

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

**ALEXANDRE COSTA LANZA**

**RECICLAGEM DO TITANATO-ZIRCONATO DE CHUMBO (PZT) PELO MÉTODO  
COPRECIPITADO**

Itajubá  
2013

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

**ALEXANDRE COSTA LANZA**

**RECICLAGEM DO TITANATO-ZIRCONATO DE CHUMBO (PZT) PELO MÉTODO  
COPRECIPITADO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia.

Área de Concentração: Não metais

Orientador: Prof. Dr. Daniel Thomazini

Co-orientadora: Profa. Dra. Maria Virginia Gelfuso

Itajubá

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

ALEXANDRE COSTA LANZA

RECICLAGEM DO TITANATO-ZIRCONATO DE CHUMBO (PZT) PELO MÉTODO  
COPRECIPITADO

Dissertação aprovada por banca examinadora em 13 de  
Dezembro de 2013, conferindo ao autor o título de  
***Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia.***

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Daniel Thomazini (Orientador)

Profa. Dra. Maria Virgínia Gelfuso (Co-orientadora)

Profa. Dra. Sylma Carvalho Maestrelli

Prof. Dr. Marcelos Lima Peres

Itajubá

2013

Dedico este trabalho à minha esposa Sandra.

## Agradecimentos

O autor agradece ao seu orientador Prof. Dr. Daniel Thomazini e sua co-orientadora Profa. Dra. Maria Virgínia Gelfuso.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e à FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de Minas Gerais) pelo apoio financeiro.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa de mestrado.

O autor agradece também ao Prof. Dr. J. A. Eiras que permitiu a utilização da infraestrutura do GCFERR para a realização das análises em MEV, realizadas pela Sra. Natália Zanardi do GCFerr/DF/UFSCar e pelas caracterizações dielétricas, auxiliadas pelo MSc. Flávio Paulo Milton.

Agradecimentos especiais aos técnicos do Instituto de Engenharia Mecânica da UNIFEI, Marcos Cirilo dos Santos, Jonas Mendes e Sr. Antonio Benedito da Silva (Toninho) pelo apoio técnico e paciência, e ao técnico químico Glauber M. S. Luz do Instituto de Física e Química da UNIFEI.

Ao Sr. Henrique Alves da ATCP Engenharia Física, pelo fornecimento das cerâmicas de PZT quebradas oriundas dos equipamentos de soldas ultrasônicas utilizadas neste trabalho.

Nosso esforço como cientistas é estar na fronteira do conhecimento, assim como Harold M. Barnett estava em 1961 quando diz: "... que parece indicar uma transição...", sobre a transição de fase tetragonal do PZT, hoje muito bem conhecida.

"Evidence for a New Phase Boundary in the Ferroelectric

Lead Zirconate-Lead Titanate System

HAROLD M. BARNETT

*Sandia Corporation, Albuquerque, New Mexico*

(Received September 25, 1961)

In detailed electrical studies of materials in the rhombohedral region of the lead zirconate-lead titanate system, evidence has been found **that seems to indicate a transition** that has not been previously reported by authors in this field."

## Resumo

A atual e rápida evolução tecnológica vem ocasionando a geração de produtos com ciclos de vida cada vez mais curtos, acarretando o seu acúmulo em locais inadequados, comprometendo, sobretudo, a saúde do meio ambiente. Diante desse cenário, é vital que haja a implantação de medidas que promovam a reciclagem, a reutilização e a disposição ambientalmente adequada, capazes de evitar ou minimizar os impactos desses resíduos. Em especial, dispositivos e sensores ultrassônicos utilizam cerâmicas piezoelétricas a base de chumbo, elemento químico altamente nocivo ao meio ambiente. Atuando neste problema, este trabalho visou à obtenção de cerâmicas de titanato-zirconato de chumbo (PZT), através do método coprecitado (CP) e pelo método hidrotermal assistido por microondas (uH). Utilizou-se como pó precursor cerâmicas quebradas oriundas de dispositivos/equipamentos de ultrassom disponível no mercado. Estas cerâmicas foram trituradas, transformadas em pó fino e a seguir este pó foi dissolvido em ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , 6,0M). A esta solução foi adicionado hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 10M) para que, através do aumento do pH, fosse obtido um material coprecitado. Após a lavagem com água destilada, o coprecitado foi seco e calcinado em forno resistivo convencional, ao ar, à temperatura de  $850^\circ\text{C}$  durante 3,5h, sendo denominado pó triturado-CP. Para a obtenção do PZT via método uH, o coprecitado seco foi adicionado a uma solução de hidróxido de potássio (KOH, 10M) que foi levada a um reator hidrotermal assistido por microondas. Os tratamentos foram realizados a temperaturas que variaram entre  $120\text{-}200^\circ\text{C}$  durante intervalos de tempo estabelecidos entre 15 e 120 minutos. Para fins de comparação, pós de PZT obtidos a partir de óxidos precursores,  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ , foram preparados através de duas rotas: reação de estado sólido (RES), baseada no método convencional de mistura dos óxidos e calcinação a  $850^\circ\text{C}/3,5\text{h}$  e pelo método coprecitado (CP). Neste caso, o método coprecitado, foi realizado dissolvendo-se o pó RES em  $\text{HNO}_3$  (6,0M) e a metodologia seguida é semelhante àquela descrita para a obtenção dos pós reciclados de PZT via CP. A formação da fase PZT nos pós foi verificada através da difração de raios-X (DRX). A partir dos pós RES e CP, pastilhas foram prensadas e a seguir foram sinterizadas em forno resistivo convencional (cS) ou em forno híbrido de microondas (uS). Através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), acompanhada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), foram analisadas a morfologia das partículas e a composição química dos pós, bem como a microestrutura e distribuição de fases das cerâmicas. O pó de PZT obtido a  $200^\circ\text{C}$  a partir do método uH apresentou exclusivamente a

fase desejada; entretanto, não houve tempo hábil para confeccionar as cerâmicas a partir deste pó em função de fatores técnicos de funcionamento do forno hidrotermal assistido por microondas. As cerâmicas produzidas a partir dos pós RES-CP e triturada-CP e sinterizadas via cS e uS alcançaram densidades semelhantes às aquelas cerâmicas obtidas pelo método RES (entre 82% e 87%); no entanto, as perdas de massa no método cS atingiram o dobro daquela obtida pelo método uS, tanto no método RES quanto no CP. Nas cerâmicas RES-CP e triturada-CP o método de sinterização cS ou uS não influenciou significativamente nos valores das constantes dielétricas ( $\kappa$ ), as quais mantiveram-se entre 250 e 340 ou de tg  $\delta$  (entre 0,02% e 0,25%). Para as cerâmicas uS, utilizando o método RES, foram obtidos resultados superiores, ou seja, valores de  $\kappa$  entre 525 e 550 e de tg  $\delta$  entre 0,03% e 0,04%. Os resultados confirmaram, de modo geral, a possibilidade da reciclagem de PZT pelo método CP, sendo, portanto, uma proposta concreta para reduzir o descarte destes materiais ricos em metal pesado (Pb).

Palavras Chave: Titanato-zirconato de chumbo, reciclagem, microondas, síntese, sinterização, coprecipitado.



## ABSTRACT

The current and rapidly technology changing has caused the generation of product cycles with increasingly short life, causing its accumulation in inappropriate places, compromising especially the health of the environment. In this scenario, it is vital to ensure the implementation of measures to promote the recycling, reuse and disposal of environmentally sound, able to avoid or minimize the impact of such waste. In particular, devices and ultrasonic sensors utilize piezoelectric ceramic lead-based, chemical element highly harmful to the environment. Acting on this problem, this study aimed to obtain lead titanate-zirconate ceramics (PZT) by coprecipitate method (CP) and by microwave-assisted hydrothermal method (uH). The precursor powder was obtained from broken ceramics used in ultrasound equipment available in the market. These ceramics were crushed into fine powder and then this powder was dissolved in nitric acid ( $\text{HNO}_3$ , 6.0 M). To this solution was added ammonium hydroxide ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 10.0M), so, due to increasing of the pH was produced a coprecipitated material. After washing with distilled water, the coprecipitate was dried and calcined in a conventional resistive furnace in air at  $850^\circ\text{C}$  for 3.5 h. To obtain the PZT via uH method, the dried coprecipitate was added to a solution of potassium hydroxide ( $\text{KOH}$ , 10.0M) and inserted to a hydrothermal assisted microwave. Treatments were performed in temperatures ranging between  $120\text{-}200^\circ\text{C}$  during 15 to 120 minutes. For purposes of comparison, PZT powders were prepared by two routes: (1) solid state reaction (RES) via a standard oxide mixture method using  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  as raw materials and calcination at  $850^\circ\text{C}/3.5\text{h}$  and (2) coprecipitate method (CP). In the second case, the coprecipitate method was carried out by dissolving the powder RES in  $\text{HNO}_3$  (6.0M) and the follow methodology is similar to that described for obtaining the PZT powders recycled via CP. The formation of the PZT phase in the powders was verified by X-ray diffraction (XRD). From the RES and CP powders, pellets were pressed and then were sintered in a conventional resistive (cS) or microwave hybrid furnace (uS). Particle morphology and chemical composition of the powders as well as the microstructure and phase distribution of ceramics were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) accompanied by energy dispersive spectroscopy (EDS). The ceramics produced by RES-CP method and crushed-CP were sintered via cS and uS reached densities similar to those ceramic obtained by the RES method (between 82% and 87%), however, the mass losses in cS method was twice greater than that obtained by uS method, in both RES as

CP method. In ceramics RES-CP and crushed-CP the method of sintering cS or uS did not influence significantly the values of dielectric constant ( $\kappa$ ), which remained between 250 and 340 or  $\text{tg } \delta$  (between 0.02 % and 0.25%). However, for the ceramic uS using the RES method, superior  $\kappa$  results were obtained, between 525 and 550 and  $\text{tg } \delta$  between 0.03% and 0.04%. The results confirm, in general, the possibility of recycling the PZT by the CP method, performing a concrete proposal as to reduce the discharge of these materials rich in heavy metal (Pb).

Key-words: Lead Zirconate-Titanate, recycling, microwave, synthesis, sintering, coprecipitated

## Lista de Abreviaturas

PZT: Titanato-Zirconato de Chumbo

PT: Titanato de Chumbo

PZ: Zirconato de Chumbo

RES: Reação em Estado Sólido

CP: Coprecipitado

cS: Sinterização em forno resistivo

uS: Sinterização em forno híbrido de microondas

uH: Síntese utilizando método hidrotermal assistido por microondas

DRX: Difração de Raios-X

EDS: Espectroscopia de Energia Dispersiva (*EnergyDispersive X-ray Spectroscopy*)

MEV: Microscopia eletrônica de Varredura

MO: Mistura de Óxidos

MPB: Contorno de Fase Morfotrópica (*Morphotropic Phase Boundary*)

BSE: Elétrons Retroespalhados (*Back-Scattered Electrons*)

MEMS: Sistema Micro Eletro-Mecânico (*Microelectromechanical Systems*)

SBN: Strontium Barium Niobate

PZ+Z: Zirconato de Chumbo + Chumbo

CVD: Chemical Vapor Deposition

PVD: Physical Vapor Deposition

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	14
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	15
2.1. Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) .....	15
2.1.1. Aplicações do PZT .....	18
2.1.2. Reciclagem do PZT .....	18
2.2. Processos de síntese de pós de PZT .....	19
2.2.1. Método Reação em Estado Sólido (RES) .....	19
2.2.2. Método Coprecitado (CP) .....	20
2.2.3. Método Hidrotermal (uH) .....	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	24
3.1. Obtenção de PZT pelo método Reação em Estado Sólido (RES) .....	24
3.2. Obtenção do pó a partir da cerâmica (comercial) triturada .....	26
3.3. Obtenção de PZT pelo método hidrotermal assistido por microondas (uH) .....	27
3.4. Obtenção de PZT pelo método coprecitado (CP) .....	29
3.5. Caracterizações estruturais e microestruturais dos pós e das cerâmicas .....	31
3.6. Caracterizações físicas das cerâmicas .....	31
3.7. Caracterizações dielétricas das cerâmicas .....	32
4. ANÁLISE DOS RESULTADOS .....	33
4.1. Método Reação em Estado Sólido (RES) .....	33
4.1.1. Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (ATG) .....	33
4.1.2. Análise por Difração de Raios-X (DRX) .....	34
4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) .....	35
4.2. Cerâmica triturada .....	37
4.2.1. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) .....	37
4.3. Método Hidrotermal .....	38
4.3.1. Difração de Raios-X (DRX) .....	38
4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectro de Energia Dispersiva (EDS) .....	42
4.4. Pó obtido pelo Método Coprecitado (CP) .....	44
4.4.1. Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (ATG) .....	44
4.4.2. Difração de Raios-X (DRX) .....	46
4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectro de Energia Dispersiva (EDS) .....	47
4.5. Sinterização das cerâmicas pelo método convencional (cS) e por microondas (uS) .....	49
4.5.1. Sinterização das cerâmicas obtidas pelo método RES e CP. ....	49

4.5.2. Medidas de constante dielétrica e $\text{tg } \delta$ .....	55
5. CONCLUSÕES .....	60
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	61
7. BIBLIOGRAFIA .....	62

# 1. INTRODUÇÃO

O lixo eletro-eletrônico (e-lixo) é hoje um grande problema mundial, onde milhões de toneladas de e-lixo são produzidos por ano. Um dos principais problemas do e-lixo é que são constituídos de metais pesados e geralmente são descartados no meio ambiente. Esse é um problema comum a diversos países e já apresenta alta repercussão em todo o mundo, fazendo com que os países dediquem mais atenção a esse assunto, criando e desenvolvendo projetos para obter soluções sustentáveis sem comprometimento do desenvolvimento tecnológico.

Paralelamente ao cuidado com o e-lixo gerado, há também a necessidade de serem encontradas formas de processamento de materiais ecologicamente corretas, otimizando a exploração de matérias primas, bem como a utilização racional de recursos energéticos gastos em tratamentos térmicos, de purificação e acabamento de materiais.

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi produzir cerâmicas de PZT a partir do reaproveitamento de cerâmicas de PZT quebradas por fadiga e descartadas pela indústria eletroeletrônica. Os métodos de síntese propostos foram aplicados pensando em metodologias que possam ser ecologicamente corretas como o emprego de microondas na síntese e sinterização das cerâmicas, pois neste caso, há uma redução de tempo e temperatura gastos no processamento do PZT. Assim, os pós triturados destas cerâmicas quebradas foram convertidos em nanopós utilizando o método coprecipitado (CP) e o método hidrotermal assistido por microondas (uH).

Para uma análise comparativa, o PZT foi também sintetizado a partir do método convencional de reação em estado sólido (RES), através da mistura dos óxidos PbO, TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> e também pelo método coprecipitado (CP).

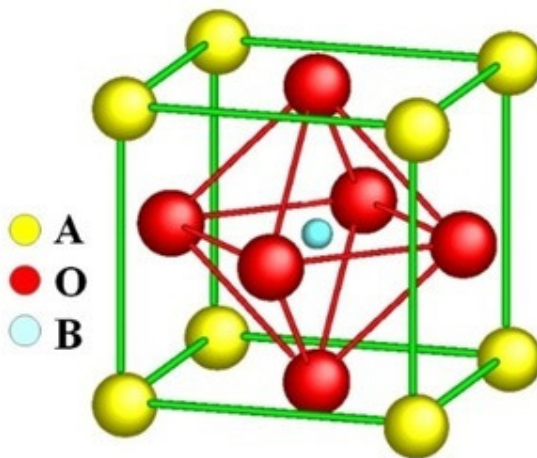
A partir dos pós de PZT, reciclados e não reciclados, pastilhas foram prensadas uniaxialmente e sinterizadas ao ar, em forno convencional resistivo (cS) e em forno de microondas (uS). Caracterizações físicas para a determinação de densidade e variação de massa após as queimas foram realizadas. Caracterizações de difração de Raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), associada à espectroscopia de Raios X de energia dispersiva (EDS) foram realizadas para verificar a qualidade do material sintetizado. A caracterização dielétrica foi realizada através da determinação de constante dielétrica ( $\kappa$ ) e fator de dissipação dielétrica  $\text{tg } \delta$ .

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. Titanato Zirconato de Chumbo (PZT)

O PZT é o nome usual para o composto Titanato-Zirconato de Chumbo\* e sua fórmula química é  $Pb[Zr_xTi_{1-x}]O_3$ , onde  $0,10 < x < 0,90$ . Ele é uma cerâmica com estrutura cristalina denominada perovskita ( $ABO_3$ ) conforme ilustrado na Figura 2.1. Os sítios A e B, de modo geral, são preenchidos por cátions metálicos; e no caso do PZT, os sítios A são ocupados pelos íons de chumbo e os sítios B pelos átomos de zircônio ou titânio, alternados ao longo da estrutura cristalina, conforme a estequiometria.

Figura 2.1-Estrutura perovskita.



Fonte: Adaptada de R.A. Vargas, R. Chiba, M. Andreoli e E.S.M. Seo [1].

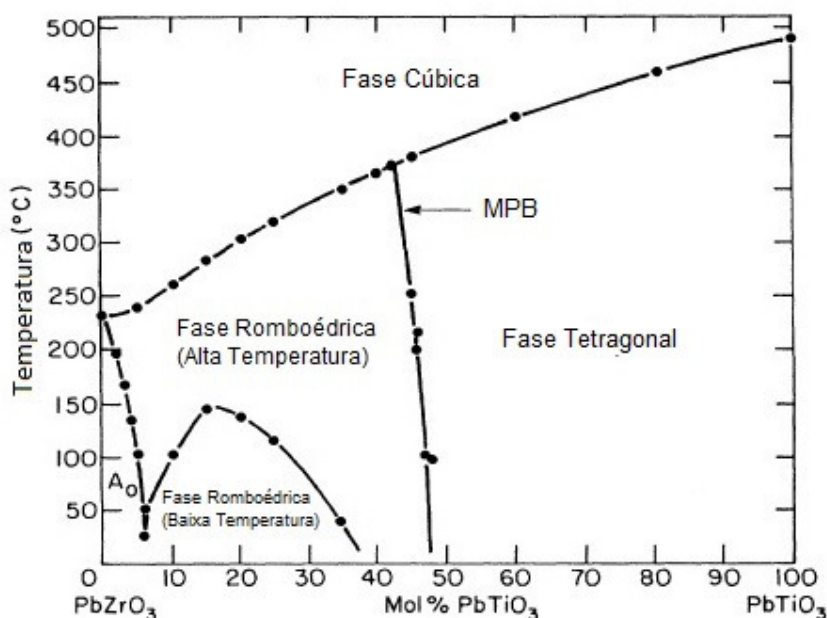
Convencionalmente, o PZT é formado pela reação em estado sólido de um ferroelétrico, o titanato de chumbo cuja fórmula química é  $PbTiO_3$  (PT), e um antiferroelétrico, o zirconato de chumbo, que forma o sistema PZ com fórmula química  $PbZrO_3$ . O diagrama de fase ilustrado na Figura 2.2 mostra que o sistema PT tem uma estrutura tetragonal e o sistema PZ uma estrutura romboédrica à temperatura ambiente. Estudos [2][3][4] [5] revelaram que as melhores propriedades dielétricas e piezoelétricas ocorrem quando a estequiometria, à temperatura ambiente, corresponde à estrutura na fronteira entre as fases tetragonal e romboédrica ( $0,45 < x < 0,50$ ); ou seja, composições

---

\*IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry.

próximas do contorno de fase morfotrópica (MPB). Essa região é definida no diagrama de fase do sistema ( $\text{PbZrO}_3$  -  $\text{PbTiO}_3$ ) (Figura 2.2) onde duas fases próximas têm a mesma energia livre de Gibbs.

Figura 2.2 - Diagrama de fase da solução sólida  $\text{PbZrO}_3$  -  $\text{PbTiO}_3$  (PZT).

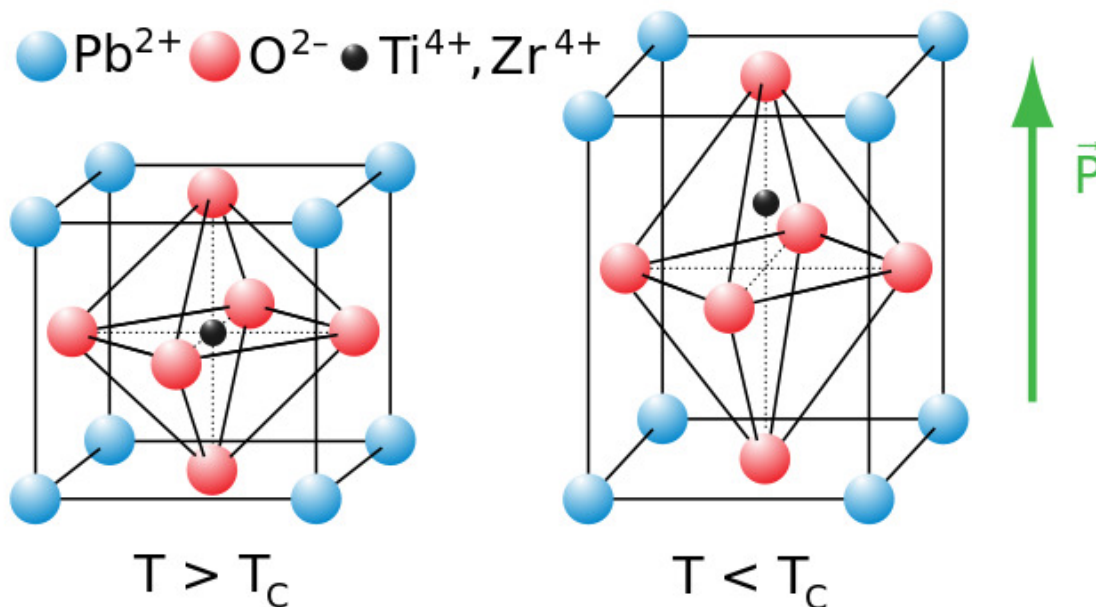


Fonte: Adaptado de B. Jaffe, W. R. Cook e H. Jaffe [2].

Sob temperaturas maiores que  $375^\circ\text{C}$  e em composições estequiométricas próximas ao MPB, a estrutura torna-se cúbica simples. Esta temperatura é chamada de temperatura de Curie ( $T_c$ ) do PZT, acima da qual o material não apresenta mais as propriedades ferroelétricas [6]. A Figura 2.3 ilustra a estrutura perovskita quando o PZT está a uma temperatura acima da temperatura de Curie ( $T > T_c$ ). A polarização desaparece, já que não existe um deslocamento do centro de densidade das cargas positivas e negativas. Quando  $T < T_c$ , o PZT apresenta um deslocamento natural das cargas positivas e negativas devido ao deslocamento do íon no sítio B em relação ao centro, deslocando assim o centro das densidades de cargas positivas e negativas, originando a polarização elétrica do PZT ( $\vec{P}$ ) em temperaturas menores que  $T_c$ .



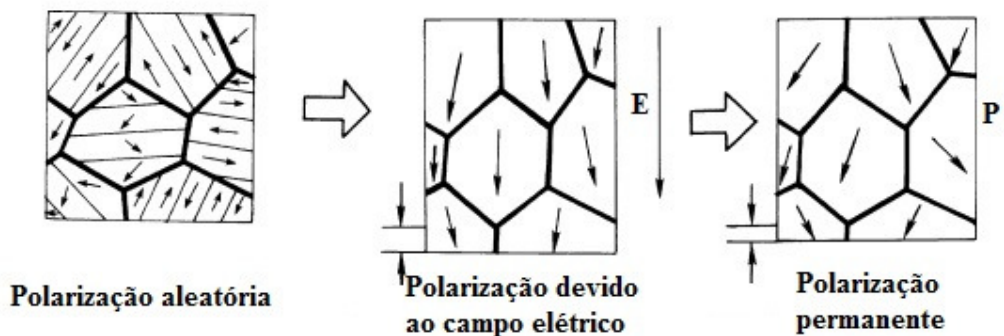
Figura 2.3 - Acima da temperatura de Curie ( $T > T_C$ ) o material se torna centrossimétrico, ocorrendo a perda da propriedade ferroelétrica. Abaixo da temperatura de Curie ( $T < T_C$ ) o PZT é um ferroelétrico.



Fonte: Adaptado de Physik Instrumente [7].

A polarização espontânea ( $\vec{P}$ ) do PZT após ser produzido na forma de um disco, está aleatoriamente distribuída, sendo necessário um processo chamado de polarização, onde a cerâmica, mantida a temperatura de 80°C, é submetida a altos campos elétricos DC para que os dipolos elétricos dos domínios sejam alinhados, possibilitando a utilização da propriedade piezoelétrica da cerâmica de PZT, Figura 2.4.

Figura 2.4 -Processo de polarização.



Fonte: Adaptado de Physik Instrumente [7].

### 2.1.1. Aplicações do PZT

A principal aplicação do PZT, relacionada à propriedade dielétrica, são capacitores devido à sua alta constante dielétrica ( $\kappa$ ) [8].

No caso da piezeletricidade, as aplicações são diversas, uma vez que tensões elétricas são geradas quando o material é submetido a tensões mecânicas. Portanto, sendo um transdutor eletro-mecânico, o material pode ser utilizado na transformação de energia mecânica em elétrica ou vice-versa, como exemplo, alto-falantes e microfones pequenos utilizados em nosso dia-a-dia [9], [10].

Nos últimos anos, com o desenvolvimento dos filmes finos de materiais piezolétricos, dispositivos semicondutores à base de PZT têm sido utilizados como sistemas micro-eletromecânicos (MEMS) [11], [12], inseridos em celulares e outros dispositivos para detectar movimentos.

### 2.1.2. Reciclagem do PZT

Atualmente, os dispositivos utilizados na indústria de semicondutores que contém chumbo e outros metais pesados estão sendo substituídos por dispositivos equivalentes, livres destes elementos, para evitar a contaminação do meio ambiente. Tal procedimento segue a diretiva de restrição do uso de certas substâncias nocivas em equipamentos elétricos e eletrônicos adotado pela União Européia (*Restriction of Hazardous Substances Directive-2002/95/EC-RoHS*) [13].

Na busca pela substituição do átomo de chumbo contido nos dispositivos que utilizam o PZT, alguns materiais, exibindo propriedades dielétricas e piezelétricas têm sido estudados [14] [15], mas ainda não atingiram estas propriedades no grau necessário para utilização comercial, portanto, reciclar essa cerâmica pode ser uma medida importante até que novos materiais qualificados ao nível do PZT sejam descobertos.

No Brasil não existe nenhuma diretiva de uso de substâncias na fabricação de produtos eletro-eletrônicos, no entanto, o ex-presidente Luiz Inácio Lula da Silva sancionou a Lei número 12.305, de 2 de agosto de 2010, instituindo a Política Nacional de Resíduos Tóxicos [16], citada na revista online globo.com:

que tem o objetivo de incentivar a reciclagem de lixo e o correto manejo de produtos usados com alto potencial de contaminação. Entre as novidades na nova lei está a criação da “logística reversa”, que obriga os fabricantes, distribuidores e vendedores a recolher embalagens usadas. A medida vale para materiais agrotóxicos, pilhas, baterias, pneus, óleos lubrificantes, lâmpadas e eletroeletrônicos [17].

Um exemplo real onde a reciclagem do PZT poderia ser importante são os dispositivos de solda por ultrassom [18]. Nestes equipamentos, uma barra metálica é circulada por um anel de PZT onde uma tensão elétrica alternada é aplicada fazendo-o vibrar mecanicamente que, por contato mecânico, transfere para a barra metálica a vibração na frequência do ultrassom, viabilizando assim a soldagem de certos materiais por aquecimento. No entanto, o anel de PZT nestes equipamentos é constantemente quebrado por fadiga e substituído por novos. Como tais anéis são de tamanho grande, contendo muito chumbo, utilizar um método para reciclar o PZT destes anéis seria uma alternativa para reutilizar este material em outros dispositivos.

## **2.2. Processos de síntese de pós de PZT**

O método de preparação mais comum para o PZT é o de Reação em Estado Sólido (RES) ou como também é conhecido, método de mistura de óxidos (MO).

Sabe-se que qualquer falta de homogeneidade neste material pode comprometer suas propriedades piezoelétricas e dielétricas. Adicionalmente, observa-se a crescente demanda por materiais nanoestruturados e, por isso, a necessidade da obtenção de pós nanométricos exige cada vez mais o controle absoluto sobre o processamento destes materiais eletroeletrônicos. Assim, dependendo da aplicação, vários outros métodos de síntese têm sido propostos e realizados, sendo eles: rotas químicas como sol-gel [19], coprecipitação [20]. Outros métodos alternativos ainda podem ser citados, como: hidrotermal, hidrotermal assistido por microondas [21] e ultrassom [22].

A seguir, estará sendo abordada em detalhes, a metodologia seguida para os métodos de reação em estado sólido (RES), coprecipitado (CP) e método hidrotermal assistido por microondas (uH), utilizados neste trabalho.

### **2.2.1. Método de Reação em Estado Sólido (RES)**

O método RES [23] para obtenção de pós de PZT é a maneira convencional utilizada na fabricação comercial do PZT. A rota inicia-se com a pesagem do óxido de chumbo (PbO), óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e óxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>), seguindo a estequiometria tal que  $x$  é fixado entre  $0,4 < x < 0,6$  na estequiometria  $Pb[Zr_xTi_{1-x}]O_3$ . A mistura de óxidos (MO) é então calcinada em forno resistivo convencional à temperatura de 850°C durante 3,5h, ocorrendo neste processo a reação em estado sólido entre os óxidos, formando assim, a rede cristalina tipo perovskita ilustrada na Figura 2.1.

Convencionalmente, a sinterização das cerâmicas de PZT em forno resistivo é realizada a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até atingir 1200°C [23], ocorrendo assim perdas de chumbo por evaporação no processo, que afetam as propriedades elétricas e mecânicas das cerâmicas. Para evitar essa perda de chumbo, algumas ações são sugeridas tais como misturar ao material compostos formadores de fase líquida para que a sinterização ocorra a temperaturas menores [24], ou garantir uma atmosfera rica em chumbo ( $\text{PbZrO}_3 + 10 \text{ mol\% ZrO}_2$ ) durante a sinterização evitando a volatilização do chumbo [24].

A sinterização utilizando forno de microondas é uma solução viável para evitar a perda de chumbo, uma vez que a taxa de aquecimento é muito alta fazendo com que o processo de sinterização ocorra em períodos muito menores. Por esta razão, este método de sinterização vem sendo proposto para garantir que os pós nanométricos gerem nanoestruturas; ou seja, a sinterização via microondas favorece o não crescimento de grãos [25].

### 2.2.2. Método Coprecitado (CP)

O método coprecitado é utilizado para a síntese de pós cerâmicos nanoestruturados de diversos compostos ferroelétricos, como o SBN [14] e o PZT [20].

Neste método, de modo geral, os compostos químicos precursores que contém os átomos que formarão a estrutura cristalina do material desejado são dissolvidos utilizando reagentes apropriados. No caso do SBN, óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), nitrato de bismuto ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) e cloreto de estrôncio ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) são dissolvidos com água destilada e uma quantidade mínima de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), para assim seus correspondentes cátions,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  e  $\text{Nb}^{5+}$ , serem precipitados com amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) e oxalato de amônia ( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ ). Em ambos os exemplos citados acima, o coprecitado foi filtrado, lavado em água destilada e seco para ser calcinado em forno convencional ao ar, processo onde ocorre a reação em estado sólido para a obtenção dos pós cerâmicos [14].

O PZT pode ser obtido também através do método coprecitado utilizando-se dois estágios de calcinação [20]. Primeiramente, os óxidos ( $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ ) são misturados e calcinados para que aconteça a reação em estado sólido para a formação do pó de PZT. Uma vez obtido o pó de PZT, ácido nítrico é utilizado para a dissolução deste pó e os íons de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{Zr}^{4+}$  são precipitados utilizando hidróxido de amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). A necessidade desta calcinação antes da dissolução do pó é decorrente do fato dos óxidos serem insolúveis em meio ácido, no entanto, verificou-se que o pó de PZT é totalmente solúvel em solução ácida, sendo uma vantagem já que os precursores óxidos são muito mais baratos que os reagentes

especiais normalmente utilizados nas rotas químicas (tetracloro de titânio, oxicloro de zircônio e sais de nitrato de chumbo). O precipitado é filtrado, lavado com água destilada, seco e calcinado novamente, obtendo-se assim a solução sólida de PZT pelo método coprecipitado [26].

### **2.2.3. Método Hidrotermal (uH)**

O método hidrotermal para a síntese de cerâmicas foi primeiramente relatado na literatura científica na metade do século 19 [27]. Foram os geólogos que, tentando simular o fenômeno hidrotermal natural da crosta terrestre, desenvolveram o método para entender os processos geológicos. No século 20 o processo foi identificado como um método importante para a síntese de materiais, predominantemente na síntese de monocristal [28]. O método hidrotermal para crescimento epitaxial monocristalino foi bastante popular na década de 1970, no entanto, a necessidade de emprego de alta pressão e temperatura no processo ( $T > 500^{\circ}\text{C}$ ,  $P > 100\text{MPa}$ ) desestimulou o desenvolvimento comercial do método [29]. Entre 1989 e 1999, a descoberta da síntese de novos materiais sob temperaturas e pressões mais amenas ( $T < 350^{\circ}\text{C}$ ,  $P < 100\text{MPa}$ ), fez aumentar o interesse comercial do método [30].

A síntese de materiais utilizando o método hidrotermal ocorre em solução aquosa com reagentes líquidos ou com reagentes no estado sólido (solução heterogênea) e sob temperatura ( $T > 250^{\circ}\text{C}$ ) e pressão ( $P > 100\text{kPa}$ ) elevadas para cristalizar materiais cerâmicos anidros direto da solução. As sínteses são geralmente conduzidas em pressões autogênicas, ou seja, reguladas pela própria pressão de vapor da solução quando submetidas a temperaturas maiores que a ambiente. Em alguns casos, para o controle do crescimento das partículas é necessário controlar a solubilidade da solução, e ajustar a pressão. Os reagentes utilizados no sistema hidrotermal, ou os precursores, podem ser soluções, géis ou suspensões. Para promover a solubilidade e regular o pH da suspensão, mineralizadores em altas concentrações são usados, por exemplo, solução de KOH (10M) [31].

Comercialmente, para a utilização do método hidrotermal, isto é, produção de materiais cerâmicos em auto-escala, é estabelecido que a temperatura e a pressão não pode ultrapassar  $350^{\circ}\text{C}$  e  $100\text{MPa}$ , limite determinado pela corrosão e limite de força dos materiais envolvidos na construção dos equipamentos onde a reação hidrotermal acontece. Um grande número de sistemas químicos na forma de pós e filmes podem ser sintetizados sob as condições normais de pressão e temperatura (CNTP) e temperaturas e pressões menores que  $200^{\circ}\text{C}$  e  $1,5\text{MPa}$ , respectivamente. Este avanço na tecnologia do processo hidrotermal tem um

custo efetivo, uma vez que a tecnologia e a metodologia do reator de pressão já é estabelecida pela indústria, o custo efetivo de engenharia é menor para a implementação do processo hidrotermal em alta escala para a produção de filmes e pós cerâmicos [32].

Uma variedade de materiais pode ser sintetizada utilizando o método hidrotermal, como por exemplo, zircônia [33],  $\text{BaTiO}_3$  [15],  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  [34], hidroxiapatita [35], quartzo, zeólitas [31], vanadatos [36] e fosfatos [28].

O método hidrotermal oferece muitas vantagens sobre os métodos convencionais e não convencionais de síntese de cerâmicas. Do ponto de vista morfológico, é possível, com o método, sintetizar fibras e monocristais de maneira controlada. A taxa de nucleação e crescimento podem ser controlados, prevendo assim a morfologia e agregação das partículas [37], [38]. Outro fator importante é o custo na implementação do método, sendo muito mais barato em termos de construção dos equipamentos, já que essa tecnologia de autoclaves é dominada pela indústria. Uma vez que os processos ocorrem em menores temperaturas, existe um gasto menor de energia e os precursores utilizados são bem mais baratos em relação aos outros métodos, e, portanto, o processo é bastante econômico. Do ponto de vista do meio ambiente, os resíduos do processo hidrotermal são recicláveis, e assim, não agredem a natureza. Com relação às cerâmicas, o método tem a vantagem de manter a estequiometria, uma vez que o processo ocorre em um ambiente fechado e a baixas temperaturas, não ocorrendo reações indesejáveis ou perdas de material quando comparado à síntese de PZT em forno convencional.

Na produção de filmes finos, o método elimina os defeitos que podem ocorrer devido às altas temperaturas dos processos de CVD, PVD e sol-gel, evitando o aparecimento de craqueamento e/ou descamação dos filmes ou mesmo reações indesejáveis entre o material depositado e o substrato. As baixas temperaturas experimentadas no processo hidrotermal possibilitam inclusive a deposição de camadas de cerâmicas em substratos de polímeros. Outra exclusividade do método é o controle das fases, por exemplo, a síntese de monocristal de  $\alpha$ -quartzo só ocorre utilizando o método hidrotermal [39].

O controle sobre o crescimento de grãos e sobre a morfologia dos materiais produzidos, assim como a qualidade devido a correta estequiometria obtida dos materiais processados pelo método hidrotermal, beneficia diversas indústrias, como, por exemplo, a farmacêutica, de materiais, de pigmentos e de diagnósticos médicos [40], [41].

A maior vantagem da síntese hidrotermal é a possibilidade da tecnologia ser hibridizada com outros processos para ganhar vantagens, tais como cinética de reação ou

habilidade de fazer novos materiais. Nesta linha surgem trabalhos, como por exemplo, a síntese via hidrotermal assistido por microondas [42], síntese hidrotermal-eletroquímica [43] [44], síntese hidrotermal-mecanoquímica [45], síntese hidrotermal-sonoquímica [42], síntese hidrotermal-fotoquímica [46] [47].

Na indústria, o método hidrotermal assistido por microondas (uH) é utilizado na dissolução de óxidos de minerais comuns que são muito resistentes à dissolução em ácidos, bases ou mesmo em carbonatos fundidos. Nestes casos, com água levemente superaquecida e ácidos relativamente diluídos, é possível dissolver estes óxidos a uma temperatura relativamente baixa e de maneira muito rápida, para ser realizada a análise química, mas isto só acontece quando a solução hidrotermal é colocada na presença de microondas [42].

Utilizando o método hidrotermal assistido por microondas para a síntese de óxidos alguns estudos mostraram que houve um aumento na cinética das reações em uma ou duas ordens de grandezas para a síntese de óxidos cerâmicos como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{FeO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$  e  $\text{BaTiO}_3$  [48].

Neste trabalho, o método uH foi aplicado com a expectativa de aproveitar a vantagem de se obter, a partir deste, partículas nanométricas de PZT, influenciando nas propriedades dielétricas finais das cerâmicas.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Obtenção de PZT pelo método Reação em Estado Sólido (RES)

Para a síntese do titanato zirconato de chumbo (PZT) utilizando o método RES, os óxidos de titânio ( $\text{TiO}_2$ , anatase, Sigma Chemical Co., pureza 99%), de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ , Aldrich Chemical Co., pureza 99%) e de chumbo ( $\text{PbO}$ , litargírio Aldrich Chemical Co., pureza 99,9%) foram pesados seguindo a estequiometria  $\text{Pb}_{1,02}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ . Os óxidos foram misturados em frascos contendo 10%vol de água destilada e 50%vol de cilindros de zircônia, durante 3,5h, utilizando um moinho de bolas. Posteriormente, a mistura foi seca em uma estufa, ao ar, por 24h a temperatura de 70°C. O pó resultante da secagem foi desagregado com pistilo e almofariz e colocado em um cadinho de porcelana para calcinação em forno resistivo convencional, ao ar, à temperatura de 850°C por 3,5h. O pó calcinado foi desagregado com pistilo e almofariz, misturados com uma pequena quantidade de água destilada e cola branca (2 a 5% da massa do pó separado para a pastilha). Discos cerâmicos de aproximadamente 1,7mm de espessura e 12mm de diâmetro foram produzidos a partir da prensagem uniaxial, sob uma pressão de aproximadamente 69,7MPa, apresentando valores de densidade a verde de aproximadamente 55% da densidade teórica.

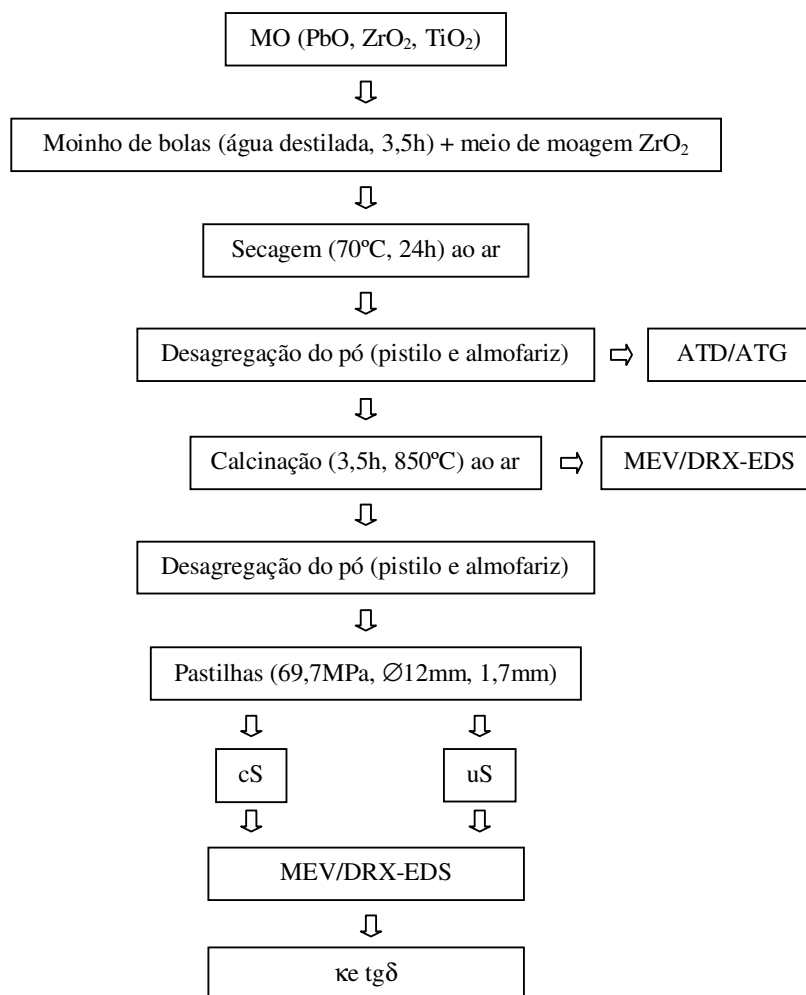
As pastilhas foram sinterizadas através do método convencional (cS) e via microondas (uS). Utilizando um forno resistivo, a sinterização convencional das pastilhas foi realizada a 1200°C, ao ar, durante 5h, sob taxa de aquecimento de 10°C/min [49]. Na sinterização cS foi adicionada uma mistura de PZ+Z dentro do cadinho onde a pastilha de PZT se apoiava, devido ao maior tempo de permanência das amostras no forno neste método de sinterização. Este procedimento tem como objetivo criar uma atmosfera rica em chumbo para compensar as perdas dele por evaporação nos processos de sinterização de longa duração. A mistura PZ+Z é feita utilizando óxido de chumbo ( $\text{PbO}$ ) e óxido de zinco ( $\text{ZrO}_2$ ) e após a calcinação desta mistura, é adicionado mais 10% de  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{PbZrO}_3 + 10 \text{ mol\% ZrO}_2$ ) [24].

A sinterização via microondas (uS) foi realizada utilizando um forno de microondas doméstico modificado e desenvolvido pelo grupo GEMaF-UNIFEI (Grupo de Excelência em Materiais Funcionais). A sinterização ocorreu a 1200°C, ao ar, por 30min, sob taxa de aquecimento de 600°C/min.



A Figura 3.1 mostra um esquema que ilustra todo o processo de obtenção do pó de PZT através do método de reação em estado sólido (RES) e respectivas caracterizações e ensaios.

Figura 3.1 - Esquema representando a síntese de PZT utilizando o método de reação em estado sólido (RES).



Fonte: autor

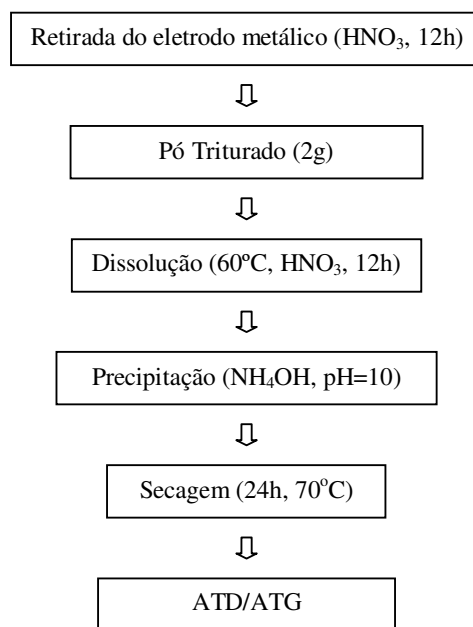
### 3.2. Obtenção do pó a partir da cerâmica (comercial) triturada

Pó de PZT foi obtido a partir das pastilhas quebradas dos aparelhos de ultrassom, gentilmente doadas pela ATCP-Engenharia Física. Foi realizado um procedimento prévio de remoção da camada metálica de prata (eletrodo), mergulhando alguns pedaços da cerâmica em solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , 6,7 M) durante 24h, uma vez que o ácido é capaz de reagir com o metal (prata) retirando-o da pastilha de PZT. Como a camada metálica tem uma aparência escura, foi possível perceber a total remoção do eletrodo uma vez que a pastilha quebrada ficou com a cor clara, característica do PZT. Após serem secos em estufa os pedaços da cerâmica foram triturados e se transformaram em pó.

Para realizar o método CP e uH proposto [50], cotas de 2,0 g do pó triturado foram dissolvidos em uma solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , 6,7 M) a  $60^\circ\text{C}$  sob 12h de agitação com adições de 5mL de ácido nítrico a cada 2h devido a evaporação da solução ácida. A dissolução total ocorreu quando foi observada a ausência de partículas em suspensão no recipiente. A seguir, utilizando um pHmetro, a variação do pH da solução foi acompanhada enquanto foi adicionado hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 10M) até a suspensão se tornar alcalina, com  $\text{pH} = 10$ . Durante este procedimento observou-se a formação de um precipitado branco no fundo do recipiente, iniciando sua formação em  $\text{pH} = 7,5$ . Esta suspensão alcalina contendo o precipitado foi lavada com água destilada em agitador magnético por 5 vezes em intervalos de 10 minutos entre agitação e decantação, para a remoção do resíduo de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Este material precipitado foi seco durante 24h a  $70^\circ\text{C}$  em estufa, ao ar (Figura 3.2).

O precipitado foi analisado utilizando a Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (ATG) realizada a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , ao ar, a partir da temperatura ambiente até  $1050^\circ\text{C}$ , no equipamento Netzsch - STA449F3.

Figura 3.2 - Esquema representando a obtenção do pó de PZT –precipitado a partir das cerâmicas trituradas.

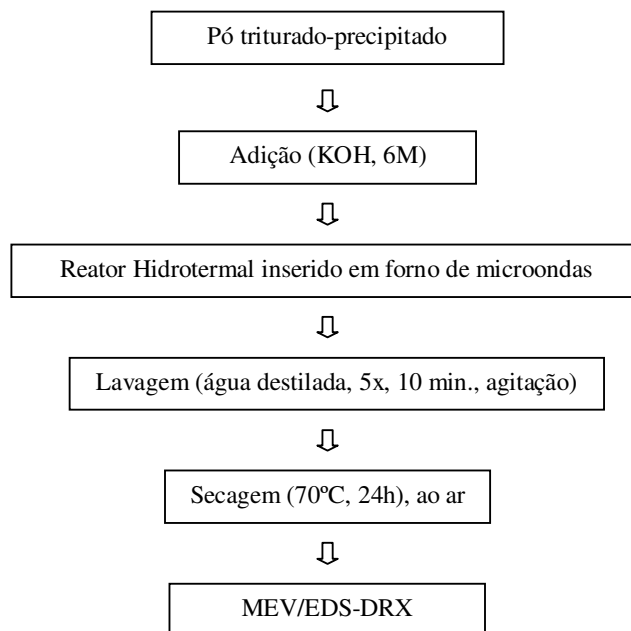


Fonte: autor

### 3.3. Obtenção de PZT pelo método hidrotermal assistido por microondas (uH)

Para a execução desta metodologia, uma cota do precipitado seco obtido, segundo a descrição no item 3.2, foi adicionada uma solução de 80mL de hidróxido de potássio (KOH, 6M). Foram preparadas diversas porções desta suspensão e diferentes tratamentos foram realizados. Para cada tratamento, uma porção foi colocada em um reator hidrotermal inserido em um forno de microondas comercial (2,45GHz), adaptado no GEMaF-UNIFEI (Grupo de Excelência em Materiais Funcionais). As suspensões foram submetidas ao tratamento hidrotermal assistido por microondas (uH), variando-se o tempo de 15min até 6h e variando-se a temperatura de 100°C a 200°C. Ao término de cada um dos tratamentos, a suspensão foi lavada com água destilada e seca em estufa a 70°C durante 24h (Figura 3.3).

Figura 3.3 - Esquema representando a síntese de PZT utilizando o método hidrotermal assistido por microondas (uH).



Fonte: autor

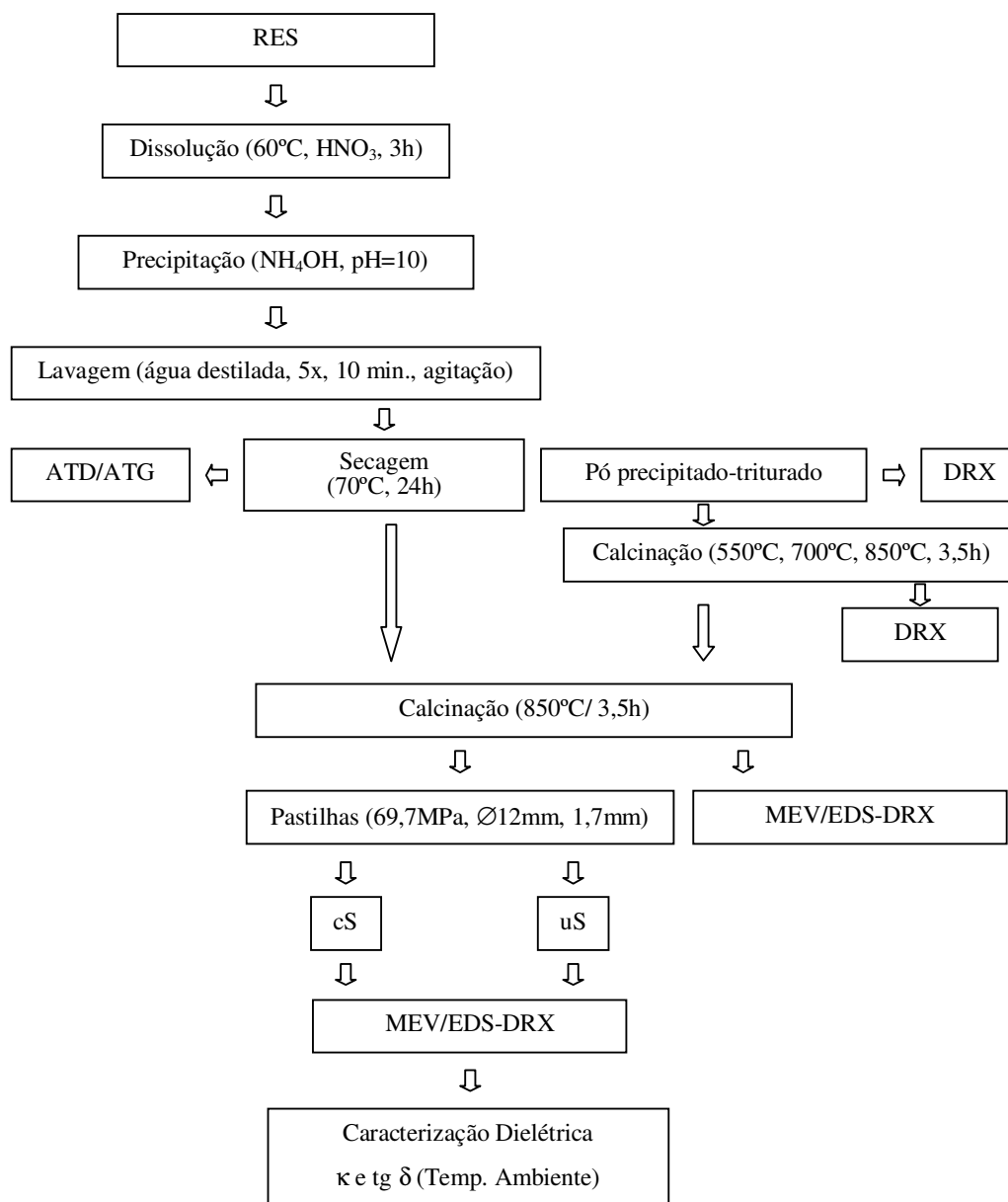
### 3.4. Obtenção de PZT pelo método coprecipitado (CP)

Para realizar o método CP, cotas do pó precipitado-triturado foram utilizadas de acordo com a metodologia descrita no item 3.2. A partir do pó RES, 2,0 g foram dissolvidos em uma solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , 6,7 M) a  $60^\circ\text{C}$  durante 3h de agitação. A dissolução total ocorreu quando foi observada a ausência de partículas em suspensão no recipiente. A seguir, utilizando um pHmetro, a variação do pH da solução foi acompanhada enquanto foi adicionado hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 10M) até a suspensão se tornar alcalina, com pH = 10. Durante este procedimento observou-se a formação de um precipitado branco no fundo do recipiente, iniciando sua formação em pH = 7,5. Esta suspensão alcalina contendo o precipitado foi lavada com água destilada em agitador magnético por 5 vezes em intervalos de 10 minutos entre agitação e decantação, para a remoção do resíduo de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Este material precipitado foi secodurante 24h a  $70^\circ\text{C}$  em estufa, ao ar (Figura 3.4).

Para investigar a formação da fase cristalina do pó triturado-CP foram realizadas calcinações a  $550^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  e  $850^\circ\text{C}$ , em forno convencional durante 3,5h, ao ar. Os pós foram submetidos à caracterização estrutural através da análise de difração de raios-X (DRX) sob radiação  $\text{Cu-K}\alpha$ , tensão de 40kV, corrente de 40mA, velocidade do goniômetro de  $0,05^\circ\text{s}^{-1}$  e ângulo de varredura de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ , utilizando o equipamento Panalytical - X Pert Pro.

Após a determinação da temperatura de formação da fase cristalina do PZT, o material precipitado foi calcinado a temperatura de  $850^\circ\text{C}$  durante 3,5h ao ar em forno convencional resistivo. O pó calcinado foi desagregado com pistilo e almofariz e discos cerâmicos foram produzidos a partir dos pós RES-CP e pós triturado-CP por prensagem uniaxial. Pressões de 69,7MPa foram aplicadas para a confecção das pastilhas de 12mm de diâmetro e 1,7mm de espessura. As pastilhas foram submetidas à sinterização, com atmosfera rica em Pb pelo uso de PZ+Z, em forno convencional resistivo (cS) a temperatura de  $1200^\circ\text{C}$  por 5h e em forno de microondas (uS) a temperatura de  $1200^\circ\text{C}$  por 30min.

Figura 3.4 - Esquema representando a produção e caracterização de cerâmicas de PZT obtidas a partir da síntese via método coprecipitado, RES-CP.



Fonte: autor

### 3.5. Caracterizações estruturais e microestruturais dos pós das cerâmicas

Os pós foram submetidos à caracterização estrutural através da análise de difração de raios-X (DRX) utilizando geometria de Bretanno-Bragg, sob radiação Cu- $\alpha$ , tensão de 40kV, corrente de 40mA, velocidade do goniômetro de  $0,05^\circ\text{s}^{-1}$  e varredura de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ , utilizando um difratômetro Panalytical – X'Pert Pro. A partir do difratograma de raios X foi estimado o tamanho do cristalito utilizando a equação de Paul Scherrer (Eq. 1) [51]:

$$L = \frac{K\lambda}{B(2\theta)\cos(\theta)} \quad (1)$$

onde  $B(2\theta)$  é a largura à meia altura do pico principal,  $K$  é a constante de Scherrer (foi utilizado o valor de 0,9 para o presente trabalho),  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X incidente na amostra,  $L$  é o tamanho do cristalito e  $\theta$  é o ângulo de Bragg.

As observações da morfologia dos pós e das microestruturas das cerâmicas foram realizadas utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) a partir de um equipamento marca Jeol-5400LV. Foi feita a microanálise química dos pós pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), equipamento marca Bruker, mod.XFlash 6110.

### 3.6. Caracterizações físicas das cerâmicas

As caracterizações físicas das cerâmicas foram realizadas por densidade geométrica e por empuxo (Archimedes) para a determinação da variação de massa após a sinterização. As avaliações geométricas foram feitas utilizando paquímetro (0,02mm) e as massas foram registradas utilizando uma balança analítica de precisão (0,0001g).

A determinação da densidade por empuxo ( $\rho$ ) foi realizada através do método de Archimedes (Eq.2).

$$\rho = \frac{m_{seca}}{m_{seca} - m_{imersa}} \rho_{liquido} \quad (2)$$

onde  $\rho$  é a densidade das pastilhas,  $\rho_{líquido}$  é a densidade do líquido onde a pastilha é submersa,  $m_{imersa}$  é a massa imersa da pastilha no líquido depois de 24 horas de submersão e  $m_{seca}$  é a massa da pastilha antes da imersão no líquido.

### 3.7. Caracterizações dielétricas das cerâmicas

Uma característica importante dos materiais ferroelétricos é o comportamento dielétrico em função da frequência. Os métodos comumente empregados baseiam-se na medida da capacitância de um capacitor de placas paralelas, tendo entre as placas o material que se quer investigar (Eq.3):

$$\kappa = \epsilon_r(\omega) = \frac{\epsilon'(\omega)}{\epsilon_0} \quad (3)$$

onde  $\kappa$  é a constante dielétrica do meio ou permissividade relativa,  $\epsilon'(\omega)$  é a permissividade do meio e  $\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo, com valor  $8,85418 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N.m}^2$ .

O fator de perda dielétrico ( $\text{tg } \delta$ ) é calculada utilizando em função da frequência (Eq.4):

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (4)$$

onde  $\epsilon'$  é a parte real e  $\epsilon''$  a parte imaginária da permissividade elétrica ( $\epsilon$ ).

As medidas foram realizadas no GCFERR, utilizando um analisador de impedância da marca HP modelo HP4194A, interfaciado e controlado através de um computador. As medidas foram realizadas em função da frequência, fazendo-se varreduras que variaram entre 1kHz a 1MHz.



## **4. ANÁLISE DOS RESULTADOS**

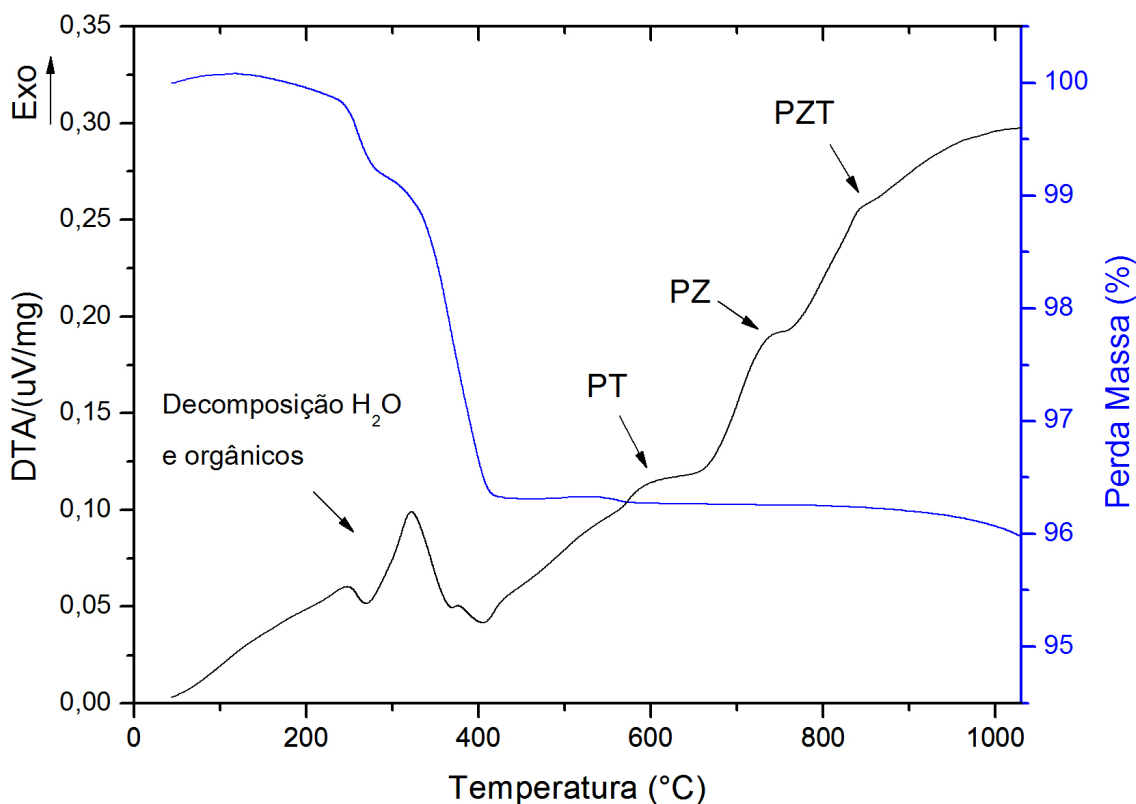
### **4.1. Método Reação em Estado Sólido (RES)**

#### **4.1.1. Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (ATG)**

A Figura 4.1 mostra as curvas de ATD/ATG para uma amostra de pó obtida através do método RES. Na curva ATG ocorreu uma perda de massa acentuada de 3,5% entre as temperaturas de 240°C e 400°C e simultaneamente a um pico endo- e outro exotérmico na curva ATD, possivelmente devido à perda de água e decomposição de resíduos orgânicos provenientes, provavelmente, do moinho, uma vez que o recipiente é composto de material orgânico (polipropileno). Acima da temperatura de 400°C não houve perda de massa significativa.

Observou-se três picos exotérmicos na curva ATD, a reação do sistema PT ( $\text{PbO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{PbTiO}_3$ ) entre 600°C - 700°C, a reação do sistema PZ ( $\text{PbO} + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{PbZrO}_3$ ) entre 700°C - 750°C e, finalmente, a reação PZT ( $\text{PbTiO}_3 + \text{PbZrO}_3 \rightarrow \text{PZT}$ ) é verificada em temperaturas superiores à 750°C. Tais reações e respectivas temperaturas estão em acordo com resultados reportados na literatura [52]. Trabalhos realizados por Menegazzo, B. A. e Eiras, J. A. [20], mostraram que a ATD de pós produzidos pelo método RES exibe um pico exotérmico em 650°C associado à formação do sistema PT e um pico endotérmico por volta de 850°C correspondendo à formação do PZT, e são igualmente observados no presente estudo. Desta forma, foi definido que a temperatura de calcinação do pó produzido pelo método RES é de 850°C.

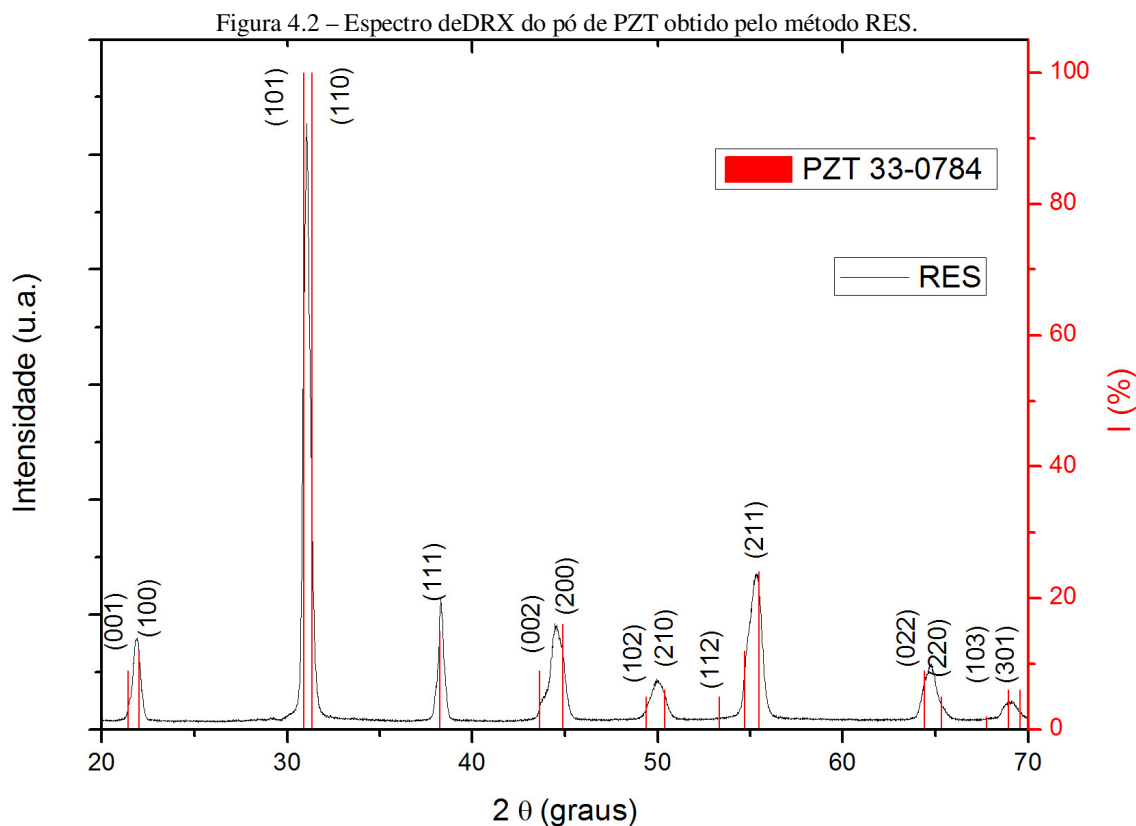
Figura 4.1 -Curvas de ATD e ATG do pó MO para formação do PZT obtido pelo método RES.



Fonte: autor.

#### 4.1.2. Análise por Difração de Raios-X (DRX)

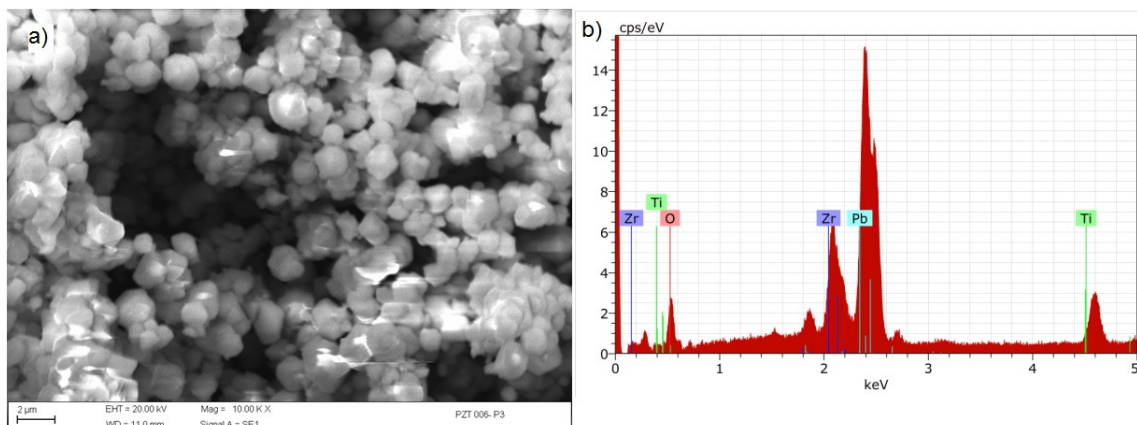
A Figura 4.2 mostra os espectros de DRX para o pó RES calcinado a 850°C durante 3,5h em um forno convencional. O DRX do pó de PZT foi comparado com o padrão de difração apresentado pelo cartão JCPDS número 33-0784 [53]. Os picos principais no sistema PZT correspondem às direções planares (101) e (110), correspondendo aos ângulos  $2\theta$  iguais a 30,917° e 31,362°, respectivamente. O espectro mostra apenas o perfil de um pico no ângulo 31,052°, correspondendo à convolução dos dois picos esperados, um devido à fase tetragonal e o outro devido à fase romboédrica, segundo o cartão [53]. Todos os outros picos mostrados no espectro correspondem aos planos indicados no cartão de referência, concluindo, portanto, que houve a formação exclusiva da fase PZT. O tamanho do cristalito para o pó obtido pelo método RES, calculado utilizando a Eq. 1, foi de (196,4±0,3)nm.



#### 4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A Figura 4.3a mostra uma micrografia do pó de PZT obtido pelo método RES. O tamanho médio e desvio padrão do diâmetro de 100 partículas foi medido utilizando o aplicativo de processamento de imagem ImageJ [54], sendo obtido o valor de aproximadamente  $1,79 \pm 0,54 \mu\text{m}$ . O tamanho de partículas medido não corresponde ao tamanho do cristalito calculado pela Eq. 1, pois a partícula formada pela calcinação a partir da mistura de óxidos formou um agregado dos cristalitos de tamanhos menores; assim, o tamanho da partícula que está sendo observado é aproximadamente 10 vezes maior que o tamanho do cristalito, conforme pode ser notado na Figura 4.3a.

Figura 4.3 - a) MEV e b) EDS do pó de PZT sintetizado utilizando o método reação em estado sólido (RES).



Fonte: autor

O espectro de EDS foi obtido para a avaliação, de uma maneira semiquantitativa, da estequiometria do pó obtido pelo método RES, e os resultados desta análise estão apresentados na Figura 4.3b. Os picos obtidos correspondem às energias das transições eletrônicas das camadas dos átomos de chumbo, titânio, zircônio e oxigênio. A Tabela 4.1 mostra a porcentagem atômica dos átomos de chumbo, zircônio, titânio e oxigênio em comparação com os valores estequiométricos calculados utilizando  $Pb_{1,02}(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$ . No pó analisado observa-se uma maior quantidade de oxigênio, assim como uma quantidade de chumbo maior que a quantidade de zircônio e titânio, como esperado. No entanto, a quantidade de titânio se encontra maior do que a quantidade de zircônio, contrária à proporção estequiométrica sintetizada. Como a quantidade de zircônio e de titânio contidas na amostra é muito próxima, o instrumento de medida não tem a precisão suficiente para distinguir estas quantidades.

Tabela 4.1 - Porcentagem de átomos contidos na amostra preparada pelo método RES.

Elementos	Porcentagem atômica	Porcentagem atômica
	observada	estequiométrica
Pb (Chumbo)	13,50±1,61	20,00
Zr (Zircônio)	7,21±0,43	10,60
Ti (Titânio)	9,27±0,23	9,40
O (Oxigênio)	70,03±2,61	60,00

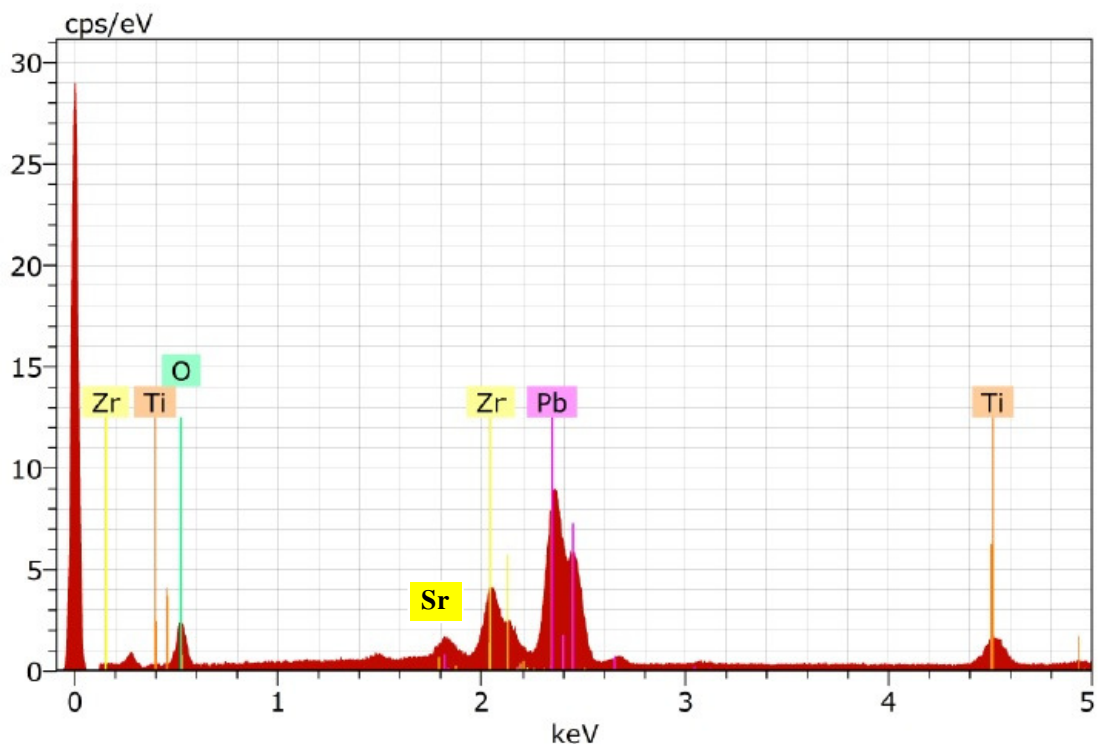
Fonte: autor

## 4.2. Cerâmica triturada

### 4.2.1. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Para comparação estequiométrica, foi realizada a análise química por EDS do pó da cerâmica triturada de uma pastilha quebrada e triturada oriunda do aparelho de ultrassom (Figura 4.4). Os picos correspondem às energias de transição dos átomos de Pb, Zr, Ti, Sr e O. A presença de Sr corresponde à composição de PZT-4, comercialmente empregada em aparelhos eletrônicos.

Figura 4.4 - Resultados de EDS para o pó da pastilha triturada de PZT.



Fonte: autor

Os valores estequiométricos observados estão qualitativamente de acordo com os valores estequiométricos. Uma maior quantidade de oxigênio, seguida por uma quantidade de Pb e em menor quantidade o Zr e o Ti. Os valores do Zr e Ti aparecem em quantidades semelhantes, não sendo possível distinguir pelo método EDS as quantidades exatas, como mostra a Tabela 4.2. Esses valores estão próximos aos da cerâmica RES, de acordo com os valores apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.2 - Porcentagem de átomos contidos na amostra de PZT triturada.

<b>Elementos</b>	<b>Porcentagem atômica observada (%)</b>	<b>Porcentagem atômica estequiométrica (%)</b>
Pb (Chumbo)	14,63±1,40	20,00
Zr (Zircônio)	7,98±0,38	10,60
Ti (Titânio)	8,42±0,18	9,40
O (Oxigênio)	68,97±2,12	60,00

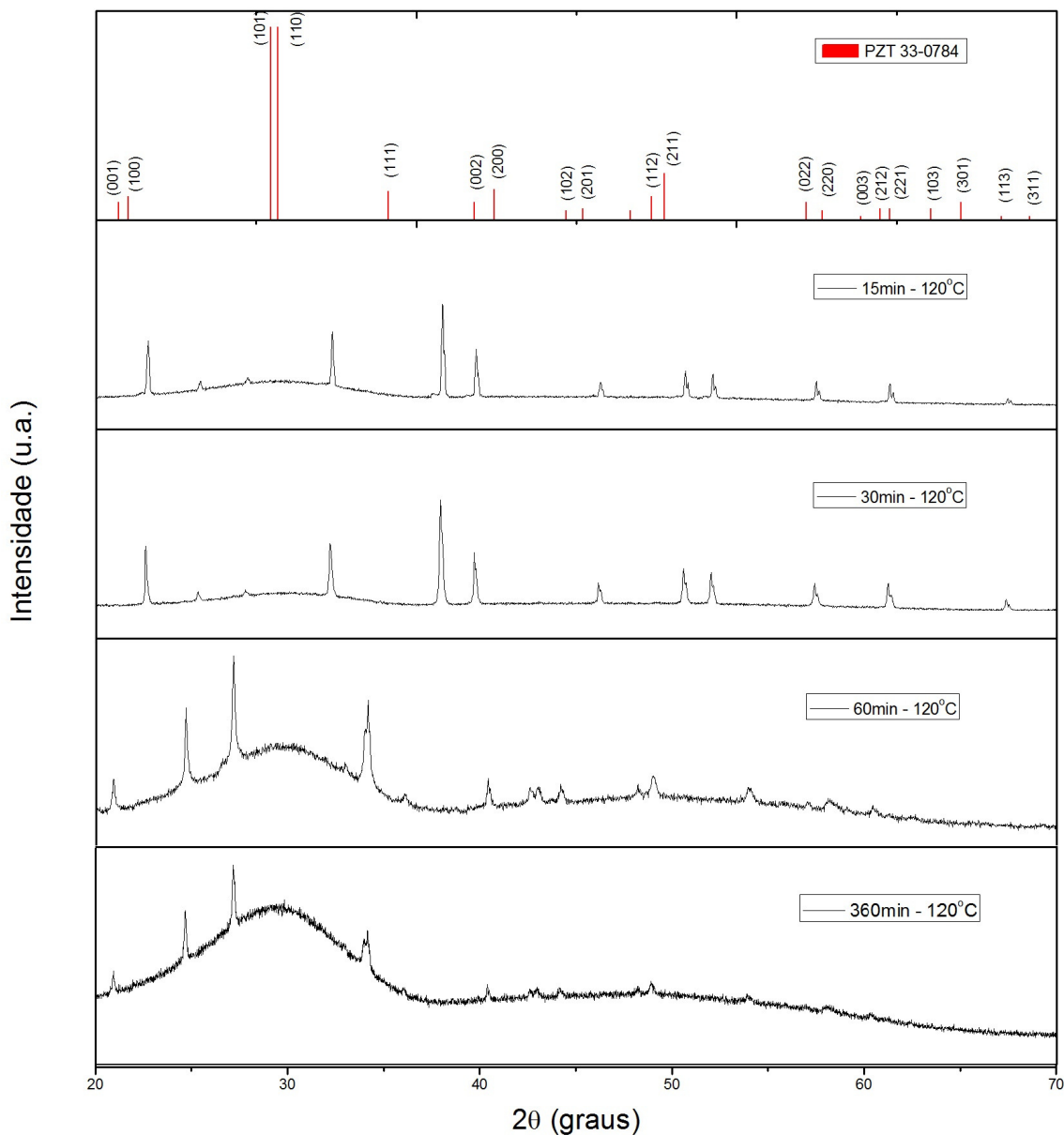
Fonte: autor

### 4.3. Método Hidrotermal

#### 4.3.1. Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 4.5 mostra os espectros de DRX de amostras de pós de PZT obtidos pelo método uH quando comparado com o padrão de difração do PZT do cartão JCPDS número 33-0784 [53]. As amostras foram mantidas durante 15min, 30min, 60min e 360min no reator do forno de microondas na temperatura de 120°C. O pó obtido pelo método RES apresenta seu pico mais significativo em 31° (Figura 4.2), o que não acontece com todas as amostras de uH analisadas. Quando a amostra permaneceu durante os períodos de 15min e 30min houve a formação cristalina, no entanto, não correspondendo à formação cristalina do PZT. Nas outras amostras analisadas foi constatada a alteração da fase cristalina presente e uma acentuação da amorfização, indicada pela curvatura na linha de base do DRX, porém não se observou a formação de fase cristalina de PZT. As fases presentes nos espectros não estão indicadas, pois não puderam ser identificadas através do banco de dados cristalográfico utilizado (HighScore X Pert Pro - ICCD/PDF2).

Figura 4.5 – Espectros de DRX de pó de PZT obtidos à 120°C pelo método uH, em função de diferentes tempos de tratamento.

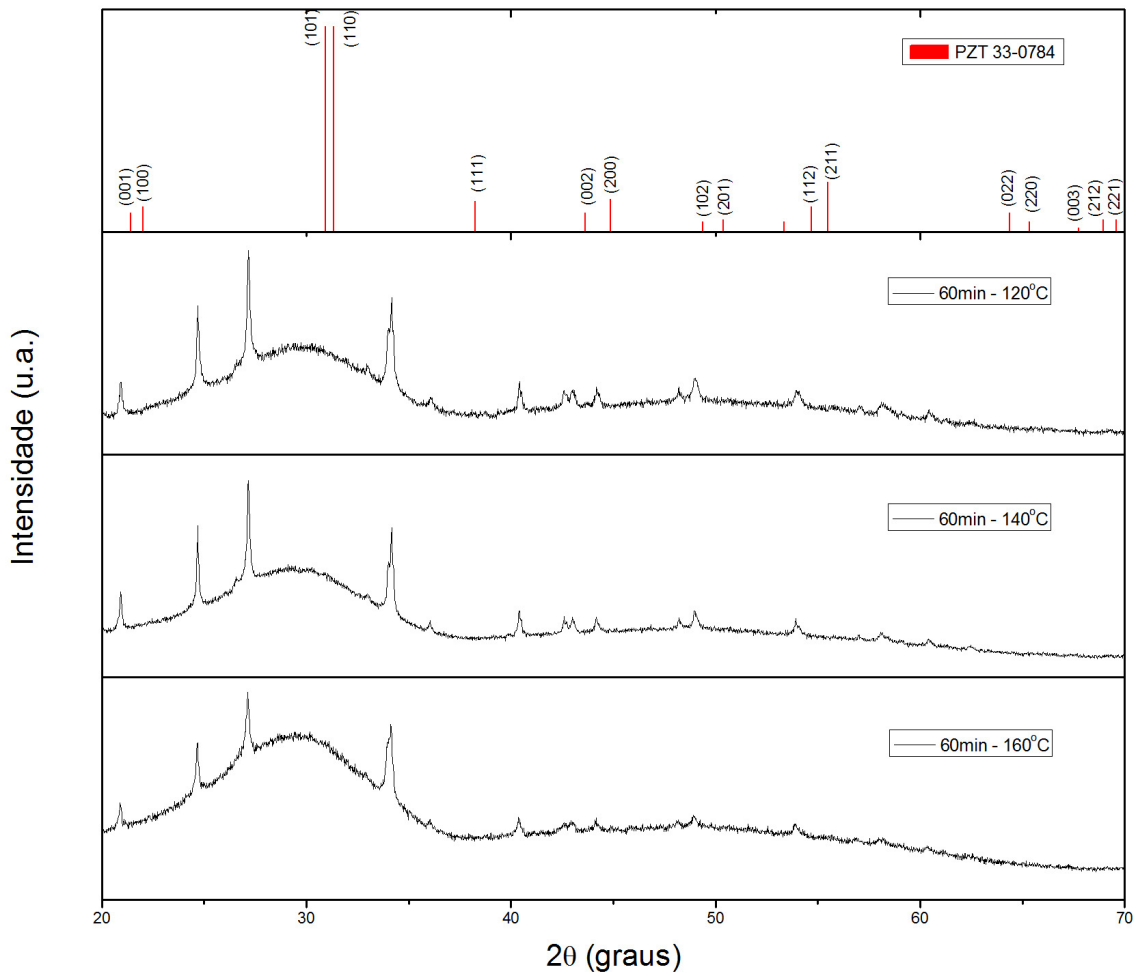


Fonte: autor

A Figura 4.6 mostra os espectros de DRX de amostras dos pós de PZT obtidos pelo método uH quando comparado com o padrão de difração do PZT do cartão JCPDS número 33-0784 [53]. As amostras foram mantidas no reator do forno de microondas durante o período de 60min e as temperaturas foram variadas em 120°C, 140°C e 160°C [21]. O pó obtido pelo método RES apresenta seu pico mais significativo em 31° (Figura 4.2), o que não

foi observado com as amostras de uH analisadas, apresentando um comportamento semelhante ao observado nas curvas de DRX mostrada na Figura 4.5.

Figura 4.6 – Espectros de DRX de pó de PZT obtido pelo método uH durante 60 minutos em função da temperatura.

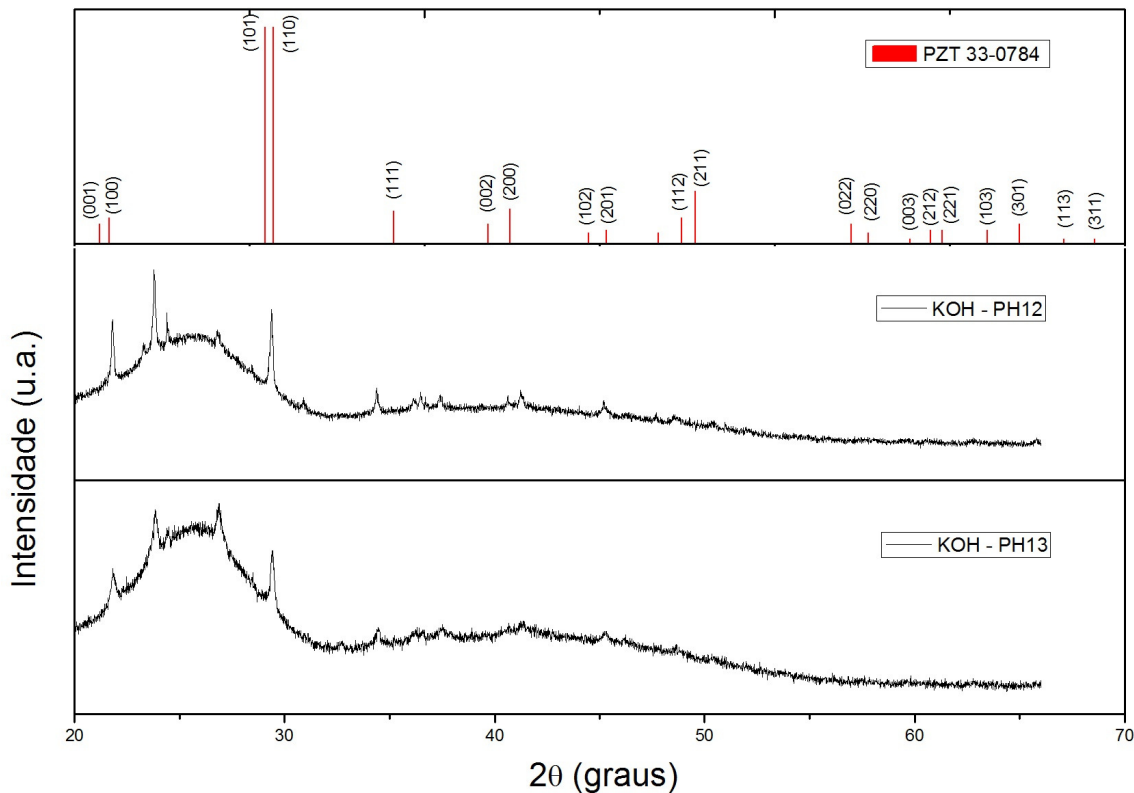


Fonte: autor

Na tentativa de obter PZT utilizando o método uH, à 120°C durante 360 minutos, foram feitas amostras variando-se o pH da solução mineralizadora em 12 e 13. A Figura 4.7 mostra os espectros de DRX destas amostras e não foi observada a formação de fase cristalina de PZT.



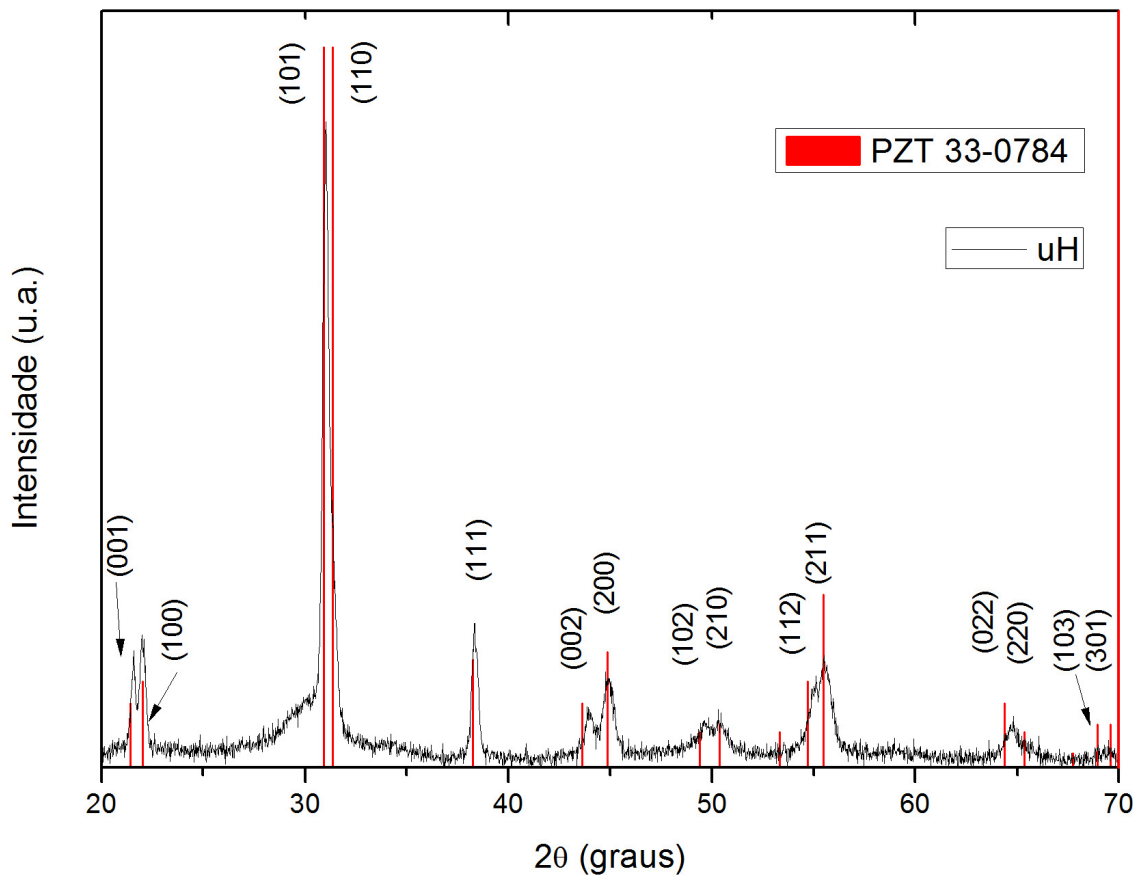
Figura 4.7 – Espectros de DRX dos pós de PZT utilizando método uH, variando-se pH.



Fonte: autor

A Figura 4.8 mostra o espectro de DRX do pó tratado à 200°C durante 60 minutos, onde é possível observar os picos correspondentes à fase cristalina de PZT comparado com o padrão de difração do PZT do cartão JCPDS número 33-0784 [53]. O tamanho do cristalito calculado a partir do espectro DRX, utilizando a Eq. 1 foi de  $(214,15 \pm 1,35)$  nm. Abothu [21] estudou a formação do PZT pelo método hidrotermal assistido por microondas a partir de precursores a base de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{TiCl}_4$ . Ele obteve a fase PZT para pós tratados em 122°C durante 1h, utilizando uma concentração de 2 M em 20mL de suspensão. Já Teixeira [55] obteve o PZT, utilizando a base de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{TiO}_2$  como matéria prima, à 180°C durante 2, 4, 8 e 12 horas de tratamento uH, com uma concentração de 0,08 M. Assim, nota-se que a formação da fase PZT é fortemente influenciada pela concentração da suspensão, indicando que altos valores de concentração permitem que a fase PZT seja formada em menores temperaturas e tempos de tratamento uH.

Figura 4.8 – Espectro de DRX do pó de PZT hidrotermal tratado à 200°C por 60min.

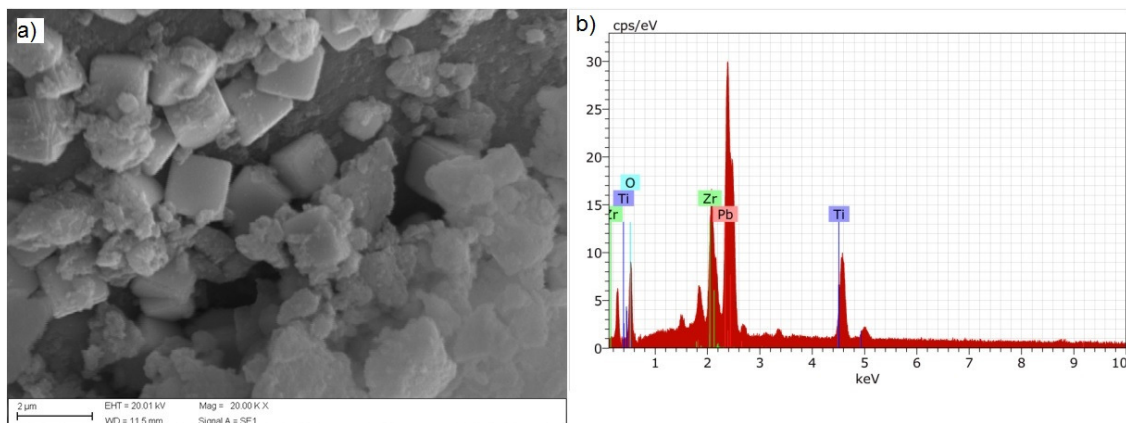


Fonte: autor

#### 4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectro de Energia Dispersiva (EDS)

O pó de PZT obtido a partir do método hidrotermal assistido por microondas (uH) foi submetido à análise de EDS para verificação da estequiometria e a observação micrográfica por MEV para observar a morfologia das partículas, como mostrado na Figura 4.9a. O tamanho médio das partículas foi de  $(1,85 \pm 0,25) \mu\text{m}$ , valores obtidos através do aplicativo de processamento de imagem ImageJ [54]. Nota-se que as partículas apresentam morfologia cúbica, característica de partículas de PZT obtidas pelo método hidrotermal [21].

Figura 4.9 -a) MEV e b) EDS do pó de PZT obtido pelo método uH do pó triturado, 200°C/1h.



Fonte: autor

A Tabela 4.3 mostra as porcentagens atômicas dos elementos Pb, Zr, Ti e O contidas no pó de PZT obtida a partir do método hidrotermal (uH). Qualitativamente, os valores observados seguem a estequiometria, o oxigênio tem maior valor observado, seguido pelo Pb e com valores menores, o Ti e Zr, com valores relativamente próximos (Figura 4.9b).

Tabela 4.3—Análise química do pó de PZT obtido pelo método hidrotermal (uH) à 200°C por 1h.

Elementos	Porcentagem atômica	
	observada	estequiométrica
Pb (Chumbo)	11,84±3,60	20,00
Zr (Zircônio)	7,92±1,20	10,60
Ti (Titânio)	9,25±0,61	9,40
O (Oxigênio)	70,99±6,84	60,00

Fonte: autor

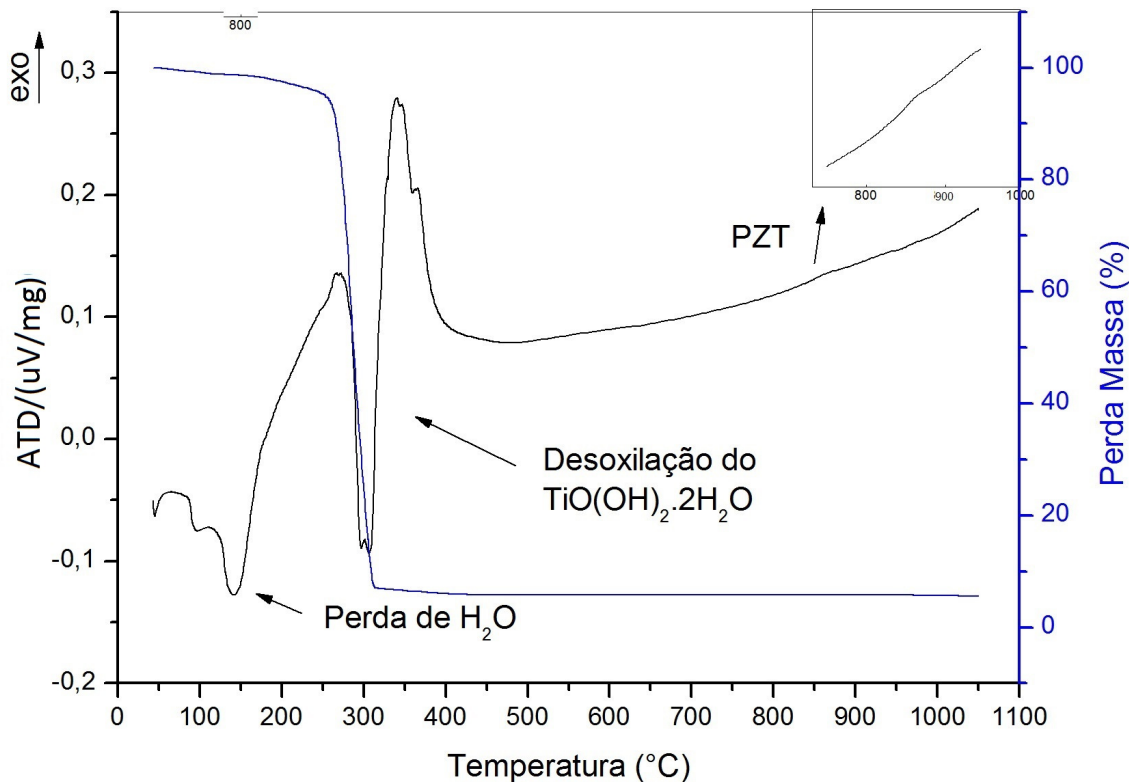
No método hidrotermal assistido por microondas (uH) não foram feitas cerâmicas de PZT utilizando o pó sintetizado, já que as tentativas para se obter a síntese esperada só ocorreu no tempo limite determinado para a confecção deste trabalho, no entanto, trabalhos futuros utilizando este método será explorado na síntese de cerâmicas de PZT seguido de estudos de suas propriedades físicas e dielétricas.

## **4.4. Pó obtido pelo Método Coprecipitado (CP)**

### **4.4.1. Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (ATG)**

Os pós precipitados a partir do pó de PZT obtido pelo método RES e do pó triturado da pastilha danificada do aparelho de ultrassom foram submetidos à Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (ATG). A Figura 4.10 mostra as curvas de ATD e ATG do pó CP obtido a partir do método RES, onde pode ser observado um pico em aproximadamente 100°C, provavelmente decorrente da perda de água. Na mesma região o ATG mostra uma leve perda de massa, próxima de 1%. Entre 250°C e 300°C é observado um pico exotérmico relacionado à perda de orgânicos provenientes do processo de moagem, seguido de outro pico endotérmico simultâneo a uma perda brusca de massa. Essa mudança pode estar relacionada à desoxilação do  $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  resultante do processo de precipitação [56]. Acima de 300°C observa-se um pico exotérmico na curva de ATD, porém sem uma alteração significativa da curva de ATG até aproximadamente 500°C, provavelmente devido à formação amorfa do PZT anterior a sua cristalização [57]. A partir de 500°C nota-se a estabilização das curvas de ATD e ATG, indicando que as reações térmicas foram finalizadas, com exceção de um leve pico exotérmico em 850°C devido a formação de fase cristalina do PZT. Para esse pó, ocorreu uma grande perda de massa (95%) no processo geral.

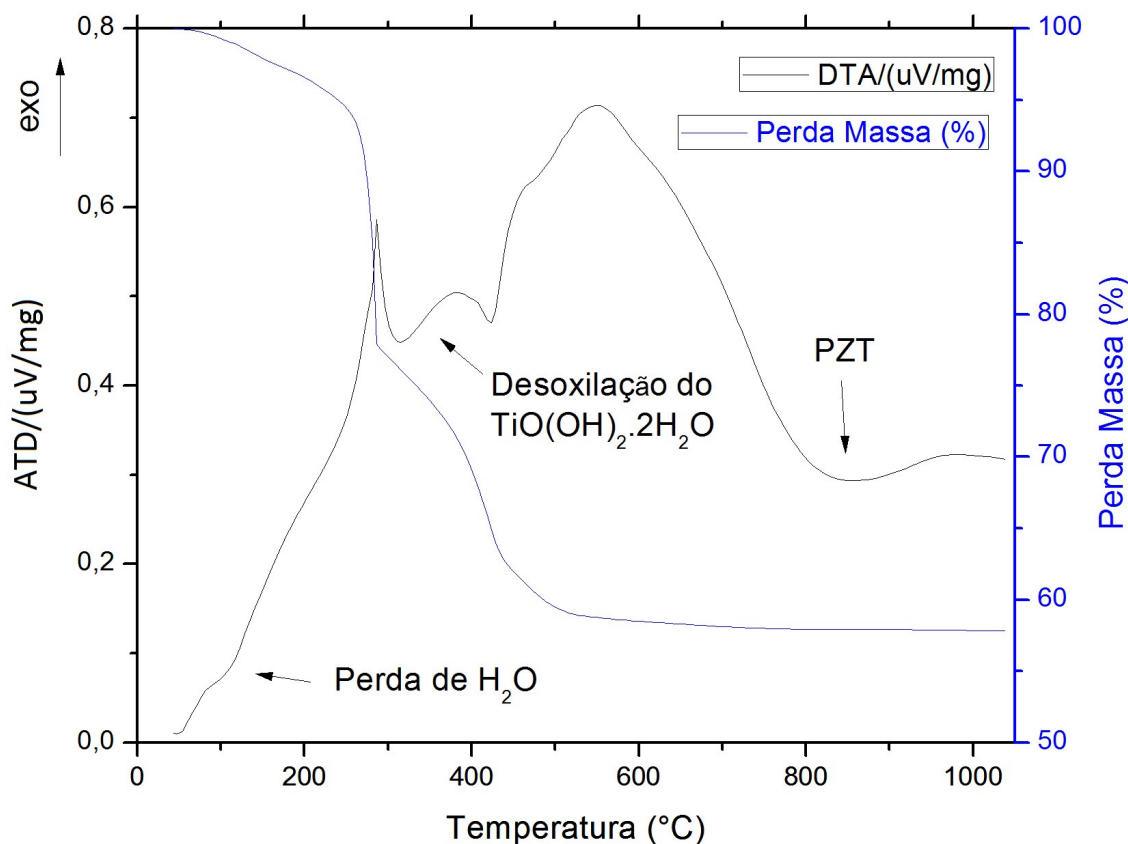
Figura 4.10 - Curvas de ATD e ATG do pó RES método CP.



Fonte: autor

A Figura 4.11 mostra as curvas ATD e ATG para o pó CP triturado. As perdas significativas de massa ocorrem entre 40°C e 250°C devido à perda de água e resíduos orgânicos provindos, provavelmente, do método de trituração. Entre as temperaturas de 250°C e 320°C ocorre uma acentuada perda de massa seguido de um pico exotérmico, em seguida, a perda de massa é reduzida até a temperatura de 500°C, correspondendo, provavelmente, às reações de desoxilação do  $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [56] resultante do processo de precipitação. A partir de 540°C as perdas de massa deixam de acontecer, mas as reações térmicas continuam na formação do PZT amorfo até a temperatura de 850°C onde ocorre a formação do PZT cristalino e as reações térmicas terminam.

Figura 4.11 - Curvas de ATD e ATG do pó triturado precipitado.

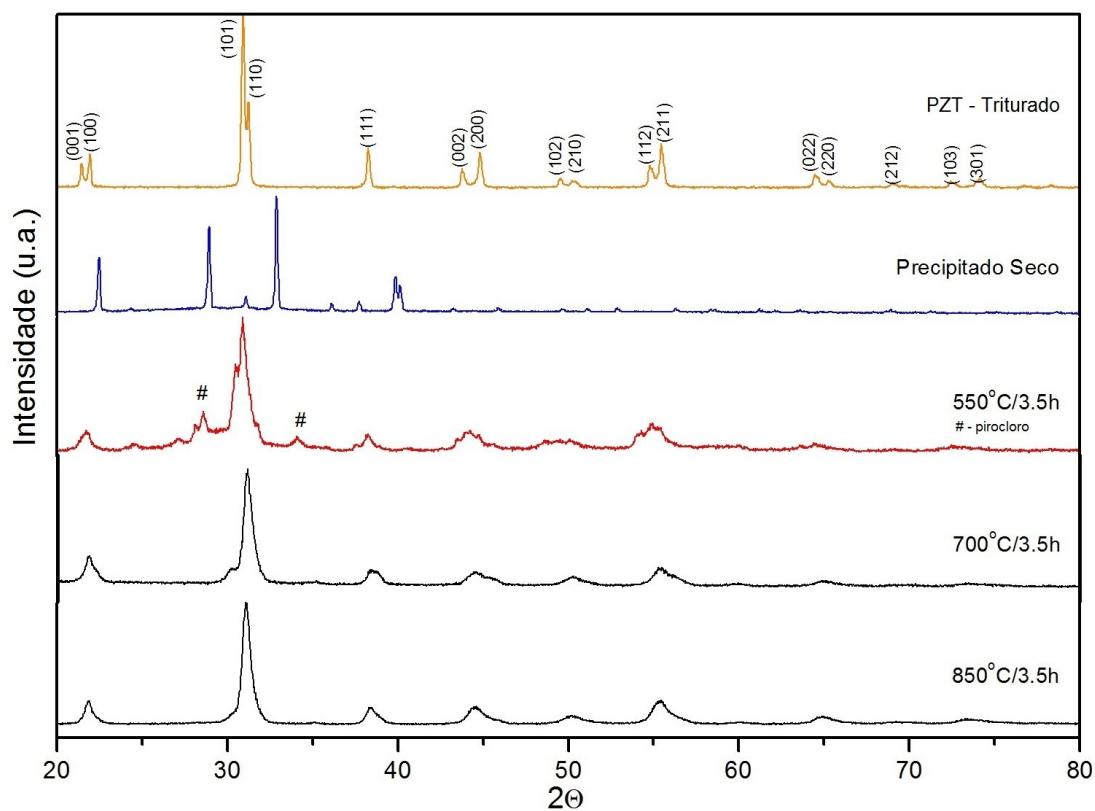


Fonte: autor

#### 4.4.2. Difração de Raios-X (DRX)

A evolução estrutural do pó triturado - CP em função da temperatura de calcinação pode ser observado através dos espectros de difração de raios-X, como mostrado na Figura 4.12. No espectro de DRX do pó precipitado seco nota-se a não existência de picos característicos de PZT quando comparados com o pó triturado. O pó precipitado foi então submetido à calcinação a 550°C, 700°C e 850°C, escolhidas a partir das medidas de ATD/ATG (Figura 4.11). Observou-se que a fase começa a se formar em 550°C, porém está totalmente cristalizada a 850°C, correspondendo à formação completa de PZT uma vez que os picos estão de acordo com o padrão 33-0784 [53]. Também foi observado um pico característico do pirocloro no espectro de 550°C [58], típico da fase intermediária da formação do PZT quando o material ainda não está completamente formado.

Figura 4.12 -Espectros de difração de raios-X dos pós de PZT triturado, precipitado seco e calcinados à 550°C, 700°C e 850°C, mostrando a evolução da formação de fase cristalina.

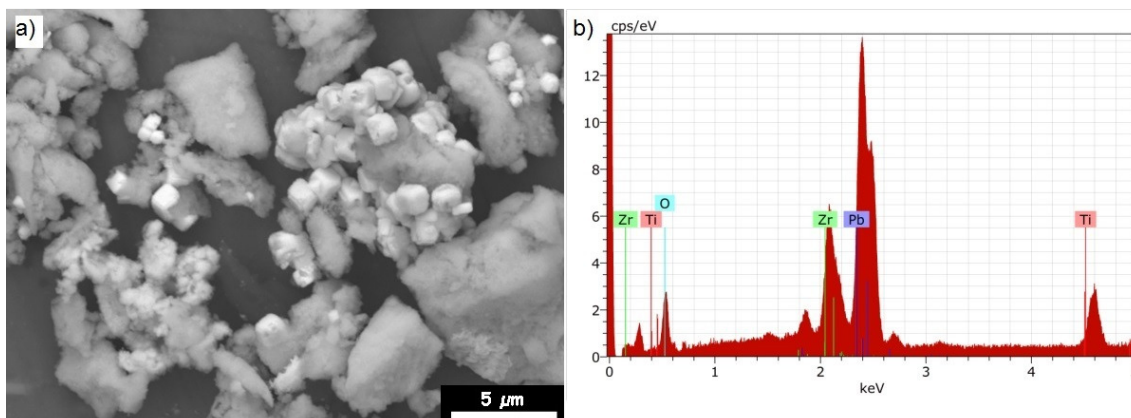


Fonte: autor

#### 4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectro de Energia Dispersiva (EDS)

Com o objetivo de verificar a estequiometria dos pós obtidos pelo método CP, produzido a partir do pó sintetizado pelo método RES, uma análise química utilizando EDS foi feita no pó calcinado à 850°C durante 3,5h. A Figura 4.13a mostra a micrografia do pó de PZT obtido pelo método RES-CP, o tamanho médio das partículas foi medido utilizando o programa de processamento de imagem ImageJ [54], obtendo-se o valor de  $2,12 \pm 0,10 \mu\text{m}$ . Na Figura 4.13b é apresentado o espectro de EDS do pó RES-CP, mostrando os picos característicos dos elementos Pb, Zr, Ti e O.

Figura 4.13 - a) MEV e b) EDS do pó de PZT obtido pelo método RES-CP, calcinado à 850°C durante 3,5h ao ar.



Fonte: autor

A Tabela 4.4 mostra a porcentagem atômica dos elementos Pb, Zr, Ti e O contidos no pó RES-CP e a comparação com a estequiometria esperada. Os valores das porcentagens atômicas observadas, qualitativamente, estão relativamente próximos à porcentagem estequiométrica, no entanto, apesar dos valores do Zr e Ti serem os mais baixos, o Zr aparece aproximadamente com o dobro do valor do Ti. Comparando os valores da Tabela 4.4 com os valores obtidos pelo método RES, Tabela 4.1, é observado que o método RES se aproxima mais da porcentagem estequiométrica em relação ao método RES-CP.

Tabela 4.4 - Análise química no pó de PZT obtido pelo método RES-CP, calcinado em 850°C durante 3,5h ao ar.

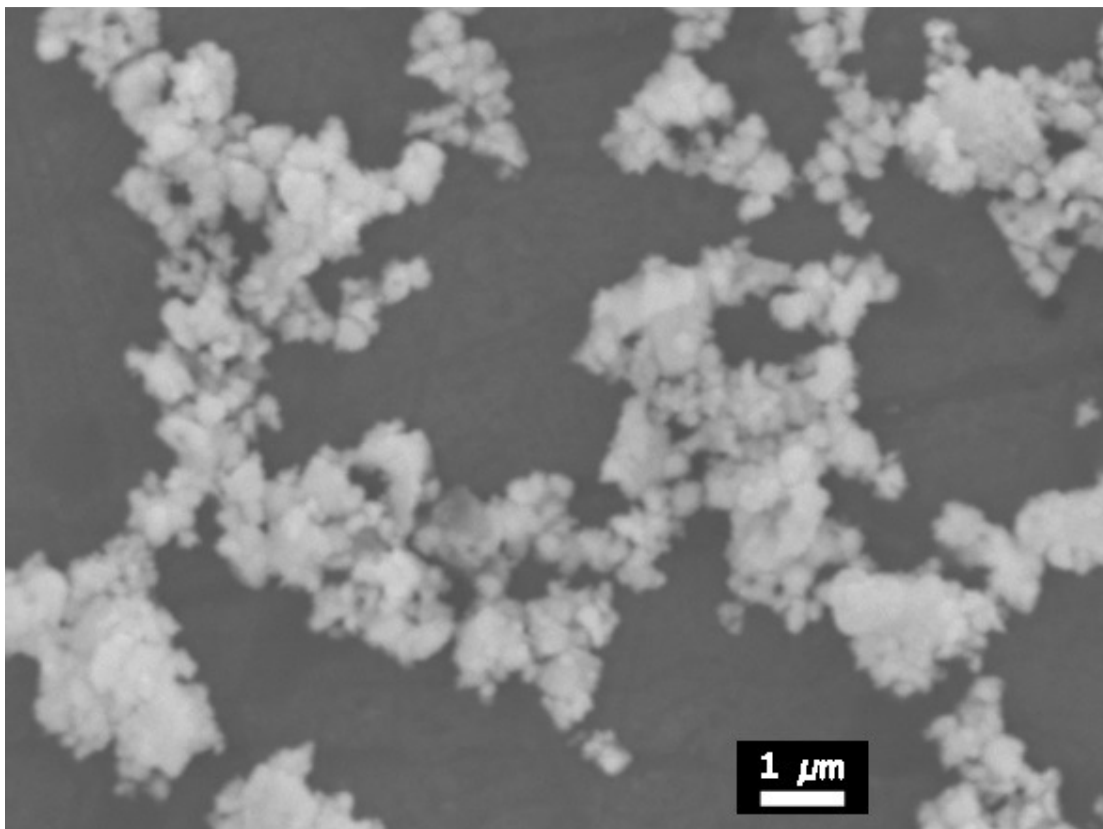
Elementos	Porcentagem atômica observada	Porcentagem atômica estequiométrica
Pb (Chumbo)	17,35±5,53	20,00
Zr (Zircônio)	10,35±1,63	10,60
Ti (Titânio)	5,84±0,45	9,40
O (Oxigênio)	66,46±7,21	60,00

Fonte: autor

A Figura 4.14 mostra uma micrografia do pó calcinado à 850°C por 3,5h em forno resistivo. O tamanho médio das partículas foi medido utilizando o programa de processamento de imagem ImageJ [54], obtendo-se o valor de 212,9±10,5nm.



Figura 4.14: Microscopia eletrônica de varredura do pó triturado-CP calcinado à 850°C durante 3,5h ao ar.



Fonte: autor

## **4.5. Sinterização das cerâmicas pelo método convencional (cS) e por microondas (uS)**

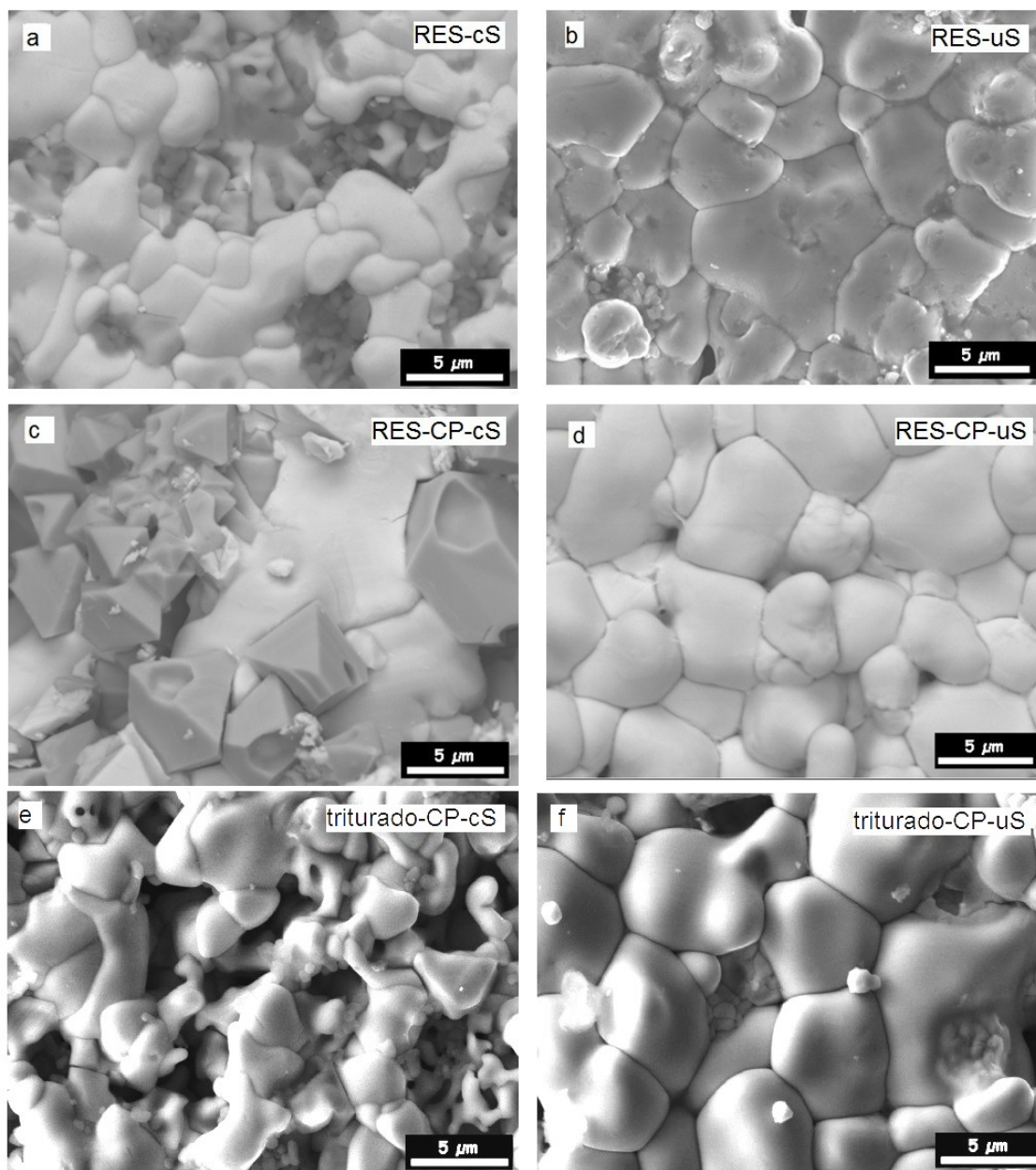
### **4.5.1. Sinterização das cerâmicas obtidas pelo método RES e CP**

A Figura 4.15 apresenta os MEVs das cerâmicas a) RES-cS, b) RES-uS, c) RES-CP-cS, d) RES-CP-uS, e) triturado-CP-cS e f) triturado-CP-uS. Observa-se na Figura 4.15a), c) e e) que não existem diferenças morfológicas significativas entre as microestruturas das cerâmicas RES e CP quando sinterizadas em forno convencional, uma vez que existe a formação do pirocloro observada através das regiões cinza de baixa densidade, inclusive na Figura 4.15c) é possível visualizar estruturas piramidais características da presença de pirocloro [58]. Tal formação corresponde a uma fase que é gerada em processos de calcinação promovidos em temperaturas inferiores àquelas de formação da perovskita, característica da

fase PZT. Neste caso, a presença da fase pirocloro na sinterização não pode ser explicada como um produto da calcinação do pó CP para a formação da fase PZT, pois, não são observados picos representativos da fase pirocloro no difratograma de raios-X do pó calcinado (Figura 4.12).

Para as cerâmicas RES e CP sinterizadas em forno de microondas (uS), também não foram encontradas diferenças morfológicas ou de tamanhos de grãos significativas. Os valores medidos para os tamanhos de grãos nos casos RES-uS, RES-CP-uS e triturado-CP-uS foram  $3,1\pm 0,1\mu\text{m}$ ,  $3,9\pm 0,3\mu\text{m}$  e  $3,9\pm 0,4\mu\text{m}$ , respectivamente, Figura 4.15b), d) e f). Foi observado também que não são percebidas a presença de regiões cinza de baixa densidade, característica da presença de pirocloro.

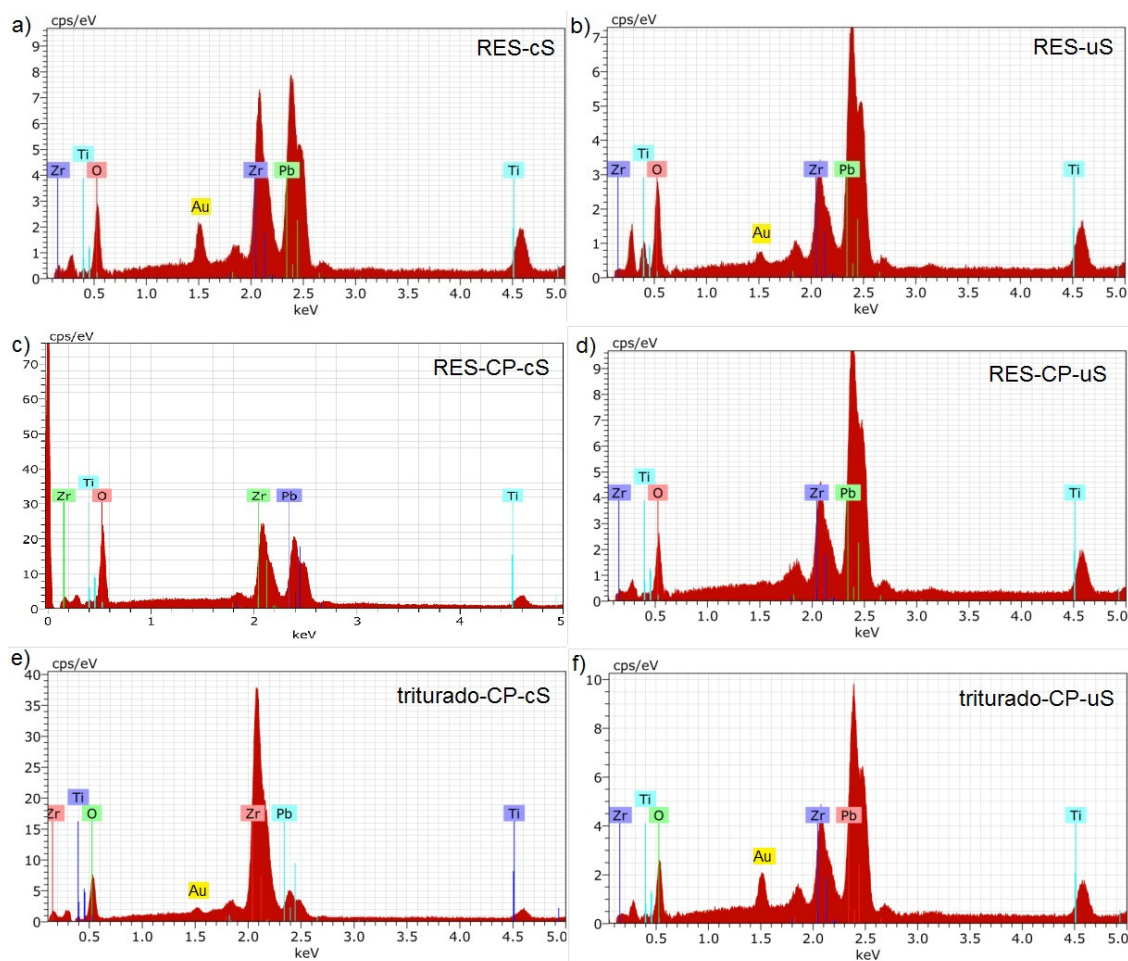
Figura 4.15 -Microestruturas das superfícies de cerâmicas de PZT. a) RES-cS, 1200°C/5h, b) RES-uS/1200°C/30min c) RES-CP-cS/1200°C/5h, d) RES-CP-uS/1200°C/30min, e) triturado-CP-cS/1200°C/5h, f) triturado-CP-uS/1200°C/30min.



Fonte: autor

Com o objetivo de verificar a estequiometria das cerâmicas, análises por EDS foram feitas nas cerâmicas para cada um dos métodos de sinterização (cS e uS). A Figura 4.16 mostra o espectro de EDS das cerâmicas obtidas a partir dos métodos a) RES-cS, b) RES-uS, c) RES-CP-cS, d) RES-CP-uS, e) triturado-CP-cS e f) triturado-CP-uS.

Figura 4.16: EDS das cerâmicas de PZT. a) RES-cS, 1200°C/5h, b) RES-uS/1200°C/30min c) RES-CP-cS/1200°C/5h, d) RES-CP-uS/1200°C/30min, e) triturado-CP-cS/1200°C/5h, f) triturado-CP-uS/1200°C/30min.



Fonte: autor

A Tabela 4.5 mostra os resultados das porcentagens dos elementos encontrados pelos espectros de EDS das cerâmicas obtidas pelos métodos a) RES-cS, b) RES-uS, c) RES-CP-cS, d) RES-CP-uS, e) triturado-CP-cS e f) triturado-CP-uS. Pode ser observado que no método cS as perdas de chumbo foram superiores às observadas nas cerâmicas uS. Quando os pós originados do método CP pelo método uS, independente dos precursores, ou seja, pó RES ou triturado, a estequiometria, qualitativamente, se comporta como a estequiometria esperada.

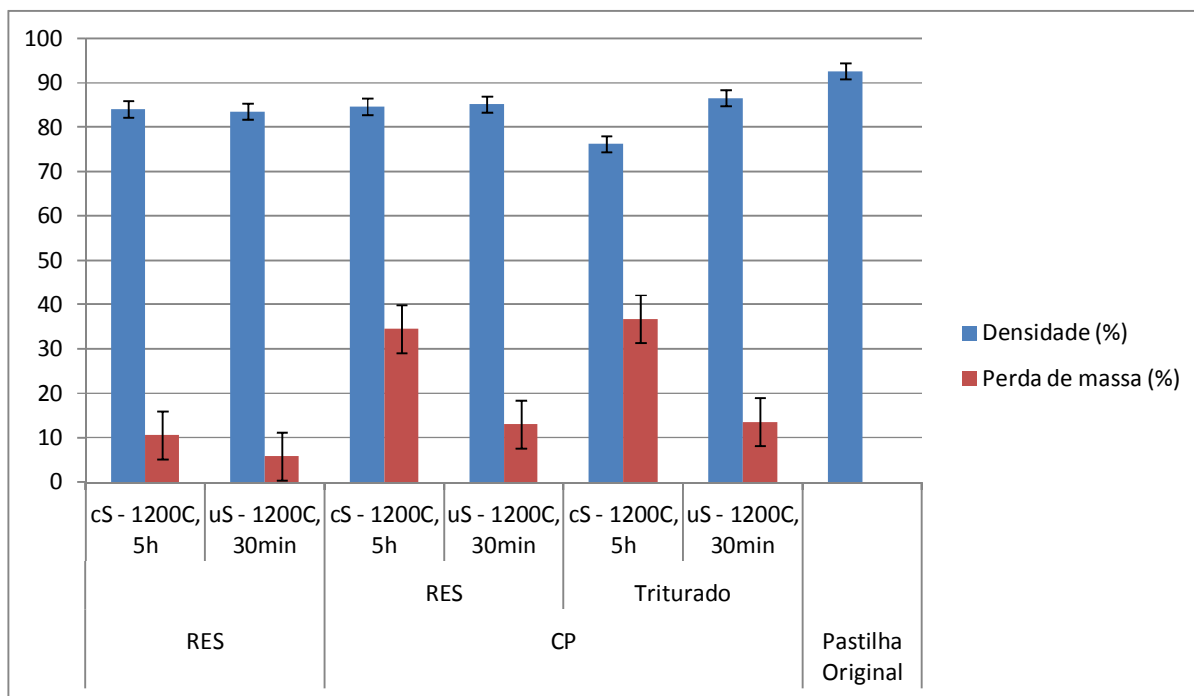
Tabela 4.5: Porcentagem doselementos contidos nas cerâmicas de PZT. a) RES-cS, 1200°C/5h, b) RES-uS/1200°C/30min c) RES-CP-cS/1200°C/5h, d) RES-CP-uS/1200°C/30min, e) triturado-CP-cS/1200°C/5h, f) triturado-CP-uS/1200°C/30min.

Elementos	Porcentagem atômica observada (%)						Porcentagem Estequiométrica (%)
	a) RES-cS	b) RES-uS	c) RES-CP-cS	d) RES-CP-uS	e) triturado-CP-cS	f) triturado-CP-uS	
Pb	11,08±1,22	11,61±1,16	5,04±2,44	16,27±1,49	3,05±0,44	18,27±1,69	20,00
Zr	12,20±0,65	5,95±0,30	7,69±1,76	8,60±0,39	25,21±1,55	7,66±0,99	10,60
Ti	5,50±0,14	5,27±0,13	1,42±0,23	6,21±0,14	1,22±0,06	5,21±0,24	9,40
O	71,22±2,46	77,18±2,36	85,85±11,20	68,91±2,07	70,52±2,86	68,86±2,07	60,00

Fonte: autor

Os valores das densidades das cerâmicas, obtidas pelo método RES e pelo método CP, sinterizadas através do método cS e uS, são apresentados na Figura 4.17. A pastilha de cerâmica comercial originada do equipamento de ultrassom tem uma densidade superior às demais. Ela apresenta 90% da densidade teórica ( $7,98 \text{ g/cm}^3$ ), enquanto todas as outras cerâmicas, obtidas pelos métodos RES e CP, cS e uS, apresentaram densidades entre 80% e 90%. A cerâmica original, utilizada comercialmente, além de ser sinterizada em ambiente rico em Pb, provavelmente foi também polida para retirar a parte superficial e garantir que a parte funcional da cerâmica não contenha regiões com perdas de chumbo, características das regiões superficiais.

Figura 4.17: Gráfico da densidade e perda de massa nas sinterizações, cS e uS, produzidas a partir dos pós RES e CP.



Fonte: autor

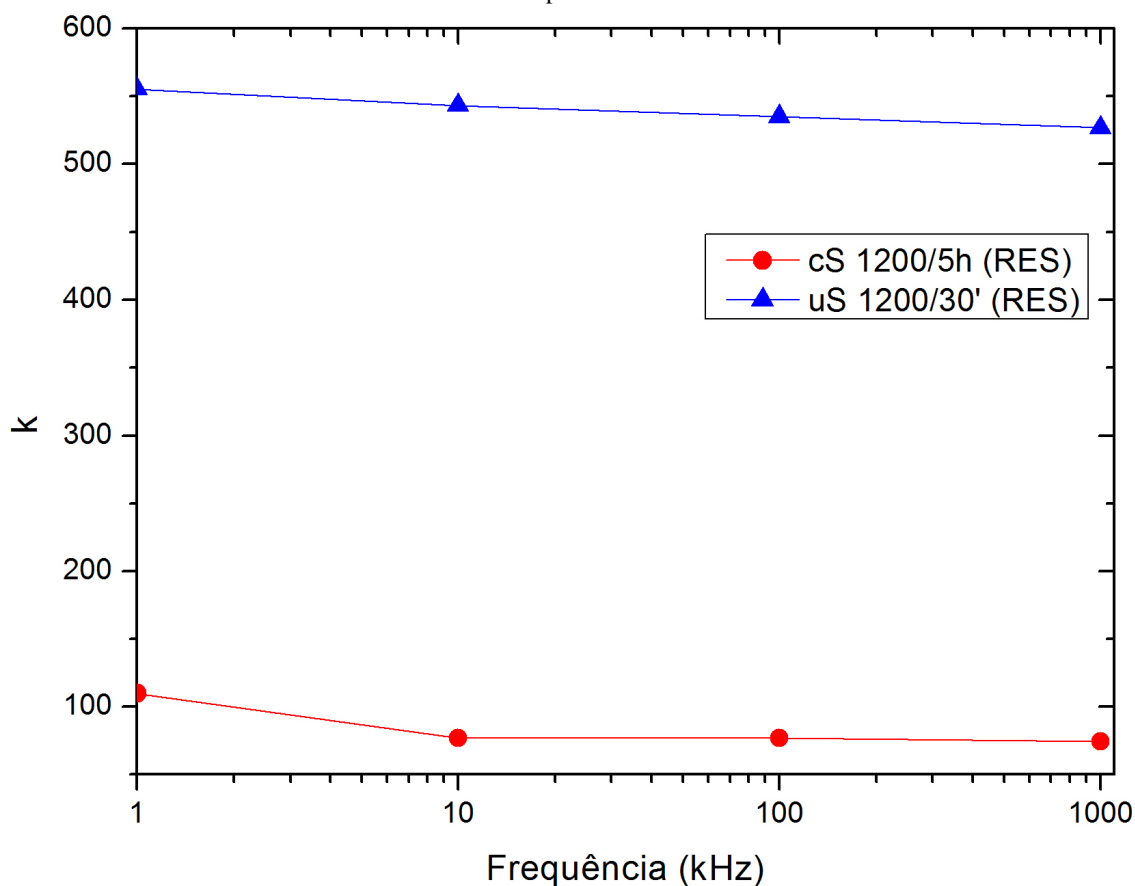
As cerâmicas de PZT obtida a partir do pó triturado-CP, sinterizadas pelo método cS, ficaram abaixo da densidade de 80%. Estas cerâmicas perderam muita massa quando sinterizadas no método cS, ao contrário das cerâmicas sinterizadas pelo mesmo método, mas obtidas a partir do pó RES. Isso ocorre devido à fácil difusão dos elementos uma vez que os tamanhos de partículas obtidos pelo método CP são da ordem de nanômetros, enquanto aqueles produzidos a partir do método RES são da ordem micrométrica. De modo geral, a sinterização pelo método uS tem uma perda de massa muito menor que o método cS, principalmente, devido ao menor tempo que as cerâmicas ficam no forno graças à alta taxa de aquecimento, diminuindo a perda de massa decorrente da evaporação de Pb, conforme observado nas análises por EDS.

#### 4.5.2. Medidas de constante dielétrica e $\text{tg } \delta$

As pastilhas sinterizadas em forno resistivo (cS) e em forno de microondas (uS) foram submetidas às medidas da constante dielétrica ( $\kappa$ ) e perda dielétrica ( $\text{tg } \delta$ ). Eletrodos condutores de prata foram aplicados em cada uma das faces planas paralelas das cerâmicas e submetidos a tensões variáveis de frequência de 1, 10, 100 e 1.000 kHz, à temperatura ambiente. A Figura 4.18 mostra um gráfico onde no eixo x está representada a frequência e no eixo y o valor da constante dielétrica.

A cerâmica de PZT obtida pelo método RES e sinterizada pelo método uS apresentou uma constante dielétrica maior em todas as frequências, praticamente 5 vezes maior que a pastilha de PZT sinterizada pelo método cS.

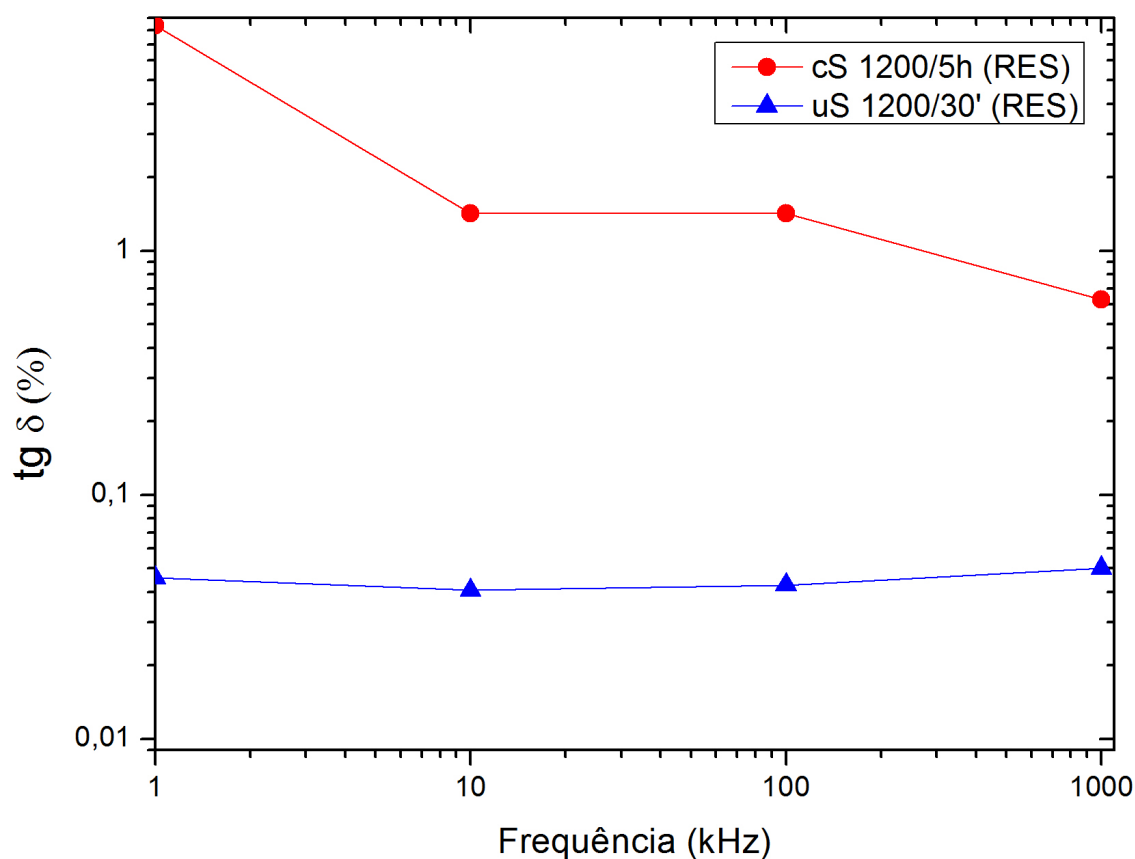
Figura 4.18 - Gráfico da constante dielétrica em função da frequência aplicada em amostras obtidas pelo método RES e sinterizadas pelos métodos cS e uS.



Fonte: autor

A Figura 4.19 mostra um gráfico da  $\text{tg } \delta$  em função da frequência do campo elétrico aplicado nas pastilhas de PZT sinterizadas pelo método cS e uS, na temperatura ambiente. O eixo x representa a frequência aplicada e o eixo y representa o valor da  $\text{tg } \delta$  para amostras obtidas a partir do método RES. Foi observado que a pastilha sinterizada pelo método uS apresentou uma perda dielétrica muito menor, duas ordens de grandeza, praticamente, em todas as frequências medidas.

Figura 4.19 - Gráfico da perda dielétrica  $\text{tg } \delta$  em função da frequência aplicada em amostras sinterizadas pelos métodos cS e uS.

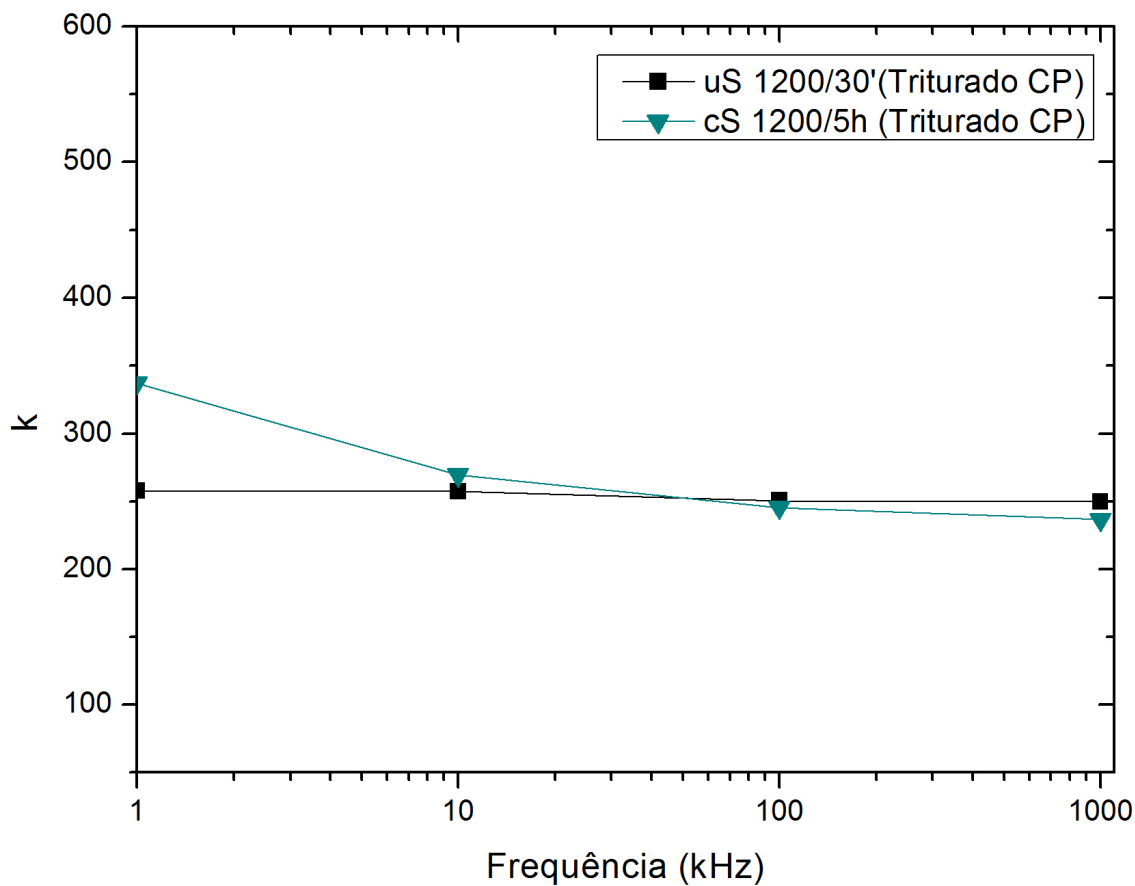


Fonte: autor

O gráfico da Figura 4.20 mostra as medidas da constante dielétrica ( $\kappa$ ) nas frequências 1, 10, 100 e 1.000kHz, na temperatura ambiente, para amostras sinterizadas pelo método cS e uS, das cerâmicas obtidas pelo pó triturado-CP. Foi observado apenas na frequência de 1 kHz uma diferença significativa, ao contrário das outras frequências, os valores foram praticamente iguais. Isso indica que o método de sinterização pode não influenciar diretamente na constante dielétrica das cerâmicas.



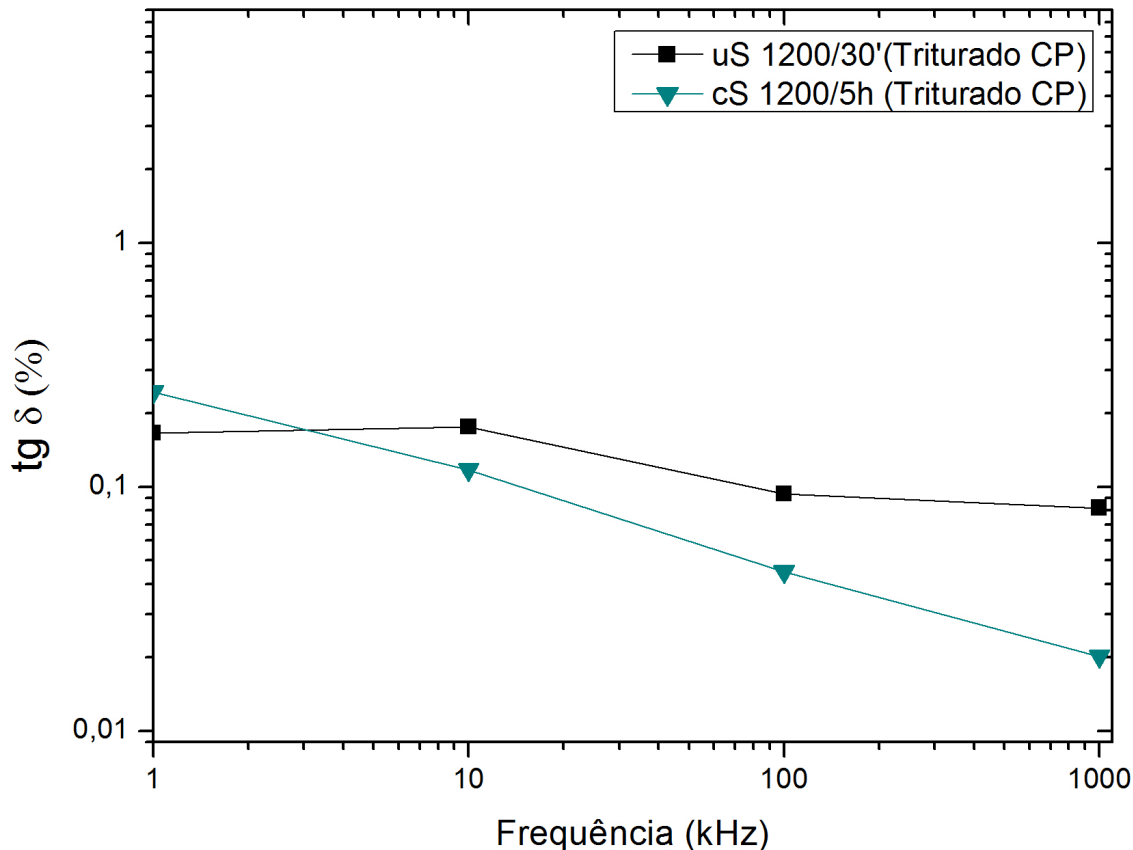
Figura 4.20 - Constante dielétrica da cerâmica do pó triturado-CP, sinterizadas pelo método cS e uS.



Fonte: autor

A Figura 4.21 mostra as medidas da  $\text{tg } \delta$  nas frequências 1, 10, 100 e 1000kHz, na temperatura ambiente, para amostras sinterizadas pelo método cS e uS das cerâmicas obtidas pelo pó triturado-CP. Foi observado que as perdas dielétricas das cerâmicas sinterizadas pelo método cS diminuem conforme a frequência aumenta, em valores maiores que a cerâmica sinterizada pelo método uS.

Figura 4.21 - Tangente delta da pastilha do pó triturado CP.



Fonte: autor

Comparando o método RES com o método CP de obtenção de cerâmicas, foi observado que a constante dielétrica ( $\kappa$ ) no método RES tem uma variação muito maior quando foram utilizados os métodos cS e uS de sinterização (Figura 4.18), quando comparado com o método CP (Figura 4.20). No entanto, a constante dielétrica do método RES e sinterizada utilizando o método uS foi o maior valor da constante dielétrica ( $\kappa$ ) obtido, assim como, utilizando o método de sinterização cS foi obtido o menor valor da constante dielétrica ( $\kappa$ ), inclusive quando comparado com o método CP.

Com relação às perdas dielétricas de  $tg \delta$ , quando comparados os dois métodos RES e CP, foi observado que o método RES sinterizada pelo método uS apresenta o menor valor (Figura 4.19). A maior perda dielétrica ocorre no método RES quando sinterizada utilizando o método cS. No método CP os valores são intermediários em relação ao método RES. Foi concluído que o melhor conjunto síntese-sinterização, do ponto de vista das propriedades elétricas estudadas, é o método RES sinterizado utilizando microondas.

As constantes dielétricas ( $\kappa$ ) encontradas na literatura são da ordem de 850 [59] [60], bem acima do melhor valor obtido em nosso trabalho, 550. A  $\text{tg } \delta$  encontrado na literatura é de 3% [61] [62] [63], valor muito acima do nosso valor mais baixo obtido, 0,05%.

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho mostrou-se a viabilidade no uso do método coprecipitado para a reciclagem das cerâmicas de PZT quebradas, utilizadas em aparelhos comerciais de ultrassom.

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

Outro método que pode ser utilizado para a reciclagem do PZT, demonstrado por este trabalho, foi o método hidrotermal assistido por microondas, uH. A formação da fase completa ocorreu após 60 minutos e 200°C, conforme demonstrado na difração de raios-X. O tamanho de partícula obtido para esse pó foi em média  $1,85 \pm 0,25$   $\mu$ m conforme obtido por medidas em MEV, demonstrando a viabilidade da reciclagem de PZT. Medidas de EDS confirmam a estequiometria quando utilizamos o método triturado-uH para a reciclagem do PZT.

Caracterizações dielétricas nas cerâmicas mostraram diferenças entre os métodos RES e CP, assim como na sinterização pelos métodos cS e uS. No método CP não houve diferenças significativa entre os métodos de sinterização utilizados (cS ou uS) nas medidas dielétricas ( $\kappa$ ) e de  $\text{tg } \delta$ . No método RES as diferenças são mais significativas, favorecendo o método uS tanto na medida da constante dielétrica ( $\kappa$ ), como na medida da  $\text{tg } \delta$ .

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As próximas etapas envolvendo os estudos de PZT podem estar relacionadas com o aprimoramento e controle dos tamanhos de partículas na síntese do pó PZT utilizando o método hidrotermal assistido por microondas. Outras técnicas de síntese podem ser exploradas, como por exemplo, a síntese utilizando ultrassom. Investigar os efeitos dos métodos de síntese na sinterização da cerâmica de PZT do ponto de vista das propriedades térmicas e elétricas será importante e poderá abrir campos de pesquisas para aplicações ainda inexploradas do PZT, como, por exemplo, o efeito termoelétrico, que transforma energia térmica em elétrica nos materiais de estado sólido.

O aprimoramento dos processos de sinterização também deve ser explorado para obter cerâmicas com maiores valores de densidade e menores valores de perda de massa, para que essas cerâmicas apresentem valores de constante dielétrica e tangente  $\delta$  compatíveis com as cerâmicas aplicadas comercialmente.

Um campo de pesquisa ainda a ser explorado é a adição de pequenas quantidades de elementos como dopantes na estrutura perovskita –  $ABO_3$  do PZT, como por exemplo,  $La_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  ou  $MnO$ , que afeta positivamente sua condutividade elétrica. Estudar as propriedades elétricas e térmicas do PZT dopado com estes elementos ou mesmo com as terras raras, juntamente com o domínio da síntese e controle granulométrico das cerâmicas produzidas, será de suma importância na produção de novos materiais funcionais.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- [1] R. Vargas, R. Chiba, M. Andreoli e E. Seo, “Síntese e caracterização dos pós de  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  e  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ,” *Matéria (Rio de Janeiro)*, versão on-line, vol. 12, n. 1, 2007.
- [2] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, London: Academic, 1971, p. 136.
- [3] E. Sawaguchi, “Ferroelectricity versus Antiferroelectricity in the Solid Solutions of  $\text{PbZrO}_3$  and  $\text{PbTiO}_3$ ,” *J. Phys. Soc. Jpn*, vol. 8, p. 615, 1953.
- [4] J. Kuwata, K. Uchino and S. Nomura, “Dielectric and Piezoelectric Properties of  $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.09\text{PbTiO}_3$  Single Crystals,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 21, p. 1298, 1982.
- [5] R. Newnham, “Molecular Mechanisms in Smart Materials,” *Mater. Res. Soc. Bull.*, vol. 22, pp. 20-34, 1997.
- [6] C. Cao and L. E. Cross, “Theoretical model for the morphotropic phase boundary in lead zirconate–lead titanate solid solution,” *Phys. Rev. Let. - Cond. Matter*, vol. 47, pp. 4825-4830, 1 March 1993.
- [7] “The Piezoelectric Effect: Fundamentals of Piezoelectricity and Piezoelectric Actuators,” *Physik Instrumente*, [Online]. Available: [http://www.physikinstrumente.com/tutorial/4\\_15.html](http://www.physikinstrumente.com/tutorial/4_15.html). [Acesso em Novembro 2013].
- [8] G. H. Haertling, “Ferroelectric Ceramics: History and Technology,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, n. 4, pp. 797-818, 1999.
- [9] C. Elissalde, L. E. Cross e C. A. Randall, “Structure-Property Relations in a Reduced And Internally Biased Oxide Wafer (RAINBOW) Actuator Material,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, n. 8, pp. 2041-2048, 1996.
- [10] Y. Suagawara, K. Onitsuka, Q. Xu, R. E. Newnham e K. Uchino, “Metal-Ceramic Composite Actuators,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, n. 4, pp. 996-998, 1992.
- [11] M. Sayer e K. Sreenivas, “Ceramic Thin Films: Fabrication and Applications,” *Science*, vol. 247, pp. 1056-1060, 1990.
- [12] G. H. Haertling, “Ferroelectric Thin Films for Electronic Applications,” *J. Va. Sci. Technol.*, n. A, 9 [3], pp. 414-420, 1991.

- [13] “Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council,” 2003.
- [14] S. P. Gaikwad, S. R. Dhage, H. S. Potdar, V. Samuel and V. Ravi, “Co-Precipitation Method for the Preparation of Nanocrystalline Ferroelectric  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  Ceramics,” *J. Electroceram.*, vol. 14, pp. 83-87, 2005.
- [15] J. O. Eckert-Jr, C. C. Hung-Houston, B. L. Gersten, M. M. Lencka and R. E. Riman, “Kinetics and Mechanisms of Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, pp. 2929-2939, 1996.
- [16] L. I. L. Da Silva, R. T. Favetti, M. Guido, J. G. Temporão, M. Jorge and I. M. G. Teixeira, “LEI N° 12.305, DE 2 DE AGOSTO DE 2010.,” 02 Agosto 2010. [Online]. Available: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm). [Accessed 28 Setembro 2013].
- [17] N. Passarinho, “Lula sanciona lei que cria Política Nacional dos Resíduos Sólidos,” 02 08 2010. [Online]. Available: <http://g1.globo.com/politica/noticia/2010/08/lula-sanciona-lei-que-cria-politica-nacional-dos-residuos-solidos.html>. [Accessed 25 09 2013].
- [18] ATCP Engenharia Física, “Cerâmicas piezoelétricas,” ATCP Engenharia Física, [Online]. Available: <http://www.atcp.com.br/pt/produtos/ultra-som/ceramicas-piezoelétricas.html>.
- [19] R. Schwartz, T. J. Boylea, S. J. Lockwooda, M. B. Sinclaira, D. Dimosa and C. D. Buchheita, “Sol-gel processing of PZT thin films: A review of the state-of-the-art and process optimization strategies,” *Integrated Ferroelectrics: An International Journal*, vol. 7, no. 1-4, pp. 259-277, 1995.
- [20] B. A. Menegazzo and J. A. Eiras, “Preparation of Coprecipitated Ferroelectric Ceramic Powders by Two-Stage Calcination,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, no. 11, pp. 2734-2736, 1993.
- [21] I. R. Abothu, S.-F. Liu, S. Komarneni and Q. H. Li, “Processing of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  (PZT) ceramics from microwave and conventional hydrothermal powders,” *Materials Research Bulletin*, vol. 34, p. 1411–1419, 1999.
- [22] F. Dang, K. Kato, H. Imai, S. Wadac, H. Haneda and M. Kuwabara, “A new effect of ultrasonication on the formation of  $\text{BaTiO}_3$  nanoparticles,” *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 17, pp. 310-314, 2010.
- [23] Y. Matsuo and H. Sasaki, “Formation of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solutions,”

- J. Am. Ceramic Society*, vol. 48, no. 6, pp. 289-291, June 1965.
- [24] B. Hiremath, A. Kingon e J. Biggers, "Reaction Sequence in the Formation of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solution: Role of Raw Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 66, n. 11, p. 790, 1983.
- [25] P. K. Sharma, Z. Ounaies, V. V. Varadan e V. K. Varadan, "Dielectric and piezoelectric properties of microwave sintered PZT," *Smart Mater. Struct.*, vol. 10, p. 878-883, 2001.
- [26] H. Wang, D. A. Hall and F. R. Sale, "Phase Homogeneity and Segregation in PZT Powders Prepared by Thermal Decomposition of Metal-EDTA Complexes Derived from Nitrate and Chloride Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, no. 1, p. 124, 1992.
- [27] S. K. F. E. and G. A. Bayer, "Gelehrte Anzeigen Bayer," *AKAD*, vol. 20, pp. 557-593, 1845.
- [28] K. Byrappa and M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, Norwich, NY: Noyes Publications/William Andrew Publishing LLC, 2001.
- [29] M. J. G. V. Hout, J. C. Verplanke and J. M. Robertson, "Hydrothermal synthesis of single crystal thin films of magnetic garnets and their analysis," *Mater. Res. Bull.*, vol. 10, pp. 125-132, 1975.
- [30] M. Yoshimura, W. L. Suchanek and K. Byrappa, "Soft Solution Processing: A Strategy for One-Step Processing of Advanced Inorganic Materials," *MRS Bull.*, vol. 25, no. 9, pp. 17-25, 2000.
- [31] K. Byrappa e T. Adschiri, "Hydrothermal technology for nanotechnology," *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 53, n. 2, pp. 117-166, 2007.
- [32] E. D. Kolb, R. L. Barns and R. A. Laudise, "Solubility, crystal growth and perfection of aluminum orthophosphate," *J. Crystal Growth*, vol. 50, no. 2, pp. 404-418, 1980.
- [33] S. Sômiya, *Hydrothermal Reactions for Materials Science and Engineering. An Overview of Research in Japan*, London: Elsevier Science Publishers Ltd., 1989.
- [34] M. M. Lencka and R. E. Riman, "Thermodynamics of the Hydrothermal Synthesis of Calcium Titanate with Reference to Other Alkaline-Earth Titanates," *Chem. Mater.*, vol. 7, pp. 18-25, 1995.
- [35] W. Suchanek, H. Suda, M. Yashima, M. Kakihana and M. Yoshimura, "Biocompatible whiskers with controlled morphology and stoichiometry," *J. Mater. Res.*, vol. 10, no. 3, pp. 521-529, 1995.



- [36] M. S. Whittingham, "Hydrothermal synthesis of transition metal oxides under mild conditions," *Curr. Opinion Solid State & Mater. Sci.*, vol. 1, no. 2, pp. 227-232, 1996.
- [37] T. Sugimoto, *Fine Particles, Synthesis, Characterization, and Mechanisms of Growth*, New York: Marcel-Dekker, Inc., 2000.
- [38] R. E. Riman, in *High Performance Ceramics: Surface Chemistry in Processing Technology*, R. P. e. L. Bergström, Ed., NY, Marcel-Dekker, 1993, pp. 29-69.
- [39] R. A. Laudise, "Hydrothermal Synthesis of Crystals," *Chem. Eng. News*, pp. 30-43, 28 September 1987.
- [40] T. A. Ring, *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis*, San Diego, CA: Academic Press, 1996.
- [41] K. Haberko and W. Pyda, "In Science and Technology of Zirconia II," in *Advances in Ceramics*, vol. 12, N. Claussen, M. Ruhle and A. H. Heuer, Eds., 1984, pp. 774-783.
- [42] R. Roy, "Accelerating the Kinetics of Low-Temperature Inorganic Syntheses," *J. Solid State Chem.*, vol. 111, no. 1, pp. 11-17, 1994.
- [43] W. Suchanek and M. Yoshimura, "Preparation of Strontium Titanate Thin Films by the Hydrothermal-Electrochemical Method in a Solution Flow System," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, no. 11, pp. 2864-2868, 1998.
- [44] M. Yoshimura and W. Suchanek, "In situ fabrication of morphology-controlled advanced ceramic materials by Soft Solution Processing," *Solid state Ionics*, vol. 98, no. 3-4, pp. 197-208, 1997.
- [45] W. L. Suchanek, P. Shuk, K. Byrappa, R. E. Riman, K. S. TenHuisen and V. F. Janas, "Mechanochemical-Hydrothermal Synthesis of Carbonated Apatite Powders at Room Temperature," *Biomaterials*, vol. 23, pp. 699-710, 2002.
- [46] J. C. Puipe, R. E. Acosta and R. J. v. Gutfeld, "Investigation of Laser-Enhanced Electroplating Mechanisms," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 128, pp. 2539-2545, 1981.
- [47] Y. Matsumoto, M. Fujisue, T. Sasaki, J. Hombo and M. Nagata, "Photoelectrochemical epitaxial growth of Co oxides on TiO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> single-crystal electrodes," *J. Electroanalyt. Chem.*, vol. 369, pp. 251-254, 1994.
- [48] S. Komarneni, R. Roy and Q. H. Li, "Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders," *Mater. Re. Bull.*, vol. 27, no. 12, p. 1393, 1992.
- [49] Y. Matsuo and H. Asaki, "Formation of Lead Zirconate Lead Titanate Solid Solutions,"

- Journal of American Ceramic Society*, vol. 48, no. 6, pp. 289-290, 1965.
- [50] A. C. Lanza, D. Thomazini and M. V. Gelfuso, "Cerâmicas de PZT Nanoestruturadas Produzidas a partir de Pós Sintetizados pelo Método Coprecipitado," *Anais do 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, vol. V. unic., 2013.
- [51] A. L. Patterson, "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination," *Phys. Rev.*, vol. 56, pp. 978-980, 1939.
- [52] O. K. Kribaa and B. A., "The Study of Reaction Sequences for Formation of Solid Solution of Ceramic Material:  $Pb_{1-2x}Sm_xNd_x[(Zr_{0,55}Ti_{0,45})_{1-0,02,0,01}(Y_{2/3},Mo_{1/3}),0,01(Y_{2/3},Ni_{1/3})]O_3$  and the Study of These Structures," *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, vol. 1, pp. 217-221, 2013.
- [53] JCPDS, Powder Diffraction File Alphabetical Index: Inorganic Phases, Swarthmore, PA, 1986.
- [54] M. R. Abràmoff, P. J. Magalhães and S. J. Ram, "Image Processing with ImageJ," *Biophotonics International*, vol. 11, pp. 36-42, 2004.
- [55] G. F. Teixeira, G. Gasparotto, E. C. Paris, M. A. Zaghete, E. Longo e J. A. Varela, "Photoluminescence properties of PZT 52/48 synthesized by microwave hydrothermal method using PVA with template," *Journal of Luminescence*, vol. 132, n. 1, pp. 46-50, 2012.
- [56] A. Umabala, M. Suresh and A. Prasadarao, "Bismuth titanate from coprecipitated stoichiometric hydroxide precursors," *Materials Letters*, vol. 44, no. 3-4, p. 175, 2000.
- [57] B. Praveenkumara, H. Kumara, D. Kharat and B. Murtyb, "Investigation and characterization of La-doped PZT nanocrystalline ceramic prepared by mechanical activation route," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 112, no. 1, pp. 31-34, 2008.
- [58] C. K. Kwok and S. B. Desu, "Pyrochlore to perovskite phase transformation in solgel derived lead zirconatetitanate thin films," *Appl. Phys. Lett.* 60, vol. 60, no. 12, pp. 1430-1432, 1992.
- [59] L. Wu, C. C. T. S. Wu e C. C. Teng, "Dielectric Proprieties of Modified PZT Ceramics," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 16, pp. 2803-2812, 1983.
- [60] S. Ching, M. Nishioka, R. M. Fulrath e J. A. Pask, "Effect of Processing on Microstructure and Proprieties of PZT Ceramics," *A. Ceramic. Soc. Bull.*, vol. 60, pp. 484-489, 1981.

- [61] M. Villegas, C. Moure, J. R. Jurado e P. Dúran, “Influencia de la Morfología del Polvo en la Sinterización de Materiales Cerámicos de PZT,” em *Anais do 3º Reunión Nacional de Ciencia de Materiales*, Sevilla, 1990.
- [62] R. H. Arend, J. H. Rosolowski e J. W. Szymaszek, “Lead Zirconate Titanate Ceramics from Molten Salt Solvent Synthesized Powders,” *Mat. Res. Bull.*, vol. 14, pp. 703-709, 1979.
- [63] E. Wannemacher, J. H. Oel e G. Tomandi, “Preparation, Characterization and Electrical properties of Chemically Prepared PZT,” *Science of Ceramics*, vol. 10, pp. 739-747, 1986.