

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de**  
**Materials - PPGEM**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E ELÉTRICA DE**  
**CERÂMICAS PZT-PMN**

Roberta Elisabeth Droescher  
Engenheira Mecânica e de Produção

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2009

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de**  
**Materials - PPGEM**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E ELÉTRICA DE**  
**CERÂMICAS PZT-PMN**

Roberta Elisabeth Droescher  
Engenheira Mecânica e de Produção

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre

2009

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração ciência e tecnologia de materiais e aprovada em sua forma final, pelos orientadores e pela banca examinadora do curso de pós-graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Co-Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Vânia Caldas de Sousa

Banca Examinadora:

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Lucianna da Gama Fernandes Vieira

Profa Dr<sup>a</sup>. Annelise Kopp Alves

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Célia Malfatti

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

*Dedico este trabalho à minha mãezinha e à minha irmã.*

## AGRADECIMENTOS

- A Deus, meu Pai, a quem tudo devo, pela vida e por todas as oportunidades.
- À minha mãezinha Maria Dora (*in memoriam*), a quem muito amo e que espero um dia reencontrar.
- À minha querida irmã Fabiana Eleonora por todo o apoio e incentivo dados, também pelas ricas orientações e principalmente por muito acreditar em mim.
- Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann e à Profa. Dra. Vânia Caldas de Sousa pelo incentivo, valiosa orientação e predisposição permanentes.
- Ao Prof. Dr. Alberto Adriano Cavalheiro pelas valiosas sugestões e idéias.
- Aos meus colegas e IC's do LACER e do LABIOMAT, pelo companheirismo e cooperação. Em especial, ao Antônio Takimi e ao Marcelo Bastos por sua incansável ajuda com o Excel.
- À Prof. Dra. Célia Malfatti e ao Tiago Lemos Menezes, pelo empréstimo e auxílio no uso do equipamento com módulo de impedância Potenciostato PGSTAT 302, utilizado para aquisição de dados de constante dielétrica e capacitância.
- Ao meu amigo e técnico André, da Metalúrgica Koch, por me ajudar com *software* e *hardware* sempre que necessito.
- À Sílvia Catarina Rossi, da biblioteca da Escola de Engenharia pelo valioso auxílio com o COMUT e pesquisa na Plataforma Lattes.

- À UFRGS, pela oportunidade concedida, seus professores e funcionários que de alguma forma permitiram a realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>IX</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS .....</b>	<b>XII</b>
<b>LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS .....</b>	<b>XIII</b>
<b>PUBLICAÇÕES GERADAS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DESTA DISSERTAÇÃO .....</b>	<b>XIV</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XV</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>XVI</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>6</b>
2.1. OBJETIVO GERAL .....	6
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	6
<b>3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA .....</b>	<b>7</b>
<b>4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>8</b>
4.1. CERÂMICAS PIEZOELÉTRICAS .....	8
4.1.1. <i>Características dos Materiais Piezoelétricos</i> .....	9
4.1.1.1. Microestrutura.....	10
4.1.1.2. Comportamento Mecânico.....	11
4.1.1.3. Expansão térmica.....	11
4.1.1.4. Comportamento Elétrico .....	11
4.1.2. <i>Aplicações</i> .....	13
4.2. SISTEMAS CERÂMICOS PIEZOELÉTRICOS .....	14
4.2.1. <i>Sistema PZT</i> .....	15
4.2.1.1. <i>Fases em cerâmicas PZT</i> .....	16
4.2.1.2. <i>Fases em Cerâmicas PMN-PZT</i> .....	17
4.3. PROCESSAMENTO DE CERÂMICAS PMN-PZT .....	21
4.3.1 <i>Formulação</i> .....	21
4.3.2. <i>Sinterização</i> .....	24
4.4. MEDIÇÃO DE PROPRIEDADES PIEZOELÉTRICAS .....	25

<b>5. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>27</b>
5.1. MATERIAIS .....	28
5.2. METODOLOGIA .....	28
5.2.1. <i>Formulação</i> .....	28
5.2.1.1. Adição do PbO.....	29
5.2.2. <i>Calcinação</i> .....	30
5.2.3. <i>Conformação</i> .....	30
5.2.4. <i>Sinterização</i> .....	30
5.2.5. <i>Caracterização</i> .....	31
5.2.5.1 Densidade .....	31
5.2.5.2. Difração de Raios-X.....	31
5.2.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	32
5.2.5.4. Propriedades Elétricas.....	32
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>33</b>
6.1. INFLUÊNCIA DAS ROTAS DE PROCESSAMENTO .....	33
6.1.1. <i>Composição Cristalográfica</i> .....	33
6.1.2. <i>Densidade e Porosidade</i> .....	36
6.1.3. <i>Morfologia e Análise Química por MEV</i> .....	36
6.1.4. <i>Constante Dielétrica e Capacitância</i> .....	40
6.2. INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE PZT .....	43
6.2.1. <i>Composição Cristalográfica</i> .....	43
6.2.2. <i>Densidade e Porosidade</i> .....	45
6.2.3. <i>Morfologia e Análise Química por MEV</i> .....	46
6.2.4. <i>Constante Dielétrica e Capacitância</i> .....	49
<b>7. CONCLUSÕES</b> .....	<b>54</b>
7.1. QUANTO À OBTENÇÃO .....	54
7.2. QUANTO ÀS PROPRIEDADES ELÉTRICAS .....	55
<b>8. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS</b> .....	<b>56</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>57</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Relação entre as cerâmicas com as subclasses eletrônicas para todos sólidos inorgânicos e não-metais <sup>(14)</sup> .....	2
Figura 4.1. (a) o efeito piezoelétrico direto e (b) o efeito indireto: (i) contração; (ii) expansão. As linhas tracejadas indicam as dimensões originais <sup>(15)</sup> .....	8
Figura 4.2. Estrutura do PZT (titanato e zirconato de chumbo) dopado com lantânio (PLZT) <sup>(1)</sup> .....	10
Figura 4.3. Curva de histerese ferroelétrica <sup>(14)</sup> .....	12
Figura 4.4. Curva de histerese piezoelétrica <sup>(14)</sup> .....	13
Figura 4.5. Curvas de histerese de (a) $P - E$ e (b) deformação – $E$ de cerâmicas do tipo $(1 - x) \text{PMN} - x\text{PT}$ <sup>(19)</sup> .....	14
Figura 4.6. MEV do $(x)\text{PMN}-(1-x)\text{PZT}$ sinterizado a $1150^{\circ}\text{C}$ : (a) PZT, (b) $0,1\text{PMN}-0,9\text{PZT}$ ; (c) $0,7\text{PMN}-0,3\text{PZT}$ e (d) PMN. $P_y$ indica a fase do pirocloro <sup>(16)</sup> .....	19
Figura 4.7. Difratograma de raio-X de amostras do sistema $-(1-x)\text{PZT}-(x)\text{PMN}$ em função da composição química <sup>(9)</sup> .....	20
Figura 4.8. Capacitor de placas paralelas (a) com vácuo entre as placas e (b) com um material dielétrico entre as placas <sup>(35)</sup> .....	26
Figura 5.1. Fluxograma geral da metodologia usada. ....	27
Figura 6.1. Difratograma de raios X do pó obtido antes da adição do $\text{PbO}$ . ....	33
Figura 6.2. Difratograma de raios X da amostra obtida segundo a Rota 1 para a composição $0,75\text{PZT}-0,25\text{PMN}$ . ....	34
Figura 6.3. Difratograma de raios X da amostra obtida segundo a Rota 2 para a composição $0,75\text{PZT}-0,25\text{PMN}$ . ....	35
Figura 6.4. Difratograma de raios X da amostra obtida segundo a Rota 3 para a composição $0,75\text{PZT}-0,25\text{PMN}$ . ....	35

Figura 6.5. Microestruturas obtidas por fratura das amostras de composição 0,75PZT-0,25PMN, segundo as Rotas 1, 2 e 3, com aumento de 1000 x. ....	37
Figura 6.6. Microestruturas obtida por fratura das amostras de composição 0,75PZT-0,25PMN, segundo as Rota 1, 2 e 3, com aumento de 5000 x. ....	38
Figura 6.7. Micrografia e espectrometria por dispersão de energia de raios-X (EDS) dos pontos 1 e 2 referente à amostra 0,75PZT-0,25PMN, obtida segundo a Rota 1, com aumento de 5000 x. ....	39
Figura 6.8. Micrografia e espectrometria por dispersão de energia de raios-X (EDS) dos pontos 1 e 2 referente à amostra 0,75PZT-0,25PMN, obtida segundo a Rota 2, com aumento de 5000 x. ....	40
Figura 6.9. Constante dielétrica em função da frequência referente à composição 0,75PZT-0,25PMN para as diferentes rotas investigadas. ....	42
Figura 6.10. Capacitância em função da frequência referente à composição 0,75PZT-0,25PMN para as diferentes rotas investigadas. ....	43
Figura 6.11. Difratoograma de raios X da amostra de composição 0,65PZT-0,35PMN, obtida segundo a Rota 2. ....	44
Figura 6.12. Difratoograma de raios X da amostra de composição 0,75PZT-0,25PMN, obtida segundo a Rota 2. ....	44
Figura 6.13. Difratoograma de raios X da amostra de composição 0,85PZT-0,15PMN, obtida segundo a Rota 2. ....	45
Figura 6.14. Micrografia por MEV da face de fratura de amostras obtidas pela Rota 2, em função da composição química. ....	47
Figura 6.15. Micrografia por MEV e espectrometria por dispersão de energia de raios-X (EDS) dos pontos 1 e 2, referentes à amostra 0,65PZT-0,35PMN, obtida segundo a Rota 2 com aumento de 5000 x. ....	48
Figura 6.16. Micrografia por MEV e espectrometria por dispersão de energia de raios-X (EDS) dos pontos 1 e 2, referentes à amostra 0,85PZT-0,15PMN, obtida segundo a Rota 2 com aumento de 5000 x. ....	49

Figura 6.17. Constante dielétrica em função da frequência referente às amostras de composições 0,65PZT-0,35PMN, 0,75PZT-0,25PMN e 0,85PZT-0,15PMN, obtidas segundo a Rota 2.....50

Figura 6.18. Capacitância em função da frequência referente às amostras de composições 0,65PZT-0,35PMN, 0,75PZT-0,25PMN e 0,85PZT-0,15PMN, obtidas segundo a Rota 2.....52

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1. Íons aliovalentes substituintes comuns utilizados dopantes em cerâmicas PZT <sup>(16)</sup> .....	15
Tabela 5.1. Matérias-primas utilizadas na obtenção de cerâmicas (1-x)PZT-xPMN.	28
Tabela 6.1. Densidade a verde ( <i>DV</i> ), densidade aparente( <i>DA</i> ), absorção de água ( <i>AA</i> ), porosidade aparente ( <i>PA</i> ) e valores relativos à densidade teórica da formulação 0,75PZT-0,25PMN, processada pelas diferentes rotas investigadas. ....	36
Tabela 6.2. Constante dielétrica a 1 KHz e 25 °C da amostra 0,75PZT-0,25PMN obtida pelas diferentes rotas. ....	41
Tabela 6.3. Capacitância em função da frequência utilizada da amostra 0,75PZT-0,25PMN obtida pelas diferentes rotas. ....	42
Tabela 6.4. Densidade a verde ( <i>DV</i> ), densidade aparente( <i>DA</i> ), absorção de água ( <i>AA</i> ), porosidade aparente ( <i>PA</i> ) e valores relativos à densidade teórica das formulações 0,65PZT-0,35PMN, 0,75PZT-0,25PMN, 0,85PZT-0,15PMN, de corpos cerâmicos processados pela Rota 2. ....	46
Tabela 6.5. Constante dielétrica a 1 KHz e 25 °C referente às composições 0,65PZT-0,35PMN, 0,75PZT-0,25PMN e 0,85PZT-0,15PMN, obtidas segundo a Rota 2. ....	51
Tabela 6.6. Capacitância a 200 pF referente às composições 0,65PZT-0,35PMN, 0,75PZT-0,25PMN e 0,85PZT-0,15PMN, obtidas segundo a Rota 2. ....	53

**LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS**

TiO <sub>2</sub>	Óxido de titânio
ZrO <sub>2</sub>	Óxido de zircônio
PbO	Óxido de chumbo
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Óxido de nióbio
MgCO <sub>3</sub>	Carbonato de magnésio
PMN	Niobato de chumbo e magnésio
PZT	Zirconato titanato de chumbo
PLZT	Titanato e zirconato de chumbo dopado com lantânio
PbNbO <sub>6</sub>	Pirocloro romboédrico
Pb <sub>3</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	Pirocloro cúbico
FE	Ferroelétrico
<i>C</i>	Capacitância
<i>K</i>	Constante dielétrica
$\epsilon_0$	Permissividade do vácuo.
$\epsilon$	Permissividade do dielétrico
<i>DT</i>	Densidade teórica
<i>DA</i>	Densidade aparente
<i>PA</i>	Porosidade aparente
<i>AA</i>	Absorção de água
<i>DV</i>	Densidade a verde
<i>Pu</i>	Peso úmido
<i>Pi</i>	Peso imerso
<i>Ps</i>	Peso seco
DRX	Difração de raios - X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectrometria por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS)

## **PUBLICAÇÕES GERADAS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DESTA DISSERTAÇÃO**

Ao longo do desenvolvimento desta dissertação, foram geradas as seguintes publicações:

- Driescher, R. E.; Sousa, V. C.; Bergmann, C. P., Cerâmicas do tipo PZT-PMN. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 53, 2009, Guarujá. Anais, São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 7 a 10/06/2009.
- Driescher, R. E.; Sousa, V. C.; Bergmann, C. P., Obtenção de cerâmicas piezoelétricas do tipo PZT-PMN. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat), 18, Porto de Galinhas-PE. Anais, p.1428-1437. 24-28 de novembro de 2008. Cd.
- Driescher, R. E.; Cavalheiro, A. A.; Sousa, V. C.; Bergmann, C. P., Influência da calcinação sobre a obtenção de cerâmicas piezoelétricas do tipo 0,75PZT-0,25 PMN. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 52, 2008, Florianópolis. Anais. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 8 a 11/06/2008. 10 p. CD.

## RESUMO

Este trabalho investigou o sistema  $(1 - x)$ PZT –  $x$  PMN, avaliando a influência da composição química e dos parâmetros de sinterização na microestrutura e propriedades elétricas dos corpos cerâmicos obtidos pelo método convencional de mistura de óxidos. Os óxidos usados foram o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{PbO}$  e  $\text{MgCO}_3$ , cominuídos e homogeneizados em moinho de bolas, por 3 horas. Para o 0,65PZT-0,35PMN, utilizou-se 28,58% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 38,93% de  $\text{ZrO}_2$ , 23,29% de  $\text{TiO}_2$  e 9,2% de  $\text{MgCO}_3$ ; para o 0,75PZT-0,25PMN, utilizou-se 20,9% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 45,34% de  $\text{ZrO}_2$ , 27,13% de  $\text{TiO}_2$  e 6,62% de  $\text{MgCO}_3$  e para o 0,85PZT-0,15PMN, usa-se 12,71% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 52,09% de  $\text{ZrO}_2$ , 31,16% de  $\text{TiO}_2$  e 4,04% de  $\text{MgCO}_3$ . O pó obtido foi submetido a calcinação a  $1200^\circ\text{C}$  por 4 h e, então, acrescentado  $\text{PbO}$  com um excesso de 2% em massa.à mistura, a qual foi submetida a uma nova calcinação a  $800^\circ\text{C}$  durante 2 horas. O pó resultante da calcinação foi conformado por prensagem, utilizando uma prensa uniaxial a 190 MPa, na forma de discos medindo 10 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura. A curva de queima dos corpos cerâmicos consistiu em um novo patamar a  $500^\circ\text{C}$  por 4h (e/ou a  $800^\circ\text{C}$  por 2h) e outro consecutivo a  $1200^\circ\text{C}$  por 4h. As amostras foram caracterizadas pela sua densidade e porosidade aparente (método de Arquimedes), composição de fases (por difração de raio-X), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e caracterização elétrica (constante dielétrica e capacitância). Os corpos cerâmicos correspondentes à composição 0,75PZT-0,25PMN alcançaram a maior densidade ( $7,09 \pm 0,18 \text{ g/cm}^3$ ) quando calcinados sucessivamente a  $500^\circ\text{C}$  e a  $800^\circ\text{C}$ , com os maiores valores de capacitância (210 pF a 200 KHz) e de constante dielétrica (1000 na frequência de 1 KHz), com menor evidência de formação de pirocloro e maior de perovskita. Os valores de constante dielétrica encontrados estão dentro do esperado para materiais cerâmicos piezoelétricos do tipo PZT – PMN, aproximadamente 1000 para frequências de 1KHz.

Palavras – Chaves: Cerâmica piezoelétrica, PZT-PMN, Peroviskita

## ABSTRACT

This work investigated the system  $(1 - x)$ PZT –  $x$  PMN, evaluating the influence of the chemical composition and the sintering parameters on the microstructure and the electric properties of ceramic bodies obtained by the conventional method of mixture of oxides. The used oxides were  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{PbO}$  e  $\text{MgCO}_3$ , squeezed and homogenized in mill of balls, for 3 hours. For the 0.65PZT-0.35PMN, it was used 28.58% of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 38.93% of  $\text{ZrO}_2$ , 23.29% of  $\text{TiO}_2$  and 9.2% of  $\text{MgCO}_3$ ; for the 0.75PZT-0.25PMN, it was used 20.9% of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 45.34% of  $\text{ZrO}_2$ , 27.13% of  $\text{TiO}_2$  and 6.62% of  $\text{MgCO}_3$  and for the 0.85PZT-0.15PMN, it is used 12.71% of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 52.09% of  $\text{ZrO}_2$ , 31.16% of  $\text{TiO}_2$  and 4.04% of  $\text{MgCO}_3$ . The obtained powder was submitted the calcination for  $1200^\circ\text{C}$  for 4 h and, then, increased  $\text{PbO}$  with an excess of 2% in mass, which was submitted to a new calcination to  $800^\circ\text{C}$  for 2 hours. The calcinated powder was conformed by pressing, using a uniaxial press to 190 MPa, in the form of disks measuring a diameter of 10mm and 1.5 mm of thickness. The curve of the burning of the ceramic bodies consisted in a new calcination to  $500^\circ\text{C}$  for 4h (and/or to  $800^\circ\text{C}$  for 2h) and other consecutive to  $1200^\circ\text{C}$  for 4h. The samples were characterized by density and apparent porosity (Method of Arquimedes), composition of phases (by X - rays diffraction), Scanning Electric Microstructure (SEM) and electrical properties characterization (dielectric constant and capacitance). The ceramic bodies corresponding to the composition 0.75PZT-0.25PMN reached the largest density ( $7.09 \pm 0.18 \text{ g/cm}^3$ ) when calcined successively to  $500^\circ\text{C}$  and  $800^\circ\text{C}$ , with the largest values of capacitance (210 pF to 200 KHz) and dielectric constant (1000 in the frequency of 1 KHz), with smaller evidence of pyrochlore formation and larger of perovskite. The values of dielectric constant found are inside of the expected for the piezoelectric ceramics of the type PZT- PMN, approximately 1000 by frequencies of 1KHz.

Key - Words: piezoelectric ceramics, PZT-PMN, Perovskite



## 1. INTRODUÇÃO

As cerâmicas têm feito parte da civilização humana, desde seu princípio. Entretanto, o desenvolvimento de novas aplicações para esses materiais tem se intensificado apenas nos últimos 50 anos. Isto se deve não só ao conjunto inusitado de propriedades que os cerâmicos podem apresentar como materiais de Engenharia, mas também à sua complexidade de fabricação, isto é, fazer com que após processamento, apareçam as propriedades de interesse no componente a ser utilizado pela indústria.

Atualmente, boa parte da dinâmica do desenvolvimento tecnológico tem por base as cerâmicas para uso, por exemplo, em componentes eletrônicos, onde atuam em diversas áreas, como resumido na Figura 1.1, indicando a relação entre as cerâmicas com as subclasses eletrônicas para todos sólidos inorgânicos e não-metals.

A piezoelectricidade é uma propriedade que somente um seleto grupo de materiais possui. Foi descoberta em 1880 por Jacques e Pierre Curie durante um estudo sistemático sobre o efeito da pressão na geração de cargas elétricas por cristais, como o quartzo. O prefixo *piezo* deriva do grego e significa pressionar. Piezoelectricidade é, então, a geração de electricidade como resultado de pressão mecânica. A piezoelectricidade também é definida como polarização elétrica produzida por esforço mecânico em cristais de determinadas classes, sendo que a polarização é proporcional ao esforço e muda de sinal com ele <sup>(1)</sup>.

A simetria interna de um cristal iônico é refletida em suas propriedades como material. O movimento dos íons negativos e positivos em relação uns aos outros (como resultado de esforço mecânico) produz dipolos elétricos, isto é, polarização. Para materiais que são piezoeletricos, mas não são ferroelétricos (não possuem polarização espontânea), o esforço é o único gerador de dipolos. As duas características necessárias para classificar um material como ferroelétrico são: a existência de polarização espontânea e demonstração de reorientação da polarização. Na piezoelectricidade, o efeito é linear e reversível,

a intensidade da polarização depende da intensidade do esforço e o sinal da carga produzida depende do tipo de esforço (tensão ou compressão) <sup>(1)</sup>.

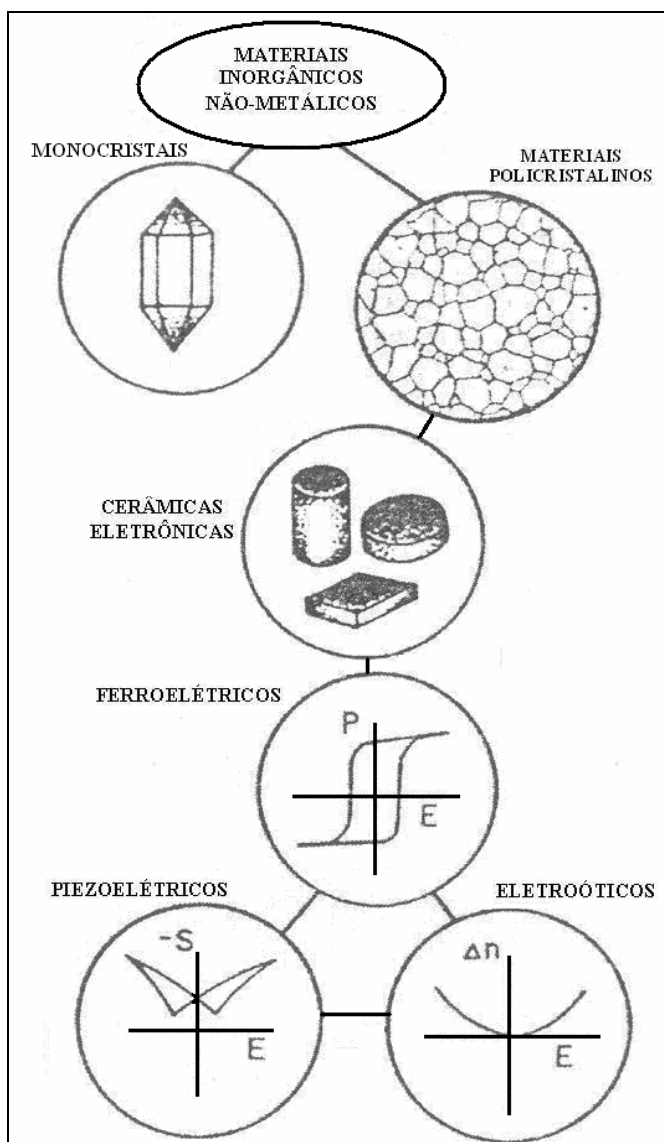


Figura 1.1. Relação entre as cerâmicas com as subclasses eletrônicas para todos sólidos inorgânicos e não-metais <sup>(2)</sup>

Durante o processo de polarização, há uma pequena expansão do material ao longo do eixo de polarização e uma leve contração em ambas as direções perpendiculares a ele. O esforço de polarizar o campo, frequentemente combinado com elevadas temperaturas, é um fator importante na determinação da extensão do alinhamento, e, portanto, das propriedades

resultantes. O alinhamento nunca é completo; entretanto, dependendo do tipo de cristal e do grau de polarização, pode ser bastante grande, chegando a 83% para a fase tetragonal, 86% para a fase romboédrica e 91% para a fase ortorrômbica <sup>(1)</sup>.

As cerâmicas piezoelétricas são formuladas de várias composições e soluções sólidas, incluindo titanato de bário, zirconato e titanato de chumbo (PZT), niobato de chumbo, titanato de bismuto, titanato de potássio e sódio e titanato de chumbo. A seguir, é apresentado um resumo do histórico do desenvolvimento de materiais cerâmicos piezoelétricos:

1824 Descoberta da piroeletricidade no sal de Rochelle.

1880 A piezoeletricidade é descoberta no sal de Rochelle, quartzo e outros minerais.

1952 PZT é dito como um sistema ferroelétrico de solução-sólida, sendo estabelecido seu diagrama de fase.

1953  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  é reportado como material ferroelétrico (FE).

1954 PZT é descoberto como piezotransdutor.

1961 Descoberta do PMN como material relaxor (quando um dielétrico apresenta dispersão da constante dielétrica com a frequência aplicada).

1964 Descobertas aplicações para semicondutor FE.

1969 Transparência ótica é obtida de cerâmicas ferroelétricas prensadas a quente.

1970 Diagrama de fase composicional do PLZT é estabelecido.

1977 Desenvolvimento de filmes finos FE.

1978 Desenvolvimento de compósitos FE.

1980 Efeito eletroestrutivo relaxor são relatadas no PMN.

1981 Desenvolvimento de técnicas sol-gel para preparação de filmes FE.

1983 Efeitos fotoestrutivos são relatados no PZT e no PLZT.

1992 Desenvolvimento de gerador curvo para piezoatuadores.

1993 Integração dos filmes FE à tecnologia do silício.

1997 Desenvolvimento de material relaxor monocristalino para piezotransdutores.<sup>(1)</sup>

Na evolução dos materiais utilizados por suas características de piezoeletricidade, o titanato de bário, desde 1940 muito usado na indústria de capacitores, foi suplantado pelos PZTs na indústria de transdutores. As principais vantagens dos PZTs em relação ao titanato de bário, são<sup>(2)</sup>:

- possuem coeficientes de acoplamento eletromecânico mais altos que o titanato de bário;

- possuem um ponto Curie mais alto, o que possibilita operação ou processamento a temperaturas mais altas;

- podem ser facilmente polarizados;

- possuem um espectro maior de constantes dielétricas;

- são relativamente mais fáceis de serem sinterizados;

- formam soluções sólidas com um maior número de composições químicas, permitindo obter maior número de propriedades.

De 1997 até o momento, foram desenvolvidos diversos materiais cerâmicos com características piezoelétricas à semelhança do PZT, variando o tipo e concentração dos dopantes, bem como as etapas de processamento. Entre estes trabalhos foram utilizados o PMN( $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ )<sup>(4,5)</sup>, o PZT( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ )<sup>(6)</sup>, combinação de PZT-PMN<sup>(7, 8, 9, 10, 11)</sup>, o PMN-PT ( $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ )<sup>(12)</sup>, o PZT-PFW-PMN ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Fe}, \text{W})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Mn}, \text{Nb})\text{O}_3$ )<sup>(13)</sup>, o PZT-PMN-PZN ( $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44})_{0.80}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 / \text{Pb}(\text{Zr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44})\text{O}_3$ )<sup>(14)</sup>, o PFW-PFT ( $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ )<sup>(15)</sup>.

Via-de-regra, a pesquisa mais recente em materiais piezoelétricos enfatiza a necessidade de controlar as etapas de processamento, principalmente de moagem e sinterização, no intuito de maximizar propriedades de interesse. Este trabalho insere-se nesse contexto,

utilizando o sistema 0,75PZT – 0,25PMN. Materiais cerâmicos desse sistema, sabidamente apresentam boas propriedades piezoelétricas. O conhecimento da relação tripartite processamento-microestrutura-propriedades aplicado ao sistema 0,75PZT – 0,25PMN é essencial para que se consiga um melhor desempenho desses materiais em serviço.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

O objetivo deste trabalho é a obtenção e caracterização microestrutural e de propriedades elétricas de cerâmicas piezoelétricas de PZT-PMN em função do processamento cerâmico e quantidade de PZT.

### **2.2. Objetivos Específicos**

Para o alcance do objetivo principal, fez-se necessário cumprir com os seguintes objetivos específicos:

- i) formulação da matéria-prima;
- ii) preparo de pós para processamento;
- iii) queima variando temperatura e patamar;
- iv) caracterização microestrutural;
- v) avaliação de propriedades elétricas;
- vi) relacionar variáveis do processamento cerâmicos com as características microestruturais e propriedades elétricas dos corpos cerâmicos produzidos;

### **3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA**

A investigação científica realizada neste trabalho apresenta limitações quanto à sua interpretação. Entre essas, destaca-se que os corpos cerâmicos foram sinterizados em um forno elétrico tipo mufla. A utilização de outros fornos pode acarretar em modificações na densificação e formação da microestrutura dos mesmos, em função de diferenças nas condições efetivas de sinterização, como temperatura e atmosfera do forno.

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1. Cerâmicas Piezoelétricas

Os materiais piezoelétricos são aqueles que se contraem e se expandem de acordo com a polarização elétrica desenvolvida, quando da aplicação de esforços de tensão (Figura 4.1)

Na Figura 4.1, se um disco piezoelétrico polarizado na direção indicada por  $P$  carrega eletrodos nas duas faces, então um esforço de compressão gera uma corrente transiente externa ao circuito. Se o esforço for de tração, a corrente é direcionada para o sentido oposto (Figura 4.1.a). Na Figura 4.1.b, é aplicado um campo elétrico no cristal, que produz uma deformação negativa; se o campo for contrário, a deformação é positiva.<sup>(16)</sup>

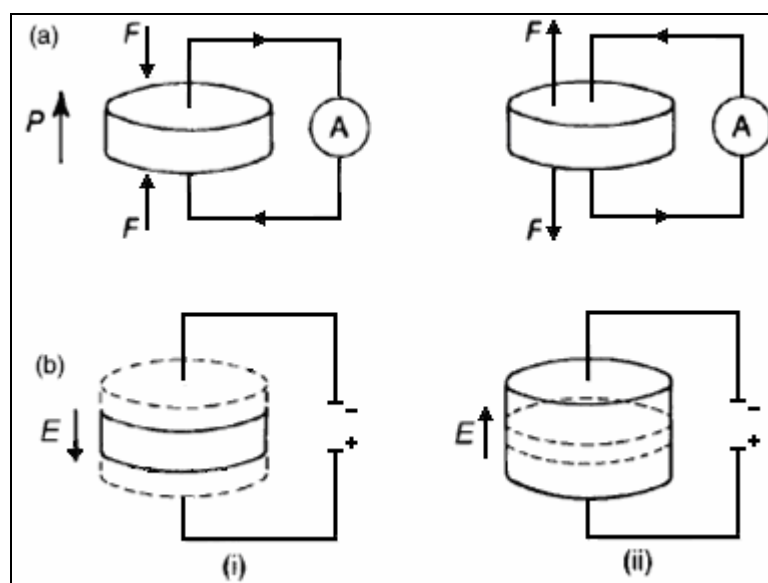


Figura 4.1. (a) o efeito piezoelétrico direto e (b) o efeito indireto: (i) contração; (ii) expansão. As linhas tracejadas indicam as dimensões originais<sup>(16)</sup>.

Todos os materiais sofrem pequenas mudanças dimensionais quando submetidos a campos elétricos. Se o esforço resultante é proporcional ao quadrado do campo, isto é conhecido como efeito eletroestrutivo (não há polarização remanescente)<sup>(3)</sup>. Os materiais piezoelétricos apresentam o efeito reverso, desenvolvem polarização elétrica quando sofrem esforços de tensão (e vice-versa).



O termo piezoelectricidade (pressão – electricidade) foi sugerido primeiramente por W. Hankel em 1881, após a descoberta, um ano antes, do fenômeno por parte de Pierre e Jacques Curie durante investigação do efeito da pressão na geração de cargas elétricas em cristais como quartzo, zinco blenda, turmalina e o sal de Rochelle.

A piezoelectricidade está baseada na formação de forte dipolo entre íons de cargas contrárias na estrutura cristalina de um cristal iônico. A cristalografia prevê a definição da simetria de um cristal iônico em função de um ponto, eixo ou plano (ou combinação desses). A partir desses elementos de simetria, todos os cristais são divididos em 32 grupos diferentes, sendo que 21 destes 32 grupos não possuem um centro de simetria (condição necessária para existir piezoelectricidade) e 20 deles são piezoeletricos.

A orientação cristalina aleatória faz com que as cerâmicas piezoeletricas não estejam naturalmente ativas. É necessário polarizar os cristalitos piezoeletricos e isto só é possível através de técnicas que proporcionem uma orientação preferencial da estrutura cristalina durante o processo de fabricação (2, 16). Um método simples, porém bastante empregado para a orientação de domínios é o processo ‘*poling*’ (16).

#### 4.1.1. Características dos Materiais Piezoeletricos

Piezoelectricidade é uma propriedade característica dos materiais ferroeletricos com estrutura cristalina tipo perovskita  $ABO_3$ . A Figura 4.2 apresenta a estrutura perovskita de um material piezoeletrico PZT (titanato e zirconato de chumbo) dopado com lantânio (PLZT). A fórmula geral do PLZT é  $Pb_{(1-x)}La_{(x)}(Zr_{(y)}Ti_{(1-y)})_{(1-x/4)}O_3$ , onde o La substitui íons de Pb na perovskita  $ABO_3$ . (2).

A estrutura perovskita pode ser interpretada como uma combinação da estrutura cúbica simples (CS), com a cúbica de corpo centrado (CCC) e a cúbica de face centrada (CFC), mas em uma análise cuidadosa, verifica-se que diferentes átomos ocupam as posições dos vértices (A), do centro (B) e das

faces ( $O^{2-}$ ). Como resultado, a estrutura perovskita é um exemplo da rede cúbica de Bravais, com 5 íons (1  $A$ , 1  $B$  e 3  $O$ ) por célula unitária<sup>(3)</sup>.

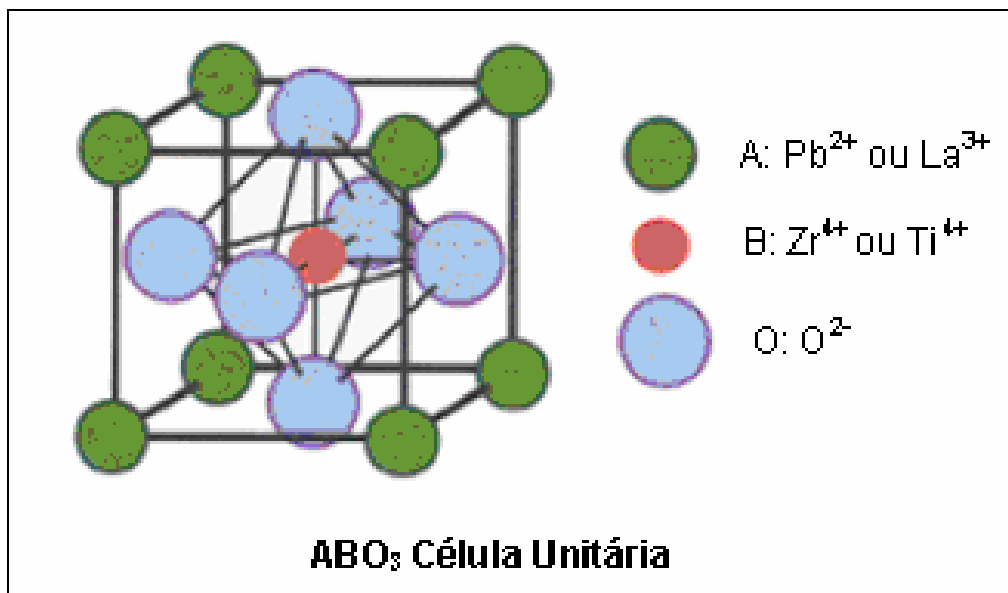


Figura 4.2. Estrutura do PZT (titanato e zirconato de chumbo) dopado com lantânio (PLZT)<sup>(1)</sup>

Os óxidos de estrutura perovskita são basicamente de dois tipos: ternários, do tipo  $ABO_3$  e complexos, do tipo  $A(B'_x B''_y)O_3$ , onde  $B'$  e  $B''$  são distintos e com estados de oxidação diferentes. Além destes, existem também os óxidos deficientes em oxigênio e cátions, chamados óxidos não-estequiométricos<sup>(17)</sup>.

#### 4.1.1.1. Microestrutura

As diversas composições de material piezoelétrico possuem microestrutura uniforme, consistindo de grãos (cristalitos) randomicamente orientados.

Quase não há porosidade na maioria das amostras e a granulação é fina (usualmente entre 2 e 6  $\mu\text{m}$ ), resultado das condições de fabricação (tempo e temperatura). Quase não há presença de segundas fases, não desejadas, mas

que podem ocorrer como resquícios de compostos adicionados durante o processo de fabricação <sup>(2)</sup>.

#### **4.1.1.2. Comportamento Mecânico**

Cerâmicas ferroelétricas e, particularmente, algumas das piezoelétricas, são elementos estruturais que precisam resistir razoavelmente a altos níveis de tensão nas suas condições de uso.

De qualquer forma, é sempre preferível utilizar cerâmicas ferroelétricas (como para a maioria das cerâmicas) em esforços de compressão do que em tensão (o esforço de tensão se torna então, um fator limitante).

#### **4.1.1.3. Expansão térmica**

É uma propriedade universal de todos os materiais e consiste na expansão volumétrica (ou contração) do material em função da mudança de temperatura.

O coeficiente de expansão linear, acima da Temperatura Curie, para todas as composições, é de aproximadamente  $5,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Este valor relativamente baixo é desejável para aumentar a resistência do material a choques térmicos.

#### **4.1.1.4. Comportamento Elétrico**

Todas as propriedades das cerâmicas ferroelétricas são relatadas em resposta a estímulo elétrico. Os ferroelétricos, em geral, se caracterizam por:

- i) constantes dielétricas mais altas ( $K = 500-4000$ ) que isolantes ( $K= 5-100$ ), tornando-os aptos a atuarem como capacitores.
- ii) relativa baixa perda dielétrica (0,1-5%)
- iii) alta resistividade elétrica específica ( $\sim 10^{11}-10^{13} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ )
- iv) comportamento elétrico não linear (curva de histerese)

A Figura 4.3. esquematiza a histerese ferroelétrica da polarização ( $P$ ) em função do campo elétrico ( $E$ ). Nessa curva, observa-se que reduzindo o campo elétrico ( $E$ ) a zero o material torna-se polarizado com um valor  $P_R$  (polarização remanescente). O aumento do valor do  $E$  na direção oposta reduz a polarização a zero em  $E_C$  (campo coercitivo), depois satura no extremo da curva. Ao mudar a direção do campo, cresce até a saturação na direção original, e finalmente, se reduz a zero em  $P_R$ .

A Figura 4.4 mostra a histerese piezoelétrica, onde se tem a deformação em função do campo elétrico. Nessa curva, a deformação cresce de zero a um valor máximo, onde satura. Posteriormente, a deformação atinge valor nulo, quando o campo assume valor  $-0,5$ . Então, a deformação volta a apresentar uma valor máximo, onde novamente satura. Finalmente volta a atingir valor nulo, quando o campo possui valor  $0,5$ .

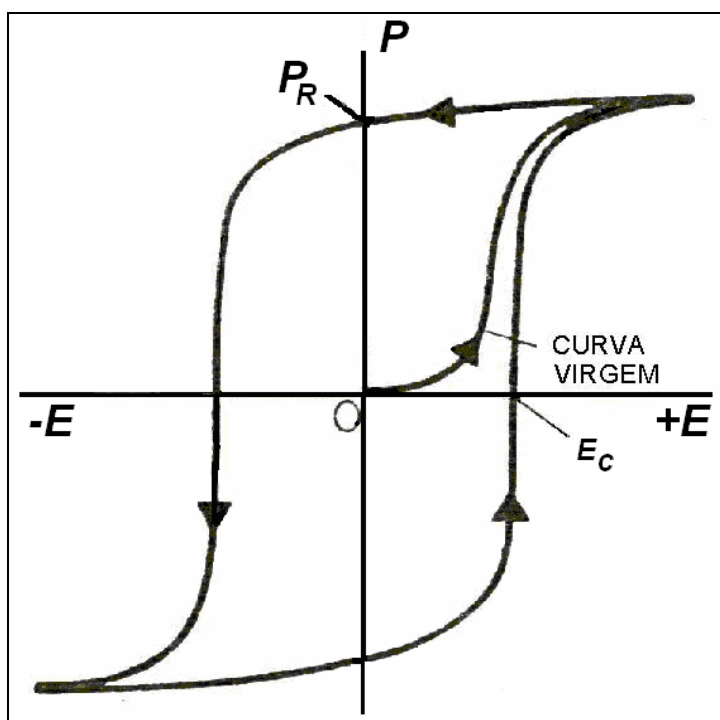


Figura 4.3. Curva de histerese ferroelétrica <sup>(2)</sup>.

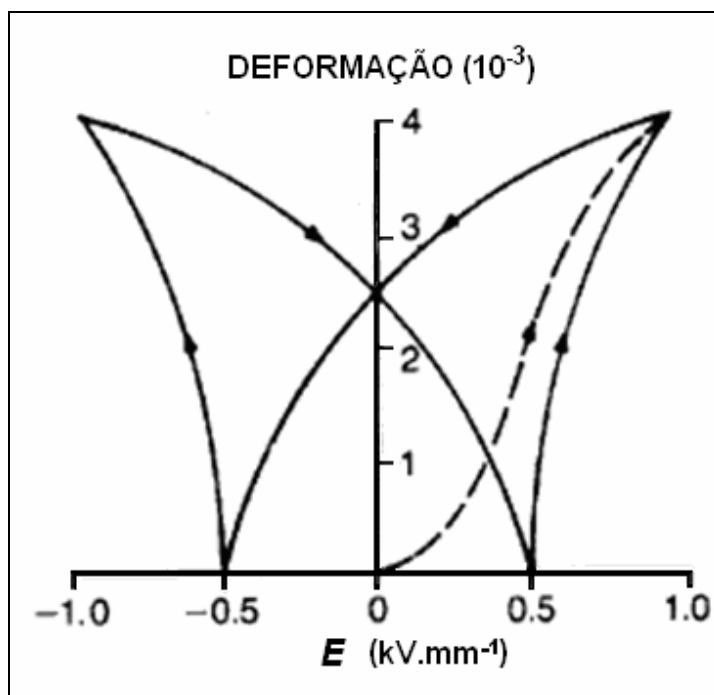


Figura 4.4. Curva de histerese piezoelétrica <sup>(16)</sup>.

A Figura 4.5 apresenta as curvas de histerese de cerâmicas tipo  $(1-x)$  PMN –  $x$ PT (0,9PMN-0,1PT, 0,6PMN-0,4PT, 0,2PMN-0,8PT,...). As composições com maior teor de PMN apresentam curvas de histerese mais estreitas. Isto resulta também no decréscimo dos valores de  $P_r$  e  $E_c$  neste caso, devido a uma fase pseudo-cúbica não-ferroelétrica. Um comportamento similar é observado na relação deformação e intensidade de campo elétrico  $E$ , como plotado na Figura 4.5b). Aumentando o teor de PT, a curva deformação versus  $E$  se torna um tipo mais “borboleta”, tipicamente obtido no estado ferroelétrico normal.

#### 4.1.2. Aplicações

As cerâmicas piezoelétricas apresentam características que viabilizam a sua utilização como transdutores (dispositivos que convertem energia elétrica em deformações mecânicas e vice-versa), componentes eletrônicos, *tweeters*, sensores de ambiente, ignitores de gás, alto-falantes, sonares, atomizadores, detectores de falha e equipamentos de diagnóstico médico. <sup>(16)</sup>

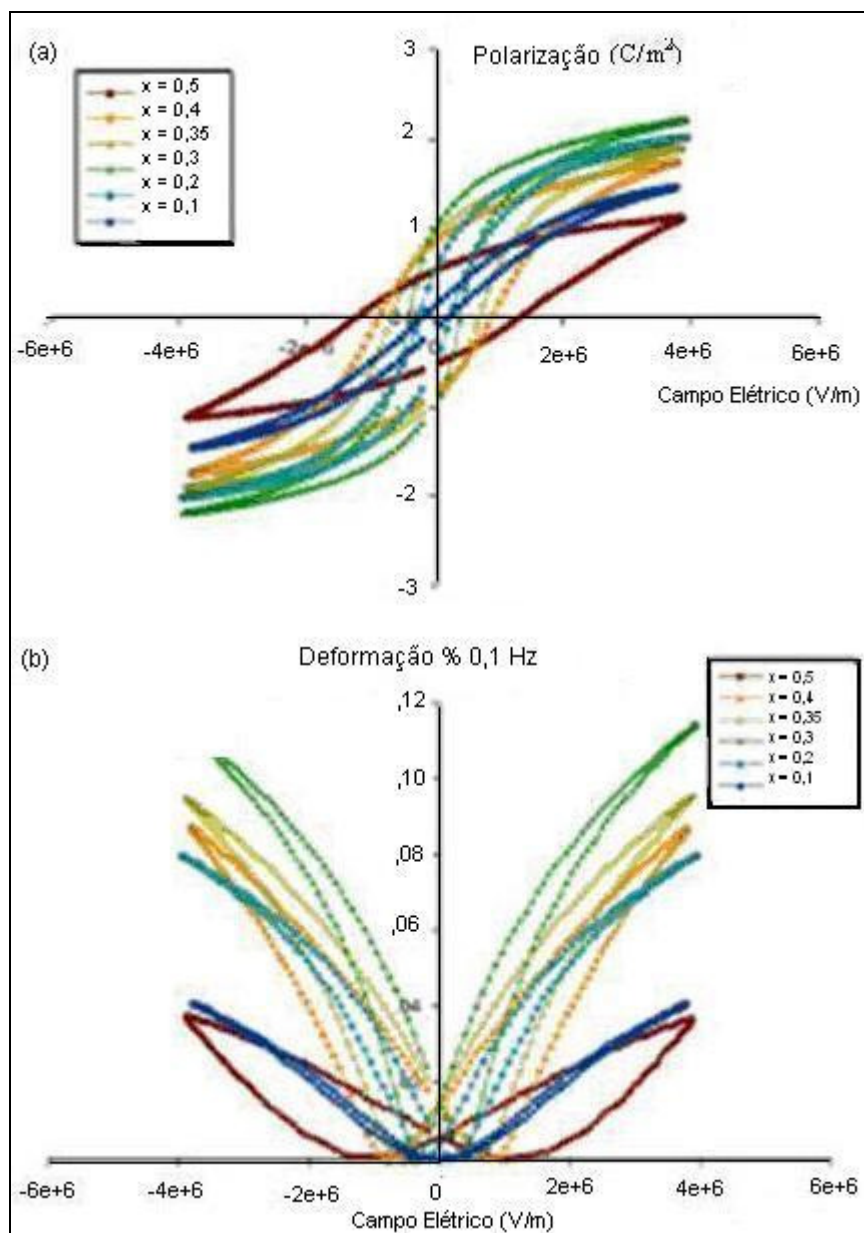


Figura 4.5. Curvas de histerese de (a)  $P - E$  e (b) deformação  $- E$  de cerâmicas do tipo  $(1 - x)$  PMN  $- x$ PT <sup>(18)</sup>

## 4.2. Sistemas Cerâmicos Piezoelétricos

As cerâmicas ferroelétricas são formuladas de várias composições e soluções sólidas, incluindo titanato de bário, zirconato e titanato de chumbo (PZT), niobato de chumbo, titanato de bismuto, titanato de potássio e sódio e titanato de chumbo.

#### 4.2.1. Sistema PZT

O PZT é uma solução sólida binária do antiferroelétrico (AFE)  $\text{PbZrO}_3$  (perovskita ortorrômbica) e do ferroelétrico normal (FE)  $\text{PbTiO}_3$  (perovskita tetragonal). O PZT apresenta estrutura perovskita com Zr e Ti e é paraelétrico. Abaixo de temperatura de Curie ( $T_c$ ), a estrutura se transforma para a fase tetragonal ou romboédrica, ambas ferroelétricas. No limite morfotrópico de fases (LMP) que separa as duas fases ferroelétricas, há um ótimo nas propriedades piezoelétricas à temperatura ambiente para a razão Zr/Ti de 52/48. A polarização também é muito fácil nesta composição por causa da polarização espontânea entre os grãos, que pode ser mudada de 1 para 14 orientações possíveis (8 na direção [111] da fase romboédrica e 6 na direção [100] da fase tetragonal) <sup>(16)</sup>.

Dependendo da demanda por diferentes aplicações, podem ser adicionados dopantes de valência diferente, formando um PZT “*hard*” ou “*soft*”. PZT “*hard*” é obtido dopando com íons aceptores de elétrons, como  $\text{K}^+$  ou  $\text{Rb}^+$  no sítio *A* e  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Mn}^{3+}$  no sítio *B*, criando vacâncias de oxigênio na rede. Este tipo de PZT tem baixa permissividade, pequena perda elétrica e baixo coeficiente piezoelétrico. Estes PZTs são difíceis de polarizar e despolarizar, sendo úteis para aplicações drásticas.

Por outro lado, PZTs “*soft*” são dopados com doadores de elétrons, como  $\text{La}^{3+}$  no sítio *A* e  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$  no sítio *B*, levando a criação de vacâncias no sítio *A* da estrutura. Estes PZTs têm permissividade alta, perda elétrica grande, coeficiente piezoelétrico alto e são fáceis de polarizar e despolarizar. São usados para aplicações que requerem forte propriedade piezoelétrica <sup>(16)</sup>.

A Tabela 4.1 apresenta uma lista de íons doadores e aceptores utilizados dopantes em cerâmicas PZT.

Tabela 4.1. Íons aliovalentes substituintes comuns utilizados dopantes em cerâmicas PZT <sup>(16)</sup>

Doadores sítio <i>A</i>	$\text{La}^{3+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Nd}^{3+}$
Doadores sítio <i>B</i>	$\text{Nb}^{5+}$ , $\text{Ta}^{5+}$ , $\text{Sb}^{5+}$
Aceptores sítio <i>A</i>	$\text{K}^+$ , $\text{Rb}^+$
Aceptores sítio <i>B</i>	$\text{Co}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Sc}^{3+}$ , $\text{Ga}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Mn}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$

O emprego de aditivos no sistema PZT buscando melhorar suas propriedades para aplicações específicas pode ser, então, resumido da seguinte forma:

i) aditivos doadores como  $\text{Nb}^{5+}$ , substituindo  $\text{Zr}^{4+}$  ou  $\text{La}^{3+}$ , substituindo  $\text{Pb}^{2+}$ ;

ii) aditivos receptores como  $\text{Fe}^{3+}$ , substituindo  $\text{Zr}^{4+}$ , são compensados pelas vacâncias de oxigênio e possuem solubilidade limitada na estrutura;

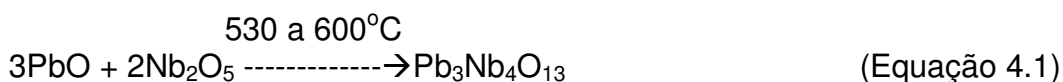
iii) aditivos isovalentes como  $\text{Ba}^{2+}$  ou  $\text{Sr}^{2+}$ , substituindo  $\text{Zr}^{4+}$  nos quais o íon substituinte possui a mesma valência e aproximadamente o mesmo tamanho que o íon que é substituído <sup>(16)</sup>.

Os sistemas mais importantes dos PZTs são <sup>(2)</sup>:

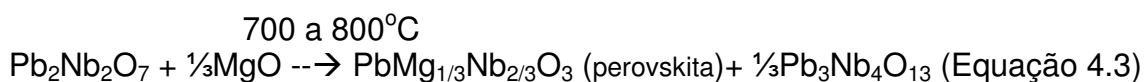
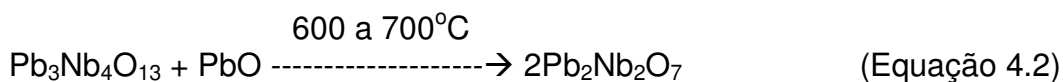
- $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$
- $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  + aditivos Nb, Sb, Bi, La, Fe, Ta, Cr, Co ou Mn
- $(\text{Pb,Sr})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$
- $(\text{Pb,Ba})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$
- $\text{Pb}(\text{Zr,Ti,Sn})\text{O}_3$
- $\text{Pb}(\text{Mg,Nb})\text{O}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$
- $\text{Pb}(\text{Co,Nb})\text{O}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$
- $\text{Pb}(\text{Mn,Sb})\text{O}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$
- $\text{PbTiO}_3$  – aditivos de Mn, La, Nd e In
- $(\text{Pb,La})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$

#### 4.2.1.1. Fases em cerâmicas PZT

A fase mais importante que aparece no PZT e em relaxores ferroelétricos é a perovskita, as outras são MgO, PbO e pirocloro<sup>(9)</sup>. A sequência de formação da perovskita é dada pelas Equações 4.1 a 4.4 <sup>(19)</sup> :







O  $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$  é pirocloro cúbico e o  $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  é pirocloro romboédrico<sup>(8, 19)</sup>. O pirocloro é prejudicial às propriedades dielétricas e piezoelétricas do material porque as degrada.

Em amostras com deficiência de óxido de chumbo, a microestrutura final pode apresentar uma fase com formatos triangulares, associada à fase do pirocloro. Em fases com excesso de  $\text{PbO}$ , pode-se observar a presença de fases estranhas de  $\text{PbO}$ , em pequenas quantidades. Acredita-se que a formação do pirocloro em composições com deficiência de chumbo possa estar associada à modificação do número de coordenação devido a vacâncias no sítio  $A$ <sup>(20)</sup>.

#### 4.2.1.2. Fases em Cerâmicas PMN-PZT

No sistema PMN-PZT, as fases mais comuns são perovskita, pirocloro e  $\text{MgO}$ . A fase perovskita é formada pela união das fases tetragonal (possui grãos colunares) e romboédrica<sup>(21,29)</sup>. Os produtos sinterizados possuem densidade maior que 95% da teórica e o tamanho do cristalito fica entre 5 e 30  $\mu\text{m}$ <sup>(16)</sup>.

Além da composição química, a temperatura de sinterização tem bastante influência sobre as fases formadas. No trabalho desenvolvido por Paik *et al.*<sup>(10)</sup>, a fase perovskita apareceu primeiramente a 700°C, na amostra de PMN mas não em abundância. Nesse trabalho, foi observado que a fase perovskita de PMN pó cresceu gradualmente até 94% à temperatura de 850°C por 2 horas.<sup>(14)</sup>

Segundo Moetakef *et al.*<sup>(7)</sup>, a temperatura Curie para as cerâmicas do tipo PMN é menor que a temperatura ambiente. Já as cerâmicas PZT apesar de serem piezoelétricas, apresentam algumas desvantagens como alta

temperatura Curie e baixas propriedades piezoelétricas à temperatura ambiente. Quando misturado o PMN ao PZT, pode-se usufruir das vantagens de ambos os materiais. O pirocloro forma-se com mais facilidade no PMN.

O diagrama de fases composição-temperatura para o PZT foi obtido, inicialmente, por Jaffe em 1971<sup>(12)</sup>. O diagrama de fases é caracterizado por uma variedade de diferentes fases estruturais, e principalmente, pela existência de um Contorno de Fase Morfotrópico (MPB), inicialmente caracterizado por uma região onde as fases ferroelétrica tetragonal (FT) e romboédrica (FR) coexistem. Perto da composição morfotrópica (MPB), as soluções sólidas possuem as melhores propriedades eletromecânicas<sup>(8)</sup>.

De acordo com o estudo desenvolvido por Chun-Huy Wang<sup>(8)</sup> na estrutura  $0,875\text{PZT}-0,125\text{PMN}$  ou  $0,875\text{Pb}(\text{Ti}_y\text{Zr}_{1-y})0,125\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ , variando  $y$  a temperatura ambiente, a perovskita aparece com simetria romboedral para  $y > 0,5$  e tetragonal para  $y < 0,5$ . Isto significa que neste sistema a fase morfotrópica (MPB) entre a fase romboédrica e a fase tetragonal das composições ocorre para  $y \sim 0,5$ .

A Figura 4.6 apresenta a micrografia obtida por MEV de uma amostra de  $(x)\text{PMN}-(1-x)\text{PZT}$ . Com os dados obtidos por DRX e EDS foi possível identificar a presença das fases, onde Py se refere ao pirocloro e PMN se refere à perovskita<sup>(9)</sup>.

A incorporação de dopantes na estrutura cristalina do material é o fator principal que controla a natureza e evolução de fases estranhas formadas pela perda de PbO. Este processo é mais intenso a altas temperaturas, mas esta relação não é bem conhecida porque a natureza e a evolução destas fases depende também do tipo e da quantidade de outros aditivos utilizados e a atmosfera de sinterização durante a etapa de sinterização<sup>(20)</sup>.

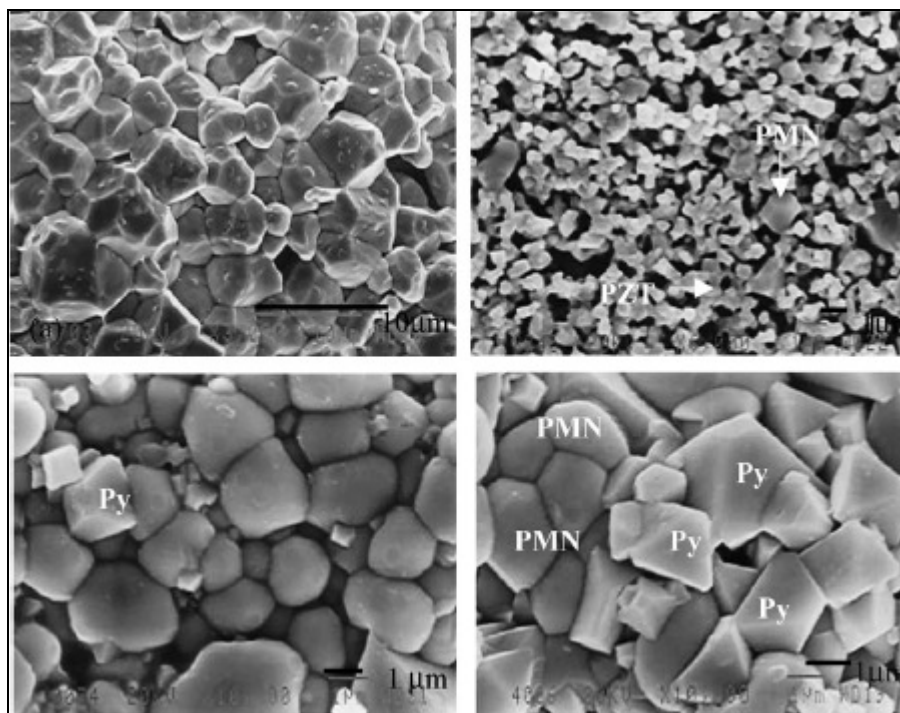


Figura 4.6. MEV do  $(x)PMN-(1-x)PZT$  sinterizado a  $1150^{\circ}C$ : (a) PZT, (b) 0,1PMN-0,9PZT; (c) 0,7PMN-0,3PZT e (d) PMN.  $P_y$  indica a fase do pirocloro<sup>(9)</sup>.

Para avaliar o efeito da dopagem com  $4PbO.B_2O_3$  nas características, deve-se levar em conta o processo de substituição de aditivos íons e o processo intersticial dos mesmos. Dopando uma estrutura de perovskita  $ABO_3$ , o empacotamento intersticial pode ser octaedral ou tetraedral e a substituição pode ser no sítio  $A$  ou no sítio  $B$ . O efeito é dominante dependendo do raio do íon dopante e de suas propriedades químicas como valência e eletronegatividade. Presume-se que o cátion  $Pb^{+2}$  ocupa o sítio  $A$  e o cátion  $B^{+3}$  substitui no sítio  $B$ . Há alguma probabilidade de ocupação intersticial octaedral e tetragonal para  $B^{+3}$ . Se o pequeno íon tem ocupação intersticial, a polarização cria um ligeira mudança de  $B^{+3}$  em relação a sua posição antes da polarização. Um momento de dipolo maior causa um aumento na constante dielétrica. De acordo com as regras de Goldschmidt, o cátion dopante entra nos sítios ( $A$  ou  $B$ ) na estrutura da perovskita  $ABO_3$  se o raio do íon e do íon substituído não diferem mais do que 15%. O efeito pode realçar a dopagem intersticial do  $B^{+3}$  devido ao seu raio ser muito menor ( $0,2\text{Å}$ ), comparado com o do  $Zr^{+4}$  ( $0,87\text{Å}$ ),  $Ti^{+4}$  ( $0,64\text{Å}$ ) e  $Nb^{+5}$  ( $0,69\text{Å}$ ).<sup>(8)</sup>

A Figura 4.7 se refere ao DRX do sistema  $(x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$  onde  $x = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$  e  $1,0$  (Yimnirum *et al.*<sup>(9)</sup>) e revela o comportamento da fase de formação das cerâmicas sinterizadas. Através dos difratogramas da Figura 4.7, é possível observar que a fase predominante é a perovskita. Outras fases que existem são o pirocloro ( $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ) e o  $\text{MgO}$ , sendo que quanto maior o teor de PMN, maior o teor de fases indesejadas.

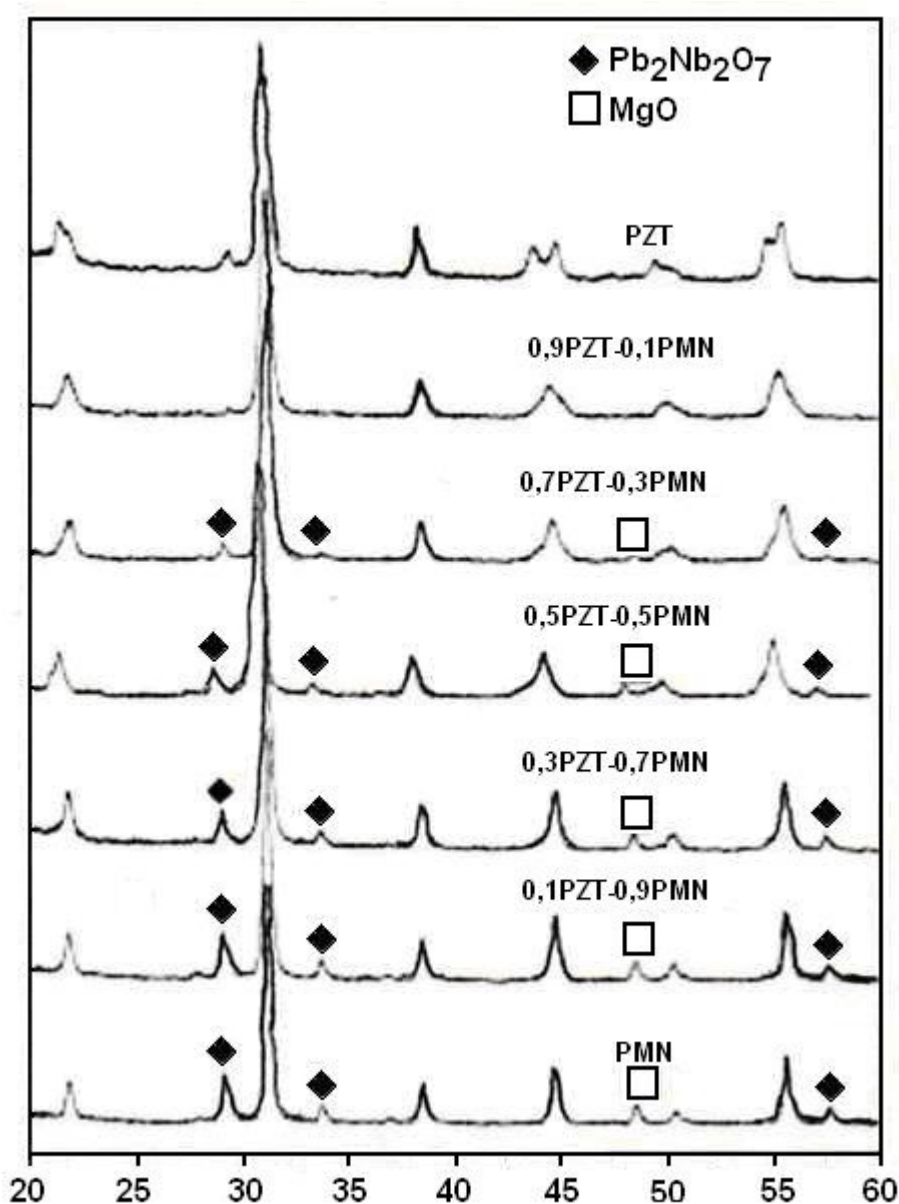


Figura 4.7. Difratograma de raio-X de amostras do sistema  $-(1-x)\text{PZT}-(x)\text{PMN}$  em função da composição química<sup>(9)</sup>.

### 4.3. Processamento de Cerâmicas PMN-PZT

O processamento de cerâmicas piezoelétricas via-de-regra ocorre pelo método de mistura de óxidos. Existem também os métodos químicos como o de Pecchini e o de sol-gel, que não serão aqui abordados.

#### 4.3.1 Formulação

O método mais econômico de obter cerâmicas PMN-PZT é através de óxidos ou carbonatos. Um problema encontrado na obtenção de materiais PMN-PZT de alta qualidade é o controle da composição e estabilidade porque a altas temperaturas o PbO, que é um dos componentes básicos, volatiliza de forma incontrolável modificando a composição do produto<sup>(20)</sup>.

Como visto, durante o processamento do PMN-PZT, pode se formar uma fase indesejada que é o pirocloro. Esta fase degrada as propriedades piezoelétricas do material. Para restringir o aparecimento desta fase adiciona-se um pequeno excesso de chumbo à composição. Porém, é necessário ter muito cuidado porque tanto o excesso quanto a falta de chumbo é prejudicial às propriedades piezoelétricas do material.

Segundo Bouquin *et al.* <sup>(19)</sup>, alguns passos podem ser tomados para minimizar a quantidade da fase de pirocloro:

- i) adicionar excesso de PbO;
- ii) utilizar excesso de MgO;
- iii) pré-calcinar óxidos de PbO e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (para formar Pb<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>);
- iv) durante a etapa de calcinação, pré-reagir MgO e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (para formar MgNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>);

Chun-Huy Wang <sup>(8)</sup> realizou uma experiência para avaliar qual a melhor quantidade de PbO a ser adicionada em excesso com o material 0,875PZT-0,125PMN. Dopou o material com 0,0%, 0,2%, 1,0% e 2,0% de PbO (aqui 4PbO.B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e o sinterizou a 1150°C por 30 horas. Após caracterização, observou a presença de 3,0%, 1,0%, 0,2% e 0% de pirocloro, respectivamente.

Logo, por este trabalho foi concluído que quanto maior a concentração de PbO menor a formação da fase pirocloro.

Outro trabalho para verificar a influência da adição do PbO em excesso na formação do pirocloro, foi desenvolvido por Miclca *et al.*<sup>(20)</sup>. Em amostras do sistema  $Pbx(Mn_{0,017}Sb_{0,033}Zr_{0,48}Ti_{0,47})O_3$  com  $0,96 \leq x \leq 1,06$  com baixa concentração de chumbo, houve a formação da fase do pirocloro, enquanto que naquelas com alta concentração, um excesso de PbO foi detectado.<sup>(20)</sup>

Ainda segundo Miclca *et al.*<sup>(20)</sup>, no  $Pbx(Mn_{0,017}Sb_{0,033}Zr_{0,48}Ti_{0,47})O_3$  com  $0,96 \leq x \leq 1,06$ , há um aumento na densidade com o aumento do teor de chumbo e da temperatura de sinterização com um excesso de chumbo de 2% e com uma temperatura de sinterização de 1340°C, por isto 2% é a quantidade ideal de excesso de chumbo para as composições estudadas. O PZT possui simetria tetragonal ao passo que o PMN possui simetria cúbica.

Durante a sinterização do 0,875PZT-0,125PMN há uma solução de pequenas partículas e o crescimento de partículas maiores através da fase líquida. As cerâmicas dopadas com 0,2% de  $4PbO.B_2O_3$  possuem menor porosidade e são mais densas que as não dopadas. Com dopagem maior (1 e 2%), a fase vítrea é segregada para o contorno de grão<sup>(8)</sup>.

Segundo Fan *et al.*<sup>(21)</sup> amostras de  $Pb_x((Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0,5}(Zr_{0,47}Ti_{0,53})_{0,5})O_3$  foram preparadas com  $x = 0,96-1,02$ . Quando o conteúdo de chumbo foi menor que a quantidade estequiométrica ( $x = 0,96$ ) uma grande quantidade de pirocloro se formou ao longo da fase perovskita. Quando se aumentou a quantidade de chumbo, a de pirocloro diminui, até o ponto de com  $x \geq 0,99$  nenhuma fase pirocloro foi detectada.<sup>(21)</sup>

Com o objetivo de adicionar uma fase vítrea  $4PbO.B_2O_3$  que formará uma fase líquida e diminuirá a temperatura de sinterização, Chun-Huy Wang *et al.*<sup>(23)</sup> realizaram um processo químico com 0,875 PZT-0,125 PMN e concluíram que o teor ideal de chumbo é de 2%, pois, além de diminuir a temperatura de sinterização, compensa a volatilidade do PbO.

Zupei Yang *et al.*<sup>(13)</sup> com o objetivo de dopar com chumbo o  $0,90Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3 - xPb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - (0,10-x)Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 + 0,2$

de  $\text{CeO}_2$  em peso (PZT-PFW-PMN), e melhorar assim sua microestrutura e suas propriedades, realizou uma mistura de óxidos e concluiu que a melhor porcentagem de chumbo a ser adicionada é de 3% para a obtenção da melhor densidade e as melhores propriedades piezoelétricas e dielétricas.

Com o objetivo de reduzir o pirocloro e observar o efeito do chumbo no PZT e nas suas propriedades dielétricas e piezoelétricas, C. Miclca *et al.*<sup>(20)</sup> realizaram uma mistura de óxidos com  $\text{Pb}_x(\text{Mn}_{0,017}\text{Sb}_{0,33}\text{Zr}_{0,48}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ , variando um excesso de 1 a 4% chumbo. Concluíram que o melhor excesso de chumbo a ser adicionado é de 2% para compensar a volatilidade do chumbo durante a sinterização a 1340 °C.

Para avaliar as propriedades dielétricas e piezoelétricas em função da densidade em transdutores, Tao Zeng *et al.*<sup>(11)</sup> efetuou uma mistura de óxidos com  $\text{Pb}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})_{0,7}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ , ou seja, PMN-PZT, e concluiu que a diminuição da densidade ( $5,4 \text{ g/cm}^3$ ) melhora as propriedades piezoelétricas, o que demonstra que PMN-PZT poroso é um material promissor para aplicação em transdutores.

Bing-Huei Chen *et al.*<sup>(24)</sup> estudou o efeito do nióbio sobre as propriedades dielétricas do PZT, efetuou uma mistura de óxidos com a proporção de  $\text{Zr/Ti} = 53/47$ , excesso de 3% de  $\text{PbO}$  e 1% em mol de nióbio. Concluiu que a adição de nióbio abaixa a temperatura de sinterização no PZT.

Com o objetivo de demonstrar mecanismos de polarização, repolarização e respostas eletromecânicas em relaxores típicos, Burkhanov *et al.*<sup>(25)</sup> usou amostras de  $_{(1-x)}\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - _x\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ , com  $x$  variando entre 0 e 0,3, preparadas de acordo com a tecnologia de cerâmicas usual e concluiu que:

- as fases de transição do composto são no mínimo três fases distintas
- diferentes mecanismos de interfase e movimentos de contorno de domínio interferem nas propriedades dielétricas e piezoelétricas do material

Dong Soo Paik *et al.*<sup>(10)</sup> estudou as diferenças microestruturais e as propriedades dielétricas do PMN-PZT utilizando ambos em forma de pó e também utilizando PMN em forma de pó e PZT em forma de solução. Utilizou

$0,3\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0,7\text{Pb}(\text{Zr}_{0,55}\text{Ti}_{0,45})\text{O}_3$  com o processo tradicional de sol-gel. Concluiu que as propriedades estruturais e dielétricas usando pó na forma de solução são superiores e também é possível usar temperaturas mais baixas de sinterização.

A homogeneização da formulação ocorre na etapa de moagem, é uma etapa do processamento cerâmico que visa a redução do tamanho das partículas do material e dispersar aglomerados, funcionando ainda como misturador <sup>(26)</sup>. A água utilizada na moagem é retirada na secagem.

Os materiais cerâmicos ferroelétricos, conformados por prensagem, normalmente são bastante frágeis, pois a matéria-prima principal não possui plasticidade. O mecanismo da resistência mecânica a seco envolve tanto as forças de atração iônica e forças de van der Waals. Sempre que a estrutura superficial apresente grande número de íons, é possível haver considerável número de ligações primárias <sup>(27)</sup>

#### **4.3.2. Sinterização**

É um processo termicamente ativado que consiste na consolidação, recristalização e união das partículas através de um tratamento térmico dos pós (após ou durante a compactação). A temperatura está abaixo da temperatura de fusão dos componentes, e envolve o transporte de matéria em escala atômica. É o passo na fabricação que consome maior parcela de energia, e por isto tem forte influência nos custos de produção <sup>(27)</sup>.

A maioria das composições utilizadas atualmente possuem PbO como seu maior constituinte. Apesar de sua volatilidade acima de 800°C, o PbO precisa ser retido durante a sinterização a temperaturas até 1300°C. Para tanto, emprega-se atmosfera oxidante, para evitar que o PbO seja reduzido a chumbo metálico.

Soluções sólidas de PZT e relaxores ferroelétricos à base de chumbo possuem algumas dificuldades de processamento. A primeira é que a temperatura de sinterização dos materiais baseados em chumbo é 1280°C e



esta temperatura dificulta a fabricação dos produtos desejados. Em segundo lugar, porque é difícil reproduzir a fabricação destes produtos sem que apareça a fase pirocloro, que por sua vez é prejudicial às propriedades dielétricas e piezoelétricas do material.

As propriedades dielétricas do PMN ( $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ), contudo são fortemente influenciadas pelas condições de processamento<sup>(8)</sup>. Observa-se um quase desprezível aumento de densidade com um aumento do conteúdo de chumbo e da temperatura de 3 a 4 % para uma temperatura de sinterização de 1340°C e um excesso de 2% em massa de chumbo<sup>(20)</sup>.

Para Wang *et al.*<sup>(23)</sup>, a temperatura de sinterização das cerâmicas PZT é de 1200°C - 1350°C, justamente quando é difícil controlar a microestrutura e as propriedades piezoelétricas do material devido à volatilidade do chumbo. Muitos métodos foram tentados para eliminar ou controlar a volatilização do chumbo. O mais eficiente deles é reduzir a temperatura de sinterização porque reduz o consumo de energia, a poluição e produz as cerâmicas com menor quantidade de chumbo (mais baratas)<sup>(28)</sup>. A fase líquida da sinterização provou ser o mais eficiente método para diminuir a temperatura de sinterização<sup>(29)</sup>. O primeiro trabalho experimental de diminuição da temperatura foi feito por Wittmer e Buchaman a 1000°C<sup>(30)</sup>.

Há poucas formas de evitar a volatilização do chumbo, a maneira usual é cobrir as amostras com um tipo de cadinho de um material similar pré-sinterizado. Uma outra forma é adicionar pequenas quantidades de PbO em excesso à composição básica ou auxiliar a redução da temperatura de sinterização<sup>(20)</sup>.

#### **4.4. Medição de Propriedades Piezoelétricas**

Ao se aplicar uma voltagem através de um capacitor, uma placa se torna carregada positivamente e a outra negativamente com o campo elétrico direcionado da carga positiva para a carga negativa (Figura 4.8). A capacitância  $C$  relaciona a quantidade de cargas armazenada em cada uma das placas ( $Q$ ), segundo a Equação 4.4.

$$C = \frac{Q}{E} \quad (\text{Equação 4.4})$$

onde  $E$  é a voltagem que é aplicada através do capacitor.

A permissividade relativa  $K$ , chamada de constante dielétrica, é igual à razão dada pela Equação 4.5.

$$K = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (\text{Equação 4.5})$$

que é maior que a unidade e representa o aumento na capacidade de armazenamento de cargas pela inserção do meio dielétrico entre as placas.  $\epsilon$  representa a permissividade desse meio dielétrico, que está em maior magnitude do que  $\epsilon_0$  (permissividade no vácuo). A constante dielétrica é uma das propriedades de maior consideração no projeto de capacitores <sup>(31,32)</sup>.

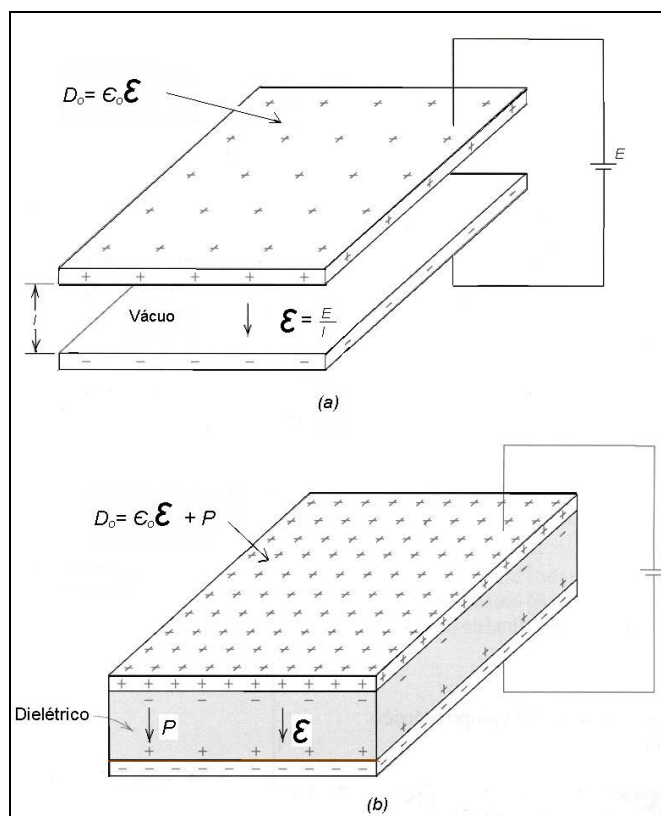


Figura 4.8. Capacitor de placas paralelas (a) com vácuo entre as placas e (b) com um material dielétrico entre as placas <sup>(32)</sup>.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho é apresentado na Figura 5.1.

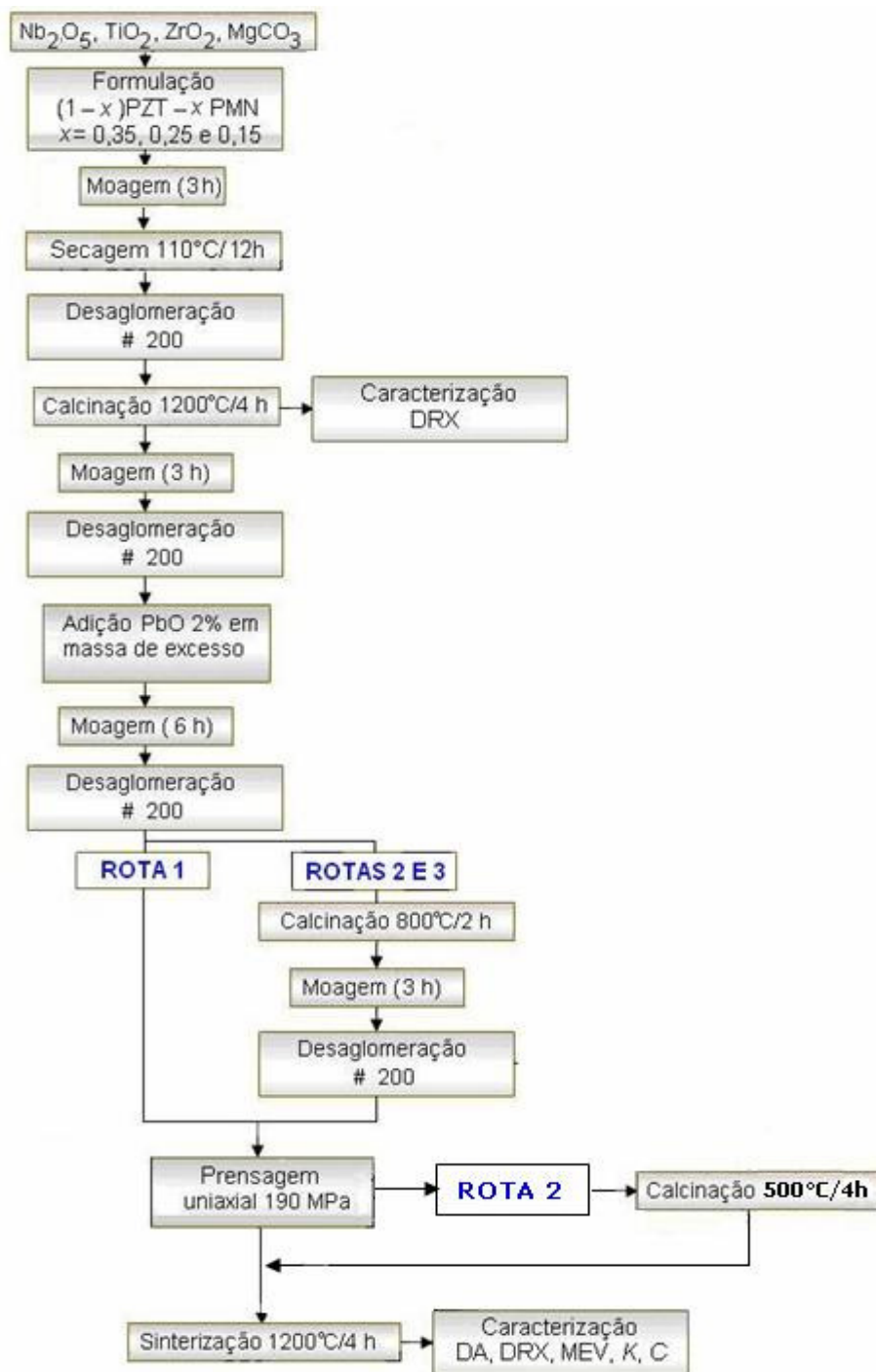


Figura 5.1. Fluxograma geral da metodologia usada.

## 5.1. Materiais

Os reagentes usados neste trabalho estão descritos na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Matérias-primas utilizadas na obtenção de cerâmicas (1-x)PZT-xPMN.

Óxido	Marca	Pureza
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	Aldrich	99,9%
$\text{ZrO}_2$	Aldrich	99%
$\text{TiO}_2$	Aldrich	99,9%
$\text{MgCO}_3$	Ecibra	43%
$\text{PbO}$	Vetec	99,3%
$\text{PVA}$	Vetec	

## 5.2. Metodologia

As cerâmicas piezoelétricas do tipo (1 – x )PZT – x PMN, investigadas neste trabalho, foram obtidas pelo método convencional de mistura de óxidos. Os valores de x utilizados foram 0,35, 0,25 e 0,15, obtendo-se as seguintes composições: 0,65PZT-0,35PMN ( $\text{Pb}(\text{Mg}_{0,1167}\text{Nb}_{0,2300}\text{Zr}_{0,3380}\text{Ti}_{0,3120})\text{O}_3$ ), 0,75PZT-0,25PMN ( $(\text{Pb}(\text{Mg}_{0,083}\text{Nb}_{0,1675}\text{Zr}_{0,3900}\text{Ti}_{0,3600})\text{O}_3)$ ) e o 0,85PZT-0,15PMN, ( $(\text{Pb}(\text{Mg}_{0,0500}\text{Nb}_{0,1000}\text{Zr}_{0,4420}\text{Ti}_{0,4080})\text{O}_3)$ ).

A composição 0,75PZT-0,25PMN foi obtida segundo três rotas distintas (Rota 1, Rota 2 e Rota 3). As composições 0,85PZT-0,15PMN e 0,65PZT-0,35PMN foram obtidas somente pela Rota 2. Rota esta escolhida, para obter outras composições, por apresentar melhores resultados quanto à porosidade e densidade.

### 5.2.1. Formulação

Inicialmente, uma composição intermediária foi obtida antes de se introduzir PbO na composição. Para tanto o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{MgCO}_3$  são misturados por 3 a 6 horas, usando o moinho de bolas, utilizando alumina como meio de moagem, água destilada 1:1, um ligante (PVA) e ainda um defloculante (Disperlan). Para o 0,65PZT-0,35PMN, utilizou-se 28,58% de

$\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 38,93% de  $\text{ZrO}_2$ , 23,29% de  $\text{TiO}_2$  e 9,2% de  $\text{MgCO}_3$ ; para o 0,75PZT-0,25PMN, utilizou-se 20,9% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 45,34% de  $\text{ZrO}_2$ , 27,13% de  $\text{TiO}_2$  e 6,62% de  $\text{MgCO}_3$  e para o 0,85PZT-0,15PMN, usa-se 12,71% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 52,09% de  $\text{ZrO}_2$ , 31,16% de  $\text{TiO}_2$  e 4,04% de  $\text{MgCO}_3$ .

Após a homogeneização, os pós foram secos em estufa a  $110^\circ\text{C}$  por 12 horas e, então, desaglomerados, passando em peneira # 200 ( $75\mu\text{m}$ ). Posteriormente, o pó obtido foi calcinado a  $1200^\circ\text{C}$  por 4 h, a uma taxa de aquecimento/resfriamento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , em forno elétrico tipo mufla. Este tratamento térmico se fez necessário já que a síntese das cerâmicas investigadas é uma reação de estado sólido, onde os átomos estão separados por grandes distâncias uns dos outros. Assim, são necessários tempo e temperatura para que os elementos do sítio B (Ti, Zr, Nb e Mg) alcancem suas posições na rede cristalina. No entanto, isso não pode ocorrer com a presença de PbO, já que esse óxido que volatiliza ao ar a  $900^\circ\text{C}$ , comprometendo a estequiometria final do sistema PZT-PMN. Se houver carência de PbO na composição final, ocorre a formação de fase secundária pirocloro, que degrada a propriedade elétrica de interesse, além de provocar a perda de densidade por formação de poros.

#### **5.2.1.1 Adição do PbO**

Ao pó obtido após calcinação a  $1200^\circ\text{C}$  e nova moagem em moinhos de bolas, foi adicionado PbO com um excesso de 2% em massa. Estudos realizados por Chun-Huy Wang<sup>(8)</sup> recomendam esse teor de PbO para reduzir a formação do pirocloro e também para suprir a eventual perda de PbO durante a sinterização.

A mistura resultante é submetida a uma nova calcinação a  $800^\circ\text{C}$  durante 2 horas, utilizando um forno elétrico tipo mufla, marca SANCHIS, dedicado a chumbo, dotado de um sistema fechado para evitar a volatilização do PbO. Após, o pó resultante é submetido à moagem em moinho de bolas e desaglomeração em peneiras # 200 ( $75\mu\text{m}$ ).

### 5.2.2. Calcinação

Previamente à compactação e sinterização, os pós foram submetidos alternativamente a 3 diferentes rotas quanto ao tratamento térmico de calcinação:

i) Rota 1: sem calcinação;

ii) Rota 2: calcinação do pó a 800 °C (2 horas) seguido por moagem (6 horas), desaglomeração por peneiramento a # 200 (75µm), conformação e calcinação a 500 °C (4 horas);

iii) Rota 3: apenas a calcinação a 800 °C por 2 horas.

As taxas de aquecimento e resfriamento foram mantidas a 1 °C/min durante a calcinação.

### 5.2.3. Conformação

O pó resultante da calcinação foi submetido à conformação, utilizando uma prensa uniaxial a 190 MPa. O pó foi conformado na forma de discos medindo 10 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura.

### 5.2.4. Sinterização

As amostras conformadas foram sinterizadas a 1200 °C por 4 horas, utilizando um forno elétrico tipo mufla, fabricado pela SANCHIS, dotado de um sistema fechado para evitar a volatilização do PbO. O sistema fechado, neste caso, é composto por dois cadinhos embocados selados com uma pasta de alumina e água (de forma a vedar a passagem de chumbo). As curvas de queima obedeceram às seguintes taxas de aquecimento:

i) 1 °C/min até 500 °C (patamar de 30 min);

ii) 5 °C/min até 900 °C (patamar de 30 min);

iii) 5 °C/min até 1200 °C por 4 horas.

## 5.2.5. Caracterização

### 5.2.5.1 Densidade

Os valores da densidade aparente ( $DA$ ), porosidade aparente ( $PA$ ) e da absorção de água ( $AA$ ) das amostras foram determinados utilizando o método de Arquimedes, segundo as Equações 5.1, 5.2 e 5.3, respectivamente. A densidade a verde ( $DEV$ ) foi determinada pela Equação 5.4, relacionando o volume geométrico e o peso do corpo cerâmico prensado, antes da sinterização. Os pesos foram obtido por meio de uma balança de precisão (0,001 g), marca MARTE.

$$DA = \frac{P_s}{P_u - P_i} * \rho_L \quad (\text{Equação 5.1})$$

$$PA = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} * 100 \quad (\text{Equação 5.2})$$

$$AA = \frac{P_u - P_s}{P_s} \quad (\text{Equação 5.3})$$

$$DEV = \frac{P_s}{V_g} \quad (\text{Equação 5.4})$$

onde:

$P_u$  = massa (g) da amostra úmida;

$P_i$  = massa (g) da amostra imersa em água;

$P_s$  = massa (g) da amostra seca;

$\rho_L$  = densidade do meio líquido;

$V_g$  = volume geométrico.

### 5.2.5.2. Difração de Raios-X

As análises de difração foram feitas em um difratômetro marca PHILIPS modelo X'PERT com radiação da linha  $K\alpha$  do cobre ( $Cu K\alpha \rightarrow \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

### **5.2.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura**

A microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi empregada para a avaliação da microestrutura dos corpos cerâmicos investigados quanto à distribuição e tamanho de fases, incluindo a porosidade. Para esta análise foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura da marca JOEL modelo JMS5800. As amostras foram polidas com alumina (1 $\mu$ m) e submetidas a ataque térmico.

Foi empregada uma sonda de raios-x para a análise semi-quantitativa da composição elementar através da técnica de Espectrometria por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS), utilizando-se um espectômetro marca JOEL modelo NORAN SYSTEM, com limite de detecção de 1000 ppm, não sendo possível detectar elementos com concentrações baixas. A sonda consiste de uma janela de SiLi equipado com um sistema de análise com programa Voyager que estabelece a composição elementar.

### **5.2.5.4. Propriedades Elétricas**

Para a verificação das propriedades dielétricas e piezoelétricas das amostras como constante dielétrica e capacitância, as amostras foram limpas com acetona e metalizadas com tinta prata e foram deixadas em forno elétrico tipo mufla a 600°C durante 15 min. O equipamento utilizado para a aquisição dos dados foi um Potenciostato Autolab PGSTAT 302 com módulo de impedância. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente, variando a frequência de 100 Hz a 1 MHz, com uma voltagem de 50 mV (corrente de aproximadamente -0,519 $\mu$ A). Para determinar a capacitância e a constante dielétrica foram utilizadas as Equações 4.4 e 4.5, respectivamente.



## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1. Influência das Rotas de Processamento

#### 6.1.1 Composição Cristalográfica

A Figura 6.1 apresenta o difratograma de raios x do pó obtido antes da adição do PbO referente à composição 0,75PZT-0,25PMN, calcinado a 1200 °C. Observa-se a formação preponderante da fase columbita ( $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ ) e presença das fases  $\text{ZrTiO}_4$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e de  $\text{MgCO}_3$ . Esse conjunto de fases é o esperado para sistemas similares, de acordo com Halliyal *et al.* <sup>(33)</sup>.

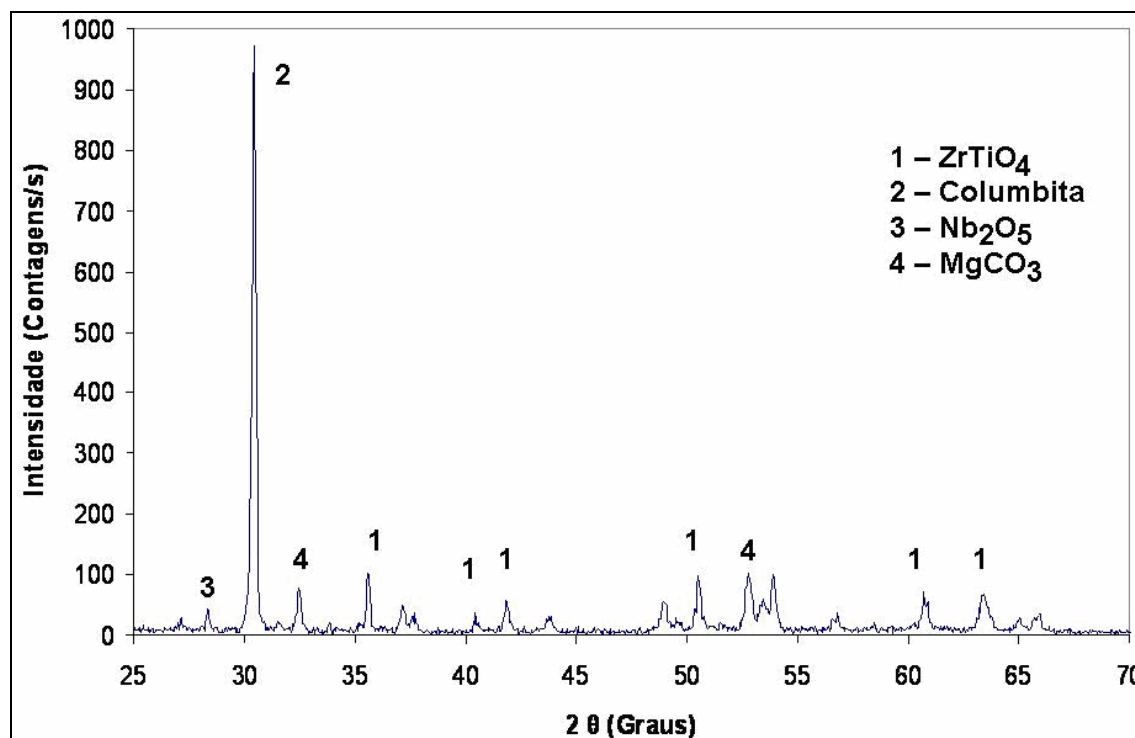


Figura 6.1. Difratograma de raios X do pó obtido antes da adição do PbO.

As Figuras 6.2 a 6.4 apresentam os difratogramas correspondentes às amostras obtidas após a adição de PbO na formulação, segundo as Rotas 1, 2 e 3, respectivamente. Utilizando a Rota 1, foi possível obter, após sinterização a 1200 °C, a fase perovskita, o pirocloro- $\beta$  (cúbico) e pirocloro- $\alpha$  (romboédrico),

segundo os difratogramas em referência. Seguindo a Rota 2, manifestou-se a tendência de redução da intensidade dos picos de perovskita, predominando a presença da fase pirocloro- $\beta$  (cúbico). Por outro lado, a fase pirocloro- $\alpha$  (romboédrico) não foi identificada. A Rota 3 levou às mesmas fases obtidas na Rota 2, porém em maior intensidade.

Pelos difratogramas obtidos, observa-se que a fase perovskita, característica deste sistema PMN-PZT<sup>(7-11)</sup>, está presente após seguir qualquer uma das rotas, mas se torna mais evidente seguindo a Rota 1, que não submete as amostras à calcinação anterior a sinterização a 1200°C. Porém, essas amostras foram as que apresentaram menor densidade, segundo resultados apresentados na Tabela 6.1. Resultados similares foram obtidos por Koval *et al.*<sup>(34)</sup>, que observaram partículas de pirocloro- $\beta$  em cerâmicas do tipo 0,5PZT-0,5PMN.

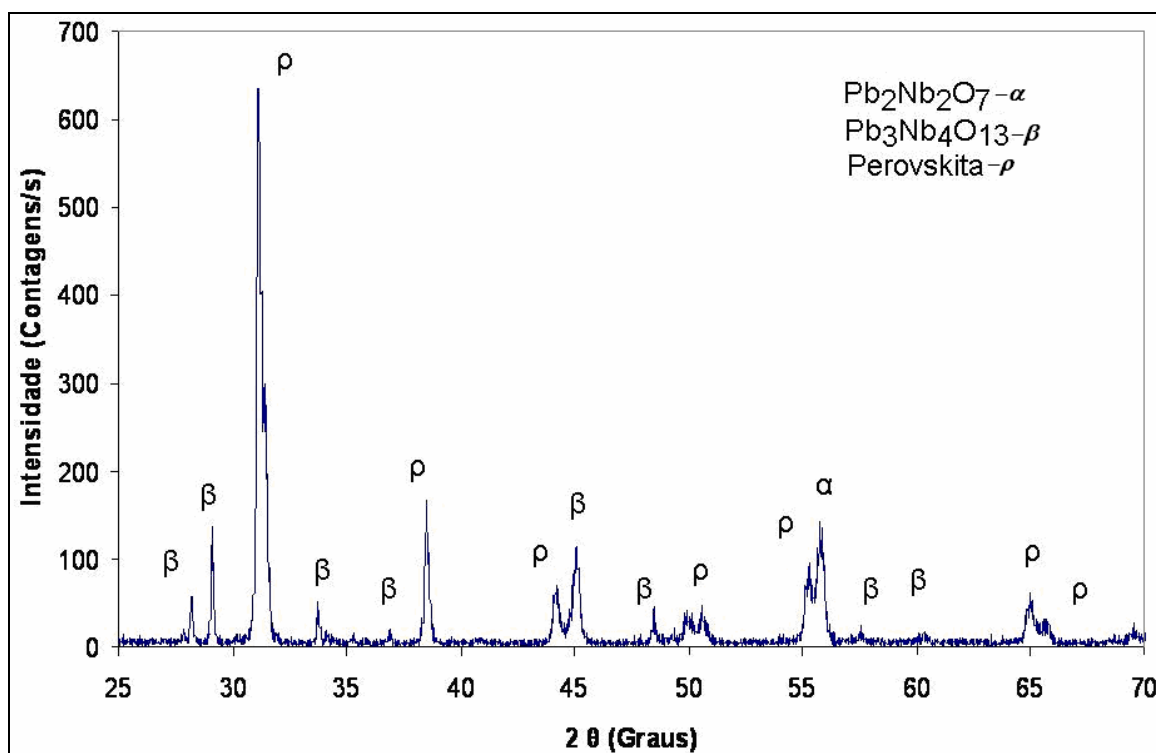


Figura 6.2. Difratograma de raios X da amostra obtida segundo a Rota 1 para a composição 0,75PZT-0,25PMN.

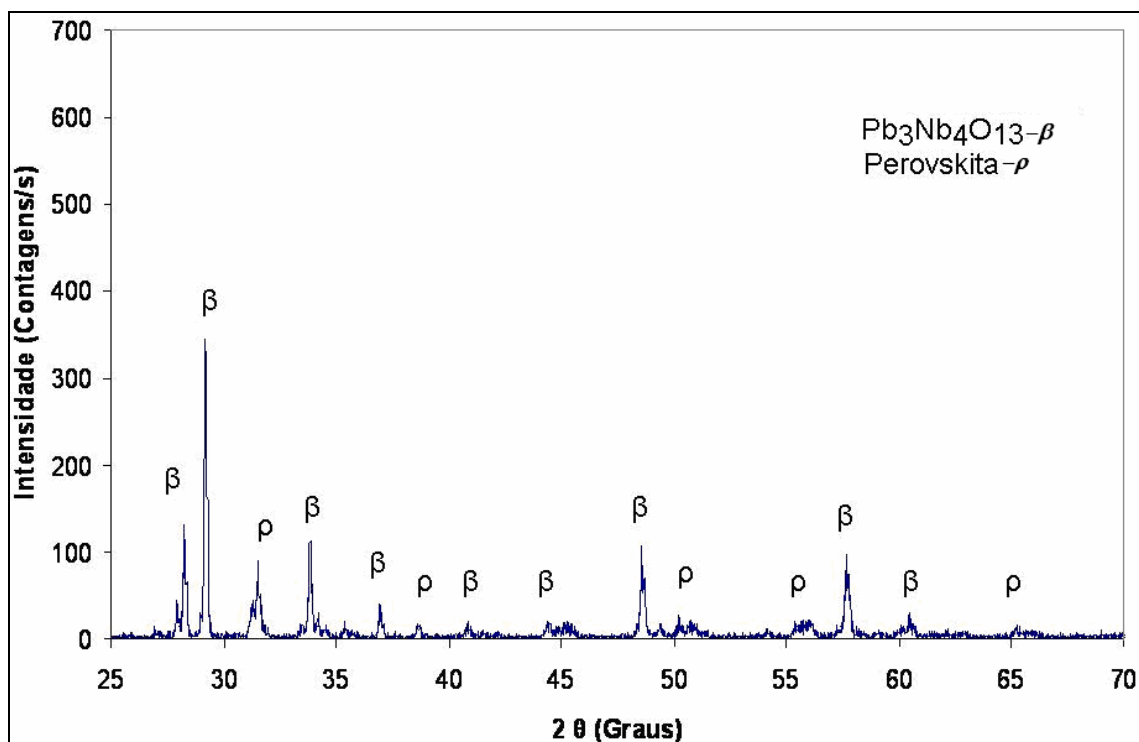


Figura 6.3. Difratograma de raios X da amostra obtida segundo a Rota 2 para a composição 0,75PZT-0,25PMN.

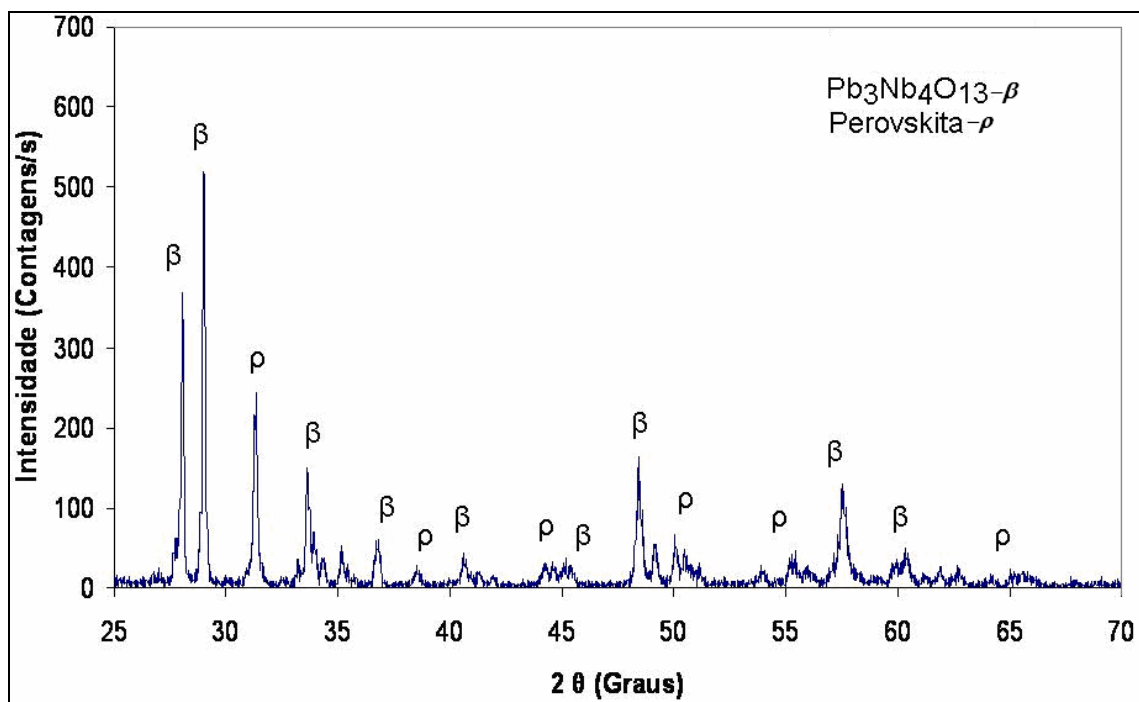


Figura 6.4. Difratograma de raios X da amostra obtida segundo a Rota 3 para a composição 0,75PZT-0,25PMN.

### 6.1.2 Densidade e Porosidade

A Tabela 6.1 apresenta dados da densidade a verde ( $DV$ ), porosidade aparente ( $PA$ ), absorção de água e densidade aparente ( $DA$ ), e valores relativos à densidade teórica ( $DT= 7,32 \text{ g/cm}^3$ ) da formulação 0,75PZT-0,25PMN, processada pelas diferentes rotas investigadas.

Pelos dados apresentados na Tabela 6.1, a densidade das amostras tende a ser maior segundo a Rota 2. A porosidade dos corpos cerâmicos tende a ser menor quando empregadas as Rotas 2 e 3, onde a sinterização é precedida por calcinação do pó. Pelo maior aporte de energia, que leva à ativação térmica, a calcinação prévia contribui para uma maior densificação via sinterização das amostras.

Tabela 6.1. Densidade a verde ( $DV$ ), densidade aparente( $DA$ ), absorção de água ( $AA$ ), porosidade aparente ( $PA$ ) e valores relativos à densidade teórica da formulação 0,75PZT-0,25PMN, processada pelas diferentes rotas investigadas.

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

### 6.1.3 Morfologia e Análise Química por MEV

As Figuras 6.5 e 6.6 apresentam, respectivamente, com 1000x e 5000x de aumento, as micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das composições 0,75PZT-0,25PMN, obtidas pelas Rotas 1, 2 e 3. Comparando-se as micrografias, verifica-se que a porosidade tende a diminuir nas amostras obtidas seguindo a Rota 2, coerentemente com os resultados apresentados na Tabela 6.1. Pois o processo de moagem nas Rotas 2 e 3 é melhor do que na Rota 1, e por sua vez a pré-sinterização na Rota 2 é melhor do que na Rota 3. Isto influencia fortemente a microestrutura.

Pelas microestruturas obtidas, de um modo geral, independentemente da rota de processamento empregada, observa-se que não foi possível uma

densificação completa. Portanto, a temperatura de sinterização usada em todas as rotas (1200°C) não foi suficiente para sinterizar por completo as amostras.

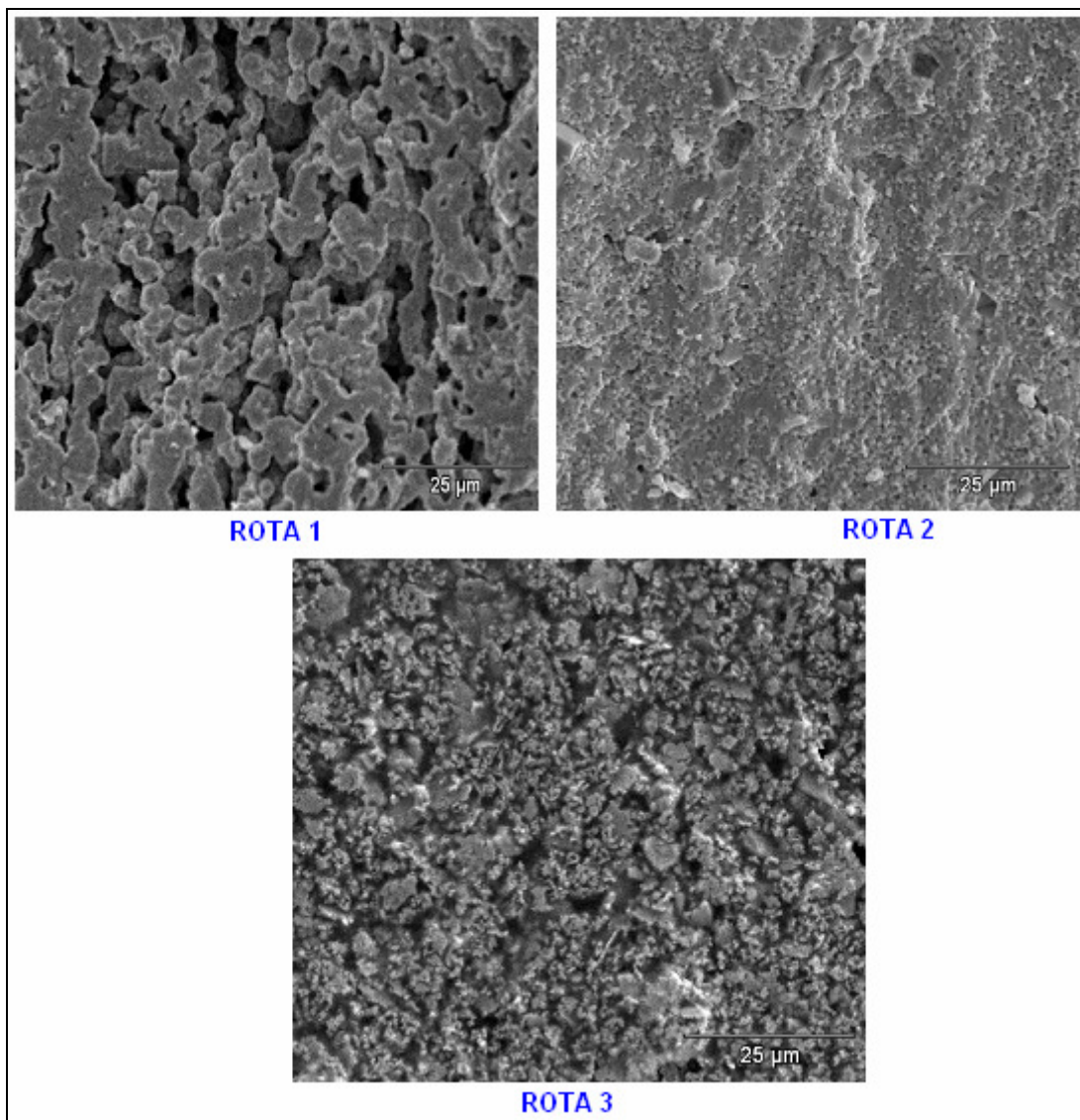


Figura 6.5. Microestruturas obtidas por fratura das amostras de composição 0,75PZT-0,25PMN, segundo as Rotas 1, 2 e 3, com aumento de 1000 x.

As análises por espectrometria por dispersão de energia (EDS) da amostra 0,75PZT-0,25PMN, obtida segundo as Rota 1 e 2, apresentadas nas Figuras 6.7 e 6.8, respectivamente, identificaram a presença preponderante dos elementos químicos Pb, Zr, Mg e Ti, na região clara (ponto 1-Figuras 6.7 e 6.8), e, significativamente Zr e Pb, na região escura (ponto 2 -Figuras 6.7 e 6.8).

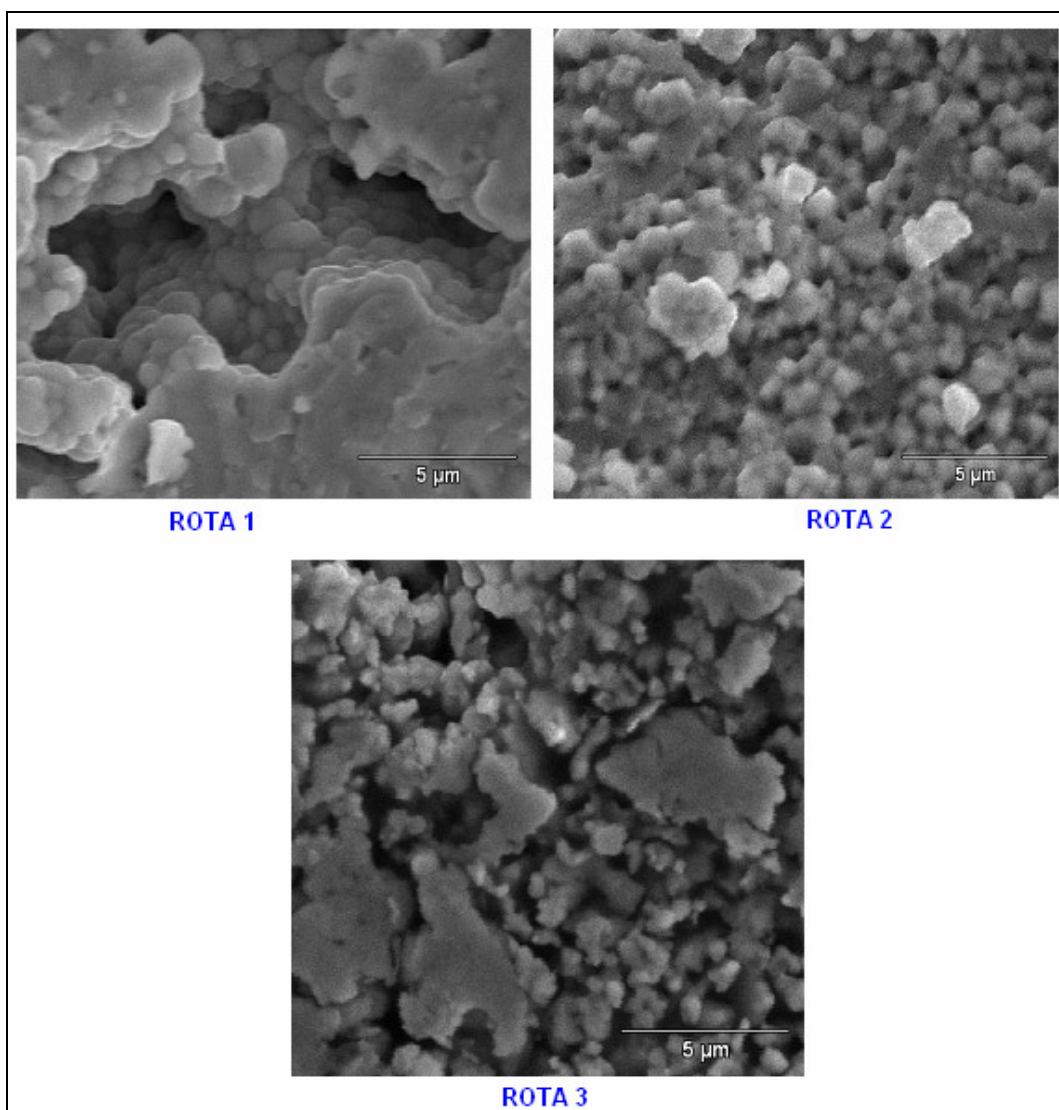


Figura 6.6. Microestruturas obtida por fratura das amostras de composição 0,75PZT-0,25PMN, segundo as Rota 1, 2 e 3, com aumento de 5000 x.

Segundo Yimnirun *et al.*<sup>(9)</sup>, a razão para mudanças na densidade e pequeno tamanho de grão em composições mistas não é claramente entendida, mas pode ser o resultado do papel do PMN como inibidor do crescimento de grão. Segundo esses mesmos autores, uma das dificuldades mais críticas para a obtenção de cerâmicas densas de PMN-PZT é a estreita faixa de sinterização.

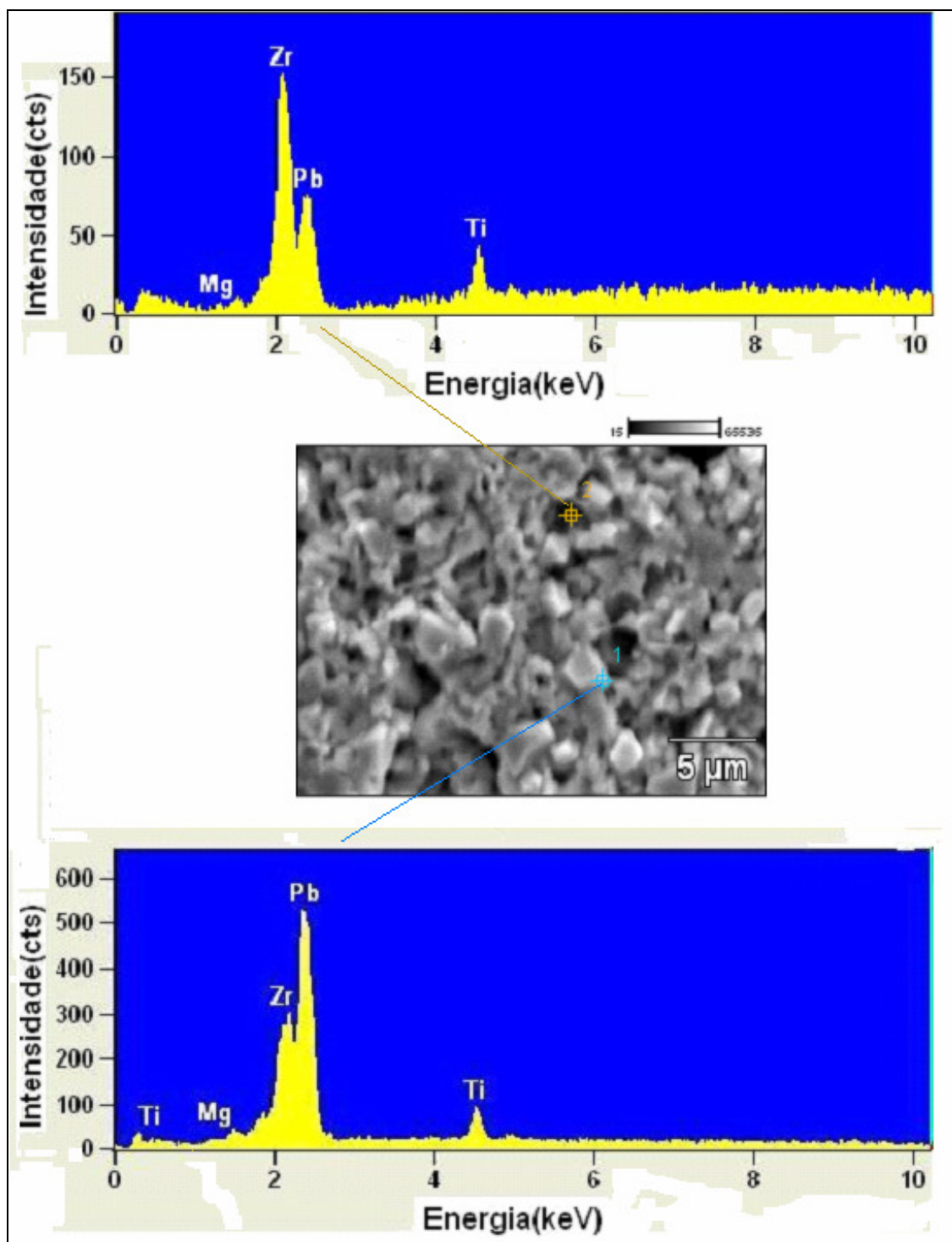


Figura 6.7. Micrografia e espectrometria por dispersão de energia de raios-X (EDS) dos pontos 1 e 2 referente à amostra 0,75PZT-0,25PMN, obtida segundo a Rota 1, com aumento de 5000 x.

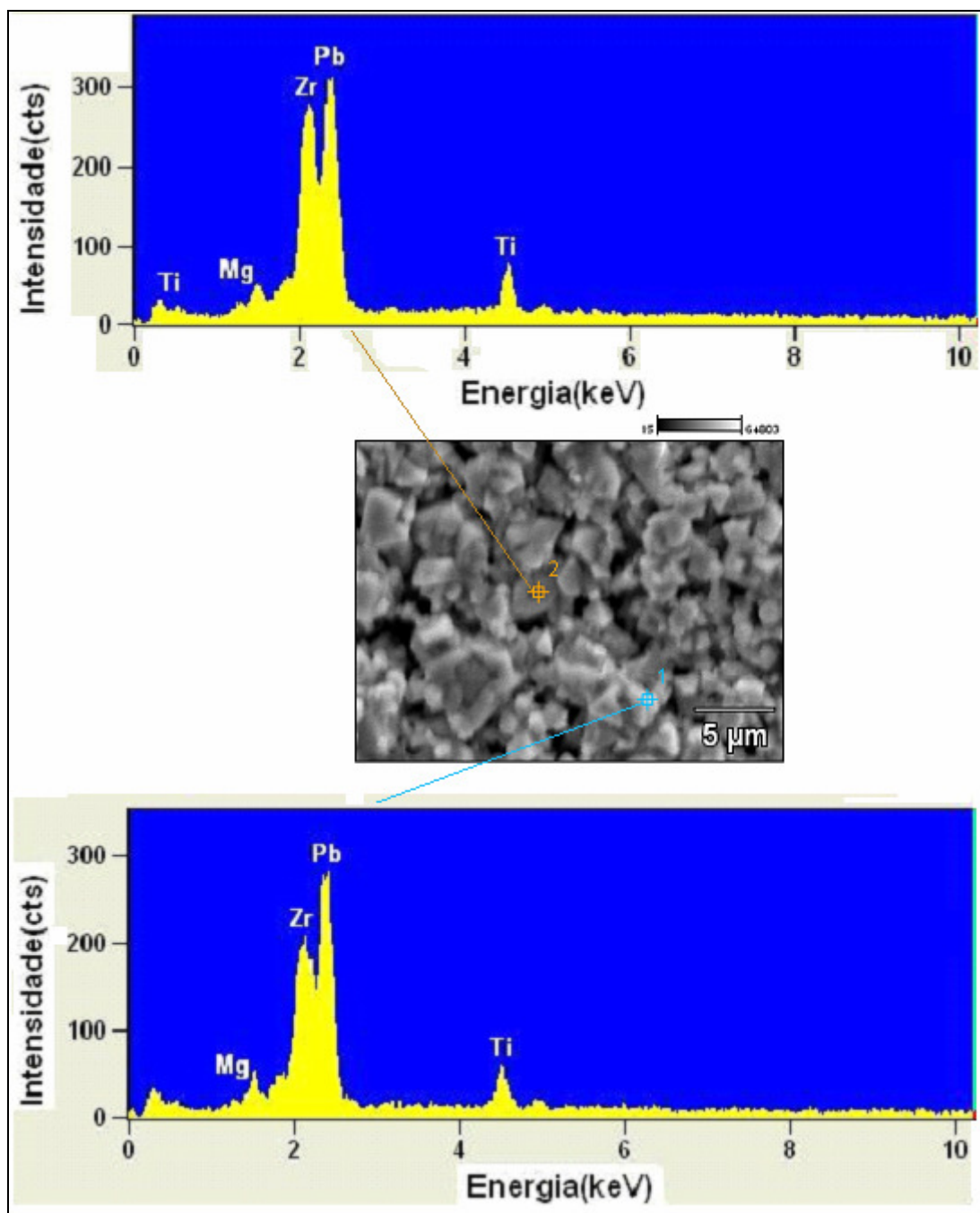


Figura 6.8. Micrografia e espectrometria por dispersão de energia de raios-X (EDS) dos pontos 1 e 2 referente à amostra 0,75PZT-0,25PMN, obtida segundo a Rota 2, com aumento de 5000 x.

#### 6.1.4 Constante Dielétrica e Capacitância

A influência da frequência sobre a constante dielétrica à temperatura ambiente dos corpos cerâmicos de composição 0,75PZT-0,25 PMN, obtidos segundo as diferentes rotas investigadas, é apresentada na Figura 6.9 e



Tabela 6.2. Independentemente da frequência, os corpos cerâmicos obtidos segundo a Rota 1, apresentam a maior constante dielétrica. Também se observa que independente da rota usada, a constante dielétrica permanece praticamente invariante, em relação à frequência.

As propriedades dielétricas das cerâmicas PZT mudam consideravelmente com a temperatura, mas são independentes da frequência, com exceção de quando se está perto da temperatura de transformação de fase, o que é típico de cerâmicas com grande ordenamento <sup>(3)</sup>. A temperatura Curie tem valores perto de 400°C. Enquanto o PZT exibe um comportamento ferroelétrico normal, o PMN é um material ferroelétrico relaxor, como resultado de uma estrutura pouco ordenada, de composição nanometricamente heterogênea <sup>(9)</sup>.

A Figura 6.10 e a Tabela 6.3, mostram a influência da frequência sobre a a capacitância referente à composição 0,75PZT-0,25PMN obtida pelas Rotas 1, 2 e 3. Os valores de constante dielétrica e de capacitância não são praticamente alterados com a variação da frequência usada. Também se observa, que as amostras obtidas segundo a Rota 1 apresentaram maior valor de capacitância e constante dielétrica, e que a capacitância tende a ser constante com a variação da frequência, independente da rota de processamento praticada, à semelhança dos resultados referentes à constante dielétrica e discutidos anteriormente. Logo, as amostras que apresentaram menor porosidade e maior densificação, são as que possuem menor capacitância e constante dielétrica.

Tabela 6.2. Constante dielétrica a 1 KHz e 25°C da amostra 0,75PZT-0,25PMN obtida pelas diferentes rotas.

<b>Amostra</b>	<b>Constante dielétrica (K)</b>	<b>DA(g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>DA/DT(%)</b>
<b>Rota 1</b>	1000	5,93±0,62	80,95±8,51
<b>Rota 2</b>	920	7,09 ± 0,18	96,83±2,43
<b>Rota 3</b>	780	6,90±0,36	94,29±5,16

Tabela 6.3. Capacitância em função da frequência utilizada da amostra 0,75PZT-0,25PMN obtida pelas diferentes rotas.

	Capacitância (pF)		DA(g/cm <sup>3</sup> )
	200 KHz	1 MHz	
<b>Rota 1</b>	240	225	5,93±0,62
<b>Rota 2</b>	210	190	7,09 ± 0,18
<b>Rota 3</b>	180	160	6,90±0,36

\*A unidade de capacitância é o farad (F). Mas o farad é uma unidade muito grande para aplicações práticas, sendo o microfarad ( $\mu\text{F}$ ) e o picofarad (pF) mais comumente utilizados<sup>(31)</sup>.

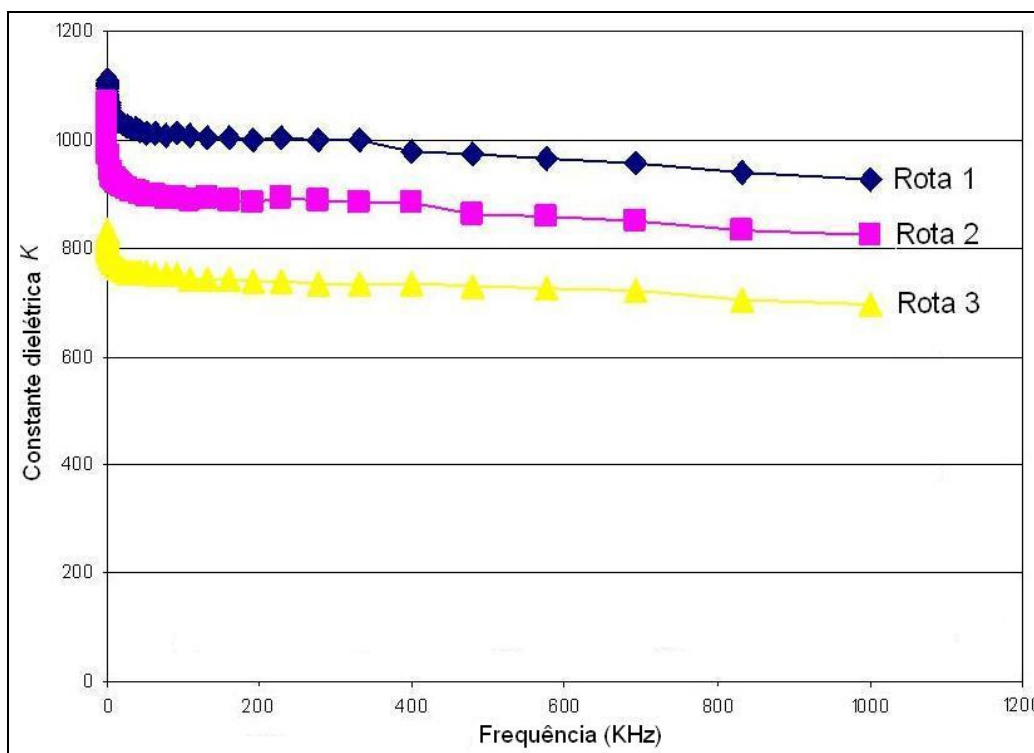


Figura 6.9. Constante dielétrica em função da frequência referente à composição 0,75PZT-0,25PMN para as diferentes rotas investigadas.

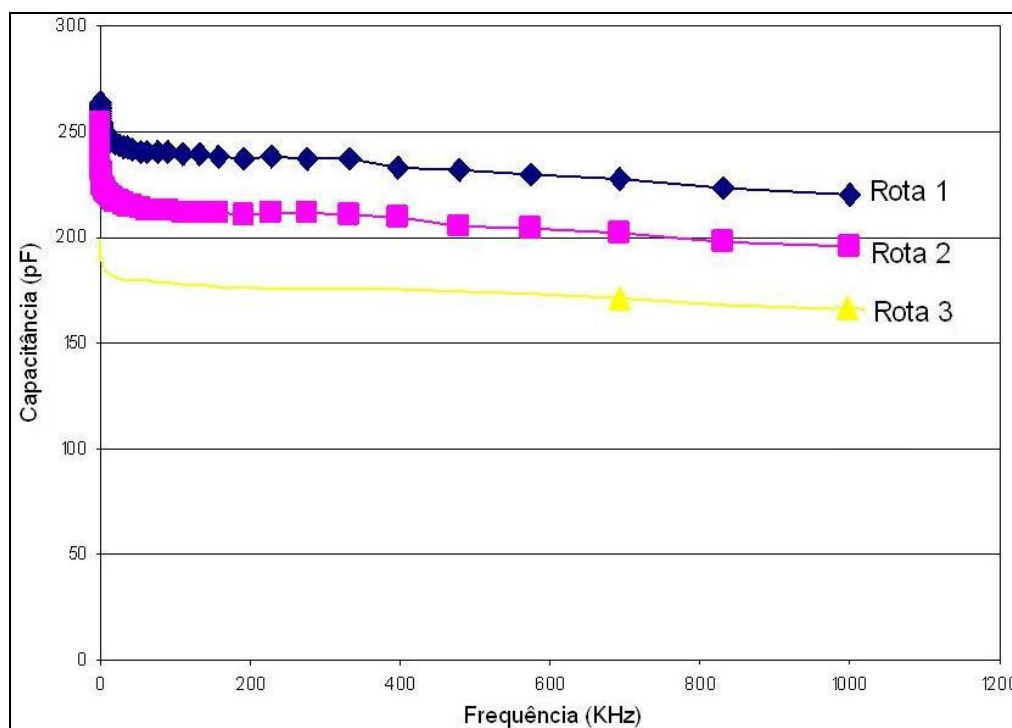


Figura 6.10. Capacitância em função da frequência referente à composição 0,75PZT-0,25PMN para as diferentes rotas investigadas.

## 6.2. Influência da Quantidade de PMN

### 6.2.1. Composição Cristalográfica

As Figuras 6.11 a 6.13 apresentam os difratogramas referentes às amostras obtidas seguindo a Rota 2, para as composições 0,65PZT-0,35PMN, 0,75PZT-0,25PMN e 0,85PZT-0,15PMN, respectivamente. Observa-se que quanto menor a porcentagem de PMN, maior redução na intensidade da fase pirocloro- $\beta$  e aumento na intensidade da fase perovskita. Também pode-se constatar que a fase pirocloro- $\alpha$  só foi identificada na composição com menor concentração de PMN (0,85PZT-0,15PMN). De acordo com Moetakef *et al.*<sup>(7)</sup>, a formação do pirocloro nas amostras é devida à volatilização do PbO e pouca disponibilidade de PbO na atmosfera durante a sinterização para prevenir sua volatilização.

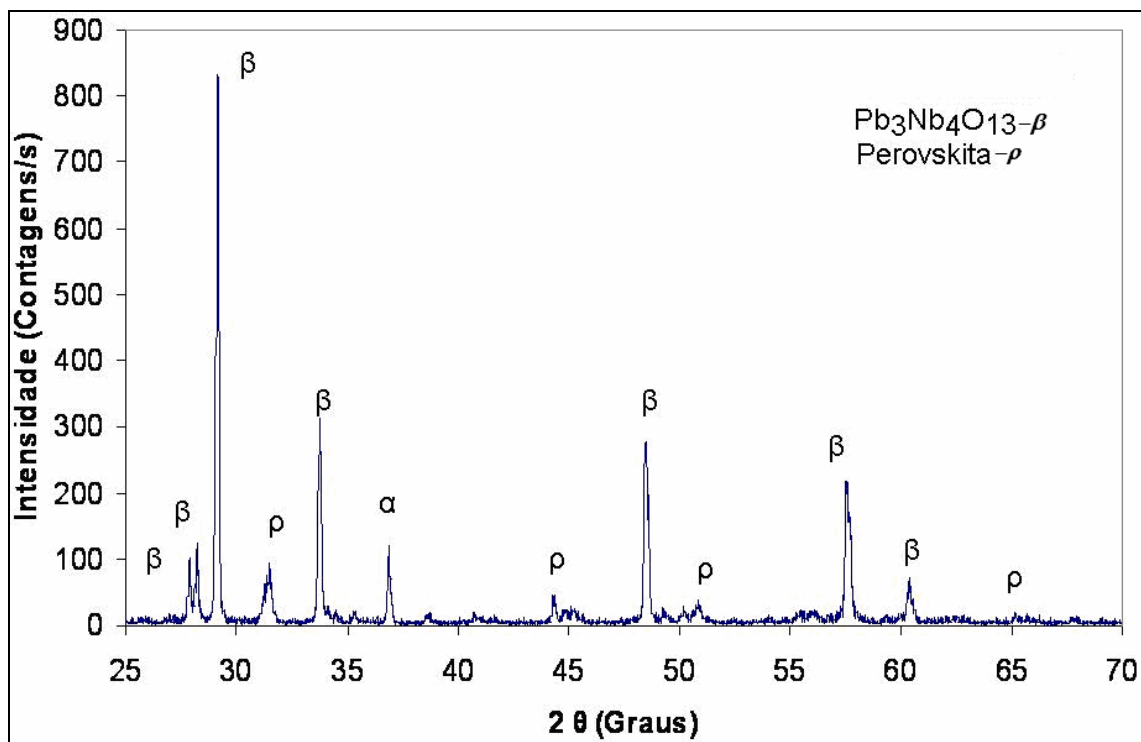


Figura 6.11. Difratograma de raios X da amostra de composição 0,65PZT-0,35PMN, obtida segundo a Rota 2.

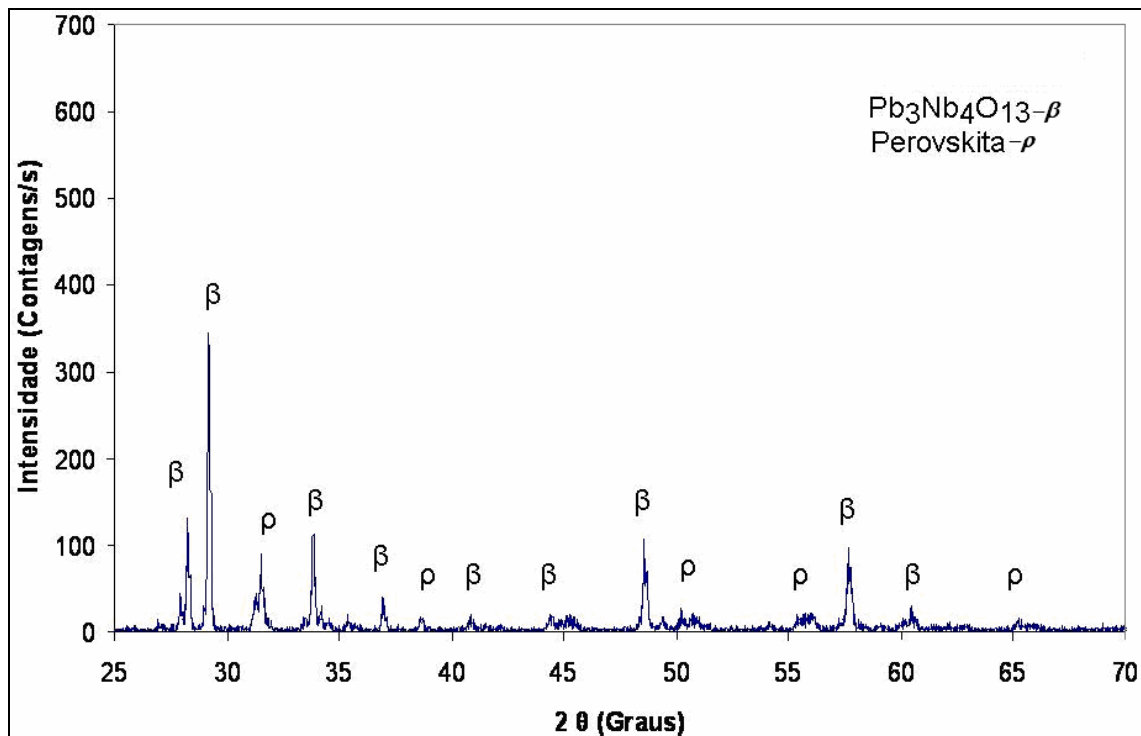


Figura 6.12. Difratograma de raios X da amostra de composição 0,75PZT-0,25PMN, obtida segundo a Rota 2.

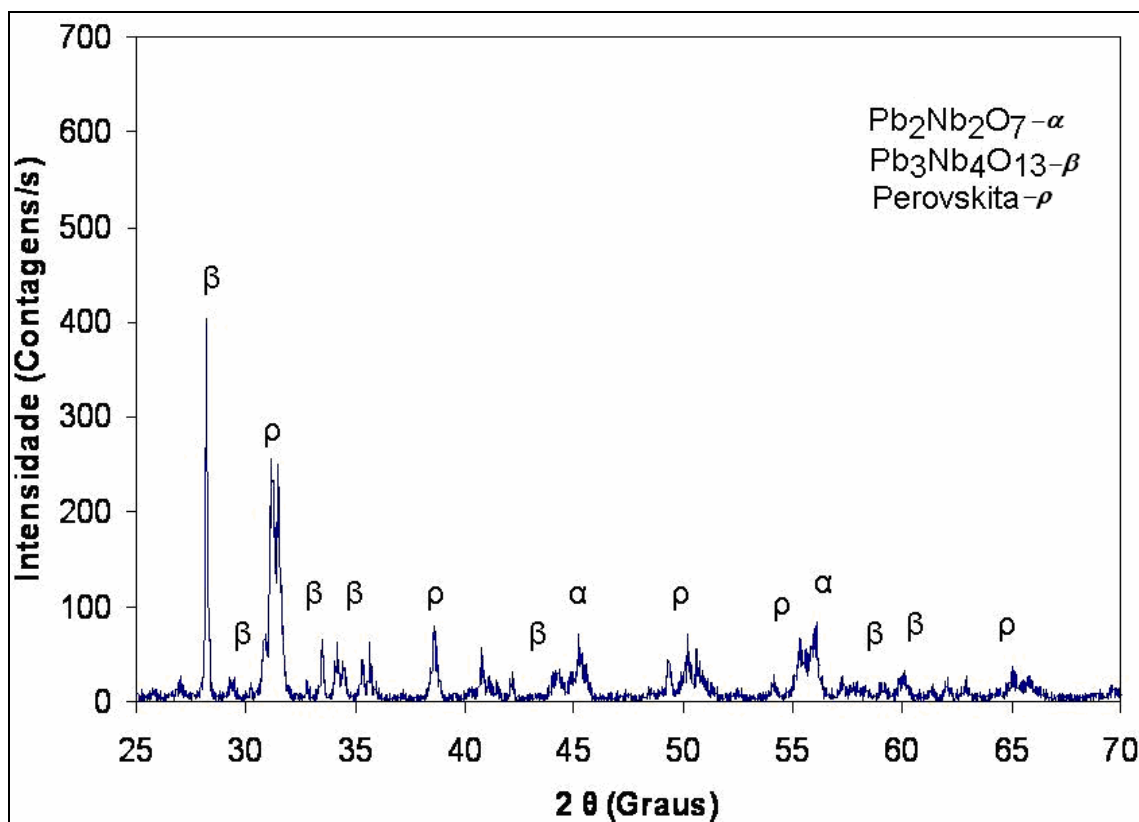


Figura 6.13. Difratoograma de raios X da amostra de composição 0,85PZT-0,15PMN, obtida segundo a Rota 2.

### 6.2.2 Densidade e Porosidade

A Tabela 6.3 apresenta dados da densidade a verde ( $DV$ ), porosidade aparente ( $PA$ ), absorção de água e densidade aparente ( $DA$ ), e valores relativos à densidade teórica das formulações 0,65PZT-0,35PMN ( $DT= 7,23 \text{ g/cm}^3$ ), 0,75PZT-0,25PMN ( $DT= 7,32 \text{ g/cm}^3$ ), 0,85PZT-0,15PMN ( $DT= 7,41 \text{ g/cm}^3$ ), processadas pela Rota 2.

Os resultados da Tabela 6.3 indicam que quanto menor a quantidade de PMN na formulação, maior a porosidade. Esses resultados estão de acordo com outros pesquisadores como Wongsanmai *et al.*<sup>(35)</sup> e Yimnirun *et al.*<sup>(9)</sup> que encontram igual tendência de amostras ricas em PZT apresentam maiores valores de porosidade.

Tabela 6.4. Densidade a verde ( $DV$ ), densidade aparente( $DA$ ), absorção de água ( $AA$ ), porosidade aparente ( $PA$ ) e valores relativos à densidade teórica das formulações 0,65PZT-0,35PMN, 0,75PZT-0,25PMN, 0,85PZT-0,15PMN, de corpos cerâmicos processados pela Rota 2.

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

### 6.2.3 Morfologia e Análise Química por MEV

A Figura 6.14 apresenta as micrografias por MEV das amostras obtidas pela Rota 2, variando a composição química de acordo com as formulações 0,65PZT-0,35PMN, 0,75PZT-0,25PMN e 0,85PZT-0,15PMN. Observa-se que a diminuição na concentração de PMN tende a aumentar o tamanho dos grãos e aumentar a porosidade das amostras.

Este resultado está de acordo com o apresentado na Tabela 6.3, onde as amostras com maior concentração de PMN apresentam maior densidade e menor porosidade. Este resultado também está de acordo com o observado na literatura. De acordo com Wongsanmai *et al.*<sup>(35)</sup>, os maiores valores de densidade se encontram nas cerâmicas 0,7PMN-0,3PZT e os menores nas cerâmicas do tipo 0,5PMN-0,5PZT.

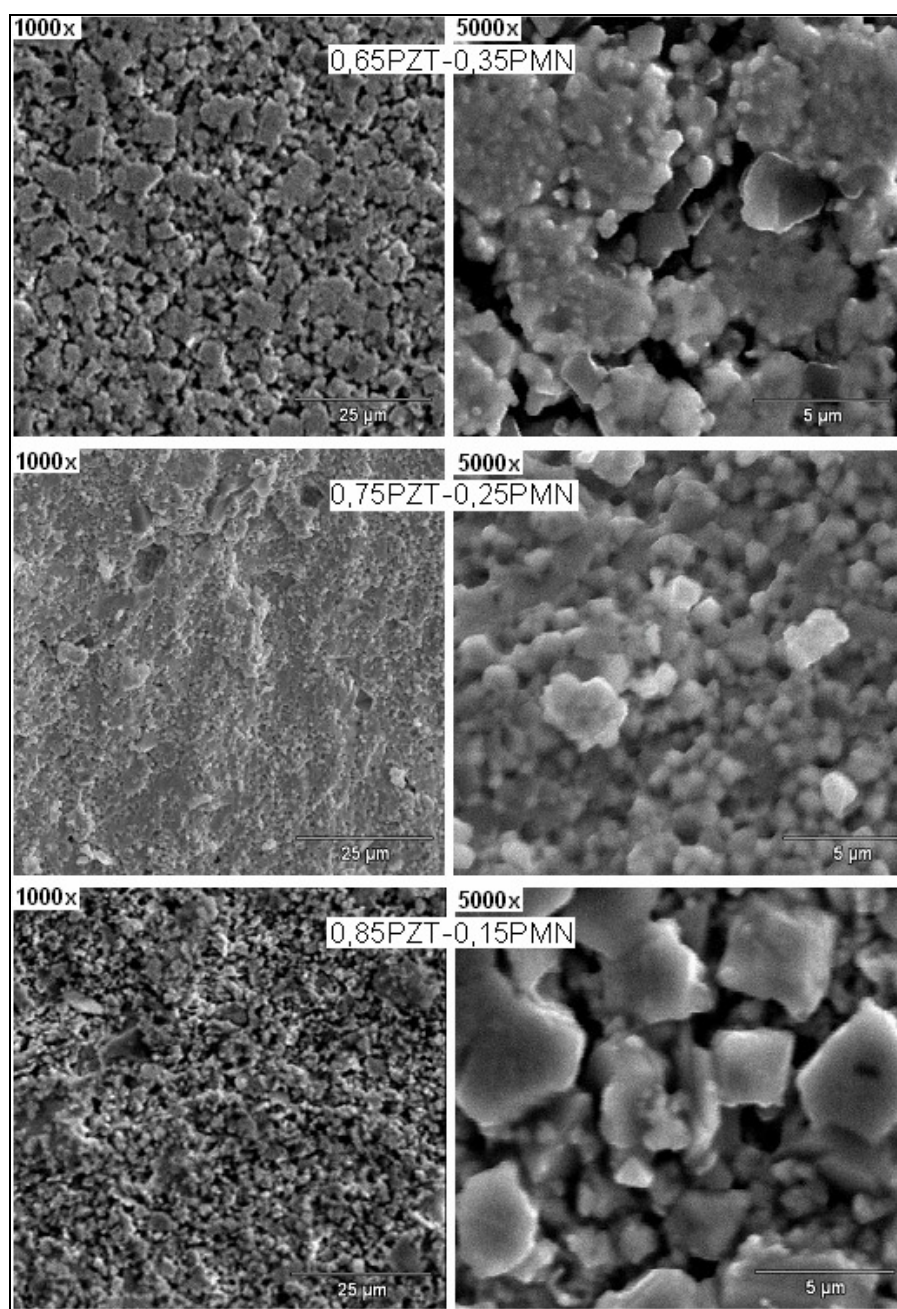


Figura 6.14. Micrografia por MEV da face de fratura de amostras obtidas pela Rota 2, em função da composição química.

Ainda pela Figura 6.14, as cerâmicas com maior teor de PMN revelam uma microestrutura mais heterogênea como resultado da segunda fase. Este pode ser um limite para o método de mistura de óxidos com alto teor de PMN. O PZT é altamente solúvel no PMN (composições PMN-PZT), enquanto o PMN não é solúvel no PZT (amostras ricas em PZT). Amostras ricas em PZT são formadas por partículas muito aglomeradas e mais energia é necessária para a obtenção de densidades maiores<sup>(7)</sup>.

As Figuras 6.15 e 6.16 apresentam a análise por EDS de corpo cerâmico com formulação 0,65PZT-0,35PMN e formulação 0,85PZT-0,15PMN, respectivamente, obtidos segundo a Rota 2. Verifica-se a presença preponderante dos elementos químicos Pb, Mg e Ti, na região clara (ponto 1- Figuras 6.15 e 6.16). No caso da amostra 0,65PZT-0,35PMN, verifica-se a presença de Pb, Zr, Mg e Ti na região levemente escura (ponto 2 - Figura 6.15), assim como no caso da amostra 0,85PZT-0,15PMN, a presença significativa do Pb, e do Ti também na região cinza mais escura (ponto 2 - Figura 6.16).

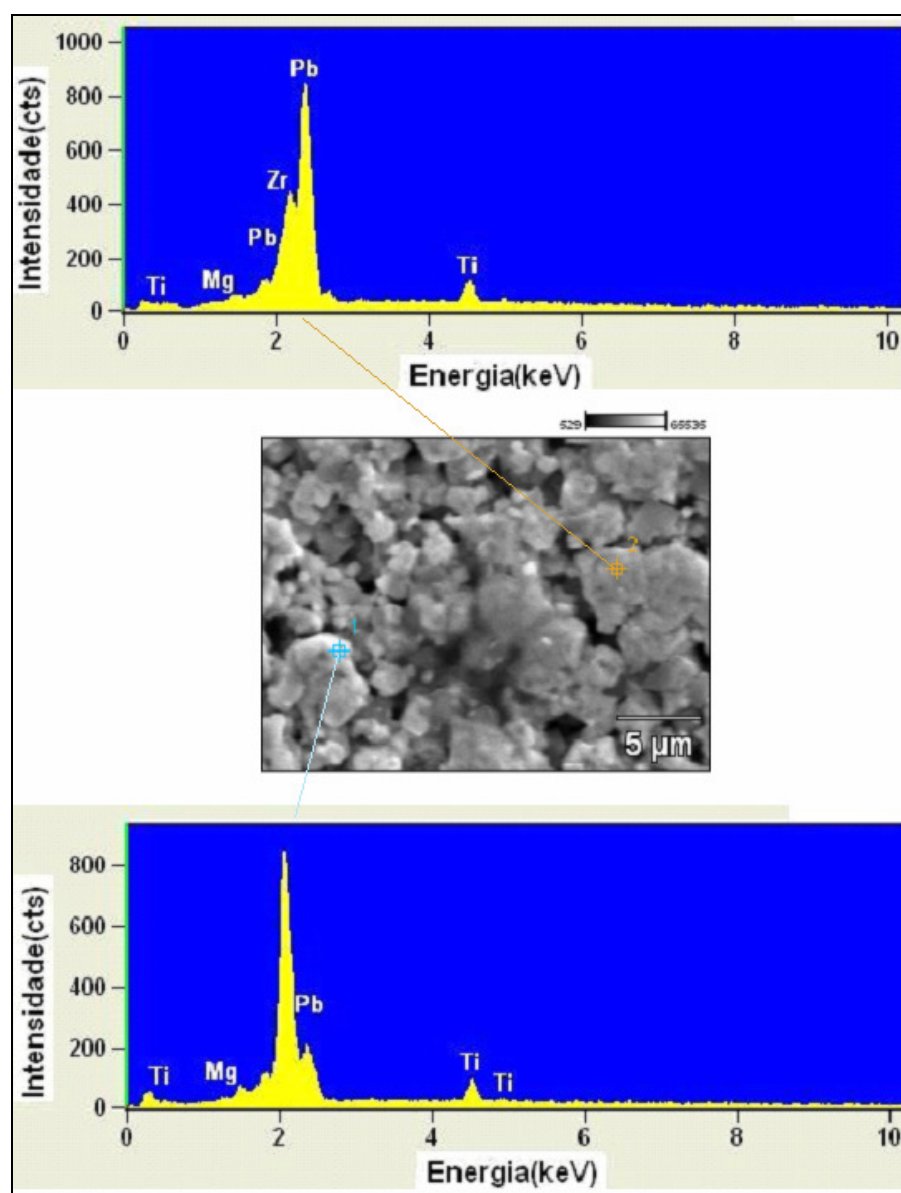


Figura 6.15. Micrografia por MEV e espectrometria por dispersão de energia de raios-X (EDS) dos pontos 1 e 2, referentes à amostra 0,65PZT-0,35PMN, obtida segundo a Rota 2 com aumento de 5000 x.



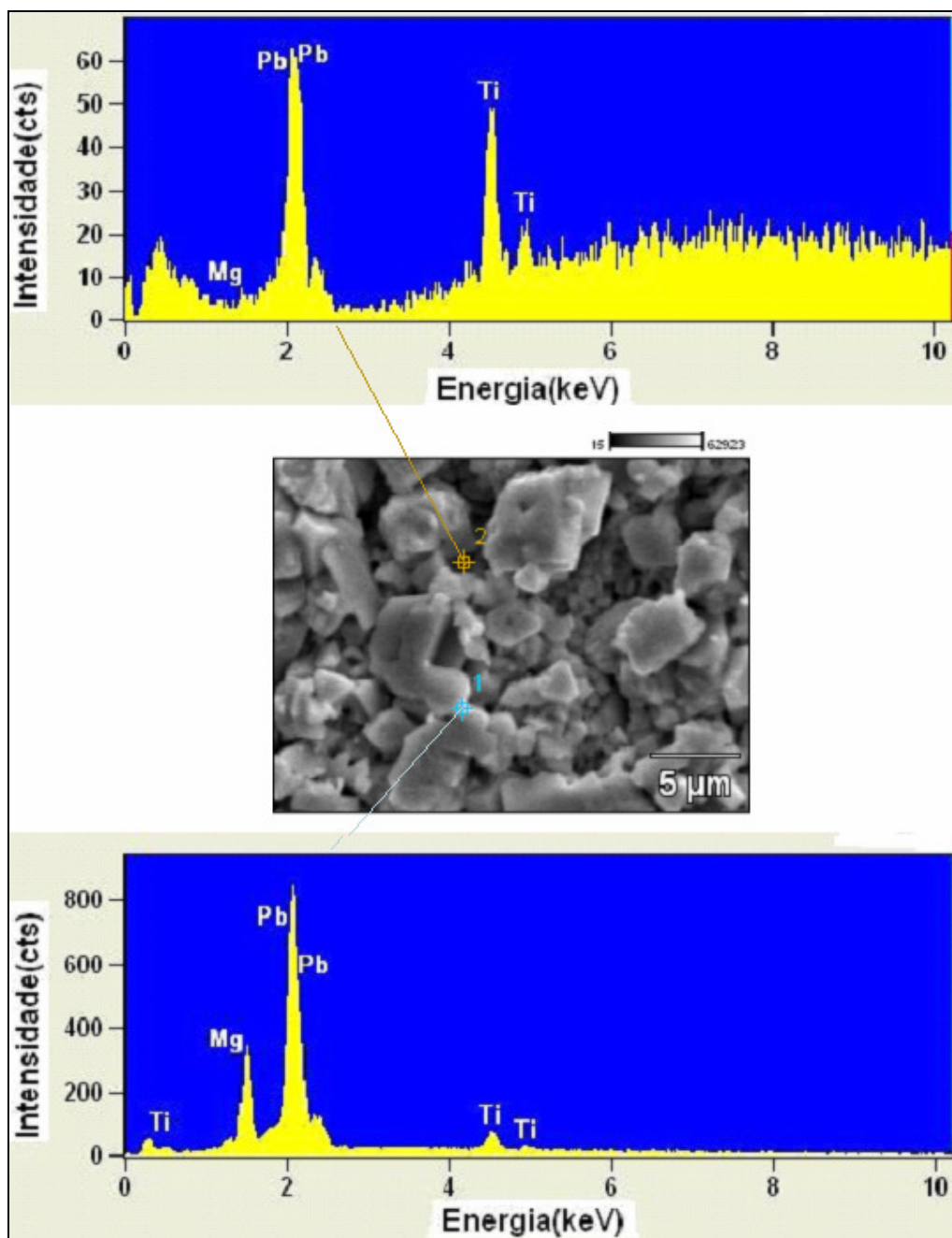


Figura 6.16. Micrografia por MEV e espectrometria por dispersão de energia de raios-X (EDS) dos pontos 1 e 2, referentes à amostra 0,85PZT-0,15PMN, obtida segundo a Rota 2 com aumento de 5000 x.

#### 6.2.4 Constante Dielétrica e Capacitância

A Figura 6.17 apresenta a variação da constante dielétrica a 25°C referente às amostras de composições 0,65PZT-0,35PMN, 0,75PZT-0,25PMN e 0,85PZT-0,15PMN, obtidas segundo a Rota 2. A Tabela 6.4 apresenta os valores de constante dielétrica a 1 KHz e 25°C para as mesmas amostras.

Observa-se que a composição 0,75PZT-0,25PMN, que apresenta  $K$  próximo de 1000 a 1 KHz, possui valores próximos aos obtidos com uma composição semelhante (0,3PMN-0,7PZT), investigada por Yimnirun *et al.*<sup>(9)</sup>:  $K= 1400$  na mesma frequência (1KHz).

A amostra com composição 0,75PZT-0,25PMN apresentou maior constante dielétrica. Diminuindo-se a concentração de PMN (0,85PZT-0,15PMN), observa-se uma redução na constante dielétrica. Isso reforça a suposição de que a microestrutura e a densidade têm um papel fundamental sobre as propriedades elétricas das amostras investigadas, uma vez que as amostras que apresentaram maior densidade, composição 0,75 PZT-0,25PMN (Tabela 6.3), tenderam a apresentar maior constante dielétrica. De acordo com Wongsanmai *et al.*<sup>(35)</sup>, com o crescente aumento de PMN, a constante dielétrica tende a aumentar, fato que não foi observado neste trabalho.

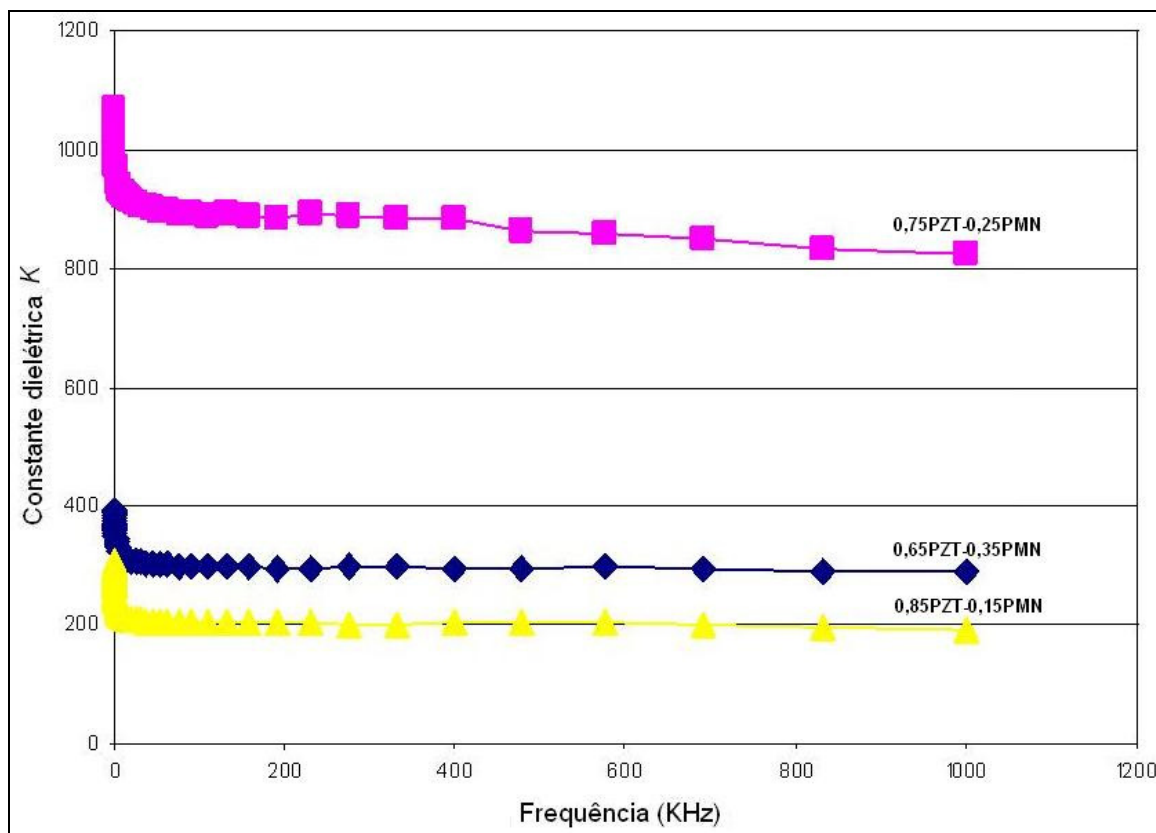


Figura 6.17. Constante dielétrica em função da frequência referente às amostras de composições 0,65PZT-0,35PMN, 0,75PZT-0,25PMN e 0,85PZT-0,15PMN, obtidas segundo a Rota 2.

Este resultado está de acordo com os obtidos por Yimnirun *et al.*<sup>(9)</sup>. Esses pesquisadores mediram para o sistema 0,7PMN-0,3PZT uma constante dielétrica de 2000 a 1 MHz e de 2100 a 100 kHz, também a 25°C. Por outro lado, para uma composição com maior concentração de PZT (0,3PMN-0,7PZT), constataram uma redução no valor da constante dielétrica: 1000 para 1 MHz e 1100 para 100 kHz (a 25°C).

Segundo a Tabela 6.4, o 0,75PZT-0,25PMN tem-se uma constante dielétrica de 920 a 1KHz à temperatura ambiente. De acordo com Koval *et al.*<sup>(34)</sup> a constante dielétrica para a mesma composição (0,25PMN-0,75PZT) é bem maior do que as obtidas neste trabalho, de aproximadamente 1000 para 1 MHz, a 25°C. No entanto, os materiais ferroelétricos e piezoelétricos devem apresentar constante dielétrica entre 500 e 4000, logo as amostras obtidas neste trabalho estão dentro dos valores esperados para este tipo de material.

Tabela 6.5. Constante dielétrica a 1 KHz e 25°C referente às composições 0,65PZT-0,35PMN, 0,75PZT-0,25PMN e 0,85PZT-0,15PMN, obtidas segundo a Rota 2.

<b>Amostra</b>	<b>Constante dielétrica (K)</b>	<b>DA(g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>DA/DT(%)</b>
<b>0,65PZT-0,35PMN</b>	320	6,92±0,18	95,67±2,54
<b>0,75PZT-0,25PMN</b>	920	7,09±0,18	96,83±2,43
<b>0,85PZT-0,15PMN</b>	200	6,57±0,49	88,69±6,56

Segundo Moetakef *et al.*<sup>(7)</sup>, a temperatura ambiente, para 0,3PMN-0,7PZT a constante dielétrica é de aproximadamente 1200, para 0,1PMN-0,9PZT é de aproximadamente 1000 e para 0,5PMN-0,5PZT é de 1100 a 1kHz.

Os valores de constante dielétrica deste trabalho e os da literatura diferem provavelmente porque a constante que a literatura fornece geralmente é à temperatura  $T_M$  (temperatura de fusão), onde o valor de  $K$  é máximo.

A Figura 6.18 mostra as curvas da capacitância em função da frequência nas amostras obtidas segundo a Rota 2, variando-se a quantidade de PMN. Inicialmente, quando se diminui a concentração de PMN, existe a tendência de aumentar a capacitância, tal como pode ser observado para a amostra

0,75PZT-0,65 PMN. Porém, houve uma queda para a composição 0,85PZT-0,15PMN.

O PZT tende a aumentar a capacitância, ao passo que o PMN tende a diminuí-la. Quando se mistura os dois compostos, obtém-se um produto com capacitância um pouco menor. Este comportamento explica porque a composição 0,65PZT-0,35PMN possui os valores mais baixos de capacitância.

Pela Figura 6.18, pode-se também observar que, para todas as composições, os valores de capacitância se mantêm aproximadamente constantes, não sendo influenciados pela variação na frequência. Por outro lado, as amostras com maior densidade (composição 0,75PZT-0,25PMN, Tabela 6.2) tendem a apresentar maior capacitância. Por exemplo, para 200 kHz tem-se 90 pF para a composição 0,65PZT-0,35PMN, 210 pF para a composição 0,75PZT-0,25PMN e 60 pF para a composição 0,85PZT-0,15PMN.

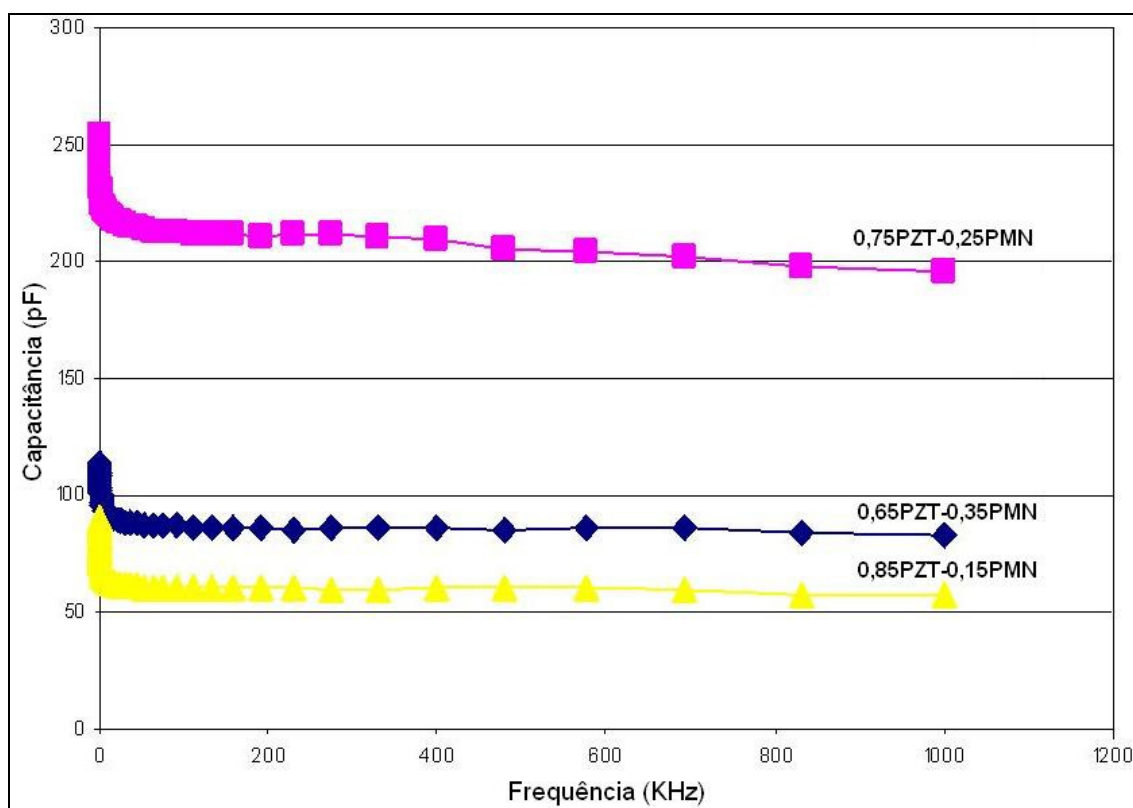


Figura 6.18. Capacitância em função da frequência referente às amostras de composições 0,65PZT-0,35PMN, 0,75PZT-0,25PMN e 0,85PZT-0,15PMN, obtidas segundo a Rota 2.

Tabela 6.6. Capacitância a 200 pF referente às composições 0,65PZT-0,35PMN, 0,75PZT-0,25PMN e 0,85PZT-0,15PMN, obtidas segundo a Rota 2.

	<b>Capacitância (pF)</b>	<b><i>DA</i>(g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>0,65PZT-0,35PMN</b>	90	6,92±0,18
<b>0,75PZT-0,25PMN</b>	210	7,09 ± 0,18
<b>0,85PZT-0,15PMN</b>	60	6,57±0,49

\*A unidade de capacitância é o farad (F). Mas o farad é uma unidade muito grande para aplicações práticas, sendo o microfarad ( $\mu\text{F}$ ) e o picofarad (pF) mais comumente utilizados<sup>(34)</sup>.

## 7. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem inferir as seguintes conclusões:

### 7.1. Quanto à obtenção

-Foi possível obter cerâmicas do sistema  $(1-x)\text{PZT}-(x)\text{PMN}$  pelo processamento de pós. As microestruturas dos corpos cerâmicos obtidos, de um modo geral, independente da rota usada para sinterizar as amostras, não se apresentaram completamente densificadas. Provavelmente, a temperatura de sinterização usada em todas as rotas ( $1200^{\circ}\text{C}$ ), não foi suficiente para sinterizar as amostras por completo.

-As fases características do sistema  $0,75\text{PMN}-0,25\text{PZT}$ , perovskita e pirocloro, foram obtidas após utilizar todas as rotas de processamento investigadas. No entanto, a Rota 2, com dupla calcinação, foi a que possibilitou a redução da fase pirocloro aliada a uma elevada densificação. A redução desta fase é importante, pois a mesma tende a degradar as propriedades piezoelétricas quando presente em elevada proporção.

- As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das composições  $0,75\text{PZT}-0,25\text{PMN}$  obtida pelas Rotas 1, 2 e 3 evidencia que a porosidade tende a diminuir nas amostras obtidas seguindo a Rota 2.

-A calcinação da matéria-prima, previamente à sinterização se faz necessária para reduzir a formação da fase pirocloro. As amostras obtidas segundo a Rota 1, que não submeteu as amostras a calcinações anteriores a sinterização, embora tenha possibilitado a obtenção das fases perovskita e pirocloro, esta última em baixa proporção, apresentou elevada porosidade (acima de 20 %) e baixa densidade.

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

## **7.2. Quanto às Propriedades Elétricas**

- As propriedades elétricas das amostras caracterizadas, dependentemente da rota utilizada e da quantidade de PZT, não são influenciadas pela frequência, mas são dependentes da densidade e controle da microestrutura. As amostras mais densas, composição 0,75PZT-0,25PMN, apresentaram maiores valores de capacitância e constante dielétrica.

-Os valores de constante dielétrica das amostras estão dentro do esperado para materiais cerâmicos piezoelétricos do tipo PZT – PMN aproximadamente 1000 para frequências de 1KHz.

## 8. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Os resultados obtidos neste trabalho permitem sugerir os seguintes temas para trabalhos futuros:

- Utilizar os parâmetros de sinterização utilizados na Rota 2, a temperaturas de sinterização mais elevadas do que 1200°C;
- Obter as curvas de histerese e “*butterfly*” das amostras obtidas.
- Fazer a caracterização elétrica variando a temperatura.
- Investigar outras composições, como 0,9PZT-0,1PMN e 0,3PZT-0,7PMN.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) HAERTLING, G. H. Ferroelectric ceramics: history and technology. *Journal American Society* n. 82, p. 797-818, 1999.
- 2) HAERTLING, G. H. *Ceramic Materials for Electronics*. New York: Marcel Dekker, 1986
- 3) CAVALHEIRO, A. A. Influência dos dopantes potássio e lítio na cerâmica relaxora niobato de chumbo e magnésio. 213 f. Tese (Doutorado em Química)- Instituto de Química, Universidade Estadual de São Paulo, Araraquara, 2002.
- 4) WANG, J.; JUNMIN, X.; DONGMEI, W.; WEIBENG, N. Mechanochemical fabrication of single phase PMN of perovskite structure. *Solid State Ionics* n. 124, p. 271-279, 1999.
- 5) YU, Y.; FENG, C.; YANG, Y. Low temperature sintering of PMN ceramics by doping with SrO. *Materials Letters* n. 49, p. 345-351, 2001.
- 6) TAI, W. P.; KIM, S. H. Relationship cyclic loading and degradation of piezoelectric properties in  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ . *Materials Science & Engineering B* n. 18, p. 182-185, 1996.
- 7) MOETAKEF, P.; NEMATI, Z. A. Synthesis of pyrochlore free PMN-PZT ceramics via a seeding method. *Sensors and Actuators A*, 2007.
- 8) WANG, C. H. The microstructure and characteristics of 0,875 PZT-0,125 PMN ceramics with addition of Pb-based flux. *Journal of the European Ceramic Society* n. 22, p. 2033-2038, 2002.
- 9) YIMNIRUN, R.; ANANTA, S.; LAORATANAKUL, P. Dielectric and ferroelectrics properties of lead magnesium niobate-lead zirconate titanate ceramics prepared by mixed-oxide method. *Journal of the European Ceramic Society* n.25, p. 235-3242, 2005.
- 10) PAIK, D. S.; KORNARNENI, S.; ABOTHU, I. R.; RAO, A. V. P. Composites of  $0,3\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ - $0,7\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$  prepared by a sol-gel method. *Journal of Materials Chemistry*, v. 7, n. 9, p. 1831-1835, 1997.

- 11) ZENG, T.; DONG, X.; MAO, C.; CHEN, S.; CHEN, H. Preparation and properties of porous PMN-PZT ceramics doped with strontium. *Materials Science and Engineering B*, n. 135, p. 50-54, 2006.
- 12) ZHAO, X.; FANG., B.; CAO, H.; GUO, Y.; LUO, H. Dielectric and piezoelectric performance of PMN-PT single crystals with compositions around the MPB: influence of composition, poling field and crystal orientation. *Materials Science & Engineering B* n. 96, p. 254-262, 2002.
- 13) YANG, Z.; ZONG, X.; LI, H. ; CHANG, Y. Structure and Electrical properties of new  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ceramics. *Materials Letters* n.59, p. 3476-3480, 2005.
- 14) SUMI, K.; QIU, H.; KAMEI, H.; MORIYA, S.; MURAI, M.;SHIMADA, M.;NISHIWAKI, T.;TAKEI, K.;HASHIMOTO, M. Structural, compositional and piezoelétric properties of the sol-gel  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44})_{0.80}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44})\text{O}_3$  composite films. *Thin Solid Films* n.349, p. 270-275, 1999.
- 15) LEE, B. H.; KIM, N. K.; PARK, B. O.; CHO, S. H. Preparation and dielectric properties of  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  ceramics. *Materials Letters* n. 33, p. 57-61, 1997.
- 16) MOULSON, A. J.;HERBERT, J. M. *Electroceramics*. Chichester : John Wiley & Sons, 2003
- 17) VAN VLACK, L. H. *Propriedades dos Materiais Cerâmicos*. São Paulo: Edgard Blucher, 1973
- 18) WONGMANEERUNG, R.; RITTIDECH, A.; KHAMMAN, O.; YIMNIRUN, R.; ANANTA, S. Processing and properties of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$  - based ceramics. *Ceramics International* n. 35, p. 125 – 129, 2009.
- 19) BOUQUIN, O.;LEJEUNE, M.;BOILOT, J. P. Formation of the Perovskite Phase in the  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$  System. *Journal of the American Ceramic Society* n.74, p. 1152-1156, 1991.

- 20) MICLCA, C.; TANASOIU, C.; MICLCA, C. F.; AMARANDE, L.; GHEORGHIU, A.; SPANULESCU, I.; PLAVITU, C.; MICLCA, C. T.; CIOANGHER, M. C.; TRUPINA, L.; IUGA, A. Effect of lead content on the structure and piezoelectric properties of hard type lead titanate-zirconate ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007.
- 21) FAN, H.; KIM, H. E. Effect of the Lead Content on the Structure and Electrical Properties of  $\text{Pb}((\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.5}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})_{0.5})\text{O}_3$  Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* n.84, p. 636-638, 2001.
- 22) JAFFE, B.; COOK, W.; JAFFE, H. *Piezoelectrics Ceramics*. New York: Academic Press, 1971
- 23) WANG, C. H.; WU, L.  $4\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$  – A New Sintering Agent For  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  Ceramics. *Journal of the Applied Physics* v. 32, Part 1, n. 7, p. 3209-3213, 1993.
- 24) CHEN, B.; HUANG, C.; WU, L. Promotion of the piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics with (Zr,Ti) partially replaced by  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . *Solid State Electronics* n. 48, p. 2293-2297, 2004.
- 25) BURKHANOV, A. I.; SHIL'NIKOV, A. V.; SOPIT, A. V.; LUCHANINOV, A. G. Dielectric and Electromechanical Properties of (1-x)PMN-x PZT Ferroelectric Ceramics. *Physics of the Solid State* v.42, n. 5, p. 936-943, Maik 2000.
- 26) SANTOS, L. A. *Apostila de Materiais Cerâmicos*. Porto Alegre, 2007
- 27) CREATINI, M. R. 1988. Desenvolvimento de material magnético permanente cerâmico tipo ferrita de bário. 67 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.
- 28) ZHILUN, G.; LONGTU, L.; SUHUA, G.; XIAOWH, Z. Low-Temperature Sintering of Lead Based Piezoelectric Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, n. 72, p. 486-491, 1989.
- 29) KINGERY, W. D. Densification during Sintering in Presence of a Liquid Phase. *Journal of Applied Physics*, n. 3, p. 301-306, 1959.

- 30) WITTMER, D.E.; BUCHAMAN, R. C. Low-Temperature Densification of Lead Zirconate-Titanate with Vanadium Pentoxide Additive. *Journal of the American Ceramic Society*, n. 64, p. 485-490, 1981.
- 31) HOROWITZ, P.; HILL, W. *The Art of Electronics*. Cambridge: Cambridge University, 1980
- 32) CALLISTER, W. D. JR. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. Rio de Janeiro:LTC, 2002.
- 33) SEKAR, M. M. A.; HALLIYAL, A. Low-Temperature Synthesis, Characterization, and Properties of Lead-Based Ferroelectrics Niobates. *Journal of the American Ceramic Society* n.81, p. 380-388, 1998.
- 34) KOVAL, V.; ALEMANY, C.; BRIANCIN, J.; BRUNCKOVÁ, H.; SAKSL, K. Effect of PMN modification on structure and electrical response of xPMN – (1 – x)PZT ceramic systems. *Journal of the European Ceramic Society* n. 23, p. 1157-1166, 2003.
- 35) WONGSAENMAI, S.; LAOSIRITAWORN, Y.; ANANTA, S.; YIMNIRUN, R. Improving ferroelectric properties of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> addition. *Materials Science & Engineering B* n. 128, p. 83-88, 2006.