DETALLES DE LA SINTESIS Y CONTROL DE CERAMICAS PZT

M.D. Durruthy, L. Fuentes*, H. Camacho*, M. Hernández* y H. Domínguez.**

Depertamento de Análisis, Centro de Química Farmacéutica, Calle 200 y Avenida 21, Atabey, Apartado Postal 16042, *Centro de Ultrasónica, Instituto de Cibernética Matemática y Física, Calle 15 # 551, Vedado, C.P. 10400, **Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo de la Energía Nuclear, Calle 30 # 501, Miramar, Ciudad de La Habana, Cuba

Recibido: 5 de mayo de 1997.

RESUMEN. Detalles relativos a la calcinación y la sinterización, como pasos fundamentales en el proceso de obtención de cerámicas son estudiados. La calcinación se controla con la ayuda del Análisis Térmico Diferencial (ATD) y la Difracción de Rayos X (DRX). El ATD evidencia la influencia de las materias primas en la formación del compuesto. La DRX permite analizar las fases presentes. La sinterización se estudia con ayuda de la DRX y la Microscopia Optica. También se discuten métodos de control de atmósfera de plomo (PbO) durante la sinterización de cerámicas de titanato-circonato de plomo (PZT) modificadas. Los resultados experimentales, comparados con el método de Rietveld, tuvieron un alto grado de correlación.

ABSTRACT. Details related to calcination and sintering steps in the ceramic obtainment process are studied. The calcination is controlled by means of Thermal Differential Analysis (TDA) and X-Ray Diffraction. The TDA and XRD techniques evidences the influence of raw materials on the compound formation. Sintering is studied with the help of XRD and the Optical Microscopy. Also, the lead atmosphere control methods are discussed during sintering of modified PZT ceramics. Experimental results are compared with that of the Rietvel Methods and they show good agreements.

INTRODUCCION

La tecnología ultrasónica demanda de materiales piezoeléctricos más baratos y mejores. Las cerámicas de titanato-circonatode plomo (PZT) dopadas dan soluciones acertadas a las necesidades en este campo. Existen diferentes procesos de obtención de cerámicas, siendo el más antiguo de ellos a partir de la mezcla de óxidos. Diferentes autores 1,2 han investigado cómo cada una de las etapas de este proceso influyen en el producto final. La obtención de cerámicas a partir de óxidos o carbonatos da lugar a una larga secuencia de pasos en el proceso. Para minimizar los efectos indeseables que puedan producirse es necesario realizar estudios detallados de cada uno de los pasos.

El presente trabajo puntualiza cuáles son aquellas etapas críticas del proceso, y qué técnicas utilizar en su control, se describen algunos resultados experimentales representativos de las etapas de calcinación, sinterización y caracterización eléctrica de las cerámicas piezoeléctricas, tomados de procesos de obtención de cerámicas de la familia PZT.

MATERIALES Y METODO

El método de obtención de las cerámicas PZT

El proceso de obtención de cerámicas sigue la secuencia siguiente:



Es conocida la influencia que tienen las materias primas en el proceso de obtención de cerámicas piezoeléctricas. ¹ El material se prepara mezclando y triturando los materiales de partida. Pueden utilizarse diferentes tipos de molinos. Cualquiera sea el que se utilice, debe tenerse en cuenta el material de su construcción y qué se va a moler, por la contaminación que puede producir. La influencia de este factor sobre las propiedades finales de la cerámica ha sido objeto de estudio. ^{1,2}

La calcinación es el proceso donde tiene lugar la reacción en estado sólido de las materias utilizadas y se forma el compuesto deseado. En el caso de las cerámicas de plomozirconio-titanio ocurre la formación de compuestos intermedios tales como titanato de plomo (PT), circonato de plomo (PZ), así como diferentes etapas de formación de cerámicas PZT que pueden ser más o menos ricas en circonio o titanio. En el diagrama de fases de este sistema (Fig.1) puede observarse la existencia de una frontera de fase morfotrópica entre la fase tetragonal y romboédrica. Es presisamente en el entorno de esta frontera donde se máximizan las propiedades deseadas de estas cerámicas.

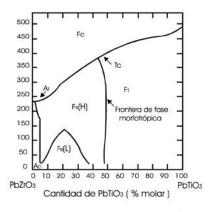


Fig. 1. Diagrama de fases del sistema PbZrO₃-PbTiO₃.³

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

En el proceso de sinterización pueden resaltarse tres etapas:

1. 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. Otro método puede ser utilizar un dilatómetro en la muestra. La sinterización puede ser estudiada de muchas formas, entre ellas como un proceso viscoso en un proceso de difusión. La sinterización puede ser estudiada de muchas formas, entre ellas como un proceso viscoso en un proceso de difusión. La controlar durante el estudio de este proceso son: composición química, temperatura, distribución del tamaño de partícula y tamaño medio de partícula. La controlar de partícula.

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 Optica (MO) {a) en polvos (MO) b) en cerámicas (MOC)
- 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:

Etapa	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 Pb(Zr_{0,52} Ti_{0,48})O₃. 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 presentanlos resultadospara 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.

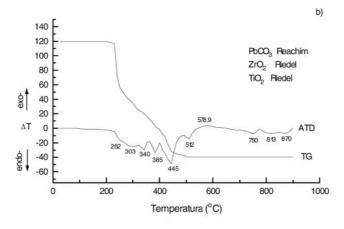
El ATD se realizó en un derivatógrafo Q-1500 D (MOM, Hungría), con sensibilidad en DTA-250, TG-500, DTG-1 mV, velocidad-10 $^{\rm o}$ C/min, con portamuestra y muestra patrón de alúmina. Los residuos de ATD se analizaronpor DRX mediante un difractómetro Phillips, con radiación filtrada Cu K α entre $10^{\rm o}$ <2 θ <6 $0^{\rm o}$.

En los resultados de los ATD (Fig. 2) los picos endotérmicos a T = 347 °CyT = 4 60 °C (Fig. 2a) correspondieron a diferentes etapas de disociación de carbonatos básicos de plomo (Pb · PbCO₃, 2PbO · PbCO₃), así como a la formación de óxido de plomo en sus modificaciones tetragonal (litargirio) y rómbica (massicot). Estas transformaciones implican pérdida de peso, como puede observarse en la curva de TG.

El pico exotérmico aT=5 88 °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 °C> T> 900 °C pueden deberse a la formación de circonato de plomo (PZ) o titanato-circonato de plomo (PZT). García 18 señala que aproximadamente a 800 °C ocurre una reacción completa del PbO y el TiO₂. Hiremath y Kingon 19 presentan la formación de Pb(Zr,Ti)O_{3(Z)} a los 700 °C y Pb(Zr,Ti)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 PbCO₃ (Reachim), ZrO₂ (Riedel) y TiO₂ (Riedel), se observan múltiples picos en la etapa de disociación del carbonato de plomo (Fig. 2-b). Esto pudo estar dado por que el PbCO₃ que se utilizó estaba hidratado o presentaba hidróxidos en su composición. El resto de la curva resultó similar al caso anterior.



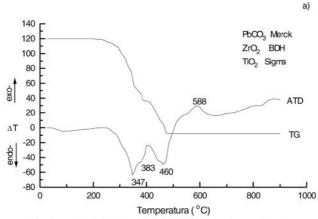


Fig. 2. Análisis térmicos de las mezclas de polvos utilizadas.

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.

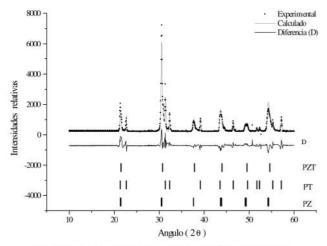


Fig. 3. Difractograma para el caso a) del ATD, se muestra el experimental, el calculado y la diferencia, así como las fases presentes después del proceso.

Sinterización

Para la sinterización, se utilizó el sistema

Pb(Zro.54 Tio.46)O3 +xN b2O5,

donde:

x=0 ,2;0 ,4;0 ,6;0 ,8;1 ,0%(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 1 250 °C durante 100mi n . 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 posibilidadesestán dadas por las características físicas (densidad, pérdida de peso y contracción) y por la relación de éstas con las propiedades eléctricas, mecánicas y piezoeleléctricas que presenten 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 empleod eu nc risold eb erilio.

La Microscopia Optica 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 para0, 8%N b(p/p),e ntre2y

 $5\,\mu m$. Se observó también una disminución de la porosidad con el aumento de la concentración del dopante. Se com-

probó 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			Parái	metros		
	Reticulares				Otros	
	Literatura ^a		Experimental			
	ac		ac			t
		(nm)			(%)	(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	3	Kt	Кр	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 resultadosexperimentalesy 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 polarizarizan sumergidas en un baño de aceite de silicona, con un voltaje aplicado de 3 kV/mm durante 15 min a 140 °C, se enfría hasta temperatura ambiente con campo aplicado. La

Tabla II presenta los resultados corresponientes a la muestra seleccionada.

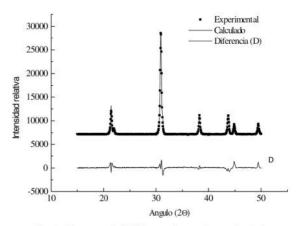


Fig. 4. Patrones de DRX experimentales y calculados para Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.4})O₃ +1 ,0% Nb₂O₅ (p/p).

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

Desviación de las posiciones de equilibrio			Otros parámetros	
	ac		textura	
	(nm)			
z(Pb)=0, 0976c	o			
z(Ti-Z r)=0, 6297c	0,404 3	0,4139	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 Microscopia Optica, 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 Microscopia Optica, 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 sinterizacion del BaTiO₃. Revista Cubana de Fisica, 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. Phylosophical 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 inclusins. Acta Metall., 36, 2393, 1988.
- Martinezherrera J.I. and Derbay 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.
- 16. IEEE Standards on Piezoelectric, ANSI/IEEE Std. 176, 1987.
- Análisis Térmico de Minerales y Rocas de Montañas. Editorial Ñiedra, 176, Leningrado, 1974.
- 18. Garcia D. Cerâmicas 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 Brilloun (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.