

CERÂMICAS DE PZT NANOESTRUTURADAS PRODUZIDAS A PARTIR DE PÓS SINTETIZADOS PELO MÉTODO COPRECIPITADO

A. C. Lanza, D. Thomazini e M. V. Gelfuso
UNIFEI - Instituto de Engenharia Mecânica
C.E.P.: 37500-903, Itajubá, MG, Brasil, e-mail: lanza.work@gmail.com

Resumo

Cerâmicas de $Pb_{1,02}(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$ (PZT) compõem a maioria dos dispositivos piezelétricos utilizados na atualidade. Em geral, essas cerâmicas são obtidas através de reação em estado sólido a qual favorece a formação de grãos micrométricos. Estudos recentes revelaram que a redução granulométrica do PZT para a escala nanométrica gera cerâmicas com propriedades dielétricas superiores àquelas com microestrutura micrométrica. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo obter cerâmicas de PZT nanoestruturadas a partir do método coprecipitado, materiais precursores na forma de óxidos. A partir da Análise Térmica Diferencial (ATD) foi observado que a formação do PZT, através da metodologia proposta, é iniciada a 550°C. Porém, a completa cristalização da fase foi observada a 850°C, confirmada por difratometria de raios-X (DRX). Utilizando a Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível confirmar a obtenção de partículas esféricas próximas de 200nm. Esses pós foram sinterizados em forno convencional e em forno de microondas. As cerâmicas obtidas utilizando pós coprecipitados apresentaram uma microestrutura tão densificada quanto as cerâmicas obtidas da mistura de óxidos.

Palavras Chaves: Cerâmica, PZT, coprecipitado, nanoestrutura

INTRODUÇÃO

Materiais piezelétricos são normalmente cristais e cerâmicas ferroelétricas que se caracteriza pela capacidade de transformar sinais elétricos em vibrações mecânicas, e vice-versa, devido à presença de dipolos elétricos em sua estrutura ⁽¹⁾. Atualmente estes materiais são utilizados em dispositivos eletrônicos, tais como, soldas ultrassônicas, equipamentos médicos de ultrassonografia, sensores de vibração, microfones e acelerômetros de celulares.

Dentre os materiais mais utilizados para esta finalidade está o titanato-zirconato de chumbo ou PZT ($Pb(Zr_xTi_{x-1})O_3$). A proporção molar de 53/47 (Zr/Ti) exibe altas constantes dielétrica, piezoelétrica e eletromecânica ⁽²⁾ devido à grande

quantidade de possíveis direções espontâneas de polarização. Isso ocorre pois existe a coexistência das fases romboédrica e tetragonal, região esta, próximo ao contorno de fase morfotrópica no diagrama de fase do sistema $\text{PbZrO}_3/\text{PbTiO}_3$ ⁽³⁾. Convencionalmente, pós destas cerâmicas podem ser sintetizados a partir da mistura de óxidos (PbO , ZrO_2 e TiO_2) e/ou carbonatos metálicos na forma de pós ⁽⁴⁾ ou através de soluções dos precursores como: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (nitrato de chumbo), $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (oxicloreto de zircônio) e TiCl_4 (tetracloroeto de titânio) ⁽⁵⁾. O processamento de PZT a partir deste método convencional exige altas temperaturas para a formação da solução sólida, ocasionando heterogeneidades na composição da cerâmica produzida ⁽⁶⁾. As altas temperaturas utilizadas na síntese convencional de PZT trazem inconvenientes, como distribuição larga de tamanho de partículas, elevado teor de impurezas devido às repetidas calcinações e etapas de moagem e baixa atividade química, reduzindo assim as propriedades piezelétricas, dielétricas e, portanto, resultando na produção de cerâmicas de baixo desempenho ⁽⁷⁾.

Estudos mostram que o tamanho de grão é um fator direto para a melhoria das propriedades dielétricas, piezelétricas e eletromecânicas após a sinterização ⁽⁸⁾. A obtenção de partículas nanométricas de PZT podem produzir pastilhas mais densas do que o método convencional de mistura de óxidos (calcinação) ^{(7) (9)}.

Este trabalho teve como objetivo o estudo de uma nova rota, baseada no método coprecipitado, visando a síntese de pós nanométricos de PZT para a obtenção de uma cerâmica nanoestruturada. Para tanto, foram utilizados como precursores exclusivamente óxidos metálicos, sendo eles, PbO (óxido de chumbo), ZrO_2 (dióxido de zircônio) e TiO_2 (dióxido de titânio).

MATERIAIS E MÉTODOS

Óxidos metálicos de PbO (litargírio Aldrich Chemical Co., pureza 99,9%), ZrO_2 (Aldrich Chemical Co., pureza 99%) e TiO_2 (anatase, Sigma Chemical Co., pureza 99%), foram misturados segundo a estequiometria $\text{Pb}_{1,02}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$. A mistura foi realizada durante 4h em moinho de bolas contendo água destilada e cilindros de zircônia. Posteriormente, a mistura foi seca em estufa por 12h a 70°C e calcinada a 850°C durante 3,5h. A partir desta rota foi produzido o pó de PZT por reação em estado sólido (MO).

A partir do pó MO, 2,0 g foram dissolvidos em uma solução de 60mL de ácido nítrico (6,7 M) a 60°C durante 3h sob agitação. A dissolução total pôde ser percebida pela total ausência de partículas sólidas no recipiente após o término do processo. A seguir, foi adicionado hidróxido de amônio (NH₄OH, 10M) até a solução se tornar alcalina com pH = 10. Após este procedimento, observou-se a formação de um precipitado branco no fundo do recipiente. Esta solução alcalina, contendo o precipitado, foi lavada com água destilada em agitador magnético por 5 vezes para a remoção do resíduo de NH₄OH. A solução foi seca durante 12h a 70°C em estufa, ao ar.

Para investigar a formação da fase cristalina do pó precipitado, foram realizadas calcinações a 550°C, 700°C e 850°C, em forno convencional durante 3,5h (pós PZT-CP). Os pós foram submetidos à caracterização estrutural através da análise de difração de raios-X (DRX) sob radiação Cu-K α , tensão de 40kV, corrente de 40mA e velocidade do goniômetro de 0,5°s⁻¹ e Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (ATG) realizado a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em ar, a partir da temperatura ambiente até 950°C.

Após a determinação da temperatura de formação da fase cristalina do PZT, discos cerâmicos foram produzidos a partir dos pós MO e CP através da prensagem uniaxial. Pressões de 69,7MPa foram aplicadas para a produção de pastilhas de 12mm de diâmetro e 1,7mm de espessura. As pastilhas foram submetidas à sinterização em forno convencional (cS), MO 1225°C/5h e CP 1200°C/5h, e em forno de microondas (uS), MO 1200°C/30min e CP 1200°C/30min.

Os pós e as cerâmicas foram avaliadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a caracterização da morfologia, medida do tamanho das partículas e dos grãos e medidas de densidade.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os pós coprecipitados para a formação do PZT foram submetidos à Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (ATG), conforme ilustra a **Figura 1**. A partir das curvas de ATD e ATG pode ser observado um pico em aproximadamente 100°C, provavelmente decorrente da perda de água. Na mesma região o ATG mostra uma leve perda de massa, próxima de 1%. Entre 200°C e 250°C é observado um pico exotérmico, seguido de outro pico endotérmico

simultâneo a uma perda brusca de massa. Essa mudança pode estar relacionada à desoxilação do $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ resultante do processo de coprecipitação ⁽¹⁰⁾. Acima de 250°C se observa um decaimento no ATD, porém sem uma alteração significativa da curva de ATG até aproximadamente 610°C , provavelmente devido à formação amorfa do PZT anterior a sua cristalização ⁽¹¹⁾. A partir de 620°C nota-se a estabilização das curvas de ATD e ATG, indicando que as reações térmicas foram finalizadas.

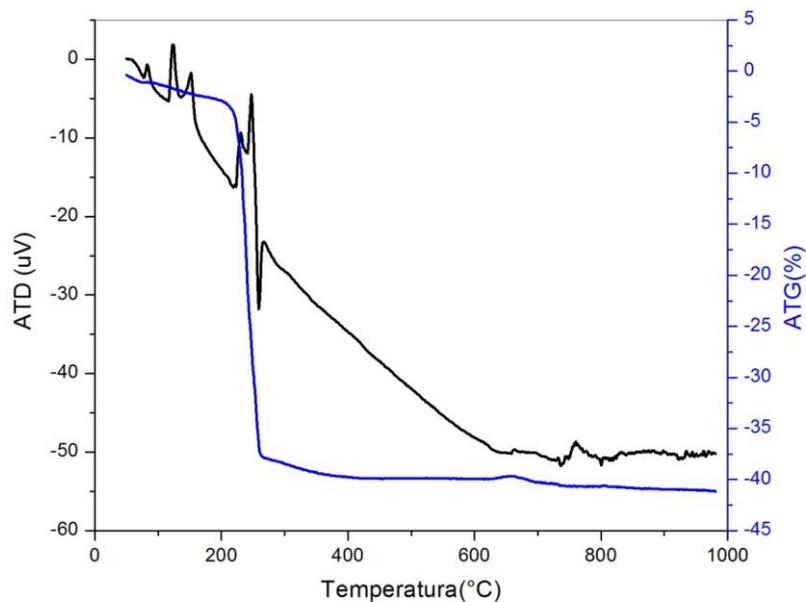


Figura 1: Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica do coprecipitado seco.

A evolução estrutural dos pós MO e CP foram observados através de difração de raio-X, como mostrado na **Figura 2**. No DRX do pó CP nota-se que a fase do PZT foi totalmente dissociada, não existindo picos característicos quando comparados com o PZT-MO. O pó CP foi então submetido a calcinação a 550°C , 700°C e 850°C . Observou-se que a fase começa a se formar em 550°C e está totalmente cristalizada a 850°C , correspondendo à formação completa de PZT de acordo com o cartão JCPDS 33-0784.

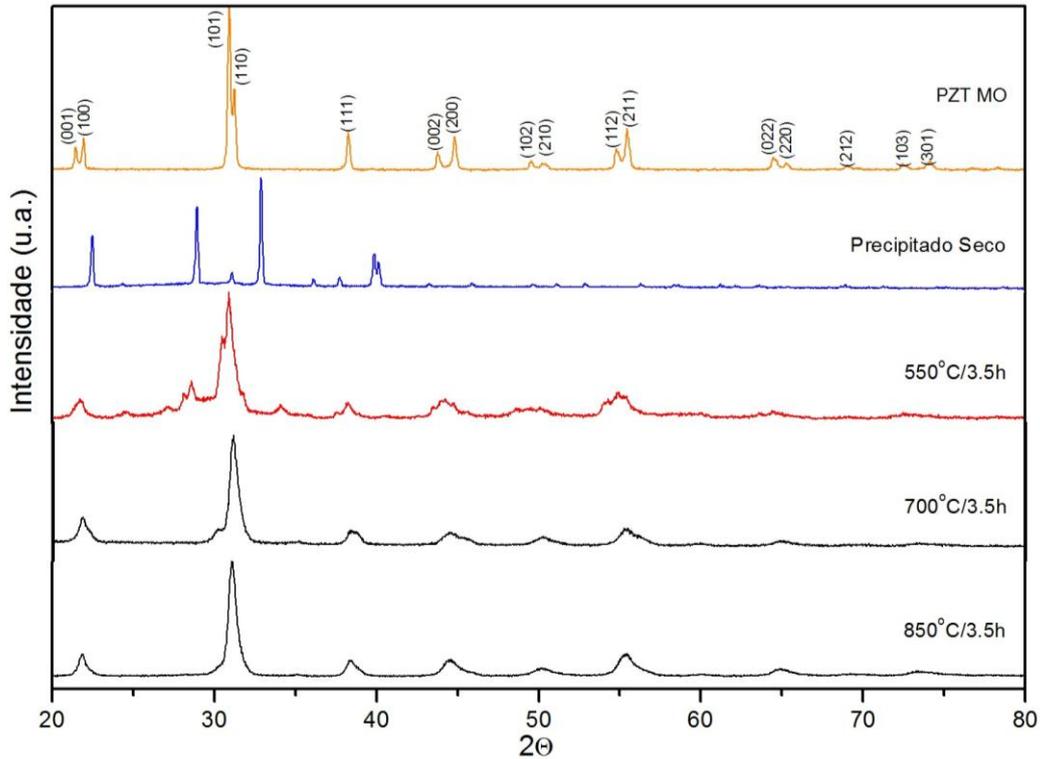


Figura 2: Evolução da formação de fase de PZT a partir do pó coprecipitado utilizando DRX.

A **Figura 3** mostra uma micrografia do pó calcinado a 850°C. O tamanho médio das partículas foi medido utilizando o programa de processamento de imagem ImageJ ⁽¹²⁾, obtendo-se o valor de 212,9±10,5nm.

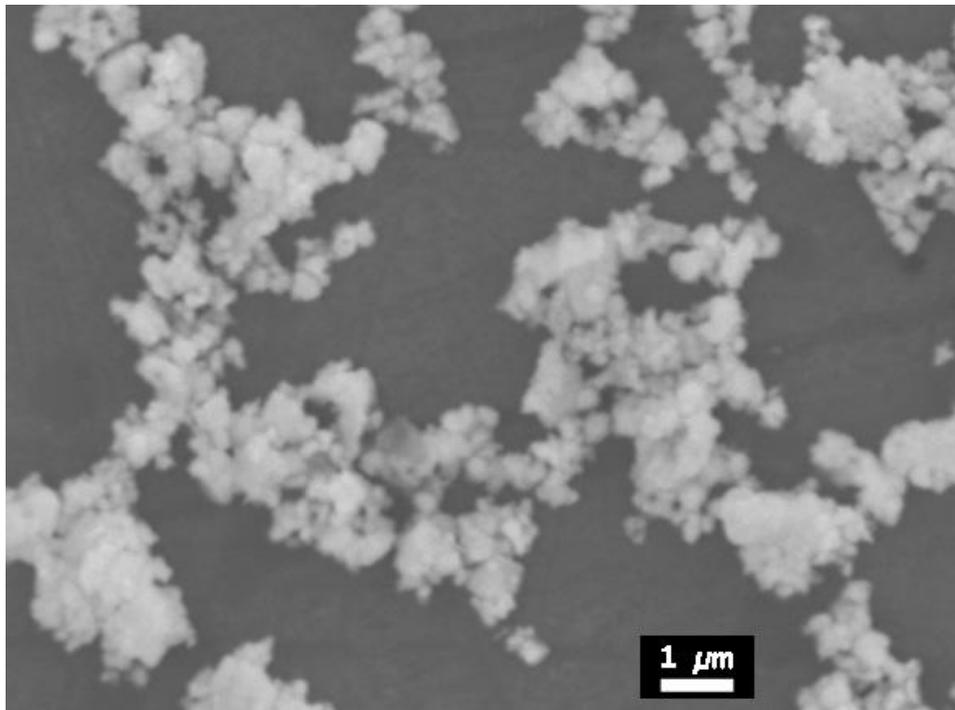


Figura 3: Microscopia eletrônica de varredura do pó coprecipitado calcinado a 850°C durante 3,5h.

As cerâmicas de PZT foram submetidas à sinterização convencional (cS) e de micro-ondas (uS). A **Figura 4** apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura das cerâmicas a) cS-MO, b) uS-MO, c) cS-CP e d) uS-CP. Observa-se nas Figuras 4a e 4c que não existe diferença morfológica significativa entre as microestruturas das cerâmicas CP e MO quando sinterizadas em forno convencional, as densidades foram de 74% e 76% em relação à densidade teórica, respectivamente. Nos dois casos houve a formação da fase pirocloro, caracterizada pela presença de grãos na forma piramidal. Tal formação corresponde a uma fase que é gerada em processos de calcinação promovidos sob temperaturas inferiores às aquelas de formação da perovskita, característica da fase PZT ⁽¹³⁾. Neste caso a presença da fase pirocloro na sinterização não pode ser explicada como um produto da calcinação do pó CP para a formação da fase PZT, pois não são observados picos representativos da fase pirocloro no difratograma de raio-X do pó calcinado **(Figura 2)**.

Para as cerâmicas MO e CP, sinterizadas em forno de microondas, também não foram encontradas diferenças morfológicas ou de tamanhos de grãos. Os valores medidos para os tamanhos de grãos foram $(3,1 \pm 0,1) \mu\text{m}$ e $(3,9 \pm 0,3) \mu\text{m}$, respectivamente. As densidades das cerâmicas foram de 81,8% para o pó MO e 85,8% para o pó CP em relação à densidade teórica.

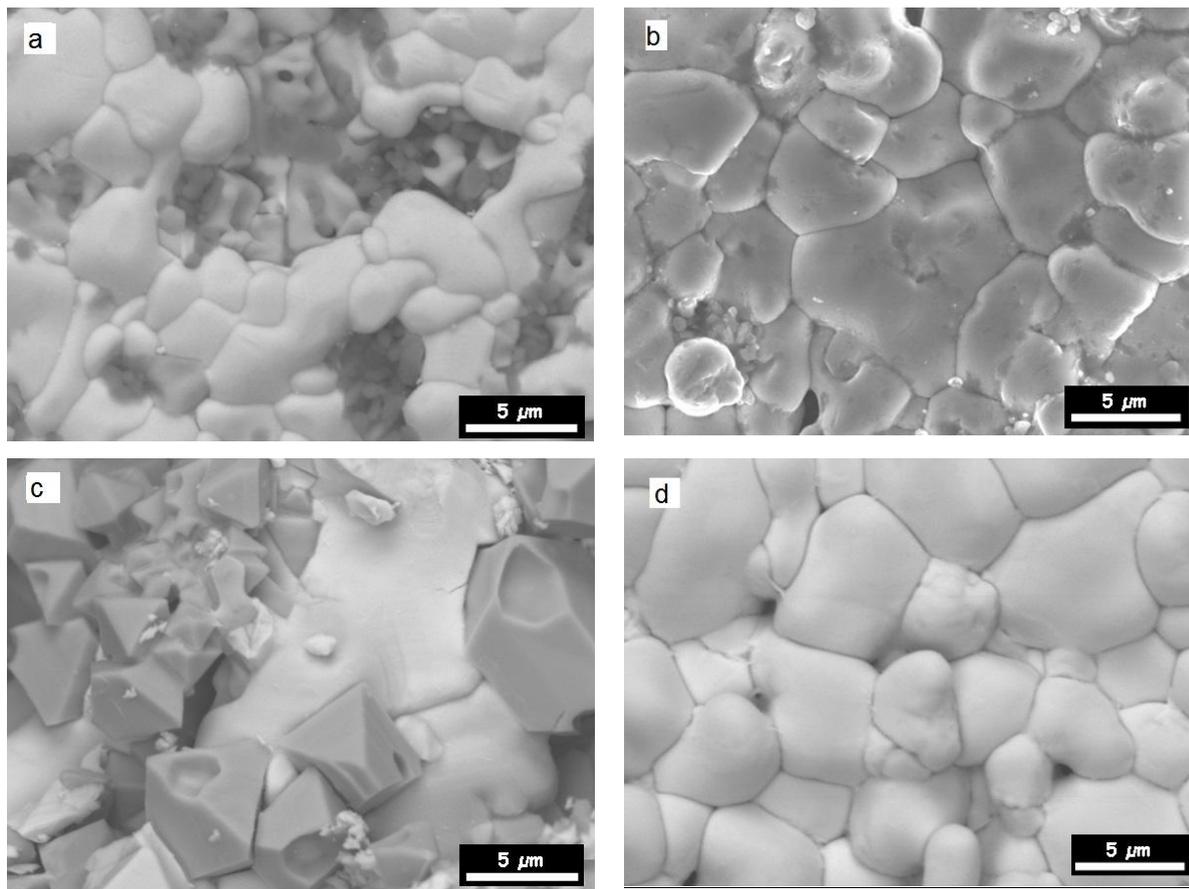


Figura 4: Microestruturas das superfícies de cerâmicas de PZT. a) cS-MO/1225°C/5h, b) uS-MO/1200°C/30min c) cS-CP/1200°C/5h, d) uS-CP/1200°C/30min.

CONCLUSÕES

Medidas de ATD/ATG do coprecipitado confirmam a reação em estado sólido, sendo finalizada em 620°C, no entanto, não houve a formação da fase completa de PZT. Através de difração de raios-X foi possível observar a evolução da cristalização das fases até a formação completa do PZT a 850°C. A microscopia eletrônica de varredura do pó calcinado a 850°C mostrou nanopartículas de PZT da ordem de 212,9±10,5nm. As cerâmicas sinterizadas em fornos de micro-ondas e em forno convencional, produzidas a partir dos pós MO e CP, apresentaram tamanho de grãos e morfologias muito semelhantes. Foi também observada a presença da fase pirocloro nas cerâmicas cS, que não foi associada como um produto da calcinação, pois essa fase não foi observada na análise de difração de raios-X dos pós. Com este trabalho foi mostrada a viabilidade do uso do método coprecipitado para a obtenção de pós de PZT nanométrico.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e à FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de Minas Gerais) pelo apoio financeiro e à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa de mestrado. Os autores agradecem também ao Prof. Dr. J. A. Eiras e à Natália Zanardi do GCFerr/DF/UFSCar pelas análises em MEV.

REFERÊNCIAS

- 1 CALLISTER, W. D. Piezoelectricity. In: CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering - An Introduction**. 7. ed. [S.l.]: Wiley, 2007. p. 712-713.
- 2 JAFFE, B.; ROTH, R. S.; MARZULLO, S., v. 25, p. 809, 1954.
- 3 JAFFE, B.; COOK, W. R.; JAFFE, H. **Piezoelectric Ceramics**. London: Academic, 1971.
- 4 MATSUO, Y.; SASAKI, H. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 48, p. 289, 1965.
- 5 ICHIHARA, T. et al. **J. Ceram. Soc. Jpn**, v. 98, n. Inter. Ed, p. 155, 1990.
- 6 KAKEGAWA, K. et al. **Solid State Commun.**, v. 24, p. 769, 1977.
- 7 ABOTHU†, I. R. et al. **Materials Research Bulletin**, v. 14, p. 1411–1419, 1999.
- 8 CHEN, Y.-T. et al. **Ceramics International**, v. 34, p. 621–624, 2008.
- 9 FUKAI, K. et al. **Ceram. Int.**, v. 16, p. 285, 1990.
- 10 UMABALA, A. M.; SURESH, M.; PRASADARAO, A. V. **Materials Letters**, v. 44, p. 175, 2000.
- 11 PRAVEENKUMARA, B. et al. **Materials Chemistry and Physics**, v. 112, p. 31-34, 2008.
- 12 ABRÀMOFF, M. R.; MAGALHÃES, P. J.; RAM, S. J. Image Processing with ImageJ. **Biophotonics International**, v. 11, p. 36-42, 2004.
- 13 KWOK, C. K.; DESU, S. B. **Appl. Phys. Lett.** **60**, v. 60, n. 12, p. 1430-1432, 1992.

SYNTHESIS OF CERAMICS NANOSTRUCTURED PZT WITH POWDER OBTAINED BY METHOD COPRECIPITATE

Ceramics for $Pb_{1,02}(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$ (PZT) comprise the majority of piezoelectric devices in use today. In general, these ceramics are obtained by solid state reaction which favors the formation of micrometric grain. Recent studies have shown that reducing the particle size to nanoscale PZT generates ceramics with dielectric properties superior to those microstructure with micrometer scale. Therefore, this

study aimed to obtain nanostructured PZT ceramics from the coprecipitate method, precursor materials in the form of oxides. From the Differential Thermal Analysis (DTA) was observed that the formation of PZT through the proposed methodology is initiated 550°C. However, the full phase crystallization was observed at 850°C confirmed by X-Ray Diffraction (XRD). Using scanning electron microscopy (SEM) was confirmed to obtain spherical particles near 200nm. These powders were sintered in a conventional oven and microwave oven. The ceramics obtained using coprecipitated powders showed a microstructure such as densified ceramics obtained from the mixture of oxides.

Key words: Ceramics, PZT, coprecipitate, nanostructured