

os óxidos de ferro (Fe_2O_3) e óxido de nióbio (Nb_2O_5). Os óxidos citados foram preparados estequiometricamente para a obtenção de uma composição 1:1 ($\text{PbO} : \text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$), onde a razão Zr/Ti é igual a 53/47, correspondente a composição PZT no “Limite de Fase Morfotrópica” (LFM). Essa razão é usada nas composições dopadas e puras, sendo que nas dopadas é levado em consideração à percentagem de dopantes, como pode ser visto na Tabela 3.4

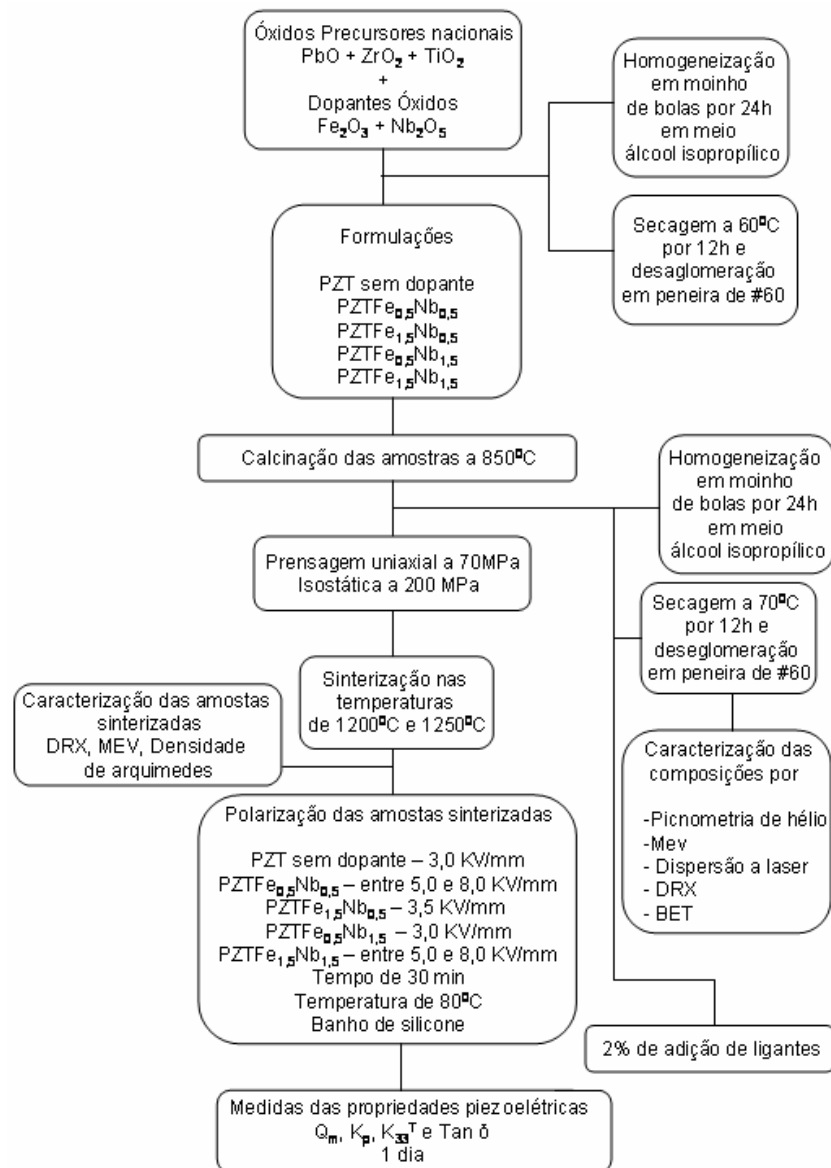


Figura 3.1 – Processamento dos pós e das peças cerâmicas.

Para as obtenções das composições à base de titanato zirconato de chumbo, dopadas e não dopadas, utilizou-se o método convencional de mistura de óxidos. Foram aplicadas técnicas de caracterização nos pós precursores, como difração de raios-X, dispersão de laser, B.E.T. e fluorescência de raios-x, como pode ser visto no apêndice 6.1 e 6.3. Essas caracterizações nas etapas iniciais do processamento cerâmico e, posteriormente, na caracterização microestrutural das composições, permitirá um maior acompanhamento da formação do PZT e a investigação, em etapas futuras, da influência dos dopantes Fe^{3+} e Nb^{5+} nas propriedades piezoelétricas. A rota completa do processamento utilizado está ilustrada na Figura 3.1.

3.2.1 Calcinação dos pós cerâmicos

Os pós cerâmicos, depois de homogeneizados, secos e peneirados, foram submetidos ao estudo da condição de calcinação ideal para a formação das composições de PZT. Observou-se que a temperatura de 850°C no tempo de 3,5 h que foram as condições adequadas para a formação das composições estudadas neste trabalho. O difratograma de raios-X da composição pura, calcinado na temperatura de 850°C durante 3,5 h, indicou uma boa cristalinidade com a presença de PZT. As outras composições dopadas também foram calcinadas a 850°C a 3,5 h. Nesta condição, uma pequena parte das amostras calcinadas foram desaglomeradas e peneirada a 60 mesh. Em seguida foram submetidas à análise de DRX, para a confirmação da obtenção de fase de PZT desejada. A outra parte das formulações calcinadas de PZT foram desaglomerados, em grau de ágata, peneirados no Sistema Vibratório de Peneiras de 60 mesh e secos a 60°C , a peso constante. Posteriormente foram homogeneizados em meio álcool isopropílico (PA) em moinho de bolas, utilizando-se frascos de polietileno e bolas de zircônia por 24h. Posteriormente a suspensão foi colocada na estufa a 60°C por 24 h para evaporação do álcool isopropílico. O pó cerâmico seco e homogeneizado foi novamente desaglomerado no grau de ágata e peneirado novamente. Posteriormente adicionou-se ligante, álcool polivinílico (PVAL) aos pós calcinados, homogeneizados, secos e desaglomerados para melhor conformação dos pós, evitando laminações e aumentando a densidade do corpo a verde.

3.2.2 Conformação dos pós cerâmicos.

3.2.2.1. Adição de ligantes

A adição de ligante é uma etapa necessária para que ocorra uma boa compactação entre as partículas do pó, permitindo o manuseio do corpo a verde e auxiliando na obtenção de uma melhor densificação. Para isso, adicionou-se 2% em peso de ligante composto por PVAL e etileno glicol, na proporção do pó das composições calcinadas a 850°C durante 3,5 h. Posteriormente, os pós adicionados com ligante foram secos a 70°C por 12 h, triturados em grau de ágata e peneirados a 60 mesh.

Tabela 3.4 – Composições dos pós calcinados.

Nome	Fórmula
PZT (não dopado)	$Pb_{1,03}Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_3$
PZTFe _{0,5} Nb _{0,5}	$Pb_{1,03}Zr_{0,525}Nb_{0,005}Ti_{0,465}Fe_{0,005}O_3$
PZTFe _{1,5} Nb _{0,5}	$Pb_{1,03}Zr_{0,525}Nb_{0,005}Ti_{0,455}Fe_{0,015}O_3$
PZTFe _{0,5} Nb _{0,5}	$Pb_{1,03}Zr_{0,515}Nb_{0,005}Ti_{0,465}Fe_{0,015}O_3$
PZTFe _{1,5} Nb _{1,5}	$Pb_{1,03}Zr_{0,515}Nb_{0,015}Ti_{0,455}Fe_{0,015}O_3$

3.2.2.2 Compactação do pó PZT

Os pós das diferentes composições de PZT, após adição de ligante, triturados e peneirados na peneira de 60 mesh, foram submetidos ao estudo de prensagem, com o objetivo de otimizar a pressão para a compactação dos corpos de prova. Variou-se a pressão de 50 MPa a 120 MPa, com incrementos de 10 MPa. Com base nas análises desses valores, otimizou-se a pressão de 70 MPa para a conformação dos corpos a verde na forma de disco, sendo usada a utilizando-se a prensa uniaxial Dan-Press. Posteriormente, os discos cerâmicos foram submetidos à prensagem isostática a 200 MPa, no equipamento Autoclave Engineers, mod L400-2S. Após a prensagem isostática, os discos apresentaram um diâmetro médio de 19,25 mm e espessura média de 2,69 mm. Para cada composição foram prensados 10 discos cerâmicos à temperatura ambiente.

3.2.2.3 Sinterização dos corpos a verde

O ciclo de aquecimento dos corpos a verde, adotado para a sinterização, incluiu um estágio inicial destinado à eliminação dos elementos orgânicos presentes. Nesta etapa as amostras foram aquecidas à taxa de 4°C/min até atingir 400°C e permaneceram nesta temperatura por 30 min até a completa evaporação dos ligantes da amostra. Esse procedimento mostrou ser necessário para evitar a evaporação brusca do material e conseqüentemente, aumento da porosidade.

A sinterização das amostras, propriamente dita, foi efetuada nas temperaturas de 1200°C e 1250°C por 3,5h em forno Heatech Modelo 4824-1-1200°C, num total de seis condições. Para evitar contaminações das amostras a serem sinterizadas, foi preparado um aparato especial, constituído por uma cerâmica a base de PZT, sinterizada como amostra de sacrifício, posicionada sobre o fundo de um cadinho de alumina invertido. Sobre a amostra de sacrifício foram dispostos quatro corpos verdes e o pó atmosfera, à base de zirconato de chumbo e óxido de zircônio, que foi inserido entre as amostras, visando minimizar a perda de chumbo.

3.2.2.4 Preparação da cerâmica piezoelétrica

Os corpos de prova, depois de sinterizados, foram lixados com lixas a base de carbetto de silício de 380, 400 e 600 mesh, consecutivamente. Depois foram limpos com acetona, para retirar vestígios do processo de lixamento, como o carbetto de silício, materiais orgânicos proveniente da lixa e pós cerâmicos. Posteriormente, foram medidas suas espessuras que apresentaram valores entre 1,50 mm e 1,80 mm. Os corpos cerâmicos, depois de lixados, foram metalizados com tinta prata da Ticon e colocados no forno Heatech Modelo 4824-1-1200°C a 590°C por 3h, para adesão da tinta nas superfícies da amostra e fez-se a polarização dos corpos de prova depois de metalizados. O campo elétrico aplicado necessário à polarização foi específico para cada corpo de prova, de acordo com a sua composição.

Abaixo estão as condições de polarização para cada corpo de prova de acordo com sua composição:

Tabela 3.5 – Condições de polarização das composições

Composição	Campo Elétrico (kV/mm) – 1º Ensaio	Campo Elétrico (kV/mm) – 2º Ensaio
PZT Puro	3,0	3,0
PZTFe _{0,5} Nb _{0,5}	3,5	3,0
PZTFe _{1,5} Nb _{1,5}	3,5	3,0
PZTFe _{1,5} Nb _{0,5}	5 a 8	3,0
PZTFe _{0,5} Nb _{1,5}	3,5	3,0

Para a polarização é necessário que as amostras estejam à temperatura acima da temperatura ambiente. Para isso, a polarização foi feita em banho de óleo de silicone a 80°C e o tempo de polarização fixo foi de 30 min para cada amostra.

Para efeito de comparação da influência do campo de polarização nas propriedades piezoelétricas, paralelamente com o procedimento citado acima e nas mesmas condições de tempo e temperatura, uma amostra de cada formulação foi polarizada a campo constante de 3,0 kV/mm.

3.3 Métodos de Caracterização das matérias primas

3.3.1 Difração de raios-X

Os precursores, pós cerâmicos das composições obtidas pela calcinação a 850°C por 3,5 h e os corpos sinterizados foram analisados por difração de raios-X no equipamento PAN – Analytical modelo Xpert pro MPD, utilizando a radiação Cu K_α (1,54056 Å) em um ângulo de 10° a 90°, com passo de 0,05° para o ângulo de detecção, onde fez-se a determinação das fases da composição. Essa técnica consiste no espalhamento de um feixe monocromático de raios-X incidente no material. Muitos desses feixes sofrem interferências destrutivas e cancelam-se. Porém, outros, para ângulos favoráveis incidindo em planos cristalográficos específicos, apresentam interferências construtivas que, de acordo com seu aspecto, caracteriza o tipo de estrutura cristalina do material e sua intensidade fornece dá informação quantitativa das fases presentes (CAVACO, 2005). Este fenômeno é regido pela lei de Bragg e é expresso pela equação 3.5.

$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} \quad 3.5$$

Onde,

θ = metade do ângulo entre o feixe difratado e a direção do feixe original;

λ = comprimento de onda do raio-x;

n = número inteiro e múltiplo do comprimento de onda;

d_{hkl} = distância interplanar dos planos que difratam

3.3.2 Dispersão de laser

A caracterização por dispersão de laser foi realizada com o objetivo de medir o tamanho médio das partículas dos pós na preparação dos corpos de prova. Os precursores e os pós das composições tiveram como tratamento anterior à análise, a perda de umidade a 120°C por 3 h na estufa e desaglomeração em peneira de 60 mesh. O dispersante usado para esta análise consistiu de uma solução de 0,5 g de pirofosfato de sódio em 0,5 l de água destilada. O equipamento usado para esta análise foi o Malvern Mastersizer Micro “Plus” MAF 5001.

O método baseia-se no espalhamento de luz de laser de baixo ângulo (LALLS - Low Angle Laser Light Scattering), que surgiu na metade dos anos 70 (Rawle).

Essa técnica é versátil devido à possibilidade de medidas em suspensão, em emulsões e no ar, abrangendo partículas numa faixa de tamanho de 0,05 a 3500 μm . A faixa recomendada para uma boa análise, no presente caso, é de 0,1 a 3000 μm (ISO13320, 1999).

3.3.3 Técnica de B.E.T.

As áreas superficiais das composições feitas no presente trabalho foram medidas pela técnica denominada B.E.T. (**B**runauer, **E**mmett e **T**eller, idealizadores da técnica). As amostras, antes de análise, foram secas em estufa a 120°C, durante três horas e a seguir colocadas em dessecador.

A técnica de B.E.T. consiste na adsorção de gás nitrogênio (normalmente usado) em baixa temperatura e pressão específica, formando uma monocamada de gás adsorvido na superfície das

amostras. Conhecendo-se a área de cada molécula adsorvida pelo gás N₂ e o número de moléculas adsorvidas pela monocamada é possível determinar a área superficial do pó em (m²/g).

A equação 3.6, baseada nos estudos de Langmuir, constitui a base teórica para o método utilizado.

$$\frac{1}{X \times \left[\frac{P}{P_o} - 1 \right]} = \frac{1}{X_m C} \times \frac{C-1}{X_m C} \times \frac{P}{P_o} \quad 3.6$$

Onde,

P = pressão parcial do adsorvido

P_o = pressão de vapor de equilíbrio de saturação do adsorvido à temperatura do banho de resfriamento.

X = peso do adsorvido a uma dada pressão relativa P/P_o.

X_m = peso do adsorvido requerido para cobrir a superfície da amostra com uma camada molecular.

C = constante que é função da energia de interação adsorvido/adsorvente.

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura

Através das análises de MEV é possível observar a morfologia e a aglomeração dos precursores, assim como das composições calcinadas e das amostras sinterizadas.

A análise morfológica mostra o tamanho, formato e textura das partículas (MALGHAN, 1991), visando o acompanhamento do comportamento do pó ao longo do seu processo.

A voltagem padrão usada no MEV é de 20 kV. Usou-se a voltagem de 15 kV para esta análise para evitar o carregamento elétrico da amostra, prejudicando a visualização da micrografia. Os precursores e os calcinados foram previamente preparados com fita carbono e recobertas por fina camada de ouro. Já para as amostras sinterizadas, a caracterização consiste na observação da superfície de fratura. O equipamento usado para essa análise foi o Microscópio Eletrônico de Varredura “Jeol” 5400 LV (baixo vácuo).

3.4 Caracterização dos corpos de prova sinterizados

3.4.1 Densidade pelo método de Arquimedes

A determinação da densidade pelo método de Arquimedes, equação 3.7, consiste na imersão do corpo de prova em água e a determinação de sua densidade pelo princípio do empuxo. Empregou-se a seguinte equação:

$$\rho_{cp} = \frac{P_a}{P_a - P_b} \times \rho_{\text{água}} \quad 3.7$$

onde,

ρ_{cp} = densidade do corpo de prova;

P_a = peso da amostra no ar;

P_b = peso da amostra na água;

$\rho_{\text{água}}$ = densidade da água tomada à temperatura ambiente.

Fez-se também uso do método de Arquimedes adaptado, baseado na norma NBR 6220, que consiste na determinação da densidade aparente do corpo de prova sem a necessidade do valor da densidade da água (ρ_{H_2O}).

$$A_a = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100 \quad 3.8$$

$$P_a = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100 \quad 3.9$$

$$D_a = \frac{P_a}{A_a} \quad 3.10$$

A_a = área aparente dos corpos de prova;
 P_u = massa úmida dos corpos de prova;
 P_s = massa seca dos corpos de prova;
 P_i = massa submersa dos corpos de prova;
 D_a = densidade aparente dos corpos de prova;
 P_a = porosidade aparente dos corpos de prova.

Os corpos cerâmicos foram fervidos em água deionizada por 4 h e deixados em repouso à temperatura ambiente por 12 h. Depois, após pesagem das massas imersas (P_i), os corpos de prova tiveram o excesso de água retirada para a pesagem da massa a úmido (P_u). Os corpos de prova posteriormente foram secos em estufa a 110°C por 24h e depois pesados para determinar o valor da massa a seco (P_s). Todas as medidas de massa foram feitas na balança Eletrônica METTLER-AE-200 (FELISBERTO, 1993).

Todo este procedimento para a determinação da densidade aparente foi feito com os corpos de prova, porém os valores não corresponderam aos valores reais das amostras. Pois se observou que os valores de densidade foram negativos. Como o método inclui a imersão em água e fervura, provavelmente o processo de secagem em estufa não foi o suficiente para retirar toda a água da rede da amostra, posterior ao procedimento. Por isso, somente a densidade de Arquimedes foram explicitadas neste trabalho, podendo ser vista na tabela 4.2 e 4.3.

3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura

A avaliação microestrutural dos corpos cerâmicos é fundamental para a interpretação dos valores das medidas piezoelétricas.

Foram obtidas imagens das amostras com aumentos de 3.000x e 15.000x, mediante aplicação de voltagem de 15 kV a 25 kV, respectivamente.

Esse tipo de caracterização nos permite conhecer, por exemplo, a morfologia da amostra. Pode-se avaliar também o tamanho de grão da amostra, e a incidência de modos de fratura (MANNHEIMER, 2002). As análises microestruturais das amostras basearam-se nas imagens por

elétrons secundários da superfície de fratura da cerâmica de PZT sem deposição de ouro. Usaram-se o Microscópio Eletrônico de Varredura “Jeol” 5400 LV (Low Vacuum).

3.4.2.1 Determinação do tamanho de grão

Para a determinação do tamanho de grão, usou-se o método de interceptação linear, que consiste em traçar linhas de mesmos comprimentos e com espaçamentos constantes sobre a micrografia do MEV e contar o número de interseções das linhas com os grãos. Faz-se necessário que esse procedimento envolva um número mínimo de 300 grãos, de forma que o número de interceptações por comprimento da linha assuma um valor alto, para que os resultados sejam representativos.

A equação 3.11 foi usada para determinar o tamanho de grão da amostra (VILLEGAS, 1993).

$$G_t = \frac{l}{ia} \quad 3.11$$

Onde:

G_t é o tamanho de grão, l é o comprimento em metros de cada linha sobre a qual se mede o número de intersecção dos grãos, i o número de intersecção entre os contornos do grão ao longo da linha e a o número de aumentos da micrografia.

Algumas micrografias das superfícies da cerâmica estudada foram usadas para a contagem de grão pelo método de interceptação. No entanto, foram poucas, pois a maioria, não tiveram seus grãos revelados por ataque químico padronizado. Muito provavelmente foi ocasionado pelo tipo de dopagem que conferiu fraturas muito transgranulares. Outras concentrações da mesma solução ácida foram utilizadas, porém não gerou a revelação de grão esperada.

3.4.3 Caracterização piezoelétrica das amostras

A medida das propriedades elétricas dos corpos cerâmicos foi feita após a eletrodização das amostras com tinta prata e polarização no sentido de aplicação do campo, de acordo com os padrões estabelecidos pela Ire (1961). A polarização teve como objetivo orientar os domínios ferroelétricos das amostras. As amostras polarizadas foram avaliadas com o auxílio de um impedancímetro. Neste procedimento submetem-se as amostras a um campo elétrico, resultando na vibração da cerâmica de PZT. Os modos de vibrações de discos cerâmicos podem ser divididos em modo espessural, modo transversal e modo radial. O método utilizado para a medição das amostras polarizadas foi o da determinação da frequência de ressonância e anti-ressonância no modo espessural, na direção do campo aplicado. Para tal fez-se uma varredura linear da frequência na faixa de 100 kHz a 200 kHz de modo que uma seqüência de valores de Admitância (Y) versus frequência (Hz) fosse determinada (VILLEGAS, 1993). A partir desses valores foi possível medir os parâmetros eletromecânicos piezoelétricos.

Os valores obtidos utilizando-se o analisador de impedância HP 4294A LP Gain Phase Impedance Analyzer são:

- capacitância da amostra (C_p);
- constante de perda (fator de dissipação - $\tan \delta$);
- Impedância na frequência de ressonância (Z_r);
- frequência de ressonância (F_r);
- frequência de anti-ressonância (F_a).

As constantes piezoelétricas obtidas através das grandezas anteriormente citadas são:

- fator de acoplamento eletromecânico (K_p);
- fator de qualidade mecânica (Q_m);
- constante dielétrica (K_{33}^T);
- constante de frequência (N_p).

3.4.3.1 Cálculo das propriedades elétricas e piezoelétricas

Depois da análise pelo analisador de impedância e através das propriedades piezoelétricas obtidas mediante as equações 3.12, 3.13, 3.14 e 3.15, podem-se investigar o comportamento e as relações com os parâmetros dos processamentos, como também os mecanismos de dopagem das cerâmicas.

Constante dielétrica – A capacitância e o fator de dissipação foram medidos sob frequência constante de 1 kHz, cuja análise foi descrita no item 3.9. Com isso os valores da constante dielétrica são também relacionados à frequência de 1 kHz.

A equação 3.12 descreve a fórmula para o cálculo da constante dielétrica, utilizando os parâmetros obtidos a 1 kHz.

$$K_{33} = \frac{c_p \cdot d}{A \cdot \epsilon_0} \quad 3.12$$

Onde,

K_{33} = constante dielétrica;

c_p ou C_o = Capacitância

d = espessura

A = área

ϵ_0 = permissividade do vácuo

As equações 3.13, 3.14 e 3.15 mostram o fator de acoplamento eletromecânico, a constante de frequência e o fator de qualidade mecânica respectivamente:

$$K_p^2 = \frac{f_a^2 - f_r^2}{0,8 f_a^2} \quad 3.13$$

$$N_p = D \cdot f_r \quad 3.14$$

$$Q_m = \frac{f_a^2}{2\pi\pi_r Z_r C_o (f_a^2 - f_r^2)} \quad 3.15$$

Onde,

N_p = constante de frequência;

K_p = fator de acoplamento planar;

Q_m = fator de qualidade mecânica;

f_a = frequência de anti-ressonância;

f_r = frequência de ressonância;

0,8 = fator de correção;

D = diâmetro da amostra;

Z_r = impedância mínima relativa à frequência de ressonância.

Através das equações descritas é possível determinar os principais parâmetros utilizados na investigação da influência dos dopantes modificadores na eficiência da cerâmica de PZT estudada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos pós

Como citado no item 3.2, a caracterização da pureza, da área superficial e do tamanho médio de partículas dos reagentes precursores utilizados no processamento cerâmico foi apresentada no item 6.2 do Apêndice.

Dentre as caracterizações realizadas, destaca-se a influência da pureza dos óxidos precursores nas propriedades das cerâmicas obtidas, já que o tamanho médio de partícula e a área superficial foram bastante modificados durante a etapa de mistura dos reagentes. Esta etapa de mistura é fundamental para a reação no estado sólido, pois diminui os tamanhos das partículas, como também homogeniza os reagentes necessários à obtenção do titanato zirconato de chumbo (PZT) (WEEB, 1998).

Os óxidos precursores apresentaram pequena impureza, com exceção do dióxido de zircônio, que apresentou teor de impurezas de 4%, conforme mostrado no item 6.3 do Apêndice. As propriedades piezoelétricas das cerâmicas podem ser melhoradas ou prejudicadas com a existência de outros elementos na composição, tornando-se, assim, importante a determinação quantitativa e qualitativa das impurezas nas composições dos reagentes, de modo a poder controlar as propriedades e não interferir na ação dos dopantes, que são adicionados controladamente na composição do pó sintetizado.

4.1.1 Calcinação das composições

Com os pós misturados e secos foi realizada a calcinação de todas as amostras na temperatura de 850°C, durante 3,5 h. Estas condições de calcinação foram realizadas após um estudo preliminar das condições de calcinação do titanato zirconato de chumbo dopado.

De acordo com o estudo de calcinação, observou-se a formação satisfatória da fase titanato zirconato de chumbo com uma boa cristalinidade na temperatura de 800°C, no tempo de 3,5 h. Esta condição de calcinação também foi utilizada por Lente (1997), que utilizou duas formulações de titanato zirconato de chumbo dopadas, uma somente com ferro e outra somente com nióbio. Segundo Moure (1992), o pó de titanato zirconato de chumbo dopado com ferro, obtido pelo método convencional de reação no estado sólido, necessita de temperatura um pouco mais elevada para que haja uma melhor difusão. Assim, com o uso de dois dopantes, o ferro junto com o nióbio, espera-se que ocorra uma melhor coexistência das fases tetragonal e romboédrica a 850°C durante 3,5 h.

4.1.2 Análise de Difração de raios-X dos pós calcinados

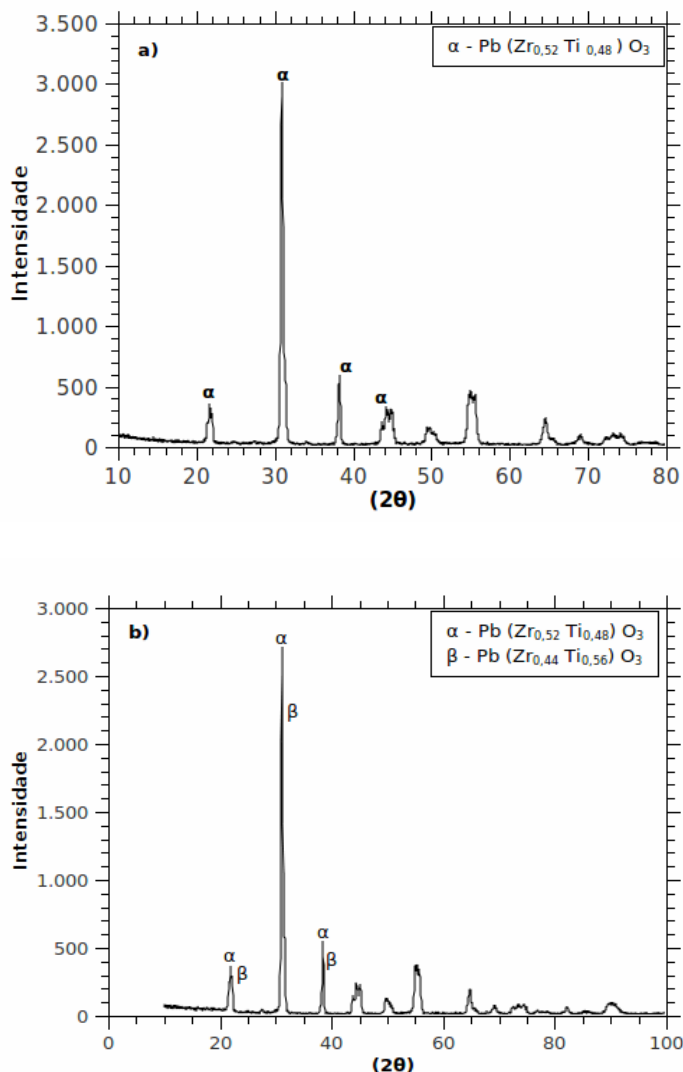


Figura 4.1 – Difratoograma de raios-X dos pós (a) PZT não dopado e (b) PZTFe_{0,5}Nb_{0,5}

Como se pode observar no difratograma de raios-X do titanato zirconato de chumbo puro mostrado na Figura 4.1 (a), ocorreu a formação do titanato zirconato de chumbo com razão de Zr/Ti igual a 52/48, já que os três picos mais intensos do padrão JCPDS 00-033-0784, mostrado na Figura 4.1 (a) como α , foram formados. Assim, o titanato zirconato de chumbo puro não apresentou a razão 53/47 definida pelas quantidades estequiométricas utilizadas, evidenciando uma possível perda de chumbo durante a reação no estado sólido. Por outro lado, a reação foi completa para o PZT puro, uma vez que não encontrou picos característicos dos reagentes precursores, como óxido de chumbo (padrão JCPDS 03-065-0402) e óxido de zircônio (padrão JCPDS 00-027-0997).

Para o pó sintetizado com menores teores equimolares de dopantes ferro e nióbio (PZTFe_{0,5}Nb_{0,5}) foram formados dois tipos de titanato zirconato de chumbo, um com a razão

Zr/Ti de 52/48 e outro, com razão 44/56, mostrada na Figura 4.1 (b) com o símbolo β dos picos do padrão JCPDS 00-050-0346. Também esta composição de pó não apresentou reagentes residuais, indicando a formação de PZT, que apesar de não estar no limite de fase morfotrópica, não impede a continuidade do processamento cerâmico.

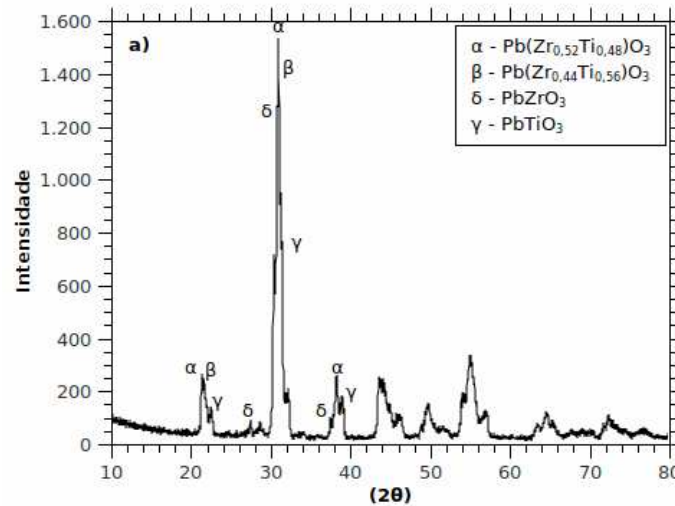


Figura 4.2 – Difratograma de raios-X do pó (a) PZTFe_{1,5}Nb_{0,5}

Também foram formados dois tipos de titanato zirconato de chumbo, com razão Zr/Ti de 52/48 e de 44/56, para o pó sintetizado com maior concentração do dopante ferro, PZTFe_{1,5}Nb_{0,5}, mostrado no difratograma de raios-X da Figura 4.2 (a). Porém, ocorreu uma superposição dos picos com zirconato de chumbo (padrão JCPDS 00-035-0739, δ) e titanato de chumbo (padrão JCPDS 01-070-0746, γ), o que indicaria que a formação de PZT foi incompleta. É possível que as condições da calcinação não sejam suficientes para consumir totalmente os produtos intermediários da reação no estado sólido, PbZrO₃ e o PbTiO₃, quando é utilizada quantidade diferente de dopantes.

As mesmas fases foram observadas quando utilizou-se menor concentração de ferro e maior de nióbio, PZTFe_{0,5}Nb_{1,5}, exceto quanto à fase de titanato de chumbo, que não foi encontrada, como mostra no difratograma de raios-X da Figura 4.2 (b). Nesta composição foram observados alguns picos no difratograma de raios-X de pequena intensidade, das fases ZrNb₁₀O₂₇ e Zr_{0,33}Ti_{0,67}O₂ (fase srilankita). Droscher e colaboradores (2008) observaram a formação desses tipos de fases nos titanatos zirconatos de chumbo dopados com nióbio, denominadas fases pirocloro. Segundo Lima (2006) e Rodrigues (2008) a fase pirocloro é uma fase indesejada devido, a degradação das propriedades elastodielétricas.

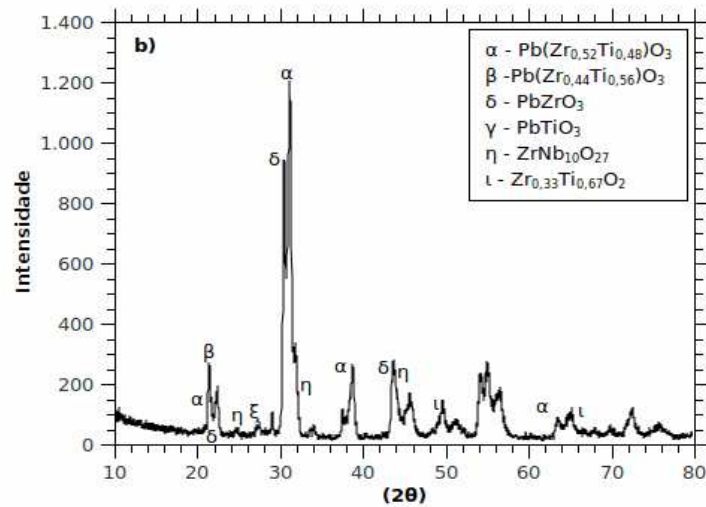


Figura 4.2 – Difratoograma de raios-X do pó (b) PZTFe_{0,5}Nb_{1,5}

Para o pó sintetizado com maiores teores equimolares dos dopantes ferro e nióbio (PZTFe_{1,5}Nb_{1,5}) foram apresentados somente os picos de titanato zirconato de chumbo, com razão Zr/Ti de 52/48 e de 44/56, sem a presença de picos de titanato de chumbo ou zirconato de chumbo, como mostrados nos difratograma de raios-X da Figura 4.3. A ausência desses compostos é positiva, indicando que ocorreu a reação completa para a formação do titanato zirconato de chumbo.

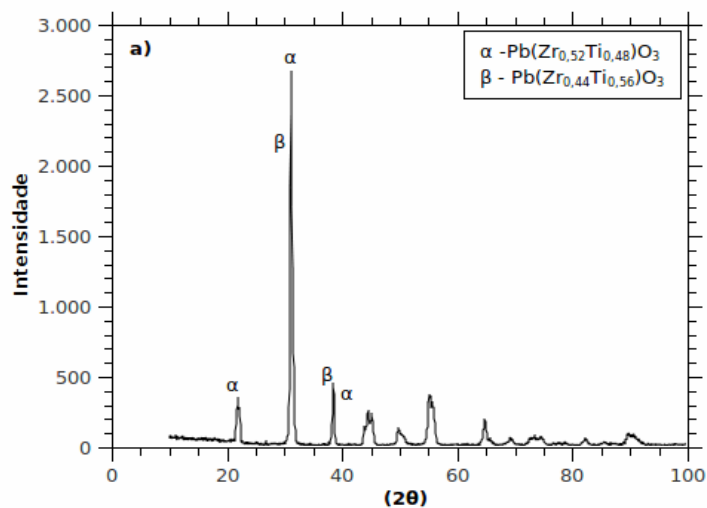


Figura 4.3 – Difratoograma de raios-X do pó (a) PZTFe_{1,5}Nb_{1,5}

4.1.3 Análises de B.E.T, dispersão de laser dos pós de PZT sinterizados

Os tamanhos médios das partículas dos pós sintetizados diminuíram com adição dos dopantes em concentrações diferentes, permanecendo similar ao composto puro naqueles com quantidades de dopantes equimolares, como pode ser observado na Tabela 4.1, utilizando o valor médio de tamanho de partícula com 50% de massa acumulada.

A adição de dopantes em quantidades equimolares não influenciou a distribuição granulométrica e a área superficial (BET) dos pós sintetizados, quando comparado com o titanato zirconato de chumbo puro. As composições dopadas com Fe^{3+} por mecanismos de compensação de cargas, provoca distorção da rede que dificulta o crescimento da partícula. Como também a tensão interna devido a diferença de raios atômicos do Ti e de Fe que reduz o crescimento da partícula (WEIL, 2008).

Tabela 4.1 - Valores das análises de B.E.T e dispersão de laser das composições calcinadas PZT puro, $\text{PZTFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}$, $\text{PZTFe}_{1,5}\text{Nb}_{0,5}$, $\text{PZTFe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}$ e $\text{PZTFe}_{1,5}\text{Nb}_{1,5}$.

Análise	Composição				
	PZT puro	$\text{PZTFe}_{1,5}\text{Nb}_{0,5}$	$\text{PZTFe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}$	$\text{PZTFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}$	$\text{PZTFe}_{1,5}\text{Nb}_{1,5}$
B.E.T. (m^2/g)	0,2661	0,9076	1,5777	0,1846	0,4006
Dispersão de laser (μm)	0,61	0,44	0,50	0,59	0,63

A área de superfície específica do pó puro foi $0,2661 \text{ m}^2/\text{g}$, porém na composição com adição de maior teor de nióbio, $\text{PZTFe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}$ foi $1,5777 \text{ m}^2/\text{g}$, aproximadamente 6 vezes maior em área superficial, e uma diferença de $0,11 \mu\text{m}$ no tamanho de partícula.

Na avaliação destes resultados deve-se levar em consideração a aglomeração dos pós inerentes ao processo de reação no estado sólido, que propicia a formação de aglomerados devido à temperatura de síntese, embora, neste caso, a temperatura não tenha sido muito elevada e sido a mesma para todas as condições, o que favorece a comparação. De acordo com a literatura (SANTOS, 1998; TASHIRO, 1989; WEBB, 1998), a área de superfície específica esperada é da ordem de $1,30 \text{ m}^2/\text{g}$ para o PZT puro e calcinado a 700°C durante 3,5 h. Entretanto, a temperatura utilizada foi menor em 100°C , o que favorece a maior área superficial encontrada por estes autores.

A adição dos dopantes em quantidades equimolares mostraram uma distribuição granulométrica do pó, mostrada na Figura 4.4, com maior quantidade de massa acumulada nos maiores teores médios de partículas, principalmente na composição com menores teores de dopantes, $\text{PZTFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}$.

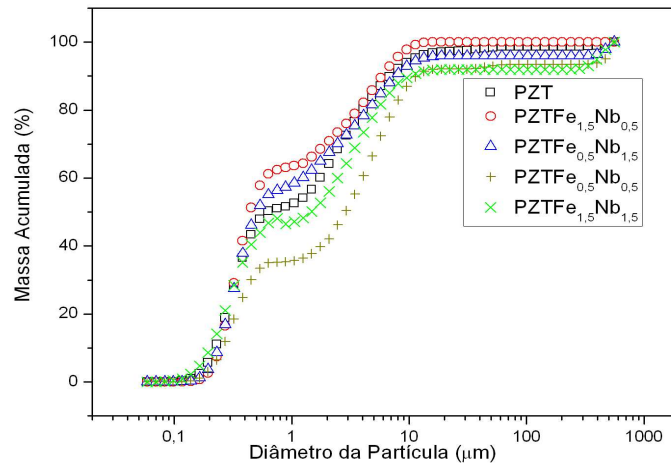


Figura 4.4 - Análises de dispersão de laser dos pós de titanato zirconato de chumbo puro e dopados com $\text{PZTFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}$, $\text{PZTFe}_{1,5}\text{Nb}_{1,5}$, $\text{PZTFe}_{1,5}\text{Nb}_{0,5}$, $\text{PZTFe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}$.

O valor de distribuição granulométrica da composição PZT a 10% foi de $0,22 \mu\text{m}$. Já o valor médio, a 50% de massa acumulada foi de $0,61 \mu\text{m}$. O valor de $6,87 \mu\text{m}$ foi medido para 90% de massa acumulada.

Observou-se nas análises de dispersão a laser das amostras $\text{PZTFe}_{1,5}\text{Nb}_{0,5}$ e $\text{PZTFe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}$, que os tamanhos de partículas de ambas composições apresentaram valores de $0,24 \mu\text{m}$ a 10% do material analisado. Já os valores do tamanho de partícula para as amostras $\text{PZTFe}_{1,5}\text{Nb}_{0,5}$ e $\text{PZTFe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}$ a 50% de massa acumulada é $0,44$ e $0,50 \mu\text{m}$ respectivamente. Os valores obtidos a 90% de massa acumulada das composições $\text{PZTFe}_{1,5}\text{Nb}_{0,5}$ e $\text{PZTFe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}$ foram $5,8 \mu\text{m}$ e $7,66 \mu\text{m}$.

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos pós sintetizados

A análise das Figuras 4.5, 4.6 e 4.7 revelou partículas cristalinas, na forma de poliedros regulares e irregulares, octaédricos, que caracterizam a estrutura da perovskita.

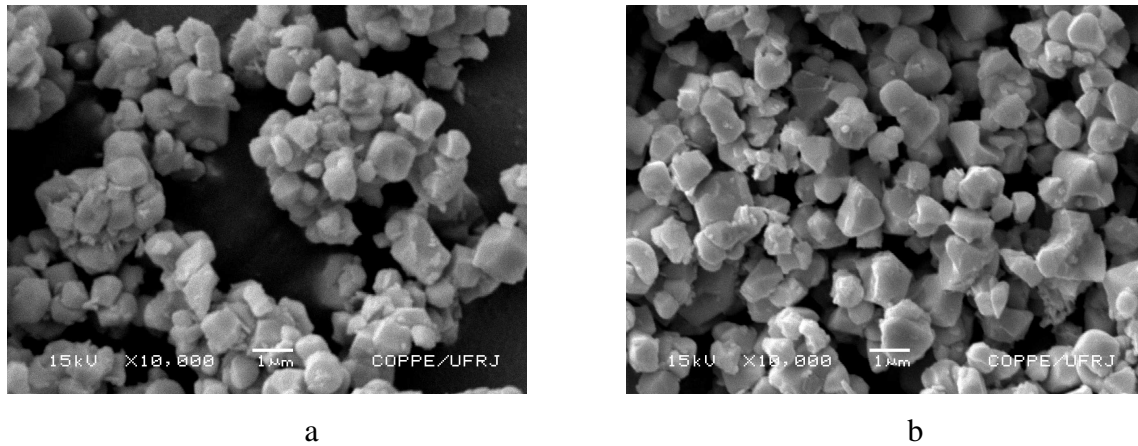


Figura 4.5 - Micrografias dos pós calcinados a 850°C durante 3,5 h (a) Titanato zirconato de chumbo puro e (b) Titanato zirconato de chumbo com menor concentração equimolar ($\text{PZTFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}$)

As partículas mostraram-se aglomeradas, o que influenciou na dispersão das amostras, mediante resultados das análises de dispersão de laser. Observa-se a maior evidência de agregados nas composições $\text{PZTFe}_{1,5}\text{Nb}_{0,5}$ e $\text{PZTFe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}$ mostradas nas Figura 4.6 (a) e (b).

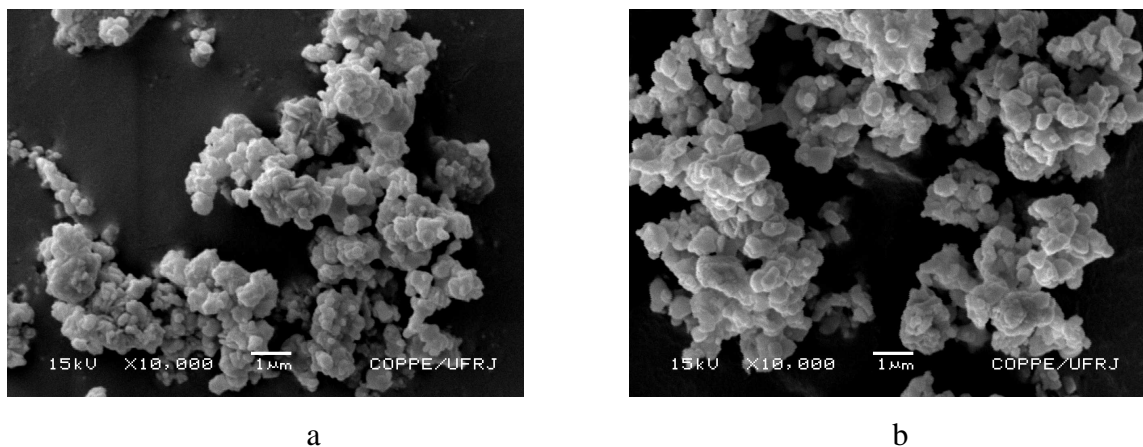


Figura 4.6 - Micrografias dos pós calcinados a 850°C durante 3,5 h (a) Titanato zirconato de chumbo com maior concentração de ferro, $\text{PZTFe}_{1,5}\text{Nb}_{0,5}$, (b) Titanato zirconato de chumbo com menor concentração de ferro, $\text{PZTFe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}$.

A heterogeneidade na morfologia dos pós de titanato zirconato de chumbo foi atribuída por Keizer, em 1973, pela presença do óxido de zircônio na composição, pois o óxido de chumbo e o dióxido de titânio, praticamente não influenciaram na heterogeneidade do calcinado, se comparado à presença do ZrO_2 . A heterogeneidade na morfologia não proporciona uma sinterização ruim, por poder melhorar o processo de interdifusão, densificação e, conseqüentemente, as propriedades piezoelétricas (HIREMATH, 1983;

KEIZER, 1973; RONCALI, 2001). Entretanto, a morfologia está com certeza associada a calcinação, que produz na maioria das vezes tamanho de partículas heterogêneas.

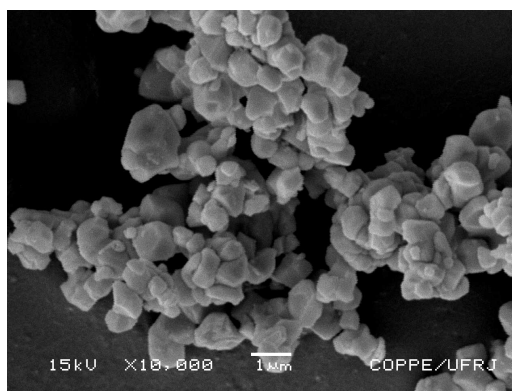


Figura 4.7 - Micrografias dos pós calcinados a 850°C durante 3,5 h titanato zirconato de chumbo com maior concentração equimolar, PZTFe_{1,5}Nb_{1,5}.

4.2 Caracterização dos corpos cerâmicos

4.2.1 Perda de massa, retração e densidade de Arquimedes relativa dos corpos cerâmicos

As Tabelas 4.2 e 4.3 mostraram os valores das propriedades físicas de todas as composições após a sinterização das peças cerâmicas nas temperaturas de 1200°C e 1250°C por 3,5 h.

Foi observado o aumento da perda de massa das amostras diretamente proporcional ao aumento da temperatura de sinterização, como apresentado nas Tabelas 4.2 e 4.3, para as cerâmicas produzidas com titanato zirconato de chumbo puro e dopadas com concentrações diferentes. Um fator que controla a formação de titanato zirconato de chumbo é a penetração de dopante na estrutura cristalina da peroviskta, que dificulta a liberação do óxido de chumbo durante a sinterização (FERNÁNDEZ, 1998). Entretanto, com a adição de dois dopantes, um pode penetrar mais na estrutura cristalina, explicando, assim, a menor perda de massa nas amostras dopadas com maior teor de nióbio ou maior teor equimolar (PZTFe_{1,5}Nb_{1,5}), quando observou-se menor perda de massa de todas as composições (Tabela 4.3). Como o dopante dificulta a liberação do óxido de chumbo durante a sinterização, a adição de dopantes com menor teor de nióbio (PZTFe_{1,5}Nb_{0,5}) não favoreceu a diminuição da perda de massa, perdendo 6,95% na maior temperatura, muito próximo do titanato zirconato de chumbo puro, que perdeu 6,85% na mesma temperatura. Por outro lado, a composição com maior teor de nióbio (PZTFe_{0,5}Nb_{1,5}) favoreceu a redução da perda de massa nas duas temperaturas de

sinterização, mostrada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Tabela com os valores das análises de perda de massa, retração e densidade de Arquimedes relativa dos corpos cerâmicos. Pó obtido com concentração de dopantes diferentes.

Análise	Composição					
	PZT puro		PZTFe _{1,5} Nb _{0,5}		PZTFe _{0,5} Nb _{1,5}	
	1200°C	1250°C	1200°C	1250°C	1200°C	1250°C
Perda de Massa (%)	5,90	6,85	5,71	6,95	5,01	5,59
Retração Φ (%)	13,65	13,72	13,95	14,11	13,07	12,81
Densidade relativa (%)	96,56	95,73	97,65	97,16	97,02	96,05

A temperatura de sinterização não mostrou uma influencia significativa nos valores da retração radial em todas as composições (Tabela 4.2 e 4.3). Já a concentração de ferro influenciou na retração das amostras dopadas com concentrações diferentes. A maior concentração de ferro (PZTFe_{1,5}Nb_{0,5}) promove uma maior retração e a menor favorece uma menor retração (PZTFe_{0,5}Nb_{1,5}), em comparação com o titanato zirconato de chumbo puro e dopado com menor teor de ferro (Tabela 4.2). Por outro lado, nas cerâmicas obtidas com concentrações equimolares, o aumento das concentrações de dopantes promoveu uma diminuição da retração (Tabela 4.3). Segundo Moure (1992) a redução do tamanho de grão, ocasionado pela ação de Fe³⁺ na rede cristalina gerando vacâncias de oxigênio, não atuam somente aumentando os valores do fator de qualidade mecânica, mas também, são responsáveis pelo aumento da densificação dos compostos cerâmicos (ATKIN, 1971; WESTON, 1969). Aliado ao fenômeno de retração, tem-se a supressão das vacâncias de oxigênio e chumbo devido às concentrações equimolares de Nb⁵⁺ e Fe³⁺, provavelmente, foi essa formulação um agente limitador da retração (TAKAHASHI, 1982).

As massas específicas das peças cerâmicas apresentaram um pequeno decréscimo com o aumento da temperatura de sinterização nas composições com teores diferentes de dopantes (Tabela 4.2). Em contrapartida, nas amostras sem dopantes e com teores equimolares de dopante, as diferenças dos valores encontrados foram insignificantes com o aumento da temperatura, e quando este ocorria, a massa específica apresentava um pequeno aumento com a elevação da temperatura (Tabela 4.3).

Tabela 4.3 - Tabela com os valores das análises de perda de massa, retração e densidade de Arquimedes relativa dos corpos cerâmicos. Concentração de dopantes iguais.

Análise	Composição					
	PZT puro		PZTFe _{0,5} Nb _{0,5}		PZTFe _{1,5} Nb _{1,5}	
	1200°C	1250°C	1200°C	1250°C	1200°C	1250°C
Perda de Massa (%)	5,9	6,85	4,69	6,42	3,61	4,43
Retração Φ (%)	13,65	13,72	12,94	13,34	12,57	13,17
Densidade relativa (%)	96,56	95,73	95,93	95,69	96,19	96,69

Entretanto, apesar de todas as composições estudadas apresentarem uma elevada perda de massa, as massas específicas das peças não foram pequenas, permanecendo todas acima de 95% do valor teórico, sendo 7,63 g/cm³ o menor valor encontrado. Embora a perda de massa aumentasse significativamente com um pequeno aumento na temperatura de sinterização, isto não foi o suficiente para diminuir a massa específica das peças sinterizadas na maior temperatura, fato observado em todas as composições estudadas.

Cabe ressaltar que a perda de massa não foi relacionada somente com a liberação do óxido de chumbo (PbO), que encontra-se em grande proporção na composição do pó e tem uma baixa pressão de vapor, mas também com a adição de 2% de ligante utilizada na etapa de conformação, uma vez que todo o ligante adicionado deve ser retirado durante a etapa de sinterização na temperatura de 400°C.

Embora a massa específica média de todas as composições tenha sido maior que 95% da densidade teórica, isto pode não ser o suficiente para garantir a integridade da peça cerâmica durante a etapa de polarização. Torna-se, então, necessário otimizar o processo para aumentar a massa específica e com isto diminuir a quantidade de peças quebradas durante a polarização. Menores tempos de sinterização podem favorecer a menor perda de massa, maiores densidades e maior controle na etapa de polarização, como aconteceu quando titanato zirconato de chumbo dopado com estrôncio foi sinterizado durante uma hora (ANDRADE, 2007).

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura dos corpos cerâmicos fraturados

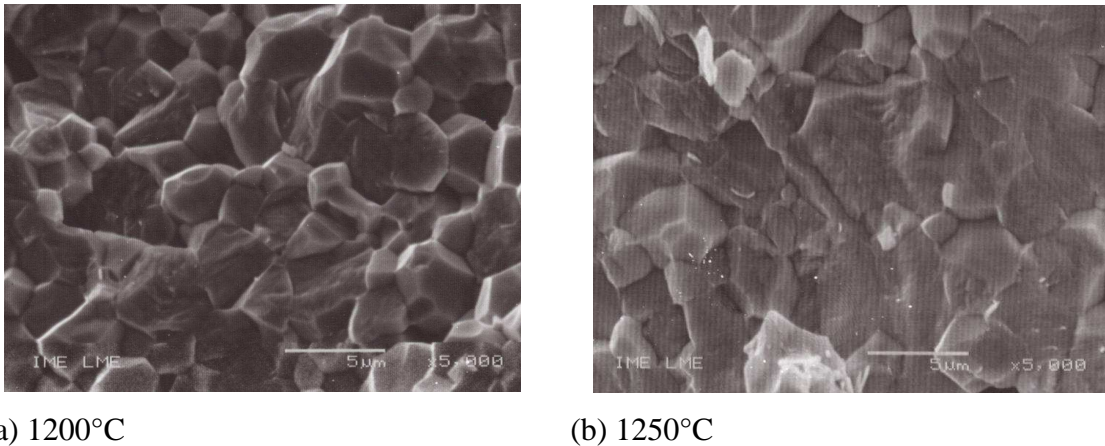


Figura 4.8 – Microestruturas visualizadas em microscópio eletrônico de varredura com imagens por elétrons secundários das peças sinterizadas durante 3,5 h e obtidas com pó de titanato zirconato de chumbo puro (a) Sinterizada a 1200°C e (b) Sinterizada a 1250°C.

A Figura 4.8 mostra a microestrutura da fratura da cerâmica obtida com pó de titanato zirconato de chumbo puro, onde se nota o efeito do aumento da temperatura de sinterização no tipo de fratura ocorrida. Na menor temperatura a fratura foi intergranular, tornando-se transgranular na temperatura com acréscimo de 50°C. Assim, em elevadas temperaturas ocorreu um crescimento médio dos grãos pequenos, de 5,7 a 5,9 µm, que favoreceu a fratura transgranular. Por outro lado, a maior densidade relativa ocorreu na menor temperatura, onde ocorre a menor perda de massa para as amostras sem dopantes (Tabela 4.2).

O crescimento de grão é promovido pelo aumento de temperatura e pela presença do dopante de ferro na composição. No material puro sinterizado na temperatura de 1250°C foi observado um crescimento de grão devido ao aumento da temperatura, promovendo uma fratura transgranular.

Já nas amostras de composição equimolar com os maiores teores de dopantes, foi observado também um crescimento de grão e evidência de fratura transgranular homogênea para a sinterização a 1200°C, como vista na Figura 4.9 (a). No entanto, para a mesma formulação, sinterizada a 1250°C, já é possível observar a influência da temperatura no aumento dos grãos da amostra.

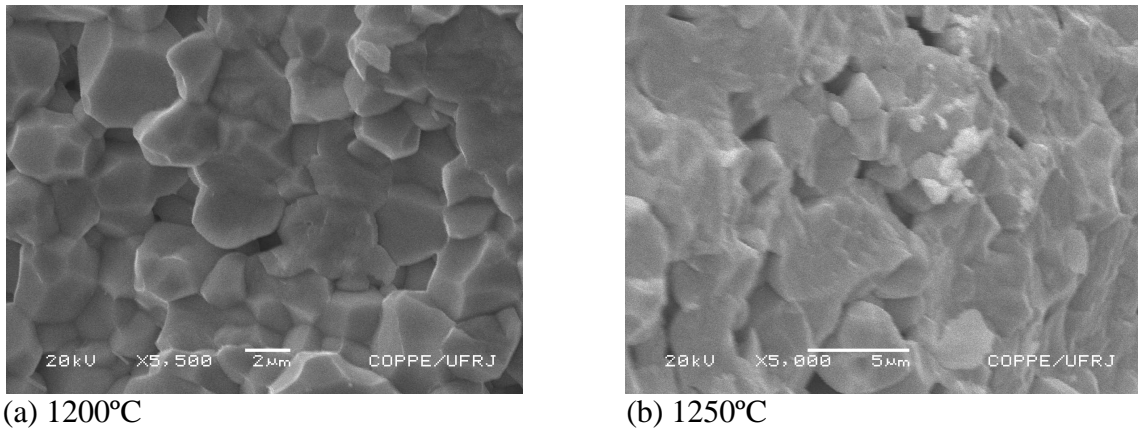


Figura 4.9 - Microestruturas visualizadas por microscópio eletrônico de varredura com imagens por elétrons secundários da peça sinterizadas durante 3,5 h e obtidas com pó de titanato zirconato de chumbo dopado com maior concentração equimolar, PZTFe_{1,5}Nb_{1,5} (a) Sinterizada a 1200°C e (b) Sinterizada a 1250°C.

As micrografias da composição equimolar de menor teor de dopantes, indica grãos menores, a temperatura de 1250°C, provavelmente pelo baixo teor de dopantes como visto na figura Figura 4.10 (b) Porém a 1200°C, observa-se grãos maiores e mais irregulares.

Fatores determinantes na inibição do crescimento dos grãos das amostras dopadas com nióbio e ferro podem ser analisados pelo efeito combinado entre as características opostas do nióbio e o ferro. As vacâncias de chumbo provocadas pela adição de nióbio, segundo Jeong (2007), permite maior difusão do material, aliado à temperatura, no processo de sinterização.

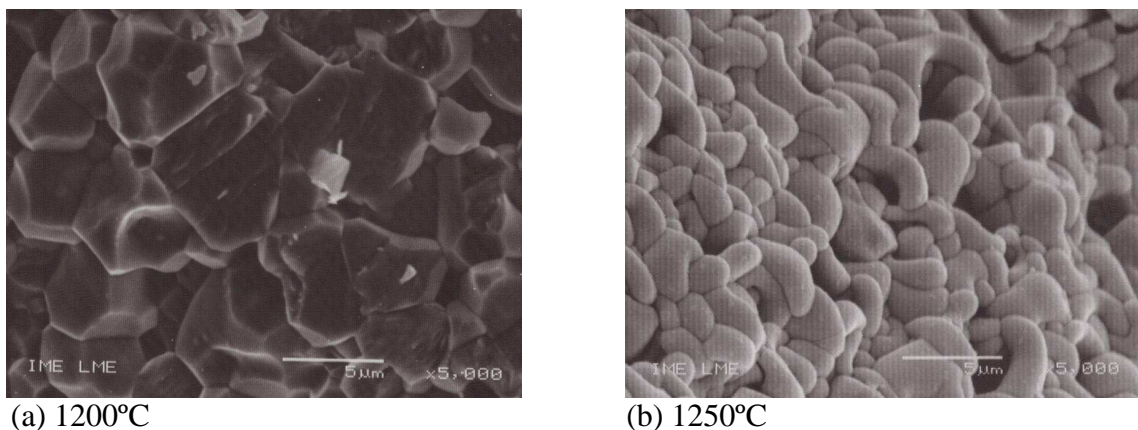


Figura 4.10 - Microestrutura visualizada por microscópio eletrônico de varredura com imagens por elétrons secundários da peça sinterizadas durante 3,5 h e obtidas com pó de titanato zirconato de chumbo dopado com menor concentração equimolar, PZTFe_{0,5}Nb_{0,5} (a) Sinterizada a 1200°C e (b) Sinterizada a 1250°C.

Os tipos de fraturas das peças sinterizadas com concentrações diferentes de dopantes apresentaram uma correlação com o maior teor de dopante utilizado. Pode-se observar na Figura 4.11 fratura transgranular nas duas temperaturas, já que a concentração do dopante ferro foi maior, o que favorece o crescimento do grão associada vacância de oxigênio, mesmo em menores temperaturas.

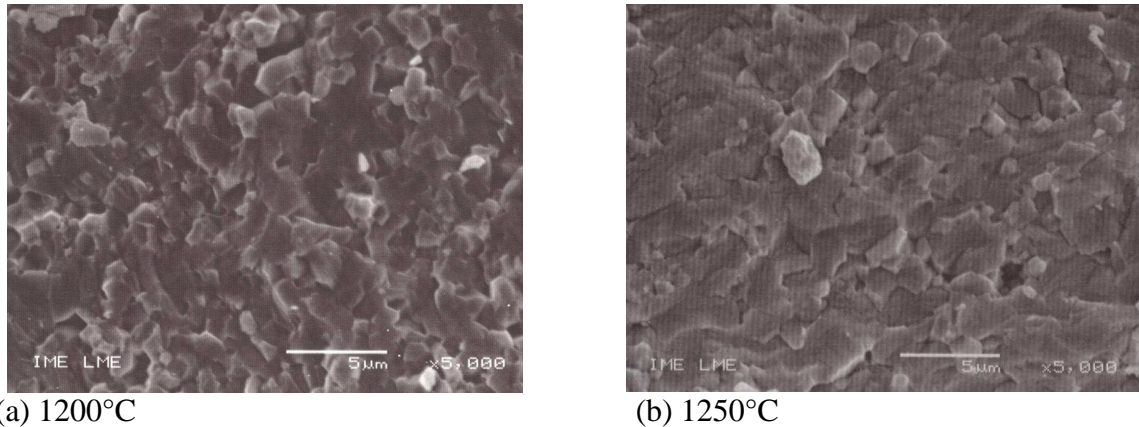


Figura 4.11 - Microestrutura visualizada por microscópio eletrônico de varredura com imagens por elétrons secundários da peça sinterizadas durante 3,5 h e obtidas com pó de titanato zirconato de chumbo dopado com maior concentração de ferro, $\text{PZTFe}_{1,5}\text{Nb}_{0,5}$ (a) Sinterizada a 1200°C e (b) Sinterizada a 1250°C.

Pelo observado na Figura 4.12 o aumento da temperatura de sinterização não favoreceu a fratura de caráter transgranular nas peças dopadas com maior teor de nióbio. Ou seja, a presença do nióbio deve dificultar o crescimento do grão, mesmo em maiores temperaturas, favorecendo, desta forma, as fraturas intergranulares.

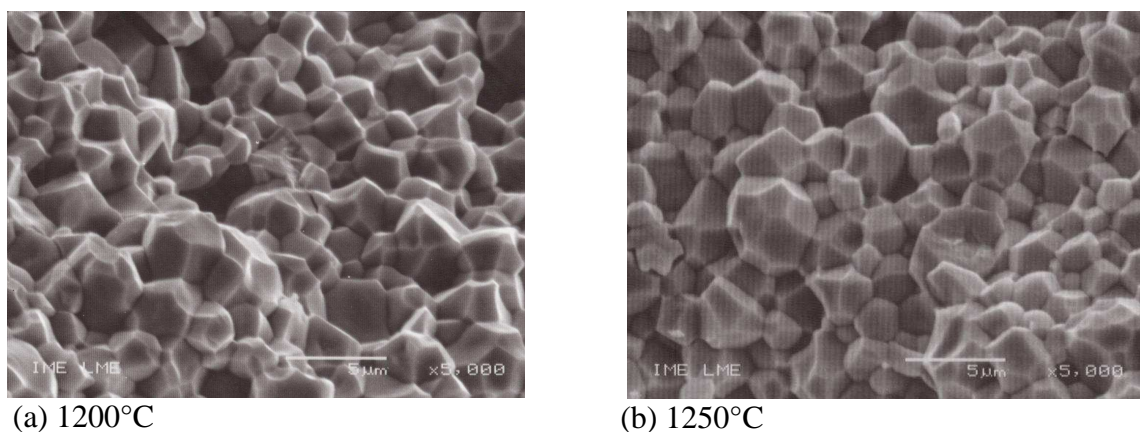


Figura 4.12 - Microestrutura visualizada por microscópio eletrônico de varredura com imagens por elétrons secundários da peça sinterizadas durante 3,5 h e obtidas com pó de titanato zirconato de chumbo dopado com menor concentração de ferro, $\text{PZTFe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}$ (a) Sinterizada a 1200°C e (b) Sinterizada a 1250°C.

O tamanho médio dos grãos das peças com pó puro de titanato zirconato de chumbo foi de 5,7 μm na temperatura de 1200°C, diminuindo para 4,6 μm na cerâmica com maior teor de ferro na dopagem e para 3,8 μm com maior teor de nióbio, confirmando, assim, a importância da concentração de dopantes no tamanho médio dos grãos, nos tipos de fraturas e nas propriedades piezoelétricas (Figura 4.13).

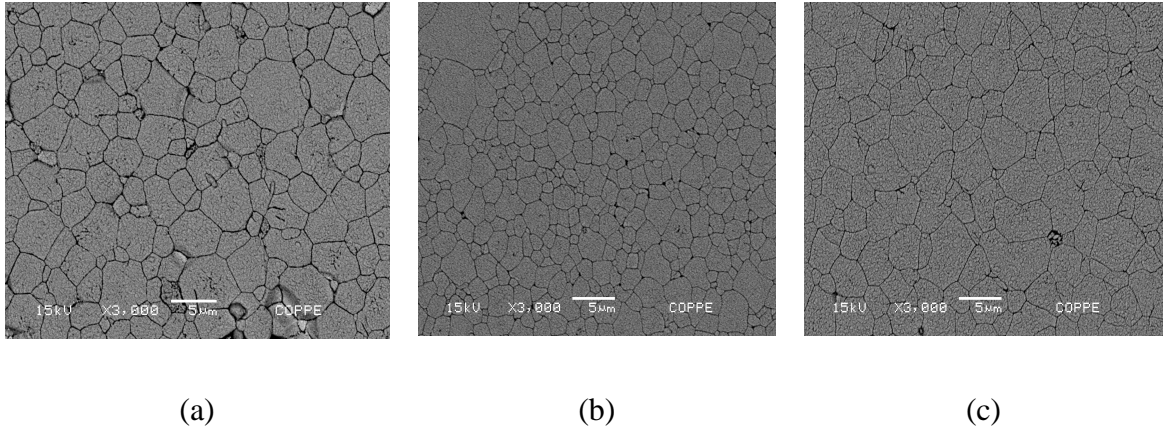


Figura 4.13 - Microestrutura realizada em microscópio eletrônico de varredura com amostras polidas e atacada para avaliação do tamanho médio de grão das peças sinterizadas a 1200°C durante 3,5 h e obtidas com pó de titanato zirconato de chumbo (a) puro, (b) dopado com menor concentração de ferro, $\text{PZTFe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}$ (c) dopado com maior concentração de ferro, $\text{PZTFe}_{1,5}\text{Nb}_{0,5}$.

A presença de poucos poros nas peças cerâmicas foi observada nas cinco composições estudadas, bem como nas duas temperaturas de sinterização utilizadas. Apesar do tamanho irregular dos grãos, a massa específica foi elevada em todas as condições de processamento (mostradas nas Tabelas 4.2 e 4.3), sendo acima de 95% do valor teórico da específica do titanato zirconato de chumbo (Figuras 4.8 a 4.13).

Segundo Galassi e colaboradores (1999), as fraturas intergranulares apresentaram maior homogeneidade e as transgranulares, menor homogeneidade, na morfologia. Entretanto, Guillon e colaboradores (2002) relataram que este comportamento não influencia diretamente nas propriedades piezoelétricas. Mas, segundo Okayasu e colaboradores (2009), dizem que a presença de vacâncias de oxigênio promove crescimento de grão e favorece a fratura transgranular. Este defeito é devido ao ferro como dopante na composição, que proporciona o aumento no fator de qualidade mecânica, a diminuição do K_{33}^T aumenta a rigidez dielétrica e conseqüentemente a dificuldade de polarização (GUILLON, 2002).

A pequena diferença na temperatura de sinterização mostrou ser significativo em relação às características das fraturas. Estes resultados mostraram a possibilidade de produção

destas cerâmicas na menor temperatura de sinterização, o que favorece a maior homogeneidade na morfologia das peças.

4.3 Caracterização das propriedades piezoelétricas dos corpos cerâmicos

Na Tabela 4.4 observa-se que geralmente os valores das constantes dielétricas (K_{33}^T) foram menores nas maiores temperaturas de sinterização, exceto quando utilizada uma maior concentração equimolar de dopantes nos pós sintetizados com reagentes nacionais (Pojukan, submetido 2009). Os valores das constantes dielétricas variaram entre 646 e 1644 (Figura 4.14).

Os maiores valores obtidos da constante dielétrica foram nas cerâmicas com menor teor de ferro e maior teor de nióbio, $PZTFe_{0,5}Nb_{1,5}$, cuja adição na composição proporcionou também uma maior diminuição da constante dielétrica com o aumento da temperatura de sinterização, apresentando valores de 1644 e 1513 para as temperaturas de 1200°C e 1250°C, respectivamente (Tabela 4.4). A presença de maior teor de nióbio favoreceu os maiores valores das constantes dielétricas. A presença do nióbio como dopante afeta bastante as características das cerâmicas, por causar vacância de chumbo, o que reduz o nível de tensão na rede cristalina, e facilita a difusão do material, favorecendo o processo de sinterização, do que resulta uma cerâmica com elevada constante dielétrica e baixo fator de qualidade mecânica (JEONG, 2007).

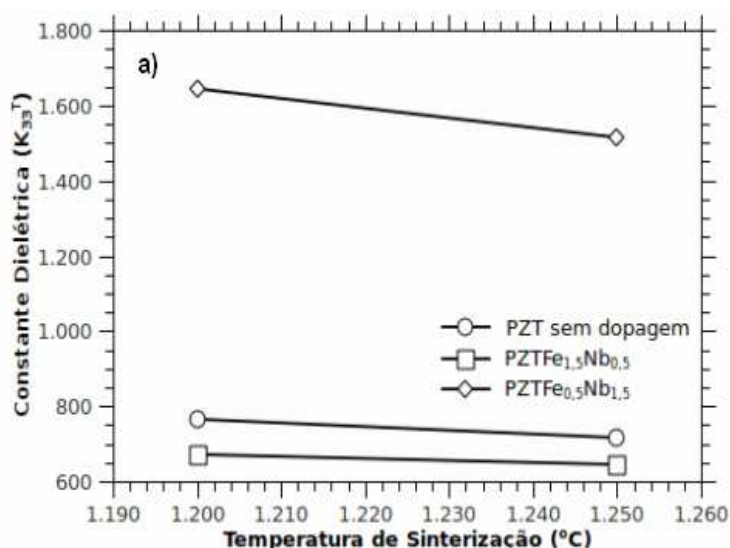


Figura 4.14 – Variação da constante dielétrica com a temperatura de sinterização para as composições (a) PZT Puro, $PZTFe_{1,5}Nb_{0,5}$ e $PZTFe_{0,5}Nb_{1,5}$

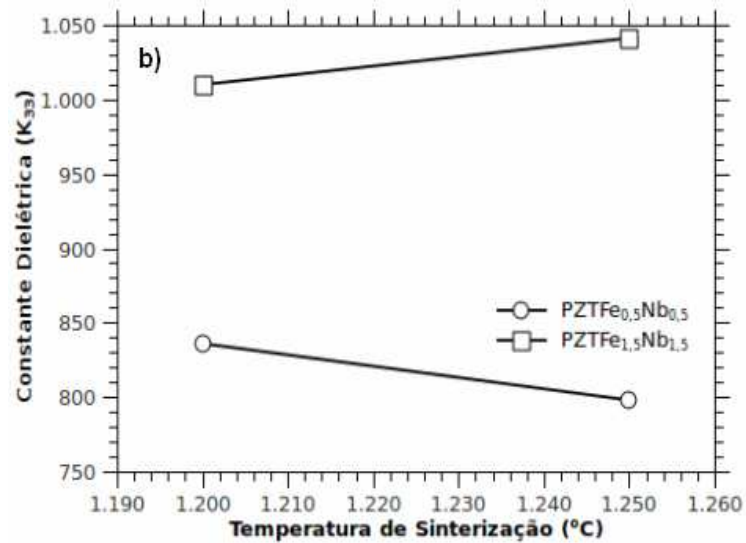


Figura 4.14 – Variação da constante dielétrica com a temperatura de sinterização para as composições (b) PZTFe_{0,5}Nb_{0,5} e PZTFe_{1,5}Nb_{1,5}.

De acordo com os padrões militares americanos para titanato zirconato de chumbo do tipo III, a constante dielétrica deve ficar entre 950 e 1150, para dez dias de polarização. Assim, dentre as composições estudadas nesta dissertação, a única que produziu cerâmica dentro deste padrão foi a dopada com maiores teores equimolares, PZTFe_{1,5}Nb_{1,5}. As características desta cerâmica propicia o seu uso como titanato zirconato de chumbo do tipo III, em transdutores hidroacústicos, devido a sua capacidade elevada de transdução eletromecânica. Esta dopagem com nióbio e ferro produziu cerâmica com elevada constante dielétrica e razoável fator de qualidade mecânica.

Tabela 4.4 - Tabela com os valores das propriedades piezoelétricas das peças cerâmicas obtidas com todas as composições estudadas de titanato zirconato de chumbo após uma semana de polarização.

	T (°C)	K _p	Q _m	N _p (Hz.m)	K ₃₃ ^T	Tan δ
Puro	1200	0,47	351	2264	763	0,007
Puro	1250	0,49	480	2273	714	0,006
PZTFe _{1,5} Nb _{0,5}	1200	0,48	432	2370	672	0,010
PZTFe _{1,5} Nb _{0,5}	1250	0,44	325	2401	646	0,017
PZTFe _{0,5} Nb _{1,5}	1200	0,61	82	2035	1644	0,014
PZTFe _{0,5} Nb _{1,5}	1250	0,56	64	2079	1513	0,015

Tabela 4.4 - Tabela com os valores das propriedades piezoelétricas das peças cerâmicas obtidas com todas as composições estudadas de titanato zirconato de chumbo após uma semana de polarização (continuação)

	T (°C)	K_p	Q_m	N_p (Hz.m)	K_{33}^T	Tan δ
PZTFe _{0,5} Nb _{0,5}	1200	0,55	411	2160	836	0,008
PZTFe _{0,5} Nb _{0,5}	1250	0,56	455	2190	798	0,008
PZTFe _{1,5} Nb _{1,5}	1200	0,55	382	2154	1010	0,005
PZTFe _{1,5} Nb _{1,5}	1250	0,56	326	2182	1041	0,008

Analisando os resultados da adição em conjunto dos íons dopantes no menor teor equimolar, pode-se observar uma redução do fator de qualidade mecânica e aumento da constante dielétrica, se comparado ao PZT puro. Já a composição com maior teor equimolar ocorreu um maior aumento da constante dielétrica e uma maior redução do fator de qualidade mecânica.

O fator de qualidade mecânica não aumentou com a dupla dopagem (Tabela 4.4), como aconteceria se a dopagem fosse somente com íons ferro, mas a constante dielétrica aumentou significativamente com o aumento do teor de dopantes. Segundo Takahashi (1982), as vacâncias de oxigênio geradas pela adição de aceitadores são suprimidas quando temos composições equimolares de nióbio e ferro, o que justifica o baixo fator de qualidade mecânica com o aumento do teor nas concentrações equimolares.

Assim, para as mesmas concentrações de dopantes, o efeito causado pelos átomos doadores (Nb) de elétrons nas propriedades piezoelétricas predominam sobre o efeito causado pelos átomos receptores (Fe) de elétrons (GARCIA, 2007). Já para as concentrações diferentes de dopantes, predomina o efeito do dopante de maior concentração.

Na Figura 4.15 observou-se um aumento do fator de qualidade mecânica com a elevação da temperatura de sinterização nas peças obtidas com pó puro e com menor concentração equimolar. Na concentração com maior teor de nióbio, esta propriedade não apresentou variação significativa com o aumento de temperatura. Por outro lado, o aumento da temperatura diminuiu o fator de qualidade mecânica, com maior teor de ferro ou com maior teor equimolar. De acordo com a Tabela 4.4, os valores de Q_m para as composições estudadas, variaram de 64 a 480.

Quando se adiciona somente ferro como dopante no titanato zirconato de chumbo observa-se um aumento do fator de qualidade mecânica (Q_m) e uma diminuição da constante

dielétrica. Por outro lado, quando se adiciona o íon nióbio, ocorre diminuição do fator de qualidade mecânica e aumento da constante dielétrica (TAKAHASHI, 1982).

Melhor explicando, nas condições de dopagem equimolares a vacância de oxigênio é suprimida, diminuindo o efeito que a presença de ferro faria na diminuição da constante dielétrica (TAKAHASHI, 1982).

A composição não dopada apresentou valores do fator de qualidade mecânica de 351 e 480, para as temperaturas de 1200°C e 1250°C, respectivamente, mostrando-se condizentes com os valores da literatura (JAFFE, 1971), onde variou de 300 a 500 para amostras de PZT puro. Já a composição que apresentou uma maior variação na redução de Q_m em função da temperatura foi a $PZTFe_{1,5}Nb_{0,5}$, cujos valores foram de 432 e 325, para as temperaturas de 1200°C e 1250°C, respectivamente.

Embora tenha ocorrido variação do fator de qualidade mecânica com a temperatura, a variação da composição foi muito mais significativa nos valores desta propriedade piezoelétrica. O mesmo ocorreu com a constante de frequência (N_p).

Assim, tanto a constante de frequência como o fator de qualidade mecânica foram proporcionais ao tamanho de grão e ao teor de ferro nas composições não equimolares, obtidos na temperatura de 1200°C. O maior teor de ferro resultou em maior tamanho de grão e maiores Q_m e N_p , de 432 e 2370, respectivamente. Por outro lado, o menor teor de ferro, favoreceu o menor tamanho de grão, que resultou em menores valores de qualidade mecânica e constante de frequência. Q_m e N_p , de 82 e 2035, respectivamente.

Quanto às concentrações equimolares, tanto o fator de qualidade mecânica, como a constante de frequência, não aumentaram seus valores com o maior teor e, sim, apresentaram uma diminuição destas propriedades, já que o suprimento da vacância de oxigênio favorece as características do dopante doador, isto é, do nióbio. Resumindo, a constante de frequência diminuiu nas condições de dopagem equimolares, devido a preponderância do dopante nióbio sobre o ferro. Pela mesma razão, na maior temperatura também diminuiu o fator de qualidade mecânica.

Apesar das propriedades mecânicas serem geralmente favorecidas pela presença de grãos muito pequenos, algumas propriedades piezoelétricas não são melhoradas quando diminui o tamanho de grão da peça formada. Este é o caso do fator de qualidade mecânica e da constante de frequência, que são favorecidas com o aumento do grão estimuladas, pela presença do dopante ferro (SETASUWON, 2005).

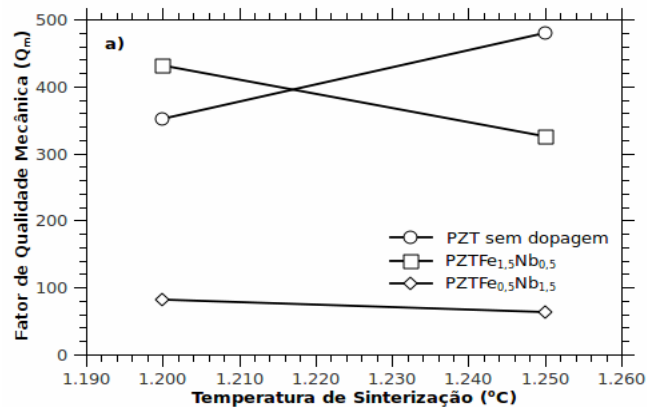


Figura 4.15 - Variação do fator de qualidade mecânica com a temperatura de sinterização para (a) PZT sem dopagem (puro), PZTFe_{1,5}Nb_{0,5} e PZTFe_{0,5}Nb_{1,5}

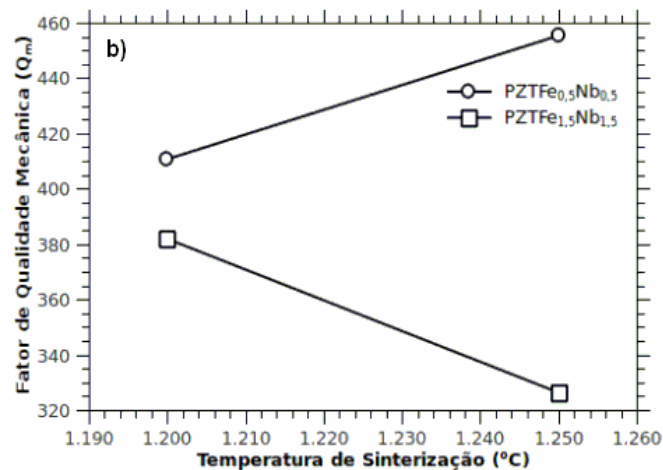


Figura 4.15 – Variação do fator de qualidade mecânica com a temperatura de sinterização para (b) PZTFe_{0,5}Nb_{0,5} e PZTFe_{1,5}Nb_{1,5}

O fator de acoplamento eletromecânico (K_p) e a constante dielétrica não são favorecidos com o aumento do tamanho de grão, que são estimuladas pela presença do dopante ferro. Pôde-se observar que para a temperatura de 1200°C obteve-se um grão maior, com maior teor de ferro, e menores valores de K_{33}^T e de K_p , de 672 e 0,48, respectivamente. No menor tamanho de grão, devido ao menor teor de ferro, os valores da constante dielétrica e do fator de acoplamento eletromecânico foram maiores, 1644 e 0,61, respectivamente. Nas concentrações equimolares não observou-se variação do fator de acoplamento com o aumento do teor dos dopantes.

Todas as variações de $\text{Tan}\delta$ investigadas foram muito pequenas, o que evidencia, provavelmente, sua pequena relação com a temperatura de sinterização.

Devido as composições terem diferentes concentrações de ferro, na etapa de polarização utilizou-se diferentes campos elétricos devido a uma possível diferença na diferente rigidez dielétrica, ocasionada pela sua dopagem, que dificulta a polarização. Para amostras com pó puro aplicou-se um campo elétrico de 3 kV/mm, para o menor teor de dopante equimolar, o campo elétrico aplicado foi de 5 kV/mm, e de 8 kV/mm para o maior teor de dopante equimolar. Como pode ser visto na Tabela 3.5. Entretanto, esta variação de campo pode ocasionar pequenas variações nas propriedades piezoelétricas (GARCIA, 2007). Baseado nisso, para efeito de comparação, foram polarizadas peças obtidas com pó puro e as outras composições (concentrações equimolares) no menor campo elétrico, 3 kV/mm. Os resultados foram similares aos resultados obtidos em diferentes campos elétricos, o que permitiu a comparação das propriedades.

4.4 Avaliação das propriedades piezoelétricas dos corpos cerâmicos com planejamento fatorial

A Tabela 4.5 mostra os resultados analisados por planejamento fatorial. Os valores utilizados mostram uma relação de cada propriedade piezoelétrica com cada formulação estudada, comparando com o titanato zirconato de chumbo puro.

Tabela 4.5 – Resultados do planejamento fatorial realizado para cada composição com o material puro e as duas temperaturas, 2².

	Propriedades piezoelétricas				
	K₃₃^T	Q_m	N_p	Tanδ	K_p
		Média			
PZT/PZTFe _{1,5} Nb _{0,5}	699	397	2327	9,9 x 10 ⁻³	0,47
PZT/PZTFe _{0,5} Nb _{1,5}	1159	244	2163	10,5 x 10 ⁻³	0,53
PZT/PZTFe _{0,5} Nb _{0,5}	778	424	2222	7,3 x 10 ⁻³	0,52
PZT/PZTFe _{1,5} Nb _{1,5}	882	385	2218	6,5 x 10 ⁻³	0,52
		Efeitos dos Fatores			
		1 (T) Temperatura			
PZT/PZTFe _{1,5} Nb _{0,5}	-38	11	20	0,003	-0,01
PZT/PZTFe _{0,5} Nb _{1,5}	-90	55	27	-0,5 x 10 ⁻¹⁰	-0,02
PZT/PZTFe _{0,5} Nb _{0,5}	-44	87	20	-5 x 10 ⁻⁴	1,5 x 10 ⁻²
PZT/PZTFe _{1,5} Nb _{1,5}	-9	37	18	1 x 10 ⁻³	1,3 x 10 ⁻²

Tabela 4.5 – Resultados do planejamento fatorial realizado para cada composição com o material puro e as duas temperaturas, 2² (continuação).

2 (C) Composição				
PZT/PZTFe _{1,5} Nb _{0,5}	-80	-37	117	7,0 x 10 ⁻³
PZT/PZTFe _{0,5} Nb _{1,5}	840	-343	-212	7,9 x 10 ⁻³
PZT/PZTFe _{0,5} Nb _{0,5}	78	17	-94	1,5 x 10 ⁻³
PZT/PZTFe _{1,5} Nb _{1,5}	287	-62	-100	zero
PZT/PZTFe _{1,5} Nb _{0,5}	-80	-37	117	7,0 x 10 ⁻³

Varição da temperatura

Os valores das constantes dielétricas (K_{33}^T) foram negativamente influenciados pela variação da temperatura para todas as composições, exceto para a composição equimolar com maior concentração de dopante. Logo, o aumento da temperatura de sinterização provocou uma diminuição nas constantes dielétricas para as três composições. O planejamento fatorial mostrou um maior valor em módulo, de 90, para a composição com maior teor de nióbio, como pode ser observado na Tabela 4.5. Isto é confirmado com a redução maior na constante dielétrica dessa composição de 1644 na temperatura de 1200°C para 1513 na temperatura de 1250°C, como pode ser observado na Tabela 4.4. Por outro lado, um valor pequeno em módulo da composição equimolar, com maior teor de dopantes, proporcionou uma coerente correlação com o aumento da temperatura, que aumentou pouco a constante dielétrica.

Pelo planejamento fatorial, os valores dos fatores de qualidade mecânica (Q_m) foram influenciados positivamente com a variação da temperatura, como mostra na Tabela 4.5. Entretanto, somente a composição equimolar com menor teor mostrou um aumento do fator de qualidade mecânica com o aumento da temperatura (Tabela 4.4). Para esta propriedade piezoelétrica, o planejamento fatorial não foi coerente com resultados experimentais, já que os fatores de qualidade mecânica não aumentaram com a elevação da temperatura de sinterização, mas o maior módulo do planejamento mostrou o aumento do Q_m com a temperatura. Neste caso, o valor negativo não pode ser levado em consideração e sim os módulos, pois pode ocorrer uma associação do aumento do teor de ferro com o aumento da temperatura no aumento do tamanho de grão, o que dificulta a avaliação separada das variáveis do planejamento, composição e temperatura.

Por outro lado, o planejamento fatorial foi coerente com os resultados experimentais da constante de frequência (N_p), já que foi positivo, indicando um aumento desta propriedade com o aumento da temperatura, em todas as composições, como pode ser visto na Tabela 4.4.

Aumentos similares, como também o módulo do planejamento fatorial, podem ser vistos Tabela 4.5.

Tanto os valores mostrados no planejamento fatorial, como os encontrados experimentalmente, da constante de perda dielétrica ($\tan \delta$) e do fator de acoplamento planar (K_p), não foram influenciados pela temperatura em nenhuma composição, como mostram as Tabelas 4.4 e 4.5.

Variação da composição

Os valores das constantes dielétricas (K_{33}^T) foram fortemente influenciados pela variação da composição. Entretanto, somente a composição com maior teor de ferro foi influenciada negativamente (Tabela 4.5), isto é, o valor da constante dielétrica da cerâmica pura foi maior que com a adição de dopantes com maior teor de ferro, onde diminuiu o valor da constante dielétrica. Em todas as outras composições, as constantes dielétricas das peças dopadas foram maiores que das peças sem dopantes (Tabela 4.4).

Em relação aos valores do fator de qualidade mecânica (Q_m), ocorreu forte influencia da composição negativamente em três composições, isto é, os valores médios desta propriedade diminuíram em três composições, quando comparado com a composição pura, sendo maior que as peças puras somente para a composição equimolar com menor teor de dopantes (Tabela 4.4). na qual Esta foi à única composição que apresentou valor positivo no planejamento fatorial desta propriedade piezoelétrica, mostrado na Tabela 4.5.

Os valores das constantes de frequência (N_p) foram fortemente influenciados pela variação da composição. Entretanto, somente na composição com maior teor de ferro, o valor foi positivo (Tabela 4.5), mostrando que esta propriedade o valor de N_p , nesta concentração de dopantes, foi maior que os valores das peças sem dopantes (Tabela 4.4).

Os índices do planejamento fatorial que representam o efeito da temperatura e o efeito da composição nas constantes de perda dielétrica ($\tan \delta$), mostraram-se pouco influentes para essa propriedade, assim como também para o fator de acoplamento planar (K_p) como pode ser visto na Tabela 4.4. No entanto, foram valores condizentes com os tabelados pela marinha americana.

5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

- a) Os pós de titanato zirconato de chumbo puro e os dopados com quantidade equimolar, de ferro e de nióbio, reagiram completamente, na razão Zr/Ti de a 52/48 para o pó puro, e em duas razões, 52/48 e 44/56 para os pós com quantidade equimolar de dopantes.
- b) Para os pós com concentrações diferentes de dopantes, as reações não foram completas, apresentando fases de produtos intermediários e indícios da fase pirocloro, na maior concentração de nióbio, embora as razões Zr/Ti tivessem sido mantidas as mesmas dos pós dopados, com concentrações equimolares.
- c) A área superficial, o tamanho médio de partículas, a densidade do pó e a microscopia eletrônica de varredura mostraram que a presença de dopantes em concentrações diferentes proporcionou uma maior área superficial, uma maior aglomeração e um menor tamanho médio de partículas, em comparação com o pó sem dopantes.
- d) O aumento da temperatura promoveu uma maior perda de massa em todas as composições estudadas, e diminuição da densidade relativa, exceto para as peças cerâmicas com pó dopado com maior concentração equimolar.
- e) Embora todas as composições tivessem elevadas perdas de massa, todas as peças apresentaram massa específica maior que 95% do valor teórico em todas as composições do pó.
- f) O crescimento do grão foi promovido pelo aumento da temperatura e pela presença do dopante ferro na composição, o que favorece a formação de vacância de oxigênio e a fratura transgranular.
- g) As propriedades piezoelétricas das cerâmicas com pós que utilizaram concentrações diferentes de dopantes são correlacionadas com o maior teor do dopante. Por outro lado, estas propriedades para os pós dopados com concentrações equimolares apresentaram predominância dos efeitos do nióbio, já que as vacâncias de oxigênio são suprimidas nestas condições, diminuindo o efeito do íon ferro nas propriedades piezoelétricas.
- h) Em todas as condições de processamento das cerâmicas piezoelétricas, as constantes de perdas foram pequenas. As variáveis de processamento estudadas não influenciaram muito o fator de acoplamento planar, ocorrendo um pequeno acréscimo em três composições, e uma diminuição com a maior concentração de ferro.
- i) A co-dopagem melhorou as propriedades piezoelétricas e promoveu propriedades intermediárias entre os tipos II e III, já que os titanatos zirconatos de chumbo dopados com somente ferro tem baixa constante dielétrica e os dopados com somente nióbio tem baixo

fator de qualidade mecânica. Assim, as propriedades piezoelétricas das cerâmicas obtidas nesta dissertação são promissoras, já que as constantes dielétricas foram elevadas e o fator de qualidade mecânica não foi tão inferior ao valor citado em literatura.

Trabalhos Futuros

- 1) Síntese de PZT dopado com outras concentrações mais otimizadas de Nb^{5+} e Fe^{3+} com base em planejamento experimental;
- 2) Sinterização de composições dopadas com nióbio e ferro a temperatura de 1100°C por 3,5h;
- 3) Estudo de minimização da perda de chumbo por volatilização com a modificação do sistema fechado de sinterização;
- 4) Fazer curvas de histerese, para saber valores do campo coercitivo;
- 5) Modelagem computacional de algumas propriedades piezoelétricas;
- 6) Estudo de preparação de cerâmicas piezoelétricas por mistura de óxidos em pequena escala;
- 7) Preparação de amostras para análise de microscopia eletrônica de transmissão, para revelar os domínios ferroelétricos;
- 8) Estudo da cinética de crescimento de grão de amostras PZT dopadas com nióbio e Ferro;
- 9) Estudo de envelhecimento de cerâmicas dopadas com nióbio e ferro após, 10, 100 e 1000 dias;
- 10) Análise por Rietveld de PZT dopado com nióbio e ferro;
- 11) Determinação do d_{33} de cerâmicas dopadas com nióbio e ferro.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, M. C.; PEREIRA, F. R.; SANTOS, M. A. P.; PAULO, E.G.; ROCHA, A. C. M. Efeito do tempo de sinterização nas propriedades piezoelétricas de cerâmicas PZT/Sr. In: ENCONTRO DE TECNOLOGIA EM ACÚSTICA SUBMARINA (ETAS), 7., 2007, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro, 2007. V. 1, p. 182-189.
- ASAKURA, Y.; NISHIDA, T.; MATSUOKA, T.; KODA, S. Effects of ultrasonic frequency and liquid height on sonochemical efficiency of large-scale sonochemical reactors. Ultrasonics Sonochemistry, v. 15, p. 244–250, 2008.
- ASHLEY, S. Músculos artificiais. Disponível em: http://www2.uol.com.br/sciam/reportagens/musculos_artificiais. Acesso em: 2008.
- ATCP - Cerâmicas piezoelétricas. Disponível em: <http://www.atcp.com.br/?p=ceramicas> . Acesso em: 2008.
- ATKIN, R.B.; FULRATH, R.M., Point defects and sintering of lead zirconate-titanate, J. Brit. Cer. Soc., v. 54 (5), p.265-70, 1971.
- BALL, B.L.; SMITH, Ralph C. A stress-dependent hysteresis model for PZT-based transducers. Statistical and Applied Mathematical Sciences Institute - Sami, 2004.
- BARROS, I. N. Introdução à teoria de transdutores hidroacústicos Parte I. In: Relatório Técnico – 0913-0002-IT/91- E. Rio de Janeiro: Instituto de Pesquisas da Marinha - IPqM, 1991. p. 34-7.
- BERLINCOURT, D. Parameters of piezoelectric ceramics, eletronic transducer materials. In: Oskar Matiat, 1984. p. 100-20.
- BERLINCOURT, D. Piezoelectric ceramics: characteristics and applications. J. Acoustical.Soc. Am., v. 70, n. 60, p. 1586-95, 1981.
- BONDUELLE, G. M. Aplicação do planejamento de experimentos no controle da fabricação de chapas de fibras de madeira. Cerne, 6, p. 1 – 10, 2000.. Disponível em: <<http://www.dcf.ufla.br/cerne/Revistav6n2/1-ARTIGO.com>> . Acesso em: 8 Jun. 2008
- BRAGA, N. C. Oscilador Hartley para RF. Saber Eletrônica, Ano 19. Disponível em URL: <http://www.sabereletronica.com.br/secoes/leitura/614>. Acesso em: 2008.
- BRAGA, N. C. Transformadores piezoelétricos. Saber Eletrônica - Ano 42, n. 402, 2006, Disponível em URL: <http://www.sabereletronica.com.br/secoes/leitura/694> . Acesso em 2008.
- BUCHANAN, R. C. Ceramics materiais for eletronics, processing. properties and applications. New York and Basel, 1986.
- CALLISTER, W. D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

CAVACO, Márcia Cristina. Processamento e características piezelétricas de cerâmicas utilizadas em transdutores eletroacústicos. 2005. Dissertação (Mestrado) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

CHANDRATREYA, S. S. et al. Reaction mechanisms in the formation of PZT solid solutions. J. Amer. Cer. Soc. v. 64, n. 7, p. 422- 425, 1981.

CHEN T.Y.; CHU, S.Y.; CHANG, R.C.; CHENG C.K.; HONG, C.S.; NIEN, H.H. The characteristics of low-temperature sintered PbTiO₃ based ceramics and its applications. Sensors and Actuators A, v. 134, p. 452–456, 2007.

DANG, F.; ENOMOTO, N.; HOJO, J.; ENUPUKU, K. Sonochemical synthesis of monodispersed magnetite nanoparticles by using an ethanol–water mixed solvent. Ultrasonics Sonochemistry, v. 16, p. 649–654, 2009.

DROESCHER, R.E.; SOUSA, V.C.; BERGMAN, C.P. Obtenção de cerâmicas piezoelétricas do tipo PZT-PMN. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 18., 2008, Porto de Galinhas-PE. Anais... Porto de Galinhas, 2008.p. 1428-1437. CD-Rom.

EDO CORPORATIONS. ElectroCeramics products. Disponível em: <<http://www.edoceramic.com>> e <<http://www.edocorp.com>> . Acesso em: 2006

ELECTROCERAMICS. Electroceramics Research - Institute for Materials Research, University of Leeds. UK. Disponível em: <<http://www.materials.leeds.ac.uk/faciliti.htm~electroceramics>>. Acesso em: 2001

FAPESP. Dentes preservados. Disponível em: <http://revistapesquisa.fapesp.br/extras/imprimir.php?id=2167&bid=1> . Acesso em: 2008

FELISBERTO, R.I.; SOUZA, W.R. Sistema de controle da densidade aparente em função da variação de umidade do pó. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 37., Curitiba, 1993. Anais... V.II, pp., Curitiba, PR, 1993.

FERNÁNDEZ, J. F.; MOURE, C.; VILLEGAS, M.; DURÁN, P.; KOSEC, M.; DRAZIC, G. Compositional fluctuations and properties of fine-grained acceptor-doped PZT Ceramics. Journal of the European Ceramic Society, v. 18, n. 12, p. 1695-1705, 1998.

GALASSI, C. et al. Processing and characterization of high Q_m ferroelectric ceramics. J. European. Ceram. Soc., v.19, p.1237- 41, 1999.

GARCIA, D. Cerâmicas de titanato de chumbo (PbTiO₃) dopadas com La, Sr, Nb e Mn: preparação e caracterização. 1989. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física e Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos- SP, 1989.

GARCIA, J.E.; PÉREZ, R.; ALBAREDA, A.; EIRAS, J.A. Non-linear dielectric and

piezoelectric response in undoped and Nb⁵⁺ or Fe³⁺ doped PZT ceramic system, Journal of the European Ceramic Society, v. 27, p. 4029–4032, 2007.

GEDANKEN, A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. Ultrasonic Sonochemistry, v. 11, p. 47-55, 2004.

GUILLOIN, O.; THIEBAUD, E.; PERREUX, D. Tensile fracture of soft and hard PZT. Interation Journal of Fracture, 2002.

HAERTLING, G.H.; Ferroelectric ceramics: history an techonology. J. Am. Ceram. Soc., v. 82, p. 797- 818, 1999.

HIREMATH, B.V.; KINGON, A.I.; BIGGERS, J.V. Reaction in the formation of lead zirconate-lead –titanate solid solution: role of raw materials. J. Amer. Cer. Soc., v. 66, n. 11, p.790-794, 1983.

INCE, N. H.; TEZACANLI, G.; BELEN, R. K.; APIKYAN, I. G. Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications. Applied Catalysis B: Environmental, v. 29, p. 167-176, 2001.

IRE. Standarts on piezoelectrics crystal: measurements of piezoelectric ceramics. Proc. IRE, v. 61, n. 1451, p. 1161-1169, 1961.

ISO13320: Particle size analisys – Laser diffraction methods part 1: general principles. ISO Standards Authority, 1999

JAFFE, B.; COOK, W.R.; JAFFE, H. Piezoelectric ceramics. London: NewYork: Academic Press, 1971.

JEONG, Y.Y.; LEE, J.; HONG, S. J. Piezoelectric characteristics of low temperature sintering Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O₃ according to the addition of CuO and Fe₂O₃. Sensors and Actuators A, v. 135, n. 1, p. 215-219, 2007.

JUNZHONG, W.; HU, Y.; ZHANG, R.; SONG, L.; CHEN, Z. Sonochemical preparation of net-lead zirconate titanate (PZT). Journal of Crystal Growth , v. 263, p. 377–384, 2004.

KANTHA, P.; PENGPAT, K.; JARUPOOM, P.; INTATHA, U.; RUJIJANAGUL, G.; TUNKASIRI, T. Phase formation and electrical properties of BNLT–BZT lead-free piezoelectric ceramic system. Current Applied Physics, v. 9, p. 460–466, 2009.

KEIZER, K. et al. Influence of particle size and structure of ZrO₂ on microstructure development ands dielectric constant of PbZr_{0,5}Ti_{0,5}O₃. Mat.Res.Bull., v. 8, p.533-544, 1973.

KINGON, A. I; CLARK, J. B. Sintering of PZT ceramics: atmosphere control. J. Amer. Cer. Soc., v. 66, p. 253 – 256, 1981.

KISTLER. The piezoelectric effect, theory, design and usage. Disponível em: <http://www.globalspec.com/kistler/ref/tech_theory_text.Htm> . Acesso em: 2008.

LANG, Sidney B. Pyroelectricity: from ancient curiosity to modern imaging tool. Physics Today, 2005.

LENTE, M., H. Caracterização de reorientação de domínios ferroelétricos em cerâmicas a base de PZT. 1997. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP, 1997.

MALGHAN, S.G. et al. Physical and chemical characterization of ceramic powders. Ceramics, Today -Tomorrow's Ceramics: Part D, v. 66D, p. 3249-59, 1991.

MALGHAN, S.G. Characterization of ceramic powders. Engineered Materials Handbook, v. 4, n.11 p. 65-72, 1991.

MANNHEIMER, Walter A. Microscopia dos materiais: uma introdução. Rio de Janeiro, E-Papers 2002.

MARKOVIC, S.; MITRIC, M.; STARCEVIC, G.; USKOKOVIC, D. Ultrasonic deagglomeration of barium titanate powder. Ultrasonics Sonochemistry, v.15, p. 16-20, 2008.

MAT 271. Crystals structures. Disponível em: <http://www.public.iastate.edu/~bastaw/Courses/Mate271.html> . Acesso em: 2009.

MAZON, T. Obtenção de PZN com fase e microestrutura controlada. Araraquara, 1997.

MILITARY STANDARDS- DOD-STD –1376 SH- Piezoceramics applied in Sonar Transducers. U.S. Department of Defense- Standards, number –1376 (-DoD-Std – 1376 SH FSC 5845), US Gov. Print-off, 02-28-1984. Washington, DC, 1984.

MORGAN ELECTROCERAMICS. Piezoelectric Ceramics - Properties and Applications. Tutorial Morgan Electroceramics – Philips components. Eindhoven. Disponível em: <http://www.morganelectroceramics.com/>. Acesso em: 2008

MOURE, C. et al. Microstructural and piezoelectric properties of fire grained PZT ceramics doped with donor and/ or acceptor cations. Ferroelectrics, v.127, p. 113-18, 1992.

MSPC. Efeito piezoelétrico. Disponível em: <http://www.mspc.eng.br/eletrn/piezo110.shtml> . Acesso em: 2008

NADER, G. Desenvolvimento de técnicas e caracterização de transdutores piezoelétricos. 2002. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. Como fazer experimentos. 3.ed. Campinas, Ed. da UNICAMP, 2001.

OBRADOVIC, N.; MITROVIC, N.; PAVLOVIC, V. Structural and electrical properties of sintered zinc-titanate ceramics. Ceramics International, v.35, p. 35-37, 2009.

OKAYASU, M.; OTAKE, M.; BITOH, T.; MIZUNO, M. Temperature dependence of the fatigue and mechanical properties of lead zirconate titanate piezoelectric ceramics, International Journal of Fatigue, v.31, p. 1254-126, 2009.

PEREIRA, F.R.; MACHADO, J.C.; FOSTER, F.S. In vitro ultrasound characterization of coronary artery wall using temperature dependent wave speed. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, v. 50, n. 11, p. 1474-1485, 2003.

PEREIRA, F.R.; MACHADO, J.C.; PEREIRA, W. C. A. Ultrasonic wave speed measurement using the time-delay profile of rf-backscattered signals: Simulation and experimental results. Journal of the Acoustical Society of America, v. 111, n. 3, p. 1445-1453, 2002.

PEREIRA, F.R.; PEREIRA, W. C. A.; MACHADO, J. C. Ultrasonic wave speed measurement using the time-delay profile of rf-backscattered signals. Ultrasonics, v. 38, n. 1, p. 708-710, 2000.

PIEZO KINETICS. About our piezo forms. Disponível em: <http://www.piezokinetics.com/forms_and_methods.htm> . Acesso em: 2006.

PIEZOMOTOR. PiezoWave. Disponível em: <http://www.piezomotor.se/pages/PWtechnology.html> . Acesso em: 2008

POJUCAN, M.M.S.; SANTOS, M.C.C.; LOURO, L.H.L.; ANDRADE, M. C.; PINHEIRO, M. Efeito da co-dopagem de Fe-Nb nas propriedades piezelétricas de cerâmicas PZT. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 18., 2008, Porto de Galinhas, PE. Anais... Porto de Galinhas, 2008.

POJUCAN, M.M.S.; SANTOS, M.C.C.; PEREIRA, F. R.; PINHEIRO, M. A. S.; ANDRADE, M. C. Piezoelectric properties of pure and (Nb⁵⁺ + Fe³⁺) doped PZT ceramics. Ceramics International, 2009. Submetido para publicação.

POJUCAN, M.M.S.; SANTOS, M.C.C.; ANDRADE, M.C.; PINHEIRO, M.A.S. Planejamento fatorial de experimentos na preparação de cerâmicas piezelétricas. In: ENCONTRO DE MODELAGEM COMPUTACIONAL, 11., 2008, Volta Redonda. Anais... Volta Redonda, 2008. V. 1. p.1-11, 2008.

PRIETO, M. G. L.; DAINESI, E. A.; KAWAUCHI, M. Y. O uso do ultra-som na movimentação dentária induzida. R. Dent. Press. Orto. Facial, v. 10, n. 5, p. 83-98, 2005.

REZENDE, S. M. Materiais e dispositivos eletrônicos. 2.ed. [São Paulo]: Editora Livraria da Física, 2004.

ROCHA, A. C. M. Utilização de ultra-som em reações de saponificação e bromação. 2003. Dissertação (Mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

RODRIGUES, D. C. M.; ARAÚJO, E. B.; FELIX, A. A. síntese e caracterização de filmes finos de PMN-35PT. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 18., 2008, Porto de Galinhas. Anais ... Porto de Galinhas, 2008.

RONCARI, E., ET AL, A Microstructural study of porous piezoelectric ceramics obtained by different methods. J. Eur. Cer. Soc., v. 21, p. 409-417, 2001.

SANTOS, M. A. P. Síntese e caracterização de cerâmica piezoelétrica tipo PZT utilizada em transdutores eletroacústicos a partir de insumos nacionais. 1998. Dissertação (Mestrado) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1998.

SATO, Y.; SUGIMOTO, M. Piezoelectric transformer with an improved armor case. Freepatentsonline. Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com/6054798.pdf>> . Acesso em: 2009

SEIDEL, A. C.; BAPTISTA-SILVA, J. C. C.; MIRANDA, J. F. Diagnóstico clínico e exames subsidiários da trombose venosa profunda. Rev. Soc. Bra. Clin. Méd., v. 1, n. 3, p. 74-82. 2003.

SETASUWON, P.; VANEESORN, N.; KIJAMNAJSUK, S.; TAHNABOONSOMBUT, A. Nanocrystallization of Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ piezoelectric material. Science and Technology of Advanced Materials, v. 6, p. 278–281, 2005.

SHIRANE, G.; SUZUKI, K. J. Phys. Soc. Japan, v. 7, p. 333, 1952.

TAKAHASHI, S. Effects of impurity doping in lead zirconate-titanate ceramics. Ferroelectrics, v. 41, p. 143-156, 1982.

TSAI, C.C.; CHU, S.Y.; LIANG, C.K. Low-temperature sintered PMnN-PZT based ceramics using the B-site oxide precursor method for therapeutic transducers. Journal of Alloys and Compounds, n. 478, p. 516–522, 2009.

WAANDERS, J. W. Properties and applications, morgan electro ceramics- Philips Components. Eindhoven, april 1991.

WEBB, P.A.; ORR, C. Analytical methods in fine particle technology. Micromeritics Instrument Corporation, Norcorrs, GA, 1998.

WESTON, T.B.; WEBSTER, A.H.; MACNAMARA, V.M., Lead zirconate-lead titanate piezoelectric ceramics with iron oxide additions, J. amer. Cer. Soc. v. 52 (6), p. 253-256, 1969.

YOSHIYUKI, A.; YASUDA, K.; KATO, D.; KOJIMA, Y.; KODA, S. Short communication Development of a large sonochemical reactor at a high frequency. Chemical Engineering Journal, v. 139, p. 339–343, 2008.

ZAGHETE, M.A. Síntese por fusão alcalina da zircônia a partir da zirconita: caracterização e preparação do titanato zirconato de chumbo. 1985. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 1985.

ZHOU, C.; LIU, X. Effect of B-site substitution of complex ions on dielectric and piezoelectric properties in (Bi_{1/2}Ni_{1/2})TiO₃. Materials Chemistry and Physics, v. 108, p. 413-416, 2008.

**APÊNDICE 1 – CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS PRECURSORES, DAS
COMPOSIÇÕES**

6.1 Difratoograma dos óxidos precursores

De acordo com os difratogramas de raios-X mostrados nas Figuras 6.1, 6.2 e 6.3 comparados com os padrões JCPDS ICDD-2002, foram observadas nos precursores a fase tetragonal (Litargirio) e fase ortorrômbica (Massicot) para o óxido de chumbo II (PbO). A fase identificada no óxido de titânio (TiO₂) foi a tetragonal (Anatase) e para o óxido de zircônio a fase monoclínica (Badeleita), fases essas que estão de acordo com a dos óxidos precursores usados para na obtenção da composição PZT.

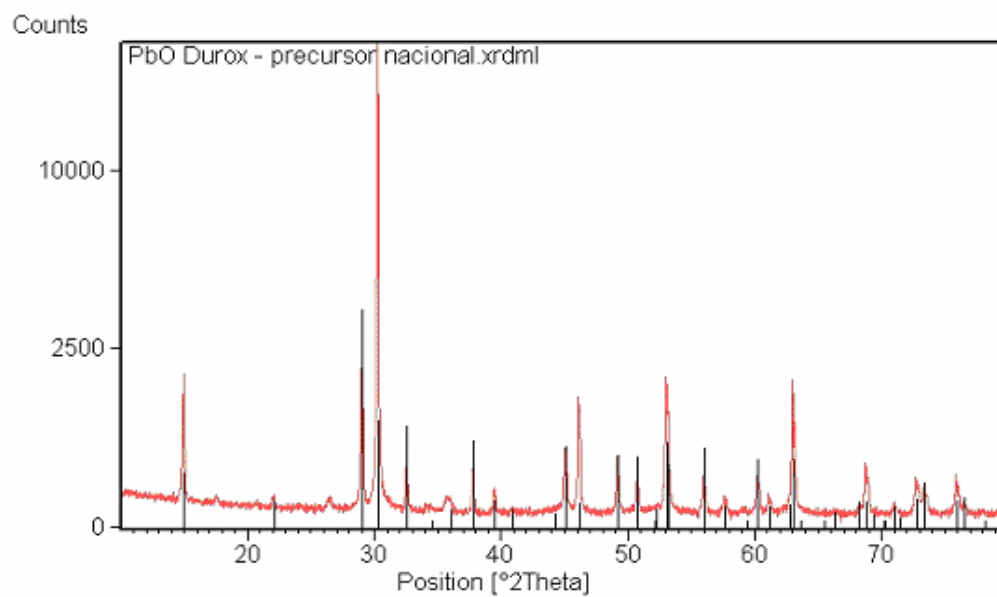


Figura 6.1 – Difratoograma de raios-x dos óxidos de chumbo (PbO) da empresa Durox analisado pelo padrão JCPDS – ficha 01-077-1971.

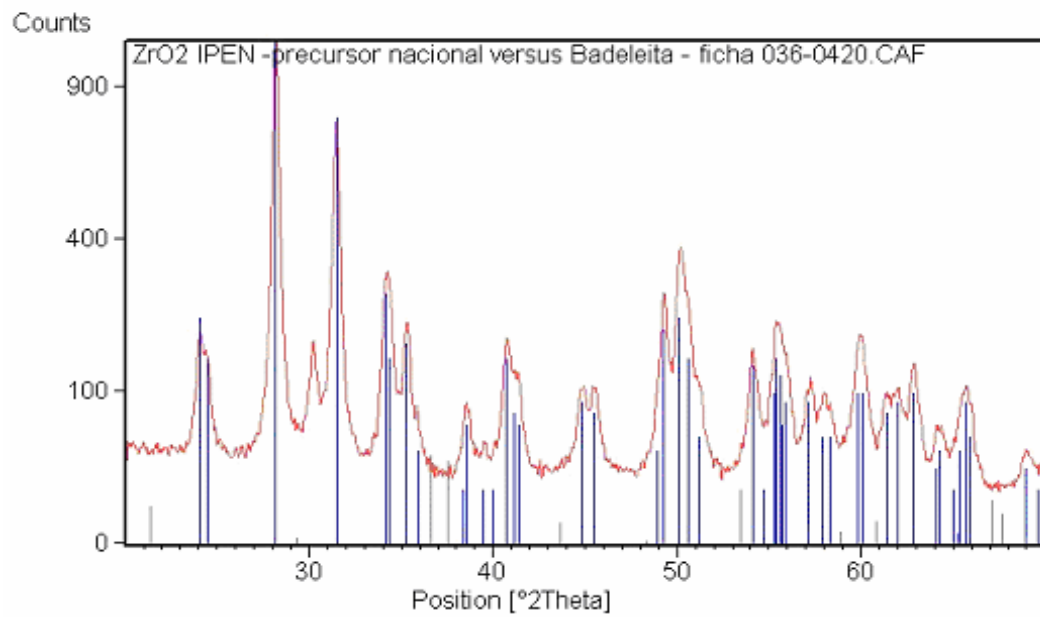


Figura 6.2 – Difratoograma de raios-x dos óxidos de zircônio (ZrO₂) do IPEN analisado pelo padrão JCPDS – ficha 00.036-0420.

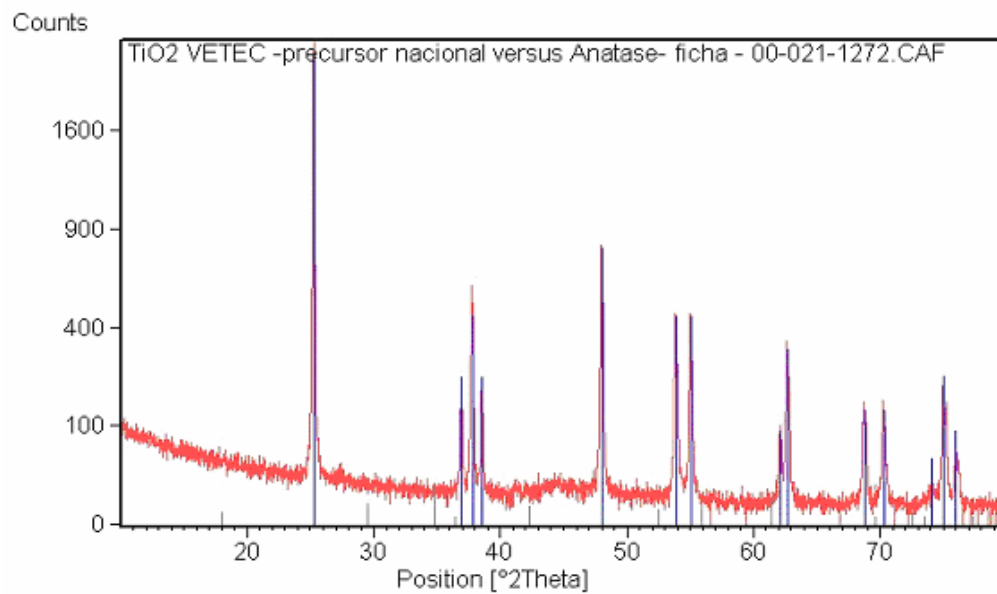


Figura 6.3 – Difratoograma de raios-x dos óxidos de titânio (TiO₂) da empresa vetec analisado pelo padrão JCPDS – ficha 00-021-1272.

6.2 Difratoogramas de raios-x dos pós calcinados com diferentes composições

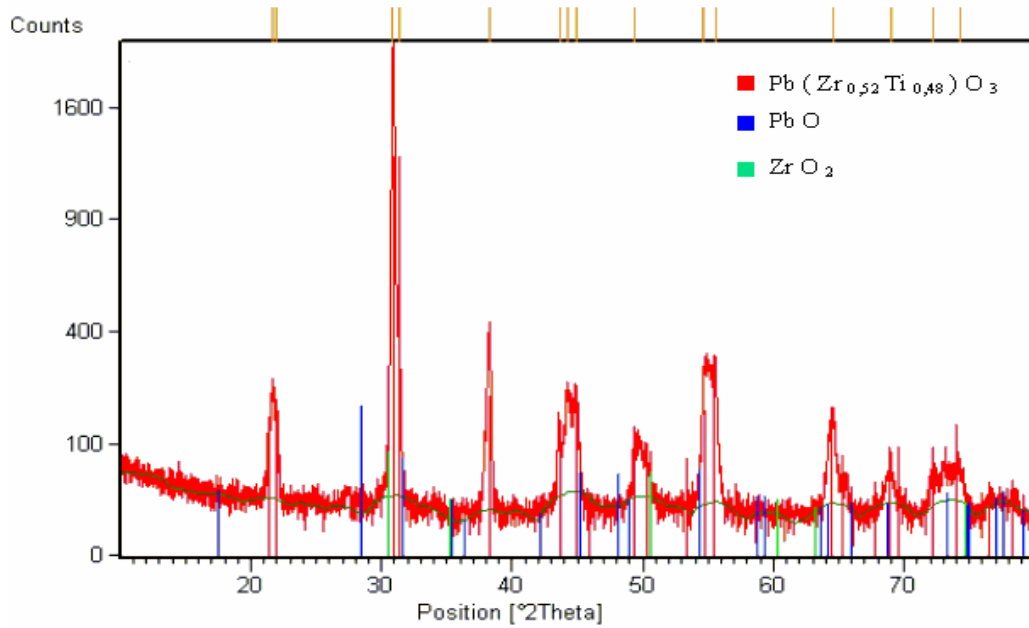


Figura 6.4 – Difratoograma do pó de titanato zirconato de chumbo puro.

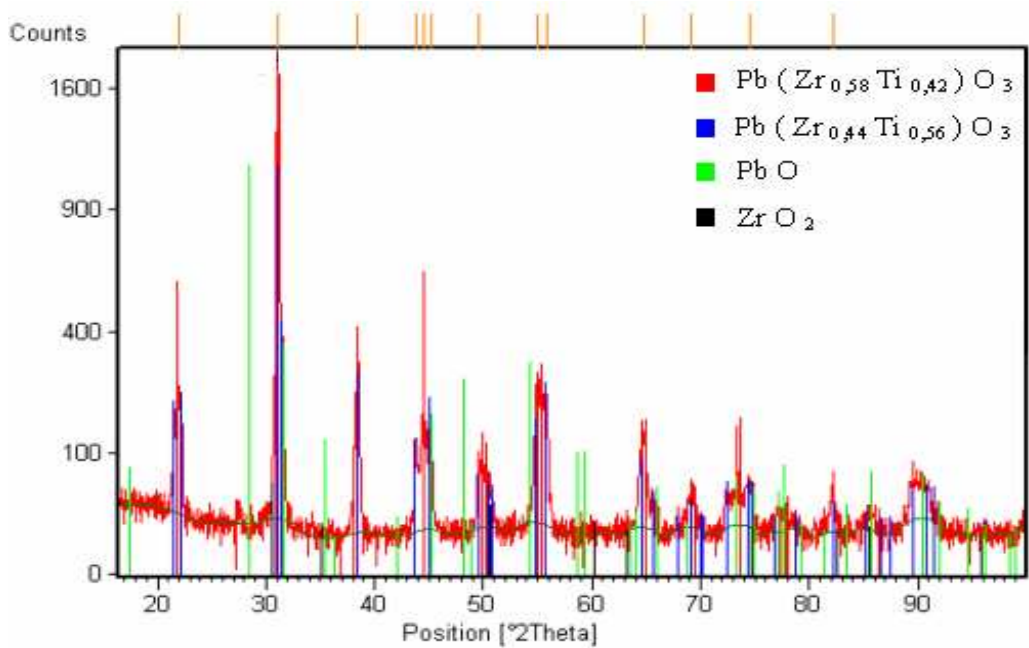


Figura 6.5 – Difratoograma do pó de titanato zirconato de chumbo com composição, $\text{PZTFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}$.

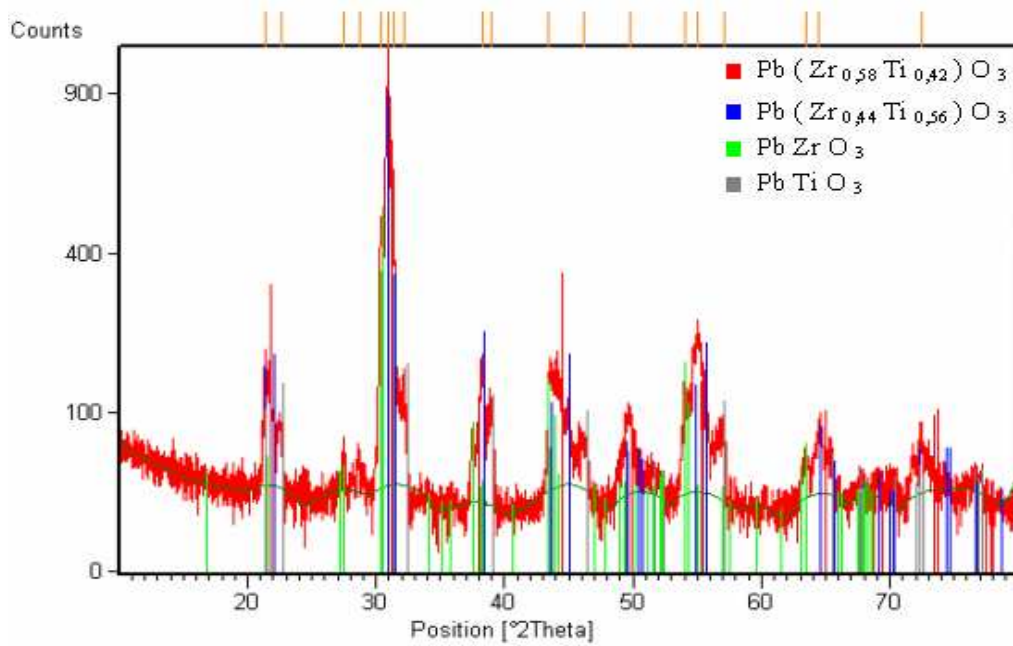


Figura 6.6 – Difratoograma do pó de titanato zirconato de chumbo com composição, $\text{PZTFe}_{1,5}\text{Nb}_{0,5}$.

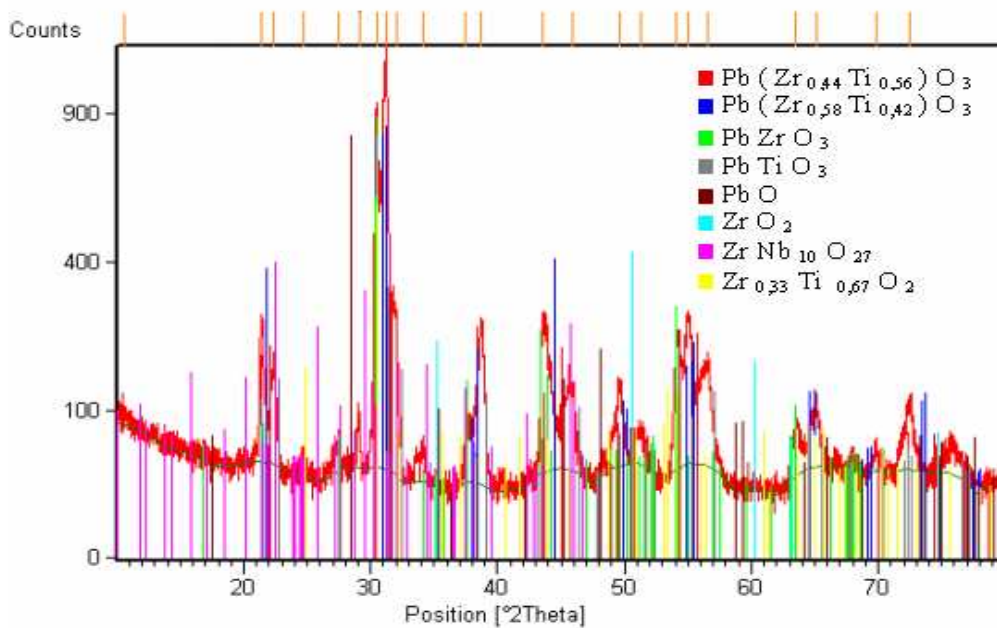


Figura 6.7 – Difratoograma do pó de titanato zirconato de chumbo com composição, $\text{PZTFe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}$.

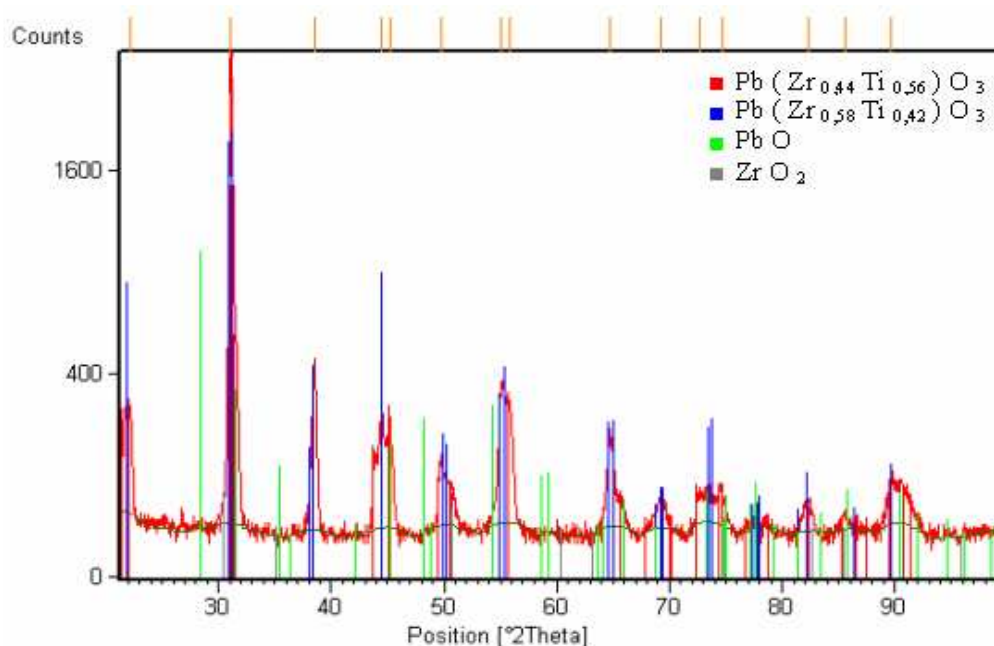


Figura 6.8 – Difratoograma do pó de titanato zirconato de chumbo com composição, PZTFe_{1,5}Nb_{1,5}.

6.3 B.E.T., dispersão de laser, densidade e pureza dos óxidos precursores.

Os resultados de B.E.T., dispersão de laser, densidade e pureza estão expostos na tabela 6.1 para os óxidos de chumbo, de titânio, de zircônio, de nióbio e de ferro.

Tabela 6.1 - Tabela com as dados das análises de B.E.T., dispersão de laser, densidade e pureza dos óxidos precursores.

Precursores	Fórmula	Empresa	B.E.T.	Dispersão	Densidade ^(a)	Pureza
			m ² /g	a laser	g/cm ³	(%)
			m ² /g	µm		
Óxido de Chumbo	PbO	Durox	0,4073	2,73	9,31	99,92 ^(a)
Óxido de Zircônio	ZrO ₂	IPEN	41,44	1,86	5,48	95,84 ^(b)
Óxido de Titânio	TiO ₂	Vetec	8,82	0,38	4,30	98,88 ^(b)
Óxido de Nióbio	Nb ₂ O ₅	Aldrich	-	-	-	99,98 ^(a)
Óxido de Ferro	Fe ₂ O ₃	Aldrich	-	-	-	99,99 ^(a)

Os óxidos de Fe₂O₃ e Nb₂O₅ foram utilizados como precursores para a obtenção dos íons

dopantes nas composições estudadas. Seus valores de pureza foram de 99,99% e 99,98% respectivamente. Já os óxidos precursores usados para a preparação da matriz piezoelétrica, apresentaram valores de 99,92% para o PbO. A caracterização dos valores de pureza do TiO_2 e ZrO_2 foi pelo método de fluorescência de raios-X e apresentaram os valores de 98,88 e 95,84% respectivamente, ilustrado na Tabela 6.1.

Verificou-se a existência de elevada pureza para a maioria dos óxidos, exceto para o óxido de zircônio com aproximadamente 4% de impureza.

Os valores de pureza devem ser altos, para que impurezas não impeçam as avaliações das influências dos dopantes adicionados no sistema. Já os tamanhos médios das partículas dos precursores devem apresentar valores micrométricos para que promova uma boa conformação resultando em uma alta densificação do corpo a verde e sinterizado.

Na Figura 6.9 observam-se os gráficos de distribuição granulométrica dos precursores. Os valores dos tamanhos médios das partículas com 50% de massa acumulada do PbO foi de 9,54 μm , já os valores médios dos tamanhos das partículas do ZrO_2 para 50% da amostra foi de 18,78 μm . O menor tamanho médio de partículas menor foi do dióxido de titânio, com 0,38 μm .

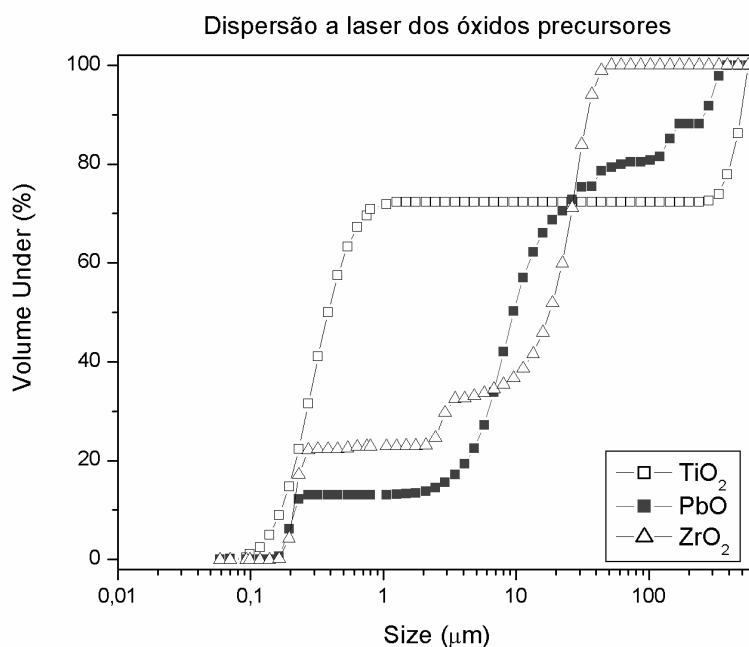


Figura 6.9 - Gráfico de dispersão de laser dos óxidos precursores (PbO , ZrO_2 e TiO_2).

De acordo com a Tabela 6.1 e a Figura 6.9, o ZrO_2 e o PbO apresentaram tamanho de partícula alto, porém a área de superfície do PbO foi pequena, o que provavelmente representa

evidências de aglomerados e não tamanho de partícula. O TiO_2 apresentou tamanho de partícula baixa, porém sua área de superfície apresentou valor inferior ao ZrO_2 ($8,8145 \text{ m}^2/\text{g}$). Segundo Beltrão (2005), este comportamento pode estar relacionado a partículas altamente irregulares ou porosas. Literaturas mostram que quanto maior a área de superfície, menor é tamanho da partícula (WEBB, 1998). Podendo somente ser observado com o óxido de ZrO_2 .

Com base nos valores obtidos, indica, provavelmente, que a caracterização por dispersão de laser mediu tamanho de aglomerado de partículas o que justifica os valores obtidos de B.E.T.

APÊNDICE 2 - ROTINA DO SOFTWARE DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL
2²

6.4 Rotina do programa de planejamento fatorial 2²

```

Program Fatorial
Implicit None
C
Integer a11, a12, a13, a14, a22, a24, a33, a34
Integer a21, a23, a31, a32, a41, a42, a43, a44
C
Data a11/1/, a12/1/, a13/1/, a14/1/
Data a21/-1/, a22/1/, a23/-1/, a24/1/
Data a31/-1/, a32/-1/, a33/1/, a34/1/
Data a41/1/, a42/-1/, a43/-1/, a44/1/
C
Real y1, y2, y3, y4
Real Xty1, Xty2, Xty3, Xty4
Real Vm, V1, V2, V3
C
Write (*,*) 'Programa Fatorial 2x2'
C
Write (*,*) 'Entre com das respostas para os ensaios:'
C
Write (*,*) '(1)='; READ (*,*) y1
Write (*,*) 'a=';READ (*,*) y2
Write (*,*) 'b=';READ (*,*) y3
Write (*,*) 'ab=';READ (*,*) y4
C
Xty1=(a11*y1+a12*y2+a13*y3+a14*y4)
Xty2=(a21*y1+a22*y2+a23*y3+a24*y4)
Xty3=(a31*y1+a32*y2+a33*y3+a34*y4)
Xty4=(a41*y1+a42*y2+a43*y3+a44*y4)
C
Vm=Xty1/4
V1=Xty2/2
V2=Xty3/2

```

```
V3=Xty4/2
C
Write (*,*) 'Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2x2'

Write (*,*) 'Media=', Vm

Write (*,*) 'Efeitos Principais'

Write (*,*) '1=', V1

Write (*,*) '2=', V2

Write (*,*) 'Efeito da interacao'

Write (*,*) '12=', V3

End
```