diferenças observadas, na região de 800 °C, entre as Figuras 36 e 37 estão ligadas ao grau de interação entre as partículas desenvolvido quando da calcinação.

V.3.1.1 - Efeito do tamanho das partículas sementes durante a sinterização do PZN

A influência do tamanho das partículas sementes no comportamento do PZN durante a sinterização foi avaliada por dilatométrica.

As curvas da retração linear e da máxima taxa de retração linear em função da temperatura para as amostras de PZN preparadas com os dois tamanhos de partículas sementes estão ilustradas nas Figuras 38 a 41. No gráfico de retração linear (Figura 38), obtido para as amostras processadas a partir dos pós calcinados a 800 °C por 2 horas, verifica-se que a temperatura de início de densificação ocorre em torno de 700 °C para as amostras FG e LG e a 880 °C para a amostra IG. A máxima taxa de densificação ocorre a 900 °C para as amostras FG e LG e para a amostra IG a temperatura final de densificação está acima de 1150 °C e portanto, não pode ser observada na Figura 38.

Comparando-se as Figuras 38 e 39 nota-se que para as amostras preparadas a partir do pó calcinado a 900 °C a temperatura de máxima densificação está acima de 1050 °C, evidenciando que a temperatura final de densificação é menor que para as amostras processadas a partir dos pós calcinados a 800 °C, cujas curvas estão na Figura 38. Comportamento este análogo ao observado para as amostras preparadas com sementes de menor tamanho.

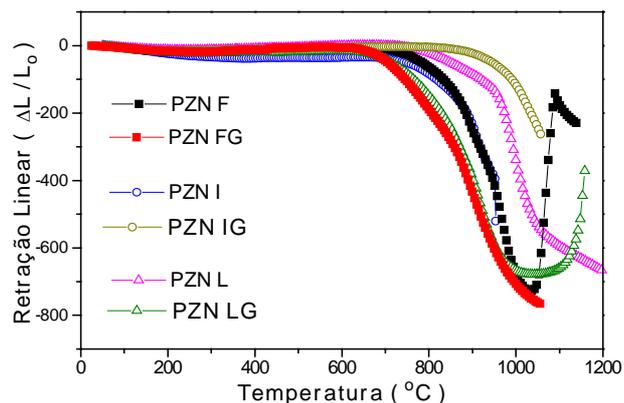


Figura 38. Curvas de retração linear obtidas por dilatometria para as amostras de PZN calcinadas a 800 °C por 2 horas, da temperatura ambiente até 1200 °C com velocidade de aquecimento de 10 °C / min, sob fluxo de ar sintético (vazão de 30 cm³/s).

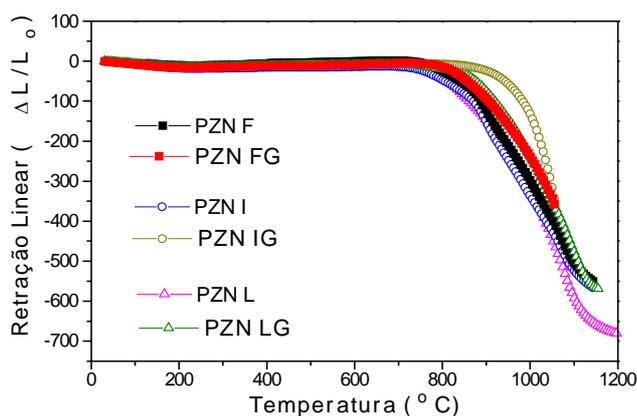


Figura 39. Curvas de retração linear obtidas por dilatometria para as amostras de PZN calcinadas a 900 °C por 1 hora, da temperatura ambiente até 1200 °C com velocidade de aquecimento de 10 °C / min, sob fluxo de ar sintético (vazão de 30 cm³/s).

Outra característica a ser notada nas curvas de retração linear e taxa de retração linear obtidas para amostras calcinadas a 900 °C, Figuras 39 e 41, é que as amostras preparadas com as sementes de maior tamanho apresentam temperatura de máxima taxa de densificação maior, quando comparadas com a obtida para as amostras preparadas com as sementes de menor tamanho, o que indica que a frequência de núcleos cristalinos influencia no processo de sinterização. Amostras com menor frequência de

núcleos cristalinos necessitam ser sinterizadas a temperaturas ou tempos maiores a fim de se promover a máxima densificação.

Verifica-se, Figura 40, que existe um ombro em torno de 760 °C para a amostra FG, 1020 °C para a amostra IG, 870 °C para a amostra LG quando calcinadas a 800 °C e para a calcinação a 900 °C estes valores se deslocam: 900 °C para FG, 1050 °C para IG e 1000 °C para LG, indicando, como no caso das amostras preparadas com as sementes com menor tamanho de partículas, a existência de dois estágios de sinterização: o primeiro estágio se deve a sinterização dentro dos aglomerados e o segundo estágio ocorre acima de 1000 °C e se deve a sinterização entre os aglomerados. Observa-se nas micrografias obtidas para os pós calcinados a 900 °C (Figuras 32 e 33) a formação de pescoços entre as partículas. Nos pós calcinados a 800 °C tem-se apenas a formação de aglomerados fortes mas que podem ser rompidos durante a prensagem.

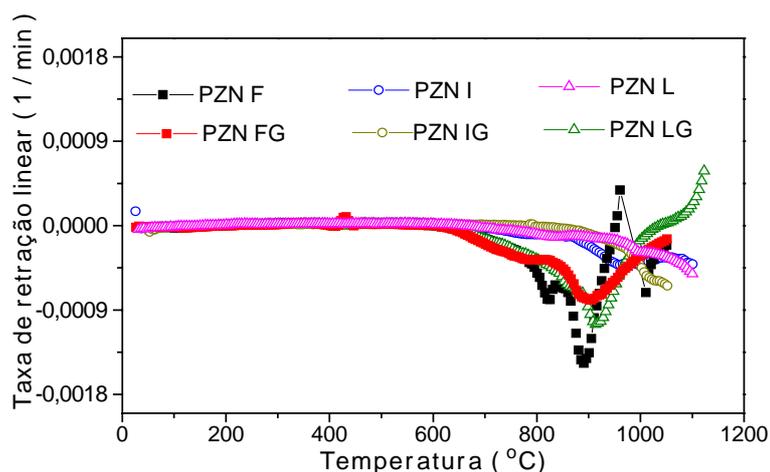


Figura 40. Curvas da taxa de retração linear obtidas por dilatometria para as amostras de PZN calcinadas a 800 °C/2h, da temperatura ambiente até 1200 °C com velocidade de aquecimento de 10 °C / min, sob fluxo de ar sintético (vazão de 30 cm³/s).

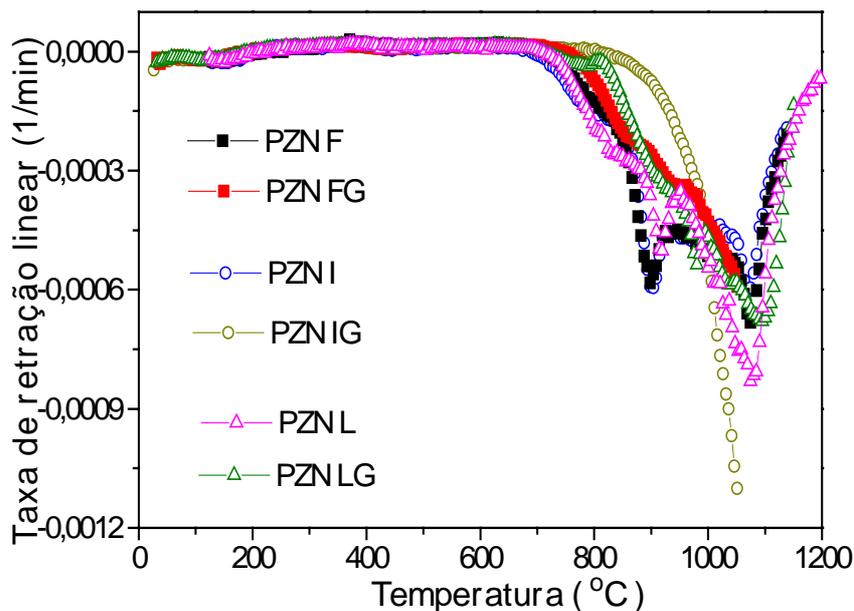


Figura 41. Curvas da taxa de retração linear obtidas por dilatometria para as amostras de PZN calcinadas a 900 °C/1h, da temperatura ambiente até 1200 °C com velocidade de aquecimento de 10 °C / min, sob fluxo de ar sintético (vazão de 30 cm³/s).

V.3.2 - Sinterização desenvolvida em forno tipo mufla

Nas Tabelas XII a XXIV estão resumidos os dados de sinterização dos compactos, obtidos por várias condições de síntese. Neste caso as amostras foram sinterizadas em um forno tipo mufla com temperatura e atmosfera de sinterização controladas. As amostras foram introduzidas no forno pré aquecido a 500 °C e aquecidas com uma taxa constante de 10 °C por minuto até a temperatura de sinterização e então, mantidas em isotermas. Com o objetivo de evitar a transformação da fase perovskita em pirocloro, na etapa do resfriamento após o término da sinterização, os compactos foram retirados do forno na temperatura de 850 °C. Para cálculos de porcentagem da densidade teórica atingida utilizou-se a densidade teórica do PZN puro (7,8 g/cm³)⁽⁶⁰⁾.

Observando as Tabelas XII a XXIV verifica-se que variação de massa das amostras, durante a sinterização, depende da composição da amostra, da temperatura de calcinação, da temperatura e tempo de sinterização. Verifica-se que para as amostras preparadas a partir dos pós calcinados a 800 °C as melhores condições de sinterização para se atingir uma taxa de densificação próxima a 100% são: 950 °C por 6 e 12 horas (Tabelas

XII a XVI). Para as amostras preparadas a partir dos pós calcinados a 900 °C as melhores condições são 950 °C, para tempos maiores que 4 horas, e 1100 °C (Tabelas XVII a XXI). Nestas condições de sinterização tanto o ganho como a perda de massa das amostras são menores e obteve-se uma boa densificação para a maioria das amostras.

Tabela XII. Dados do estudo de sinterização realizada em forno mufla com temperatura controlada, obtidos para as amostras preparadas com os pós calcinados a 800 °C por 2 horas.

°C / h	AMOSTRA A		AMOSTRA B		AMOSTRA C	
	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)
950 / 1	4	96	6	97	6	94
950 / 6	2	90	1	97	5	94
950 / 12	4	99	4	90	--	102
1000 / 1	8	94	8	94	9	86
1100 / 1	0,1	93	+ 0,2	93	9	91
1100 / 6	9	95	8	93	12	87

Tabela XIII. Dados do estudo de sinterização realizada em forno mufla com temperatura controlada, obtidos para as amostras preparadas com os pós calcinados a 800 °C por 2 horas.

°C / h	AMOSTRA D		AMOSTRA E		AMOSTRA F	
	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)
950 / 1	4	96	3	96	2	100
950 / 6	+2	97	2	96	6	90
950 / 12	6	95	5	93	5	94
1000 / 1	7	94	6	95	5	90
1100 / 1	+3	94	+3	97	9	94
1100 / 2	0,4	94	+0,6	97	0,8	96
1100 / 6	4	98	5	97	3	99

Tabela XIV. Dados do estudo de sinterização realizada em forno mufla com temperatura controlada, obtidos para as amostras preparadas com os pós calcinados a 800 °C por 2 horas.

°C / h	AMOSTRA G		AMOSTRA H		AMOSTRA I	
	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)
950 / 1	2	93	1	100	0,1	100
950 / 2	5	98	6	99	5	97
950 / 4	2	101	2	94	4	103
950 / 6	0,3	102	+3	103	1	99
1000 / 1	2	83	2	94	4	94
1000 / 2	4	99	3	99	4	101
1100 / 1	+2	99	+3	105	12	92

Tabela XV. Dados do estudo de sinterização realizada em forno mufla com temperatura controlada, obtidos para as amostras preparadas com os pós calcinados a 800 °C por 2 horas.

°C / h	AMOSTRA J		AMOSTRA K		AMOSTRA L	
	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)
950 / 1	--	98	1	96	2	95
950 / 2	4	107	4	110	4	101
950 / 8	0,4	109	0,8	105	0,8	106
950 / 12	2	98	2	99	1	94
1000 / 1	2	98	4	97	4	91
1000 / 2	4	94	2	95	2	98
1100 / 1	+2	92	5	98	10	94
1100 / 4	x	x	x	x	5	98
1100 / 6	x	x	x	x	7	98

Tabela XVI. Dados do estudo de sinterização realizada em forno mufla com temperatura controlada, obtidos para as amostras preparadas com os pós calcinados a 800 °C por 2 horas.

°C / h	AMOSTRA M		AMOSTRA N		AMOSTRA O	
	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)
950 / 8	+0,1	94	+2	96	0,5	99
950 / 12	4	96	2	97	3	96
1100 / 1	+4	103	+2	105	7	93

Tabela XVII. Dados do estudo de sinterização realizada em forno mufla com temperatura controlada, obtidos para as amostras preparadas com os pós calcinados a 900 °C por 1 hora.

°C / h	AMOSTRA A		AMOSTRA B		AMOSTRA C	
	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)
950 / 1	3	100	2	91	2	88
950 / 4	+2	105	+1	104	+2	103
950 / 6	0,1	102	0,4	102	+0,3	98
950 / 12	5	95	1	102	x	x
1000 / 1	+4	104	+2	103	6	95
1100 / 1	+4	104	+2	103	6	95
1100 / 2	+0,6	104	+1	102	x	x

Tabela XVIII. Dados do estudo de sinterização realizada em forno mufla com temperatura controlada, obtidos para as amostras preparadas com os pós calcinados a 900 °C por 1 hora.

°C / h	AMOSTRA D		AMOSTRA E		AMOSTRA F	
	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)
950 / 1	4	91	1	94	1	86
950 / 4	+2	106	+1	101	+0,1	97
950 / 6	+2	105	+3	102	+0,7	102
950 / 12	1	98	+0,3	96	x	x
1000 / 1	4	90	3	96	4	98
1100 / 1	+3	106	+2	106	6	97

Tabela XIX. Dados do estudo de sinterização realizada em forno mufla com temperatura controlada, obtidos para as amostras preparadas com os pós calcinados a 900 °C por 1 hora.

°C / h	AMOSTRA G		AMOSTRA H		AMOSTRA I	
	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)
950 / 1	+2	90	+3	90	+1	89
950 / 4	+2	97	+2	98	+2	99
950 / 6	+3	95	+0,2	103	+3	94
950 / 12	+0,2	97	+0,03	102	x	x
1000 / 2	----	94	1	100	----	94
1100 / 1	x	x	+2	106	6	102
1100 / 2	6	102	+9	103	x	x

Tabela XX. Dados do estudo de sinterização realizada em forno mufla com temperatura controlada, obtidos para as amostras preparadas com os pós calcinados a 900 °C por 1 hora.

°C / h	AMOSTRA J		AMOSTRA K		AMOSTRA L	
	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)
950 / 1	+1	94	+1	89	+0,5	95
950 / 2	3	104	2	109	2	99
950 / 4	+2	97	+2	98	+2	99
950 / 6	+0,2	103	+1	96	x	x
1000 / 2	0,3	103	---	92	---	93
1100 / 1	+2	101	+4	107	7	98
1100 / 6	x	x	+0,2	101	1	109

Tabela XXI. Dados do estudo de sinterização realizada em forno mufla com temperatura controlada, obtidos para as amostras preparadas com os pós calcinados a 900 °C por 1 hora.

°C / h	AMOSTRA M		AMOSTRA N		AMOSTRA O	
	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)
950 / 2	3	94	5	89	3	105
950 / 4	+2	96	+3	99	+2	102
950 / 8	+2	90	+3	97	x	x
1100 / 1	+3	97	+5	103	8	97

Tabela XXII. Dados do estudo de sinterização realizada em forno mufla com temperatura controlada, obtidos para amostras preparadas com os pós calcinados a 800 °C por 2 horas.

Amostra	T (°C)/hora	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)
F	950 / 6	6	90
	950 / 12	5	94
	1000 / 1	5	90
	1100 / 1	9	94
	1100 / 6	3	99
FG	950 / 6	0,3	94
	1000 / 1	+2	95
	1100 / 1	10	84
	1100 / 4	2	91
	1100 / 6	+1	97
I	1000/1	4	94
	1100 / 1	12	92
IG	1000 / 1	+3	76
	1100 / 1	+3	87
	1100 / 4	+4	90
	1100 / 6	2	86
L	1000 / 1	4	91
	1000 / 2	2	98
	1100 / 1	10	94
	1100 / 6	7	98
LG	1000/1	+2	90
	1000 / 2	+1	100
	1100 / 1	9	68
	1100 / 2	12	100
	1100 / 6	0,4	85
O	1100 / 6	2	98
OG	1000 / 1	---	93
	1100 / 6	+0,4	97

Tabela XXIII. Dados do estudo de sinterização realizada em forno mufla com temperatura controlada, obtidos para amostras preparadas com os pós calcinados a 900 °C por 1 hora.

Amostra	T (°C)/hora	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)
F	950 / 6	+1	102
	1000 / 1	4	98
	1100 / 1	6	97
	1100 / 4	2	102
	1100 / 6	4	99
FG	950 / 6	+1	93
	1000 / 1	+3	100
	1100 / 1	9	92
	1100 / 2	+9	105
I	1100 / 1	6	102
	1100 / 6	+1	97
IG	950 / 12	+4	79
	1000 / 1	+3	78
	1100 / 1	+4	87
	1100 / 4	+9	93
	1100 / 6	+6	88
L	1000 / 2	---	93
	1100 / 1	7	98
	1100 / 6	1	109
LG	950 / 12	+2	79
	1000 / 1	+3	95
	1000 / 2	+2	90
	1100 / 1	10	98
	1100 / 2	+9	100
	1100 / 4	+1	103
	1100 / 6	+3	104

Tabela XXIV. Dados do estudo de sinterização realizada em forno mufla com temperatura controlada, obtidos para as amostras preparadas com os pós calcinados a 900 °C por 1 hora.

Amostra	T (°C)/hora	Perda de massa (%)	Densidade relativa (%)
O	1100 / 4	0,7	105
	1100 / 6	0,6	99
OG	1100 / 4	+1	98
	1100 / 6	+4	95

Comparando os resultados obtidos, em diferentes condições de sinterização, para as amostras preparadas com as sementes de menor tamanho com aqueles obtidos para as amostras preparadas com as sementes de maior tamanho (Tabelas XXII e XXIV) verifica-se que as amostras preparadas com sementes de maior tamanho praticamente não densificam a temperaturas de sinterização menores que 1100 °C. Isto era de se esperar pois, não se observa nos resultados obtidos por dilatométrica para as amostras calcinadas a 900 °C (Figuras 39 e 41), até a temperatura de 1050 °C o final da densificação, indicando que estas deveriam densificar a uma temperatura maior de sinterização.

Para as amostras preparadas com sementes de maior tamanho nota-se, Tabelas XXII a XXIV, que mesmo quando sinterizadas a 1100 °C o tempo de sinterização deve ser maior que 2 horas a fim de se obter cerâmicas densas. Isto indica que o tamanho das partículas sementes influencia no processo de sinterização. Um maior tamanho das partículas sementes leva a um aumento tanto da temperatura como do tempo de sinterização, tornando estes sistemas impróprios principalmente para o uso em capacitores cerâmicos de multicamadas que utilizam eletrodos de baixo custo, como os com composições ricas em prata. Estes eletrodos têm baixo ponto de fusão e portanto os capacitores necessitam ser sinterizados a temperaturas iguais ou menores que 1000 °C^(10, 35, 36).

V.3.2.1 - Influência de aditivos, da temperatura e do tempo de calcinação e sinterização na esbidade da fase perovskita e na microestrutura da cerâmica

Os dados apresentados nesta seção se referem as amostras preparadas com as sementes de menor tamanho e calcinadas a 800 °C por 2 horas ou a 900 °C por 1 hora e sinterizadas em diferentes condições. Os resultados de variação da massa, bem como da densidade relativa destes compactos foram mostrados nas Tabelas XII a XXI.

Os DRX obtidos da superfície das pastilhas sinterizadas e lixadas são apresentados nas Figuras 42 a 51.

Os DRX apresentados nas Figuras 42 a 46 mostram a presença das fases perovskita e pirocloro para amostras obtidas a partir do pó calcinado a 800 °C por 2 horas. Comparando-se estes difratogramas com os das Figuras 16 a 18, obtidos para os respectivos pós, após a calcinação, verifica-se que ocorreu a transformação da fase pirocloro em perovskita durante a sinterização, já que a quantidade de fase perovskita presente nos pós é menor que a obtida após a sinterização. Portanto, os pós calcinados a 800 °C por 2 horas, embora com porcentagem elevada de fase pirocloro, quando processado e sinterizado a 950 e 1100 °C permite obter cerâmicas com densidade próxima a máxima e pequena concentração de fase pirocloro. Estas mesmas amostras quando sinterizadas a 1000 °C apresentam menor porcentagem de transformação de fase pirocloro em perovskita.

O efeito da adição de BT e PT na estabilização da fase perovskita também foi estudado nas amostras calcinadas a 800 °C e sinterizadas em diferentes condições. Um aumento de BT de 5 mol% (amostra B) para 7 mol% (amostra E) favorece a formação da fase perovskita após a sinterização (ver DRX das Figuras 42 e 43). O aumento da concentração do PT também favorece a formação da fase perovskita (ver DRX das Figuras 44 a 46).

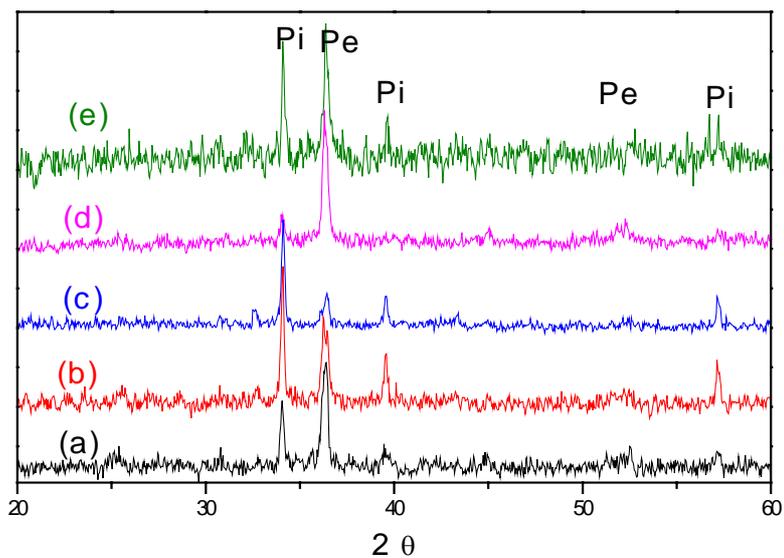


Figura 42. DRX das amostras B calcinadas a 800 °C e sinterizadas em diferentes condições (K_{α} de Co):

- | | |
|--------------------|--------------------|
| (a) 950 °C / 1 h; | (d) 1100 °C / 1 h; |
| (b) 950 °C / 2 h; | (e) 1100 °C / 2 h. |
| (c) 1000 °C / 1 h; | |

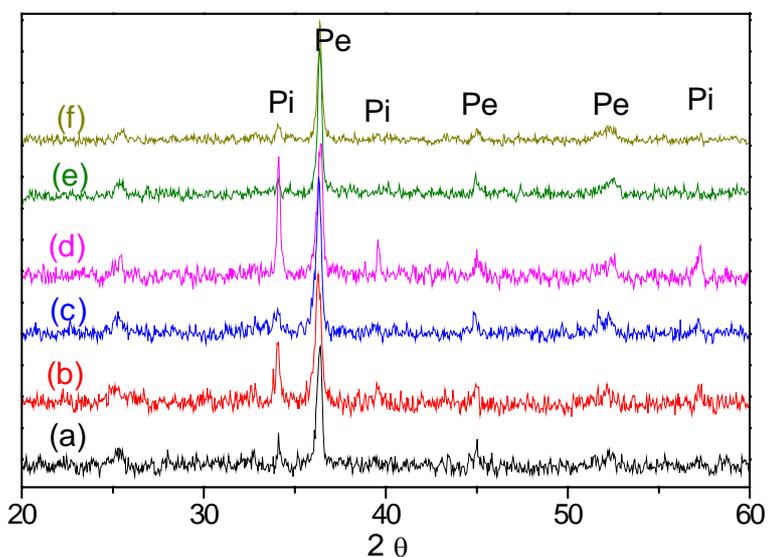


Figura 43. DRX das amostras E calcinadas a 800 °C e sinterizadas em diferentes condições (K_{α} de Co):

- | | |
|-------------------|--------------------|
| (a) 950 °C / 1 h; | (d) 1000 °C / 1 h; |
| (b) 950 °C / 4 h; | (e) 1100 °C / 1 h; |
| (c) 950 °C / 8 h; | (f) 1100 °C / 2 h. |

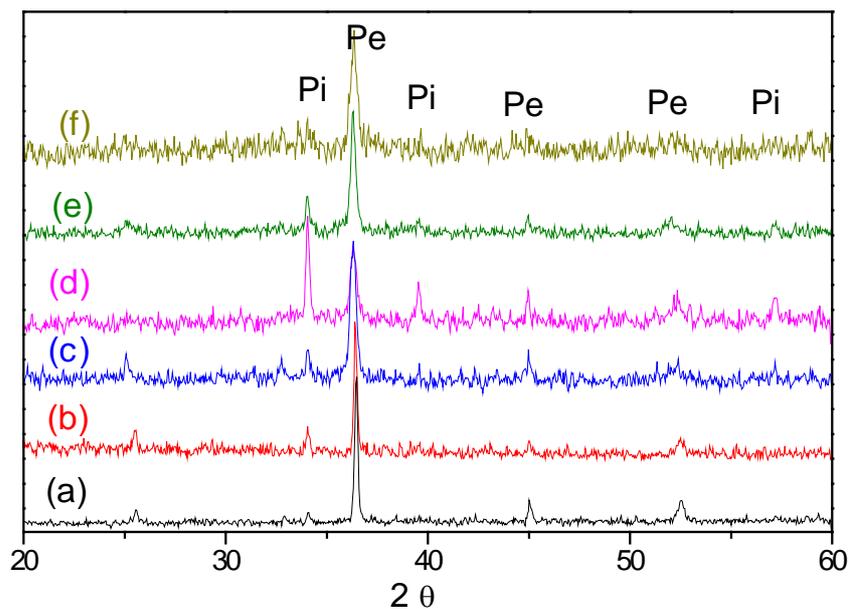


Figura 44. DRX das amostras H calcinadas a 800 °C e sinterizadas em diferentes condições (K_{α} de Co):

- | | |
|-------------------|--------------------|
| (a) 950 °C / 1 h; | (d) 1000 °C / 2 h; |
| (b) 950 °C / 2 h; | (e) 1100 °C / 1 h; |
| (c) 950 °C / 4 h; | (f) 1100 °C / 2 h. |

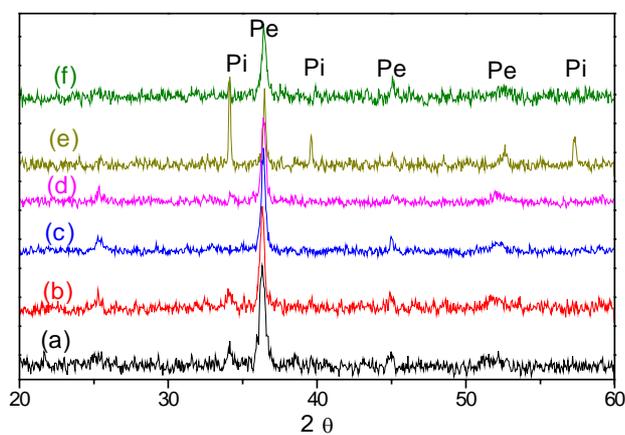


Figura 45. DRX das amostras K calcinadas a 800 °C e sinterizadas em diferentes condições (K_{α} de Co):

- | | |
|-------------------|--------------------|
| (a) 950 °C / 1 h; | (d) 950 °C / 12 h; |
| (b) 950 °C / 2 h; | (e) 1000 °C / 1 h; |
| (c) 950 °C / 8 h; | (f) 1100 °C / 2 h. |

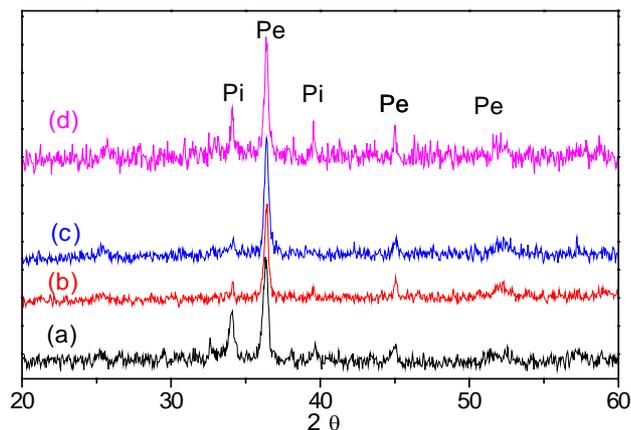


Figura 46. DRX das amostras N calcinadas a 800 °C e sinterizadas em diferentes condições (K_{α} de Co):

- | | |
|--------------------|--------------------|
| (a) 950 °C / 8 h; | (c) 1100 °C / 1 h; |
| (b) 950 °C / 12 h; | (d) 1100 °C / 2 h. |

Os DRX obtidos para os pós calcinados a 900 °C e sinterizados em diferentes condições são apresentados nas Figuras 47 a 51. Comparando os difratogramas obtidos após as sinterizações com os obtidos para os pós calcinados a 900 °C (Figuras 22 a 24) observa-se que para a maioria das amostras não houve transformação da fase pirocloro residual, presente no pó, em perovskita durante a sinterização. Entretanto, a quantidade das duas fases permanece praticamente constante após sinterizações a 950 e 1100 °C para o PZN contendo 7 mol% de BT e 5 mol% de PT. Isto indica que é possível obter estabilidade da fase perovskita mesmo a altas temperaturas, utilizando-se do método de Pechini para a preparação das amostras, desde que se utilize o recurso da adição de BT ou PT nas quantidades mínimas necessárias para estabilizar a fase. O efeito da adição de BT e PT na estabilização da fase perovskita não se alterou com o tratamento do pó a 900 °C. Verificase que amostras com adição mínima de BT de 7 mol% apresentaram maior porcentagem de fase perovskita após a sinterização (Figuras 47 e 48).

As amostras obtidas a partir dos pós calcinados a 900 °C quando sinterizadas a 950 °C por 1 hora não apresentaram degradação da fase perovskita, porém não densificaram. Contudo, observou-se que um aumento no tempo de sinterização aumenta a densidade mantendo a porcentagem da fase perovskita. Portanto estas amostras devem ser sinterizadas por um tempo maior que 1 hora a fim de se obter uma cerâmica densa.

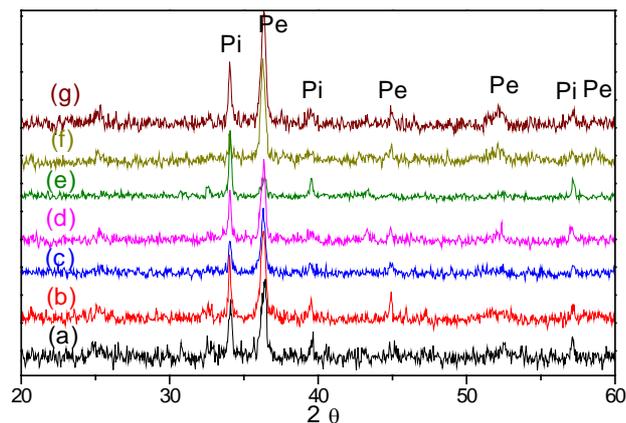


Figura 47. DRX das amostras B calcinadas a 900 °C e sinterizadas em diferentes condições (K_{α} de Co):

- | | |
|--------------------|--------------------|
| (a) 950 °C / 1 h; | (e) 1000 °C / 1 h; |
| (b) 950 °C / 4 h; | (f) 1100 °C / 1 h; |
| (c) 950 °C / 6 h; | (g) 1100 °C / 2 h. |
| (d) 950 °C / 12 h; | |

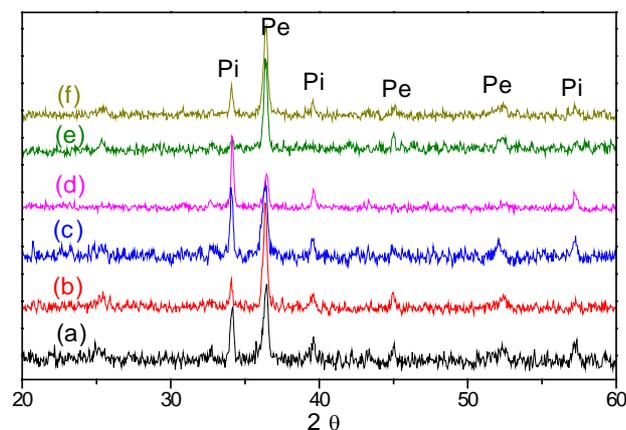


Figura 48. DRX das amostras E calcinadas a 900 °C e sinterizadas em diferentes condições (K_{α} de Co):

- | | |
|--------------------|--------------------|
| (a) 950 °C / 1 h; | (d) 1000 °C / 1 h; |
| (b) 950 °C / 4 h; | (e) 1100 °C / 1 h; |
| (c) 950 °C / 12 h; | (f) 1100 °C / 2 h. |

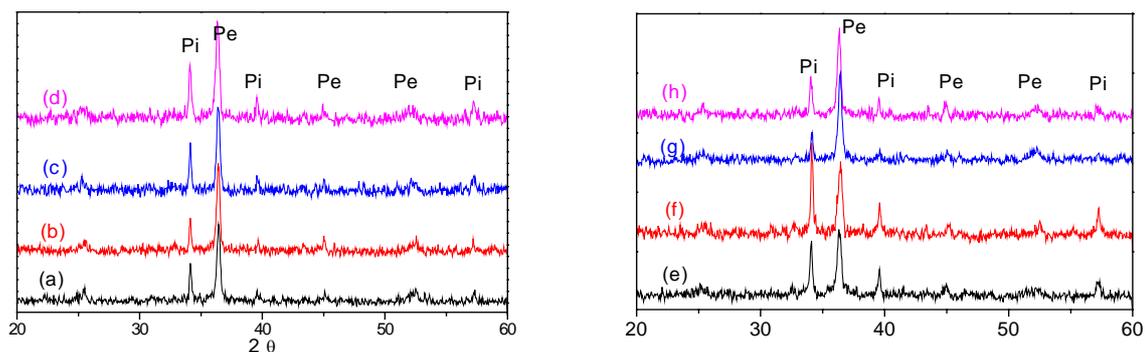


Figura 49. DRX das amostras H calcinadas a 900 °C e sinterizadas em diferentes condições (K_{α} de Co):

- | | |
|--------------------|--------------------|
| (a) 950 °C / 1 h; | (e) 1000 °C / 1 h; |
| (b) 950 °C / 4 h; | (f) 1000 °C / 2 h; |
| (c) 950 °C / 6 h; | (g) 1100 °C / 1 h; |
| (d) 950 °C / 12 h; | (h) 1100 °C / 2 h. |

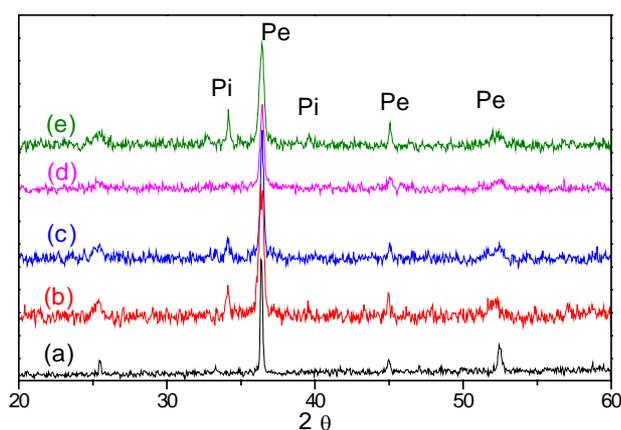


Figura 50. DRX das amostras K calcinadas a 900 °C e sinterizadas em diferentes condições (K_{α} de Co):

- | | |
|-------------------|--------------------|
| (a) 950 °C / 1 h; | (d) 950 °C / 6 h; |
| (b) 950 °C / 2 h; | (e) 1000 °C / 2 h. |
| (c) 950 °C / 4 h; | |

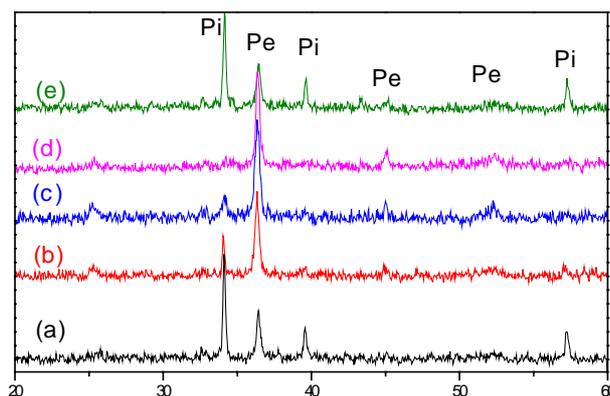


Figura 51. DRX das amostras N calcinadas a 900 °C e sinterizadas em diferentes condições (K_{α} de Co):

- | | |
|-------------------|--------------------|
| (a) 950 °C / 2 h; | (d) 950 °C / 12 h; |
| (b) 950 °C / 4 h; | (e) 1000 °C / 1 h. |
| (c) 950 °C / 8 h; | |

Em todas as micrografias obtidas da superfície de fratura dos compactos observa-se a fase pirocloro remanescente, a qual pode ser identificada na forma de grãos grandes piramidal. Observa-se também a presença de uma segunda fase segregada no contorno de grão, provavelmente pirocloro, pois apresenta grãos com forma piramidal (Figuras 52 a 55). Estudos feitos por Zaghete⁽¹³⁾ mostraram que o nióbio, acima de uma determinada concentração, segrega no contorno de grão da cerâmica PZT. Com base nestes resultados e nas micrografias obtidas por fratura supõe-se que o chumbo em excesso, utilizado na preparação do pó, durante o processo de sinterização pode formar uma fase líquida no contorno de grão a qual reage com o nióbio, também segregado, formando a fase pirocloro e desestabilizando a fase perovskita.

As micrografias obtidas das superfícies de fratura das cerâmicas B, E, H, K e N sinterizadas a 1100 °C estão nas Figuras 52 e 53. As micrografias das Figuras 52.b; 52.d; 53.b e 53.d referem-se aos sistemas que contém 7 mol% de BT e mostram menor concentração da fase secundária segregada no contorno de grão. A adição de maior porcentagem de BT além de favorecer a formação da fase perovskita produz uma cerâmica com microestrutura mais homogênea, embora a fase secundária segregada no contorno de grão ainda possa ser observada em pequenas concentrações.

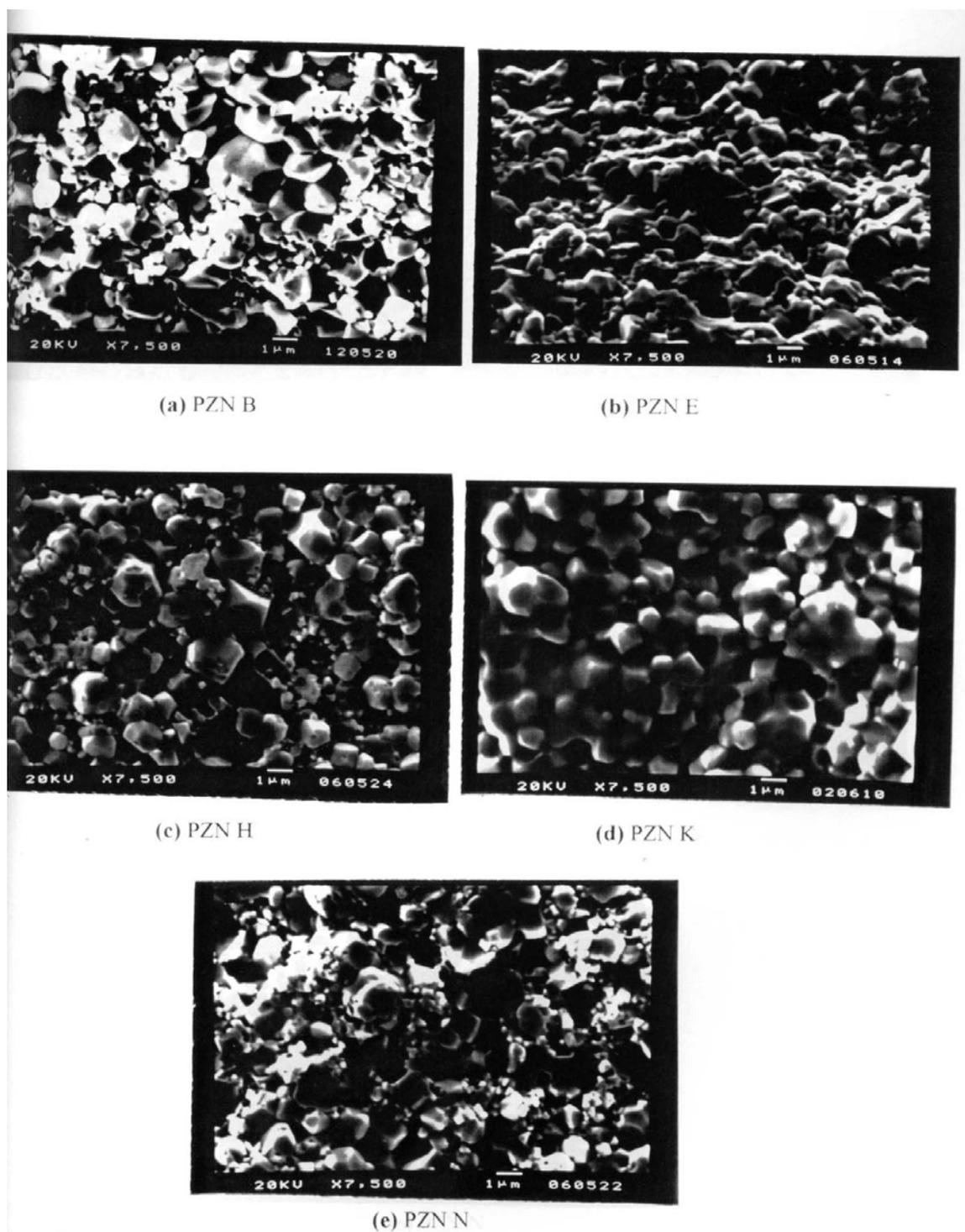


Figura 52. Microestruturas das amostras B, E, H, K e N calcinadas a 800 °C por 2 horas e sinterizadas a 1100 °C por 1 hora, obtidas da superfície de fratura.

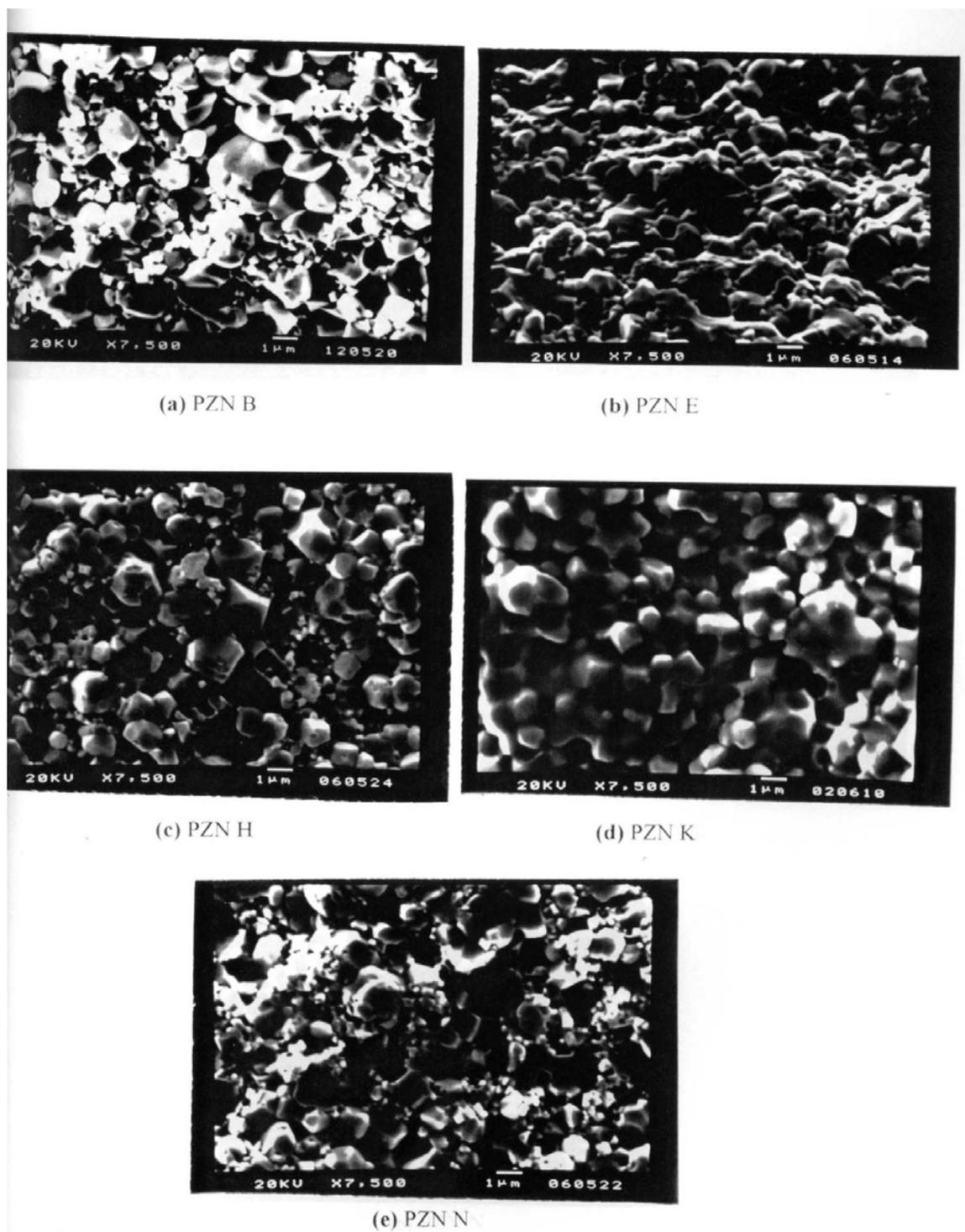
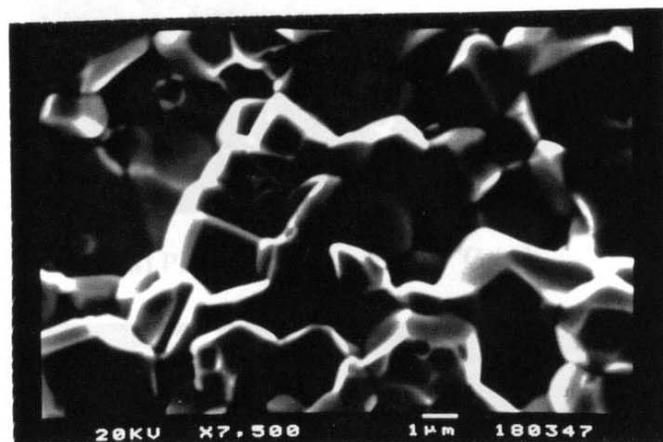


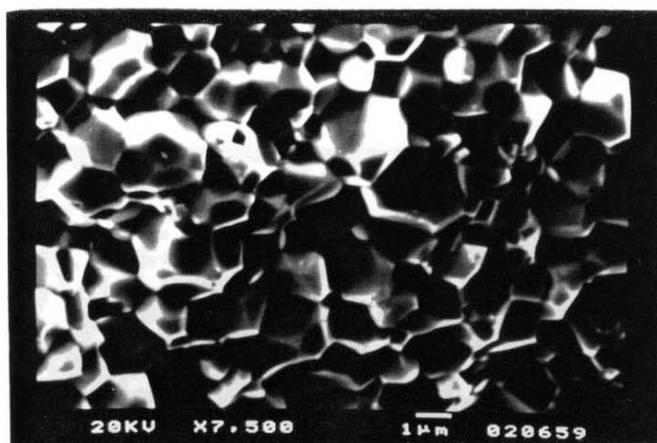
Figura 53. Microestruturas das amostras B, E, H, K e N calcinadas a 900 °C por 1 hora e sinterizadas a 1100 °C por 1 hora, obtidas da superfície de fratura.

Comparando as micrografias obtidas para as amostras preparadas a partir dos pós calcinados a 800 °C por 2 horas com as obtidas para as amostras preparadas com os pós calcinados a 900 por 1 hora (Figuras 52 e 53) observa-se que, para uma mesma condição de sinterização, o aumento na temperatura de calcinação leva a obtenção de uma cerâmica com microestrutura mais homogênea. Isto ocorre, provavelmente porque o pó calcinado a 900 °C já apresentava grande quantidade de fase perovskita após a calcinação, conforme constatado nos resultados de DRX (Figuras 22 a 24) e análise quantitativa de fases (Tabelas IV e V). Verificou-se também, nos DRX obtidos para os sinterizados (Figuras 47 a 51) que as amostras calcinadas a 900 °C quando sinterizadas a 950 e 1100 °C praticamente não sofriam transformações de fase. Embora as amostras calcinadas a 800 °C também apresentem predominância da fase perovskita após a sinterização, esta é desenvolvida durante o processo o que impede a formação de uma microestrutura mais homogênea. Portanto, a temperatura de calcinação mais favorável para a obtenção de uma cerâmica com uma microestrutura homogênea é a que permite obter o pó com maior porcentagem de fase perovskita.

Dois exemplos ilustrativos do efeito do aumento do tempo de sinterização na microestrutura das cerâmicas podem ser vistos nas Figuras 54 e 55. De modo geral, o aumento do tempo de sinterização provoca um crescimento do grão e conduz a obtenção de uma cerâmica com uma microestrutura mais homogênea. Para a temperatura de sinterização de 950 °C (Figura 55) o aumento no tempo de sinterização diminui a quantidade de fase secundária segregada no contorno de grão e aumenta o tamanho de grão. De acordo com a literatura⁽⁹⁶⁾, o maior tamanho de grão e microestrutura mais homogênea levam a maiores valores de constante dielétrica.

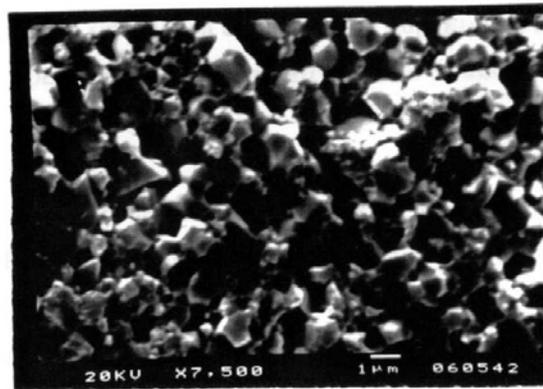


(a) PZN L sinterizada a 1100 °C / 1h.

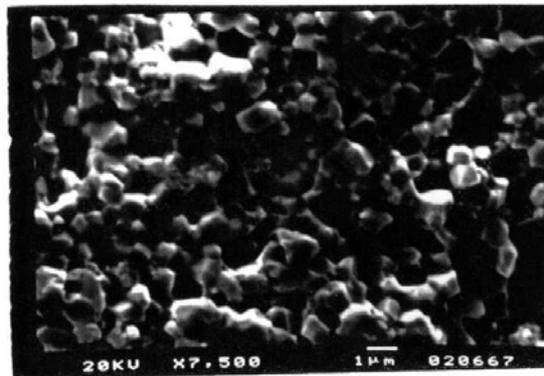


(b) PZN L sinterizada a 1100 °C / 6 h

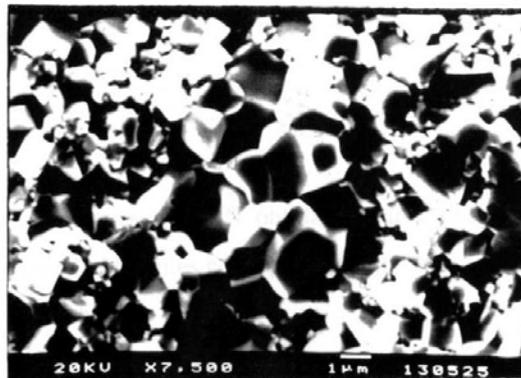
Figura 54. Microestruturas da amostra L calcinada a 800 °C por 2 horas e sinterizada a 1100 °C, obtidas da superfície de fratura.



(a) PZN E sinterizado 950 °C / 1h.



(b) PZN E sinterizado 950 °C / 6 h.



(c) PZN E sinterizado 950 °C / 12 h.

Figura 55. Microestruturas da amostra E calcinada a 900 °C por 1 hora e sinterizada a 950 °C, obtidas da superfície de fratura.

V.3.2.2 - Efeito da adição simultânea de sementes e dopantes na estabilização da fase perovskita e na microestrutura da cerâmica

Com o intuito de ilustrar os efeitos da concentração relativa de íons e sementes, alguns DRX obtidos para as amostras preparadas com adição simultânea de dopantes e sementes de menor tamanho, nas quais variou-se a proporção em mol com que estes foram adicionados, estão apresentados nas Figuras 56 a 59.

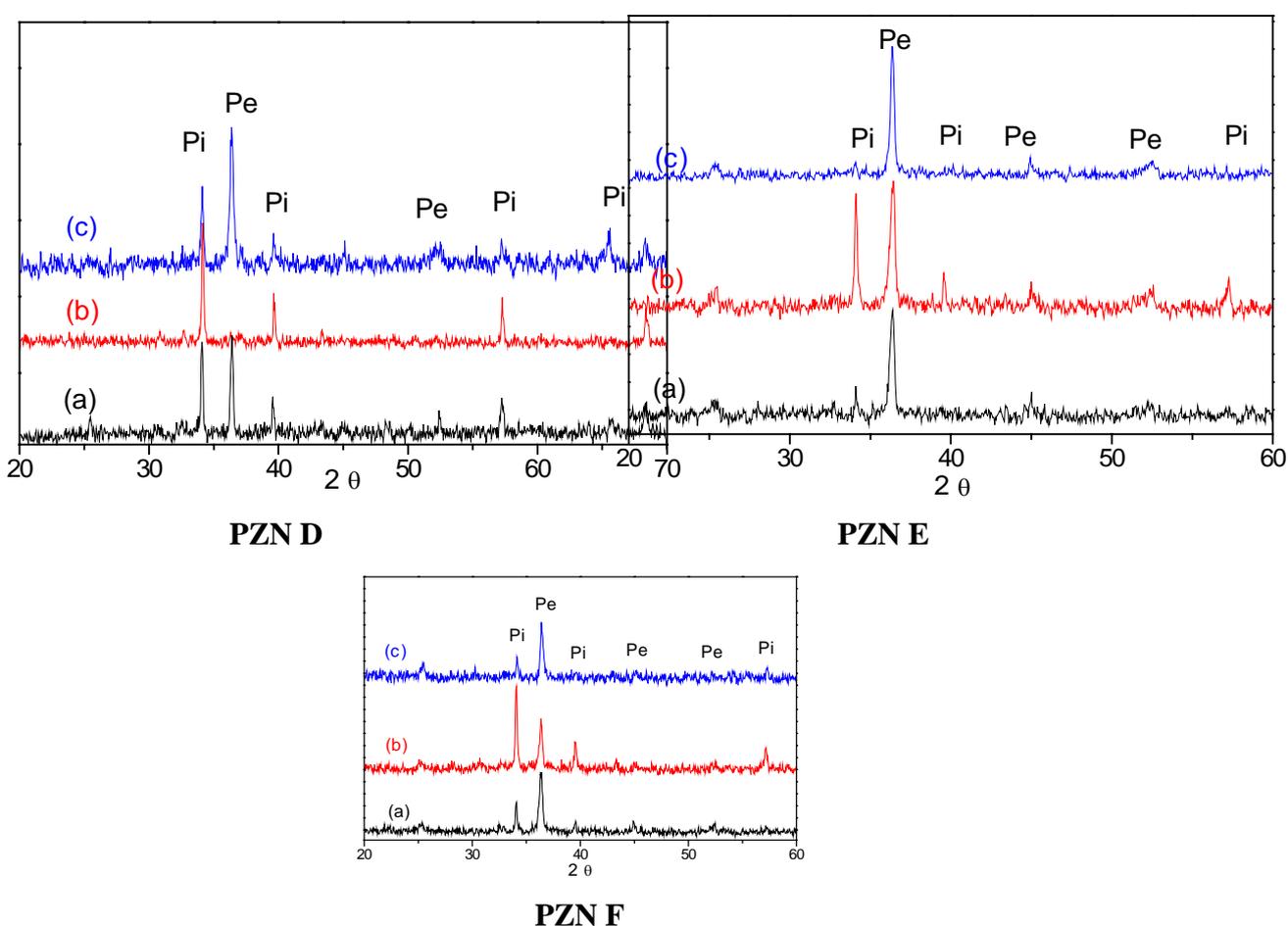


Figura 56. DRX das amostras de PZN obtidas a partir dos pós calcinados a 800 °C e sinterizadas em diferentes condições (K_{α} de Co):

- (a) 950 °C / 1 h;
- (b) 1000 °C / 1 h;
- (c) 1100 °C / 1 h.

Nos DRX das Figuras 56 a 59 é interessante notar que as amostras que apresentam maior porcentagem de fase perovskita após a sinterização foram as preparadas com 50 % dos aditivos na forma de íons e 50% na forma de sementes, seguidas das amostras que contêm 80% dos aditivos na forma de íons e 20% na forma de sementes.

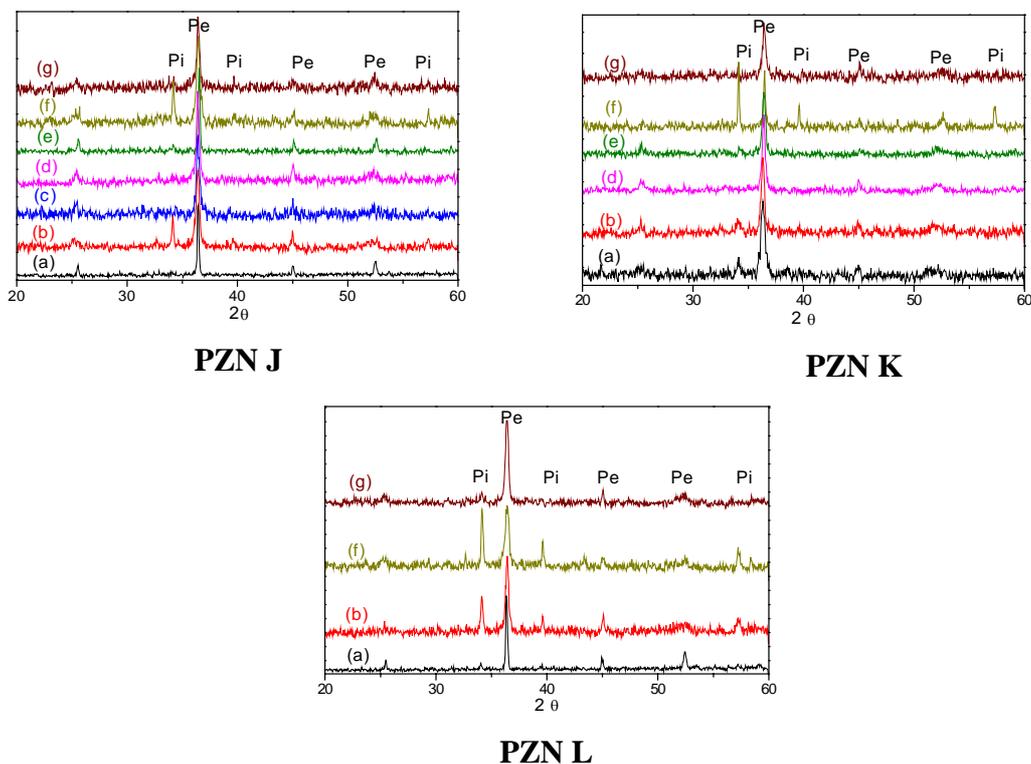


Figura 57. DRX das amostras de PZN obtidas a partir dos pós calcinados a 800 °C e sinterizadas em diferentes condições (K_{α} de Co):

- | | |
|-------------------|--------------------|
| (a) 950 °C / 1 h; | (d) 950 °C / 8 h; |
| (b) 950 °C / 2 h; | (e) 950 °C / 12 h; |
| (c) 950 °C / 4 h; | (f) 1000 °C / 2 h. |
| | (g) 1100 °C / 2 h. |

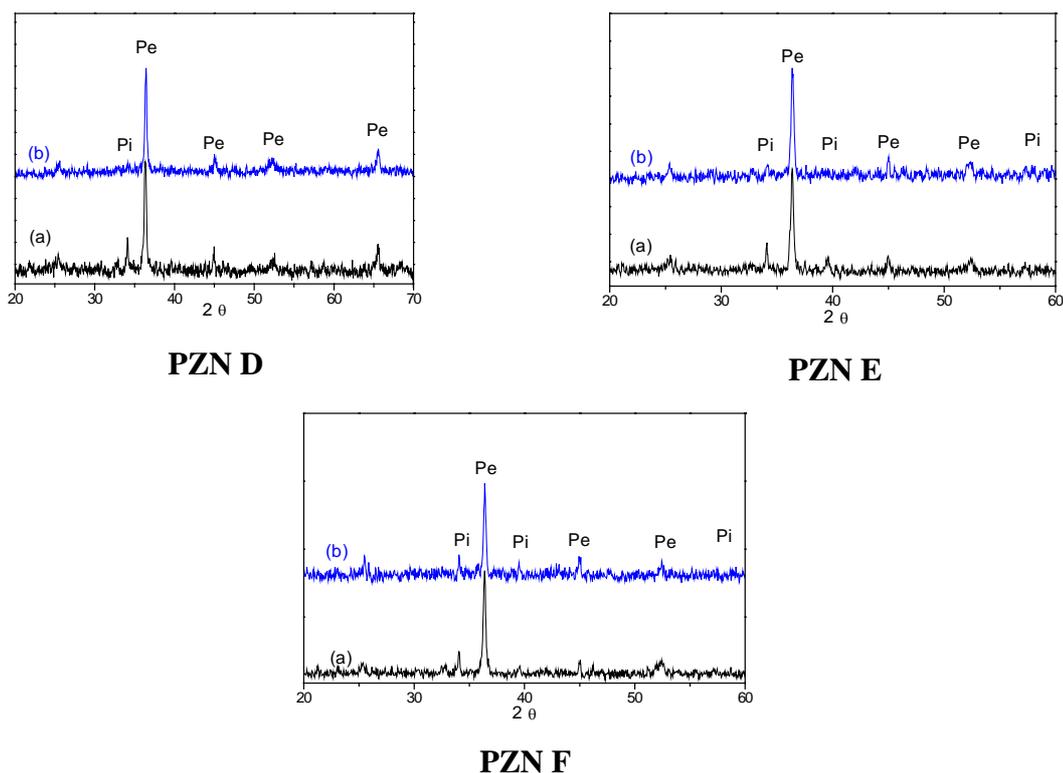


Figura 58. DRX das amostras calcinadas a 900 °C e sinterizadas em diferentes condições: (a) 950 °C / 4 h; (b) 1100 °C / 1 h (K_{α} de Co).

A influência da adição simultânea de sementes e dopantes na microestrutura das cerâmicas também foi verificada e está ilustrada nas Figuras 60 a 63. Observa-se, nestas Figuras, que as amostras que contêm 50% de aditivos na forma de íons e 50% na forma de sementes apresentam microestrutura mais homogênea que as outras. As microestruturas mais heterogêneas foram as observadas para as amostras com 80% dos aditivos na forma de sementes, porém estas amostras apresentaram grãos com planos cristalinos bem definidos e com maior tamanho, o que deve contribuir para a obtenção de cerâmicas com melhores propriedades elétricas.

Além da temperatura e do tempo de calcinação e sinterização e da quantidade de aditivos adicionada na amostra e do tipo de aditivo, se BT ou PT, verifica-se que a forma na qual estes aditivos são adicionados, íons ou sementes, também influencia diretamente na obtenção de uma cerâmica perovskita densa e homogênea o que conseqüentemente influenciará nas propriedades elétricas do material.

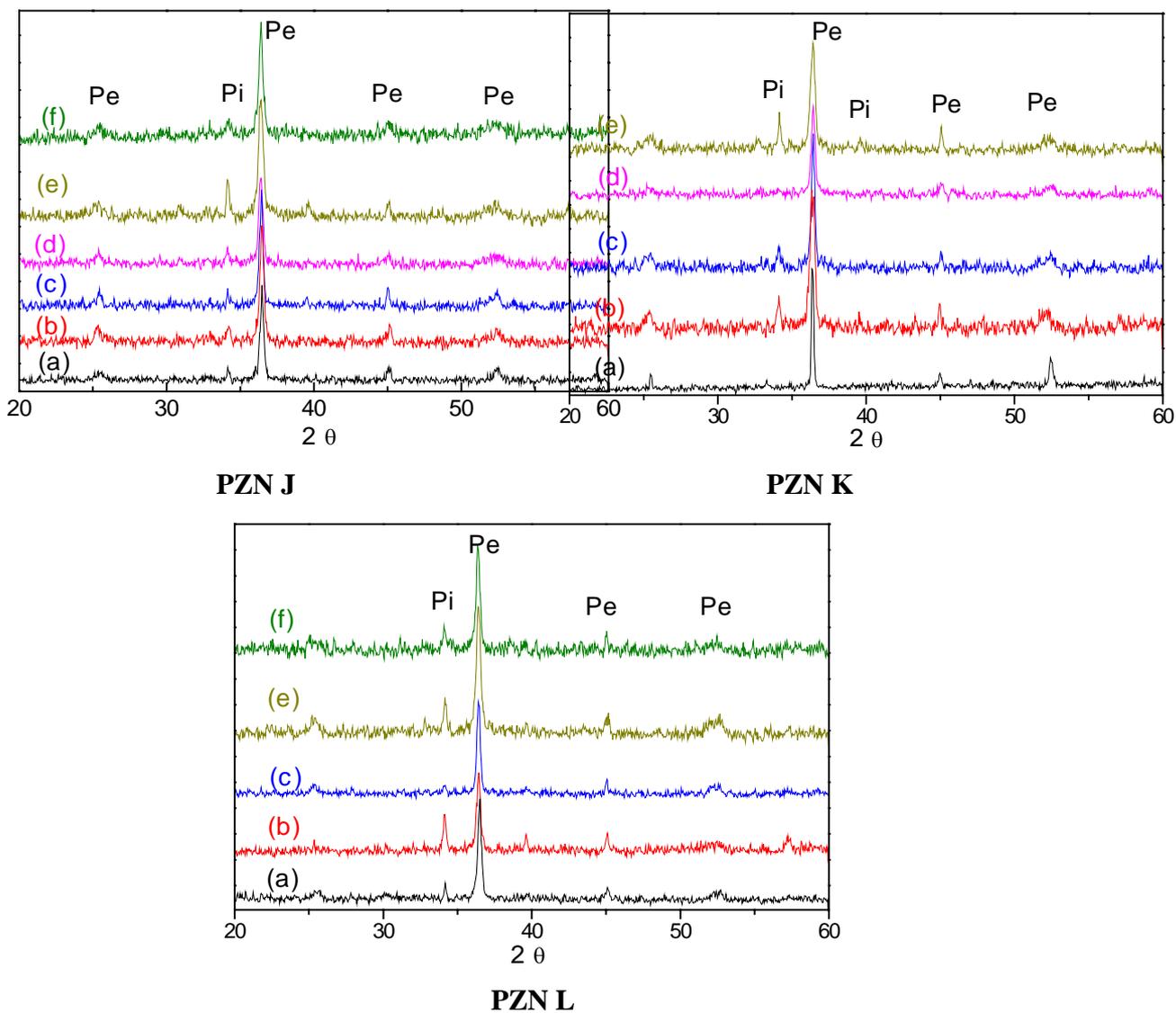


Figura 59. DRX das amostras de PZN N calcinadas a 900 °C e sinterizadas em diferentes condições (K_{α} de Co):

- | | |
|-------------------|--------------------|
| (a) 950 °C / 1 h; | (d) 950 °C / 6 h; |
| (b) 950 °C / 2 h; | (e) 1000 °C / 2 h; |
| (c) 950 °C / 4 h; | (f) 1100 °C / 2 h. |

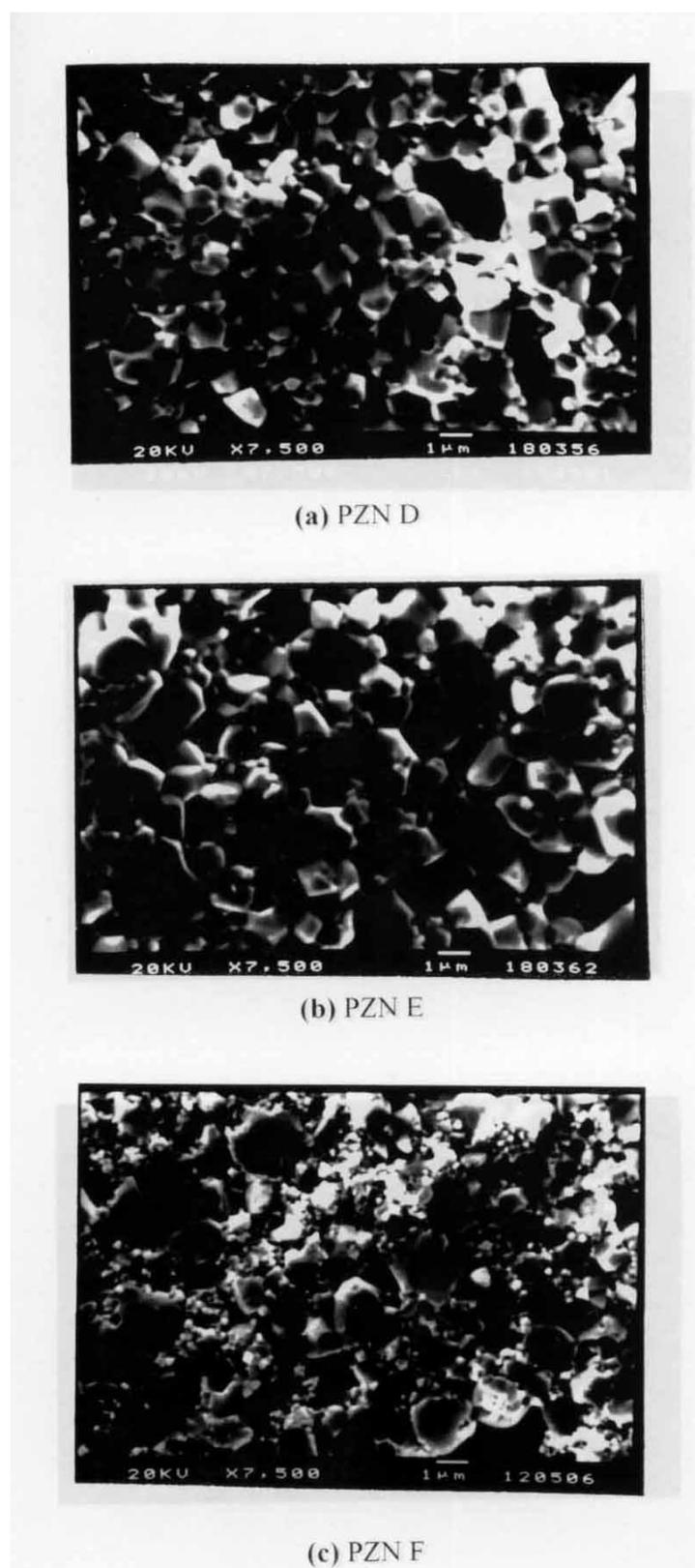


Figura 60. Microestruturas das amostras D, E e F calcinadas a 900 °C por 1 hora e sinterizadas a 950 °C por 4 horas, obtidas da superfície de fratura.

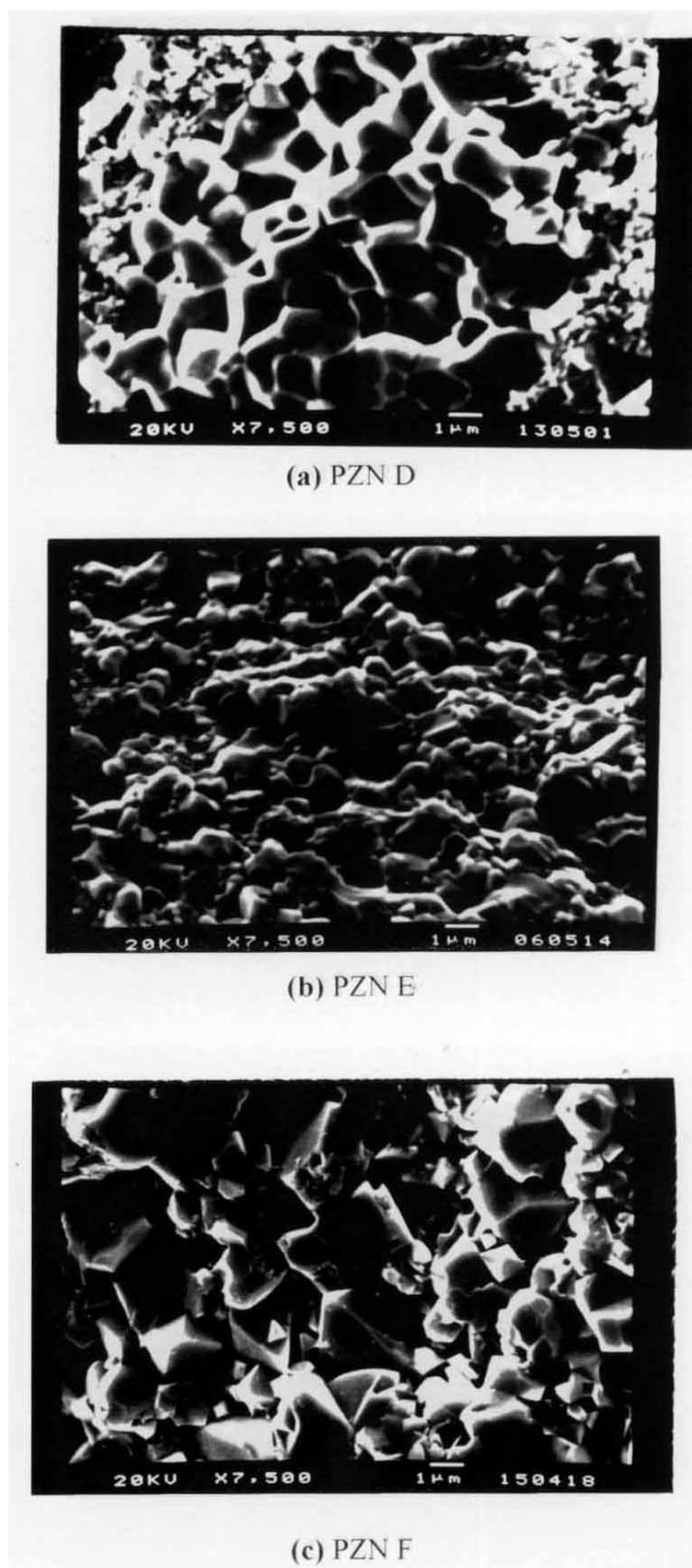


Figura 61. Microestruturas das amostras D, E e F calcinadas a 800 °C por 2 horas e sinterizadas a 1100 °C por 1 hora, obtidas da superfície de fratura.

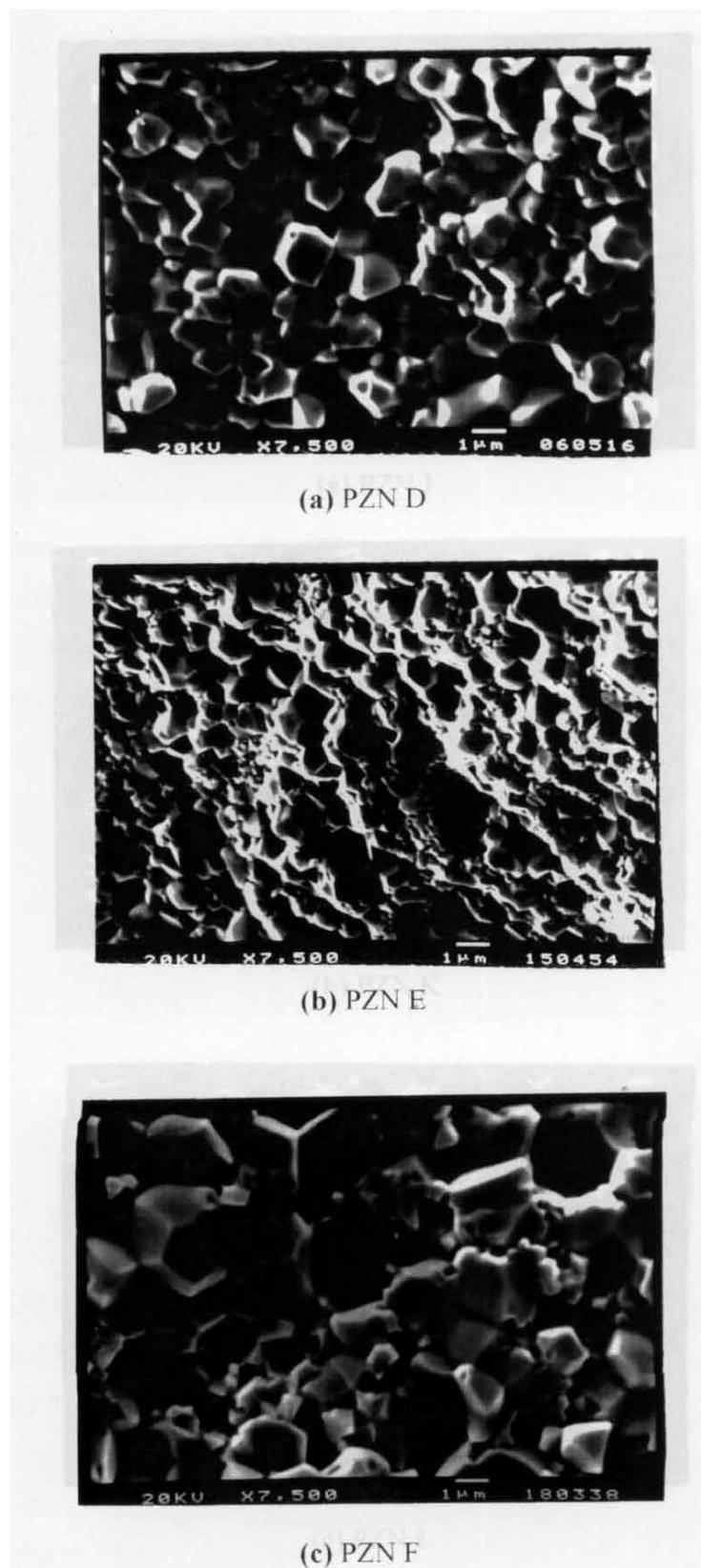


Figura 62. Microestruturas das amostras D, E e F calcinadas a 900 °C por 1 hora e sinterizadas a 1100 °C por 1 hora, obtidas da superfície de fratura.

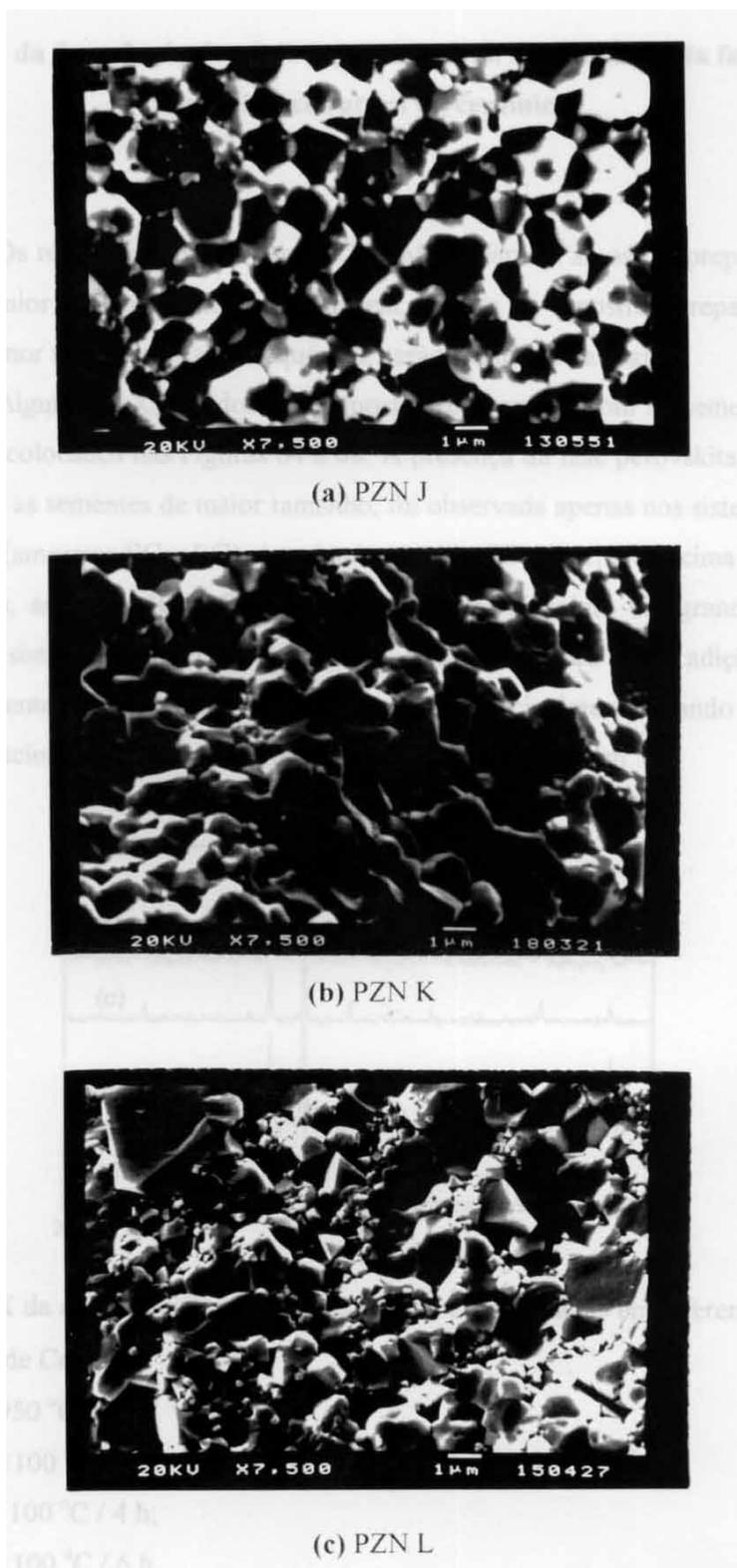


Figura 63. Microestruturas das amostras J, K e L calcinadas a 800 °C por 2 horas e sinterizadas a 1000 °C por 2 horas, obtidas da superfície de fratura.

V.3.2.3 - Efeito da frequência de núcleos cristalinos na estabilização da fase perovskita e na microestrutura da cerâmica

Os resultados obtidos por DRX e MEV para as amostras preparadas com as sementes de maior tamanho, menor frequência, e para as amostras preparadas com as sementes de menor tamanho, maior frequência, serão mostrados a seguir.

Alguns DRX, obtidos para amostras preparadas com as sementes de maior tamanho, estão colocados nas Figuras 64 a 68. A presença da fase perovskita, nas amostras preparadas com as sementes de maior tamanho, foi observada apenas nos sistemas contendo 7 mol% de BT (amostras FG e LG) sinterizados a 1100 °C por tempos acima de 1 hora. Os demais sistemas, amostras IG e OG, apresentaram fase pirocloro em grande quantidade, mesmo quando sinterizadas a 1100 °C por 4 e 6 horas, indicando que a adição de 5 mol% de BT é insuficiente para estabilizar a fase perovskita, principalmente quando se utiliza uma frequência de núcleos perovskita da ordem de 10^{13} partículas por cm^3 .

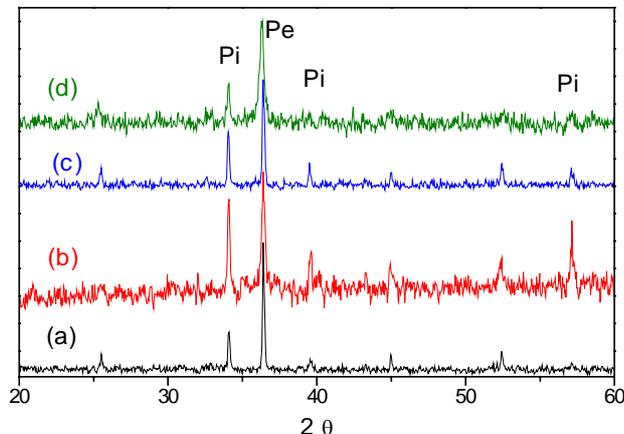


Figura 64. DRX da amostra FG calcinadas a 800 °C e sinterizadas em diferentes condições

(K_{α} de Co):

(a) 950 °C / 6 h;

(b) 1100 °C / 1 h;

(c) 1100 °C / 4 h;

(d) 1100 °C / 6 h.

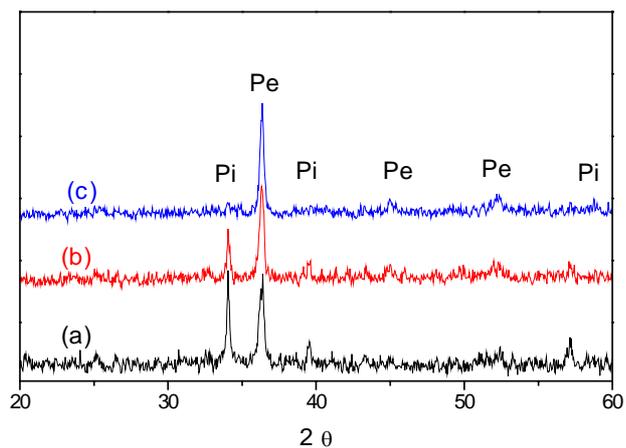


Figura 65. DRX das amostras FG calcinadas a 900 °C e sinterizadas em diferentes condições (K_{α} de Co):

(a) 950 °C / 6 h;

(b) 1100 °C / 1 h;

(c) 1100 °C / 2 h.

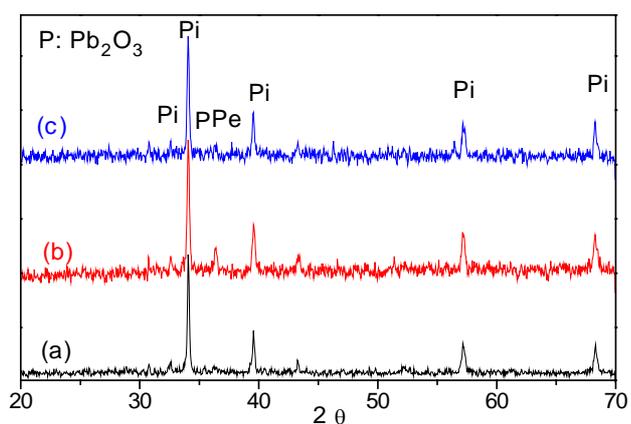


Figura 66. DRX das amostras IG calcinadas a 900 °C e sinterizadas em diferentes condições (K_{α} de Co):

(a) 1100 °C / 1 h;

(b) 1100 °C / 4 h;

(c) 1100 °C / 6 h.

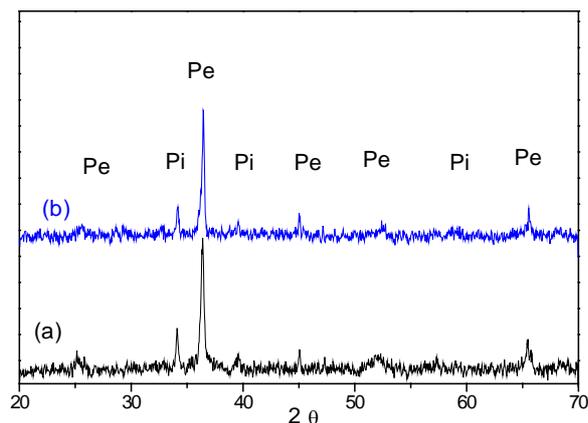


Figura 67. DRX das amostras LG calcinadas a 800 °C e sinterizadas em diferentes condições (K_{α} de Co):

(a) 1100 °C / 2 h;

(b) 1100 °C / 6 h.

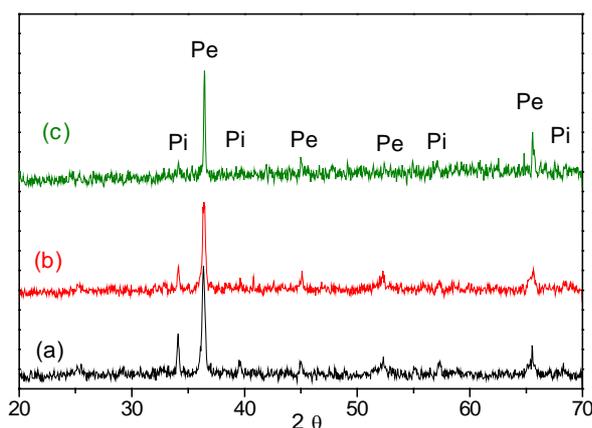


Figura 68. DRX das amostras LG calcinadas a 900 °C e sinterizadas em diferentes condições (K_{α} de Co):

(a) 1100 °C / 1 h;

(b) 1100 °C / 2 h;

(c) 1100 °C / 6 h.

Comparando os DRX obtidos para as amostras preparadas com as sementes de maior tamanho e calcinadas a 800 ou a 900 °C, Figuras 64 a 68, nota-se que as amostras calcinadas a 900 °C apresentam maior quantidade de fase perovskita após a sinterização, assim como após a calcinação (veja DRX da Figura 26), o que mostra a importância em se tentar estabilizar esta fase durante a calcinação.

Alguns DRX obtidos, após sinterização, para as amostras preparadas com as sementes de menor tamanho e para as amostras preparadas com sementes de maior tamanho, calcinadas nas mesmas condições, são mostrados nas Figuras 69 a 71. A porcentagem de fase perovskita obtida para as amostras preparadas com as sementes de maior tamanho é menor, para toda as condições de sinterização, quando comparada com as respectivas amostras preparadas com as sementes de menor tamanho. Esta diferença é bastante significativa principalmente para os sistemas preparados com adição de 5 mol % de BT e 5 mol% de PT (amostras I e IG, Figura 71). Sabe-se que a adição de 5 mol% de BT e de PT é insuficiente para estabilizar a fase perovskita⁽⁴⁴⁾. A utilização de uma frequência menor de núcleos perovskitas, 10^{13} partículas por cm^3 (sementes de maior tamanho), desestabiliza ainda mais esta fase.

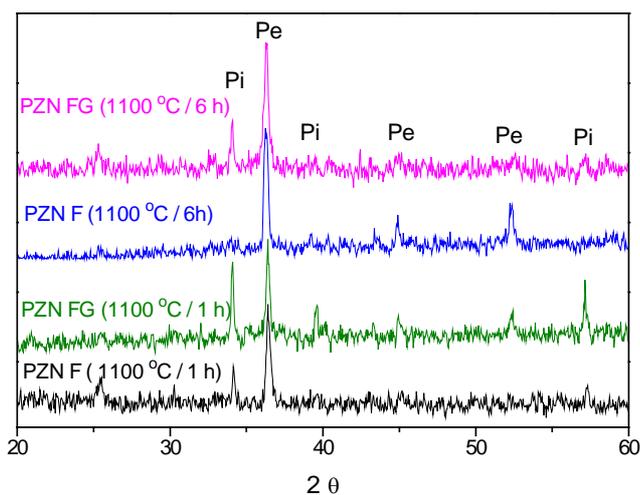


Figura 69. DRX das amostras F e FG calcinadas a 800 °C e sinterizadas em diferentes condições (K_{α} de Co).

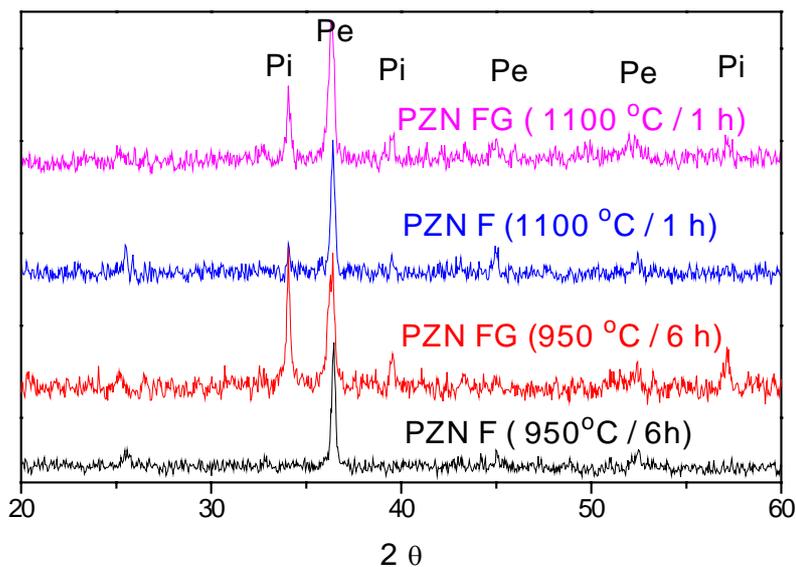


Figura 70. DRX das amostras F e FG calcinadas a 900 °C e sinterizadas em diferentes condições (K_{α} de Co).

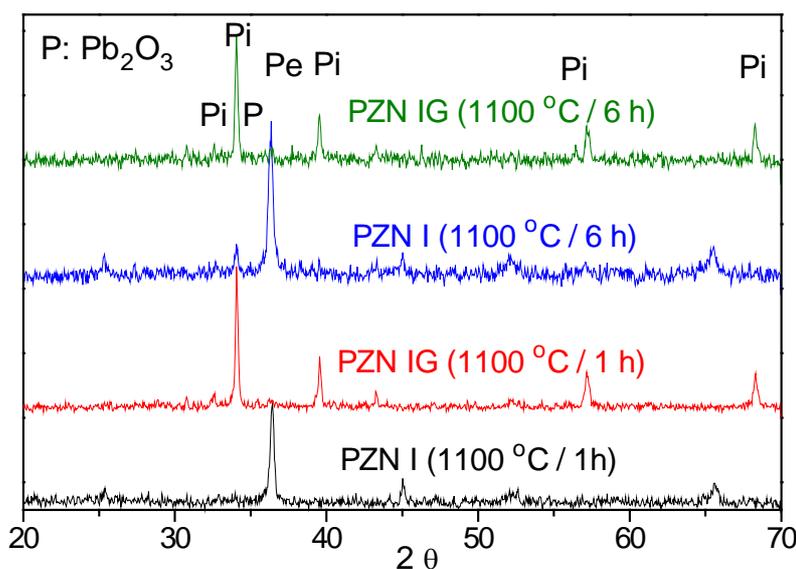


Figura 71. DRX das amostras I e IG calcinadas a 900 °C e sinterizadas em diferentes condições (K_{α} de Co).

As micrografias obtidas para as amostras preparadas com as sementes de maior tamanho mostram uma microestrutura heterogênea com tamanho de grão pequeno, mesmo quando sinterizadas a 1100 °C por 6 horas. Um exemplo ilustrativo é mostrado na Figura 72.

É possível observar nas microestruturas das cerâmicas preparadas com as sementes de maior tamanho, Figuras 73.c, 73.d, 74.c, 74.d, 75.c e 75.d a presença de grande quantidade de grãos piramidais, característicos de pirocloro. Isto não é verificado nas amostras preparadas com as sementes de menor tamanho (Figuras 73.a, 74.a e 75.a). Portanto, o tamanho de partículas das sementes tem influencia durante todos os processos de síntese e sinterização: na formação e estabilização da fase perovskita, na temperatura e tempo de sinterização e conseqüentemente na microestrutura da cerâmica. A menor frequência de núcleos cristalinos não favorece estes fatores. Logo, as amostras preparadas com as sementes de maior tamanho, exigem temperaturas elevadas para sinterização, o que torna estas composições inadequadas para a produção de capacitores de multicamadas.

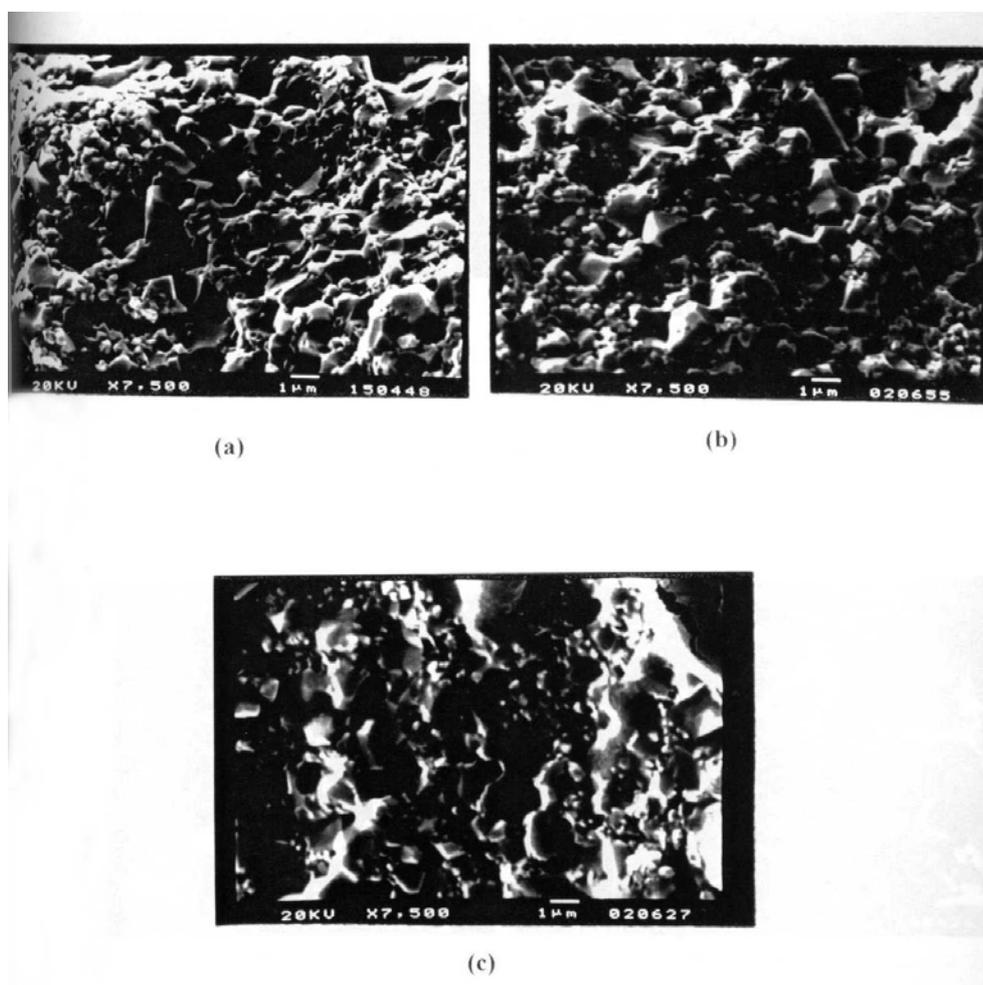


Figura 72. Microestruturas da amostra LG calcinada a 900 °C por 1 hora e sinterizada a 1100 °C por: (a) 2 h; (b) 4 h; (c) 6 h, obtidas da superfície de fratura.

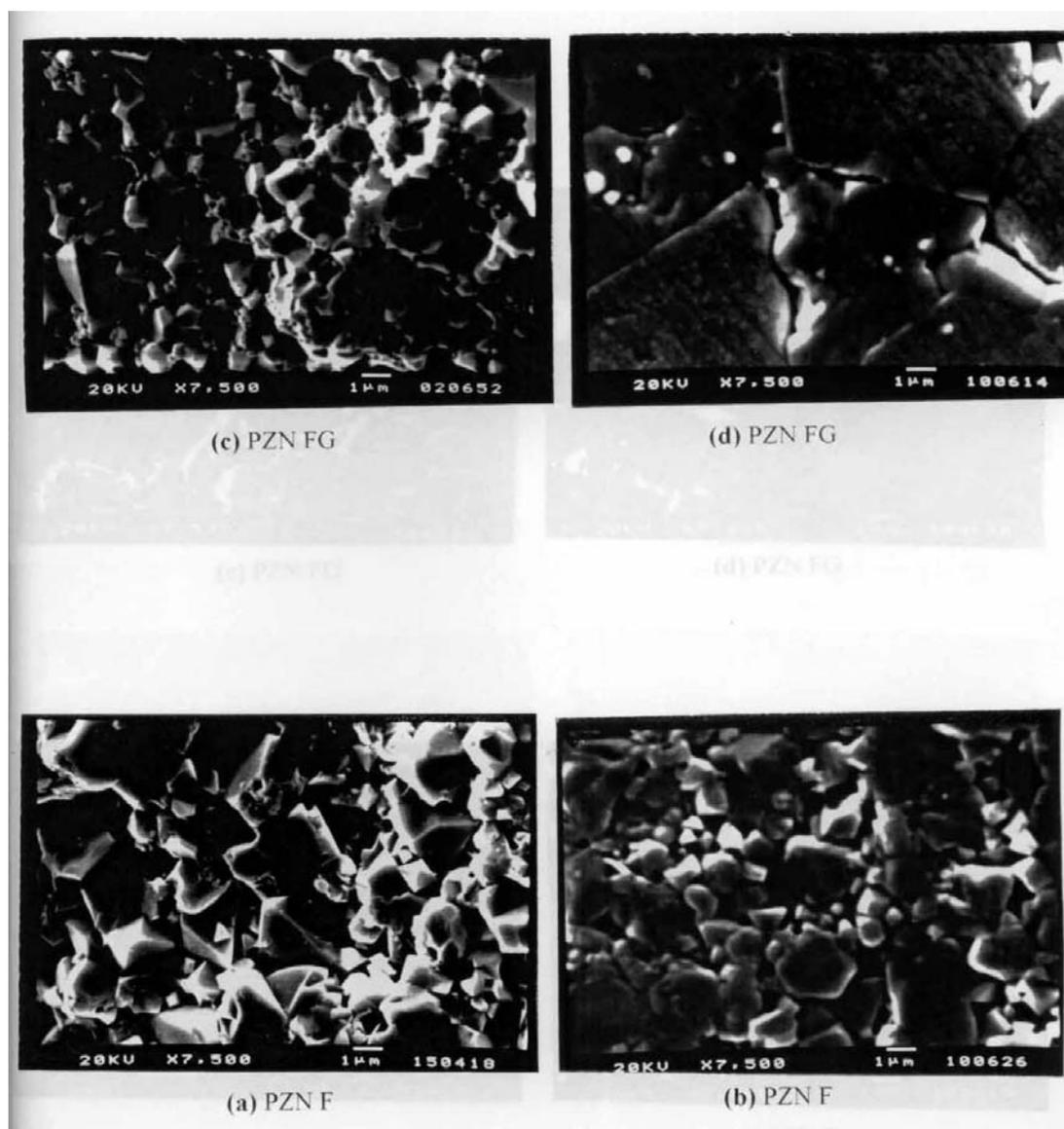


Figura 73. Microestruturas obtidas da superfície de fratura e contorno de grão das amostras F e FG, obtidas a partir dos pós calcinados a 800 °C por 2 horas e sinterizadas a 1100 °C por 1 hora.

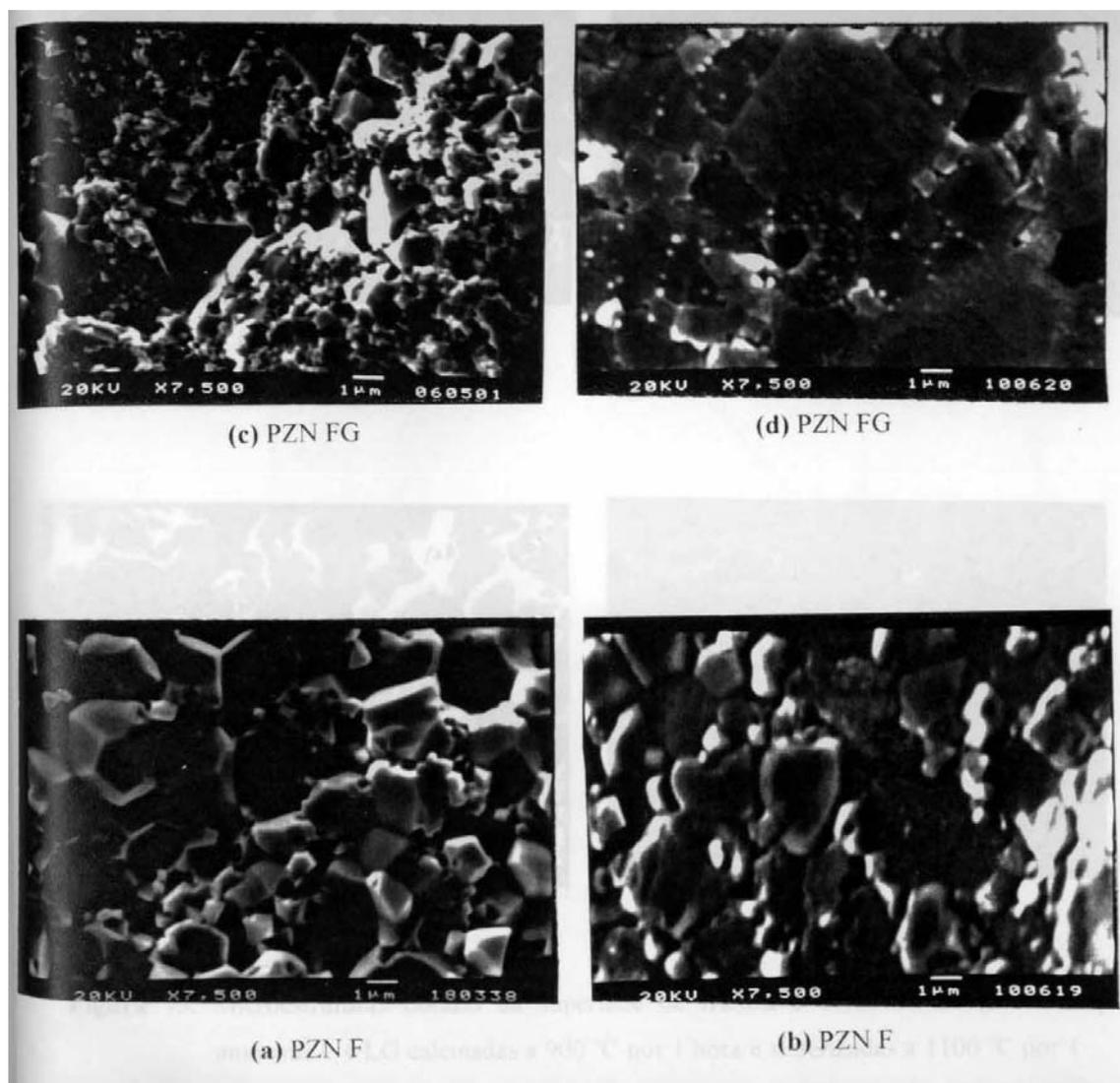


Figura 74. Microestruturas obtidas da superfície de fratura e contorno de grão das amostras F e FG calcinadas a 900 °C por 1 hora e sinterizadas a 1100 °C por 1 hora.

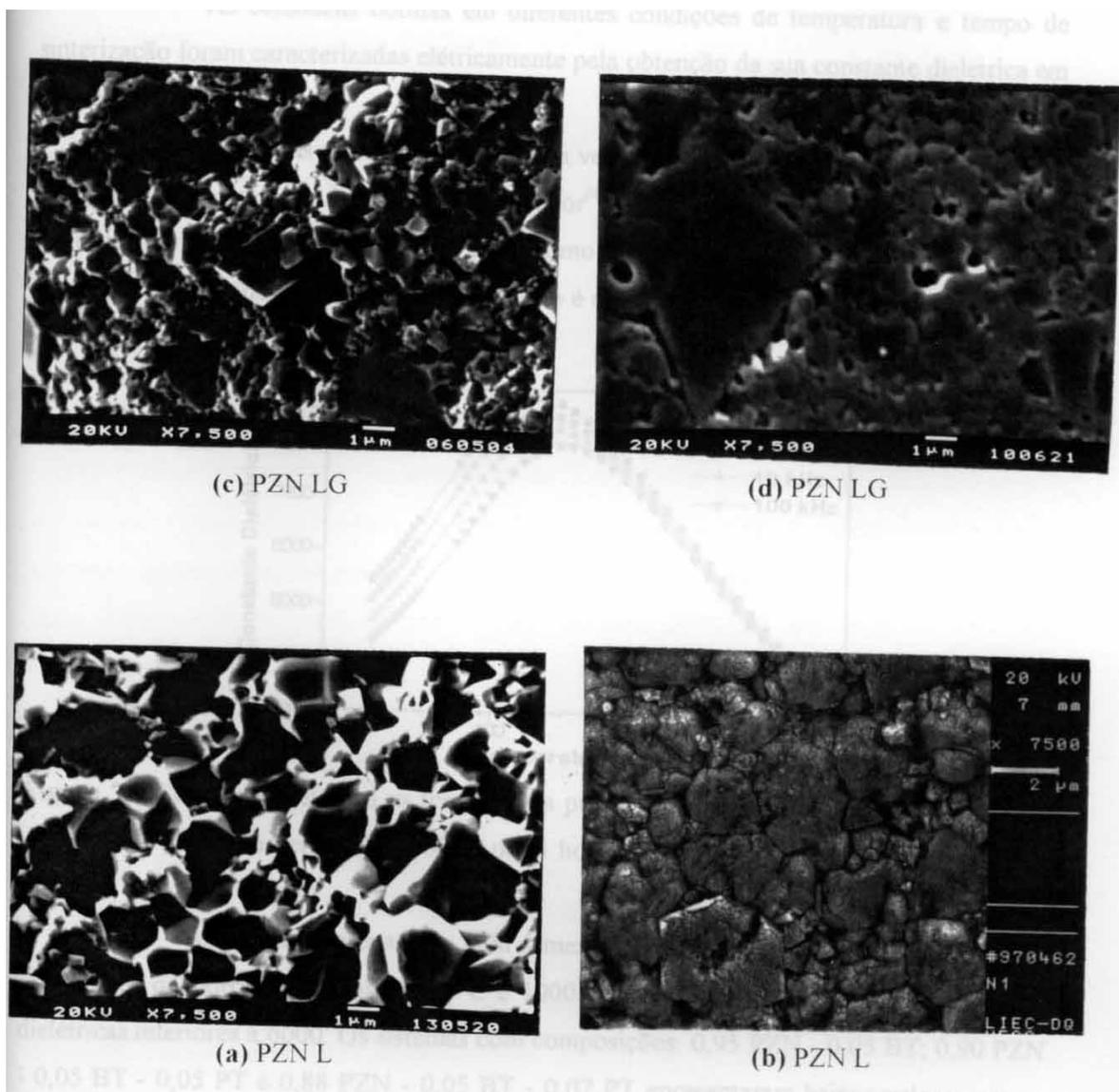


Figura 75. Microestruturas obtidas da superfície de fratura e contorno de grão das amostras L e LG calcinadas a 900 °C por 1 hora e sinterizadas a 1100 °C por 1 hora.

V.4 - CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA DA CERÂMICA

As cerâmicas obtidas em diferentes condições de temperatura e tempo de sinterização foram caracterizadas elétrica pela obtenção da sua constante dielétrica em função da temperatura.

As curvas de constante dielétrica versus temperatura obtidas apresentaram-se alargadas, características de um material relaxor⁽⁴⁶⁾. Verificou-se que o valor da constante dielétrica diminui e o da temperatura de máximo é deslocado para valores maiores com o aumento da frequência. Um exemplo ilustrativo é mostrado na Figura 76.

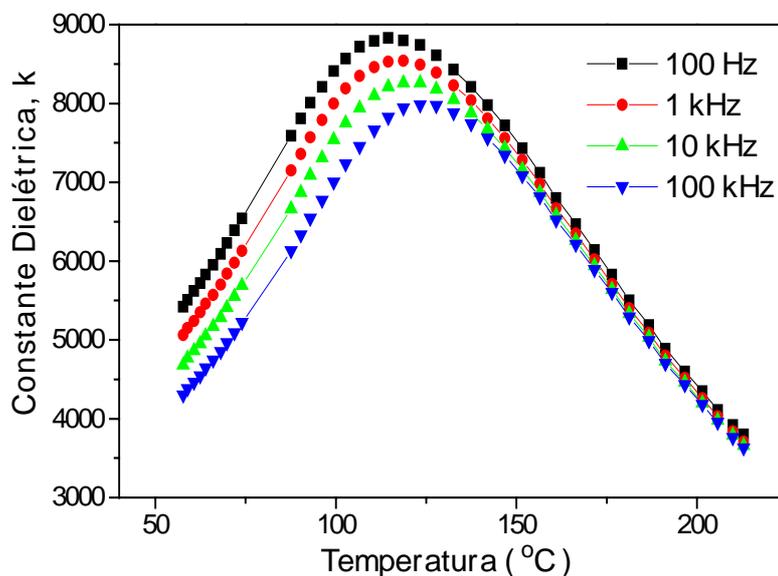


Figura 76. Constante dielétrica vs temperatura para a amostra L calcinada a 900 °C por 1 hora e sinterizada a 1100 °C por 1 hora.

As amostras preparadas com sementes de menor tamanho, calcinadas a 800 ou 900 °C, quando sinterizadas a 950 °C e 1000 °C por 1 e 2 h apresentaram constantes dielétricas inferiores a 6000. Os sistemas com composições: 0,95 PZN - 0,05 BT; 0,90 PZN - 0,05 BT - 0,05 PT e 0,88 PZN - 0,05 BT - 0,07 PT apresentaram baixos valores para a constante dielétrica independente das condições de sinterização. Nestes casos as cerâmicas apresentaram fases perovskita e pirocloro e uma microestrutura pouco homogênea com tamanho de grão menor que 2 µm, fatores que degradam a propriedade elétrica da cerâmica⁽⁹⁶⁾.

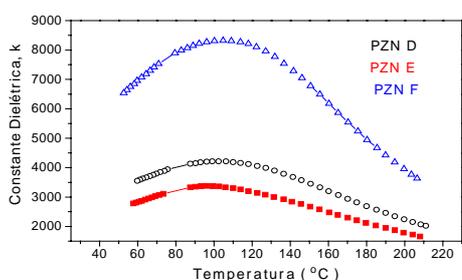
As amostras preparadas com as sementes de maior tamanho apresentaram constantes dielétricas inferiores a 4000, independente das condições de sinterização. Baixos valores para a constante dielétrica eram esperados já que estas amostras apresentaram, após a sinterização, alta concentração de fase pirocloro e uma microestrutura muito heterogênea. Uma frequência de núcleos cristalinos perovskita de 10^{13} partículas por cm^3 é insuficiente para estabilizar a fase e gerar cerâmicas do tipo PZN - BT e PZN - BT - PT com valores aceitáveis para as propriedades dielétricas.

A temperatura de calcinação, a temperatura e o tempo de sinterização, a forma na qual os aditivos são adicionados (se como íons ou como sementes), além da adição de BT e PT influenciaram durante todo o processamento da cerâmica e portanto, as propriedades elétricas da cerâmica também foram afetadas por estes fatores.

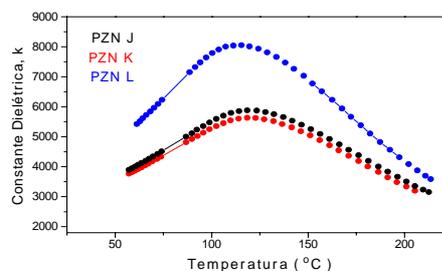
Embora os sistemas 0,93 PZN - 0,07 BT e 0,88 PZN - 0,07 BT - 0,05 PT calcinados a 800 °C, apresentassem fase perovskita em grande quantidade após as sinterizações a 950 °C (Figuras 43, 45, 56 e 57) não apresentaram boas constantes dielétricas nestas condições. Os fatores que atuaram na degradação das propriedades elétricas destas cerâmicas foram a presença da fase secundária presente no contorno de grão e o pequeno tamanho do grão (em torno de 1 a 1,5 μm). Entretanto, verificou-se que estes sistemas contendo maior porcentagem dos aditivos na forma de sementes apresentaram, após sinterizações a 1100 °C por 1 hora, máxima constante dielétrica de 8500 com temperatura de máximo de +104 °C, para o sistema contendo apenas BT e 8100 em +115 °C, para o sistema contendo adição de BT e PT. As demais composições, contendo maior porcentagem dos aditivos ou 50% destes na forma de íons, apresentaram baixos valores de constante dielétrica (Figura 77). Observou-se nas micrografias obtidas para estas amostras (um exemplo ilustrativo se encontra na Figura 61), que as amostras contendo maior porcentagem dos aditivos na forma de sementes, embora apresentassem aparentemente maior porcentagem de fase secundária segregada no contorno de grão, apresentam grãos maiores e com faces bem definidas, o que pode facilitar a orientação dos domínios. Para a temperatura de sinterização de 1100 °C, os valores de máxima constante dielétrica praticamente não mudam mesmo para tempos de sinterização de 6 horas (Figura 78). Neste caso, verificou-se, nas micrografias da Figura 54, que a microestrutura da cerâmica não muda com o aumento do tempo de sinterização.

Durante todo o processamento da cerâmica, verificou-se maior estabilidade da fase perovskita para uma temperatura de calcinação de 900 °C. As cerâmicas obtidas a partir dos pós calcinados nesta temperatura e sinterizadas a 950 °C apresentaram propriedades dielétricas melhores quando comparadas à aquelas obtidas a partir dos pós calcinados a 800 °C.

Para as amostras calcinadas a 900 °C e sinterizadas a 950°C verifica-se que o valor da constante dielétrica aumenta com o aumento do tempo de sinterização. Entretanto, quando o tempo de sinterização é muito longo, 8 ou 12 horas, o valor da constante dielétrica diminui. Exemplos ilustrativos são mostrados nas Figuras 79 e 80. O sistema contendo adição de 7 mol% de BT e 5 mol% de PT apresentou, nestas temperaturas, a constante dielétrica mais alta: 7000.



(a) Sistema 0,93 PZN - 0,07 BT



(b) Sistema 0,88 PZN - 0,07 BT - 0,05 PT

Figura 77. Constante dielétrica vs temperatura a 1 kHz para amostras calcinadas a 800 °C por 2 horas e sinterizadas a 1100 °C por 1 hora.

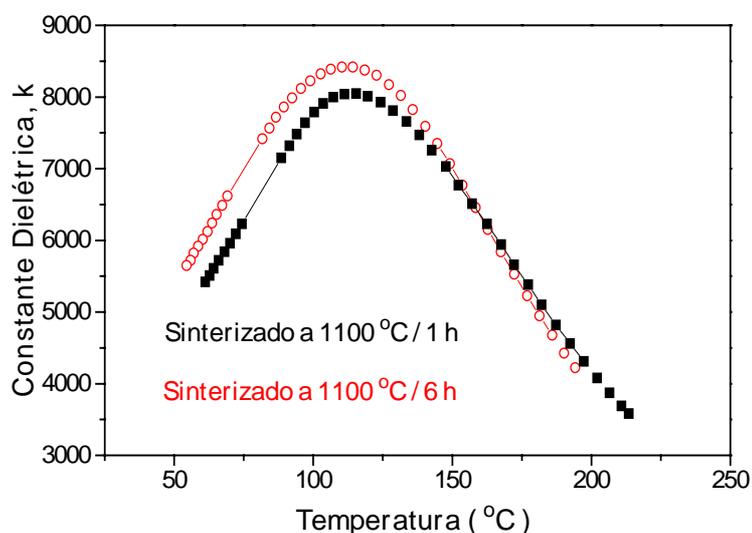


Figura 78. Constante dielétrica vs temperatura a 1 kHz para a amostra L calcinada a 800 °C por 2 horas e sinterizada a 1100 °C por diferentes tempos.

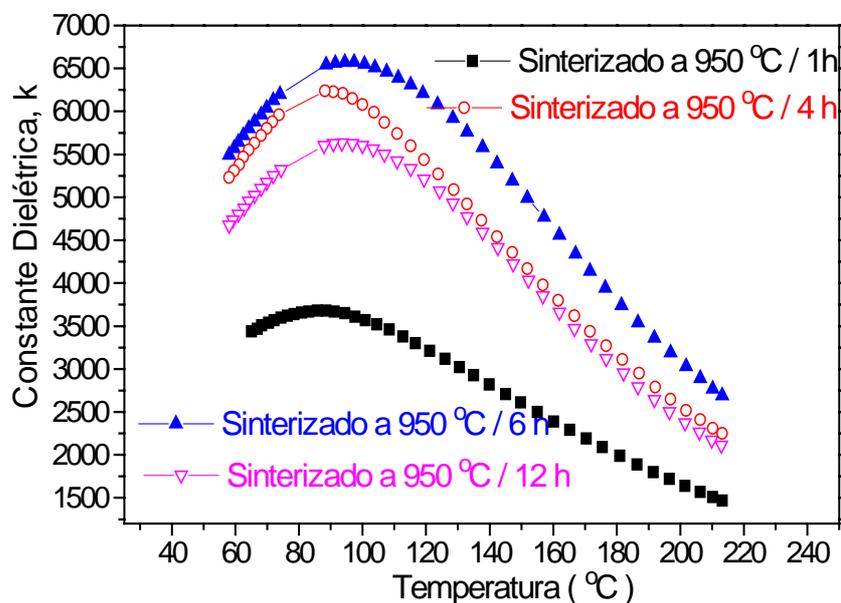


Figura 79. Constante dielétrica vs temperatura a 1 kHz para a amostra PZN D calcinada a 900 °C por 1 hora e sinterizada a 950 °C por 1; 4; 6 e 12 horas.

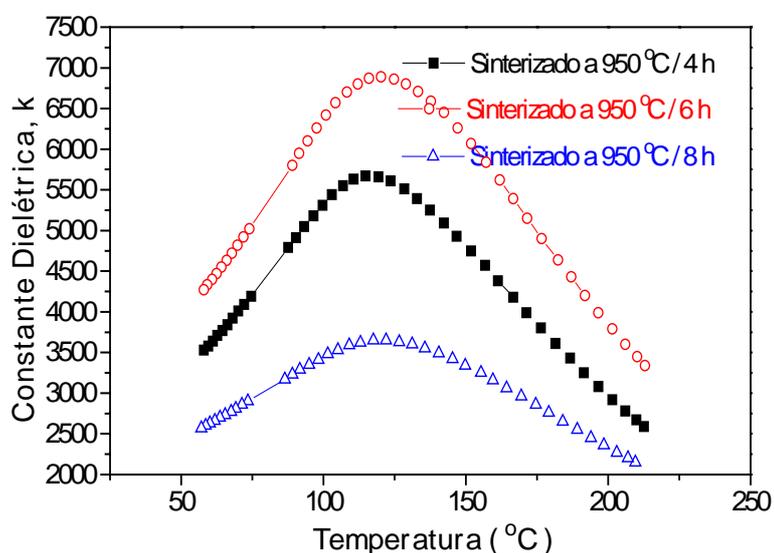


Figura 80. Constante dielétrica vs temperatura a 1 kHz para a amostra PZN J calcinada a 900 °C por 1 hora e sinterizada a 950 °C por 4, 6 e 8 horas.

Como no caso das amostras calcinadas a 800°C, para a temperatura de sinterização de 1100 °C os sistemas nos quais se adicionou maior porcentagem dos aditivos

na forma de sementes apresentaram valores maiores para as constantes dielétricas. Uma constante dielétrica de 9150 com temperatura de máximo de +88 °C foi obtida para o sistema contendo apenas adição de 7 mol% de BT (Figura 81).

Uma característica a ser notada em todas as curvas de constante dielétrica versus temperatura é que as amostras contendo adição do PT apresentam temperatura de máximo mais elevadas (Figuras 77 a 81).

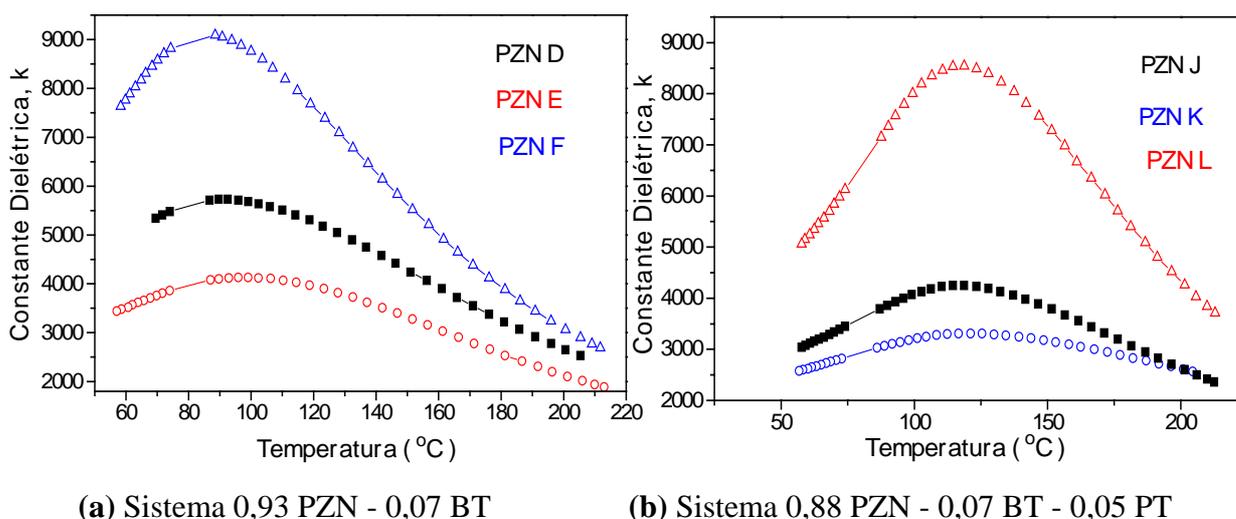


Figura 81. Constante dielétrica vs temperatura a 1 kHz para amostras calcinadas a 900 °C por 1 hora e sinterizadas a 1100 °C por 1 hora.

Os melhores valores de máxima constante dielétrica, obtidos neste trabalho, foram para os sistemas 0,93 PZN - 0,07 BT e 0,88 PZN - 0,07 BT - 0,05 PT preparados com 80% dos aditivos na forma de sementes, calcinados a 900 °C por 1 hora e sinterizados a 1100 °C por 1 hora. Nestas condições os valores da constante dielétrica estão em torno de 9150. Estes valores foram melhores que os obtidos pelo método da columbita para o sistema 0,90 PZN - 0,10 BT ($k_{\text{máx}}$: 6400 para temperatura de sinterização de 1100 °C)⁽⁶⁰⁾ e apenas um pouco mais baixos que os valores de $k_{\text{máx}}$ obtidos por mistura de óxidos ($k_{\text{máx}}$: 10000 para os sistemas 0,85 PZN - 0,15 BT e 0,70 PZN - 0,10 PT - 0,20 BT)^(44,46). Entretanto, deve-se ressaltar que tanto a quantidade de BT e PT adicionados como o tempo de calcinação e a temperatura de sinterização, utilizados neste trabalho, foram menores. Isto indica que se as condições de processamento da cerâmica forem otimizadas, a fim de se promover uma cerâmica com microestrutura mais homogênea e com maior tamanho de

grão, o Método Pechini é um método promissor na obtenção de cerâmicas do tipo PZN - BT e PZN - BT - PT para utilização em capacitores cerâmicos de multicamadas.

VI - CONCLUSÕES

A melhor condição de calcinação para se obter os sistemas (1-x) PZN - x BT e (1-x-y) PZN - y PT - x BT com estrutura perovskita, utilizando-se o método de Pechini, é 900 °C por 1 hora.

A adição de 7 mol% de BT ou 5 mol% de PT e 7 mol% de BT permite estabilizar aproximadamente 100% da fase perovskita PZN.

A frequência de 10^{15} núcleos cristalinos por cm^3 estabilizou a fase PZN perovskita, porém a frequência de 10^{13} núcleos cristalinos por cm^3 se mostrou ineficiente, portanto a frequência ideal deve estar em torno de 10^{15} núcleos cristalinos por cm^3 .

O tamanho das partículas sementes tem influência na morfologia dos pós de PZN e na microestrutura da cerâmica.

É possível estabilizar as cerâmicas (1-x) PZN - x BT e (1-x-y) PZN - x BT - y PT com 100% de fase perovskita, durante o processo de sinterização a 950 °C ou 1100 °C, mesmo quando se parte de pós com grande quantidade de fase pirocloro, quando $x = 7 \text{ mol\%}$ e $y = 5 \text{ mol\%}$.

Os pós calcinados a 800 °C, com predominância de fase pirocloro, resultam numa cerâmica com 100% de fase perovskita após a sinterização, porém os valores para a constante dielétrica são baixos.

Para se obter cerâmicas com microestrutura homogênea e propriedades promissoras deve-se partir de um pó com porcentagem de fase perovskita acima de 80%.

A fase perovskita da cerâmica 0,88 PZN - 0,07 BT - 0,05 PT, preparada a partir do pó calcinado a 900 °C por 1 hora, permanece estável após 12 horas de sinterização a 950 °C e 6 horas a 1100 °C.

Aliado aos parâmetros variáveis, como tempo e temperatura de calcinação e de sinterização, os parâmetros inseridos no processo, como a forma na qual os aditivos

foram adicionados (íons ou sementes) ou a frequência de núcleos cristalinos, influem durante todo o processo de obtenção da cerâmica.

Amostras preparadas com as sementes de maior tamanho necessitam ser sinterizadas a uma temperatura maior com o intuito de se promover a densificação.

Para se obter cerâmicas com propriedades dielétricas melhores há necessidade de se eliminar a fase secundária segregada nos contornos dos grãos.

VII - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1- Determinar a melhor razão entre sementes e dopantes a serem adicionadas simultaneamente para se obter uma cerâmica com fase perovskita estável, microestrutura homogênea e ótimas propriedades elétricas;

2- Verificar qual a frequência ideal de núcleos cristalinos, em torno de 10^{15} , para a obtenção de cerâmicas do tipo $(1-x)$ PZN - x BT e $(1-x-y)$ PZN - y PT - x BT com ótima constante dielétrica relativa;

3- Utilizar conjuntamente o Método Pechini, para a obtenção de pós de PZN, e a técnica HIP, para obtenção das cerâmicas.

4 - Otimizar as condições de sinterização a fim de se promover a eliminação da fase secundária segregada nos contornos de grãos das cerâmicas;

5- Utilizar o método de mistura de óxidos para preparar as mesmas composições de PZN feitas neste trabalho e comparar os resultados.

VIII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) GEIGER, G. Advances in Dielectric Ceramics. **Am. Cer. Soc. Bull.**, v. 73, n. 8, p. 57-61, 1994.
- (2) SMOLENSKII, G.A., AGRANOVUSKAYA, A.I. Dielectric polarization of a number of complex compounds. **Soc. Phys-solid state**, 1, 1429-37, 1959. In: SHROUT, T.R. and HALLIYAL, A. Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors. *Am. Cer. Soc. Bull.*, v. 66, n. 4, p. 704-11, 1987.
- (3) UCHINO, K. Electrostrictive actuators: Materials and application. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, Japan, vol. 65, n. 4, p. 647-52, 1986.
- (4) KANEGAE, T., SAKATA, K., TAKENAKA, T. $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - Based Piezoelectric and Electrostrictive Ceramics. **Jap. Journal of Applied Physics**, vol. 30, No. 9B, September, p. 2232 - 2235, 1991.
- (5) YAMASHITA, Y. PZN - Based Relaxors for MLCCs. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, vol. 73, n. 8, p.74-80, 1994.
- (6) MATSUO, Y., SASAKI, H., HAYAKAWA, S., KANAMARU, F., KOIZUMI, M. High-Pressure Synthesis of Perovskite-Type $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 52, n. 9, p. 516-17, 1969. In: GURURAJA, T.R., SAFARI, A., HALLIYAL, A. Preparation of Perovskite PZN - PT Ceramic Powder near the Morphotropic Phase Boundary. *Ceram. Bull.*, vol. 65, n. 12, p. 1601-1603, 1986.
- (7) KUMAR, U., CROSS, L.E. and HALLIYAL, A. Pyroelectric and Electrostrictive Properties of (1-x-y) PZN - x BT - y PT Solid Solutions. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 75, n. 8, p. 2155-2164, 1992.
- (8) TAKENAKA, T., MURAMATSU, K., FUJII, T. Piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 prepared by HIP. **Ferroelectrics**, vol. 134, p. 133 - 138, 1992.
- (9) BELSICK, J.R., HALLIYAL, A., KUMAR, U., NEWNHAM, R.E. Phase relations and dielectric properties of ceramics in the system $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - SrTiO_3 - PbTiO_3 . **Am. Ceram. Soc. Bull.**, vol. 66, n. 4, p. 664 - 67, 1987.

- (10) SHROUT, T.R., HALLIYAL, A. Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors. **Ceram. Bull.**, v. 66, n. 4, p. 704-711, 1987.
- (11) JANG, M.H., OH, H.S., MOON, H.J. Thermodynamic Stability and Mechanims of Formation and Decomposition of Perovskite PZN prepared by the PbO flux Method. **J. Am. Ceram. Soc.**, vol. 75, n. 1, p. 82 - 88, 1992.
- (12) GURURAJA, T.R., SAFARI, A., HALLIYAL, A. Preparation of Perovskite PZN - PT Ceramic Powder near the Morphotropic Phase Boundary. **A. Ceram. Soc. Bull.**, v. 65, n. 12, p. 1601-03, 1986.
- (13) ZAGHETE, M.A. Cerâmica PZT com microestrutura controlada através do uso de sementes durante o processo de polimerização em meio orgânico. São Paulo; PPG-CEM/UFSCar. 1993. 158p. **Dissertação (Doutoramento em Ciências e Engenharia dos Materiais)**. Departamento de Engenharia dos Materiais de São Carlos.
- (14) VAN VLACK, L.H. **Princípios de ciência dos materiais**. Editora Edigard Bücher LTDA. São Paulo, 1970. 427 p. ilustr.
- (15) GALASSO, F.S. **Structure, properties and prepariton of perovskite - type compounds**. First edition. Pergamon Press, 1969. 207p. ilustr. ISBN: 08012744 4.
- (16) GALASSO, F. **Structure and Properties of Inorganic Solids**, Pergamons Press, Oxoford, 1970.
- (17) WAINER, E., SALOMON, A.N. **Electro Rep.**, n. 8, 1942, n. 9, 1943. In: Jaffe, B., Cook, W.R., Jaffe, H. *Piezoeletric Ceramics*, London: Academic Press, 1971, cap. I, p. 1-5.
- (18) JAFFE, B., COOK, W.R., JAFFE, H. **Piezoelectrics ceramics**. Academic Press INC. (London) LTD., 1971, 317p. ilustr. ISBN: 0-12-379550-8.
- (19) IRE standards on piezoeletric crystals: determination of the elastic, piezoelectric and dielecric constants - the electromechanical coupling, 1958. **Proc. IRE**, v. 46, p. 764-78, 1958.
- (20) BERLINCOURT, D. **J. Acoust. Soc. Am.**, v. 36, p. 515-20, 1964. In: JAFFE, B., COOK, W. R., JAFFE, H. *Piezoelectric ceramics*. London: Academic Press, 1971. cap. 2.

- (21) VALSEK, J. **Phys. Rev.**, v. 17, p. 422-3, 1942 apud JAFFE, B., COOK, W.R., JAFFE, H. *Piezoelectric ceramics*. London: Academic Press, 1971. cap. I, p. 1-5.
- (22) THURNAUER, H. **Roc. Eng.**, v. 21, p. 74-7, 1942 apud JAFFE, B., COOK, W.R., JAFFE, H. *Piezoelectric ceramics*. London: Academic Press, 1971. cap. I, p. 1-5.
- (23) THURNAUER, H., DEADERIK, J. **U. S. Patent**, **2**, **429**, **588**. 21 Oct. 1947. JAFFE, B., COOK, W.R., JAFFE, H. *Piezoelectric ceramics*. London: Academic Press, 1971. cap. I, p.1-5.
- (24) WAINER, E. **Trans. Electrochem. Soc.**, v. 89, p. 331-56, 1946 apud JAFFE, B., COOK, W.R, JAFFE, H. *Piezoelectric ceramics*. London: Academic Press, 1971. cap.I, p. 1-5.
- (25) WUL, B.M., GOLDMAN, I.M. **Dokl. Akad. Mauk. C. R. Acad. Sci. USSR**, v. 46, p. 139, 1945; v. 49, p. 177, 1945.
- (26) COUSERY, P.R., BRAND, K.G. **Nature**, v. 157, p. 297-8, 1946. In: JAFFE, B., COOK, W.R, JAFFE, H. *Piezoelectric ceramics*. London: Academic Press, 1971. cap.I, p. 1-5.
- (27) MIYAKE, S., UEDA, R. On Polymorphic change of BaTiO₃. **J. Phys. Soc. Jpn.**, v. 1, p. 32-3, 1946.
- (28) GRAY, R.B. **U. S. Patent n.2,486,560**, 1 Nov. 1949. In: JAFFE, B., COOK, W.R, JAFFE, H. *Piezoelectric ceramics*. London: Academic Press, 1971. cap.1, p. 1-5.
- (29) ROBERTS, S. Dielectric and Piezoelectric Properties of Barium Titanate. **Phys. Rev.**, v. 71, n. 12, p. 890-5, 1947.
- (30) VON HIPPEL,A., BRECKENRIDGE, R.G., CHESLEY, F.G., TISZA, L. **Ind. Eng. Chem.**, v. 38, p. 1097-1109, 1946. In: JAFFE, B., COOK, W.R, JAFFE, H. *Piezoelectric ceramics*. London: Academic Press, 1971. cap.I, p. 1-5.
- (31) MANSON, W.P. Theory of the ferroelectric effect and clamped dielectric constant of Rochelle salt. **Phys. Rev.**, v. 72, n. 9, p. 854-65, 1947.
- (32) JAFFE, H. **Electronics**, v.21, p. 129-30, 1948. In: JAFFE, B., COOK, W.R, JAFFE, H. *Piezoelectric ceramics*. London: Academic Press, 1971. cap.I, p. 1-5.

- (33) GOODMAN, G. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 39, p. 133, 1952. In: JAFFE, B., COOK, W.R, JAFFE, H. *Piezoelectric ceramics*. London: Academic Press, 1971. cap.1, p. 1-5.
- (34) ORTEGA, J., RHEINBOLDT, W. **Iterative solution of nonlinear equations in several variables**. New York: Academic Press, 1970.
- (35) PEPIN, J.G. Multilayer ceramic capacitor electrodes: powder technology and fired properties. **J. of Mat. Sci. in Electr.**, v. 2. p. 34-9, 1991.
- (36) NICKER, D.A. Developments in Small Capacitors, **One Day Seminar and Exhibition, Leatherhead**, Surrey, UK (ERA - 80 - 109), p.17, 1980.
- (37) LEVINSON, L.M. **Electronic Ceramics - properties, devices and applications**. N.Y.; Marcel Dekker, INC., 1987. 533 p. illus. ISBN: 0-8247-7761-1.
- (38) NOMURA, S., KUWATA, J., JANG, S.J., CROSS, L.E., NEWNHAM, R.E. Electrostriction in $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. **Mat. Res. Bull.**, v. 14, n. 6, p. 769-774, 1979.
- (39) SADA, T., UMEZAWA, C., UCHINO, K. Temperature Dependence of Electrostriction in Lead Zinc Niobate. **Jap. Journal. of Applied Physics**, vol.28, n.1, January, pp. 46-49, 1989.
- (40) YOKOMIZO, Y. TAKAHASHI, T. NOMURA, S. Ferroelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. **J. Phy. Soc. Jpn.**, v. 28, n. 5, p. 1278-84, 1970.
- (41) BOKOV, V.A., MYL'NIKOVA, E. Electrical and optical Properties of Single Crystals of Ferroelectrics with a Diffused Phase Transition. **Sov. Phys. - Solid State** (Engl. Transl.), v. 3, n. 3, p. 613-23, 1961.
- (42) KUWATA, J., UCHINO, K., NOMURA, S. Diffuse Phase Transitions in Lead Zinc Niobate. **Ferroelectrics**, v. 22, p. 863-67, 1979.
- (43) HAYES, J.M., GURURAJA, T.R., GEOFFROY, G.L., CROSS, L.E. Sol-Gel Processing of $0.91 \text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.09 \text{PbTiO}_3$: Stabilization of the Perovskite Phase. **Mater. Lett.**, v. 5, n. 10, p. 369-400, 1987. In: JANG, H.M., OH, S.H., MOON, J.H. Thermodynamic Stability and Mechanisms of Formation and Decomposition of Perovskite $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Prepared by the PbO Flux Method. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 75, n. 1, p.82-88, 1992.

- (44) HALLIYAL, A., KUMAR, U., NEWNHAM, R., CROSS, L. Stabilization of the perovskite phase and dielectric properties of ceramics in the $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - BaTiO_3 system. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, vol. 66, n. 4, p. 671-76, 1987.
- (45) HALLIYAL, A., KUMAR, U., NEWNAHAM, R.E., CROSS, L.E. Dielectric and Ferroelectric Properties of Ceramics in the $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - BaTiO_3 - PbTiO_3 System. **J. Am. Ceram. Soc.**, vol. 70, n. 2, p.119-124, 1987.
- (46) DEB, K.K., HILL, M.D., ROTH, R.S., KELLY, J.F. Dielectric and Pyroelectric Properties of Doped Lead Zinc Niobate (PZN) Ceramic Materials. **Ceram. Bull.**, v. 71, n. 3, p. 349-354, 1992.
- (47) CHEN, S.Y., WANG, C.M., CHENG, S.Y. Reaction Kinetics of Perovskite Phase Formation in Lead Zinc Magnesium Niobate Ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 74, n. 10, p. 2506-2512, 1991.
- (48) LIAN, J.Y., SHIOSAKI, T. Phase Transition Characteristics in PbZrO_3 Based PZT-PZN Solid Solution Ceramics. **IEEE**, v. 38, n. 6, p. 564-568, 1991.
- (49) CHANG, M.C., LIAO, S.F., CHENG, S.Y., YEH, W.C., WANG, C.M. Piezoelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - Contained PZT Thin Plate. **Ferroelectrics**, v. 127, p. 107-112, 1997.
- (50) TAKENAKA, T., SATOU, M., SAKATA, K. Piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - KNbO_3 - PZT Solid Solution. **Ferroelectrics**, v. 128, p. 67-72, 1992.
- (51) DAMBEKALNE, M., BRANTE, I., ANTONOVA, M., STERNBERG, A. Production and Properties of Ceramics of Lead Containg Niobates. **Ferroelectrics**, v. 131, p. 67-73, 1992.
- (52) WI, S.K., KIM, H.G. Domain Reorientation Effects on the Temperature Dependence of Piezoelectric Properties in the $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 Ceramics. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 31, n. 9A, Part 1, p. 2825-2828, 1992.
- (53) KANAI, H., FURUKAWA, O., NAKAMURA, S., YAMASHITA, Y. Effect of Stoichiometry on the Dielectric Properties and Life Performace of $(\text{Pb}_{0.875}\text{Ba}_{0.125})[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.5}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.3}\text{Ti}_{0.2}]\text{O}_3$ Relaxor Dielectric Ceramic: Part I , Dielectric Properties. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 76, n. 2, p. 454- 458, 1993.

- (54) KANAI, H., FURUKAWA, O., NAKAMURA, S., YAMASHITA, Y. Effect of Stoichiometry on the Dielectric Properties and Life Performance of $(\text{Pb}_{0.875}\text{Ba}_{0.125})[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.5}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.3}\text{Ti}_{0.2}]\text{O}_3$ Relaxor Dielectric Ceramic: Part II , Life Performance. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 76, n. 2, p. 459- 464, 1993.
- (55) DRAZIC, G., TRONTELJ, M., KOLAR, D. TEM investigations in the PFN-PFW-PZN perovskite system. **J. of Mater. Science**, v. 28, p. 4405-4411, 1993.
- (56) KANAI, H., FURUKAWA, O., NAKAMURA, S., HAYASHI, M., YOSHIKI, M., YAMASHITA, Y. Effect of Silver Doping on the Reliability of $(\text{Pb}_{0.875}\text{Ba}_{0.125})[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.5}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.3}\text{Ti}_{0.2}]\text{O}_3$ Relaxor Dielectric Ceramic. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 78, n. 5, p. 1173- 1178, 1995.
- (57) RAO, M.V.R., UMARJI, A.M. Thermal Expansion Studies in Lead Iron Niobate - Lead Zinc Niobate and Related Systems. **Mat. Res. Bull.**, v. 30, n. 8, p. 1031-1038, 1995.
- (58) SWARTZ, S.L, SHROUT, T.R., Fabrication of perovskite lead magnesium niobate. **Mater. Res. Bull.**, vol.17, n.10, p. 1245 - 50, 1982.
- (59) SHIHUA, D., XI, Y., XIAOLI, W. Structure Stabilization and Dielectric Properties of PZN Ferroelectric Ceramics. **Ferroelectrics Letter**, v. 13, p. 37-45, 1991.
- (60) MOURE, C., FERNÁNDEZ, J.F., VILLEGAS, M., DURÁN, P. Processing and properties of modified PZN ceramic materials for capacitors. **Ferroelectrics**, vol. 127, p. 131 - 136, 1992.
- (61) RAO, C.N., RAO, J. Phase transformation in solids. In: **Prog. Solid State Chem.**, vol. 4, p.67, 1867.
- (62) STEINER, C. J. P., SPRINGGS, R. M., RASSELMAN, D. H. P. Synergetic pressure sintering of Al_2O_3 . **J. Am. Ceram. Soc.**, vol. 55, n. 2, p. 115-6, 1972.
- (63) McQUARRIE, M.C. Barium titanate and other ceramic ferroelectrics: IV. Solid solutions of ferroelectrics. **Ceram. Bull.**, vol. 34, n. 9, p. 295- 297, 1955.
- (64) SHELLEMAN, R.A, MESSING, G.L, KUMAGAI, M. Alpha alumina transformation in seeded boehmite gels. **J. noncryst. Solids**, vol. 82, p. 277-85, 1986.

- (65) McARDLE, J.L., MESSING, G.L. Transformation and microstructure control in boehmite-derived alumina by ferric oxide seeding. **Adv. ceram. Mat.**, Vol. 3, n. 4, p. 387-92, 1988.
- (66) BADKAR, P.A., BAILEY, J.E. The mechanism of simultaneous sintering and phase transformation in alumina. **J. Mater. Soc.**, vol. 11, p. 1794-806, 1976.
- (67) TURNBULL, D., VONNEGUT, B. Nucleation catalysis. **Ind. Eng. Chem.**, vol. 44, n. 6, p. 1292-8, 1952.
- (68) LAMER, V.K. Nucleation in phase transitions. **Ind. Eng. Chem.**, vol. 44, n. 6, p. 1270-7, 1952.
- (69) MESSING, G.L., KUMAGAI, M. SHELLEMEN, R.A., McARDLE, J.L. Seeded transformation for microstructural control in ceramics. In: Hench, L., Ulrich, D.D. (Ed.). **Science of ceramic chemical processing**. New York: John Wiley & Sons, cap. 28, p. 259-71, 1985.
- (70) McARDLE, J.L., MESSING, G.L. Seeding with α - alumina for transformation and microstructure control in boehmite-derived α - alumina. **J. Am. Ceram. Soc.**, vol. 69, n. 5, p. c98 - c101, 1986.
- (71) HENNINGS, D. Control of microstructure with seed grains. **Ceram. Int.**, vol. 17, p. 283-6, 1991.
- (72) PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. **U. S. Patent 3,330,697. 1967.**
- (73) GRIGOR'EVA, V.V. and GOLUBEVA, I.V. Niobium (V) citrato-complexes. **Russian J. of Ing. Chem.**, vol. 20, n. 4, 1975
- (74) BUDD, D. K., PAYNE, D. A. Preparation of strontium titanate ceramics and internal boundary layer capacitors by the Pechini method (p. 239-44). In: BRINKER, C. J. (Ed.). *Better ceramics through chemistry*. New York: Elsevier, 1984. p. 239-44 (Materials Research Society Symposio Proceedings, v. 32).
- (75) OHLWEILER, O.A. Química Analítica Quantitativa. Livros Técnicos e Científicos, editora SA, R.J, v. 2, 643p.
- (76) NAKAMOTO, K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordinate compounds. 4. ed. NewYork: Jonh Wiley & Sons, 1986.

- (77) ALEXANDER, L.E. Forty years of quantitative diffraction analysis. **Adv. X-Ray Anal.**, vol.20, p. 1-13, 1977.
- (78) DOLLASE, W.A. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of March model. **J. Appl. Cryst.**, v. 19, p. 267-72, 1986.
- (79) HILL, R.J., HOWARD, C.J. Quantitative phase analysis from neutron diffraction data using the Rietveld method. **J. Appl. Cryst.** v.20, p. 467-74, 1987.
- (80) HILL, R.J., REICHERT, B.E. Measurement of phase abundance in magnesia-partially-stabilized-zirconia by Rietveld analysis of X - Ray diffraction data. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.73, n.10, p.2822-27, 1990.
- (81) HAWARD, C.J., HILL, R.J., SUFI, M.A. Quantitative phase analysis by Rietveld analysis of x-ray and neutron diffraction patterns. **Chem. Aust.**, p 367-369, 1988.
- (82) YOUNG, R. A., SAKTHIVEL, A., MOSS, T.S., PAIVA-SANTOS, C.O. User's guide to Program DBWS 9411 for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns, **School of Physics**, Atlanta, 1994.
- (83) LE BAIL, A., DUROY, H., FOURQUET, J.L. **Mat. Res. Bull.** 23, 447-452, 1988.
- (84) GUINIER, A. **X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies**. San Francisco, W.H. Freeman and Company, 1963. p.105-111.
- (85) SHELDRICK, G. **SHELX-76: Program for Crystal Structure Determination**.
- (86) BRANAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E. The adsorption of gas in multimolecular layers. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 60, p. 309, 1938.
- (87) GOLDSTEIN, J.I., YAKOWITZ, H. Practical scanning electron microscopy. New York: Plenum Press, 1975, p. 582.
- (88) WENDLANT, W.W. Thermal methods of analysis, chemical analysis. New York: John Wiley & Sons, 1974.
- (89) Technisches Handbuch - Instrument Manual NETZSCH - Thermal Analysis, 19p.

- (90) LESSING, P.A. Mixed Cation oxide powders via polymeric precursors. **J. A. Ceram. Soc. Bull.**, v. 68, n. 5, p.1002-7, 1989
- (91) SRJVASTAVA, A., GUNJIKAR, V.G., SINHA, A.P.B. Thermo analytical Studies of zinc citrate, bismuth citrate and calcium citrate. **Termochimica Acta**, v. 17, p. 201-17, 1987.
- (92) DEAN, J.A. **Langes Handbook of Chemistry**, ed. 13, New York, McGraw-Hill International editions, 1987.
- (93) NAKAMOTO, K. **Coordenation Compounds In:- Infrared Spectra of inorganic and Coordination Compounds**, part III, 1966.
- (94) FERRARO, J.R. **Low frequency vibration of inorganic acid coordination compounds**. New York: Plenum Press, cap. 5, p. 93, 1971.
- (95) LANDIN, S.M., SCHULZE, W.A. Rapid Thermal Processing of $\text{Pb}(\text{Mg}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ Multilayer Ceramic Capacitors. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 73, n. 4, p. 909-912, 1990.