

Avaliação das propriedades físicas de cerâmicas piezoelétricas tipos PZT I e III utilizadas em transdutores eletroacústicos

Evaluation of physical properties of PZT piezoelectric ceramics types I and III used in electroacoustic transducers

¹ Lucas Mendes Itaboray

² Anna Paula de Oliveira Santos

³ Maria Aparecida Pinheiro dos Santos

³ Jairo Moura de Melo

³ Marcia Cristina Cavaco dos Santos

⁴ Ricardo de Freitas Cabral

Artigo
Original

Original
Paper

Palavras-chave

PZT

Processamento

Propriedades
piezoelétricas

Transdutores
eletroacústicos

Resumo

A produção de cerâmica eletrônica do tipo piezoelétrica nacional ainda não é capaz de ter como matéria-prima o Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) 100 % produzido no Brasil. O gargalo encontrado para essa produção é o fornecimento de Óxido de Zircônio nacional. O domínio do processamento dessas cerâmicas com pó importado, levou à produção de cerâmicas com 97 % da densidade teórica, de microestruturas homogêneas com grande potencial para aplicações em dispositivos piezoelétricos, como por exemplo, os transdutores eletroacústicos. Nesse trabalho, ambos os pós de PZT tipos I e III, importados, foram prensados uniaxialmente à 70 MPa e sinterizados à 1200 e 1250 °C por 3h. Foram realizadas medidas de retração, perda de massa, densidade relativa e porosidade aparente. A densidade relativa do PZT I foi de 96 %.

Abstract

The production of domestic electronic ceramic piezoelectric type is not able to have as a raw material of lead zirconate titanate (PZT) produced in Brazil. The bottleneck found for this production is the provision of zirconium oxide. Processing of these ceramics field with imported powder, led to the production of ceramics with 97 % of theoretical density, homogeneous microstructure with great potential for applications in piezoelectric devices such as electro-acoustic transducers. In this work, both post PZT types I and III, imported, were uniaxially pressed at 70 MPa and sintered at 1200 and 1250 °C for 3 hours. Retraction was measured, weight loss, relative density and porosity. The relative density of the PZT I was 96 %.

Key-words

PZT

Processing

Properties Piezo

Electroacoustic
Transducers

¹ Engenharia Elétrica - UniFOA

² Engenharia Ambiental - UniFOA

³ Pesquisador - Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM)

⁴ Professor responsável Doutor - UniFOA / Professor Doutor - Centro Universitário Geraldo Di Biase - UGB

1. Introdução

O efeito piezoelétrico foi descoberto em 1880 pelos irmãos Curie e utilizado em uma aplicação prática pela primeira vez por Paul Langevin no desenvolvimento de sonares durante a primeira guerra mundial. Langevin utilizou cristais de quartzo acoplados a massas metálicas (inventado o transdutor tipo Langevin) para gerar ultra-som na faixa de algumas dezenas de kHz's (GOLJAH, 2013; ZHANG, 2004). Após a primeira guerra mundial, devido à dificuldade de se excitar transdutores construídos com cristais de quartzo por estes demandarem geradores de alta tensão, iniciou-se o desenvolvimento de materiais piezoelétricos sintéticos. Estes esforços levaram à descoberta e aperfeiçoamento nas décadas de 40 e 50, das cerâmicas piezoelétricas de Titanato de Bário pela então URSS e Japão, e das cerâmicas piezoelétricas de Titanato Zirconato de Chumbo (PZT's) pelos EUA (KOUR, 2013; YANG, 1998; KHALID, 2011).

O desenvolvimento das cerâmicas piezoelétricas foi revolucionário. Além de apresentarem melhores propriedades que os cristais após “polarizadas”, também oferecem geometrias e dimensões flexíveis por serem fabricadas através da sinterização de pós cerâmicos conformados via prensagem. Atualmente as cerâmicas piezoelétricas tipo PZT, em suas diversas variações, são as cerâmicas predominantes no mercado. Também podemos encontrar outros materiais, como por exemplo, o PT (PbTiO₃) e o PMN (Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃), utilizados em dispositivos que exigem propriedades especiais e muito específicas, como transdutores para alta temperatura (YANG, 1998; FESENKO, 2003).

As Cerâmicas Piezoelétricas apresentam grande flexibilidade de formato e de propriedades, sendo largamente utilizadas na fabricação de equipamentos ultra-sônicos de potência, de ensaios não destrutivos e de atuadores. Os materiais piezoelétricos também são utilizados em detonadores de impacto, geradores de faíscas (magic clicks), nebulizadores, atuadores, posicionadores e transformadores, entre outras aplicações. (KHALID, 2011; FESENKO, 2003).

O objetivo desta pesquisa foi o de desenvolver material piezoelétrico do tipo PZT,

quimicamente estável, denso, que apresente pouca perda de massa e que promova o seu emprego como transdutores eletroacústicos.

2. Procedimentos Experimentais

2.1. Processamento cerâmico

Os pós de PZT utilizados foram o tipo I (SP-4) dopado com estrôncio produzido pela empresa Sparkler Ceramics Pvt. Ltda. e o tipo III (EC-69) dopado com ferro produzido pela EDO Corporation.

Os corpos verdes foram moldados por prensagem uniaxial a 70 MPa em matriz de 1,998 cm de diâmetro em três estágios: 0,7; 1,4 e 2,1 Tons, com 10s de aplicação de carga para cada estágio numa prensa de bancada da marca MARCON.

Para as medições de retração do diâmetro e da espessura, foi utilizado um paquímetro com precisão de 0,01 mm. Mediu-se as dimensões dos corpos verdes e depois dos sinterizados. Para as medidas de perda de massa, pesou-se a massa do corpo verde e depois a massa após a sinterização. Para a densidade por Arquimedes, de acordo com a norma NBR 6220 foram realizadas medidas da massa imersa, úmida e seca com o uso de uma balança de precisão de 0,001g da marca Mettler e modelo AE 200. A densidade relativa (ρ_{rel}) das amostras foi dada pela fração da densidade média experimental pelo método de Arquimedes e da densidade teórica dos PZT dada pela equação 1:

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_A}{\rho_t} \quad (1)$$

onde, ρ_A é a densidade de Arquimedes.
 ρ_t é a densidade teórica.

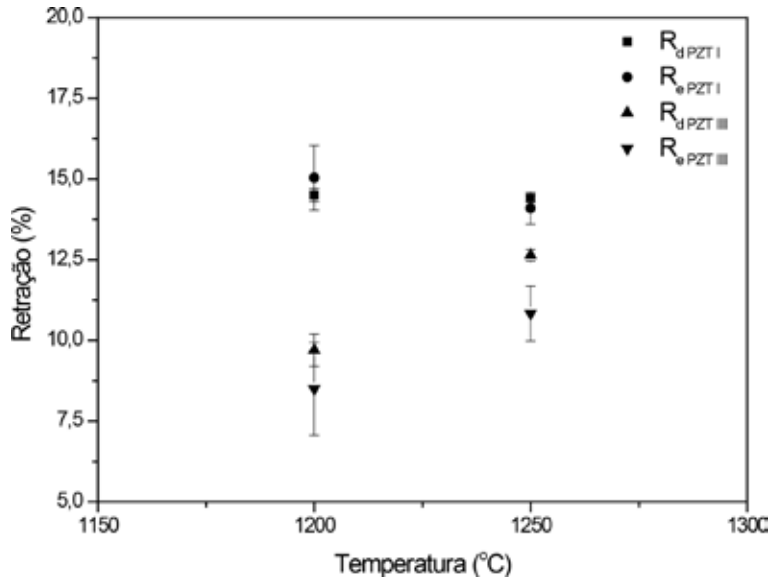
Os corpos de prova foram sinterizados a 1200 e 1250 °C, com taxa de aquecimento e resfriamento de 4 °C/min até 400 °C, por 1 h, seguida de um aquecimento de 8 °C/min até 1200/1250 °C com atmosfera controlada de chumbo, em forno Thermolyne 46200, do IPqM. As amostras foram sinterizadas em cadinhos herméticos de alumina para manter uma atmosfera controlada de chumbo.

3. Resultados e Discussões

A Figura 1 apresenta os resultados da retração linear do diâmetro e da espessura do PZT I e III. Os resultados de retração do diâmetro e da espessura do PZT I foram maiores em relação aos do PZT III, nas duas condições de sinterização, 14 e 15% e 8 e 12%, respectivamente. Estes percentuais demonstram que a densificação (GERMAN, 1996) ocorrida na

amostra de PZT I foi mais eficaz quando comparada ao do PZT III. A Figura 3 (a) e (b) corrobora estes resultados, ou seja, os valores de densidade relativa do PZT I foram de 96% nas duas condições de sinterização com porosidade muito baixa, da ordem de 0,5%, enquanto que no PZT III as densidades foram de 75% a 1200 °C e 84% a 1250 °C com valores de porosidades bem mais elevadas, de 22,0% e 8,5%, respectivamente.

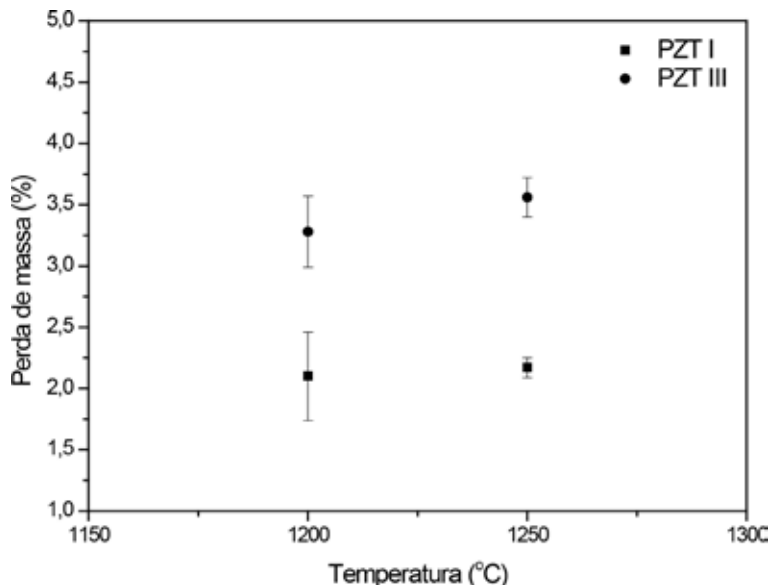
Figura 1 - Valores de retração linear do diâmetro e da espessura do PZT I e III



A Figura 2 ilustra a perda de massa do PZT I e III a 1200 e 1250 °C, que situaram-se na faixa de 2,0 à 3,5% nas duas condições de sinterização e em todas as composições.

Provavelmente, estes resultados mostram que houve pequena volatilização de chumbo nas temperaturas empregadas (GERMAN, 1996, REED, 1995).

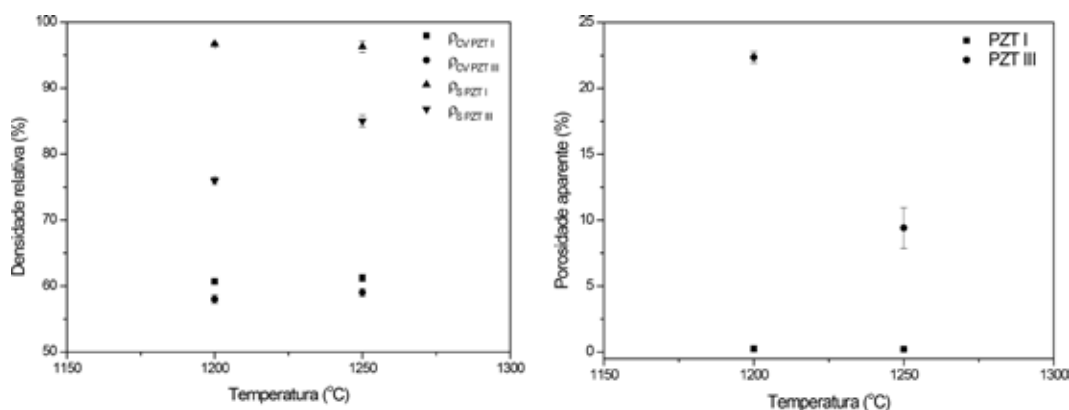
Figura 2 - Perda de massa do PZT I e III



A Figura 3 (a) e (b) mostra os resultados de densidade percentual do PZT I e III em corpos verdes e sinterizados e a porosidade aparente, respectivamente. Como pode ser visto na Figura 3 (a), os valores de densidade relativa dos corpos verdes do PZT I e III situaram-se em 60%, o que está de acordo com valores da literatura para os materiais cerâmicos (GERMAN, 1996; REED, 1995). Já para as amostras sinterizadas, o PZT I nas duas condições de sinterização apresentou valores de densidade em torno de 96%, que foram bem superiores aos do PZT III, que ficaram em torno de 75 e 84%, a 1200 e 1250 °C, respectivamente. Isto mostra que provavelmente o PZT I por ser mais denso, o seu emprego em

transdutores eletroacústicos, será mais adequado. A Figura 3 (b) confirma estes resultados de densificação, já que os resultados de porosidade aparente para o PZT I apresentou valores de 0,5% nas duas temperaturas e para o PZT III, os resultados foram bem elevados, de 22,0 e 8,5%, a 1200 e 1250, respectivamente. Os resultados de densificação para o PZT I são bem satisfatórios levando em consideração que foi realizado apenas prensagem uniaxial e sinterização convencional, processo relativamente simples e barato. Por outro lado, utilizando-se sinterização por prensagem a quente, processo mais nobre e caro, a densidade deste composto atinge valores da ordem de 99%, nas mesmas temperaturas empregadas (ZHANG, 2004).

Figura 3 - Resultados de (a) densidade relativa dos corpos verdes e sinterizados do PZT I e III e (b) porosidade aparente do PZT I e III



4. Conclusões

O PZT I apresentou retração linear de diâmetro e espessura de 14 e 15%, que por sua vez foram superiores aos do PZT III, de 8 e 12%, respectivamente.

A perda de massa tanto no PZT I como no III foram da ordem de 2,0 à 3,5%.

Dados de perda de massa dos compactos indicaram que o sistema fechado, o pó e a atmosfera usados na sinterização, não foram eficazes para reprimir totalmente a volatilização de PbO.

O PZT I apresentou densidade relativa de 96% nas duas condições de sinterização. Já o PZT III apresentou 75 e 84%, à 1200 e 1250°C, respectivamente.

A porosidade aparente do PZT I foi de 0,5%, nas duas condições de sinterização, en-

quanto que no PZT III foram de 22,0 e 8,5% em 1200 e 1250°C, respectivamente.

Em trabalho futuro, as propriedades piezoelétricas das amostras de PZT I e III, obtidas nesse trabalho, serão avaliadas e deverão responder aos requisitos técnicos necessários para sua utilização em transdutores eletroacústicos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Centro Universitário de Volta Redonda (UniFOA) e ao Instituto de Pesquisa da Marinha (IPqM), pelo apoio dado ao desenvolvimento desse projeto.

Referências

FESENKO, E. G.; OLGA, RAZUMOVSKAYA, N. Influence of The Chemical Composition on the Physical Properties of PZT -TYPE Piezoceramic Transducers; **Molecular and Quantum Acoustics**, v.24, 2003.

GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practices**, John Wiley & Sons, 1996.

GOLJAH S.; LYNCH, C. S. Effects of electric field on the fracture toughness (K_{Ic}) of ceramic PZT. **Smart Materials and Structures**, v. 22, n. 9, 2013.

KHALID, M.; SHOAIB, M.; KHAN, A.; Strontium doped lead zirconate titanate ceramics: study of calcination and sintering process to improve piezo effect. Journal. **Nanoscience Nanotechnol**, v. 11, n. 6, p. 5440-5445, 2011.

KOUR, P.; SINHA, S. K.; Studies of Sr^{2+} ion substitution on ferroelectric and piezoelectric properties of PZT nanocrystalline. **Cerâmica**, v. 59, n. 349, 2013.

NBR 6220, **Material refratário denso. Determinação da massa específica aparente, porosidade aparente, absorção e massa específica aparente da parte sólida**, ABNT, 1990.

REED, J. S., **Principles of Ceramics Processing**, John Wiley & Sons, 1995.

YANG, J. S.; CHEN, X. M., AIZAWA, T., KUWABARA, M.; PZT based piezoelectric ceramics with enhanced fracture toughness. **Solid State Ionics**, v. 108, p. 117–121, 1998.

ZHANG, T. Y.; GAO, C. F.; Fracture behaviors of piezoelectric materials. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**, v. 41, p. 339–379, 2004.