



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Instituto Politécnico

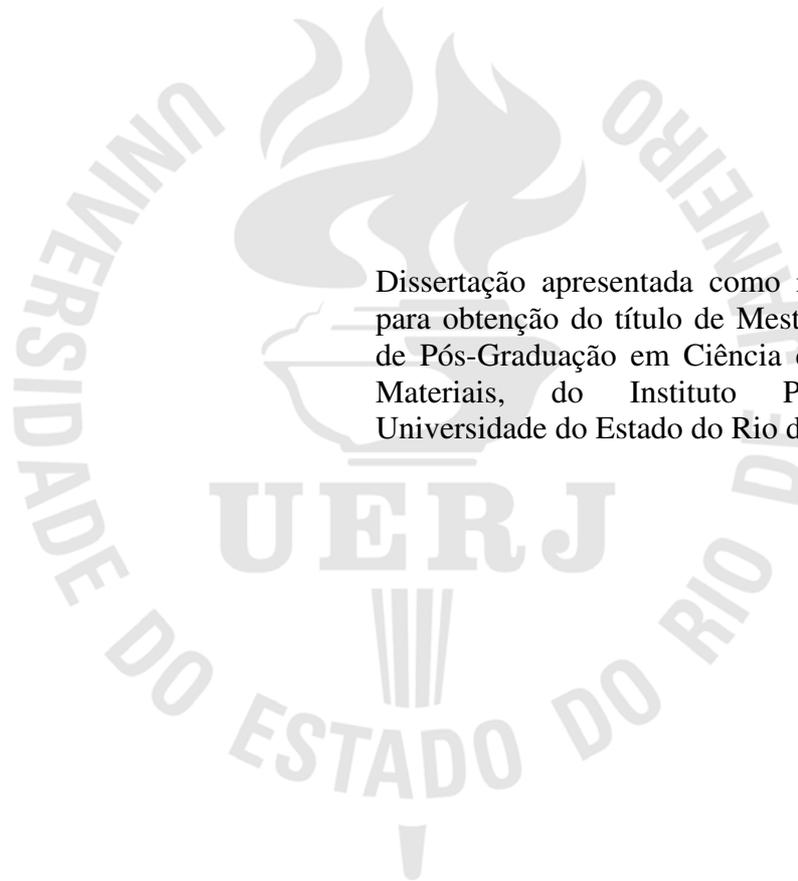
Marcello Pojucan Magaldi Santos

**Preparação e caracterização de cerâmicas piezoelétricas do tipo PZT co-dopadas com
nióbio e ferro**

Nova Friburgo
2009

Marcello Pojucan Magaldi Santos

**Preparação e caracterização de cerâmicas piezoelétricas do tipo PZT co-dopadas com
nióbio e ferro**



Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientador: Prof. Marco Antônio Santos Pinheiro
Co-Orientadora: Profa Mônica Calixto de Andrade

Nova Friburgo
2009

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/E

S237

Santos, Marcello Pojucan Magaldi.

Preparação e caracterização de cerâmicas piezoelétricas do tipo PZT co-dopadas com nióbio e ferro / Marcello Pojucan Magaldi Santos. – 2009. 98 f.: il.

Orientador: Marco Antonio Santos Pinheiro.
Co-Orientadora: Mônica Calixto de Andrade.
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Piezoeletricidade – Teses. 2. Cerâmica (Tecnologia) - Piezoeletricidade – Teses. 3. Materiais piezoelétricos – Teses. 4. Transdutores – Teses. 5. Titanato zirconato de chumbo - Piezoeletricidade – Teses. I. Pinheiro, Marco Antonio Santos. II. Andrade, Mônica Calixto de. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. IV. Título.

CDU 537.226.86

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

Assinatura

Data

Marcello Pojucan Magaldi Santos

Preparação e Caracterização de Cerâmicas
Piezoelétricas do Tipo PZT Co-Dopadas
com Nióbio e Ferro

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto Politécnico, Campus Regional da UERJ em Nova Friburgo, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais. Área de Concentração: Física e Mecânica dos Materiais, Linha de Pesquisa: Propriedades Ópticas, Térmicas e Mecânicas

Orientadores: Prof. Marco Antônio Santos Pinheiro

Profª Mônica Calixto de Andrade

Aprovado em 15 de dezembro de 2009

Banca Examinadora:



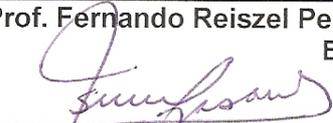
Prof. Marco Antônio Santos Pinheiro, Ph.D.
IPRJ/UERJ



Profª Mônica Calixto de Andrade, D.Sc.
IPRJ/UERJ



Prof. Fernando Reizel Pereira, D.Sc.
ESDI/UERJ



Prof. Tsuneharu Ogasawara, D.Sc.
COPPE/UFRJ



Drª Maria Aparecida Pinheiro dos Santos
IPqM

DEDICATÓRIA

Ao Grande Mestre, pela vida e pelas atribuições necessárias para o cumprimento de mais essa etapa. Aos meus pais Maria Joaquina Magaldi Santos e José Maria Santos, pelo apoio, amor e lealdade. A minha irmã Monique Batista Magaldi pela cumplicidade. A minha namorada Amanda Briggs Silva pelo carinho e conselhos. Ao meu amigo Flávio Cid Muniz Ferreira pelos momentos de apoio, ensinamentos e descontração. Dedico este trabalho a vocês.

AGRADECIMENTOS

A Cordenção de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pelos recursos financeiros indispensáveis ao desenvolvimento do trabalho.

Ao Sr. Gerson Mello da empresa Durox, que concedeu amostras de Óxido de chumbo de fundamental importância na preparação das amostras cerâmicas.

Ao Sr. Mário Rosado, da empresa Gessos Mossoró, por ter fornecido amostras de gesso necessárias ao processamento cerâmico.

Ao meu Orientador, Professor Marco Antônio Santos Pinheiro e a minha Co-orientadora Mônica Calixto de Andrade, pela orientação, profissionalismo, dedicação e comprometimento com a pesquisa que contribuiu na minha formação profissional e pessoal.

Aos integrantes da banca, Professor Tsuneharu Ogasawara, a Pesquisadora Maria Aparecida Pinheiro dos Santos e ao Professor Fernando Reizel que me acompanharam durante os estudos dando conselhos e agregando valores ao trabalho.

A Marinha do Brasil, especialmente ao Instituto de Pesquisas da Marinha – IPqM, cuja importância foi marcante para o desenvolvimento da Dissertação, pela experiência na área da pesquisa desenvolvida e hospitalidade de seus profissionais.

Ao Dr. Orlando do IPqM, que me forneceu o conhecimento básico para a operação do Impedâncímetro, de fundamental importância para a investigação das propriedades elétricas e piezoelétricas das amostras estudadas.

A Dra Magali Silveira Pinho do IPqM pelas análises de Difração de raios-X das amostras.

Aos amigos do IPqM, Júlio Cezar dos Santos Leandro, Guaraci Pereira, Regina Céli, Roberto da Costa Lima, Arnaldo Micelli, Carlos, Jecir, Elton e Magali Pinho pelos momentos de companheirismo e carinho durante o trabalho na instituição.

Ao Tenente Cassiano e aos Comandantes Marta, Cineiro e Emilson pela confiança em meu trabalho e por ter concedido junto ao comando, a minha permanência durante o desenvolvimento da dissertação e utilização das dependências do IPqM.

Aos funcionários e pesquisadores do Grupo de Sonar do IPqM.

Ao amigo Márcio Pereira do IPqM que me auxiliou com as colagens de barbotina.

A amiga Márcia Cristina Cavaco dos Santos do IPqM, pelos diversos artigos sugeridos, pelo companheirismo, carinho, sugestões do trabalho e por ter me motivado ao estudo de cerâmicas eletro-eletrônicas.

Ao pesquisador Ricardo do Núcleo de Catálise da COPPE – NUCAT, pelas análises de

fluorescência de raios-X.

Ao Dr. Paulo Laranjeiras e ao Sr. Antônio Gonçalves Neto do laboratório de Termofluidodinâmica da COPPE, que permitiram a realização das análises de Dispersão de Laser necessárias à conclusão da Dissertação.

A Adriana Lusquinos, a Carla Woyanes e Felipe, do laboratório de Microscopia eletrônica e de varredura da COPPE.

Ao professor Célio e ao Leonardo do laboratório de cerâmica da COPPE, pelo uso da prensa uniaxial e isostática.

Pelos pesquisadores e funcionários do laboratório de Cerâmica da COPPE, que de forma indireta e direta me ajudaram com o desenvolvimento do trabalho.

Ao Tecnólogo Nelson do laboratório de metalografia da COPPE, por auxiliar a preparação das amostras para o MEV.

A Dra Maria Cecília de Souza Nóbrega da COPPE pela co-orientação espontânea, pelas sugestões de literaturas e ajuda com as análises de microscopia.

Ao Dr. Jéferson Leixas Capitaneo do Instituto de Macromoléculas, pelo apoio na parte laboratorial na COPPE.

A Sr. Hudson, do CETEM que me forneceu o conhecimento básico para a utilização do Malvern e aos pesquisadores Reiner Neumann, Érica Escalzer e Shirleny Santos do CETEM pelas análises de Picnometria de Hélio e utilização do colorímetro.

Ao Sr. Jorge do Instituto de Engenharia Nuclear – IEN e a Dr^a Beatriz de Souza Chagas do Instituto de Macromoléculas – IMA, que realizaram as análises de B.E.T.

Ao técnico Fábio, a pesquisadora Marize e o Pesquisador Antônio José Dias do Instituto Nacional de Tecnologia – INT por ter concedido o uso da prensa isostática e as análises de DRX.

Ao Sr. Laudo Barbosa, a Sr^a Valéria Conde e ao Sr. José Brant do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – CBPF

Ao Engenheiro Carlos Roberto do laboratório de cerâmica do Instituto Militar de Engenharia - IME pela ajuda com as caracterizações pertinentes ao trabalho.

Ao amigo Clesianu Rodrigues de Lima, pelo companheirismo e sugestões a respeito do trabalho.

Ao amigo Joel dos Santos do IME pelas análises feitas de microscopia eletrônica de varredura.

A professor Marcelo Azevedo Neves da Universidade Rural do Rio de Janeiro por ter me guiado na graduação e me motivado ao estudo de ciência dos materiais.

A meu Pai, José Maria Santos, pelas palavras de motivação e pelos lapidantes valores morais ensinados.

A minha mãe, Maria Joaquina Magaldi Santos, pela abnegação em prol de minha construção.

Ao meu Tio, José Ricardo Magaldi (*in Memorium*) pelo apoio e parcela dada em minha formação pessoal em uma das fases mais importantes da vida: a infância.

"A ciência sem a religião é parálitica - A religião
sem a ciência é cega..."
(Albert Einstein)

RESUMO

SANTOS, Marcello Pojucan Magaldi. Preparação e caracterização de cerâmicas piezoelétricas do tipo PZT co-dopadas com nióbio e ferro. 2009. 79 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2009.

As cerâmicas piezoelétricas estudadas neste trabalho ($\text{Pb}_{1,03}\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$, $\text{Pb}_{1,03}\text{Zr}_{0,525}\text{Nb}_{0,05}\text{Ti}_{0,465}\text{Fe}_{0,005}\text{O}_3$, $\text{Pb}_{1,03}\text{Zr}_{0,515}\text{Nb}_{0,015}\text{Ti}_{0,465}\text{Fe}_{0,005}\text{O}_3$, $\text{Pb}_{1,03}\text{Zr}_{0,525}\text{Nb}_{0,005}\text{Ti}_{0,455}\text{Fe}_{0,015}\text{O}_3$ e $\text{Pb}_{1,03}\text{Zr}_{0,515}\text{Nb}_{0,015}\text{Ti}_{0,455}\text{Fe}_{0,015}\text{O}_3$) foram sinterizadas a 1200°C e 1250°C por 3,5 h a fim de que suas propriedades piezoelétricas fossem investigadas.

Nas composições dos PZT obtidas, a matriz e os dopantes empregaram óxidos como matérias primas. As misturas dos óxidos precursores foram calcinadas a 850°C por 3,5 h para obtenção da fase PZT. Os precursores, os pós e os corpos de prova de PZT foram caracterizados quanto às microestruturas, densidades e propriedades físicas. Após a conformação dos pós e a sinterização, os materiais cerâmicos foram polarizados para caracterização de suas propriedades piezoelétricas através de um impedancímetro na faixa de frequência de 100 KHz a 200 KHz.

Os resultados de dispersão de laser dos precursores revelaram aglomeração do óxido de chumbo e óxido de zircônio. As composições calcinadas apresentaram tamanho de partícula na faixa de $0,44\ \mu\text{m}$ a $0,63\ \mu\text{m}$. As análises de densidade por método de Arquimedes indicaram uma boa densificação dos corpos de prova sinterizados e pouca influência da temperatura de sinterização com uma escala de valores de 95,73 a 97,65% da densidade teórica.

As análises de microscopia eletrônica de varredura revelaram que os sinterizados contendo concentrações diferentes de dopantes exibem uma correlação do tipo e teor de dopante com a natureza da fratura, sendo transgranular, quando dopante ferro for predominante e intergranular, quando o dopante Nb for predominante. Também, o aumento da temperatura de sinterização resultou em fratura transgranular independente do tipo e da concentração de dopante, exceto para baixo teor de dopante da composição equimolar, cujos resultados não foram consistentes com a literatura sobre o material.

No que diz respeito às propriedades piezoelétricas, revelou-se que a combinação da variação da composição com a temperatura foi favorável para o aumento dos valores da constante dielétrica da formulação equimolar com maior percentual de dopantes. Já o efeito da temperatura com a composição surtiu um efeito muito negativo para os valores de fator de qualidade mecânica da formulação dopada com mais ferro. Para os valores de constante de frequência da formulação com maior percentagem de nióbio, o efeito da temperatura com a composição gerou um efeito positivo.

Palavras – Chave: Piezoelectricidade; Cerâmicas Piezoelétricas; Titanato Zirconato de Chumbo; Processamento Cerâmico; Transdutores.

ABSTRACT

The piezoelectric ceramics studied in this work, $\text{Pb}_{1.03}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$, $\text{Pb}_{1.03}\text{Zr}_{0.525}\text{Nb}_{0.05}\text{Ti}_{0.465}\text{Fe}_{0.005}\text{O}_3$, $\text{Pb}_{1.03}\text{Zr}_{0.515}\text{Nb}_{0.015}\text{Ti}_{0.465}\text{Fe}_{0.005}\text{O}_3$, $\text{Pb}_{1.03}\text{Zr}_{0.525}\text{Nb}_{0.005}\text{Ti}_{0.455}\text{Fe}_{0.015}\text{O}_3$ and $\text{Pb}_{1.03}\text{Zr}_{0.515}\text{Nb}_{0.015}\text{Ti}_{0.455}\text{Fe}_{0.015}\text{O}_3$, were all of them sintered between 1200°C and 1250°C for 3.5h. After that, their piezoelectric properties were investigated.

In the present work, oxides were used as raw material in both, matrices and dopants. The mixture of the precursor oxides were calcinated at 850°C during 3.5h for obtaining the PZT phase. The precursor oxides, the powders and the PZT samples went through characterization tests in order to have their microstructures, densities and physical properties correctly determined. After the powders had been conformed and performed the sinterization process, the PZT ceramics were polarized and their piezoelectric properties determined by using an impedancemeter working in the frequency from 100 KHz to 200 KHz.

The obtained results from laser dispersion had revealed agglomeration of lead and zirconium oxide. The calcined samples presented particle sizes from 0.44 μm to 0.63 μm . The density analyses using the Archimedes method indicated a good densification of the sintered samples and a weak influence of the sintering temperature on the obtained density values, whose values ranged from 95.73 to 97.65 % of the theoretical density value.

Analysis performed using the scanning electron microscopy technique (MEV) revealed that the sintered samples had showed a correlation between the type and concentration of the dopant with their fracture mode, which were transgranular when Fe prevails over the Nb as dopant, and intergranular, when is the Nb that prevails over the Fe as dopant. By the other side, from increasing the sintering temperature resulted transgranular fractures, independently of which type and content of dopant had been used, except for the equimolar case with relatively low content of dopant, whose results were not consistent with the literature related to this material.

About the piezoelectric properties, the results had showed that the combination of the dopant composition with the sintering temperature had brought better values of dielectric constant for the equimolar formulation with more content of dopant. Relating to the mechanical quality factor, from the combination of the dopant composition with the sintering temperature had decreased the factor when Fe prevails over Nb and increased the frequency factor when is the Nb that prevails over the Fe.

Keywords: 1. Piezelectricity; 2. Piezoelectric Ceramics; 3. Lead zirconate titanate; 4. Ceramic Processes; 5. Transdutors.

LISTA DE ABREVIATURA

B.E.T – Análise de densidade

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Efeito Piesoeétrico gerando corrente contínua no amperímetro	27
Figura 2.2	Curva de resposta em frequência da admitância elétrica em um analisador de impedância, onde f_r é a frequência de ressonância e f_a a de anti-ressonância	29
Figura 2.3	Transição da estrutura de um PZT. (a) fase cúbica onde não exibe ferroeletricidade e (b) fase tetragonal, onde exibe ferroeletricidade	30
Figura 2.4	Ciclos de histerese em materiais ferroelétricos. (a) observamos uma histerese mais quadrada típica de cristais. (b) observamos uma histerese mais alongada, típica de materiais policristalinos alinhados	30
Figura 2.5	Estrutura da Perovskita ABO_3	31
Figura 2.6	Diagrama de fases do titanato de chumbo e zirconato de chumbo puros, com a mistura de 53/47 para formar o titanato zirconato de chumbo (PZT) com maior fase tetragonal/romboédrica	32
Figura 2.7	Diagrama de fase do sistema $PbTiO_3 - PbZrO_3$	37
Figura 2.8	Circuito ressonante RLC equivalente a um cristal piezoelétrico	39
Figura 3.1	Processamento dos pós e das peças cerâmicas	45
Figura 4.1	Difratograma de raios-x dos pós, (a) PZT não dopado e (b) $PZTFe_{0,5}Nb_{0,5}$	59
Figura 4.2	Difratograma de raios-x do pó (a) $PZTFe_{1,5}Nb_{0,5}$	60
Figura 4.2	Difratograma de raios-x do pó (b) $PZTFe_{0,5}Nb_{1,5}$	61
Figura 4.3	Difratograma de raios-x do pó (a) $PZTFe_{1,5}Nb_{1,5}$	61
Figura 4.4	Análises de dispersão de laser dos pós de titanato zirconato de chumbo puro e dopados com $PZTFe_{0,5}Nb_{0,5}$, $PZTFe_{1,5}Nb_{1,5}$ e $PZTFe_{1,5}Nb_{0,5}$, $PZTFe_{0,5}Nb_{1,5}$	63
Figura 4.5	Micrografias dos pós calcinados a 850°C durante 3,5h (a) Titanato zirconato de chumbo puro e (b) Titanato zirconato de chumbo com menor concentração equimolar a $PZTFe_{0,5}Nb_{0,5}$	64
Figura 4.6	Micrografias dos pós calcinados a 850°C durante 3,5h (a) Titanato zirconato de chumbo com maior concentração de ferro, $PZTFe_{1,5}Nb_{0,5}$, (b) Titanato zirconato de chumbo com menor concentração de ferro $PZTFe_{0,5}Nb_{1,5}$	64
Figura 4.7	Micrografia do pó calcinado a 850°C durante 3,5h titanato zirconato de chumbo com maior concentração equimolar, $PZTFe_{1,5}Nb_{1,5}$	65

- Figura 4.8 Microestruturas visualizadas em microscópio eletrônico de varredura com imagens por elétrons secundários da peça sinterizadas durante 3,5h e obtidas com pó de titanato zirconato de chumbo puro (a) Sinterizada a 1200°C e (b) Sinterizada a 1250°C 68
- Figura 4.9 Microestruturas visualizadas em microscópio eletrônico de varredura com imagens por elétrons secundários da peça sinterizadas durante 3,5h e obtidas com pó de titanato zirconato de chumbo dopado com maior concentração equimolar, $PZTFe_{1,5}Nb_{1,5}$ (a) Sinterizada a 1200°C e (b) Sinterizada a 1250°C 69
- Figura 4.10 Microestruturas visualizadas em microscópio eletrônico de varredura com imagens por elétrons secundários da peça sinterizadas durante 3,5h e obtidas com pó de titanato zirconato de chumbo dopado com menor concentração equimolar, $PZTFe_{0,5}Nb_{0,5}$ (a) Sinterizada a 1200°C e (b) Sinterizada a 1250°C 69
- Figura 4.11 Microestruturas visualizadas em microscópio eletrônico de varredura com imagens por elétrons secundários da peça sinterizadas durante 3,5h e obtidas com pó de titanato zirconato de chumbo dopado com maior concentração de ferro, $PZTFe_{1,5}Nb_{0,5}$ (a) Sinterizada a 1200°C e (b) Sinterizada a 1250°C 70
- Figura 4.12 Microestruturas visualizadas em microscópio eletrônico de varredura com imagens por elétrons secundários da peça sinterizadas durante 3,5h e obtidas com pó de titanato zirconato de chumbo dopado com menor concentração de ferro, $PZTFe_{0,5}Nb_{1,5}$ (a) Sinterizada a 1200°C e (b) Sinterizada a 1250°C 70
- Figura 4.13 Microestruturas visualizadas em microscópio eletrônico de varredura com amostras polidas e atacadas para avaliação do tamanho médio de grãos das peças sinterizadas a 1200°C durante 3,5h e obtidas com pó de titanato zirconato de chumbo (a) puro, (b) dopado com menor concentração de ferro, $PZTFe_{0,5}Nb_{1,5}$ e dopado com maior concentração de ferro, $PZTFe_{1,5}Nb_{0,5}$ 71
- Figura 4.14 Variação da constante dielétrica com a temperatura de sinterização para as composições (a) PZT puro, $PZTFe_{1,5}Nb_{0,5}$ $PZTFe_{0,5}Nb_{1,5}$ e (b) $PZTFe_{0,5}Nb_{0,5}$ e $PZTFe_{1,5}Nb_{1,5}$ 72
- Figura 4.15 Variação do fator de qualidade mecânica com a temperatura de sinterização para (a) PZT sem dopagem, $PZTFe_{1,5}Nb_{0,5}$ e $PZTFe_{0,5}Nb_{1,5}$ e (b) $PZTFe_{0,5}Nb_{0,5}$ e $PZTFe_{1,5}Nb_{1,5}$ 76

	15
Figura 6.1 Difratoograma de raios-X do óxido de chumbo (PbO) da empresa Durox analisado pelo padrão JCPDS – ficha 01-077-1971	90
Figura 6.2 Difratoograma de raios-X do óxido de zircônio (ZrO ₂) do IPEN analisado pelo padrão JCPDS – ficha 00.036-0420	91
Figura 6.3 Difratoograma de raios-X do óxido de titânio (TiO ₂) da empresa VETEV analisado pelo padrão JCPDS – ficha 00.021- 1272	91
Figura 6.4 Difratoograma do pó de titanato zirconato de chumbo puro	92
Figura 6.5 Difratoograma do pó de titanato zirconato de chumbo com composição, PZTFe _{0,5} Nb _{0,5}	92
Figura 6.6 Difratoograma do pó de titanato zirconato de chumbo com composição PZTFe _{1,5} Nb _{0,5}	93
Figura 6.7 Difratoograma do pó de titanato zirconato de chumbo com composição PZTFe _{0,5} Nb _{1,5}	93
Figura 6.8 Difratoograma do pó de titanato zirconato de chumbo com composição PZTFe _{1,5} Nb _{1,5}	94
Figura 6.9 Gráfico de dispersão de Laser dos óxidos precursores (PbO, ZrO ₂ e TiO ₂)	95

LISTA DE SIGLAS

PZT – Titanato Zirconato de Chumbo

PZ – Zirconato de Chumbo

PT – Titanato de Chumbo

DRX – Difração de Raio-x

FRX – Fluorescência de Raio-x

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

TC – Temperatura de Currie

LISTA DE SÍMBOLOS

- D** – Deslocamento elétrico
q – Carga
A – Área
T_d – Tensão de Deformação
S – Deformação
E – Campo elétrico
K₂ , K_p – Fator de acoplamento
ΔPs – Variação do vetor polarização
ΔT – Variação da temperatura
p – coeficiente Piroelétrico
θ - Temperatura
T_c - Temperatura de Curie
s – Compliância
C – Módulo de Elasticidade
f_r – Frequência de ressonância
f_a – Frequência de anti-ressonância
Z – Impedância
X – Reatância
ε - Em algumas literaturas é adotado como deformação
∇.D – Divergente do deslocamento elétrico
α - Também chamado de coeficiente piroelétrico em outro item
K₃₃^T – Constante dielétrica
ε₀ - Permissividade no vácuo
E_c – Campo Coercivo
P_r – Polarização remanescente
M – Magnetização
H – Campo magnético
ABO₃ – Estrutura Perovskita

ϵ_{33} - permissividade relativa

Q_m - qualidade mecânica

n - Ordem de difração

λ - Comprimento de onda

d - Distância entre planos

θ - ângulo de incidência do feixe

N_p - Constante de frequência

P - Polarização

F_t - Fase tetragonal

F_r - Fase romboédrica

d_{hkl} - Distância interplanar

P - Pressão parcial do adsorvido

P_0 - Pressão de vapor de equilíbrio

X - Peso do adsorvido

X_m - Peso do adsorvido requerido para cobrir a superfície da amostra com uma camada molecular

C - Constante da função de energia de interação adsorvido/adsorvente

ρ_{cp} - Densidade do corpo de prova

P_a - Peso da amostra no ar

P_b - Peso da amostra na água

A_a - Área aparente dos corpos de prova

P_u - massa úmida dos corpos de prova

P_s - massa seca dos corpos de prova

P_i - massa submersa dos corpos de prova

D_a - densidade aparente dos corpos de prova

G_t - Tamanho de grão

l - longitude em metros

i - Número de interseção entre os contornos do grão.

a - número de aumento da micrografia

Z_r - impedância na frequência de ressonância

C_p - capacitância

d – espessura

D – diâmetro

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Temperatura e composição com seus respectivos sinais convencionais	42
Tabela 3.2	Tabela de planejamento para as composições puras (PZT), $PZTFe_{0,5}Nb_{0,5}$, $PZTFe_{1,5}Nb_{0,5}$, $PZTFe_{0,5}Nb_{1,5}$ e $PZTFe_{1,5}Nb_{1,5}$	42
Tabela 3.3	Matrizes de sinais do planejamento fatorial	43
Tabela 3.4	Composições dos pós calcinados	47
Tabela 3.5	Condições de polarização das composições	49
Tabela 4.1	Valores das análises B.E.T e dispersão de laser das composições calcinadas PZT puro, $PZTFe_{0,5}Nb_{0,5}$, $PZTFe_{1,5}Nb_{0,5}$, $PZTFe_{0,5}Nb_{1,5}$ e $PZTFe_{1,5}Nb_{1,5}$	62
Tabela 4.2	Tabela com os valores das análises de perda de massa, retração e densidade de Arquimedes relativa dos corpos cerâmicos. Pó obtido com concentração de dopantes diferentes	66
Tabela 4.3	Tabela com os valores das análises de perda de massa, retração e densidade de Arquimedes relativa dos corpos cerâmicos. Concentração de dopantes iguais	67
Tabela 4.4	Tabela com os valores das propriedades piezoelétricas das peças cerâmicas obtidas com todas as composições estudadas de titanato zirconato de chumbo após uma semana de polarização	73
Tabela 4.5	Resultados do planejamento fatorial realizado para cada composição com o material puro e as duas temperaturas, 2^2	77
Tabela 6.1	Tabela com os dados das análises de B.E.T., dispersão de laser, densidade e pureza dos óxidos precursores	94

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1 Histórico.....	25
2.2 Fenômeno da Piesoeletricidade.....	25
2.2.1 <u>Principais Propriedades dielétricas e piezoelétricas.....</u>	25
2.3 O efeito piezoelétrico.....	27
2.3.1 <u>Frequências de ressonância (f_r) e anti-ressonância (f_a).....</u>	28
2.3.2 <u>Temperatura de Curie (T_c).....</u>	29
2.3.3 <u>A estrutura perovskita.....</u>	30
2.3.4 <u>Influência dos defeitos nos domínios e o efeito piezoelétrico.....</u>	33
2.4 Substituições na Estrutura do titanato zirconato de chumbo (PZT).....	35
2.5 Diagramas de Fase.....	36
2.5.1 <u>Diagramas de fase pseudobinário do sistema $PbZrO_3$-$PbTiO_3$.....</u>	36
2.5.2 <u>Formação do PZT.....</u>	38
2.6 Aplicação do Fenômeno da piezoelétrico.....	38
2.6.1 <u>Aplicações comerciais.....</u>	38
2.7 Planejamento de Experimentos.....	39
2.7.1 <u>Planejamento fatorial.....</u>	40
3 MATERIAIS E METODOS.....	41
3.1 Planejamento fatorial de experimentos para a obtenção de cerâmica com duas composições e duas temperaturas.....	41
3.2 Processamento cerâmico dos pós.....	44
3.2.1 <u>Calcinação dos pós cerâmicos.....</u>	46
3.2.2 <u>Conformação dos Pós Cerâmicos.....</u>	47
3.2.2.1 <u>Adição de ligantes.....</u>	47
3.2.2.2 <u>Compactação do pó PZT.....</u>	47
3.2.2.3 <u>Sinterização dos corpos a verde.....</u>	48
3.2.2.4 <u>Preparação da cerâmica piezoelétrica.....</u>	48
3.3 Métodos de caracterização das matérias primas.....	49

	22
3.3.1 <u>Difração de raios-X</u>	49
3.3.2 <u>Dispersão de laser</u>	50
3.3.3 <u>Técnica de B.E.T</u>	50
3.3.4 <u>Microscopia eletrônica de varredura</u>	51
3.4 Caracterização dos corpos de prova sinterizados	52
3.4.1 <u>Densidade pelo método de Arquimedes</u>	52
3.4.2 <u>Microscopia eletrônica de varredura</u>	53
3.4.2.1 <u>Determinação do tamanho de grão</u>	54
3.4.3 <u>Caracterização piezoelétrica das amostras</u>	55
3.4.3.1 <u>Cálculo das propriedades elétricas e piezoelétricas</u>	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1 Caracterização dos pós	58
4.1.1 <u>Calcinação das composições</u>	58
4.1.2 <u>Análise de difração de raios-X dos pós calcinados</u>	59
4.1.3 <u>Análises de B.E.T e dispersão de laser dos pós de PZT calcinados</u>	62
4.1.4 <u>Microscopia eletrônica de varredura dos pós sintetizados</u>	63
4.2 Caracterização dos corpos cerâmicos	65
4.2.1 <u>Perda de massa, retração e densidade relativa dos corpos cerâmicos</u>	65
4.2.2 <u>Microscopia eletrônica de varredura dos corpos cerâmicos fraturados</u>	68
4.3 Caracterização das propriedades piezoelétricas dos corpos cerâmicos	72
4.4 Avaliação das propriedades piezoelétricas dos corpos cerâmicos com planejamento fatorial	77
5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	80
REFERÊNCIAS	82
APÊNDICE 1 - Caracterização dos óxidos precursores, das composições	89
APÊNDICE 2 - Rotina do software de planejamento experimental 2²	97

1. INTRODUÇÃO

As cerâmicas de titanato zirconato de chumbo são importantes para a fabricação de dispositivos eletrônicos, devido às suas características piezoelétricas. O grande avanço dos materiais piezoelétricos, desde a utilização dos cristais de quartzo, deve-se ao maior controle operacional, principalmente com a utilização de dopantes na rede cristalina do material, durante a síntese do pó. As cerâmicas piezoelétricas, mais precisamente, as compostas por titanato zirconato de chumbo (PZT), são intensamente utilizadas devido a sua ampla aplicação nas mais diversas áreas de conhecimento, tais como nos cabeçotes de ultrassom, para ensaios não destrutivos na área de metal-mecânica e na caracterização de materiais; nos atuadores mecânicos para controle de posição de precisão e nas sondas de ultrassom para análise de tecidos biológicos, quando geram imagens para diagnósticos nos exames por ultrassonografia (PEREIRA, 2003, 2002 e 2000).

Outra aplicação de interesse das cerâmicas piezoelétricas está na área de sonoquímica, como aceleradores de reações químicas (ROCHA, 2003; ASAKURA, 2008), onde são utilizadas na fabricação de sondas emissoras de ondas ultrassônicas de alta intensidade, capazes de romper bolhas que aceleram a decomposição de compostos orgânicos de difícil degradação e tóxicos, como os organoclorados encontrados em resíduos industriais ou oriundos da agricultura (INCE, 2001). Destaca-se, ainda, o uso de transdutores na produção de materiais, principalmente no processamento cerâmico visando a desaglomeração dos pós (GEDANKEN, 2004; WANG, 2004; DANG, 2009; MARKOVIC, 2008).

Para atender às crescentes demandas, as cerâmicas piezoelétricas tradicionais vêm sendo modificadas, de modo a otimizar o processo e controlar as propriedades, direcionando-as para cada tipo de aplicação.

Especificamente, os titanatos zirconatos de chumbo puros não têm microestrutura uniforme e apresentam degradações das propriedades dielétricas e piezoelétricas, devido à volatilização do óxido de chumbo. Assim, diversas modificações em suas composições e nos processos estão sendo avaliadas, para melhorar as propriedades piezoelétricas, como também para obter uma maior reprodutibilidade das peças cerâmicas obtidas. Dentre os esforços realizados, destacam-se os estudos de diferentes métodos de síntese do pó (DANG, 2010; MARKOVIC, 2008), bem como a utilização de variadas soluções sólidas (TSAI, 2009), a substituição dos íons chumbo (OBRADOVIC, 2009) e, principalmente, a adição de dopantes (OKAYASU, 2009; FERNÁNDEZ, 1998; MICLEA, 2005; GUILLON, 2002; CHEN, 2007).

A Marinha americana classifica os titanatos zirconatos de chumbo (PZT) de acordo com o elemento utilizado para a dopagem. O PZT do tipo I é dopado com estrôncio. Quando se dopa com nióbio, o PZT é do tipo II, sendo, então, obtida uma cerâmica macia, com valor elevado da constante dielétrica. Por fim, o ferro proporciona uma cerâmica considerada muito dura, com elevado fator de qualidade mecânica e baixa constante dielétrica, sendo um PZT do tipo III (GUILLON, 2002).

Este trabalho tem como objetivo produzir titanato zirconato de chumbo com propriedades piezoelétricas intermediárias a aquelas do tipo II e do tipo III (CAVACO, 2005). Para isto foram utilizados os dois dopantes juntos, ferro e nióbio, em diferentes concentrações e composições equimolares. O controle das variáveis do processo teve por objetivo avaliar a microestrutura do material e suas propriedades físicas e piezoelétricas. A obtenção de composições diferentes do titanato zirconato de chumbo, em diferentes temperaturas, visa a utilização em aplicações que precisam de propriedades piezoelétricas intermediárias a aquelas do tipo II e III, especificadas pela Norma Militar da Marinha Americana para a construção de transdutores hidroacústicos ou transdutores para sonoquímica.

Os materiais utilizados para a formação da matriz piezoelétricas (PbZrTiO_3) foram os óxidos, PbO , ZrO_2 e TiO_2 e os utilizados em menores quantidades foram os Fe_2O_3 e Nb_2O_5 . As composições investigadas foram preparadas pelo método convencional de misturas de óxidos e calcinadas a 850°C por 3,5 h, obtendo-se cinco composições, uma não dopada e quatro dopadas com ferro e nióbio, em diferentes concentrações.

Nas composições estudadas foi utilizada a razão molar $\text{Zr/Ti} = 53/47$, com excesso de 3% de chumbo (PbO). Posteriormente à calcinação das composições, os pós obtidos foram prensados uniaxialmente a 70 MPa e depois submetidos à prensagem isostática, com pressão de 200 MPa, sendo de 19,25 mm o valor do diâmetro médio obtido. As temperaturas adotadas na sinterização das amostras foram de 1200°C e 1250°C , com tempo fixo de 3,5 h, sendo de 13,29% a retração média obtida. O processo de polarização foi feito posteriormente ao lixamento e a eletrodização da amostra. O banho de silicone utilizado na polarização ocorre na temperatura de 80°C , por 30 min. O campo aplicado nesse processo variou entre 3,0 a 8,0 kV/mm. Os valores obtidos pela caracterização piezoelétricas, através do impedancímetro, foram necessários para relacionar o efeito do processamento e da microestrutura às propriedades elétricas e piezoelétricas. As influências dos dopantes foram observadas nos valores dos fatores de acoplamento mecânico (K_p), de qualidade mecânica (Q_m), nas constantes dielétrica (K_{33}^T) e de frequência (N_p), como nas perdas dielétricas ($\tan \delta$) das

cerâmicas produzidas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Histórico

O efeito piezoelétrico foi observado em alguns cristais, tais como quartzo, esfarelita (sulfeto de zinco contendo traços de cádmio, ferro e manganês) e turmalina, em 1880 e pelos irmãos Pierre e Jacques Curie, em seus detalhados estudos sobre a influência da pressão no surgimento de cargas elétricas nesses cristais. O termo “piezo” deriva-se do grego “piezen”, cujo significado é “pressionar”, indicando que a piezoelectricidade é a geração de eletricidade em resposta a uma pressão mecânica. Pode-se referir ao fenômeno como sendo a polarização elétrica produzida pela tensão mecânica, ou a deformação mecânica produzida pela tensão elétrica.

Um material piezoelétrico submetido a uma tensão mecânica polariza-se, sendo chamado de efeito piezoelétrico direto. Porém, quando submetido a uma tensão elétrica, surge uma deformação mecânica, fenômeno inerente à sua estrutura cristalina e tem-se o efeito piezoelétrico inverso. A ausência de simetria em sua célula unitária promove essa distorção, gerando dipolos elétricos (MAZON, 1997).

As propriedades piezoelétricas, obtidas como conseqüências da polarização das cerâmicas, estão relacionadas através de seus coeficientes piezoelétricos e seus valores dielétricos. Essas propriedades são divididas em propriedades físicas, dielétricas e eletromecânicas.

2.2 Fenômeno da piezoelectricidade

2.2.1 Principais propriedades dielétricas e piezoelétricas

Segundos alguns pesquisadores e catálogos de empresas (JAFFE, 1971; WAADERS, 1991; BARROS, 1991; GARCIA; 1989; MORGAN ELECTROCERAMICS, 2009; PIEZOKINETICS, 2006) existem diversas propriedades ligadas ao fenômeno da piezoelectricidade. Entre elas, pode-se citar a Temperatura de Curie (T_c), que é a máxima temperatura absoluta de exposição capaz de manter a funcionalidade da cerâmica piezoelétrica. Acima desta temperatura, a cerâmica adota a fase cúbica em sua estrutura, perdendo suas propriedades piezoelétricas. A funcionalidade do dispositivo, portanto,

encontra-se abaixo desta temperatura. Cada cerâmica tem seu Ponto de Curie específico. O Fator de Qualidade Mecânica (Q_m) é uma das propriedades piezoelétricas mais significativas no que diz respeito à vibração da cerâmica. É uma grandeza adimensional que expressa a semelhança do modo de vibração de uma cerâmica piezoelétrica com o oscilador harmônico.

A cerâmica, para que opere sem o comprometimento de suas propriedades piezoelétricas, necessita que sua temperatura de trabalho seja inferior à sua temperatura máxima operacional, sendo, portanto, o valor desta temperatura limite uma propriedade essencial para garantir o bom funcionamento da cerâmica.

Já a constante dielétrica (K_{33}^T) é uma propriedade elétrica da cerâmica comparativa com a carga que seus eletrodos pode estocar, relacionado com a carga que poderia ser estocada por um material idêntico, separado por vácuo e nas mesmas condições de diferença de potencial. É a razão da permissividade do material ϵ , e a permissividade do espaço livre, ou permissividade absoluta ϵ_0 (8.85×10^{-12} farads/m). Já a relação ϵ/ϵ_0 é chamada de permissividade relativa do material, também conhecida como constante dielétrica (SANTOS, 1998). De um modo geral, a constante dielétrica é o deslocamento dielétrico, por unidade de campo elétrico. Os valores das constantes dielétricas das cerâmicas piezoelétricas estão na faixa de 500 a 3000 (BARROS, 1991).

O fator de dissipação é uma propriedade que exprime perdas na cerâmica dielétrica. Pode ser definido como a relação entre resistência da série efetiva e a reatância da série efetiva (CAVACO, 2005).

Já a taxa de envelhecimento é a variação que exprime o efeito que a cerâmica piezoelétrica apresenta, quando submetida a vários ciclos durante seu uso. É equivalente à “vida útil” da cerâmica relacionada com o percentual de despolarização natural em função do tempo. Essa variação é chamada de taxa de envelhecimento, que geralmente é obtida através das medições das propriedades piezoelétricas após um dia, 10 dias, 100 dias ou 1000 dias.

Tem-se também, como uma propriedade elétrica na cerâmica piezoelétrica, o fator de perda dielétrica, definido como $\tan\delta$. Quando se aplica uma diferença de potencial em corrente alternada, tem-se uma componente real e uma imaginária, produzidas por absorção dielétrica ou por sua perda de resistividade, ocasionada pela diminuição do fluxo de dipolos alinhados.

Finalmente, outra significativa propriedade piezoelétrica é o fator ou coeficiente de acoplamento piezoelétrico, ou fator de acoplamento planar (K_p), importante por descrever a conversão da energia da cerâmica piezoelétrica produzida. O K_p mede a fração da energia

elétrica convertida em mecânica, quando um campo elétrico é aplicado ou, de modo análogo, a fração da energia mecânica convertida em energia elétrica, quando a cerâmica é submetida a uma pressão mecânica. Dependendo do modo de vibração, seja na direção da espessura ou na direção radial da peça, o K_p pode adotar valores diferentes. Quanto maior for o valor de K_p , maior será a eficiência de transformação de energia elétrica em mecânica, ou vice-versa (GARCIA, 1989).

2.3 O efeito piezoelétrico

O fenômeno piezoelétrico, direto ou indireto, existe devido às características inerentes à estrutura do cristal e à presença de um centro assimétrico, responsável pela polarização de cargas (ELECTROCERAMICS, 2001).

A deformação mecânica pode ser de expansão ou contração, dependendo da polaridade da tensão aplicada, ou do campo elétrico. A constante piezoelétrica d se mantém constante, tanto no caso de tensão mecânica, como na de tensão elétrica (MAZON, 1997). A ausência de simetria na célula unitária promove a distorção, gerando dipolos elétricos. Já o surgimento deste fenômeno com os cristais de quartzo é espontâneo, independente da atuação de um campo elétrico (GARCIA, 2007). Observa-se na Figura 1 a aplicação de uma força F em um material piezoelétrico.

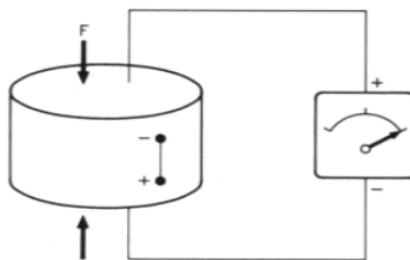


Figura 2.1 - Efeito piezoelétrico gerando corrente no amperímetro (MAZON, 1997)

Essa relação é demonstrada pela equação 2.1.

$$D = q/A = dT_d \quad 2.1$$

Onde D é o deslocamento elétrico, q é a carga elétrica, A é a área, d é a constante de proporcionalidade denominada constante piezoelétrica de deformação e T_d é a tensão de deformação (MAZON, 1997). Já a relação entre o campo elétrico aplicado e a deformação obtida é expressa pela equação 2.2.

$$S = dE \quad 2.2$$

Onde S é a deformação e E o campo elétrico, de onde obtém-se a relação na equação 2.3

$$d = D/T_d = S/E \quad 2.3$$

A capacidade de transdução do material cerâmico pode ser explicitada pelo fator de acoplamento (K^2), também chamado de K_p , segundo a equação 2.4.

$$K^2 = \frac{\text{Energia elétrica convertida em mecânica}}{\text{Energia elétrica fornecida}} \quad 2.4$$

Onde $K^2 < 1$ e quanto maior o valor de acoplamento, maior a capacidade de transdução (SANTOS, 1998).

O efeito descrito é chamado de efeito piezoelétrico inverso.

As propriedades piezoelétricas são avaliadas através dos coeficientes piezoelétricos, dielétricos e elásticos da cerâmica polarizada. Essas propriedades são divididas em propriedades físicas, dielétricas e eletromecânicas (CAVACO, 2005).

2.3.1 Frequência de ressonância (f_r) e anti-ressonância (f_a)

A frequência de ressonância (f_r) e anti-ressonância (f_a) são grandezas necessárias à obtenção dos coeficientes eletromecânicos da cerâmica piezoelétrica. Mediante f_r e f_a , obtém-se, através de cálculos, o fator de qualidade mecânica (Q_m), o coeficiente de acoplamento piezoelétrico (K_p), e a constante de frequência (N_p) das cerâmicas.

A frequência de ressonância é obtida por um analisador de impedância, e é a frequência para qual a impedância é mínima (NADER, 2002), como é ilustrado na Figura 2.2

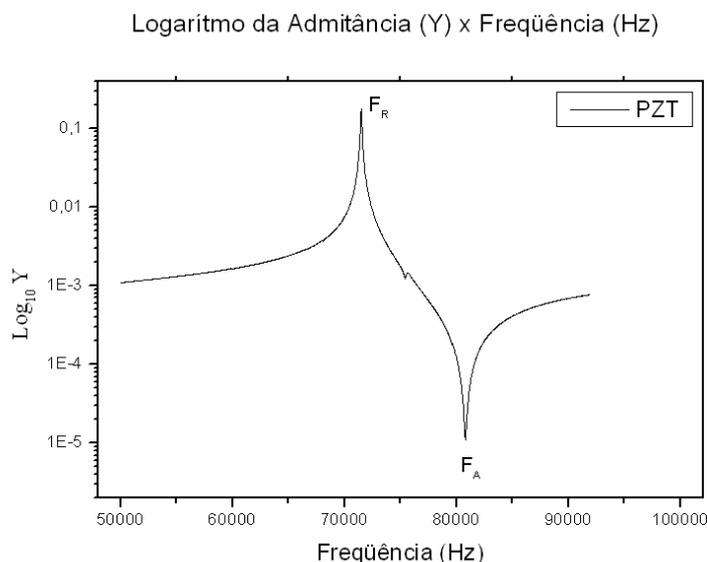


Figura 2.2 - Curva de resposta em freqüência da admitância elétrica em um analisador de impedância, onde f_r é a freqüência de ressonância e f_a a de anti-ressonância.

2.3.2 Temperatura de Curie (T_c)

A Temperatura de Curie é a temperatura para a qual o material perde suas propriedades piezoelétricas. Existem alguns materiais que exibem essa propriedade, como, por exemplo, o titanato de bário (BaTiO_3), que perde a ferroeletricidade a 130°C . A sua estrutura tetragonal passa a ser cúbica (Figura 2.3), não apresentando mobilidade nos domínios ferroelétricos, tornando-se anisotrópico (BUCHANAN, 1986). O mesmo caso ocorre com o niobato de lítio, onde sua T_c é de 393 K. Recentemente, novos materiais piezoelétricos vêm sendo desenvolvidos, não só com o intuito de se evitar impactos ambientais devido à presença de chumbo, como também na tentativa de aumentar a temperatura de Curie (CHEN, 2009; KANTHA, 2009; SETASUWON, 2005; ZHOU, 2008). Esses materiais ferroelétricos têm semelhança com os materiais ferromagnéticos, pois a relação entre P e ϵ , correspondente a polarização do material ferromagnético e campo elétrico aplicado no material, respectivamente é um ciclo de histerese ferroelétrico, semelhante a relação entre M e H , correspondente a magnetização e ao campo magnético aplicado de uma material ferromagnético, respectivamente (KRAUS, 1986) (Figura 2.3). Geralmente os monocristais e as cerâmicas piezoelétricas duras possuem um ciclo retangular lembrando os ímãs permanentes. Já os materiais policristalinos e as cerâmicas piezoelétricas macias possuem um ciclo de histerese alongado (RESENDE, 2004).

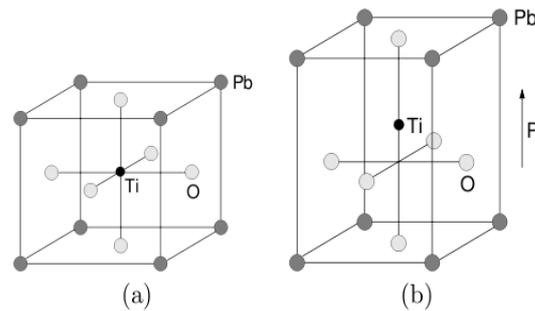


Figura 2.3 - Transição da estrutura de um PZT. (a) fase cúbica onde não exibe ferroeletricidade e (b) fase tetragonal, onde exibe ferroeletricidade (BALL, 2004).

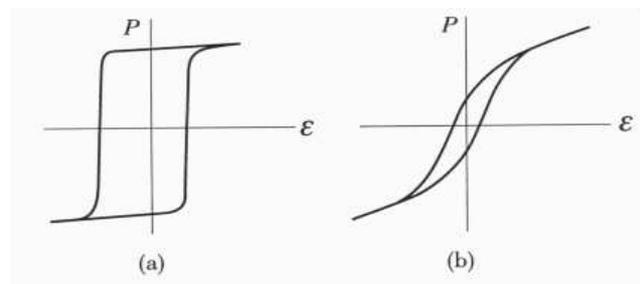


Figura 2.4 - Ciclos de histerese em materiais ferroelétricos. (a) observamos uma histerese mais quadrada típica de cristais. (b) observamos uma histerese mais alongada, típica de materiais policristalinos alinhados (RESENDE, 2004).

Na Figura 2.4 pode-se observar uma histerese ferroelétrica mais retangular. Para aplicações que requeiram uma alta permissividade, o material que possui o ciclo de histerese (a) é mais indicado. Já para aplicações onde o campo elétrico E é variável, a região mais retangular torna-se indesejável, pois necessita de um grande gasto de energia para variar o valor de P . Uma alternativa é a criação de materiais policristalinos, com os domínios ferroelétricos alinhados através de um campo E externo, durante o resfriamento (RESENDE, 2004).

2.3.3 A estrutura perovskita

A estrutura perovskita é representada pela fórmula ABO_3 . Pode-se citar como exemplos o $CaTiO_3$, o $BaTiO_3$, o $PbZrTiO_3$, o $PbLaZrO_3$ entre outros. Os fenômenos como a

ferroeletricidade, a piezoeletricidade, a piroeletricidade, são característicos de materiais com elevadas constantes dielétricas (KLISTER, 2008). A estrutura se manifesta sob a forma de um cubo simples (CS) com cátions A em seus vértices, com cátions nos seus sítios B, em forma cúbica de corpo centrado (CCC) e ânions são os sítios do oxigênio, formando uma estrutura cúbica de face centrada (CFC). Ver figura 2.5.

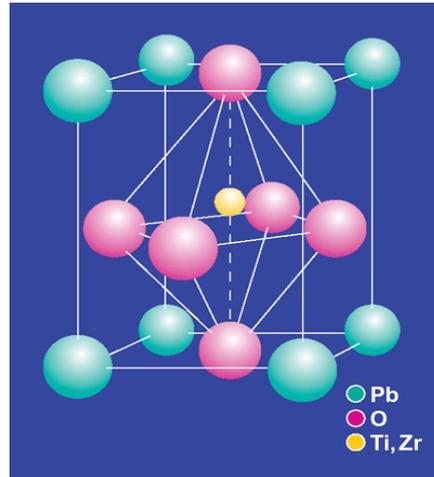


Figura 2.5 - Estrutura da Perovskita ABO_3 (CAVACO, 2005).

O titanato zirconato de chumbo (PZT) é um material cerâmico piezoeétrico do tipo ABO_3 , onde, as substituições são feitas nos sítios A e B. Sua origem vem da solução sólida de titanato de chumbo, $PbTiO_3$ (PT) com zirconato de chumbo, $PbZrO_3$ (PZ). Essas substituições são realizadas para melhorar as propriedades físicas, elétricas e piezoeétricas dos materiais cerâmicos puros. Por exemplo, a transição de fase PZ ocorre na temperatura de 230°C e para o PT, a transição de fase ocorre na temperatura de 490°C . Porém estes materiais sinterizados apresentam grande porosidade, o que dificulta sua aplicação em dispositivos eletrônicos, devido a sua fragilidade, e aos danos ocorridos no material após seu resfriamento (CAVACO, 2005). O diagrama de fase mostrado na Figura 2.6 apresenta estas temperaturas de transições de fases para as estruturas perovskitas puras.

As formas predominantes da estrutura perovskita no limite de fase morfotrópico são as tetragonal e a romboédrica. A razão Zr/Ti onde há maior evidência de fase tetragonal/romboédrica é a de 53/47 (TSAI, 2009). Quando a estequiometria do material segue a razão $Zr/Ti = 53/47$, diz-se que sua composição encontra-se no limite de fase morfotrópica. Pelo diagrama de fases, pode-se observar a temperatura de sinterização em que o pó PZT conformado pode ser submetido para obter-se a fase desejada.

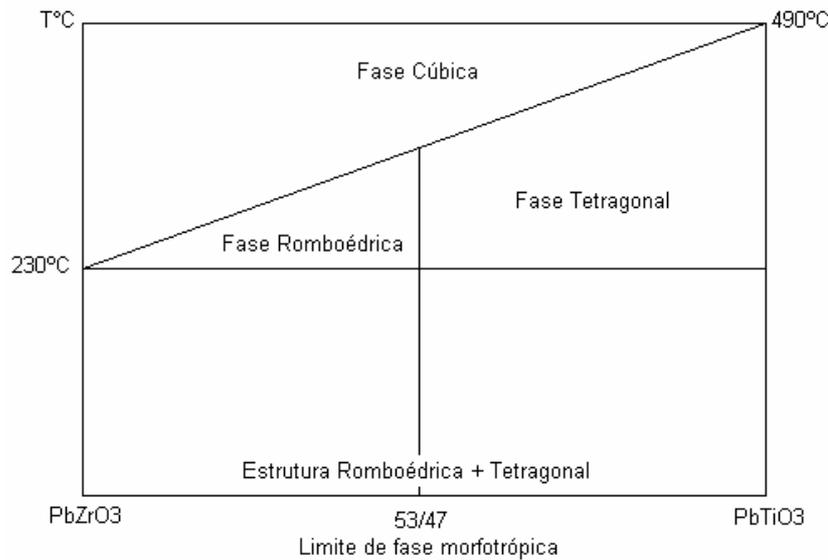


Figura 2.6 - Diagrama de fases do titanato de chumbo e zirconato de chumbo puros, com a mistura de 53/47 para formar o titanato zirconato de chumbo (PZT) com maior fase tetragonal/romboédrica (JAFPE, 1971).

O uso de íons dopantes pode favorecer a maior estabilidade da solução sólida PZ+PT (PZT). A utilização de diversos íons dopantes visa obter materiais cerâmicos mais estáveis, como também com propriedades piezoelétricas e dielétricas para diversas aplicações.

Nas cerâmicas piezoelétricas aplicadas em transdutores eletroacústicos, os íons dopantes dão características marcantes na microestrutura, cujo efeito se reflete no modo de fratura. No que diz respeito à fratura, pode-se classificar os titanatos zirconatos de chumbo, como “macios” ou “duros”. Os titanatos zirconatos de chumbo “macios” caracterizam-se pelo tipo de fratura intergranular, existente devido à adição de íons dopantes como La, Nd, Nb, etc. Já os titanatos zirconatos de chumbo “duros” caracterizam-se pelo tipo de fratura transgranular, existente mediante adição de íons dopantes como, por exemplo, Fe e Mn. (GUILLON, 2002; TSAI, 2009).

Essas características são obtidas mediante a introdução de “aceitadores”, e de “doadores” na rede cristalina do PZT. Os aceitadores geram materiais “duros” e os doadores, materiais “macios”. Tem-se como exemplo a adição de ferro ao sistema, que geram vacâncias de oxigênio da estrutura cristalina, dificultando a polarização, aumentando a rigidez dielétrica e ocasionando um K_p não muito alto. Conseqüentemente, aumentando a taxa de envelhecimento da cerâmica. Esses dopantes promovem nos materiais, propriedades que se enquadram nas especificações da marinha dos Estados Unidos da América, como do tipo III. Porém, a adição de nióbio, que implica nas cerâmicas piezoelétricas características “macias”,

substitui o zircônio, gerando vacâncias de chumbo, que promovem o aumento dos valores da K_{33}^T e do K_p , diminuindo a taxa de envelhecimento (tipo II).

Assim, espera-se obter materiais cerâmicos com características intermediárias, ao tipo II e III, utilizando uma adição em conjunto de dopantes doadores e aceitadores na matriz do titanato zirconato de chumbo.

Todos os mecanismos de entrada de dopante estão diretamente associados à inserção de distorções e/ou modificações na rede cristalina e aos balanços de carga elétrica, para manter a neutralidade da rede. Por exemplo, ao dopar a matriz piezoelétrica com lantânio, este entra nos sítios A, ocupando os interstícios das ligações com chumbo. Por ter maior valência, o lantânio doa um elétron (dopante “doador”). Para compensar a carga em excesso do lantânio (cátion com três cargas), ocorre vacância de chumbo, ou seja, é criada uma vacância, para manter a neutralidade na estrutura (HEARTING, 1999).

2.3.4 Influência dos defeitos nos domínios e o efeito piezoelétrico

O efeito piezoelétrico em um cristal é diretamente influenciado pela microestrutura e pela composição do material cristalino. O arranjo cristalino da rede perovskita pode ser alterado pelas vacâncias, através da substituição de átomos ou por alocação nos interstícios.

Os domínios ferroelétricos presentes em cada grão são influenciados pelas impurezas, denominadas dopantes. Esses dopantes, quando incorporados na rede cristalina, afetam consideravelmente as propriedades elétricas e piezoelétricas. A adição de dopantes na solução sólida de titanato de chumbo e zirconato de chumbo, com percentuais diferentes de zircônio e titânio, poderá modificar os efeitos piezoelétricos após a polarização, que é responsável pela orientação dos domínios ferroelétricos do material.

A dopagem pode ser de dois tipos: a) Através de substituições com dopantes doadores (Bi^{3+} , La^{3+} , Nb^{5+} , Sb^{5+} ou Ta^{5+}). A substituição de Pb^{2+} por íons dopantes doadores provoca vacâncias nos sítios A gerando vacâncias de Pb. Tem-se como exemplo o dopante Nb^{5+} que na presença da rede do PZT atua conferindo, entre as paredes dos domínios, mobilidade quando é aplicado um campo elétrico (BERLINCOURT, 1984). Vacâncias nos sítios A propiciam a diminuição da tensão interna, facilitando a movimentação das paredes dos domínios. Disso resulta uma baixa rigidez dielétrica e, conseqüentemente, uma baixa taxa de envelhecimento. Já a constante dielétrica, é alta quando se tem vacância nos sítios A; b) Através de substituições com dopantes aceitadores (K^{1+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} ou Sc^{3+}), que permite a geração de

vacâncias nos sítios B e vacâncias de oxigênio. A perda de oxigênio na estrutura do PZT provoca uma significativa diminuição da célula unitária.

A presença de ferro favorece o crescimento de grão (OKAYASU, 2009), porém oferece mais dificuldade de mobilidade dos domínios ferroelétricos (LANG, 2005).

Os íons aceitadores baixam a permissividade, conseqüentemente aumentando o fator de qualidade mecânica (Q_m). Devido a essa propriedade, os materiais dopados com íons aceitadores são aplicados em transdutores de elevada transdução mecânica, como visto no item 2.6. Muitos desses aceitadores reduzem a perda dielétrica, aumentam a estabilidade à despolarização (EDO CORPORATION, 2006) e gera pequenas reduções em K_p .

A microestrutura mais importante é a microestrutura dos domínios ferroelétricos. São nessas microestruturas que os fenômenos ocorrem. A influência dessa microestrutura repercute no efeito elétrico e piezoelétrico da cerâmica.

Os domínios pertencentes no interior dos grãos de um material policristalino “alocam” dipolos, que antes da polarização se caracterizam de forma aleatória. Em materiais ferroelétricos, esses dipolos sofrem alterações e se organizam na direção do campo aplicado. Essa orientação é conhecida como direção permitida e pode ser revertida com a ação de um campo elétrico. O domínio ferroelétrico é delimitado por suas paredes onde cada um de seus dipolos é influenciado pelos seus vizinhos, resultando na interação mútua de várias células unitárias que possuem mesma direção. Com a polarização, os contornos dos domínios movem-se na direção do campo elétrico aplicado, onde esse fenômeno se torna reversível.

Depois das amostras polarizadas, ocorre a movimentação das paredes dos domínios ferroelétricos dos materiais submetidos ao menor campo elétrico. A capacidade de polarização é bem observada nos materiais ferroelétricos do que nos anti-ferroelétricos através de sua constante elétrica, devido a facilidade de orientação e reorientação dos dipolos nos domínios ferroelétricos (JAFFE, 1971; KINGON, 1991).

A realidade da estrutura cristalina é diferente de seu modelo, que representa uma estrutura ideal livre de defeitos. De acordo com sua dimensionalidade, os defeitos são causados por ausência de átomos do cristal, irregularidade das posições que são influenciadas pelo tipo de material, temperatura a qual o material está submetido e o tipo de processamento.

Muitos defeitos pertencentes aos materiais estudados podem gerar significativas mudanças nas propriedades dos materiais. Os defeitos associados às dopagens geram vacâncias oriundas de ligações entre átomos que não foram satisfeitas ou interstícios resultantes de distorções das redes através da dopagem. A estrutura da célula unitária de um

PZT é um octaedro com um átomo de oxigênio em cada vértice e Zr^{4+} e Ti^{4+} nos interstícios. No processo de dopagem, os átomos diferentes se difundem pelos interstícios e/ou substituem átomos da rede.

A estrutura cristalina deve se manter eletricamente neutra com presença de defeitos. Existem duas formas onde os defeitos ocorrem e não surge desequilíbrio de cargas. Uma é através dos defeitos de Schottky e outra é através dos defeitos de Frenkel (CALISTER, 2006), onde os defeitos de Schottky são vacâncias aniônicas e catiônicas criadas e os defeitos de Frenkel são vacâncias catiônicas juntamente com interstícios. Os defeitos responsáveis pela formação dos titanato zirconato de chumbo dopados são os defeitos de Schottky.

2.4. Substituições na estrutura do titanato zirconato de chumbo (PZT)

Os doadores possuem número de elétrons maior do que o íon que é substituído, portanto, doam elétrons. Já os aceitadores possuem carga menor, recebendo elétrons, sendo receptores ou aceitadores. Os isovalentes substituem os íons, não geram vacâncias (defeitos na rede), mas participam do balanço de cargas. A grande vantagem da adição de modificadores e dopantes é a influência desses nas propriedades elétricas e piezoelétricas do PZT, onde há uma relação direta com a microestrutura das composições (BERLINCOURT, 1981 E 1984; SANTOS, 1998; BERLINCOURT, 1984; GALASSI, 1999).

A idéia da produção de cerâmicas piezoelétricas dopadas teve como objetivo principal a melhoria do desempenho e eficiência piezoelétrica, mas segundo dados bibliográficos, a dopagem acidental através da contaminação com impurezas contribuiu para a ampliação dos estudos de substituintes na rede perovskita. Atualmente, não existem mais aplicações com pó não-modificado.

Jaffe e colaboradores (JAFFE, 1971) foram um dos precursores do estudo com pós do tipo PZT usando aditivos.

O Departamento de Defesa (Department of Defense - DD) da Marinha dos Estados Unidos da Americana padronizou, através da Norma DoD-STD -MIL -SH -1376 (1971), seis tipos de pós cerâmicos para transdutores eletroacústicos. Mas também, essas regras de padronização são seguidas não somente para fins militares quanto para fins comerciais.

O pó classificado como “Navy” I, II e III são padrões cobrindo mais de 90% das aplicações em transdutores hidroacústicos (SANTOS, 1998). As composições citadas são variações do PZT, cuja adição de dopantes (aditivos) modifica as propriedades químicas,

físicas, elétricas e piezoelétricas. Com isso os materiais citados passam a serem tratados como “PZT modificado ou dopado” (HEARTLING, 1999). Sua composição irá variar de acordo com sua aplicação, sempre com base na “Military Standard”.

De acordo com as especificações da norma militar, as principais características dos pós PZT do tipo I, são elevadas propriedades mecânicas e dielétricas e fatores de qualidade mecânica altos, baixa perda dielétrica e coeficiente de acoplamento não muito baixo, útil para aplicações acústicas submersas como projetores que requer alta potência e baixa frequência devida a sua resistência à despolarização sob altos campos elétricos e/ou estresses mecânico. Também devem apresentar elevado fator de qualidade mecânica (Q_m), com o coeficiente de acoplamento razoavelmente bom e elevadas propriedades mecânicas, de deformação e elétricas. Já as composições classificadas como tipo II tem sua principal utilização em hidrofones de alta sensibilidade e dispositivos de recepção em geral, incluindo acelerômetros e medidores de pressão. Estas aplicações exigem propriedades como elevada constante dielétrica e permissividade, como baixa taxa de envelhecimento, caracterizando alta sensibilidade e tempo de estabilidade. As composições tipo III são similares ao tipo I, porém, largamente utilizadas para promover máxima estabilidade de operações nos campos e pressões altos. O fator de qualidade mecânica dessa cerâmica é elevado, caracterizando-se por uma maior resistência à despolarização e uma baixa perda dielétrica. O material é adequado para as aplicações que requerem acionamento elétrico elevado, como por exemplo, transdutores para altas profundidades marítimas, onde a capacidade de operar à máxima potência é requerida.

2.5 Diagramas de fase

2.5.1 Diagramas de fase pseudobinário do sistema $PbZrO_3 - PbTiO_3$

A posição na estrutura perovskita dos cátions Pb^{2+} e dos ânions O^{2-} estão nos sítios A e O, respectivamente. Devido ao fato do zirconato de chumbo e o titanato de chumbo possuírem estruturas similares, contínuas e isomorfas em altas temperaturas, pode-se formar diversas soluções sólidas com eles (JAFFE, 1971).

As soluções com maiores concentrações de titanato de chumbo formam fase ferroelétrica com características de simetria tetragonal. No entanto, uma região rica em $PbZrO_3$ forma também fase ferroelétrica, apresentando, entretanto, uma simetria romboédrica. Essa estrutura é ilustrada com o diagrama pseudo binário de PZ (zirconato de chumbo) e PT

(titanato de chumbo) mostrado na Figura 2.7.

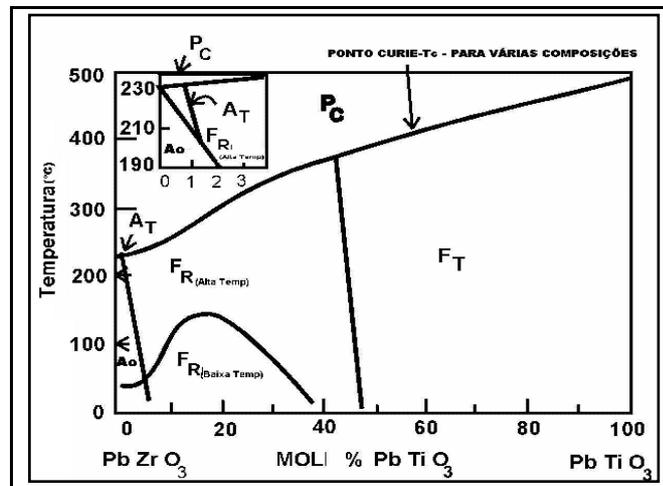


Figura 2.7 - Diagrama de fase do sistema $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ (SHIRANE, 1952; JAFFE, 1971)

Os fenômenos de ferroeletricidade e piezoeletricidade são encontrados nas fronteiras entre a fase tetragonal (F_T) com distorção de $\langle 001 \rangle$, e romboédrica (F_R) com distorção de $\langle 111 \rangle$, na composição aproximada de 50% em mol de titanato de chumbo (JAFFE, 1971).

A temperatura de Curie para esta solução sólida, como pode ser visto no diagrama da Figura 2.7, é $350^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$. Acima deste ponto é formada a fase paraelétrica cuja simetria é cúbica, não apresentando, portanto o fenômeno da piezoeletricidade. O comportamento antiferroelétrico é observado nas fases tetragonais, regiões essas que possuem baixas concentrações de titânio, menor que 5%.

As fases romboédricas e tetragonais apresentam distorções centrossimétricas, favoráveis ao surgimento da piezoeletricidade (JAFFE, 1971; BERLINCOURT, 1984). Abaixo de 50% de PT nota-se o surgimento de subfases romboédricas, não alterando a simetria, porém alterando os parâmetros eletromecânicos que, através de seus valores, podem ser discutidos (JAFFE, 1971).

O limite de fase morfotrópica é classificado por Bernard Jaffe (1971) e é definido pela fronteira entre as fases tetragonais e romboédricas, que possuem interdependência quanto à temperatura. Nessa região, existe uma mudança de estrutura quando, a estequiometria é reduzida abruptamente devido à perda de chumbo.

2.5.2 Formação do PZT

Diversos autores propuseram estudos sobre as etapas de formação de PZT. A seqüência dessa formação ocorre por reação de estado sólido (ZAGUETE, 1985). Segundo (KINGON, 1982), a formação de PZT ocorreria via formação de PbTiO_3 intermediário com solução saturada de PbO . Segundo Chandratreya (1981), a formação de PZT é uma solução sólida de PbO contendo ZrO_2 e PbTiO_3 cuja estrutura está ligada à forma tetragonal de PbO , que pode ser observada mediante análises térmicas e difração de raios-X (KINGON, 1982).

Os titanatos zirconatos de chumbo obtidos por via úmida começam a se formar em temperaturas mais baixas, porém, nelas a perda de PbO é alta. Já nos titanatos zirconatos de chumbo obtidos a 750°C e 850°C , pelo método convencional, por misturas de óxidos, apresentam fases mais definidas, devido ao tamanho das partículas e às impurezas dos precursores. Desses métodos, o mais aceito é o proposto por Chandratreya (1981).

2.6. **Aplicação do fenômeno piezoelétrico**

O fenômeno piezoelétrico proporcionou uma vasta aplicação tecnológica em diversos setores da indústria e em aplicações militares. Osciladores, transformadores piezoelétricos, músculos artificiais, membranas odontológicas, remodelação óssea, analisadores de módulos elásticos, motores piezoelétricos, sistemas de defesa, ultrassonografia, são somente alguns exemplos da aplicabilidade do fenômeno. (POJUCAN, 2008; BRAGA, 2008; ASHLEY, 2003; FAPESP, 2003; PRIETO, 2005; ATCP, 2008; PIEZOMOTOR, 2008; SEIDEL, 2006).

2.6.1. Aplicações comerciais

Osciladores

Os osciladores são largamente utilizados para aplicações de eletrônica, como base para micro-transmissores e geradores de sinais (BRAGA, 2008). Seus circuitos são basicamente formados de amplificador e ressonador, como mostra a Figura 2.8 (MSPC, 2008).

Os osciladores mais conhecidos são os osciladores de Hartley e de Colpitts (BRAGA, 2008), que também podem ser adaptados com cristal piezoelétrico, o que auxilia sua miniaturização, além de serem mais estáveis.

Geralmente os ressonadores piezoelétricos trabalham na faixa de 100 KHz ou ainda,

mais raramente, em valores maiores (MSPC, 2008).

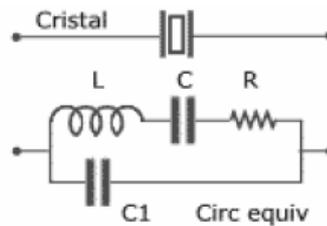


Figura 2.8 - Circuito ressonante LRC, equivalente a um cristal piezoelétrico.

Transformadores piezoelétricos

Transformadores são dispositivos capazes de aumentar ou reduzir tensões em diversos equipamentos eletro-eletrônicos, ou em redes de transmissão de energia (SATO, 1998; BRAGA, 2006).

Os transformadores, em sua grande maioria, possuem bobinas e núcleos pesados de materiais ferrosos, o que os torna muitas vezes inviáveis. O uso de transformadores de estado sólido, como são chamados os transformadores piezoelétricos, possui mais vantagens que os tradicionais.

Quando a frequência do sinal aplicado ao primário for a frequência de ressonância da cerâmica piezoelétrica, o rendimento, as amplitudes das vibrações mecânicas e a transferência de energia do transformador são máximas.

A utilização dos transformadores piezoelétricos na alimentação de dispositivos de baixa tensão e muito baixo consumo, com alta tensão de “Input”, substitui o transformador convencional com vantagens.

Ultrassonografia

A ultrassonografia é a técnica que utiliza vibrações sonoras na faixa do ultrassom, o que corresponde a frequências acima de 20 kHz. Equipamentos empregados em fisioterapias utiliza estas vibrações com ondas ultrassônicas, que provoca vibração molecular e ocasiona um aumento da temperatura no local de sua aplicação.

2.7. Planejamento de experimentos

O planejamento de experimentos é um recurso importante para o êxito de qualquer

pesquisa. Muitos são os métodos e ferramentas utilizadas a fim de proporcionar respostas, de acordo com a necessidade do pesquisador. Minitab®, Statistica®, Fatorial®, etc, são só alguns exemplos de ferramentas utilizadas para esse fim. Cada uma delas faz uso de métodos de planejamento próprios.

Uma das principais finalidades da utilização de técnicas de planejamento experimental é evitar o desperdício de insumos e do tempo, através da diminuição da quantidade dos ensaios realizados. Pelo planejamento consegue-se determinar os parâmetros mais importantes que controlam o processamento cerâmico e como influenciam nas respostas das propriedades das cerâmicas, estabelecendo-se, assim, um sistema experimental. Determinado o sistema e seus parâmetros, podem-se estudar as diferentes influências (ou fatores) no desempenho do material (BONDUELLE, 2008).

2.7.1 Planejamento fatorial

O planejamento fatorial, entre tantos outros tipos de planejamento, consiste em variar de uma só vez todos os níveis de todos os fatores adotados no sistema, não permitindo que o sistema seja influenciado só por um nível e/ou por um fator, e sim por ambos, nível e fator, simultaneamente (NETO, 2008).

O primeiro passo na tentativa de se planejar um experimento fatorial é identificar o sistema em questão. O sistema é o tipo da experiência a ser feita. Posteriormente é necessário identificar quais são os fatores que influenciam na experiência. Esses fatores envolvidos na experiência devem ser controláveis. Já os níveis desses fatores são os seus valores máximos e mínimos utilizados.

O princípio do planejamento fatorial de experimentos baseia-se na escolha dos fatores e seus respectivos níveis utilizados na experiência. Cada fatores e níveis são representados convencionalmente por sinais positivos e negativos. Esses sinais, aliado às respostas do experimento, no caso, as propriedades piezoelétricas, são dispostos em forma de matriz e posteriormente utilizado recursos algébricos na tentativa de identificar a influência desses fatores e níveis, nas respostas experimentais.

O procedimento utilizado com objetivo de determinar os valores que representam os graus de interação dos fatores e seus níveis nas propriedades do material estudado está detalhadamente explicado no item 3.1.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia de trabalho empregada baseou-se em pesquisas bibliográficas recentes e tem como objetivo estudo de cerâmicas de titanato zirconato de chumbo dopadas com dois dopantes, em concentrações diferentes. Para o planejamento e preparação dos experimentos utilizou-se o método fatorial 2^2 . A escolha das composições, as condições do processamento cerâmico, bem como os métodos de caracterização, foram motivados pelos resultados obtidos por Cavaco (2005) e Santos (1998).

As etapas da dissertação dividiram-se basicamente em:

- a) Planejamento fatorial de experimentos;
- b) Preparação das composições dopadas e puras;
- c) Caracterizações físicas dos pós sintetizados;
- d) Preparação das peças cerâmicas piezoelétricas;
- e) Caracterização física das peças cerâmicas;
- f) Polarização das peças cerâmicas;
- g) Determinação das propriedades piezoelétricas.

3.1. Planejamento fatorial dos experimentos para a obtenção de cerâmica com duas composições e duas temperaturas

Utilizou-se o planejamento fatorial 2^2 , já citado no item 2.7.1. As amostras foram preparadas em duplicatas, para fins de cálculo de média das propriedades piezoelétricas, como pode ser visto na Tabela 4.3. Os resultados obtidos do planejamento fatorial estão ilustrados na Tabela 4.4.

A determinação dos fatores e de seus níveis, e as respostas do sistema estudado é parte fundamental para o início do planejamento. Posteriormente à determinação dos fatores e respostas são utilizadas multiplicações matriciais para a obtenção dos dados de interação entre os fatores do planejamento fatorial 2^2 .

Baseado na Tabela 3.1 e nos resultados mostrados na Tabela 4.4, a matriz planejamento foi montada gerando as Tabelas 3.2 e 3.3.

Tabela 3.1 – Temperatura e composição com seus respectivos sinais convencionais.

		(-)	(+)
Fatores	1. Temperatura (T)	1200°C	1250°C
	2. Composição (C)	PZT	PZT
		PZTFe _{0,5} Nb _{0,5}	PZTFe _{0,5} Nb _{0,5}
		PZTFe _{1,5} Nb _{0,5}	PZTFe _{1,5} Nb _{0,5}
		PZTFe _{0,5} Nb _{1,5}	PZTFe _{0,5} Nb _{1,5}
		PZTFe _{1,5} Nb _{1,5}	PZTFe _{1,5} Nb _{1,5}
Resposta	1: constante dielétrica (K_{33}^T)		
	2: constante de frequência (N_p)		
	3: fator de qualidade mecânica (Q_m)		
	4: fator de acoplamento mecânico (K_p)		
	5: constante de perda ($\tan \delta$)		

A Tabela 3.2 é necessária para a determinação da matriz de sinais do planejamento. Na Tabela 3.3 pode-se ver a matriz dos sinais dos fatores e a interação entre os fatores. Os sinais expressam os níveis mínimos e máximos dos fatores que são utilizados para os cálculos matriciais. A tabela 3.3 mostra a matriz dos sinais para as três composições. (BONDUELLE, 2008; POJUCAN, 2008; NETO, 2007)

Tabela 3.2 – Tabela de planejamento para as composições, puras (PZT), PZTFe_{0,5}Nb_{0,5}, PZTFe_{1,5}Nb_{0,5}, PZTFe_{0,5}Nb_{1,5} e PZTFe_{1,5}Nb_{1,5}.

Ensaio	Temperatura (°C)	Composição
1	1200	PZT
2	1250	PZT
3	1200	PZTFe _{0,5} Nb _{0,5} / PZTFe _{1,5} Nb _{0,5} / PZTFe _{0,5} Nb _{1,5} / PZTFe _{1,5} Nb _{1,5}
4	1250	PZTFe _{0,5} Nb _{0,5} / PZTFe _{1,5} Nb _{0,5} / PZTFe _{0,5} Nb _{1,5} / PZTFe _{1,5} Nb _{1,5}

Tabela 3.3 – Matrizes de sinais do planejamento fatorial.

Média	(1)	(2)	(12)	K_{33}^T	Q_m	K_p	N_p	Tan δ
+	-	-	-	k_1	q_1	kp_1	n_1	t_1
+	+	-	-	k_2	q_2	kp_2	n_2	t_2
+	-	+	-	k_3	q_3	kp_3	n_3	t_3
+	+	+	-	k_5	q_4	kp_4	n_4	t_4

A matriz de sinais dá origem à matriz X, equação 3.1, cuja transposta é X^t , sendo a equação 3.2 utilizada para a determinação das matrizes dos efeitos. Obtida a transposta, deve-se encontrar o valor do seu produto com a matriz Y, onde Y é a matriz resposta obtida com os ensaios descritos na equação 3.3 e 3.4

$$X = \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad 3.1$$

$$X^t = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & -1 & 1 \\ -1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix} \quad 3.2$$

A matriz Y representa a matriz dos efeitos, portanto:

$$y_1 = [K_{33}^T]_{4 \times 1} = \begin{bmatrix} k_1 \\ k_2 \\ k_3 \\ k_4 \end{bmatrix}; \quad y_2 = [N_p]_{4 \times 1} = \begin{bmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \\ n_4 \end{bmatrix}; \quad 3.3$$

$$y_3 = [Q_m]_{4 \times 1} = \begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \\ q_4 \end{bmatrix}; y_4 = [K_p]_{4 \times 1} = \begin{bmatrix} k_{p_1} \\ k_{p_2} \\ k_{p_3} \\ k_{p_4} \end{bmatrix}; \text{ e } y_5 = [Tan\delta] = \begin{bmatrix} t_1 \\ t_2 \\ t_3 \\ t_4 \end{bmatrix} \quad 3.4$$

A matriz Y é a matriz dos efeitos, como visto na equação 3.3 (BONDUELLE, 2008; POJUCAN, 2008; NETO, 2007). Primeiramente, para determinação dos efeitos, deve-se determinar o valor de $X^t \times Y$. A matriz Y é uma matriz coluna 4 x 1, como pode ser observado na equação 3.3. e 3.4 O método utilizado para a obtenção da matriz dos efeitos está indicado nas equações 3.5, onde M é a média, T o efeito da temperatura, C o efeito da composição e TC são os efeitos combinados da temperatura com a composição. Neste caso, usamos a matriz $[K_{33}^T]$ para a determinação da matriz dos efeitos da composição e temperatura nessa propriedade. Para achar a matriz efeito de outra propriedade. Basta multiplicar a matriz da propriedade correspondente pela matriz de sinais, dividir a primeira linha por quatro e as consecutivas por dois. O resultado será a matriz dos efeitos na propriedade especificada.

$$X^t \times y_1 = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & -1 & 1 \\ -1 & -1 & 1 & 1 \\ -1 & -1 & -1 & -1 \end{bmatrix} \times [K_{33}^T] = \begin{bmatrix} (X^t \times y_1)_1 / 4 \\ (X^t \times y_1)_2 / 2 \\ (X^t \times y_1)_3 / 2 \\ (X^t \times y_1)_4 / 2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M \\ T \\ C \\ CT \end{bmatrix}_{K_{33}^T} \quad 3.5$$

Como pode ser visto no Apêndice 6.4, utilizou-se com base nesse princípio, um algoritmo em Fortran para a determinação dos efeitos e suas interações. Os resultados foram descritos na Tabela 4.5. Esses resultados serão analisados para estudar os efeitos dos fatores nas propriedades piezoelétricas. (BONDUELLE, 2008; POJUCAN, 2008; NETO, 2007)

3.2 Processamento cerâmico dos pós.

Os precursores usados para a preparação da composição pura foram o óxido de chumbo (PbO), óxido de zircônio (ZrO₂) e óxido de titânio (TiO₂). E para a obtenção dos íons dopantes,