

Una vez obtenido el compuesto de interés, es necesario conocer la distribución de tamaños que poseen las partículas correspondientes, para lo que se utiliza la Microscopia Óptica en polvos (o cualquier equipo comercial que permita esta información).

En el proceso de sinterización pueden resaltarse tres etapas:¹ I. extracción del aglutinante, II. densificación y III. crecimiento de grano. De ahí, la importancia de conocer cómo ocurre el proceso, a partir de la determinación de la temperatura, el tiempo y la velocidad de calentamiento y enfriamiento. Para la extracción del aglutinante existe una razón crítica de calentamiento, la cual depende del espesor y del material compactado.⁴

En general, la temperatura y el tiempo de sinterización influyen en la densidad de las cerámicas en una forma compleja. Zhang y col.⁵ estiman los tiempos requeridos para este proceso a partir de un arreglo regular de partículas circulares, destacando que la cinética consta de tres etapas típicas: una primera muy rápida, seguida de una etapa lenta y finalmente, una tercera muy rápida, que concluye con el colapso de la porosidad. Experimentalmente se trabaja sólo, fundamentalmente, en la primera etapa, donde la densidad alcanza entre el 94 y el 96 % de la densidad teórica. Intentar llegar al colapso de los poros, además de ser muy caro, puede provocar un descontrol en la atmósfera de plomo para cerámicas PZT.⁵

Los estudios del proceso de sinterización, como la microscopia de calentamiento, permiten determinar la temperatura y el tiempo necesario para sinterizar un material.⁶ Otro método puede ser utilizar un dilatómetro en la muestra.⁷ La sinterización puede ser estudiada de muchas formas, entre ellas como un proceso viscoso⁸⁻¹¹ o como un proceso de difusión.^{5,12,13} Los indicadores más importantes a controlar durante el estudio de este proceso son: *composición química, temperatura, distribución del tamaño de partícula y tamaño medio de partícula*.^{14,15}

Las características eléctricas son determinadas después de colocar contactos eléctricos y polarizar el material. Las mediciones se realizaron según lo establecido por las normas internacionales para materiales piezoeléctricos.¹⁶ La frecuencia de resonancia y antiresonancia, la impedancia eléctrica en la resonancia para los modos radial y de espesor y la capacidad a 1 kHz son medidos. Ellos permiten calcular las características electromecánicas del material [constante de acoplamiento electromecánico del modo radial (Kp), constante de acoplamiento electromecánico del modo espesor (Kt), permitividad eléctrica (ϵ) y factor de calidad mecánico (Qm)].

Se emplearon los métodos de control y caracterización siguientes:

1. Difracción de Rayos X (DRX)
2. Microscopia Óptica (MO) $\begin{cases} \text{a) en polvos (MO)} \\ \text{b) en cerámicas (MOC)} \end{cases}$
3. Análisis Térmico Diferencial (ATD)
4. Caracterización de propiedades eléctricas (CPE).

El procedimiento de control para la puesta a punto del método de obtención de cerámicas PZT fue el siguiente:

Etapas	Métodos de control
Selección y caracterización inicial de los materiales de partida	← 1, 2a
Molida	← 2a
Calcinación	← 3 ← 1, 2a
Sinterización	← 1, 2b, 4

PARTE EXPERIMENTAL

Calcinación

Se estudió la reacción de formación (calcinación) de la cerámica PZT para obtener la composición $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$. Se trabajó con diferentes materias primas para determinar las combinaciones posibles con los reactivos siguientes:

PbCO_3 (%)	ZrO_2 (%)	TiO_2 (%)
Merck (99)	BDH (99)	Sigma (99,5)
Reachim (99,5)	Riedel (99)	Riedel (99)
—	—	BDH (98)

En particular, se presentan los resultados para los casos:

Reactivo	a)	b)
PbCO_3	Merck	Reachim
ZrO_2	BDH	Riedel
TiO_2	Sigma	Riedel

A los reactivos de partida se les realizó un control para determinar su pureza y sus estructuras cristalográficas, cuyos resultados coincidieron con los certificados de los fabricantes.

El ATD se realizó en un derivatógrafo Q-1500 D (MOM, Hungría), con sensibilidad en DTA-250, TG-500, DTG-1 mV, velocidad-10 °C/min, con portamuestra y muestra patrón de alúmina. Los residuos de ATD se analizaron por DRX mediante un difractómetro Phillips, con radiación filtrada $\text{Cu K}\alpha$ entre $10^\circ < 2\theta < 60^\circ$.

En los resultados de los ATD (Fig. 2) los picos endotérmicos a $T = 347^\circ\text{C}$ y $T = 460^\circ\text{C}$ (Fig. 2a) correspondieron a diferentes etapas de disociación de carbonatos básicos de plomo ($\text{Pb} \cdot \text{PbCO}_3$, $2\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$), así como a la formación de óxido de plomo en sus modificaciones tetragonal (litargirio) y rómbica (massicot).¹⁷ Estas transformaciones implican pérdida de peso, como puede observarse en la curva de TG.

El pico exotérmico a $T = 588^\circ\text{C}$ correspondió a la formación en estado sólido de titanato de plomo (PT). Esta transformación no implica ni ganancia ni pérdida de peso. Según García¹⁸ el titanato de plomo se forma a temperaturas cercanas a 650°C , pero es evidente que la no coincidencia en temperatura se debe a las condiciones experimentales en cada caso. Hiremath y Kingon¹⁹ identifican por DRX la formación de PT a los 600°C .

Los picos exotérmicos en el intervalo de temperaturas $700^\circ\text{C} < T < 900^\circ\text{C}$ pueden deberse a la formación de circonato de plomo (PZ) o titanato-circonato de plomo (PZT). García¹⁸ señala que aproximadamente a 800°C ocurre una reacción completa del PbO y el TiO_2 . Hiremath y Kingon¹⁹ presentan la formación de $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_{3(z)}$ a los 700°C y $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_{3(t)}$ a los 750°C (los subíndices indican un polvo de PZT rico en circonio (z) o en titanio (t)).

En el caso de la mezcla de PbCO_3 (Reachim), ZrO_2 (Riedel) y TiO_2 (Riedel), se observan múltiples picos en la etapa de disociación del carbonato de plomo (Fig. 2-b). Esto pudo estar dado por que el PbCO_3 que se utilizó estaba hidratado o presentaba hidróxidos en su composición. El resto de la curva resultó similar al caso anterior.

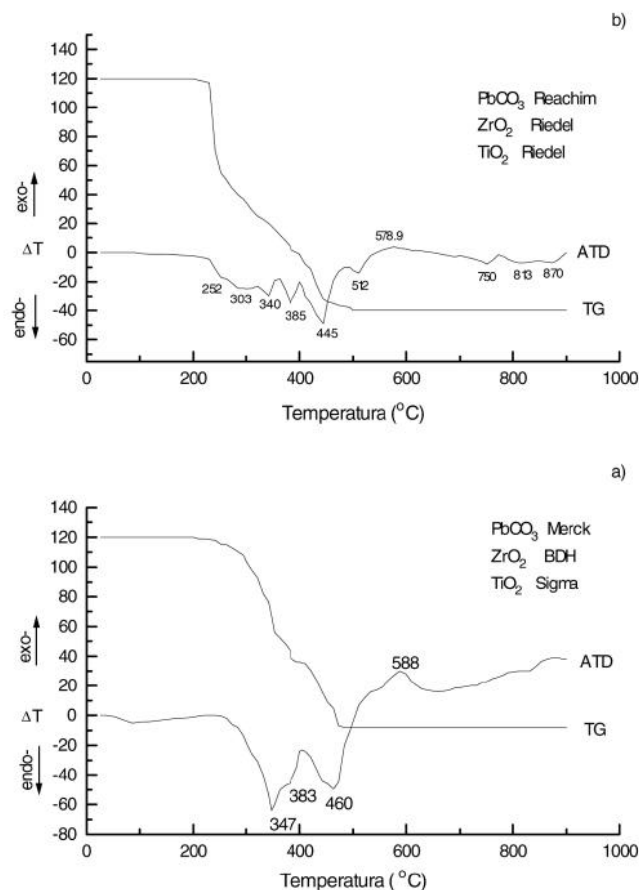


Fig. 2. Análisis térmicos de las mezclas de polvos utilizadas.

El resultado del patrón de difracción del residuo de ATD de la muestra a) analizado por el programa Fullprof²⁰ demostró que la muestra estaba constituida por tres fases. La presencia de éstas se debió a que la velocidad de calentamiento en el ATD era tal que no permitía que se completara la reacción de formación de la PZT (Fig. 3). Comparados los resultados con los obtenidos por Náray-Szabó,²¹ se observó una buena coincidencia entre ambos (Tabla I). El programa permite obtener el porcentaje de cada fase presente, así como el tamaño de cristalita (t) respectivo.

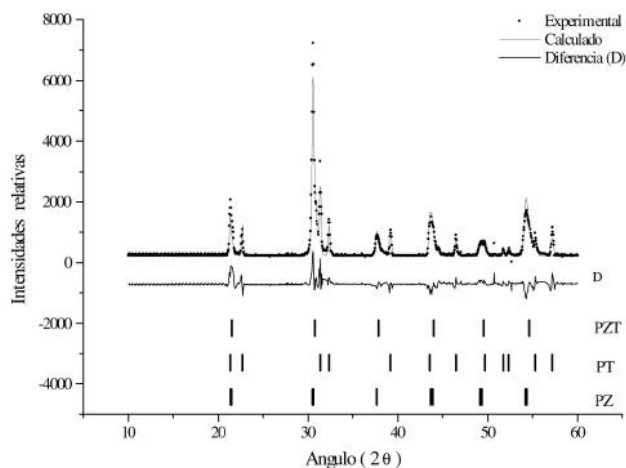
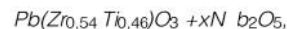


Fig. 3. Difractograma para el caso a) del ATD, se muestra el experimental, el calculado y la diferencia, así como las fases presentes después del proceso.

Sinterización

Para la sinterización, se utilizó el sistema



donde:

$$x=0,2;0,4;0,6;0,8;1,0\% \text{ (p/p)}.$$

El polvo se aglutinó con alcohol polivinílico a un 2 % (p/p) y finalmente, fue prensado en cilindros de 13,1 mm de radio, bajo una presión de 150MPa. Este polvo fue sinterizado a 1250 °C durante 100min. Discos cerámicos de 1 mm de espesor fueron cortados a partir del cilindro obtenido.

Por su importancia, se centró la atención en las condiciones de sinterización.^{1,22} Existen diferentes posibilidades que dependen de los materiales que se posean, por ejemplo pueden usarse crisoles de alúmina, berilio o platino. La diferencia entre esas posibilidades están dadas por las características físicas (densidad, pérdida de peso y contracción) y por la relación de éstas con las propiedades eléctricas, mecánicas y piezoelectricas que presentan las cerámicas que se obtengan. Se escogió como ejemplo la muestra de 0,8 % Nb (p/p) (Tabla II) cuyas características físicas se obtuvieron con el empleo de un crisol de berilio.

La Microscopia Óptica realizada a las muestras calcinadas reveló que para todos los casos existía una distribución estrecha del tamaño de partícula (1 a 3 μm). Para las muestras sinterizadas, se necesita una preparación previa, para que la frontera de grano quede revelada. El análisis realizado demostró que para 0,2 % Nb (p/p) el tamaño de grano se encontraba entre 14 y 36 μm y para 0,8 % Nb (p/p), entre 2 y 14 μm.

5 μm . Se observó también una disminución de la porosidad con el aumento de la concentración del dopante. Se comprobó la presencia de una sola fase para todas las concentraciones del dopante utilizado.

TABLA I
Resultados del refinamiento estructural con el programa Fullprof para el residuo de ATD de la muestra preparada con PbCO₃ (Merck), ZrO₂ (BDH) y TiO₂ (Sigma)

Fase	Parámetros					
	Reticulares				Otros	
	Literatura ^a		Experimental			
	ac		ac			
	(nm)				(%)	t (nm)
PbTiO ₃	0,390 44	0,415 22	0,390 77	0,415 47	28,3	> 100
PbZrO ₃	0,415 85	0,410 80	0,414 50	0,412 52	38,2	> 100
Pb(Zr _{0,5} Ti _{0,5})O ₃	0,412 00	$\alpha \sim 89,9^{\circ}$	0,411 45	$\alpha \sim 89,9^{oa}$	33,5	~ 20

^a Literatura.²¹

TABLA II
Características de las cerámicas de 0,8 % Nb (p/p)

Densidad relativa	Contracción (%)	Pérdida de peso	ε	Kt	Kp	Qm
96,5	11,90	0,12	1 002	0,38	0,45	100

La aplicación del programa Fullprof a los difractogramas de las muestras sinterizadas mostró un buen grado de coincidencia entre los resultados experimentales y calculados (Fig. 4). Se identificó la estructura como tetragonal monofásica en todos los casos. El refinamiento de esta mediante ese programa permitió obtener las desviaciones de las posiciones de equilibrio de los átomos de Pb, Zr y Ti, siendo mayor la desviación para las posiciones de Zr y Ti que para el Pb (Tabla III). Los desplazamientos de la posición de equilibrio de estos átomos son los que precisamente dan el carácter piezoeléctrico a estas cerámicas.

Características eléctricas

Para caracterizar las propiedades eléctricas, según lo establecido,¹⁶ es necesario que el material posea contactos metálicos. Para esto se utilizó pasta de plata que puede secarse en frío o en caliente (600 °C). Las cerámicas se polarizaron sumergidas en un baño de aceite de silicona, con un voltaje aplicado de 3 kV/mm durante 15 min a 140 °C, se enfrió hasta temperatura ambiente con campo aplicado. La

Tabla II presenta los resultados correspondientes a la muestra seleccionada.

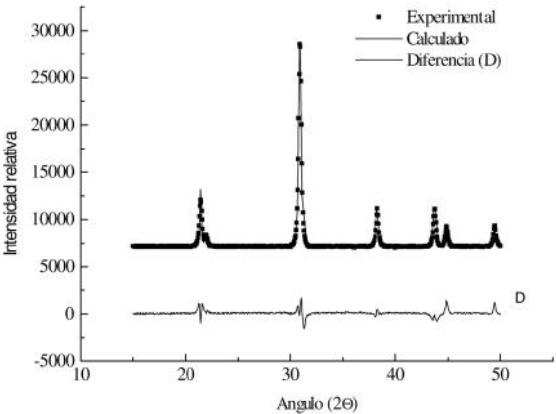


Fig. 4. Patrones de DRX experimentales y calculados para Pb(Zr_{0,54}Ti_{0,4})O₃ + 1,0% Nb₂O₅ (p/p).

TABLA III
Resultados del refinamiento estructural con el programa Fullprof. Muestra sinterizada 1% Nb (p/p)

Desviación de las posiciones de equilibrio	Parámetros reticulares		Otros parámetros
	ac		textura
	(nm)		
z(Pb)=0, 0976c			
z(Ti-Z r)=0, 6297c	0,404 3	0,413 9	0,96

CONCLUSIONES

La utilización combinada del Análisis Térmico Diferencial y de la Difracción de Rayos X para estudiar el proceso de calcinación permite seleccionar con mayor precisión la temperatura de formación del compuesto, los mejores reactivos (aquellos que reaccionan de forma completa en el menor tiempo), así como conocer las fases que se forman, sus concentraciones y tamaño de cristalitas en las muestras. En el caso de las cerámicas PZT, cuando ocurre una calcinación deficiente quedan presentes fases intermedias como titanato de plomo (PT) y circonato de plomo (PZ), que influyen por tanto en el siguiente paso, la sinterización.

Al controlar la atmósfera de plomo dentro de los crisoles, se garantiza que durante el proceso de sinterización no se pierda la composición estequiométrica. Este es uno de los momentos más importantes en el proceso de la síntesis de cerámicas. Para comprobar el estado de la sinterización se recomienda utilizar conjuntamente las técnicas de análisis Difracción de Rayos X y Microscopía Óptica, así como los programas de refinamiento estructural para rayos X (basados en el método de Rietveld).

En el caso de las cerámicas PZT dopadas con diferentes concentraciones de Nb los patrones de difracción evidencian la presencia de fase tetragonal. La Microscopía Óptica, para el mismo caso, muestra la disminución del tamaño de grano y la porosidad con la concentración del dopante, completando la información que se obtiene de las muestras.

AGRADECIMIENTOS

A Lic. Guillermo Infante, Lic. Beatriz García, Dr. Francisco Cruz Gandarilla, M.Sc. Francisco Calderón por la colaboración dada y Heidi M. Paisley y Aldo R. Boccaccini por su la contribución.

BIBLIOGRAFIA

- Franklin F. Y. Wang Treatise on Materials Science and Technology. Vol. 9 Ceramic Fabrication Processes. Academic Press, Inc., 1976.
- Durruthy, M.D., Prieto J.J. y Victorero, A. Permanencia activa del desequilibrio estructural de los componentes primarios durante la sinterización del BaTiO₃. **Revista Cubana de Física**, IX, 203, 1989.
- Xu Yuhuan Ferroelectric Materials and Their Applications. North-Holland, 1991.
- Shaw H.M. and Edirisinghe M.J. A model for the diffusion of organic additives during thermolysis of a ceramic body. **Philosophical Magazine A**, 72, 267, 1995.
- Zhang B.W., Schneibel J.H. and Hsueh C-H. Sintering of regular two dimensional arrays of particles by surfaces and grain boundary diffusion. **Philosophical Magazine A**, 70, 1107, 1994.
- Boccaccini A.R. Uso de microscopía de calentamiento en estudios de cinética de sinterizado. Jornadas SAM '95-Cordoba, 365-368, 1995.
- Rahaman M.N., De Janghe L.C., Scherer G.W., R.J. Brook Creep and densification during sintering of glass powder compacts. **J. Am. Ceram. Soc.** 70, 766, 1987.
- Bordia R.K. and Sherer G.W. On constrained sintering I. Constitutive model for a sintering body; II. Comparison of constitutive models; III. Rigid inclusions. **Acta Metall.**, 36, 2393, 1988.
- Martínezherrería J.I. and Derby J.J. Viscous sintering of spherical particles via finite element analysis. **J. Amer. Ceram. Soc.**, 78, 645, 1995.
- Jagota A., Mileska K.R. and Bordia R.K. Isotropic constitutive model for sintering particle packings. **J. Am. Ceram. Soc.**, 73, 2266, 1990.
- Boccaccini A. Sintering of glass matrix composites containing a particulate inclusion phase. **Advanced Composites Letters**, 4, 43, 1995.
- Pan J. and Cooks A.C.F. A numerical technique for the analysis of coupled surface and grain-boundary diffusion. **Acta Metall. Mater.**, 43, 1395, 1995.
- Aparicio N.D. and Cooks A.C.F. On representation of random packings of spheres for sintering simulations. **Acta Metall. Mater.**, 43, 3873, 1995.
- Kingery W.D., Bowen H.K. and Uhlman D.R. Introduction to Ceramics. John Wiley & Sons, Inc., USA, 1976.
- Ting J.M. and Lin R.Y., Effect of particle-size distribution on sintering. Part I. Modeling. **Journal of Materials Science**, 29, 1867, 1994.
- IEEE Standards on Piezoelectric, ANSI/IEEE Std. 176, 1987.
- Análisis Térmico de Minerales y Rocas de Montañas. Editorial Níedra, 176, Leningrado, 1974.
- García D. Cerámicas de Titanato de Chumbo (PbTiO₃) Dopadas com La, Sr, Nb, Mn. Preparação e Caracterização. Dissertação apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, para a obtenção do título de Mestre em Física Aplicada. Departamento de Física e Ciencia dos Materiales, São Carlos, 1989.
- Hiremath B.U., Kingon A.Y. and Biggers J.V. Reaction Sequence in the formation of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solution: Role of Raw Materials. **Journal of the American Ceramics Society**, 66, 790, 1983.
- Rodríguez-Carvajal J. Program: Fullprof, Versión 2.6.1, ILLJRC, Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), 1994.
- Náray-Szabó Y. Inorganic Crystal Chemistry. Akadémiai Kiadó, Budapest, 250, 1961.
- Jaffe B., Cook W.R. and Jaffe H. Non-Metallic Solids, Vol. 3 Piezoelectric Ceramics, Academic Press, USA, 137, 1971.