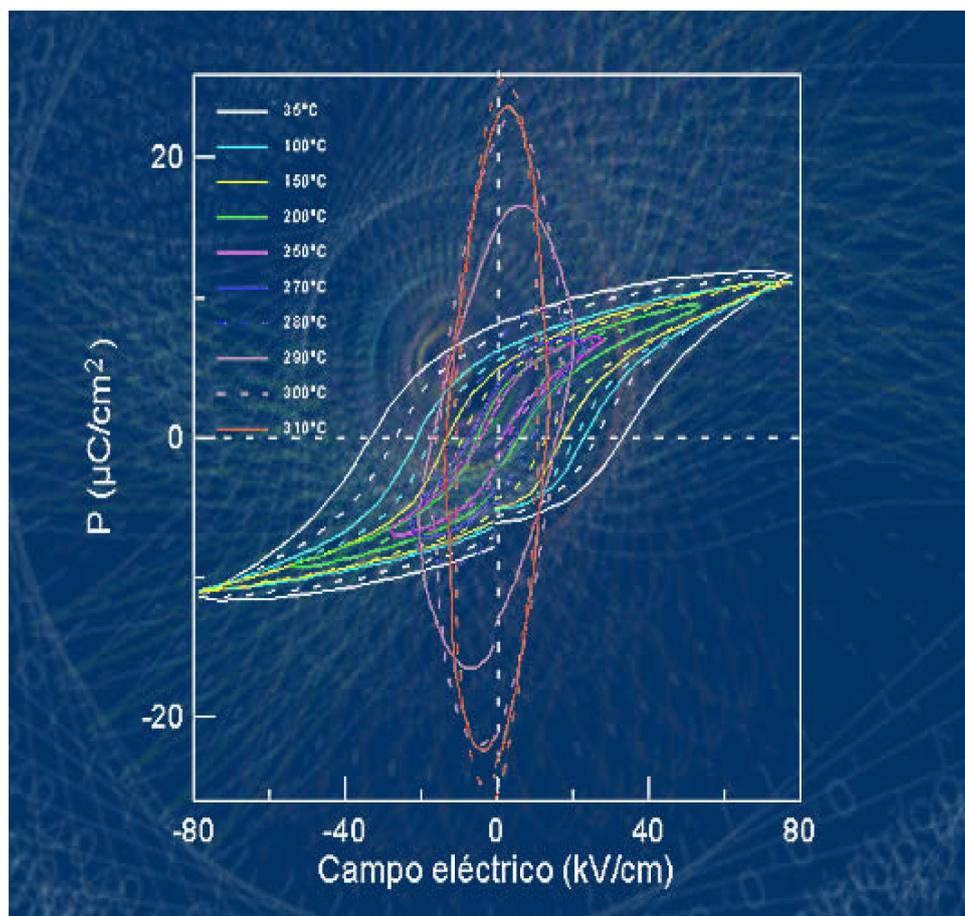


FisMat

Revista de divulgación científica en física y matemática

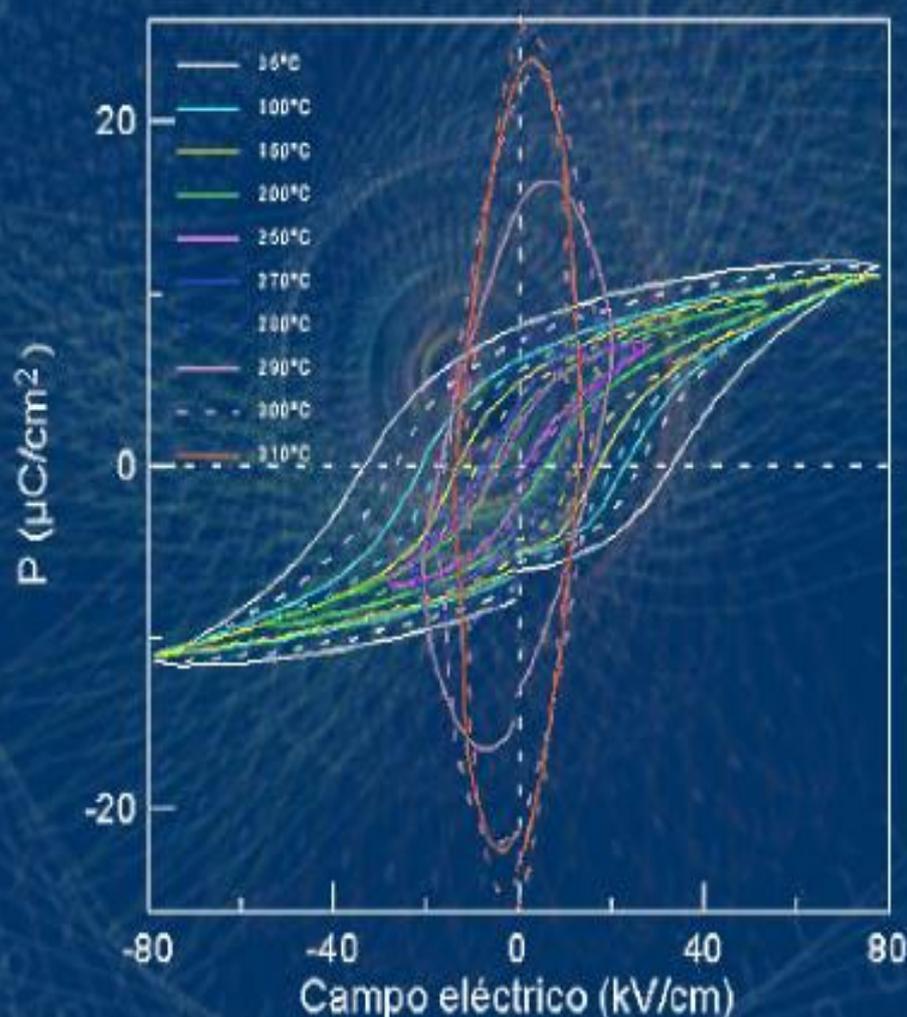


FISMAT

Revista de divulgación científica en Física y Matemática



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y MATEMÁTICA, QUITO - ECUADOR



POR:
LUIS ALBERTO CELI

Vol: 13

Microestructura y propiedades de materiales cerámicos de PZT preparados a partir de polvo modificado superficialmente con fósforo

FisMat: Revista de divulgación científica en física y matemática

PUBLICADA POR
Escuela Politécnica Nacional
Facultad de Ciencias
Departamentos de Matemática y Física
Ladrón de Guevara E11 - 253
Casilla postal 17 - 01 - 2759
Quito, Ecuador

EDITOR
Marco Calahorrano

PUBLICACIÓN DIGITAL
albergada en el repositorio de la Biblioteca Central de la EPN

dirección en línea anterior: www.ciencias.epn.edu.ec

dirección en línea actual (2014): <http://biblioteca.epn.edu.ec/catalogo/default.php>

FisMat

Revista de divulgación científica en física y matemática

Volumen XIII

2004

Contenidos

- I. Microestructura y propiedades de materiales cerámicos de PZT preparados a partir de polvo modificado superficialmente con fósforo (tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid)
Luis Alberto Celi I - 173

Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) del
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Microestructura y propiedades
de materiales cerámicos de PZT
preparados a partir de polvo modificado
superficialmente con fósforo

Luis Alberto Celi

Tesis previa a la concesión
del título de doctor en Ciencias Físicas (PhD)
(Universidad Autónoma de Madrid)

Directores: José Francisco Fernández

Madrid, junio 2000

“El, todo lo hizo hermoso en su tiempo; puso además en la mente humana la idea de lo infinito, aún cuando el hombre no alcanza a comprender en toda su amplitud la obra hecha por Dios desde el principio hasta el fin”

Eclesiastés 3:11.

*A Jesús,
El Señor de mi vida,
Mi amor eterno.*

A Myriam

A Sara, Luis Alberto e Israel

A mis padres

INTRODUCCIÓN

Desde el descubrimiento de la ferroelectricidad y de la piezoelectricidad en los materiales cerámicos, en la década de los cuarenta, se ha producido un continuo incremento de nuevos materiales y desarrollo de nuevas tecnologías que han dado lugar a un número significativo de aplicaciones industriales y comerciales, en relación directa con estos fenómenos físicos. Las aplicaciones de los materiales cerámicos piezoeléctricos son muy numerosas y se pueden agrupar en cuatro grupos principales: generadores, motores, motor/generador y dispositivos resonantes.

Los materiales cerámicos basados en titanato circonato de plomo (PZT) han dominado el campo de los materiales piezoeléctricos para el diseño de la mayoría de los dispositivos requeridos por la industria, fundamentalmente en su aplicación como sensores y actuadores, debido por un lado a los elevados valores de sus parámetros piezoeléctricos en las proximidades de la frontera morfoftrópica de fases y por otro lado a la facilidad de modificación de estos parámetros en función de diferentes dopantes. Sin embargo, la producción en serie para su aplicación industrial, requiere un alto grado de reproducibilidad de las propiedades finales de estos materiales de PZT, relacionado con un adecuado control tanto de los parámetros de procesamiento que conllevan a una microestructura homogénea, como de la volatilización del plomo, inherente a estos materiales. En este sentido, el trabajo desarrollado en esta Tesis intenta elevar el nivel de reproducibilidad de las propiedades finales de estos materiales cerámicos de PZT para su producción industrial como material base en el diseño de actuadores electromecánicos.

El objetivo de esta Tesis Doctoral consiste en la obtención de materiales cerámicos de PZT, con microestructura homogénea y tamaño de grano controlado, que permitan maximizar las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas en el diseño de actuadores electromecánicos.

Con este fin, el trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral se ha centrado en los siguientes puntos:

- Composición formulada en la Frontera Morfoftrópica de Fases, modificada con Sr^{2+} y Nb^{5+} .
- Obtención de polvos cerámicos de PZT mediante el método de calcinación reactiva en dos etapas, a partir de ZrTiO_4 previamente sintetizado y PbO . Este procedimiento favorece la disminución de la temperatura de síntesis del material cerámico de PZT, consiguiéndose partículas submicrónicas altamente reactivas que una vez compactadas y tras el proceso de sinterización dan lugar a materiales cerámicos densos, con la correspondiente reducción de la temperatura de sinterización. La disminución de las temperaturas de síntesis y sinterización reduce las pérdidas de plomo por volatilización, lo que da lugar a una disminución en las variaciones de las propiedades finales.
- Obtención de polvos cerámicos de PZT con distribución de tamaño de poros controlada y estudio de la naturaleza y el efecto de dicha distribución de poros sobre la conducta de sinterización del material cerámico y sus propiedades. Se estudiará la relación entre la porosidad presente en el polvo cerámico de partida y los procesos de descomposición que experimenta el material a altas temperaturas de sinterización.
- Modificación superficial de las partículas del polvo cerámico de PZT con ester fosfato, empleando un proceso de homogeneización del dopante a escala atómica. De esta forma se consigue un material cerámico sinterizado con una microestructura más homogénea, un mecanismo de inhibición del tamaño de grano, una reducción de la temperatura de densificación y disminución de pérdidas de peso.
- Estudio de los mecanismos de reacción entre el fósforo y el PZT, durante la sinterización de este material cerámico modificado con fósforo, dando lugar a la formación de fases secundarias en el borde de grano (fosfatos de plomo), y el efecto

que dichos mecanismos ejercen sobre la densificación y microestructura del material.

- Estudio de las relaciones entre las propiedades finales y respuesta del material cerámico de PZT en condiciones cuasiestáticas y de trabajo, y el procesamiento seguido.

Capítulo 1

Materiales piezoeléctricos y
actuadores electromecánicos

1.1 INTRODUCCIÓN

El fenómeno de la piezoelectricidad fue descubierto en 1880 por Jacques Curie y Pierre Curie y se presenta en cristales polares cuando se someten a deformación elástica por presión, desarrollándose un momento dipolar y, por tanto, una carga eléctrica que es proporcional al esfuerzo mecánico. Este efecto se puede expresar mediante la siguiente relación lineal entre la polarización \mathbf{P} y el esfuerzo mecánico \mathbf{T} :

$$P_i = d_{ijk} T_{jk} \quad [1]$$

siendo d_{ijk} los coeficientes piezoeléctricos, los cuales son nulos en cristales centrosimétricos, y representan las componentes de un tensor de tercer orden. El fenómeno inverso, la deformación del cristal por aplicación de un campo eléctrico, también se llama efecto piezoeléctrico, y es el que tiene aplicación en el desarrollo de actuadores.

Es conocido que las propiedades físicas y estructurales de los cristales, tales como las propiedades dieléctricas, elásticas, piezoeléctricas, ferroeléctricas, ópticas, etc., están relacionadas con su simetría estructural¹. A su vez, la simetría estructural de un cristal depende de su estructura cristalina, y puesto que ésta consiste en la repetición espacial de la celda unidad, la simetría específica que posea esta celda unidad determina las propiedades de un material monocristalino (principio de Neumann)², por ejemplo, la posibilidad de existencia de piezoelectricidad.

1.2 SIMETRÍA CRISTALINA

Desde el punto de vista de la simetría, todos los cristales que existen en la naturaleza pueden ser clasificados en 32 grupos puntuales de simetría macroscópica, construidos a partir de la combinación de ocho elementos de simetría, excluyendo la traslación (Figura 1.1³). Estos 32 grupos puntuales son subdivisiones de siete sistemas cristalinos fundamentales: triclínico, monoclinico, ortorrómbico, tetragonal, romboédrico (o trigonal), hexagonal y cúbico.

Los elementos de simetría son los siguientes:

- 5 ejes n de rotación propios ($360^\circ/n$): 1 (sin rotación), 2 (rotación de 180°), 3 (rotación de 120°), 4 (rotación de 90°), 6 (rotación de 60°).
- 3 ejes de rotación impropios: 4 (rotación de 90° e inversión), centro de inversión i , reflexión especular m .

Si, además, se considera el elemento de simetría microscópico de traslación se obtienen 230 grupos espaciales de simetría microscópicos.

Los treinta y dos grupos puntuales de simetría pueden clasificarse, considerando el efecto piezoeléctrico, en la siguiente forma:

- Centrosimétricos, los cuales poseen un centro de simetría y comprenden los siguientes once grupos puntuales: $\bar{1}$, $2/m$, mmm , $4/m$, $(4/m)mm$, $\bar{3}$, $3m$, $6/m$, $(6/m)mm$, $m\bar{3}$, $m\bar{3}m$. Los cristales con la simetría de estos grupos puntuales no exhiben polaridad y, por tanto, no son piezoeléctricos.
- No Centrosimétricos, los cuales no poseen un centro de simetría y constituyen los restantes veintiún grupos puntuales: 1 , 2 , 222 , 4 , 422 , 32 , 6 , 622 , 23 , 3 , m , $mm2$, $\bar{4}$, $42m$, $4mm$, $3m$, $62m$, $6mm$, $\bar{6}$, $43m$ y 432 . Los cristales que poseen los elementos de simetría de estos grupos puntuales exhiben uno o más ejes con una dirección cristalográficamente única. Además, los dos extremos de estos ejes de dirección única no pueden hacerse coincidir entre sí por ninguna operación de simetría del cristal. De estos veintiún grupos no-centrosimétricos veinte presentan el efecto piezoeléctrico a lo largo de un eje de dirección única. El grupo puntual 432 no presenta efecto piezoeléctrico a pesar de ser no-centrosimétrico debido a que tiene otros elementos de simetría cuya combinación cancela el fenómeno piezoeléctrico. Siempre que la estructura cristalina de un sólido en particular posea la simetría de alguno de estos veinte grupos puntuales se podría predecir su comportamiento

piezoeléctrico. Por tanto, la piezoelectricidad está determinada solamente por las propiedades de simetría del cristal.

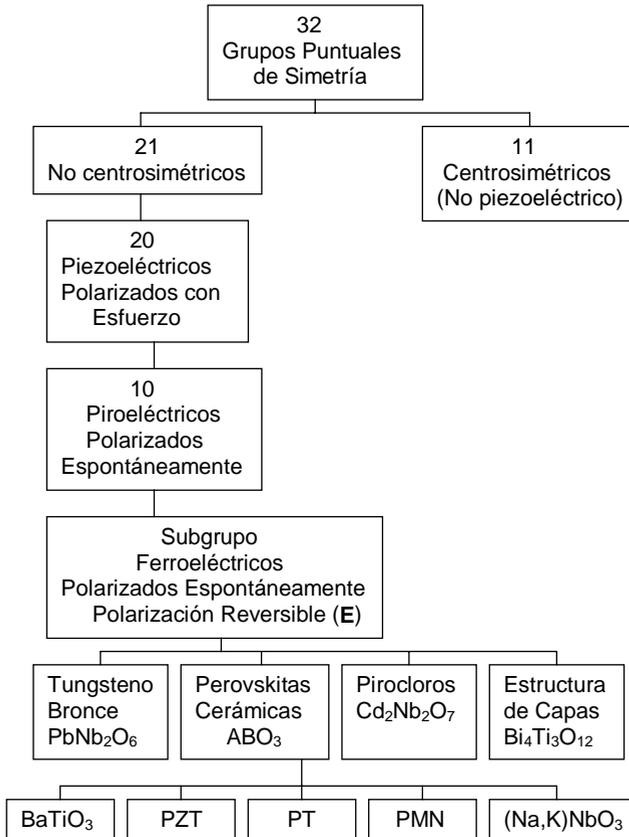


Figura 1.1. Interrelación de materiales piezoeléctricos y subgrupos en función de la simetría³.

Entre los veinte grupos puntuales que exhiben efecto piezoeléctrico existen 10 grupos que presentan solo un eje de dirección única y son los siguientes: 1, 2, m, mm2, 4, 4mm, 3, 3m, 6 y 6mm. Los cristales que poseen la simetría de estos grupos puntuales tienen un solo eje de rotación y no tienen ningún plano especular perpendicular a él. A lo largo de este eje de rotación único, el ordenamiento atómico en un extremo es diferente de aquel en el otro extremo, en ausencia de esfuerzo externo, obteniéndose un momento dipolar eléctrico. Se dice que estos cristales son polares puesto que exhiben polarización espontánea, y la dirección de la polarización espontánea se conoce como eje polar. Los cristales que son capaces de adquirir carga eléctrica: positiva en un extremo y negativa en el extremo opuesto, al ser calentados, se conocen como piroeléctricos. Se ha encontrado que las propiedades piroeléctricas son inherentes a todos los cristales que presentan polarización espontánea. Por consiguiente, a los cristales polares también se los llama piroeléctricos y el efecto piroeléctrico consiste en un cambio de la polarización espontánea con la temperatura.

La piroelectricidad puede visualizarse considerando un cristal constituido por iones positivos y negativos. En cierto rango de temperatura, estos iones están en sus posiciones de equilibrio dentro de cada celda unidad, de tal forma que la energía libre del cristal es mínima y el centro de cargas positivas no coincide con el centro de cargas negativas. Por ejemplo, en la Figura 1.2 se muestra la estructura cristalina del cristal ferroeléctrico BaTiO_3 . Por encima de la temperatura de Curie, la estructura cristalina paraeléctrica es cúbica, con los iones de Ba^{2+} en los vértices del cubo, los iones de O^{2-} en el centro de las caras y el ión Ti^{4+} en el centro del cubo (Figura 1.2.a). Por debajo de la temperatura de Curie, la estructura está ligeramente deformada, con los iones de Ba^{2+} y Ti^{4+} desplazados respecto a los iones O^{2-} (Figura 1.2.b). En consecuencia, aparece un dipolo eléctrico en cada celda unidad y, por tanto, una polarización espontánea (momento dipolar por unidad de volumen) resultante de la agrupación de todos los dipolos orientados en la misma dirección.

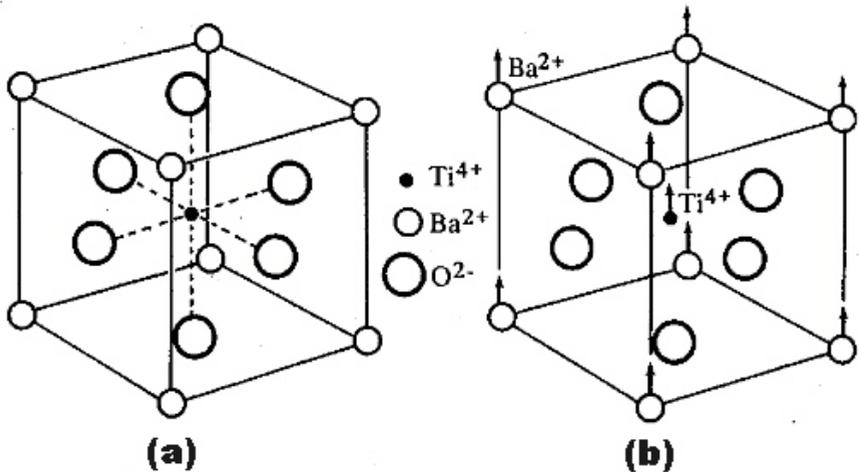


Figura 1.2. Estructura cristalina del BaTiO_3 : (a) cúbica (paraeléctrica), (b) tetragonal (ferroeléctrica).

Si un cristal compuesto de celdas unidades idénticas, cada una con un dipolo, se comprime o tensiona en la dirección paralela al dipolo, el momento del dipolo cambia y aparecen cargas superficiales en los extremos del cristal. Esta carga externa superficial debido al dipolo interno en el cristal es la polarización, medida como carga por unidad de área. Cuando se altera la temperatura de estos cristales cambia la magnitud de la polarización. Puesto que las propiedades eléctricas están fuertemente correlacionadas con la estructura cristalina, el eje de polarización espontánea es usualmente un eje cristalino. Igual que en el caso de la piezoelectricidad, el comportamiento piroeléctrico de un sólido puede predecirse a partir de su estructura cristalina.

A pesar de que un cristal con varios ejes polares exhiba el efecto piezoelectrico, no necesariamente presentará polarización espontánea, debido a que el momento dipolar eléctrico resultante de las contribuciones en todas las direcciones dadas por los respectivos ejes polares puede anularse. Por ello, solo los cristales con un eje polar único presentan polarización espontánea a lo largo de este eje, y son, por tanto, piroeléctricos. Cuando sobre un cristal piezoelectrico pero no piroeléctrico se aplica una presión, se favorece una dirección y se crea un dipolo neto en el interior del cristal. Por ejemplo, el cuarzo es un cristal piezoelectrico no polar, que tiene tres ejes polares simétricamente espaciados por 120° dentro de un plano. Si sobre él se aplica un esfuerzo hidrostático, afectará igualmente a cada eje y el momento dipolar neto será

ceros. Pero si se aplica un esfuerzo a lo largo de un eje polar se comprime un dipolo a expensas de los otros dos y aparece una polarización no nula.

El efecto piroeléctrico fue descubierto por Teophrast en la turmalina en el año 314 a.c. y llamado con este nombre por Brewster en 1824. La primera teoría termodinámica fue formulada por Thompson en 1878 y desarrollada por Voigt en 1897. Born desarrolló la teoría usando la mecánica cuántica en 1945, en función de la dinámica de la red cristalina. La Figura 1.3 muestra la dependencia con la temperatura de la polarización espontánea en dos cristales ferroeléctricos con transiciones de primer orden (titanato de bario, BaTiO_3)⁴, y transición de segundo orden (sulfato de triglicina, TGS)⁵. A medida que cambia la temperatura se observa una variación de la densidad de carga sobre las superficies de la muestra que son perpendiculares al eje polar único en un monocristal o en un material cerámico polarizado.

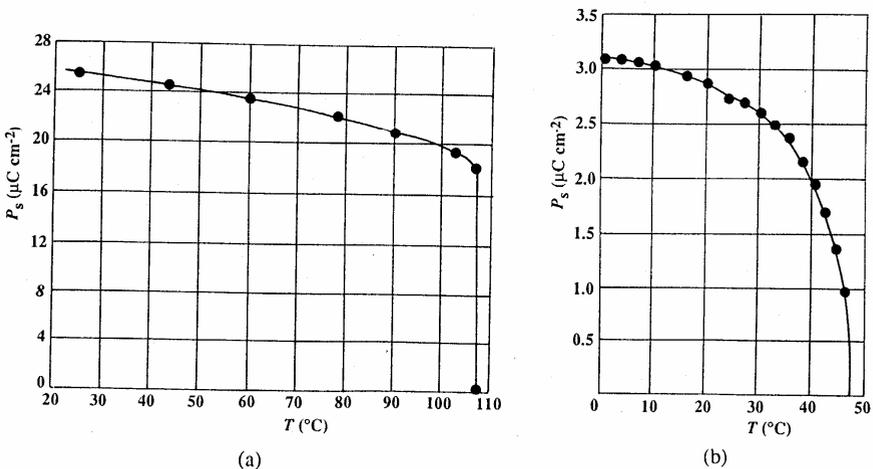


Figura 1.3. Polarización espontánea en función de la temperatura en cristales ferroeléctricos: (a) BaTiO_3 ⁴, (b) sulfato de triglicina⁵ (TGS).

El análisis de las relaciones termodinámicas que describen el efecto piroeléctrico indica que debe existir un efecto opuesto: un cambio en la temperatura del cristal al aplicar un campo eléctrico, lo cual conduce a un cambio en su polarización espontánea. Este efecto se llama electrocalórico.

Los cristales piroeléctricos son usados como receptores extremadamente sensibles de radiación infrarroja y sensores de variación de temperatura, así como en otros instrumentos que convierten energía térmica en energía eléctrica y viceversa⁶⁻⁷.

Si al aplicar un campo eléctrico a un cristal piroeléctrico se puede invertir la dirección de la polarización espontánea se dice que el material es ferroeléctrico. Así pues, un cristal ferroeléctrico se puede definir como un cristal piroeléctrico con polarización reversible.

El fenómeno de la ferroelectricidad fue descubierto en 1921 por Valasek en la sal de Rochelle, y consiste en la presencia de un ciclo de histéresis para la polarización espontánea en función del campo eléctrico aplicado. Esta característica adicional de los cristales ferroeléctricos no puede predecirse del conocimiento de la estructura cristalina, solo puede establecerse sobre la base de un experimento dieléctrico. Puede decirse que los materiales ferroeléctricos forman un subconjunto de los piroeléctricos, y que éstos, a su vez, constituyen un subconjunto de los materiales piezoeléctricos.

Existe un fenómeno que está presente, en general muy débilmente, en todos los materiales, sean amorfos o cristalinos, centrosimétricos o polares. Es la electrostricción. Siempre que se aplica un campo eléctrico a un material dieléctrico, aparece una deformación que es proporcional al cuadrado del campo. Este efecto es llamado el efecto electrostrictivo. Por tanto, el signo de la deformación que aparece en un material dieléctrico cuando sobre él se aplica un campo eléctrico es independiente de la polaridad del campo. El efecto electrostrictivo resulta de la polarización inducida por el campo eléctrico. En materiales de alta constante dieléctrica y especialmente en materiales ferroeléctricos justo por encima de su punto de Curie, la electrostricción puede tener una magnitud suficiente como para ser de interés. Este efecto es utilizado eficazmente en materiales relaxores⁸, tales como PMN, PZN y PLZT.

Las ecuaciones correspondientes del efecto electrostrictivo son:

$$S_i = s_{ij}^P T_j + Q_{ikl} P_k P_l \quad (\text{en función de la polarización}) \quad [2]$$

$$S_i = s_{ij}^E T_j + M_{ikl} E_k E_l \quad (\text{en función del campo eléctrico}) \quad [3]$$

donde M_{ijk} y Q_{ijk} son los correspondientes coeficientes electrostrictivos, siendo Q el más útil y su unidad es m^4/C^2 ; S es la deformación, T es el esfuerzo, s_{ij} son los coeficientes de complianza elástica, P es la polarización y E el campo eléctrico. En ambas ecuaciones, el primer término del lado derecho corresponde a la ley de Hooke y el segundo término al efecto electrostrictivo.

1.3 MATERIALES CERAMICOS PIEZOELECTRICOS

1.3.1 Conceptos, ecuaciones y coeficientes piezoeléctricos

Un material cerámico es un material policristalino. A medida que el material cerámico se enfría desde un estado paraeléctrico de alta temperatura al estado ferroeléctrico, la celda unidad se deforma, usualmente con un alargamiento en la dirección del eje polar. Los esfuerzos intergranulares se minimizan por la formación de dominios, regiones dentro de cada grano, que tienen orientación común de dipolos espontáneos. Las direcciones de polarización de los dominios son fundamentalmente los ejes de simetría de alta temperatura (tales como $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, o $\langle 111 \rangle$). Los ángulos entre los dipolos de dominios adyacentes son los mismos que existen entre tales ejes de simetría, es decir, 90° , 180° , 71° , etc., modificados ligeramente por la deformación ferroeléctrica. Desde el punto de vista cristalográfico la estructura de dominios es un tipo de maclado.

Un cerámico no es piezoeléctrico, aún cuando los cristales individuales puedan ser fuertemente piezoeléctricos o incluso ferroeléctricos, debido a que los efectos de los cristales individuales se cancelan entre sí. A fin de conseguir que un cerámico se convierta en un material piezoeléctrico es necesario satisfacer dos condiciones:

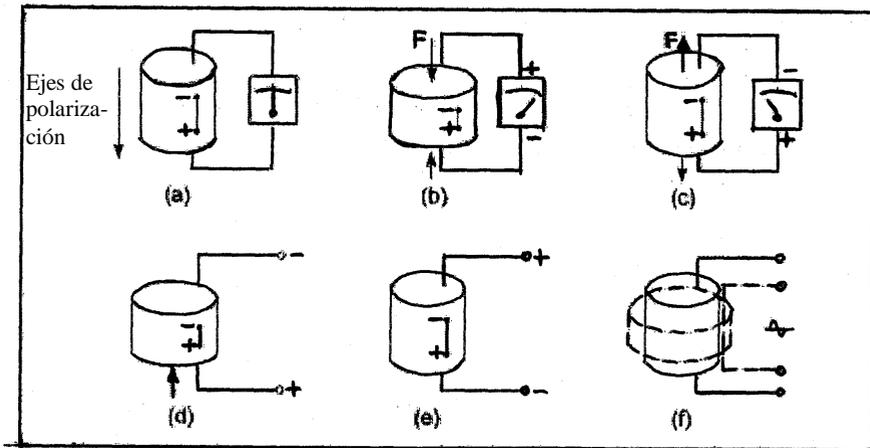
- 1) Los cristales individuales que constituyen el material cerámico deben ser ferroeléctricos.
- 2) Debe aplicarse un campo eléctrico al material cerámico (proceso de polarización) a fin de orientar los ejes polares de los cristallitos del cerámico ferroeléctrico a aquellas direcciones permitidas por la simetría del material que son más cercanas a las del campo eléctrico.

Este proceso de polarización es el elemento crítico a fin de poder utilizar el efecto piezoeléctrico en un cerámico ferroeléctrico. Sin la polarización, el cerámico es inactivo, aún cuando cada uno de los cristallitos individuales sea piezoeléctrico. Con la polarización el cerámico se vuelve extremadamente útil, siempre y cuando no se caliente por encima de su temperatura de Curie (T_c), puesto que a esta temperatura pierde su polarización y la orientación de la polarización obtenida mediante el proceso de polarización. Después de que un material

cerámico ferroeléctrico ha sido polarizado se comporta como un “monocristal” ferroeléctrico, desde el punto de vista eléctrico, exhibiendo polarización neta (con la presencia de un ciclo de histéresis) como respuesta a un campo eléctrico o esfuerzo mecánico aplicado, siempre que los valores del campo o esfuerzo permanezcan por debajo del necesario para conmutar los ejes polares. Por consiguiente, el proceso de polarización reduce parcialmente los dominios del cerámico al eliminar una buena parte de ellos mediante su conmutación.

Dos efectos son operativos en los cristales piezoeléctricos, en general, y en los cerámicos ferroeléctricos, en particular. El efecto directo o acción generadora se identifica con el fenómeno por el cual se genera carga eléctrica (polarización) a partir de esfuerzo mecánico. Por el contrario, el efecto inverso o acción motora se asocia con el movimiento mecánico generado por la aplicación de un campo eléctrico. Ambos efectos se ilustran en la Figura 1.4 en un cilindro de material cerámico. La Figura 1.4.a muestra el cilindro bajo condiciones de carga o esfuerzo nulo. Si una fuerza externa produce deformación por compresión o tensión en el material, el cambio resultante en el momento dipolar origina la presencia de un voltaje no nulo entre los electrodos. Si el cilindro se comprime, el voltaje tendrá la misma polaridad que el voltaje de polarización (Fig. 1.4.b). El efecto neto es el de aumentar la polarización debido a la reducción relativa del volumen ocupado por los dipolos eléctricos individuales. Si el cilindro se tensiona, el voltaje a través de los electrodos tendrá polaridad opuesta al voltaje de polarización (Fig. 1.4.c), debido al aumento relativo del volumen de los dipolos y, por tanto, disminución de la polarización. Estos son ejemplos del efecto generadora, la conversión de energía mecánica en energía eléctrica. La acción generadora se emplea, por ejemplo, en los ignitores, fonógrafos, acelerómetros, hidrófonos y micrófonos.

Figura 1.4. Efecto piezoeléctrico en un cilindro de material PZT: (a) sin carga; con aplicación de (b) un esfuerzo de compresión, (c) un esfuerzo de tensión, (d) un voltaje de igual polaridad al de polarización, (e) un voltaje de polaridad opuesta al de polarización, y (f) un voltaje a.c.



Si el campo aplicado tiene la misma polaridad que el campo de polarización, el cilindro se contrae (Figura 1.4.d). El cilindro se dilata si un campo de polaridad opuesta al campo de polarización se aplica a los electrodos (Figura 1.4.e). Por último, si un campo alterno se aplica a los electrodos, el cilindro se dilata y contrae siguiendo la frecuencia del campo aplicado (Figura 1.4.f). Estos son ejemplos del efecto motor o actuador, la conversión de energía eléctrica en energía mecánica. El efecto motor se emplea, por ejemplo, en transductores para equipo de limpieza ultrasónico, atomizadores ultrasónicos, sistemas de inyección de combustible y motores piezoeléctricos.

Puesto que las direcciones cristalográficas originales de los granos estaban orientadas aleatoriamente, es muy difícil conseguir una alineación perfecta de los ejes polares como en el caso de un monocristal del material. Existen varias razones para explicar esto. Las tensiones intergranulares tienden a mantener la polaridad de los dominios en su orientación inicial, evitando la conmutación de los dominios a la dirección más favorable. Las imperfecciones de la red cristalina (dislocaciones, vacantes, etc.) producen deformaciones dentro de los granos, con los mismos resultados. Idealmente, el cerámico que estaría más libre de tensiones producidas por el proceso de conmutación sería aquel que hubiese experimentado conmutación exclusivamente de dominios de 180°, puesto que la conmutación de éstos no produce cambio dimensional. Una buena indicación de esta alineación dipolar es el valor medido de polarización. Asumiendo una orientación inicial al azar de los granos y dominios, y una alineación dipolar tan completa como lo permita la orientación de los granos, Baerwald⁹ ha calculado la fracción de polarización de un monocristal que podría alcanzarse en materiales cerámicos pseudocúbicos de varias simetrías (Tabla 1.1). Mientras mayor sea el número de direcciones polares permitidas, menor será la desviación máxima del eje polar de un grano con respecto a la dirección polar promedio, y la reducción de la polarización estará minimizada, asumiendo alineación óptima.

Tabla 1.1. Relación entre la simetría cristalina y la fracción de polarización¹⁰.

| Simetría cristalina y eje polar | Número de direcciones equivalentes | Fracción de polarización de un monocristal que puede alcanzarse idealmente |
|---------------------------------|------------------------------------|--|
| Tetragonal [001] | 6 | 0.831 |
| Romboédrica [111] | 8 | 0.866 |
| Ortorrómbica [110] | 12 | 0.912 |

Desde el punto de vista de la simetría de un cristal, tres clases cristalinas contienen la mayor parte de los compuestos ferroeléctricos que han resultado ser muy importantes en el campo de los materiales cerámicos piezoeléctricos: 4mm (tetragonal), 3m (romboédrica) y mm2 (ortorrómbica).

El cerámico es inicialmente isotrópico, propiedad que se destruye en la dirección del campo de polarización, pero que se mantiene en el plano perpendicular a él. Por analogía con las clases 4 mm y 6 mm, se puede expresar la simetría de cualquier cerámico inicialmente orientado al azar, el cual ha sido polarizado para obtener un material piezoeléctrico, como ∞ mm (simetría polar cilíndrica).

Empleando la energía libre de Gibbs, G, de un sistema cristalino piezoeléctrico, dado por la siguiente expresión:

$$G = U - S_{ij}T_{ij} - D_i E_i - \sigma \Theta \quad (i,j = 1, 2, 3), \quad [4]$$

donde U es la energía interna del sistema, S_{ij} el tensor de deformación, T_{ij} el tensor de esfuerzos, D_i el vector de desplazamiento eléctrico, E_i el vector de campo eléctrico, σ la entropía, y Θ la temperatura, se obtienen las ecuaciones piezoeléctricas adiabáticas¹:

$$S_i = s_{ij}^{E,\sigma} T_j + d_{in}^{\sigma} E_n, \quad [5]$$

$$D_m = d_{mj}^{\sigma} T_j + \varepsilon_{mn}^{T,\sigma} E_n, \quad [6]$$

$$(i,j = 1,2,\dots,6; m,n = 1,2,3).$$

donde el superíndice σ indica la condición adiabática y $s_{ij} = \partial S/\partial T_j$ son los coeficientes de complianza elástica, $\epsilon_{ij} = \partial D_i/\partial E_j$ la permitividad dieléctrica, y $d_{ij} = \partial D_i/\partial T_j = \partial S_j/\partial E_i$, las constantes piezoeléctricas.

Para las constantes elásticas, dieléctricas y piezoeléctricas, un eje de simetría de orden 6 es equivalente al eje de orden infinito. Los materiales cerámicos piezoeléctricos con esta última simetría tienen dos componentes independientes de constante dieléctrica: $\epsilon_{11}^T, \epsilon_{33}^T$; seis componentes independientes de complianza elástica: $s_{11}^E, s_{12}^E, s_{13}^E, s_{33}^E, s_{44}^E, s_{66}^E$; y tres componentes independientes de constante piezoeléctrica: d_{31}, d_{33}, d_{15} . Por consiguiente, las ecuaciones piezoeléctricas adiabáticas [5] y [6] para la simetría de las cerámicas (∞ mm) se convierten en¹⁰:

$$S_1 = s_{11}^E T_1 + s_{12}^E T_2 + s_{13}^E T_3 + d_{31} E_3 \quad [7]$$

$$S_2 = s_{11}^E T_2 + s_{12}^E T_1 + s_{13}^E T_3 + d_{31} E_3 \quad [8]$$

$$S_3 = s_{13}^E (T_1 + T_2) + s_{33}^E T_3 + d_{33} E_3 \quad [9]$$

$$S_4 = s_{44}^E T_4 + d_{15} E_2 \quad [10]$$

$$S_5 = s_{44}^E T_5 + d_{15} E_1 \quad [11]$$

$$S_6 = s_{66}^E T_6 \quad [12]$$

$$D_1 = \epsilon_{11}^T E_1 + d_{15} T_5 \quad [13]$$

$$D_2 = \epsilon_{11}^T E_2 + d_{15} T_4 \quad [14]$$

$$D_3 = \epsilon_{33}^T E_3 + d_{31} (T_1 + T_2) + d_{33} T_3 \quad [15]$$

En estas ecuaciones, el subíndice 3 se refiere al eje de polarización. Los subíndices 1 y 2 se refieren a ejes perpendiculares elegidos arbitrariamente en el plano normal al eje de polarización. Los subíndices 4, 5 y 6 se refieren a esfuerzos y deformaciones de cizalla en planos normales a los ejes 1, 2 y 3, respectivamente. Una deformación de cizalla, tal como S_4 es una medida del cambio de ángulo entre los dos ejes inicialmente ortogonales en el plano perpendicular al eje 1. La permitividad dieléctrica es un tensor de rango dos, por lo cual debe llevar dos índices, sin embargo, para los materiales cerámicos sometidos a fuerzas o campos paralelos o perpendiculares al eje de polarización es suficiente un solo subíndice para describir completamente el sistema. Por tanto, se usará la notación corta: $\epsilon_{11} = \epsilon_1$ y $\epsilon_{33} = \epsilon_3$. Convencionalmente, el primer subíndice de las constantes piezoeléctricas d_{ij} indica la dirección del campo o desplazamiento eléctrico, o lo que es lo mismo, indica que los electrodos son perpendiculares al eje dado por este subíndice; el segundo subíndice, en cambio, indica que la deformación piezoeléctrica inducida o el esfuerzo aplicado está en la dirección dada por este subíndice. La constante piezoeléctrica d_h se obtiene cuando el esfuerzo se aplica en igual magnitud en las direcciones 1, 2 y 3 (esfuerzo hidrostático) y los electrodos son perpendiculares al eje de polarización 3. Los subíndices y superíndice de las constantes de complianza elástica s_{ij} indican lo siguiente: el primer subíndice indica que la deformación inducida (o el esfuerzo aplicado) está en esta dirección; el segundo subíndice indica que el esfuerzo aplicado (o la deformación inducida) está en esta dirección; el superíndice E (o D) indica que la complianza es medida con los electrodos en cortocircuito (o con los electrodos conectados en circuito abierto). El subíndice de la constante dieléctrica ϵ_i indica que los electrodos son perpendiculares al eje dado por este subíndice; el superíndice T (o S) indica que todos los esfuerzos sobre el material

cerámico son constantes o nulos (o que todas las deformaciones del material cerámico son constantes o nulas como ocurriría si el material estuviera completamente anclado evitando su deformación en cualquier dirección).

Nótese que un esfuerzo de cizalla T_6 aplicado en la dirección perpendicular al eje de polarización 3 no es capaz de producir una excitación piezoeléctrica, resultando en la ecuación [12] que expresa la ley de Hooke de un material no piezoeléctrico, y, por tanto, puede excluirse.

La isotropía planar de los cerámicos polarizados se expresa mediante la igualdad de algunas constantes piezoeléctricas y elásticas: $d_{32}=d_{31}$, $d_{24}=d_{15}$, $s_{13}=s_{23}$, etc.

La habilidad de los cerámicos piezoeléctricos para adquirir polarización debido a efectos mecánicos y a deformarse bajo el efecto de campos eléctricos permite que sean considerados como convertidores de energía electromecánica. La eficiencia de tal convertidor está dada por el factor de acoplamiento electromecánico k , el cual mide la raíz cuadrada de la fracción de energía mecánica convertida en energía eléctrica en cada ciclo, o viceversa.

$$k^2 = \frac{\text{energía eléctrica convertida en energía mecánica}}{\text{energía eléctrica suministrada}} \quad [16]$$

ó,

$$k^2 = \frac{\text{energía mecánica convertida en energía eléctrica}}{\text{energía mecánica suministrada}} \quad [17]$$

El resto de la energía, o bien se almacena de forma elástica o dieléctrica durante cada ciclo, o bien se disipa.

El coeficiente de acoplamiento electromecánico es una cantidad anisotrópica; puede tener diferentes valores para diferentes especímenes dependiendo del modo de vibración. Además, tiene valores mas elevados cuanto mayor sea el valor de los coeficientes piezoeléctricos. Debido a que la conversión de energía eléctrica a mecánica (o viceversa) siempre es incompleta, el factor de acoplamiento k siempre es menor que la unidad. Para la componente i -ésima del campo E (o de inducción D) y para la componente j -ésima de los tensores de esfuerzo T y deformación S , se tiene la siguiente relación¹¹:

$$k_{ij}^2 = \frac{d_{ij}^2}{\epsilon_i^T s_{jj}^E} \quad [18]$$

El primer subíndice indica que los electrodos son perpendiculares a ese eje. El segundo subíndice indica la dirección del esfuerzo o deformación. Además, el factor de acoplamiento k_p , usado solo para materiales cerámicos, indica que los electrodos son perpendiculares al eje 3 y que el esfuerzo o deformación es igual en todas las direcciones perpendiculares al eje 3; el modo de vibración se presenta en el plano perpendicular al eje de polarización 3. Por último, el factor de acoplamiento k_t corresponde al modo de vibración longitudinal o de espesor, de discos anclados lateralmente, a lo largo del eje de polarización e indica que los electrodos son perpendiculares al eje de polarización y el esfuerzo o deformación están a lo largo del eje 3. Usualmente $k_t \ll k_{33}$, especialmente si k_p es grande. Aproximadamente¹⁰,

$$k_{33}^2 \cong k_t^2 + k_p^2 - k_p^2 k_t^2.$$

1.3.2 Cerámicas Piezoeléctricas con estructura Perovskita

En la Figura 1.1 se indican cuatro tipos de cerámicas ferroeléctricas como subcategorías del grupo general de materiales ferroeléctricos, con ejemplos típicos que representan el tipo basado en la estructura de su celda unidad. De éstos, el segundo grupo (tipo perovskita ABO_3) representa la categoría más importante, desde el punto de vista de su aplicabilidad. La mayor parte de los cerámicos piezoeléctricos útiles, tales como los listados en la Figura 1.1, las composiciones de titanato de bario ($BaTiO_3$), titanato circonato de plomo (PZT), titanato de plomo

(PT), niobato de magnesio y plomo (PMN), niobato de sodio potasio ((K,Na)NbO₃), niobato de potasio (KNbO₃), niobato tantalato de potasio (K(Ta,Nb)O₃), tienen estructura tipo perovskita, y representan en la actualidad el mayor volumen de ventas a escala mundial de cerámicos ferroeléctricos manufacturados.

Se denomina con el nombre de perovskita a varias familias de materiales naturales y sintéticos, de estructura igual a la del mineral titanato de calcio (CaTiO₃). La estructura de la celda unidad típica de una perovskita ideal cúbica ABX₃ se muestra en la Figura 1.2. Esta estructura puede describirse como una celda unidad cúbica simple con un catión metálico A de radio iónico grande en los vértices, un catión metálico B de radio iónico menor en el centro de la celda, y el anión no metálico X en el centro de las caras. La estructura está formada por grupos octaédricos, BX₆, muy estables, lo que permite una descripción poliédrica de la red cristalográfica como un conjunto de octaedros enlazados por sus vértices, donde los aniones X están en los vértices de los octaedros, los cationes B en su interior, y los cationes A ocupan el centro de los huecos octaédricos. En estas estructuras los octaedros podrían estar ligeramente distorsionados. Cada catión A está coordinado por 12 aniones X²⁻, cada catión B está coordinado por seis aniones X²⁻, y cada anión X²⁻ tiene número de coordinación 12 debido a que le rodean cuatro cationes A²⁺ y ocho aniones X²⁻.

La gran variedad posible de componentes básicos de las perovskitas, A, B, X, permite la formación de los cientos de perovskitas ideales o modificadas que se conocen actualmente, en los que la red cristalina básica puede estar modificada por interacciones de distinta intensidad y carácter, dando lugar a propiedades diferentes. Así, cuando X es un anión como flúor F⁻, cloro Cl⁻ o bromo Br⁻, da lugar a compuestos iónicos que serán buenos aislantes eléctricos. Se conocen, además, perovskitas con carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre en la posición del anión X. Sin embargo, la ferroelectricidad en perovskitas se ha observado solo en aquellos casos en que la posición X está ocupada por el oxígeno¹⁰. Por tanto, los materiales cerámicos piezoeléctricos en estudio, tienen como estructura fundamental la de las perovskitas ABO₃, mostrada en la Figura 1.2.

Como ejemplo de una perovskita piezoeléctrica, se tiene que la celda unidad del cerámico PZT consiste en una red de octaedros de oxígeno unidos en los vértices, con los cationes metálicos Zr⁴⁺ y Ti⁴⁺ en los sitios B dentro de los octaedros y los iones metálicos Pb²⁺ situados en las posiciones A creadas entre los octaedros unidos. Puesto que el catión Pb²⁺ tiene un radio iónico muy grande (1.63 Å) comparado con los radios iónicos de Zr⁴⁺ (0.86 Å) y Ti⁴⁺ (0.745 Å)¹², se produce una expansión de la red perovskita, de tal forma que los cationes Zr⁴⁺ y Ti⁴⁺ al ser muy pequeños para llenar el hueco octaédrico, adquieren seis posiciones permitidas de energía mínima estable, las cuales son equivalentes en la fase paraeléctrica cúbica, y están relacionadas con las direcciones permitidas. En estas posiciones de mínima energía se forman enlaces iónicos con cierta covalencia entre el ión Zr⁴⁺(Ti⁴⁺) y el O²⁻, provocando un desplazamiento del par catión-anión con respecto al centro de carga, y, por consiguiente, la aparición de un dipolo eléctrico en la red, origen de la polarización espontánea en una celda del cerámico PZT. Cuando se aplica un campo eléctrico a esta celda unidad, el ión Zr⁴⁺ o el ión Ti⁴⁺ se desplaza a lo largo de la dirección del campo aplicado. Pero, puesto que la celda unidad está orientada al azar y los iones están restringidos a moverse solamente a lo largo de las direcciones permitidas de la celda unidad, es usual que el movimiento de los iones se aproxime solo cercanamente a una alineación con el campo eléctrico. Cuando este movimiento iónico ocurre, se produce un cambio en las dimensiones de la celda unidad y, por tanto, un cambio macroscópico de las dimensiones de la cerámica. La orientación aleatoria original de los vectores de polarización de los dominios puede restaurarse calentando el material por encima de su temperatura de Curie T_c. Este proceso se conoce como despolarización térmica.

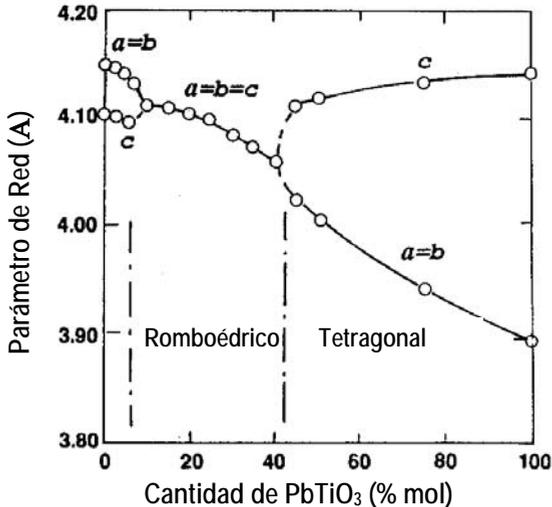
Una amplia variedad de cationes puede sustituirse en la estructura perovskita. El grado de empaquetamiento de la estructura perovskita, y, por tanto, su estabilidad relativa, puede caracterizarse mediante el factor de tolerancia t, definido por la siguiente ecuación:

Figura 1.5. Diagrama de fases del sistema¹⁰ $PbZrO_3 - PbTiO_3$.

Figura 1.6. Parámetros de red a temperatura ambiente para el sistema $PbTiO_3-PbZrO_3$.

El diagrama de fases pseudobinario del sistema $PbZrO_3 - PbTiO_3$ fue establecido por Shirane¹⁸⁻¹⁹ en 1952 y por Sawaguchi²⁰ en 1953. La Figura 1.5 muestra el diagrama de fases¹⁰ del sistema pseudobinario PZT.

La línea T_c es la frontera entre la fase paraeléctrica cúbica y la fase ferroeléctrica. Una frontera de fase morfotrópica (en nomenclatura anglosajona MPB), que es aproximadamente independiente de la temperatura, divide la región de la fase ferroeléctrica en dos partes: una región de fase tetragonal, en el lado rico en Ti, y una región de fase romboédrica, en el lado rico en Zr. La fase romboédrica ferroeléctrica realmente se subdivide en dos fases²¹ de igual simetría romboédrica: la de alta temperatura ($F_R(H)$) y la de baja temperatura ($F_R(L)$), la cual se obtiene a partir de la de alta temperatura mediante la rotación alternativa de los octaedros $(Zr,Ti)O_6$ alrededor del eje $[111]$. A pesar de que mediante la difracción de rayos x, ambas fases parecen



tener celdas romboédricas simples, los estudios de difracción de neutrones indican que la fase de baja temperatura posee una celda romboédrica múltiple²². En la región donde la razón Zr/Ti está entre 100/0 y 94/6, la solución sólida es una fase ortorrómbica antiferroeléctrica A_0 que no presenta efecto piezoeléctrico, con un pequeño campo de estabilidad de una fase antiferroeléctrica tetragonal A_T cerca del punto de Curie²⁰. Su extensión exacta aún no se ha determinado por ser muy sensible a las impurezas. Mediante un campo eléctrico intenso puede

inducirse el estado ferroeléctrico en materiales cercanos a la transición de fase $A_0 - F_R(L)$, y, por tanto, extender la región ferroeléctrica.

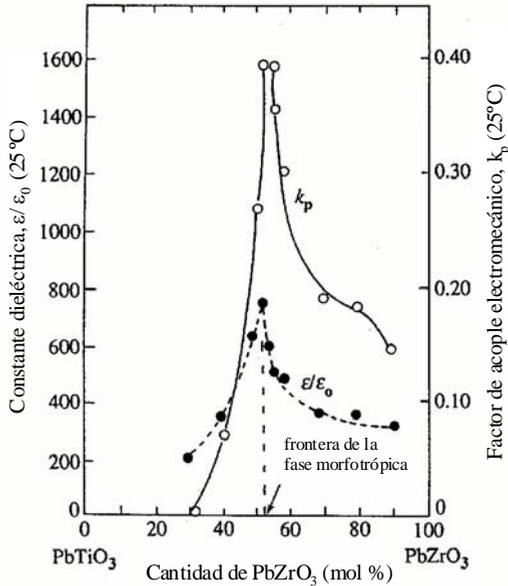
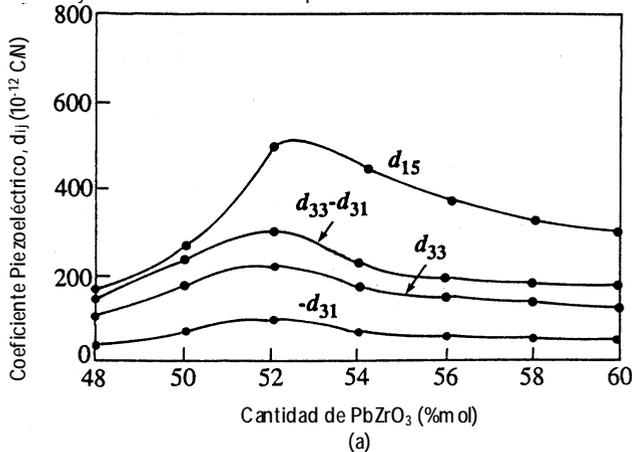


Figura 1.7. Constante dieléctrica y factor de acoplamiento electromecánico³⁵ en función de la composición en materiales PZT.

La frontera de fase se considera como aquella composición donde las dos fases ferroeléctricas F_R y F_T están presentes en cantidades iguales¹⁰ ($F_R/F_T = 50/50$). Se ha encontrado que la composición de materiales de PZT que satisface la relación de fases F_R/F_T mencionada anteriormente, corresponde a la relación molar $Zr/Ti=53/47$ ²³. La frontera de fase morfológica (MPB) es aproximadamente vertical a lo largo de la escala de temperatura. A fin de definir sus límites y comportamiento se han realizado muchos estudios de difracción de rayos X^{20,24-28}. La anchura de la frontera de fase morfológica varía y depende de la homogeneidad composicional, del método de síntesis y de las condiciones de procesamiento de la muestra²⁶⁻²⁹.



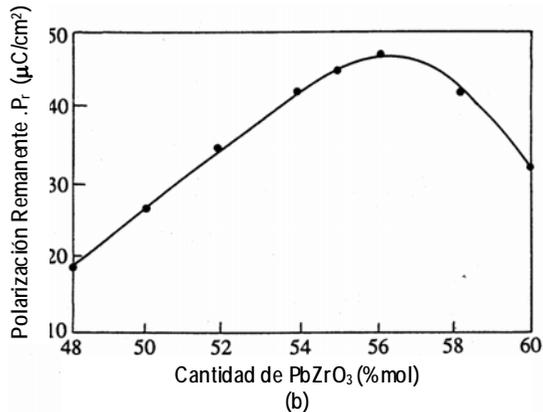


Figura 1.8. Variación de (a) coeficiente piezoelectrico d_{ij} , (b) polarización remanente³⁴ P_r , con la composición de PZT cerca de la MPB.

Esta frontera, que para el caso de polvos sintetizados a partir de óxidos es una región de co-existencia de dos fases, no está bien definida, y está asociada con la aparición de una fluctuación de composición de los iones Ti^{4+} y Zr^{4+} en la posición B de la estructura perovskita de los materiales de PZT. Cao y Cross³⁰ han realizado una modelización del ancho de esta región de co-existencia de fases, basándose en las diferencias de energía libre entre las fases tetragonal y romboédrica, obteniendo una dependencia con el inverso del tamaño de partícula en una muestra policristalina. Estos autores han señalado que la relación molar de las dos fases de baja temperatura, es decir romboédrica:tetragonal, debe ser 3:2 en lugar de 1:1 en la MPB (definida como la región en la cual las energías libres de ambas fases son iguales). Recientemente Noheda y col.³¹ han reportado la observación de una fase monoclinica de baja temperatura sobre una muestra de PZT de composición en la MPB, utilizando técnicas de alta resolución basadas en fuentes de rayos X sincrotrónicas. El grupo espacial probable para la nueva fase monoclinica es Cm, que es un subgrupo de P4mm (fase tetragonal) y R3m (fase romboédrica), permitiendo al eje polar estar en alguna dirección entre los ejes tetragonal [001] y el romboédrico [111]. La extensión de la región monoclinica aún no se conoce.

Los parámetros de red^{19,32} del material cerámico PZT en función de la composición x (% mol de $PbTiO_3$) se muestran en la Figura 1.6.

Se observa un cambio brusco en los parámetros de red del material PZT cerca de la MPB, donde, además, algunas propiedades físicas, tales como la constante dieléctrica y el factor de acoplamiento electromecánico presentan valores máximos, Figura³³ 1.7, así como las constantes piezoeléctricas d_{ij} ¹⁰ y la polarización remanente P_r ³⁴, Figura 1.8. Las razones para la presencia de estos máximos en las propiedades de los materiales cerámicos PZT, con composición en la MPB³⁵⁻³⁸ son objeto de controversia. Estas razones pueden considerarse debidas a: (1) la existencia de una mezcla de fases en la frontera, (2) un mayor número de direcciones de polarización reorientables existentes en la región de fase mixta: 6 direcciones de la fase tetragonal más 8 direcciones de la fase romboédrica, (3) un máximo en la complianza mecánica en la región de la frontera MPB, lo que permite una reorientación máxima de los dominios sin producir agrietamiento.

Dependiendo de los requisitos específicos para las diferentes aplicaciones de los cerámicos piezoeléctricos, varias composiciones del sistema PZT, o lo que es lo mismo, varias

relaciones Zr/Ti, pueden elegirse. Así por ejemplo, si se desea un material con un alto valor de k_p y de permitividad, debe seleccionarse una composición cerca de la MPB. Por el contrario, si se desea un material con una alta calidad mecánica y una baja permitividad, debe seleccionarse una composición lejos de la MPB. Por tanto, las propiedades de los materiales cerámicos pueden cambiarse al modificar la relación Zr/Ti.

1.4.2 Síntesis y secuencia de reacciones para la formación de PZT

Es conocida la íntima relación existente³⁹ entre el procesamiento, la microestructura y las propiedades de las cerámicas. La calcinación es un método adecuado de producir polvos cerámicos finamente divididos y sinterizables. La superficie específica y el tamaño de partícula dependen fuertemente de la temperatura de calcinación, la cual debe, por tanto, ser cuidadosamente controlada.

Estudios de secuencias de reacción en estado sólido, durante el proceso de calcinación del material cerámico PZT, han mostrado que la cinética de formación de este material depende fuertemente de las características de los productos de partida⁴⁰⁻⁴¹, es decir, del tamaño de partícula, impurezas, morfología de los polvos, etc.

Los polvos calcinados están invariablemente aglomerados, a menudo con varios niveles de porosidad, debido a la gran contracción asociada con la transformación de un volumen grande de mezcla de óxidos a un volumen inferior del compuesto reaccionado. Los óxidos calcinados pueden ser molidos con el fin de romper estos aglomerados. En función de la efectividad del proceso de molienda se puede reducir el tamaño de partícula primaria y eliminar los aglomerados, mejorando de esta forma la densidad en verde y, por tanto, la sinterabilidad del polvo cerámico.

Con el propósito de sintetizar el compuesto cerámico PZT a partir de los óxidos PbO, ZrO₂ y TiO₂, se utilizan fundamentalmente dos métodos: la calcinación en una sola etapa o calcinación convencional, y la calcinación en dos etapas o calcinación reactiva.

En general, empleando la calcinación convencional, cuatro procesos físicos tienen lugar al calcinar la materia prima constituida por la mezcla mecánica de los óxidos PbO, ZrO₂, TiO₂:

- (1) Expansión lineal de las partículas, entre la temperatura ambiente y 400°C.
- (2) Reacción en fase sólida, entre 400°C – 750°C.
- (3) Contracción del producto, entre 750°C – 850°C.
- (4) Engrosamiento de partícula, por encima de 800°C.

A continuación se discutirá solamente la reacción en estado sólido. La síntesis de un compuesto mediante la reacción en estado sólido se debe a las reacciones químicas que ocurren por difusión atómica a temperaturas inferiores a las de fusión de los materiales componentes que reaccionan. Usando las leyes de difusión, basadas en el modelo de granos esféricos, se obtiene la ecuación que describe la velocidad de reacción en fase sólida¹:

$$\text{con} \quad [1-(1-x)^{1/3}]^2 = 2D't/r^2 = 2Dt, \quad [21]$$

$$D = C \exp(-Q/RT), \quad [22]$$

donde C es una constante relacionada con el radio r del grano, R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta y Q la energía de activación. Esta ecuación muestra que la relación en volumen x de los productos se incrementa con la temperatura de reacción T y con el tiempo de reacción t. Puesto que T aparece en el término exponencial, x es muy sensible a la variación de T.

Se ha encontrado¹ que la formación de $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ mediante una reacción en estado sólido se puede atribuir principalmente a la difusión de iones de Pb^{2+} . Este resultado implica que son necesarios tamaños de partícula muy pequeños de ZrO_2 y de TiO_2 a fin de obtener una reacción completa de estado sólido en las cerámicas PZT.

La reacción en estado sólido usualmente empieza mediante la formación de PbTiO_3 , tetragonal, en la cual los componentes que quedan, PbO y ZrO_2 , reaccionan para formar $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$. Esta reacción en estado sólido de PZT se completa fundamentalmente alrededor de 800°C . Las variaciones de las fases producto bajo diferentes temperaturas y tiempos de calcinación se muestran en la Figura 1.9⁴².

Se observan en la Figura 1.9 cuatro regiones correspondientes a cuatro procesos químicos:

Región I: ($T < 350^\circ\text{C}$) no hay reacción;

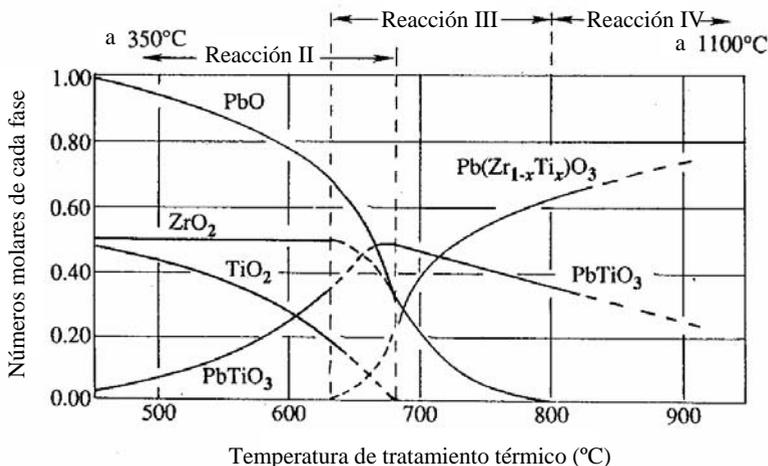
Región II: $\text{PbO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{PbTiO}_3$;

Región III: $\text{PbTiO}_3 + \text{PbO} + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$;

Región IV: $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3 + \text{PbTiO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$; ($x < x'$).

Figura 1.9. Cuatro regiones de reacción en estado sólido para formar PZT⁴² a partir de la mezcla mecánica de los óxidos PbO , ZrO_2 y TiO_3 .

Se ha verificado experimentalmente⁴³ que la temperatura de calcinación influye en la densidad de los productos cerámicos sinterizados, mientras que el tamaño de grano de los cerámicos depende principalmente de la temperatura de sinterización. El tiempo requerido de calcinación tiene influencia secundaria.



Al sintetizar el material cerámico PZT mediante el método de calcinación convencional se presentan varias dificultades:

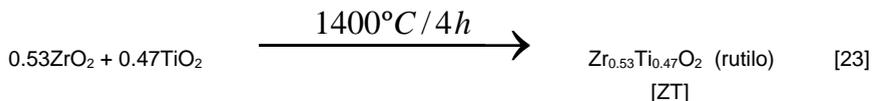
- Cuando la calcinación se realiza en un solo paso, es decir, partiendo de los tres óxidos individuales, se hace necesario aumentar la temperatura ($>850^\circ\text{C}$) y el tiempo de calcinación con el fin de completar la reacción. Esta situación incrementa la volatilización

de PbO así como el engrosamiento de las partículas, aspectos que influyen negativamente en el desarrollo de una microestructura adecuada del correspondiente material sinterizado.

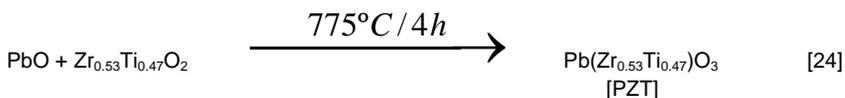
- La reducción del tamaño de partícula de los polvos calcinados a niveles submicrónicos, a fin de que sean más reactivos, se logra solamente mediante el empleo de molienda de alta energía durante tiempos prolongados, con el resultado de una excesiva contaminación del polvo cerámico⁴⁴⁻⁴⁵. La utilización de un proceso de molienda adecuado hace posible la producción de polvo cerámico de nivel micrónico⁴⁶⁻⁴⁷.

El método de calcinación reactiva⁴⁸⁻⁵⁰ desarrollado por Swartz y Shroul⁴⁸ para materiales cerámicos basados en Pb elimina las reacciones intermedias que ocurren en la formación del compuesto cerámico PZT al partir de óxidos individuales. El proceso es como sigue:

Primera etapa:



Segunda etapa:



La reacción del precursor ZT con el PbO forma directamente la fase perovskita titanato circonato de plomo (PZT)⁴¹.

Durante la reacción de los óxidos componentes se produce una gran expansión volumétrica⁴⁹. Se cree que esta expansión está asociada con la difusión unidireccional de PbO (iones Pb^{2+} y O^{2-}) a través de la capa producto⁵¹ que se forma en las superficies en contacto de los óxidos de posición B de la perovskita con el PbO, durante la reacción del PbO con el ZT para la formación del compuesto cerámico PZT. Un esquema descriptivo del proceso de reacción y de los cambios morfológicos asociados se recoge en la Figura 1.10, donde se asume que las partículas de PbO están rodeadas por los óxidos de posición B de la red perovskita (ZT).

Esta reacción interpartícula está prevista ya que los polvos PbO y ZT actúan como básico (+) y ácido (-) respectivamente, se trata por tanto de un proceso de heterocoagulación de partículas cargadas opuestamente⁴⁹. Después de la reacción, ocurre una expansión debido a que la fase perovskita PZT posee un volumen molar mayor que el de los óxidos componentes individuales (ZT). Esta estructura en continua transformación, conduce a una estructura tipo esqueleto constituida por partículas "esponjosas", de tamaño menor que el de los polvos de partida⁵². La morfología tipo esqueleto de este polvo cerámico PZT permite la reducción adicional del tamaño de partícula mediante una molienda ligera, obteniéndose polvo cerámico de tamaño submicrónico.

Se ha detectado un solo máximo de expansión volumétrica⁴⁹ durante la segunda etapa de calcinación, correspondiendo a una única reacción, la de formación del material PZT, en el rango de temperaturas de 800-850°C. Este punto de máxima expansión y el rango de temperatura correspondiente dependen de la homogeneidad, densidad de empaquetamiento, y características del polvo, parámetros que pueden afectar la cinética total de reacción. Adicionalmente, Babushkin et al.⁴¹ han mostrado que la formación del compuesto PZT mediante este método de calcinación reactiva, es un proceso uniforme sin formación de fases intermedias y que la reacción sigue el modelo de Jander para la cinética de reacción en estado sólido controlada por difusión.

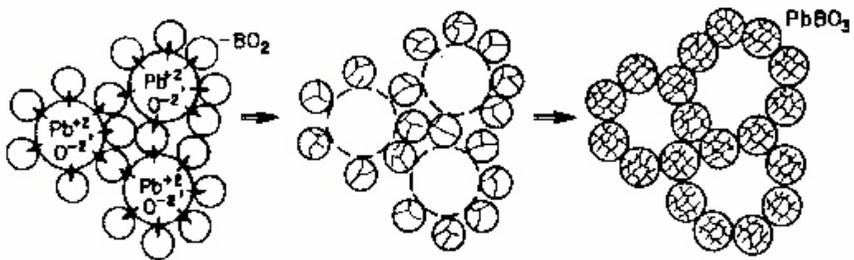


Figura 1.10. Representación esquemática de la reacción de formación de la perovskita PbBO₃ y de los cambios morfológicos asociados.

En conclusión, el método de calcinación reactiva presenta las siguientes ventajas con respecto al anterior de calcinación en una sola etapa:

- Reduce la temperatura de síntesis del polvo cerámico PZT, disminuyendo las pérdidas de PbO por volatilización y, por tanto, impidiendo la variación de la composición formulada.
- Se elimina la formación de fases intermedias.
- Mediante molienda adicional se obtienen polvos cerámicos PZT homogéneos y submicrónicos, y en consecuencia, altamente reactivos.

1.4.3 Polarización

Antes del proceso de polarización, los materiales cerámicos ferroeléctricos no poseen componentes piezoeléctricas netas no nulas debido a las orientaciones aleatorias de los dominios ferroeléctricos dentro del material. Durante la polarización, un campo eléctrico aplicado sobre la muestra reorienta los dominios (conmutación de dominios). Después del proceso queda una polarización y una deformación remanente en la muestra, que ahora ya exhibe piezoelectricidad.

Una sencilla ilustración de lo que ocurre en el interior de los granos debido a la polarización se muestra en la Figura 1.11.

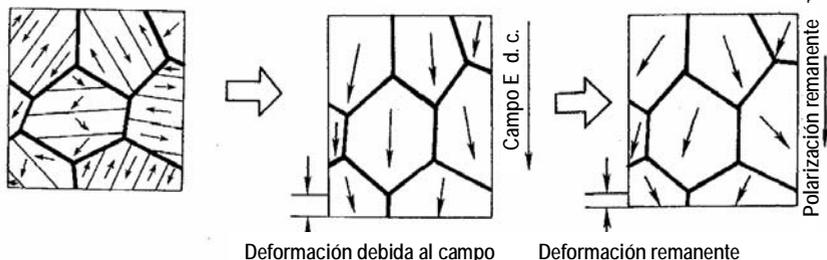
Con el fin de proceder a maximizar las propiedades del material es importante diseñar la estrategia de polarización: la intensidad del campo eléctrico, la temperatura y el tiempo de polarización. Se ha mostrado experimentalmente que un campo eléctrico de polarización para que sea adecuado debe ser de 3 a 4 veces el valor del campo coercitivo. Es conocido que al incrementarse la temperatura disminuyen tanto el campo coercitivo como el campo de saturación. Esto se debe a la mayor movilidad de los dominios ferroeléctricos de la muestra a temperaturas más elevadas. Al seleccionar el valor del campo de polarización debe tenerse en cuenta la intensidad del campo de ruptura de la muestra. En algunos casos la ruptura de la muestra ocurre aún cuando el campo aplicado es menor que el campo de saturación. El campo de ruptura depende de varios factores: composición de la cerámica, dopantes, homogeneidad, porosidad y presencia de defectos en la muestra. Los últimos tres factores dependen del procesamiento de la cerámica. También debe considerarse el espesor del material, al aplicar el campo eléctrico de polarización, tomando en cuenta la relación empírica entre el campo de ruptura y el espesor de la muestra⁵³:

$$E_r = 27.2 t^{-0.39}, \quad [25]$$

donde E_r es el campo de ruptura (kV/cm) y t el espesor de la muestra (cm).

Figura 1.11. Representación esquemática del proceso de polarización para cerámicas piezoeléctricas.

Un determinado período de tiempo también debe considerarse en el proceso de polarización a fin de lograr una adecuada conmutación de dominios. Para un campo y un tiempo



de polarización dados, una reorientación de dominios óptima se obtiene a temperaturas de polarización más altas. Al aumentar la temperatura por debajo de la temperatura de Curie, a) disminuye la anisotropía de la cerámica, con lo cual la deformación producida por la reorientación de los dominios de 90° es menor, y, por tanto, es más fácil polarizar la muestra; b) el campo coercitivo es menor y más fácil el movimiento de los dominios; c) las cargas espaciales que actúan en contra del movimiento de los dominios, se mueven más libremente debido a la disminución de la resistividad. Por consiguiente se produce una reducción en la acumulación de la carga espacial permitiendo mayor movimiento de los dominios.

En la práctica hay que tener en cuenta que cuando la temperatura es muy alta, se incrementa la conductividad eléctrica y, por tanto, aparece una corriente eléctrica que consume parte de la energía de la fuente de polarización y que, además, puede provocar la ruptura de la muestra durante el período de polarización debido a la avalancha de cargas. En general, para polarizar la mayor parte de los cerámicos piezoeléctricos basados en plomo, se suele usar un campo de 2.5 a 4.5 kV/mm, y una temperatura de polarización de $100^\circ\text{C} - 170^\circ\text{C}$ con un tiempo de polarización de 10 – 30 minutos.

En el caso de polarizar muestras de gran espesor es funcionalmente difícil hacerlo con fuentes de muy alto voltaje. Por ejemplo, si una muestra tuviera 5 cm de espesor se necesitaría una fuente de 200 kV para polarizarla. Con este fin se utiliza una técnica de polarización de alta temperatura: la muestra cerámica se calienta por encima de la temperatura de Curie en aire y luego se aplica un campo de alrededor de una décima parte del campo de polarización que normalmente se usaría, sobre la muestra, y sin importar la presencia de una pequeña corriente de fuga (< 10 mA). Luego se enfría la muestra hasta la temperatura ambiente con el campo aplicado.

1.4.4 Modificación de Cerámicas Piezoeléctricas

Las cerámicas ferroeléctricas para aplicaciones piezoeléctricas históricamente han sido formuladas a partir de un número de composiciones y soluciones sólidas incluyendo BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, PbN_2O_6 , NaNbO_3 , y PbTiO_3 . El primero de éstos ha sido el BaTiO_3 , el cual data desde los años 40, pero en las décadas pasadas ha sido sustituido exitosamente por PZT y PLZT para aplicaciones en transductores^{10,18,33}. Esto se debe a que las composiciones de PZT y PLZT: (1) poseen coeficientes de acoplamiento electromecánico más altos que el BaTiO_3 ; (2) tienen valores de T_c más altos, lo que permite operar a temperaturas más elevadas; (3) pueden ser fácilmente polarizados; (4) poseen un amplio rango de constantes dieléctricas; (5) son relativamente fáciles de sinterizar a temperaturas más bajas que el BaTiO_3 ; y (6) forman

composiciones en solución sólida con muchos constituyentes distintos, permitiendo de esta forma una amplia variedad de propiedades útiles.

Los cerámicos PZT son usados casi siempre con dopantes, modificadores, u otros constituyentes químicos, a fin mejorar y optimizar sus excelentes propiedades básicas, cumpliendo rigurosos requisitos, para aplicaciones específicas.

Cuando estos aditivos se incorporan a la composición original de PZT como constituyentes en solución sólida en concentraciones ≥ 5 at.%, se conocen como modificadores. Si, por el contrario, estos aditivos se añaden en concentraciones ≤ 3 at.% se denominan dopantes³. Los ejemplos más comunes de sistemas con modificadores son $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, $(\text{Pb},\text{Sr})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, $(\text{Pb},\text{Ba})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$, $(\text{Pb},\text{La})\text{TiO}_3$, y $\text{Pb}(\text{Mg},\text{Nb})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$. En la actualidad hay muchos sistemas basados en plomo con modificadores en solución sólida^{3,10}.

Se ha demostrado que las cerámicas PZT puras (sin aditivos) poseen conductividad tipo p⁵⁴⁻⁵⁵. Este tipo de conductividad se debe a la aparición de vacantes de plomo durante el proceso de sinterización como resultado de la volatilización del PbO. Una vacante de Pb desempeña el papel de un centro de cargas negativas con una valencia efectiva de -2 . En analogía con una impureza aceptora en los semiconductores, una vacante de plomo presenta un nivel aceptor (centro de carga negativa doblemente cargado) y dos huecos (cargados positivamente).

Los aditivos pueden ser clasificados en los siguientes grupos:

1. Donadores o ablandadores: Son iones cuya valencia es mayor que la del ión al que reemplazan en la red. Por ejemplo, el Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+} y W^{6+} en las posiciones $(\text{Zr},\text{Ti})^{4+}$, y La^{3+} , Bi^{3+} , Nd^{3+} , Sb^{3+} y Th^{4+} en las posiciones del Pb^{2+} . Un ión de aditivo ablandador puede suavizar las propiedades de las cerámicas piezoeléctricas, es decir, los coeficientes de complianza elástica, S_{ij} , constantes dieléctricas, ϵ_{mn} , k_F , y la resistividad eléctrica volumétrica, ρ , se mejoran; mientras que E_C , Q_m y Q_e se reducen. Los iones del aditivo producen vacantes de plomo a fin de mantener la electroneutralidad local, debido a que sus valencias iónicas son mayores (carga positiva en exceso) que las del ión al que sustituyen. Por ejemplo, por cada dos iones de La^{3+} o Nb^{5+} introducidos en la red, se produce una vacante de plomo. El efecto ablandador de estos aditivos se atribuye a la creación de vacantes de Pb en la red perovskita cuando los iones del aditivo entran en la estructura de la red, puesto que estas vacantes facilitan el movimiento de las paredes de dominio⁵⁶. En una red que tiene vacantes de Pb, la transferencia de iones es más fácil que en una red perfecta; así pues, los movimientos de dominios pueden estar originados por un campo eléctrico (o esfuerzo mecánico) más pequeño. Por tanto, el campo coercitivo de las cerámicas ferroeléctricas se reduce. Tanto Q_m como Q_e disminuyen al incrementarse la fricción interna (pérdida eléctrica y pérdida mecánica), puesto que se consume energía en el movimiento de los dominios y en procesos dinámicos iónicos. Puesto que el movimiento de dominios es más fácil en cerámicas PZT que tienen vacantes de Pb, la relajación de deformación (o esfuerzo) interno ocurre más fácilmente. Por tanto, después de polarizar, el proceso de relajación de esfuerzos en PZT con aditivos ablandadores es más rápido que en PZT sin estos aditivos. Esto permite que las propiedades físicas de PZT con aditivos ablandadores sean más estables y que se alcance esta estabilidad en un período de tiempo más corto después de la polarización. Además, la ausencia de tensiones residuales explica las bajas velocidades de envejecimiento, puesto que éste obedece a un mecanismo que intenta desalinearse los dominios sometidos a una tensión.

En las cerámicas con aditivos ablandadores, éstos pueden desempeñar el papel de un centro de cargas positivas, entregando electrones, análogamente a las impurezas de donadores (tipo-n) en los semiconductores. Si la concentración de impurezas donadoras es cercana a la de aceptoras, la mayor parte de los huecos del nivel aceptor se compensan con los electrones del nivel donador. Como resultado se reduce la conductividad tipo-p y, por tanto, se incrementa la resistividad eléctrica del PZT con

aditivos ablandadores en al menos tres órdenes de magnitud, para cantidades de aditivo de ~ 1 at%.

Parecería que un aumento de la concentración de iones ablandadores debiera producir un exceso de electrones respecto al número de huecos y, por tanto, dar lugar a una conductividad tipo-n. Sin embargo, no es lo que sucede en el PZT, el cual siempre presenta una conductividad tipo-p independientemente de la cantidad de aditivos. Esto puede explicarse por el efecto de compensación⁵⁷ de los electrones del donador con los huecos que se siguen creando doblemente por la incorporación del aditivo, que forma vacantes de plomo (que actúan como aceptores), impidiendo de esta forma la conductividad tipo-n.

En resumen, los aditivos ablandadores o donadores producen los siguientes cambios en las propiedades del material PZT sin aditivos:

- Aumento de la constante dieléctrica.
- Aumento de las pérdidas dieléctricas y mecánicas.
- Disminución de los factores de calidad mecánico y eléctrico.
- Aumento de los factores de acoplamiento.
- Aumento de la complianza elástica.
- Disminución del campo coercitivo.
- Aumento de la polarización remanente.
- Ciclos de histéresis rectangulares.
- Aumento de la resistividad eléctrica.
- Disminución de los procesos de envejecimiento.

2. Endurecedores o aceptores: Son iones cuya valencia es menor que la del ión al que sustituyen. Por ejemplo, K^+ y Na^+ en las posiciones del Pb^{2+} , mientras que los iones Sc^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} y Cr^{3+} entran en las posiciones $(Zr,Ti)^{4+}$ de la red.

Un ión endurecedor es considerado aceptor puesto que produce vacantes de oxígeno en la red perovskita, a fin de satisfacer los requisitos de electroneutralidad. Ambas posiciones A y B pueden estar ocupadas por un ión del aditivo endurecedor. Cuál de estas posiciones es ocupada depende del radio iónico del ión del aditivo. Las vacantes de oxígeno producidas no pueden ser eliminadas durante el proceso de sinterización de la cerámica en una atmósfera de oxígeno.

La estructura perovskita está compuesta de octaedros de oxígeno, por lo cual, para mantener la estabilidad de este sistema de octaedros, la concentración de vacantes de oxígeno en la estructura perovskita debe ser inferior a cierto límite.

Un ión de aditivo endurecedor se comporta como un centro de carga negativa que deja un hueco en la banda de valencia cuando se ioniza, análogamente a una impureza aceptora en los semiconductores. En un material cerámico PZT con iones de aditivos endurecedores, las cargas espaciales se incrementan, aumentando la conductividad tipo p. Sin embargo, experimentalmente se encuentra que este aumento de conductividad es aproximadamente solo un orden de magnitud. Esto se debe a la limitación de la concentración de vacantes de oxígeno como consecuencia de la estabilidad de la red de octaedros de oxígeno.

Estas cargas espaciales producen un campo eléctrico interno dentro de los granos de PZT, que puede inhibir el movimiento de los dominios y, por tanto, disminuir los valores de las propiedades físicas de PZT con aditivos endurecedores, incrementándose los valores de Q_m y E_C y disminuyendo $\tan \delta$. Para polarizar un cerámico endurecido, se necesitan temperaturas de polarización más altas. Los iones de aditivos endurecedores también inhiben el crecimiento de grano⁵⁸ debido a las bajas solubilidades de estos iones en la red. Como resultado, una porción de los óxidos de aditivos precipitan fuera de los granos, permaneciendo en las fronteras de grano, y de esta forma impidiendo el crecimiento de grano. Otro efecto de estos precipitados es que se acumulan en las

fronteras de grano como enlaces entre los granos adyacentes y por tanto mejoran la constante de rigidez elástica así como la resistencia mecánica, como se ha reportado en cerámicas dopadas con Fe_2O_3 (o Cr_2O_3).

Los mecanismos físicos que operan con la presencia de aditivos endurecedores son complejos, debido a que diferentes iones de aditivos endurecedores influyen de diferente forma sobre las distintas propiedades del material cerámico. Por ejemplo, un sistema ternario cerámico con dopante de Mn^{2+} tiene un mejor valor de Q_m y un valor casi inalterado de k_p .

Los aditivos endurecedores incrementan la dureza de las propiedades del PZT:

- Disminución de la constante dieléctrica
- Disminución de las pérdidas dieléctricas
- Aumento de Q_m
- Disminución de la complianza elástica
- Reorientación limitada de los dominios
- Aumento del campo coercitivo
- Aumento de la polarización remanente
- Ciclos de histéresis escasamente rectangulares.
- Disminución de la resistividad eléctrica
- Ligeramente disminución de k_p
- Aumento de la velocidad de envejecimiento

3. Aditivos Isovalentes: Son iones cuya valencia química es la misma y los radios iónicos son similares a los de los iones reemplazados, es decir, Pb^{2+} , Ti^{4+} y Zr^{4+} . El nuevo catión sustituyente ocupa la posición del catión reemplazado en la red perovskita y de esta manera se forma una solución sólida sustitucional.

Frecuentemente se usan los iones^{1,3} Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} para sustituir el Pb^{2+} , y Sn^{4+} o Hf^{4+} para sustituir a los iones Ti^{4+} o Zr^{4+} .

Los rangos de solución sólida con estos aditivos son bastante altos obteniéndose los siguientes cambios en las propiedades:

- Disminución del punto de Curie
- Inhibición de la reorientación de dominios
- Ligeramente aumento de k_p
- Aumento de la constante dieléctrica
- Disminución de la pérdida dieléctrica
- Disminución de la complianza elástica
- Aumento de la constante piezoeléctrica d_{31}
- Ciclos de histéresis deficientemente desarrollados
- Aumento de la velocidad de envejecimiento

Si el grado de sustitución de aditivos isovalentes es muy alto, las propiedades de las cerámicas degeneran. Por ejemplo, para evitar la degeneración de las propiedades, la cantidad de sustitución de Ca debe ser menor al 8 at% y la sustitución del Sr menor al 10 at%.

Las cerámicas PZT con aditivos isovalentes experimentan un desplazamiento de la frontera morfológica de fases hacia el lado rico en circonio, en la cual se obtiene el máximo de actividad piezoeléctrica. Además, pueden incrementar la densificación de las cerámicas PZT, debido a la difusión de los iones de Ca^{2+} o Sr^{2+} durante el período de sinterización, lo que facilita el proceso de densificación. La incorporación de Sn^{4+} en la posición B de la red disminuye la relación tetragonal c/a al igual que disminuye la temperatura de Curie (hasta por debajo de 250°C).

Es importante también indicar que es práctica común formular composiciones que incluyen aditivos que son tanto ablandadores como endurecedores, o más de un tipo de aditivos, a una composición dada, a fin de obtener un conjunto predefinido de propiedades.

1.4.5 Estabilidad de cerámicas de PZT

Siempre que una cerámica piezoelectrica está en uso sus propiedades piezoelectricas experimentan degradación tanto con el tiempo como con la temperatura y/o con esfuerzo debido a campos externos⁵⁹⁻⁶¹. En el primer caso se hablará de estabilidad de duración (velocidad de envejecimiento) y en el segundo caso de estabilidad térmica. Esta degradación puede llegar a ser tan importante que el sistema cerámico deja de ser útil. Por consiguiente, es muy importante conocer las características de estabilidad de las cerámicas piezoelectricas en sus aplicaciones específicas.

1. Estabilidad de duración

Después de la polarización, las propiedades de una cerámica piezoelectrica cambian con el tiempo. Cuanto más larga sea la duración más cambios experimentará la propiedad. Sin embargo, la velocidad de variación disminuye con el tiempo, a causa de la naturaleza irreversible de estos cambios. Las propiedades originales de las cerámicas piezoelectricas no permanecerán a menos que la cerámica experimente un proceso de re-polarización. Una observación general es que con el paso del tiempo a partir de la polarización, la permitividad dieléctrica, pérdidas dieléctricas, constantes dieléctricas y constantes de complianza elástica disminuyen, mientras que las constantes de frecuencia y Q_m aumentan. Al medir los cambios con el tiempo en varias propiedades a partir de la polarización, en las cerámicas de titanato de bario, se ha encontrado que estas propiedades físicas cambian linealmente con el logaritmo del tiempo⁶². Se ha observado que cuanto mayor es el tiempo más lento es el cambio. Un cambio en cierta propiedad Y ó parámetro en consideración (tal como K , k_p , f_r , Q_m , etc.) puede describirse por la ecuación⁶³:

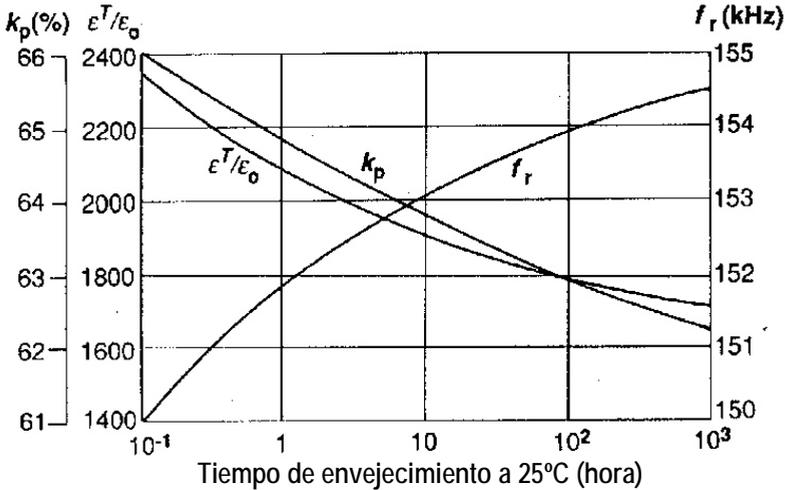
$$[Y(t) - Y(t_1)] / Y(t_1) = A \log_{10} (t/t_1), \quad [26]$$

donde $Y(t_1)$ representa el valor de esta propiedad o parámetro en el tiempo unidad (es decir un día después de la polarización), $Y(t)$ es el valor de esta propiedad o parámetro en el tiempo t después de la polarización (por ejemplo 100 días después de la polarización), A es un coeficiente característico del material y del parámetro involucrado y expresa la relación entre el cambio relativo de la propiedad y el logaritmo del tiempo. Cuando $A > 0$, el parámetro aumenta con el tiempo, y cuando $A < 0$ disminuye con el tiempo. Al coeficiente A se lo conoce como "la velocidad de envejecimiento" o el "envejecimiento por década". Se puede notar que cuanto menor es la magnitud de $|A|$, mejor será la estabilidad de duración del parámetro.

En la práctica, la ecuación [26] es solo aproximada y A no es una constante. Si esto no fuera así, $Y(t_{\infty})$ tendría que ser cero o infinito. En la Figura 1.12 se muestran varios parámetros de cerámicas PZT medidos en función del tiempo después de la polarización. Se puede observar que A no es constante, puesto que las curvas experimentales de los parámetros representados en función del logaritmo del tiempo no son lineales¹.

Se ha observado que $|A|$ aumenta al aumentar la relación Zr/Ti en la fase tetragonal. Se ha sugerido que a medida que Zr/Ti disminuye, la relación c/a aumenta, y que el movimiento de dominios se hace más difícil. Por tanto, para cerámicas PZT con una relación Zr/Ti inferior, mejor es la estabilidad de duración.

Figura 1.12. Envejecimiento de la constante dieléctrica, factor de acoplamiento electromecánico y constante de frecuencia de resonancia de una cerámica PZT típica.



La velocidad de envejecimiento relativo, R, se expresa así:

$$R = \frac{A}{Y(t_1)} \times 100 \quad [27]$$

La unidad de velocidad de envejecimiento relativo es % por década. Tanto la velocidad de envejecimiento, A, como la velocidad de envejecimiento relativo, R, se emplean para caracterizar el comportamiento del envejecimiento⁶⁴.

2. Estabilidad térmica

La dependencia con la temperatura de los parámetros piezoeléctricos puede ser compleja e irregular. A fin de cuantificar la estabilidad térmica de un parámetro específico, p, se emplea el coeficiente de temperatura, T_{kp} , ó, la variación paramétrica con la temperatura, α_p , definidos en la siguiente forma:

$$T_{kp} = \frac{\Delta p}{p \Delta T} \left[^\circ C^{-1} \right] \quad [28]$$

$$\alpha_p = \frac{\Delta p}{p} \times 100\% \quad [29]$$

Donde $\Delta T = T_2 - T_1$, es la diferencia entre las temperaturas en las cuales se determina el parámetro p; $\Delta p = p(T_2) - p(T_1)$, es la diferencia entre los dos valores determinados del parámetro p a las temperaturas respectivas, T_2 y T_1 . Estas definiciones [28] y [29] son útiles sólo cuando la variación del parámetro p con la temperatura es lineal. Por esta razón, se deben seleccionar las temperaturas T_1 y T_2 lo más cercanas posibles.

De los resultados disponibles en la literatura se puede resumir que:

- 1) La variación paramétrica de una propiedad específica con la temperatura está relacionada con la variación de los parámetros de red. Como resultado de la expansión térmica de la red, la intensidad de los enlaces iónicos y la anisotropía de la red cambian con la temperatura, y, por consiguiente, la polarización espontánea, el campo coercitivo,

- la permitividad dieléctrica, coeficientes elásticos, y todos los demás parámetros relacionados, tales como f_r , k_p y Q_m , también cambiarán.
- 2) Las cerámicas PZT que tienen composiciones cerca de la frontera morfotrópica de fases presentan una estabilidad térmica peor. Un análisis teórico de la estabilidad térmica de la frecuencia resonante ha sido propuesto por Xu¹. Se encuentra una dependencia de T_{kf} con la relación Zr/Ti cerca de la frontera de fases morfotrópica.
 - 3) Muchas cerámicas piezoelectricas, ya sean sistemas de PZT o sistemas ternarios basados en PZT, tienen dos composiciones (una en la fase tetragonal y la otra cerca de la frontera morfotrópica de fases, en la fase romboédrica) en las cuales los coeficientes de temperatura T_{kf} de la frecuencia resonante son iguales a cero⁶⁵⁻⁶⁶.

En los últimos años se ha realizado una extensa investigación dedicada a comprender los mecanismos responsables de la degradación observada con el tiempo, la temperatura y/o el esfuerzo debido a campos externos⁶⁷⁻⁶⁸. Los tres fenómenos de degradación más importantes en los materiales ferroeléctricos son: la fatiga ferroeléctrica, envejecimiento ferroeléctrico y degradación de la resistencia. Estos procesos de degradación limitan el tiempo de vida y la fiabilidad de los dispositivos que emplean dieléctricos basados en perovskitas ferroeléctricas y de alta permitividad.

La fatiga ferroeléctrica es la pérdida de polarización de conmutación debido a inversiones repetidas de la polarización. El origen de la pérdida de polarización de conmutación reside en el anclaje de las paredes de dominio, el cual inhibe la conmutación de los dominios. Se han propuesto una variedad de mecanismos que permitan explicar el anclaje de la pared de dominios, los cuales incluyen el anclaje debido a carga electrónica atrapada⁶⁹ o debido a vacantes de oxígeno⁷⁰⁻⁷². Se ha demostrado que podría inducirse una pérdida de polarización conmutable en materiales cerámicos iluminándolos con luz monocromática, la cual excita pares electrón-hueco, al mismo tiempo que se aplica una señal bias dc justo por debajo del umbral de conmutación. Además, la polarización conmutable podría restaurarse a su valor inicial mediante polarización del material al mismo tiempo que se lo ilumina con luz monocromática. Estos resultados indican que el anclaje de dominios, mediante atrapamiento de cargas en las fronteras de dominios internas, es un mecanismo primario de fatiga. La discontinuidad de polarización (es decir, carga ligada) en las fronteras de dominio actúa como la fuerza conductora para que las cargas sean atrapadas. Mediante la restauración óptica, los portadores fotoexcitados se recombinan con la carga atrapada permitiendo que la señal bias dc reoriente los dominios previamente bloqueados. En consecuencia, la fatiga o la ausencia de ella, es realmente el resultado de un proceso de competencia entre el anclaje de las paredes de dominio y el desanclaje. Por tanto, la ausencia de fatiga en un material se debe a que la velocidad de anclaje no excede a la velocidad de desanclaje.

El término "envejecimiento" se emplea para indicar los cambios graduales que ocurren en las propiedades de los materiales ferroeléctricos como una función del tiempo en ausencia de cualquier influencia externa, sea mecánica, eléctrica o térmica. El envejecimiento es un proceso reversible en que una muestra envejecida puede ser desvenejecida mediante la aplicación de un campo ac superior al campo coercitivo E_c durante un tiempo prolongado (conocido como "relajación de histéresis") o mediante tratamiento térmico a temperaturas superiores al punto de Curie (desenvejecimiento térmico). Nuevos procesos de envejecimiento se inician después de que termina el proceso de desenvejecimiento.

Observaciones basadas en un gran número de experimentos permiten describir cualitativamente el proceso de envejecimiento como sigue: resultado de considerables estímulos, tal como la polarización (que produce reacomodo o reorientación de dominios), o un estímulo térmico (calentamiento temporal), se generan deformaciones internas (o esfuerzos remanentes) en las cerámicas piezoelectricas. Estas deformaciones internas (o esfuerzos) se eliminan gradualmente en el transcurso del tiempo debido al movimiento de dominios (nucleación de nuevos dominios, división de dominios y desplazamiento de paredes de dominios), siendo éste el origen físico del envejecimiento. Durante este proceso la estructura de dominios cambia con el tiempo hacia una configuración más estable. Estos cambios se manifiestan en variadas formas,

tales como un desplazamiento o constricción de la curva de histéresis, una disminución uniforme en la constante dieléctrica y factor de pérdidas, o un cambio en la respuesta piezoeléctrica o electro-óptica^{60,73-74}. Puesto que el envejecimiento ocurre solo en el estado ferroeléctrico, se acelera al incrementarse la temperatura, mientras ésta se mantenga por debajo del punto de Curie. En general, los estímulos externos (esfuerzo, campo eléctrico o tratamiento térmico altos) producen variaciones en las curvas de envejecimiento de las propiedades de cerámicas piezoeléctricas.

Se ha encontrado que los efectos de envejecimiento se vuelven más pronunciados a medida que se incrementa la concentración de vacantes de oxígeno¹⁰. En las cerámicas perovskitas basadas en plomo, tales como PZT, el exceso de carga introducido por dopantes aliovalentes se compensa usualmente mediante la formación de vacantes ya sea de plomo (en el caso de materiales dopados con donores) o de vacantes de oxígeno (para materiales dopados con aceptores). Por tanto, los efectos de envejecimiento en cerámicos PZT se reducen con dopantes donores y se incrementan con dopantes aceptores.

También se han propuesto otros modelos para explicar el mecanismo de envejecimiento en cerámicas BaTiO₃ y PZT⁷⁵⁻⁷⁶. Por ejemplo, el envejecimiento podría atribuirse a la acumulación de carga, debido a la difusión de impurezas y vacantes en las paredes de dominios y fronteras de grano, o al ordenamiento de impurezas y vacantes dentro de cerámicas ferroeléctricas⁷⁷. La dirección de la polarización eléctrica debido a la acumulación de carga es opuesta a la de la polarización espontánea original, es decir, las cargas positivas se acumulan en el extremo negativo del dominio, y las cargas negativas en el extremo positivo del dominio. El campo eléctrico producido por las cargas espaciales acumuladas dificulta el movimiento de los dominios. En la Figura 1.13 se muestra un esquema del modelo propuesto⁷⁸ para explicar el efecto de las cargas espaciales sobre el proceso de envejecimiento de las cerámicas piezoeléctricas. En esta Figura los rectángulos grandes representan los granos y los rectángulos menores las fronteras de grano. Según este modelo, se considera que el proceso de envejecimiento consiste de los siguientes pasos: (1) En el estado inicial, la polarización total P_R y la polarización espontánea, P_1 , son ambas nulas. (2) Después de polarizar, los dominios se reorientan a lo largo del campo eléctrico, y se inducen cargas las cuales a su vez producen polarización P_3 (polarización de la carga espacial en la frontera de grano) en las fronteras. (3) En el proceso de envejecimiento, P_R se reduce gradualmente, puesto que las cargas espaciales se acumulan y producen polarización P_2 (polarización de la carga espacial en el interior del dominio) en el grano. Mientras tanto, se reducen las cargas inducidas en las fronteras. (4) En el estado final, la polarización del dominio está apantallada totalmente por las cargas espaciales, las cuales se acumulan en ambos extremos del dominio.

Se ha sugerido que el efecto dominante⁷⁹⁻⁸⁰ en BaTiO₃ y PZT es una estabilización del "volumen" de la estructura de dominios ferroeléctrica mediante el ordenamiento del defecto vacante de oxígeno-ión aceptor ($A^{Ti} - V_O$) asociados. Este modelo, desarrollado por Lambeck y Jonker⁷³ y posteriormente Arlt y col.⁷⁹⁻⁸¹ da un tratamiento cuantitativo de los procesos de envejecimiento y desenejecimiento. El principio subyacente en el modelo es que el defecto asociado constituye un dipolo eléctrico y elástico que puede reorientarse con respecto a la polarización espontánea en un dominio dado con el fin de reducir las energías de interacción eléctrica y elástica. La reorientación del dipolo puede ocurrir mediante el "salto" de la vacante de oxígeno a uno de los sitios adyacentes en el octaedro que rodea al ión aceptor. Los efectos de envejecimiento que se observan se atribuyen, por tanto, a una reducción de la movilidad de la pared de dominios que conduce a una reducción en la contribución de la pared de dominios a los coeficientes dieléctricos y piezoeléctricos.

El envejecimiento es un proceso activado térmicamente, siendo las energías de activación para el proceso de envejecimiento de cerámicas BaTiO₃ dopadas con aceptores, del orden de 1.1 eV. Este valor está relacionado con el salto de las vacantes de oxígeno entre sitios adyacentes que tienen energías diferentes⁸⁰.

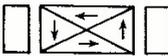
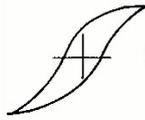
| Condición | Modelo de Polarización | Símbolo | P_R | Curva $D-E$ |
|-----------------------|---|------------------------|-----------|--|
| (a) estado inicial |  | $P_R = \Sigma P_1 = 0$ | $P_R = 0$ |  Normal |

Figura 1.13. Modelo de carga espacial⁷⁸ para explicar el envejecimiento de cerámicas ferroeléctricas polarizadas. P_1 es la polarización espontánea, P_2 la polarización de carga espacial en el interior del dominio, P_3 la polarización de la carga espacial en la frontera de grano, y P_R la polarización total.

La degradación de la resistencia de cerámicas dieléctricas se caracteriza por un incremento uniforme pero pronunciado de la corriente de fuga bajo una señal bias dc a temperaturas elevadas después que ha transcurrido un determinado tiempo⁵⁹ (llamado tiempo de vida). La degradación de la resistencia puede ocurrir a temperaturas y campos inferiores a los valores críticos de ruptura térmica y dieléctrica. Este tipo de degradación es importante para perovskitas tanto ferroeléctricas como no ferroeléctricas y constituye el factor que limita la fiabilidad del tiempo de vida de los capacitores multicapa⁵⁹. La degradación de la resistencia generalmente ocurre en perovskitas dieléctricas dopadas con aceptores, siendo éstos compensados por vacantes de oxígeno cargadas positivamente. Se ha desarrollado un modelo para explicar este proceso, encontrándose que el mismo se debe a la migración y posterior agrupamiento de vacantes de oxígeno frente al cátodo junto con la reducción de vacantes de oxígeno en el ánodo⁵⁹. Las condiciones de equilibrio determinadas por la química de defectos locales en cada punto del dieléctrico establecen que la concentración de defectos electrónicos, electrones y huecos se incrementará en varios órdenes de magnitud como resultado indirecto del efecto de separación iónica. Mientras que en la región anódica disminuye la concentración de vacantes de oxígeno, la concentración de huecos aumenta, y el agrupamiento de vacantes en el cátodo conduce a un significativo incremento en la concentración de electrones. Este proceso se traduce en que el capacitor se comporta eléctricamente como un diodo de unión p-n con señal bias positivo, lo que explica el incremento de la densidad de corriente.

La velocidad de degradación de la resistencia está fuertemente influida por algunos parámetros. Por ejemplo, puesto que existe movimiento de las vacantes de oxígeno, las temperaturas y los campos eléctricos elevados incrementan la velocidad de degradación. La velocidad también está influida por el tipo de dopante, la concentración de dopantes, tamaño de grano, estequiometría, porosidad y tipo de electrodo⁵⁹. Las perovskitas dopadas con donores

tienden a reducir los efectos de degradación de la resistencia. Nuevamente, esto resulta probablemente porque el dopado con donores inhibe la formación de vacantes de oxígeno en la red perovskita.

Con el fin de evaluar cuantitativamente la velocidad de degradación se introduce el tiempo de vida, τ , definido como el tiempo en el cual la resistencia R se ha reducido a una década de su valor máximo, y se expresa en la siguiente forma:

$$\tau = t(R = 0.1R_{\max}) \quad [30]$$

La ventaja de esta definición consiste en mantener τ independiente de la resistencia absoluta del material.

1.5 ACTUADORES

Los actuadores son dispositivos que controlan un desplazamiento, una fuerza y una velocidad de carga mecánica, convirtiendo la potencia de entrada (eléctrica, neumática o hidráulica) en potencia de salida de tipo mecánica⁸¹. Debido a que el campo de aplicación de los actuadores se expande rápidamente, aumenta la necesidad de reducir las dimensiones de los actuadores con el propósito de satisfacer las exigencias requeridas en funcionalidad, calidad y fiabilidad. Sin embargo, los actuadores convencionales han sido incapaces de satisfacer las demandas avanzadas de la ingeniería electromecánica. En consecuencia, se han desarrollado varias clases de actuadores, basados totalmente en nuevos principios de la ingeniería. Como resultado de esto ha surgido el actuador piezoeléctrico. Los actuadores cerámicos piezoeléctricos poseen dos características importantes: son capaces de controlar y reproducir desplazamiento ultramicrométrico y poseen una elevada velocidad de respuesta.

En las cerámicas ferroeléctricas, la aplicación de un campo eléctrico E induce una deformación S . Esta deformación incluye: una deformación piezoeléctrica, una deformación electrostrictiva, y una deformación asociada con la reorientación de dominios ferroeléctricos. Tanto la deformación piezoeléctrica como la electrostrictiva resultan de desplazamientos iónicos desde sus posiciones de equilibrio debido a la aplicación de campo eléctrico. Los materiales cerámicos pueden describirse mediante un modelo⁸³ de iones rígidos: los aniones y los cationes están conectados por muelles formando una red cristalina. Las Figuras 1.14.a y 1.14.b muestran modelos para cristales nocentrosimétricos (piezoeléctricos) y centrosimétricos (electrostrictivos), respectivamente.

Cuando se aplica un campo eléctrico al cristal, los cationes son atraídos en la dirección del campo y los aniones se desplazan en la dirección opuesta. Esta fuerza genera deformación de la red⁸⁴. Las diferencias de desplazamiento iónico en las cerámicas no-centrosimétricas se originan por la presencia de muelles blandos y duros que producen la piezoestricción. La deformación inducida ($S = \Delta L/L$) es proporcional al campo aplicado (es decir, $S = d \cdot E$), que es la deformación piezoeléctrica. Por otro lado, la anarmonicidad de los muelles es importante, Figura 1.14.b, dando lugar a un efecto electrostrictivo de segundo orden. En este caso, la deformación electrostrictiva inducida es proporcional al cuadrado del campo eléctrico (es decir, $S = M \cdot E^2$). Las deformaciones reales inducidas en las cerámicas son más complejas. Los cambios de deformación asociados con la reorientación de dominios a menudo se superponen a los de origen piezoestrictivo, conduciendo a histéresis durante un ciclo de campo eléctrico.

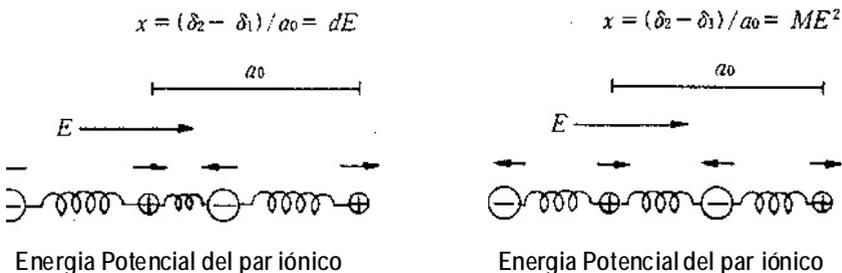


Figura 1.14. Modelos de iones rígidos⁸³ para cristales (a) no-centrosimétricos (piezoelectricos), (b) centrosimétricos (electrostrictivos).

En la Figura 1.15 se muestra un modelo para la deformación asociada con la reorientación de los dominios ferroeléctricos⁸². El estado 1 exhibe la configuración inicial bidimensional de dominios para las cerámicas ferroeléctricas, en la cual la polarización está homogéneamente distribuida. Cuando se aplica un campo eléctrico E, mayor que el campo coercitivo, la configuración de dominios cambia al estado polarizado 2, debido al movimiento de las paredes de dominio. Por tanto, se induce una deformación en la cerámica, correspondiente al índice de rotación de dominios de 90°, puesto que el cristal individual está espontáneamente alargado a lo largo de su eje de polarización espontánea. Si luego E se hace cero, la deformación disminuye. Esto es debido a la rotación parcial de dominios de 90° que han regresado a la posición anterior como resultado del esfuerzo interno presente. La configuración de dominios cambia al estado 5 a través del estado 4, mediante la aplicación del campo eléctrico con sentido opuesto. La dirección de polarización en el estado 5 es de 180° diferente de aquel en el estado 2. Sin embargo, la deformación es la misma que para el estado 2.

En las cerámicas reales, la deformación inducida consiste en una mezcla de las tres clases de deformación indicadas anteriormente. La proporción en que se presentan estas diferentes deformaciones varía de acuerdo con la clase de cerámica en cuestión. Entre ellas, las cerámicas en las cuales se induce la deformación fundamentalmente por el efecto piezoelectrico, son las que se usan en los actuadores prácticos, debido a que la deformación piezoelectrica es relativamente estable frente al cambio de temperatura, en comparación con la deformación electrostrictiva. Por otro lado, la histéresis durante un ciclo del campo eléctrico en el material piezoelectrico es menor que la de la deformación asociada con la reorientación de dominios.

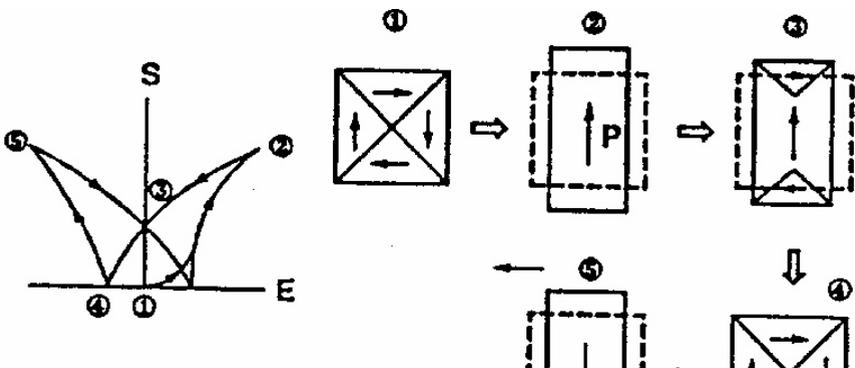


Figura 1.15. Modelo para la deformación asociada con la reorientación de un dominio ferroeléctrico⁸².

1.5.1 Clasificación de los Actuadores

Los actuadores pueden clasificarse en dos grupos principales⁸⁵. El primer grupo consiste en los actuadores convencionales. Hay tres tipos de actuadores convencionales: cilindros de presión de aceite, motores servo o por pasos, y bobinas magnéticas (altavoz). El cilindro de presión de aceite opera según principios hidráulicos, de forma que el pistón de desplazamiento es controlado por la presión de aceite desde otro pistón. Este método tiene la desventaja de requerir grandes espacios y un tiempo de respuesta largo. El motor servo o por pasos convierte las revoluciones de un motor electromagnético en movimiento lineal mediante el empleo de un mecanismo de velocidades. Un problema importante en estos actuadores tipo motor servo/pasos es la reacción mecánica. La bobina sonora (altavoz) opera mediante la combinación de una bobina electromagnética y muelles. La fuerza generatriz de la bobina sonora es pequeña comparada a su potencia de entrada y su tiempo de respuesta es lento. Cada uno de estos actuadores convencionales genera grandes desplazamientos, sin embargo, son inadecuados para posicionamiento de precisión. Además, presentan desventajas en cuanto a requerir grandes espacios, así como por la presencia de una reacción mecánica violenta en el primero y una lenta velocidad de respuesta en el segundo.

El segundo grupo de actuadores está constituido por los actuadores de estado sólido.

Las características⁸⁵ de estos actuadores se resumen en la Tabla 1.2. Este grupo puede clasificarse en tres categorías basadas en el tipo de propiedad física o energía conductora⁸⁶:

- Efecto de memoria de forma (Control térmico)
- Magnetoestricción (Control magnético)
- Piezoestricción/electroestricción (Control eléctrico).

La clasificación de los actuadores se da en la Tabla 1.3^{82,85}.

El efecto de memoria de forma es una consecuencia de una transformación de fase martensítica cristalográficamente reversible que ocurre en estado sólido⁸⁷. Una aleación con memoria de forma que se deforma a una temperatura baja recuperará su forma no deformada al calentarla a una temperatura superior.

Tabla 1.2. Comparación de los Actuadores de Estado Sólido⁸⁵

| | Piezoeléctrico | Electroestrictivo | Magnetoestrictivo | Memoria de Forma |
|-----------------------|-----------------|-------------------|-------------------|------------------|
| Clase de Ferroico | Ferroeléctrico | Ferroeléctrico | Ferromagnético | Ferroelástico |
| Fuerza de Conmutación | Campo eléctrico | Campo eléctrico | Campo magnético | Esfuerzo térmico |

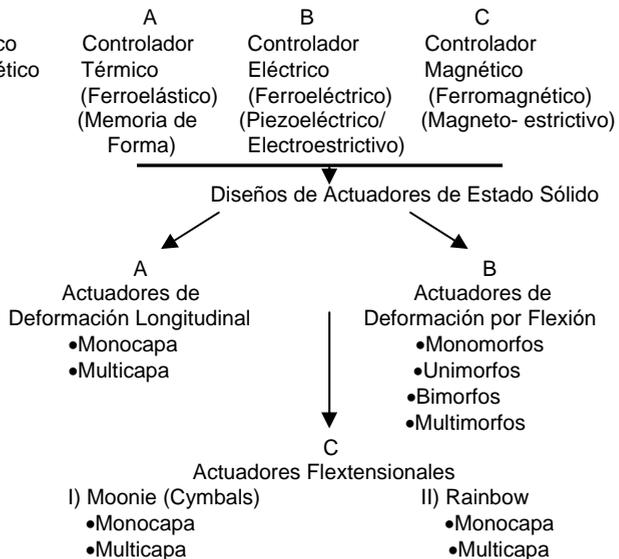
| | | | | |
|--|---------------|---------------|-----------------------------------|--------------|
| Deformación | 0.1% | 0.1-0.2% | 0.1-0.2% | 7-10% |
| Tiempo de respuesta | μs | μs | μs | s |
| Fuerza generatriz (por cm^2) | 3500 N | 5000 N | 3500 N | 20000 N |
| Eficiencia | 50% | 50% | 80-90% | 3% |
| Ejemplo | PZT | PMN | Terfenol D (Tb,Dy)Fe ₂ | Nitinol NiTi |

Tabla 1.3. Clasificación de los Actuadores^{82,85}

1) Actuadores Convencionales:

- Hidráulico/Neumático
- Motor Electromagnético
- Bobina Magnética

2) Actuadores de Estado Sólido



El efecto de memoria de forma puede clasificarse ya sea como memoria de “una vía” o memoria de “dos vías”. En el efecto de memoria de una sola vía, la muestra deformada no revierte a su forma no deformada hasta que se la calienta en un proceso de una sola etapa. Esta forma no deformada entonces permanece constante durante el ciclo térmico a que se somete la muestra. El efecto de memoria de forma de dos vías está ligado a la ocurrencia de una transformación de fase martensítica durante el enfriamiento y la subsiguiente inversión durante el calentamiento. El ciclo térmico puede repetirse indefinidamente. Las aleaciones de memoria de forma pueden presentar grandes deformaciones recuperables del orden del 7%. Debido a estas grandes deformaciones recuperables, se ha propuesto a las aleaciones de memoria de forma como alternativas para solenoides, motores y actuadores tipo bimorfos así como para su empleo

en estructuras flexibles de robot⁸⁷. Sin embargo, las aleaciones de memoria de forma presentan las siguientes desventajas: requieren grandes cantidades de energía térmica para la transformación martensítica, poseen histéresis grande y un tiempo de respuesta largo. Algunos materiales importantes con memoria de forma son: Nitinol, una aleación de Ni-Ti, aleaciones de Cu-Zn-Al, y de Cu-Al-Ni.

La magnetoestricción se define como el cambio en la dimensión de un material magnético debido a un cambio en su estado magnético⁸⁸. Los materiales magnetostrictivos pueden usarse tanto como sensores y como actuadores. La deformación magnetostrictiva aparece como resultado de la reorientación del momento magnético atómico. Los actuadores magnetostrictivos de alta potencia pueden producir fuerzas que exceden los 50 MPa con deformaciones del orden del 0.6%. Los materiales sensores magnetostrictivos pueden desarrollar una sensibilidad cientos de veces mayor que las medidas en deformaciones de semiconductores⁸⁸. Las ventajas de los materiales magnetostrictivos son la alta fiabilidad, la fortaleza e impermeabilidad frente a las condiciones adversas del medio ambiente. Sin embargo, los materiales magnetostrictivos tienen la desventaja de requerir una bobina para producir el campo magnético necesario. Esto a su vez, induce ruido en los dispositivos y circuitos electrónicos adyacentes. El material magnetostrictivo a temperatura ambiente y comercial más importante es el Terfenol-D, una aleación $Tb_xDy_{1-x}Fe_2$. Los materiales magnetostrictivos bajo preesfuerzo pueden presentar deformaciones que son comparables a las de los materiales electrostrictivos.

En cuanto a los actuadores piezoeléctricos, son las cerámicas de titanato circonato de plomo modificadas (PZT) las usualmente empleadas para aplicaciones piezoeléctricas¹⁰. El compuesto $(Pb,Lu)(Zr,Ti)O_3$ (PLZT) 7/62/38 pertenece a una de tales composiciones modificadas de PZT⁸⁹. La curva de deformación se muestra en la Figura 1.16.a. Cuando el campo eléctrico aplicado es pequeño, la deformación inducida es aproximadamente proporcional al campo ($S = d \cdot E$). A medida que el campo se hace mayor (es decir, superior a 1 kV/cm), sin embargo, la curva de deformación se desvía de su tendencia lineal apareciendo histéresis debido a la reorientación de los dominios. Esto limita, algunas veces, el uso de este material en aplicaciones como actuador que requieren respuesta no-histerética. Estos materiales, aunque son excelentes para el posicionamiento submicrónico, carecen de reproducibilidad debido a la presencia inherente de histéresis (el ancho máximo de la curva de histéresis puede ser tan grande como 15% de la distancia desplazada). Además, el deslizamiento de esta curva puede alcanzar hasta un 0.6%.

Una nueva familia interesante de actuadores se han fabricado a partir de una solución sólida de titanato estannato de bario $[Ba(Sn,Ti)O_3]$ ⁹⁰. La propiedad importante de $Ba(Sn_{0.15}Ti_{0.85})O_3$ (BST), es su curva de deformación inusual, en la cual ocurre reorientación de dominios solo en valores bajos de campo eléctrico, pero luego se tiene un largo rango lineal a valores altos de campo eléctrico (Figura 1.16.b), es decir que el campo coercitivo es inusualmente pequeño.

Por otro lado, la electroestricción en cerámicas basadas en $[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3]$, PMN, a pesar de ser un fenómeno de segundo orden de acoplamiento electromecánico ($S = M \cdot E^2$), es extraordinariamente grande (se han obtenido deformaciones mayores al 0.1%)⁹¹. Puesto que el PMN no necesita ser polarizado para funcionar como actuador, es un dispositivo intrínsecamente muy estable sin el gran deslizamiento que presenta el PZT. El deslizamiento en el PMN se reduce hasta el 3%. Una característica muy atractiva de estos materiales es la baja histéresis (Figura 1.16.c). La histéresis del PMN es de solo un 2%. La superioridad de la cerámica de PMN respecto a la de PZT se ha demostrado en el microscopio de barrido por efecto túnel (MBT)⁸⁶. El

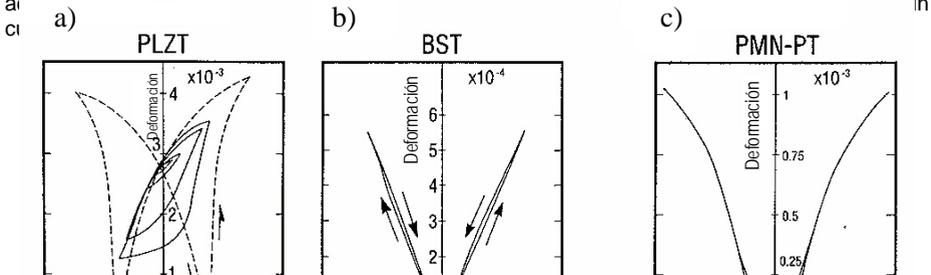


Figura 1.16. Deformaciones inducidas por el campo eléctrico en cerámicas⁸⁶: piezoeléctricas (a) PLZT, (b) BST; (c) electrostrictivas PMN-PT; con cambio de fase PNZST (d) desplazamiento digital, (e) memoria de forma.

La transición de fase desde una fase antiferroeléctrica a una fase ferroeléctrica puede inducir deformaciones mayores a aquellas que presentan los materiales piezoeléctricos y electrostrictivos⁹². Se ha propuesto una inducción de polarización mediante la conmutación desde un estado antiferroeléctrico a un estado ferroeléctrico⁹³. Los materiales piezoeléctricos/electrostrictivos presentan, en general, elongación paralela al campo aplicado y contracción perpendicular al campo. Una característica única de la deformación inducida por la transición de fase es que ocurre una expansión volumétrica isotrópica similar a la expansión térmica. Con composiciones apropiadas, los materiales piezoeléctricos/electrostrictivos pueden presentar dos clases de transiciones de fase relacionadas con la deformación: un efecto de memoria de forma y un desplazamiento digital. Las Figuras 1.16.d y 1.16.e muestran las curvas de deformación inducidas por el campo eléctrico para el sistema basado en el material PZT modificado con Sn, $[\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}(\text{Zr}_x\text{Sn}_{1-x})_{1-y}\text{Ti}_y]_{0.98}\text{O}_3$, PNZST. La deformación inducida longitudinalmente alcanza valores de hasta 0.4%, que es mucho mayor que el valor esperado en actuadores piezoeléctricos o electrostrictivos normales. En la Figura 1.16.d se observa una histéresis de forma rectangular asociada con el comportamiento de desplazamiento digital debido a los dos estados de deformación on/off. En este caso, el material se conoce como actuador digital. Por otro lado, en la Figura 1.16.e se observa un efecto de memoria de forma que presenta este material PNZST. Una vez que la fase ferroeléctrica ha sido inducida, el material “memorizará” su estado ferroeléctrico aún bajo condiciones de campo nulo, aunque

puede ser borrado mediante la aplicación de un pequeño campo inverso⁸⁶. Esta cerámica de memoria de forma se usa en actuadores de ahorro de energía⁸³.

En la Figura 1.17⁹⁴ se muestra el efecto de memoria de forma, tanto en aleaciones como en cerámicas antiferroeléctricas. El control de la deformación en las aleaciones de memoria forma, realizado térmicamente, conduce a una respuesta inferior y a una potencia de control superior que en el caso de los antiferroeléctricos.

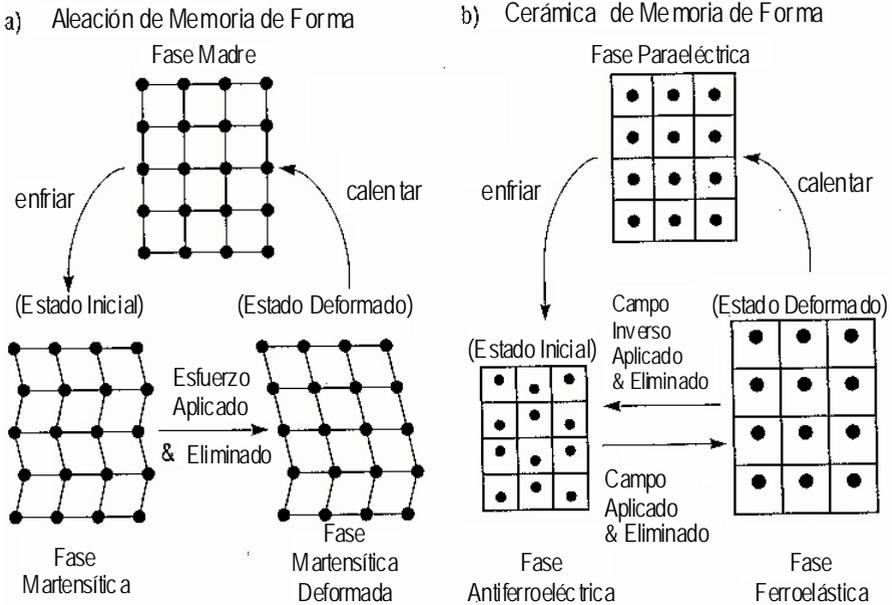


Figura 1.17. Efectos de memoria de forma en (a) una aleación, y en (b) una cerámica antiferroeléctrica⁹⁴.

Las características fundamentales de los actuadores cerámicos de estado sólido se resumen como sigue⁸²:

- Desplazamiento de hasta varias decenas de micras que pueden controlarse con una precisión de $\pm 0.01 \mu\text{m}$.
- Velocidades de respuesta en el orden de $10 \mu\text{s}$.
- Fuerzas generatrices tan grandes como 3500 N.
- Potencia de control en un orden de magnitud inferior que en los motores electromagnéticos.
- Elevada velocidad de conversión de energía electromecánica, mayor del 50%.

Debe señalarse que los actuadores cerámicos ferroeléctricos presentan ciertas ventajas sobre los otros tipos de actuadores, las cuales incluyen: elevados esfuerzos inducidos, bajo consumo de energía, velocidad de respuesta rápida y tamaño compacto. Además, las funciones de detectar y actuar se combinan en una sola cerámica ferroeléctrica que posee propiedades piezoeléctricas.

1. Y. Xu, "Ferroelectric Materials and their applications". North-Holland, The Netherlands (1991).
2. W. G. Cady, "Piezoelectricity"; pp. 1-20. McGraw-Hill, New York (1946).
3. G. H. Haertling, "Ferroelectric Ceramics: History and Technology". *J. Am. Ceram. Soc.* 82(4)797-818 (1999).
4. W. J. Merz, "Double Hysteresis Loop of BaTiO₃ at the Curie Point". *Phys. Rev.* 91[3] 513-17 (1953).
5. S. Hoshino, Y. Mitsui, F. Jona, R. Pepinsky, "Dielectric and Thermal Study of Tri-Glycine Sulfate and Tri-Glycine Fluoberyllate". *Phys. Rev.* 107[5] 1255-58 (1957).
6. R. W. Whatmore, P. C. Osbond, N. M. Shorrocks, "Ferroelectric Materials for Thermal IR Detector". *Ferroelectrics*, 68, 351-67 (1987).
7. J. F. Fernández, P. Durán, C. Moure, "Materiales Cerámicos Ferroelectricos y sus Aplicaciones". *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 32,1, 5-15 (1993).
8. L. E. Cross, "Relaxor Ferroelectrics". *Ferroelectrics* 76, 241-67 (1987).
9. H. G. Baerwald, "Thermodynamics Theory of Ferroelectric Ceramics". *Phys. Rev.* 105(2), 480-86 (1957).
10. B. Jaffe, W.R. Cook Jr, H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics". Academic Press, London (1971).
11. L. A. Shuvalov, "Modern Crystallography IV, Physical Properties of Crystals". Ed. Springer-Verlag, Berlín (1988).
12. O. Muller, R. Roy, "The Major Ternary Structural Families". Springer-Verlag, Alemania (1974).
13. N. W. Thomas, Beyond the tolerance factor: harnessing X-ray and neutron diffraction data for the compositional design of perovskite ceramics". *Brit. Ceram. Trans.* 96(1), 7-15 (1997).
14. S. Roberts, "Dielectric Properties of Lead Zirconate and Barium-Lead Zirconate". *J. Am. Ceram. Soc.* 33, 63-66 (1950).
15. Y. Takagi, "Ferroelectricity and Antiferroelectricity of a Crystal Containing Rotatable Polar Molecules". *Phys. Rev.* 85[2] 315-24 (1952).
16. V. Tennery, "High-Temperature Phase Transitions in PbZrO₃". *J. Am. Ceram. Soc.* 49[9] 483-486 (1966).
17. J.P. Remeika, A. M. Glass, "The Growth and Ferroelectric Properties of High Resistivity Single Crystals of Lead Titanate". *Mater. Res. Bull.* 5, 37-46 (1970).
18. G. Shirane, A. Takeda, "Phase Transitions in Solid Solutions of PbZrO₃ and PbTiO₃ (I) Small Concentrations of PbTiO₃". *J. Phys. Soc. Jpn.* 7[1], 5-11 (1952).
19. G. Shirane, K. Suzuki, A. Takeda, "Phase Transitions in Solid Solutions of Lead Zirconate and Lead Titanate:II". *J. Phys. Soc. Jpn.* 7(1), 12-18 (1952).
20. E. Sawawuchi, "Ferroelectricity versus Antiferroelectricity in Solid Solutions of PbZrO₃ and PbTiO₃". *J. Phys. Soc. Jpn.* 8(5), 615-629 (1953).
21. H. M. Barnett, "Evidence for a New Phase Boundary in the Ferroelectric Lead Zirconate-Lead Titanate System". *J. Appl. Phys.* 33, 1606 (1962).
22. C. Michel, J. M. Moureau, G. D. Achenbach, R. Gerson, W. J. James, "Atomic Structures of Two Rhombohedral Ferroelectric Phases in the Pb(Zr,Ti)O₃ Solid Solution Series". *Solid. State Comm.* 7, 865-68 (1969).
23. M. Hammer, M. Hoffmann, "Detailed X-ray Diffraction Analyses and Correlation of Microstructural an Electromechanical Properties of La-doped PZT Ceramics". *J. Electroceram.* 2:2, 75-84 (1998).
24. G. Shirane, K. Suzuki, "Crystal Structure of Pb(Zr-Ti)O₃". *J. Phys. Soc. Japan* 7, 333 (1952).
25. P. Ari-Gur, L. Benguigui, "X-Ray Study of the PZT Solid Solutions Near the Morphotropic Phase Transition". *Sol. Stat. Comm.* 15, 1077-79 (1974).
26. K. Kakewaga, O. Matsunaga, T. Kato, Y. Sasaki, "Compositional Change and Compositional Fluctuation in Pb(Zr,Ti)O₃ Containing Excess PbO". *J. Am. Ceram. Soc.* 78[4], 1071-75 (1995).

27. J. C. Fernandes, D. A. Hall, M. R. Cockburn, G. N. Greaves. Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B97, 137 (1995).
28. M. Hammer, C. Monty, A. Endriss, M. Hoffmann, "Correlation between Surface Texture and Chemical Composition in Undoped, Hard, and Soft Piezoelectric PZT Ceramics". J. Am. Ceram. Soc. 81, 721-24 (1998).
29. A. P. Wilkinson, J. Xu, S. Pattanaik, J. L. Billinge, "Neutron Scattering Studies of Compositional Heterogeneity in Sol-Gel Processed Lead Zirconate Titanates". Chem. Mat. 10, 3611-19 (1998).
30. W. Cao, L. E. Cross, "Theoretical Model for the Morphotropic Phase Boundary in Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solution". Phys. Rev. B 47 [9], 4825-30 (1993).
31. B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, "A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution". Appl. Phys. Lett. 74(14), 2059-2061 (1999).
32. G. Shirane, S. Hoshino, "On the Phase Transition in Lead Titanate". J. Phys. Soc. Jpn. 6[4], 265-70 (1951).
33. B. Jaffe, R. S. Roth, S. Marzullo, "Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solution Ceramics". J. Appl. Phys. 25(6), 809-10 (1954).
34. D. Berlincourt, C. Cmolik, H. Jaffe, "Piezoelectric Properties of Polycrystalline Lead Titanate Zirconate Compositions". Proc. IRE 48, 220 (1960).
35. V. A. Isupov, "Properties of $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ Piezoelectric Ceramics and Nature of Their Orientational Dielectric Polarization". Sov. Phys. Solid State ((Engl. Transl.), 10[4] 989-91 (1968).
36. L. Benguigui, "Thermodynamic Theory of the Morphotropic Phase Transition Tetragonal-Rhombohedral in the Perovskite Ferroelectrics". Solid. State. Commun. 11, 825-28 (1972).
37. J. Daniels, "Calculation of the Phase System of PZT from Measurements of the Dielectric Constant". Ferroelectrics 7, 161 (1974).
38. W. Wersing, "Analysis of Phase Mixtures in Ferroelectric Ceramics by Dielectric Measurements". Ferroelectrics 7, 163-65 (1974).
39. W. Lee, W. Rainforth, "Ceramic Microstructures". Chapman & Hall, Londres, 1ª edición (1994).
40. S. Venkataramani, J. Biggers, "Reactivity of Zirconia in Calcining of Lead Zirconate-Lead Titanate Compositions Prepared from Mixed Oxides". Am. Ceram. Soc. Bull. 59, 462-466 (1980).
41. O. Babushkin, T. Lindbach, J. Luc, J. Leblais, "Kinetic Aspects of the Formation of Lead Zirconium Titanate". J. Europ. Ceram. Soc. 16, 1293-1298 (1996).
42. Y. Matsuo, H. Sasaki, "Formation of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solutions". J. Am. Ceram. Soc. 48, 289-291 (1965).
43. D. Buckner, P. Wilcox, "Effects of Calcining on Sintering of Lead Zirconate-Titanate Ceramics". Am. Ceram. Soc. Bull. 51, 218-222 (1972).
44. S. Tashiro, N. Sasaki, Y. Tsuji, H. Igarashi, K. Okazaki, "Sintering of Submicron Powders Prepared by Ball Milling". Jpn. J. Appl. Phys., 26, 142-144 (1987).
45. C. Greskovich, "Milling Treatise on Materials Science and Technology". Ceramic Fabrication Processes, Vol. 9, pp. 15-33. Editado por F. F. Y. Wang. Academic Press, New York (1976).
46. J. F. Fernández, C. Moure, "Sinterización a baja temperatura y desarrollo microestructural de materiales cerámicos PZT obtenidos a partir de diferentes precursores". Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 27, 17-23 (1988).
47. G. Kleer, H. Schmitt, "The grain sizes of mixed oxide and chemically prepared PLZT – powders". Mat. Res. Bull., 16, 1541-1544 (1981).
48. S. Swartz, T. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate". Mat. Res. Bull. 17, 1245-1250 (1982).
49. T. Shrout, P. Papet, S. Kim, G. Lee, "Conventionally Prepared Submicrometer Lead-Based Perovskite Powders by Reactive Calcination". J. Am. Ceram. Soc. 73 [7] 1862-67 (1990).

50. T. Yamamoto, "Optimum Preparation Methods for Piezoelectric Ceramics and Their Evaluation". *Am. Ceram. Soc. Bull.* 71, 978-985 (1992).
51. V. Prisedskii, L. Klevtsova, V. Klimov, "Mechanism and Kinetics of Reactive Diffusion During the Formation of Lead Titanate and Lead Zirconate". *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater.*, 10, 2166-72 (1974).
52. S. Venkataramani, "Calcining and its Effects on Sintering and Properties of Lead Zirconate Titanate Ceramics". Tesis P.H. D. The Pennsylvania State University, University Park, PA, 1981.
53. R. Gerson, T. C. Marshall, "Dielectric Breakdown of Porous Ceramics". *J. Appl. Phys.* 30[11] 1650-53 (1959).
54. R. Gerson, "Variation in Ferroelectric Characteristics of Lead Zirconate Titanate Ceramics Due to Minor Chemical Modifications". *J. Appl. Phys.* 31[1], 188-94 (1960).
55. R. Gerson, H. Jaffe, "Electrical Conductivity in Lead Titanate Zirconate Ceramics". *J. Phys. Chem. Solids* 24, 979-84 (1963).
56. S. Takahashi, "Effects of Impurity Doping in Lead Zirconate-Titanate Ceramics". *Ferroelectrics* 41, 143-156 (1982).
57. C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics". 7ed. Wiley & Sons, Nueva York (1996).
58. J. F. Fernández, C. Moure, M. Villegas, P. Durán, M. Kosec, G. Drazic, "Compositional Fluctuations and Properties of Fine-Grained Acceptor-Doped PZT Ceramics". *J. Eur. Ceram. Soc.* 18, 1695-1705 (1998).
59. R. Waser, T. Baiatu, K-H. Hardtl, "DC Electrical Degradation of Perovskite-Type Titanates: I, Ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.* 73[6] 1645-53 (1990).
60. U. Robels, L. Schneider-Störmann, G. Arlt, "Dielectric Aging and its Temperature Dependence in Ferroelectric Ceramics". *Ferroelectrics* 168, 301-311 (1995).
61. W. L. Warren, B. A. Tuttle, D. Dimos, "Ferroelectric Fatigue in Perovskite Oxides". *Appl. Phys. Lett.* 67[10], 1426-28 (1995).
62. W.P. Mason, "Aging of the Properties of Barium Titanate and Related Ferroelectric Ceramics". *J. Acoust. Soc. Am.* 27, 73-85 (1955).
63. IRE Standards on Piezoelectric Crystals: Measurements of Piezoelectric Ceramics, *Proc. IRE* 49 (1961) 1161.
64. K. Wu, W. A. Schulze, "Aging of the Weak-Field Dielectric Response in Fine- and Coarse-Grain Ceramic BaTiO₃". *J. Am. Ceram. Soc.* 75[12], 3390-95 (1992).
65. H. Banno, T. Tsunooka, "Piezoelectric Properties and Temperature Dependences of Resonant Frequency of WO₃-MnO₂-Modified Ceramics of Pb(Zr,Ti)O₃". *Jpn. J. Appl. Phys.* 6[8] 954-62 (1967).
66. V. Klimov, G. Savenkova, O. Didkovskaja, Yu. Venevtsev, "Investigation of Ferroelectric Materials for Electric Filters". *Ferroelectrics* 7, 383 (1974).
67. T. Baiatu, R. Waser, K-H. Hardtl, "DC Electrical Degradation of Perovskite-Type Titanates: III, A Model of the Mechanism". *J. Am. Ceram. Soc.* 73[6] 1663-73 (1990).
68. W. Warren, D. Dimos, R. Waser, "Degradation Mechanisms in Ferroelectric and High-Permittivity Perovskites". *MRS Bull.* 7, 40-45 (1996).
69. W. L. Warren, D. Dimos, B. A. Tuttle, G. E. Pike, R. W. Schwartz, P. J. Clews, D. C. McIntyre, "Polarization Suppression in Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films". *J. Appl. Phys.* 77[12], 6695-702 (1995).
70. W. Pan, C. Yue, B. Tuttle, "Ferroelectric Fatigue in Modified Bulk Lead Zirconate Titanate Ceramics and Thin Films". *Ceram. Trans.* 25, 385-97 (1992).
71. T. Mihara, H. Watanabe, C. A. Paz de Araujo, "Characteristic Change Due to Polarization Fatigue of Sol-Gel Ferroelectric Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ Thin-Film Capacitors". *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, 5281-86 (1994).
72. J. F. Scott, C. A. Paz de Araujo, "Ferroelectric Memories". *Science* 246, 1400-5 (1989).
73. P. V. Lambeck, G. H. Jonker, "Ferroelectric Domain Stabilization in BaTiO₃ by Bulk Ordering of Defects". *Ferroelectrics* 22, 729-31 (1978).

74. G. Pike, W. Warren, D. Dimos, B. Tuttle, R. Ramesh, J. Lee, V. Keramidis, J. Evans, "Voltage Offsets in (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ Thin Films". *Appl. Phys. Lett.* 66, 484 (1995).
75. W. A. Schulze, K. Ogino, "Review of Literature on Aging of Dielectrics". *Ferroelectrics* 87, 361-77 (1988).
76. H. W. Wang, D. A. Hall, F. R. Sale, "Dielectric Properties and Ageing of Fe-doped PZT Ceramics Prepared by the EDTA-Gel Method". *Brit. Ceram. Proc. Electroceram. Editado por Lee y Bell*, 121-138 (1994).
77. G. H. Jonker, "Nature of Aging in Ferroelectric Ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.* 55[1], 57-58 (1972).
78. K. Okazaki, K. Nagata, "Effects of Grain Size and Porosity on Electrical and Optical Properties of PLZT Ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.* 56[2] 82-86 (1973).
79. G. Arlt, H. Neumann, "Internal Bias in Ferroelectric Ceramics: Origin and Time Dependence". *Ferroelectrics* 87, 109-120 (1988).
80. R. Lohkamper, H. Neumann, G. Arlt, "Internal Bias in Acceptor-Doped BaTiO₃ Ceramics: Numerical Evaluation of Increase and Decrease". *J. Appl. Phys.* 68[8] 4220-24 (1990).
81. H. Neumann, G. Arlt, "Dipole Orientation in Cr-Modified BaTiO₃ Ceramics". *Ferroelectrics* 76, 303-10 (1987).
82. S. Takahashi, "Multilayer Piezo-Ceramic Actuators and Their Applications". *Ferroelectric Ceramics*, editado por N. Setter, E. L. Colla. Monte Verità, Germany (1993).
83. K. Uchino, "Electrostrictive Actuators: Materials and Applications". *Bull. Am. Ceram. Soc.*, 65(4), 647-652 (1986).
84. K. Uchino, L. E. Cross, "Electrostriction and Its Interrelation with Other Anharmonic Properties of Materials". *Jpn. J. Appl. Phys.* 19[4]L171 (1980).
85. A. Dogan, "Flexensional Moonie and Cymbal Actuators". Tesis Doctoral, The Pennsylvania State University, EE.UU. (1994).
86. K. Uchino, "New Piezoelectric Devices For Smart Actuator/Sensor Systems". *Proceeding of Electroceramics IV, 4TH International Conference on Electronic Ceramics & Applications. Vol. I, Aachen, 179-191 (1994).*
87. C. M. Wayman, "Shape Memory Alloys". *MRS Bull.* 18[4] 49-56 (1993).
88. K. B. Hathaway, A. E. Clark, "Magnetostrictive Materials". *MRS Bull.* 18[4] 34-41 (1993).
89. K. Furuta, K. Uchino, "Electric-Field-Induced Strain in (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ Ceramics". *Adv. Ceram. Mat.* 1[1] 61-63 (1986).
90. J. Von Cieminski, H. Beige, "High-Signal Electrostriction in Ferroelectric Materials". *J. Phys. D* 24, 1182-86 (1991).
91. K. Uchino, S. Nomura, L. E. Cross, R. E. Newnham, S. J. Jang, "Electrostrictive Effect in Perovskites and its Transducer Applications". *J. Mater. Sci.*, 16, 569 (1981).
92. L. E. Cross, "Antiferroelectric-Ferroelectric Switching in a Simple "Kittel" Antiferroelectric". *J. Phys. Soc. Jpn.* 23[1] 77-82 (1967).
93. K. Uchino, S. Nomura, "Electrostriction in PZT-Family Antiferroelectrics". *Ferroelectrics* 50 (1), 191-96 (1983).
94. K. Uchino, "Ceramic Actuators: Principles and Applications". *MRS Bull.*, 18[4], 42-48 (1993).

Capítulo 2

Efecto dimensional sobre
propiedades mecánicas,
dieléctricas y piezoeléctricas

2.1 INTRODUCCIÓN:

Las propiedades de los materiales cerámicos están controladas por su microestructura, siendo ésta reflejo del procesamiento seguido. Las propiedades de un material cerámico pueden ser intrínsecas o extrínsecas. Las propiedades extrínsecas dependen de las características de la microestructura cristalina, como son:

- Tamaño de grano, forma y distribución del tamaño de grano.
- Tamaño de poro, forma y distribución de tamaño de poro.
- Distribución de fase.
- Alineación o textura de los elementos microestructurales anteriores.

La uniformidad de las características desde las macro a micro escalas es importante para determinar el comportamiento cerámico. Si un componente se divide en unidades de igual volumen (por ejemplo unas 20), de tal forma que la composición y distribución de fase, tamaño de grano, porosidad y textura de cada unidad de volumen tienen los mismos valores, se puede decir que el componente es uniforme con respecto a estas características a esta escala. Sin embargo, repitiendo el experimento para unidades más pequeñas (por ejemplo 200), se podría observar falta de uniformidad a esta escala más fina. La razón de este comportamiento tiene que ver con que las propiedades de los materiales están relacionados indistintamente con variables de dimensión longitudinal, superficial o volumétrica. Al variar la variable longitudinal en cierta cantidad x , la variable superficial lo hace en la cantidad x^2 y la variable volumétrica en x^3 . En consecuencia, al cambiar de escala se cambia la uniformidad de las características extrínsecas y por tanto de las propiedades del material cerámico.

Puesto que el cambio dimensional de un material cerámico está relacionado con el tamaño de grano, y a través de él de la frontera de grano, el interés de este capítulo es revisar estos conceptos, así como algunas variables microestructurales.

El tamaño de grano de un material cerámico es una variable microestructural crítica. Mientras más pequeño es el tamaño de grano mayor es el área de la frontera de grano. Las fronteras de grano usualmente contienen fases secundarias y son regiones de estructura cristalina abierta, por lo cual la difusión es más rápida a través de ellas. El tamaño de grano del producto denso está gobernado por muchas variables de procesamiento, en particular el tamaño del polvo de partida y la temperatura de sinterización.

Así como el tamaño de grano, la forma del grano puede tener efectos significativos sobre las propiedades. La forma del grano suele describirse en términos de la relación de aspecto que da la relación entre la dimensión medida más larga a la más corta del grano. En particular, granos anisométricos (es decir con relación de aspecto >1) se pueden mover fácilmente durante el conformado dando lugar a propiedades anisotrópicas en el producto sinterizado. Granos con relación de aspecto elevados confieren elevada tenacidad al producto mientras un tamaño de grano fino produce una alta resistencia sin importar la forma.

La densidad de cualquier sustancia está dada por su masa dividida por su volumen. El valor intrínseco de densidad para un monocristal cerámico está gobernado por el tamaño y peso atómico de sus elementos y el grado de empaquetamiento en la estructura cristalina, y está dada por la densidad cristalográfica determinada al dividir la masa de una celda unidad que contiene un número conocido de átomos, para el volumen determinado a partir de los parámetros de red obtenidos de los datos de difracción de rayos X. La densidad teórica (δ_t) de una cerámica policristalina asume porosidad cero pero toma en cuenta la presencia de fases secundarias, soluciones sólidas y estructura de defectos. El volumen de espacio encerrado por una fina capa que cubre la superficie externa de un sólido poroso se llama su volumen. Consiste en el volumen real del sólido más el volumen de los poros cerrados y abiertos. La masa del sólido dividido por el volumen se llama la densidad en volumen (δ). Frecuentemente se usa la densidad relativa (δ_r), definida por la relación de la densidad en volumen a la densidad teórica. Si se sustrae el volumen de poros abiertos del volumen se obtiene el volumen aparente del sólido. Consiste del volumen real del sólido más el volumen de los poros cerrados si hubieren. La masa del sólido dividido por

el volumen aparente del sólido se conoce como densidad aparente del sólido. La densidad de un polvo libre de poros constituye la densidad del polvo.

Se llama porosidad (p) a la fracción del volumen total de poros (volumen de poros/volumen). La porosidad abierta está dada por el volumen de poros abiertos de un material dividido por su volumen. La porosidad cerrada es el volumen de poros cerrados que contiene el material dividido por su volumen. La porosidad real o porosidad (p) es la fracción volumétrica de los poros abiertos y cerrados, y está relacionada directamente con la densidad mediante la expresión

$$p = 1 - \frac{\delta}{\delta_t} = 1 - \delta_r \quad [1]$$

La estructura de poros del compacto en verde tiene una fuerte influencia sobre la estructura de poros del compacto sinterizado¹. Tanto el contenido total de poros, sean abiertos o cerrados, inter o intragranulares, como el número de coordinación y la forma, tamaño y distribución de tamaño de poro, influyen sobre las propiedades del material sinterizado. Rice² ha relacionado la porosidad con las propiedades de los materiales cerámicos mediante el uso de ciertos parámetros, tales como el tamaño, forma y número de coordinación de los poros, distribuciones de tamaño y forma de poro, etc, los cuales, junto con la fracción del volumen total de poros, pueden ser necesarios para caracterizar adecuadamente la porosidad con el fin de establecer relaciones de porosidad-propiedades.

2.2 EFECTO DIMENSIONAL SOBRE LAS PROPIEDADES MECANICAS

2.2.1 Propiedades elásticas

Las propiedades elásticas características de las cerámicas policristalinas dependen principalmente de la composición y de la porosidad³, pudiendo existir una dependencia significativa con el contenido de impurezas de fases secundarias. Sin embargo, no tienen una dependencia básica del tamaño de grano G , aunque hasta cierto grado dependen de la orientación del grano puesto que las cerámicas tanto cúbicas como no-cúbicas son elásticamente anisotrópicas. Puede darse una correlación indirecta entre el tamaño de poro, forma y localización con el tamaño de grano, forma y orientación. Los elementos que concentran el esfuerzo microestructural tales como frontera de grano y dislocaciones o esfuerzo interno no tienen efecto sobre las propiedades elásticas puesto que al medirlas en cerámicas policristalinas densas están dentro del $\pm 3\%$ de las de los monocristales siempre que los tamaños de grano sean lo suficientemente pequeños para evitar microgrietas⁴. Las cerámicas tanto densas como porosas obedecen la relación lineal elástica de Hooke, sin embargo la pendiente de la curva esfuerzo-deformación (es decir el módulo elástico E) es menor para las cerámicas porosas que para el componente equivalente denso, siendo también diferentes los macro y microesfuerzos². Muchas ecuaciones se han propuesto para relacionar el módulo elástico E con la porosidad y aunque no existe una relación universal se encuentra que la porosidad generalmente reduce el valor de E de acuerdo con la siguiente expresión:

$$E = E_0 e^{-bp} \quad [2]$$

donde E_0 es el módulo elástico de un material cerámico totalmente denso, b es una constante determinada por la relación de Poisson y la forma y distribución de poros, obtenida de la pendiente de una gráfica semilogarítmica de E versus p , y p es la porosidad. La mayor parte de las cerámicas sinterizadas tienen 2-7% de porosidad produciendo una reducción del módulo elástico en un 4-13% comparado con materiales completamente densos.

Al incrementar la temperatura, la expansión térmica incrementa la separación atómica por lo cual la fuerza necesaria para separar los átomos se reduce en las cerámicas cristalinas. Sin embargo, este efecto es pequeño y el módulo de Young, por ejemplo, disminuye solo ligeramente

con la temperatura para cerámicas monofásicas, y algunos vidrios se vuelven ligeramente más rígidos a medida que se eleva la temperatura hasta que empiezan a suavizarse.

2.2.2 Resistencia mecánica y tenacidad

Los primeros estudios de las cerámicas revelaron la tendencia a disminuir la resistencia mecánica con el incremento ya sea del tamaño de grano o de la porosidad, apareciendo un máximo en la resistencia como una función de la temperatura de sinterización. En la práctica, un grado de porosidad baja se obtiene usualmente solo a expensas de un crecimiento considerable de grano. Por tanto, la fabricación de especímenes de elevada resistencia mecánica depende, en parte, de lograr el balance óptimo entre la reducción de porosidad y el incremento del tamaño de grano. Esto requiere un conocimiento mucho más específico de la relación entre la resistencia mecánica y estos parámetros que el escaso concepto de que la resistencia mecánica se incrementa con la disminución de estos parámetros. Tanto los poros como los granos son defectos o elementos concentradores de esfuerzos en un componente cerámico, por lo cual su presencia, en el caso de los poros, o su tamaño, en el caso de los granos, tienen un efecto perjudicial sobre las propiedades mecánicas como puede verse mediante la ecuación de Griffith. Asumiendo que tanto los poros como los granos son esféricos, mientras más grande sea cualquiera de estos dos parámetros, más crítico es su efecto sobre la resistencia mecánica, aunque los poros o granos no esféricos pueden poseer esquinas concentradores de esfuerzo.

La dependencia de la resistencia mecánica T con el tamaño de grano o de poro se basa en la ecuación de Griffith igualando el tamaño de grano G con el tamaño de defecto c :

$$T = Y \frac{K_{1c}}{G^{1/2}} \quad [3]$$

siendo T la resistencia mecánica, Y una constante determinada por el tamaño de defecto y la geometría del espécimen y K_{1c} es el factor de intensidad de esfuerzo crítico o tenacidad del material.

Knudsen⁵ fue uno de los primeros en mostrar muy explícitamente la dependencia de la resistencia mecánica T con el tamaño de grano G mediante la siguiente expresión:

$$T = T_o G^{-a} \quad [4]$$

donde G es el tamaño de grano, T_o es la resistencia mecánica para un cerámico completamente denso y a es una constante empírica para un material cerámico particular. Además mostró que, si el material es poroso, la resistencia mecánica podría ser generalmente corregida a porosidad cero multiplicando la ecuación [4] por una función de la porosidad F_p , que tenga la siguiente forma:

$$F_p = e^{-bp} \quad [5]$$

donde b es una constante empírica y p es la porosidad. Por tanto, la dependencia de la resistencia con respecto a estos dos parámetros combinados se expresa en la siguiente forma:

$$T = T_o G^{-a} e^{-bp} \quad [6]$$

Carniglia⁶ y otros posteriormente, aplicaron la ecuación de Hall-Petch a varias cerámicas:

$$T = T_C + BG^{-1/2} \quad [7]$$

donde T_C es el esfuerzo necesario para la activación de deslizamiento de un monocristal o maclado y B es una constante.

Bajo carga de tensión, la porosidad tiene un efecto similar sobre T , E , γ_f (energía de fractura) y K_{1c} (tenacidad). Por consiguiente, la relación de cualesquiera de estas propiedades en materiales con porosidad p a la correspondiente propiedad de un material totalmente denso ($p=0$), se obtiene multiplicando por e^{-bp} . Los efectos de la distribución y forma de poro se incluyen en el término b . Las cerámicas con distribuciones de poros pequeños tienen elevado valor de γ_f , son

más rígidas, más fuertes y más tenaces que aquellas con poros agregados (defectos críticos grandes) para el mismo nivel de porosidad. Similarmente si se tienen agrupamientos de poros separados por menos de un radio de poro entonces pueden formarse puentes sólidos entre ellos dando lugar a la aparición de un defecto crítico grande. La localización de los poros es importante cuando los poros son más pequeños que el tamaño de grano. Poros en uniones triples provocan menor resistencia mecánica mientras que poros intragranulares y poros en la frontera de grano (intergranulares) son menos perjudiciales. La forma del poro es importante cuando los poros son más grandes que los granos e indirectamente afectan a la resistencia mecánica debido a sus efectos sobre E y γ_f . Es claro que los poros esféricos producirán menos concentración de esfuerzos que los de forma rugosa y se vuelve importante relacionar la forma con la dirección del esfuerzo aplicado y considerar el área mínima del sólido "vista" por los esfuerzos aplicados². Los primeros estudios analíticos trataron a los poros simplemente como medios de reducir la capacidad de transporte de carga o como concentradores de esfuerzos. Sin embargo, ahora se está viendo a los poros como parte integral de los defectos puesto que la fractografía ha mostrado que son orígenes comunes de fallas. Se han desarrollado modelos³ para poros esféricos asociados con grietas. En este caso, un poro y una grieta se asocian cuando una grieta se propaga a lo largo de una frontera de grano. Si el poro es mucho mayor que el tamaño de grano, el tamaño de poro es aproximadamente el tamaño de defecto c . Si el tamaño de poro y el tamaño de grano son similares el efecto de las grietas a lo largo de las fronteras de grano probablemente dominará y el tamaño de defecto efectivo será mayor que el del poro. La posición del poro con relación a la superficie bajo tensión es también crítica en determinar la resistencia mecánica. Si un poro cerrado está próximo a la superficie entonces el puente sólido de material que lo separa de la superficie puede dar como resultado un defecto crítico del tamaño del poro más el puente. Así mismo, el efecto de las fases secundarias no deseadas sobre las propiedades mecánicas depende de su tamaño, forma y propiedades elásticas y térmicas. Las diferencias en coeficientes de expansión térmica pueden resultar en microgrietas durante el enfriamiento en el proceso de conformado de las muestras cerámicas, mientras que las diferencias del módulo elástico pueden conducir a la formación de grietas cuando se aplica esfuerzo al componente. En general, las microgrietas en las cerámicas pueden resultar de esfuerzos internos entre los granos inducidos por deformaciones incompatibles de la transformación de fase, anisotropía en la expansión térmica, choque térmico, o esfuerzo eléctrico durante la polarización. Mientras mayor sea el tamaño de grano más microgrietas se desarrollan.

Por otro lado, la microestructura tiene un considerable efecto sobre la mecanización. Las cerámicas de grano fino requieren mayor fuerza para el desbaste y mayores tiempos de mecanización, mientras que las distribuciones uniformes de poro incrementan la rapidez de mecanización pero reducen la suavidad de la superficie terminada. La mecanización tiene poco efecto sobre la resistencia de cerámicas de tamaño de grano grande o altamente porosas debido a que los defectos críticos ya presentes son mayores que aquellos introducidos por la mecanización. Por el contrario, la resistencia de algunas cerámicas de grano fino puede reducirse significativamente debido a los defectos de la mecanización.

En esta sección se ha mencionado la necesidad de que las cerámicas posean un tamaño de grano fino con el fin de alcanzar la resistencia mecánica adecuada a la temperatura ambiente. Sin embargo, debe recordarse que para una adecuada resistencia mecánica a alta temperatura se debe tener un reducido contenido de fase vítrea en las fronteras de grano, lo cual se puede lograr con un tamaño de grano grande. Para una aplicación específica, es necesario determinar empíricamente el tamaño de grano que produce la mejor combinación de las propiedades.

La dependencia de la energía de fractura γ_f con el tamaño de grano está gobernada por la relación entre el tamaño de defecto c y el tamaño de grano G , aunque la dependencia exacta es aún objeto de discusión³. Para cerámicas de grano grueso $c < G$ se cree que T_f está controlada por la energía de fractura de un monocristal γ_o , puesto que el defecto está contenido dentro de un solo grano. Sin embargo, para cerámicas de grano fino, donde $c > G$, la energía de fractura está controlada por la energía superficial de fractura policristalina γ_f y los defectos extrínsecos tal como las inclusiones y los poros gobiernan la resistencia mecánica. Mientras que un tamaño de grano

fino es comparable con una cerámica densa de elevada resistencia, la tenacidad depende mucho más de la forma de los granos siendo mayor al incrementarse la relación de aspecto.

El incremento de tenacidad depende de características microestructurales tales como el tamaño y forma de los granos que realizan puenteo, espaciamiento entre los puentes, y el campo de esfuerzo residual que rodea a los sitios de puenteo. Granos aislados y elongados introducidos en la microestructura son más efectivos en producir comportamiento de curva R. Para cerámicas sin curva R, la resistencia disminuye al aumentar el tamaño de defecto. Los materiales con curva R exhiben un rango de tamaño de grieta sobre el cual la resistencia a la fractura T_f es invariante, es decir son tolerantes a los defectos. Para cerámicas sin curva R la tenacidad es una constante independiente del tamaño de grieta. Para cerámicas con curva R la tenacidad se incrementa con el tamaño de grieta. Los ferroeléctricos, al igual que las cerámicas estructurales, muestran un comportamiento de curva R en la propagación de grietas⁶.

Pohanka y col.⁷ han mostrado, en el titanato de bario, que la tenacidad se incrementa con el tamaño de grano en el estado ferroeléctrico (donde presumiblemente es importante la conmutación de dominios), pero no en el estado paraeléctrico, lo cual fue confirmado en un trabajo posterior⁸. Se consideró que la presencia de dominios y el movimiento de las paredes de dominio contribuyen a la tenacidad. Un mecanismo similar de tenacidad se propuso para el material cerámico PZT⁹. Sin embargo, Zhang y col.¹⁰ encontraron un comportamiento diferente para la tenacidad en función del tamaño de grano en el material PZT. La tenacidad permanece invariante con respecto al tamaño de grano en el rango de 3–15 μm , pero tiende a incrementarse ligeramente para tamaños de grano menores (Figura 2.1).

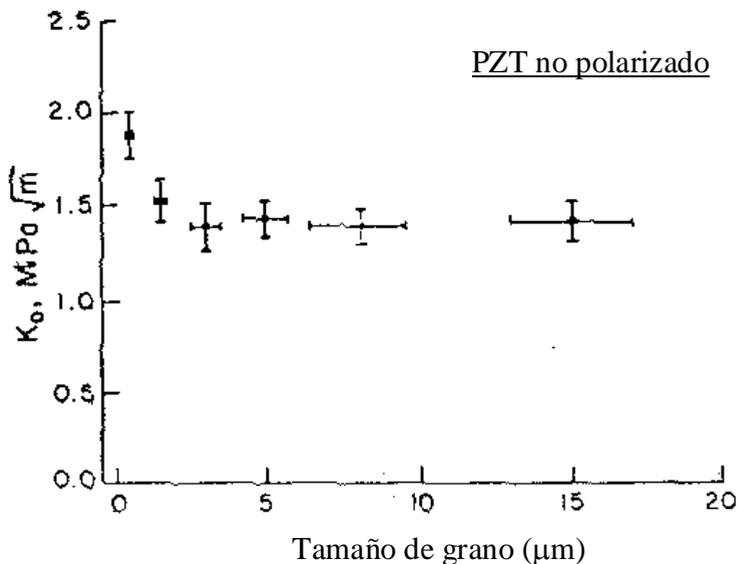


Figura 2.1. Tenacidad de materiales de PZT sin polarizar en función del tamaño de grano.

Mehta y Virkar¹¹ intentaron comprender si la propiedad ferroelástica de los ferroeléctricos que forman dominios de 90° puede conducir a un mecanismo de reforzamiento de la tenacidad mediante conmutación de dominios justo delante de la punta de la grieta. Ellos mostraron que la polarización del componente cerámico PZT producía anisotropía en la tenacidad, es decir que la tenacidad era superior en la dirección de propagación de grietas paralela a la dirección de

polarización y era más débil en la dirección de propagación de grietas normal a la dirección de polarización. Una observación similar ha sido reportada por Okazaki¹² y Zhang¹⁰.

La fractura de cerámicas policristalinas sinterizadas generalmente se divide en dos modos diferentes: la fractura intergranular, que resulta fundamentalmente de enlaces atómicos imperfectos en las fronteras de grano, y la fractura transgranular, la cual es favorecida debido a que produce una superficie de fractura de área mínima. Kim y col.¹³ encontraron que el modo de fractura cambia de predominantemente intergranular a predominantemente transgranular a medida que el tamaño de grano se incrementa. Estos resultados se explican en términos del gran esfuerzo interno desarrollado durante el enfriamiento del material cerámico PZT sometido previamente al proceso de sinterización. Este esfuerzo interno, a lo largo de la frontera de grano, podría ser liberado mediante la formación de dominios ferroelásticos. Como consecuencia, aparece una estructura de polidominios si el tamaño de grano es suficientemente grande para contener dominios¹⁴. Para granos pequeños de PZT, por el contrario, la formación de una estructura de polidominios ferroelásticos dentro de los granos no puede ocurrir. La transformación de fase durante el enfriamiento por tanto da lugar a esfuerzo interno y podría además formar microgrietas en las fronteras de grano. Por tanto, se espera el predominio de fractura intergranular en el material cerámico PZT de tamaño de grano pequeño.

En consecuencia, la estructura de dominios formada en un grano sería el factor crítico en determinar el modo de fractura del material PZT. Si el esfuerzo interno es liberado mediante la formación de una estructura de polidominios en un grano, entonces la fractura transgranular será dominante. Y si el número de dominios en un grano es muy limitado o si se forma una estructura de un solo dominio debido a que el grano tiene tamaño pequeño, entonces dominará la fractura intergranular.

2.2.3 Dureza

La dureza disminuye con la porosidad siguiendo la misma ley exponencial que gobierna a E , K_{1c} , T y γ_t , es decir por la expresión:

$$H = H_0 e^{-bp} \quad [8]$$

donde H es la dureza para una porosidad dada p , H_0 es la dureza de una cerámica totalmente densa y b es una constante. La dureza se incrementa al disminuir el tamaño de grano⁴, aunque no está claro el mecanismo por el cual las fronteras de grano resisten la penetración del indentador.

En las secciones que siguen de este capítulo se tratará exclusivamente con materiales ferroeléctricos, debido a la falta de generalidad de una ley que controle la dependencia de las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas con el tamaño de grano y porosidad, para todas las cerámicas.

2.3 EFECTO DIMENSIONAL SOBRE LAS PROPIEDADES ELASTO-DIELÉCTRICAS Y PIEZOELÉCTRICAS

La miniturización de componentes electrocerámicos basados en materiales ferroeléctricos está acompañada por la necesidad de la reducción del tamaño de grano. En consecuencia, el tamaño de dominio, las configuraciones de dominio y la movilidad de las paredes de dominio cambiarán con la reducción del tamaño. En la práctica, el efecto del tamaño de grano en las estructuras de dominio es de gran importancia para las futuras aplicaciones de materiales ferroeléctricos. En los últimos años se han producido avances importantes en la fabricación de películas delgadas y gruesas para aplicaciones tales como memorias, micromotores, imágenes térmicas, capacitores multicapas, microactuadores¹⁵⁻¹⁶, etc.

Considerando el balance energético de las interacciones elásticas entre el sistema y un medio semi-infinito con las paredes de dominio, se ha obtenido¹⁷⁻¹⁸ una relación entre el tamaño de dominio y el tamaño de grano:

Tamaño de Dominio \sim (Tamaño de Grano)^m, m=1/2 [9]

Puesto que los mecanismos extrínsecos (movimiento de las paredes de dominio) contribuyen en gran medida a las propiedades elasto-dieléctricas y piezoeléctricas de los materiales ferroeléctricos, es importante comprender el efecto del tamaño de dominio sobre las cerámicas de tamaño de grano submicrónico¹⁹.

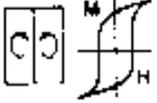
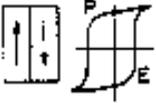
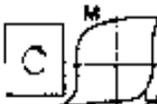
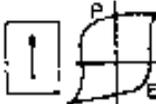
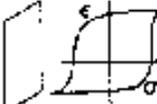
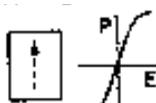
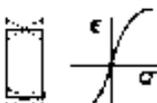
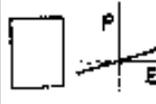
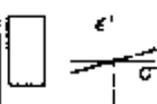
| TAMAÑO | FERROMAGNÉTICO | FERROELÉCTRICO | FERROELÁSTICO |
|---|--|--|---|
| $\sim 1 \mu\text{m}$ 10^3 nm | MULTIDOMINIO  | MULTIDOMINIO  | MULTIDOMINIO  |
| $\sim 0.1 \mu\text{m}$ 10^2 nm | MONODOMINIO  | MONODOMINIO  | MONODOMINIO  |
| $\sim 10 \text{ nm}$ 10^1 \AA | SUPER-PARAMAGNÉTICO  | SUPER-PARAELECTRICO  | SUPER-PARAELASTICO  |
| $\sim 1 \text{ nm}$ 10^0 \AA | PARAMAGNÉTICO  | PARAELECTRICO  | PARAELASTICO  |

Figura 2.2. Transiciones en el comportamiento ferroico en función del tamaño²⁰.

Por otro lado, los materiales ferroeléctricos experimentan cambios en la transformación de fase a medida que el tamaño de grano se reduce. Cuando se prepara un material cerámico de tamaño de grano $\geq 1 \mu\text{m}$, sus granos exhiben estructuras de dominios complejas, a menudo con varios tipos diferentes de paredes de dominios. Sin embargo, a medida que el tamaño de grano se reduce, el área superficial del grano crece en comparación con su volumen, haciéndose cada vez más difícil emplear energía volumétrica para gastarla en energía de la pared. Por tanto, el número de dominios disminuye primeramente y luego los otros tipos de paredes son eliminados. Debido a que los granos de un material cerámico ferroeléctrico están sometidos a esfuerzos residuales, es difícil conocer el tamaño de grano crítico en que se produce la transición de la estructura de un polidominio a un solo dominio. Sobre polvos cerámicos ferroeléctricos libres de esfuerzos residuales, no se tienen informes del tamaño de partícula de transición²⁰. A tamaños aún menores, las partículas de materiales ferroicos experimentan un cambio de fase al grupo de simetría de alta temperatura y muestran algunas veces características típicas de un sólido superparamagnético, superparaeléctrico o superparaelástico, según el caso, debido a que la

muestra se comporta como un solo dominio sin ferromagnetismo o ferroelectricidad o ferroelasticidad, pero altamente orientable. Puesto que tanto el ferromagnetismo como la ferroelectricidad y ferroelasticidad son fenómenos cooperativos, es lógico suponer que el sistema se verá forzado a recuperar uno de estos estados de baja simetría en algún tamaño en el cual exista un número suficiente de átomos en la estructura cristalina como para que se den las interacciones cooperativas. En consecuencia, a tamaños más pequeños, aproximándose a dimensiones atómicas, los estados superparamagnético o superferroeléctrico o superferroelástico, revierten a los estados de baja simetría, en los cuales los parámetros de orden siguen la ley de Curie con la temperatura. Este comportamiento solo se ha encontrado para los materiales ferromagnéticos. En la Figura 2.2 se resumen las cuatro regiones esperadas para las propiedades de materiales ferroicos en dependencia con el tamaño del grano²⁰.

La estructura de dominios en cerámicas policristalinas ferroeléctricas está influida por el tamaño de los granos individuales, la presencia de impurezas y poros que impiden el movimiento de las paredes de dominio, los esfuerzos impuestos por los granos del entorno, la naturaleza de las fronteras de grano y la presencia de partículas de fases secundarias. Como resultado, la microestructura de las cerámicas tiene un fuerte efecto sobre las propiedades dieléctricas resultantes de los materiales ferroeléctricos.

2.3.1 El Titanato Circonato de Plomo (PZT)

Se han realizado muchos intentos de establecer la influencia del tamaño de grano sobre las propiedades piezoeléctricas en materiales cerámicos PZT²¹⁻³¹. En general los estudios del tamaño de grano se han llevado a cabo en el rango de 1.0 a 10 μm en cerámicas volumétricas. Las variaciones en las propiedades con relación al tamaño de grano en ese rango presentan poca consistencia, como se resume en la Tabla 2.1³². Se cree que las causas de estas inconsistencias están relacionadas con el procesamiento y con el control de la resistividad en la frontera de grano que conducen a acumulación de carga espacial alterando la respuesta de los granos ferroeléctricos.

El efecto dimensional también se observa en láminas delgadas ferroeléctricas. Se han estudiado láminas delgadas ferroeléctricas con el objetivo de desarrollar aplicaciones para dispositivos de memorias no volátiles. Las influencias del tamaño de grano y el espesor de la lámina sobre las propiedades de láminas delgadas ferroeléctricas son muy importantes, desde el punto de vista

de alta integración y baja operación de voltaje en dispositivos de memoria ferroeléctricos. En este aspecto, se ha desarrollado mucho trabajo sobre el efecto dimensional en láminas delgadas³³⁻³⁵. Al estudiar el efecto dimensional en láminas delgadas es muy importante distinguir las influencias del tamaño de grano y el espesor de la lámina. Sin embargo, no existen trabajos sobre estas influencias de manera independiente. Esto se debe a que el tamaño de grano cambia simultáneamente con el espesor de la lámina y también porque es muy difícil controlar el tamaño de grano de láminas delgadas independientemente de su espesor. El tamaño de grano de láminas delgadas de PZT disminuye al disminuir el espesor de la lámina y al disminuir el tamaño de grano del electrodo³⁵. La constante dieléctrica relativa disminuye al disminuir el espesor de la lámina independientemente del tamaño de grano de las láminas delgadas de PZT. La ferroelectricidad de las láminas de PZT se vuelve débil a medida que el espesor disminuye.

Tabla 2.1³². Efectos del Tamaño de Grano sobre materiales cerámicos de PZT.

| Referencia | Año | Tamaño de grano (μm) | Constante Dieléctrica (25°C) | Propiedad Piezoeléct. | Parámetros de transición | Modelo | Comentarios |
|-------------------------|------|-----------------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------|--------|----------------------|
| Haertling ²¹ | 1964 | 2-5 | Aumenta | E_c aumenta P_r dismin. | | | Prensado En caliente |
| Gesemann | 1965 | 3-7 | | k_p dismin. | | | |

| | | | | | | | |
|----------------------------------|------------|---------|-----------|--|--------------------------------------|---------------------------|---|
| ²² | | | | P_r dismin. | | | |
| Webster, Weston ²³ | 1968 | 1.7-6 | Aumenta | k_p, Q_m dismin. P_r dismin. | | Esfuerzo-interno | Anclaje del Movimiento de dominios |
| Okazaki, Nagata ²⁴ | 1971 | 1.7-6 | Disminuye | k_{ij} dismin. | T_c aumenta K_{max} dismin. | | Efectos de porosidad son importantes |
| Ouchi ²⁵ | 1965 | 1-4 | Disminuye | d_{ij}, k_p dismin. E_c aumenta | T_c aumenta K_{max} dismin. | Carga espacial | PLZT |
| Martirena, Burfoot ²⁶ | 1974 | 1.8-4.6 | Disminuye | d_{ij} dismin. | T_c aumenta K_{max} dismin. | Distribución Gaussiana | PZT dopado Con Nb, Prens. Caliente. |
| Keizer, Col ²⁷⁻²⁸ | 1973, 1975 | 0.6-10 | | | T_c aumenta K_{max} dismin. | Esfuerzo-Interno | Efecto Hidrost. PLZT. |
| Pisarski ²⁹ | 1988, 1989 | 3 | | | T_c aumenta K_{max} dismin. | | Ancho de MPB. |
| Rossetti ³⁰ | 1991 | | | | T_c aumenta | Esfuerzo bi- y tridimens. | Teoría de Devonshire. Pel. Delgada de $PbTiO_3$ |
| Yamamoto ³¹ | 1992 | 0.6-10 | | E_c aumenta P_r, k_p dismin. | T_c disminuye K_{max} dismin. | Borde de Grano de PbO | Depende de Procesamiento |

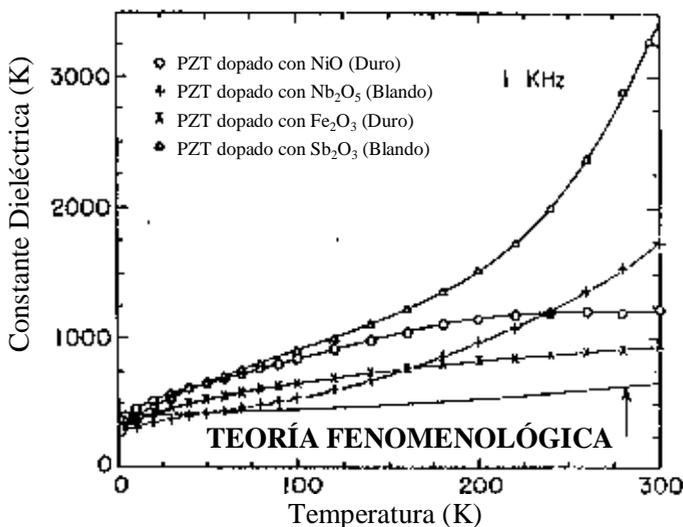
En los sistemas policristalinos, las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas dependen tanto de los mecanismos intrínsecos como de los extrínsecos. Las contribuciones intrínsecas están asociadas con el desplazamiento relativo anión/catión que preserva la estructura cristalina ferroeléctrica. Las contribuciones intrínsecas en materiales PZT con dopantes ablandadores son <50% de la magnitud total de la propiedad elasto-dieléctrica dada, a temperatura ambiente³⁶. Las contribuciones extrínsecas son el resultado de la existencia de paredes de dominio y defectos cargados. Los mecanismos extrínsecos son procesos térmicamente activados que pueden estar congelados a temperaturas muy bajas. La Figura 2.3 muestra la importancia de los mecanismos extrínsecos en función de la constante dieléctrica a temperatura ambiente para varios sistemas PZT dopados y con composición de la frontera morfotrópica.

Los trabajos recientes en la literatura sobre la relación entre el tamaño de grano y las propiedades elasto-dieléctricas y piezoeléctricas³² de materiales cerámicos PZT sin dopar y dopados con niobio, y en la relación $Zr/Ti=52/48$, muestran resultados en general en el rango de 0.1 μm a 10 μm .

- La distorsión de la red cristalina a lo largo del eje c tetragonal se reduce fuertemente a medida que el tamaño de grano disminuye, mientras que la dimensión del eje a no experimenta una variación importante. La razón de tetragonalidad c/a disminuye a medida que el tamaño de grano se reduce, dando como resultado una reducción del volumen de la celda unitaria. Estos cambios dimensionales son el resultado de un incremento en el esfuerzo interno en la cerámica debido a la transición desde la fase paraeléctrica a la ferroeléctrica³⁷⁻³⁹. Tendencias y resultados similares se han observado y reportado en cerámicas de $BaTiO_3$ ^{17,39}. La distorsión espontánea de la celda unidad se cancela en materiales de grano fino, por lo cual se reduce la polarización intrínseca y también se incrementa el esfuerzo interno en la cerámica. Este efecto es consistente con la observación de que la distorsión de la tetragonalidad de las cerámicas de grano fino se reduce en comparación con la de un polvo suelto de tamaño cristalino similar³⁷.

Figura 2.3. Constante dieléctrica en función de la temperatura (4.2-300°K) y curva teórica de los valores promediados de un monocristal³⁶.

- La relación entre el tamaño de dominio d y el tamaño de grano G , obtenida a partir del balance de la energía de despolarización y la energía de la pared de dominio^{18,32}, es:



$$d = \left[\left(\frac{\sigma}{\epsilon^* P_o^2} \right) G \right]^{1/2} \quad [10]$$

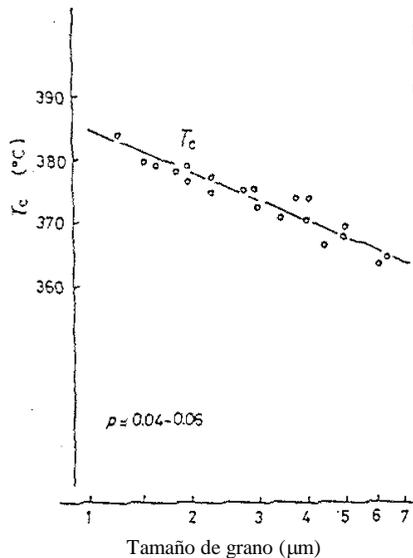
donde σ es la densidad de energía de la pared de dominio, P_o la polarización espontánea, y ϵ^* la constante dieléctrica efectiva. En el rango de tamaño de grano de 3-10 μm , la relación tamaño de dominio-tamaño de grano obedece la relación parabólica anterior. Sin embargo, para tamaños de grano submicrónicos, hay una desviación a tamaños de dominio más pequeños que los esperados de la relación parabólica. Esta tendencia es consistente con la de películas delgadas de BaTiO₃ y PZT, reportadas por Artl¹⁷ y Warren y col.⁴⁰, respectivamente. Randall y col.³² consideran que la desviación se debe a cambios en las condiciones de frontera. El anclaje de las paredes de dominio en las fronteras de grano de sus vecinos producirá el incremento relativo de densidad de dominios para tamaños de grano más pequeños^{38,41}. Otro aspecto importante es la reducción del número de clases de dominios para tamaños de grano $< 1 \mu\text{m}$ ¹⁸. El fuerte acoplamiento entre las fronteras de grano y las paredes de dominio da lugar a que la reorientación de dominios sea más difícil y restringe severamente el movimiento de las paredes de dominio. Esta observación afecta a la contribución extrínseca en dos formas: a) el valor de la polarización remanente se hace menor, debido a la reducción de la alineación de dominios posibles, y b) la movilidad de la pared de dominio disminuye, reduciendo los coeficientes dieléctrico efectivo y piezoeléctricos. Este resultado debía esperarse, debido

a que Arlt y Pertsev⁴² mostraron que, a medida que la densidad de dominios se incrementa, hay una disminución en la respuesta extrínseca, debido a que se produce un incremento de la rigidez elástica efectiva a través de la interacción pared-dominio-pared-dominio en una configuración periódica.

- La constante dieléctrica y las pérdidas dieléctricas se incrementan a medida que el tamaño de grano disminuye. Este aumento de las pérdidas dieléctricas se explica por el incremento relativo de la densidad de dominios, como se ha indicado anteriormente, debido a la presencia de tamaños de dominio más pequeños.
- La constante dieléctrica máxima en la temperatura de transición disminuye sistemáticamente a medida que el tamaño de grano disminuye.
- La temperatura de transición (T_c) se incrementa al disminuir el tamaño de grano^{24,32} (Figura 2.4). Sin embargo, para el sistema PZT dopado con niobio no hay cambios en T_c al variar el tamaño de grano³². Este resultado está relacionado con el efecto de carga espacial y no es un fenómeno real de efecto de tamaño en el ferroeléctrico.

Figura 2.4. Temperatura de Curie T_c en función del tamaño de grano²⁴.

- La constante de Curie muestra valores inconsistentes con el tamaño de grano para PZT no dopado. Sin embargo, para PZT dopado con niobio, permanece constante en todo el rango de tamaños de grano³².
- La obtención de muestras cerámicas procesadas adecuadamente y libres de contribuciones de carga espacial, produce variaciones en el tamaño de grano, en el rango



de 0.1-10 μm , que son sensibles a cambios estructurales de dominios, como se indicó anteriormente. Este aspecto limita las propiedades elasto-dieléctricas a través de las contribuciones extrínsecas.

- El material PZT sin dopar muestra ciclos de histéresis típicos de muestras envejecidas, similar al de un material PZT endurecido. El campo coercitivo se incrementa a medida que el tamaño de grano disminuye, siendo este comportamiento similar en el material dopado. Sin embargo, la polarización remanente no presenta un comportamiento sistemático. En el material PZT dopado, tanto la polarización remanente como la de

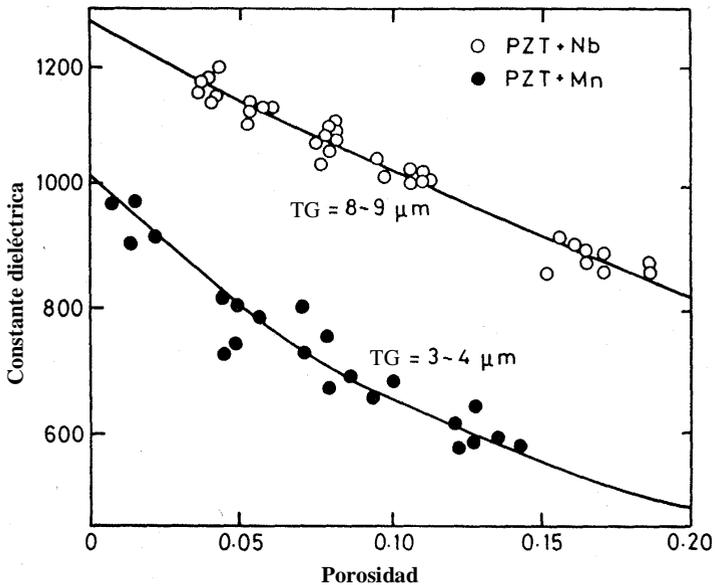
saturación disminuyen a medida que el tamaño de grano disminuye. Se considera que la resistividad en la frontera de grano es muy sensible al procesamiento en los materiales cerámicos PZT no dopados. Debido a este efecto, no es posible limitar la contribución de la carga espacial en estos materiales PZT no dopados, lo que impide establecer una correlación directa con el tamaño de grano. Por esta razón, para la caracterización electromecánica, se utilizan materiales cerámicos PZT dopados que permiten discriminar el efecto de carga espacial del de tamaño de grano³².

En general, las propiedades piezoeléctricas aumentan con el tamaño de grano, siendo esta dependencia más acusada a temperatura ambiente. En la Figura 2.5 se muestra la dependencia con el tamaño de grano del coeficiente de acoplamiento electromecánico k_p , para diferentes temperaturas.

Figura 2.5. Factor de acoplamiento electromecánico k_p en función del tamaño de grano para cerámicas de PZT dopadas con niobio, a las temperaturas de 15, 100 y 300°K³².

En los materiales cerámicos PZT de grano fino la reducción de los distintos tipos de dominios disminuye la polarización de saturación y los coeficientes piezoeléctricos y de acoplamiento electromecánico debido a la reducción de la contribución extrínseca. Hay muchas ventajas en producir materiales piezoeléctricos de grano fino (submicrónicos). Sin embargo, con el objeto de mantener altas las propiedades piezoeléctricas, se requieren nuevas estrategias de dopantes que puedan activar las contribuciones extrínsecas.

2.4 EFECTO DE POROS SOBRE LAS PROPIEDADES: MODELO TEÓRICO



Generalmente, la constante dieléctrica de las cerámicas se incrementa al aumentar la densidad. En otras palabras, la constante dieléctrica disminuye al aumentar la porosidad⁴³ (Figura 2.6). En el caso de las cerámicas ferroeléctricas, las propiedades elasto-dieléctricas y piezoeléctricas dependen tanto de la porosidad como del tamaño de grano, como se ha visto en la sección anterior. Por consiguiente, con el objeto de estudiar la dependencia de las propiedades de las cerámicas ferroeléctricas con respecto a la porosidad, es necesario que las muestras a

analizar posean un tamaño de grano similar pero con un nivel de porosidad diferente. Un ejemplo de este efecto se recoge en la Figura 2.6, para distintos tamaños de grano y porosidad, controlados por medio de la cantidad de aglomerante añadido o por el proceso de sinterización empleado⁴⁴.

La cerámica que contiene poros se considera como una mezcla de dos fases, en la cual los poros de baja constante dieléctrica, están dispersos en una matriz cerámica de alta constante dieléctrica. Los poros abiertos se eliminan normalmente cuando la porosidad disminuye por debajo del 10% (es decir para una densidad relativa mayor de 90%). La dependencia de las propiedades de las cerámicas ferroeléctricas con la porosidad puede analizarse mediante las ecuaciones propuestas para una mezcla de dos fases (o composite de conectividad 3-0) basada en un modelo teórico de esferas o cubos⁴⁵⁻⁴⁶.

Arai y col.⁴⁷ han reportado el incremento de la constante dieléctrica de cerámicas PZT con el tamaño de poro y la porosidad. El tamaño de poro está controlado mediante la sinterización de una mezcla de polvo cerámico PZT y partículas esféricas orgánicas de varios tamaños.

Figura 2.6. Constante dieléctrica a 100 kHz para cerámicas PZT en función de la porosidad⁴⁴.

La forma del poro es esférica para procesos de sinterización normal, mientras que para prensado en caliente es de forma elipsoidal plana, con el eje más largo perpendicular al esfuerzo aplicado. Como se muestra en la Figura 2.6, existen diferencias en la velocidad de cambio de la constante dieléctrica al aumentar la porosidad entre sinterización normal y sinterización por prensado en caliente. La constante dieléctrica para una porosidad de $p=0.1$ es el 78% de aquella en $p=0$ para la sinterización normal, mientras que la constante dieléctrica medida bajo un campo paralelo a la dirección de prensado en caliente (normal al plano del poro) representa el 66%.

La microestructura de cerámicas compuestas de material cerámico y de poros cerrados corresponde a un sistema composite de dos fases con conectividad 3-0⁴⁸, como se indica en la Figura 2.7. Si la fase 1 (poro) es equidimensional (o esférica), una celda unidad del composite se puede representar por (Figura 2.7.B) la siguiente relación:

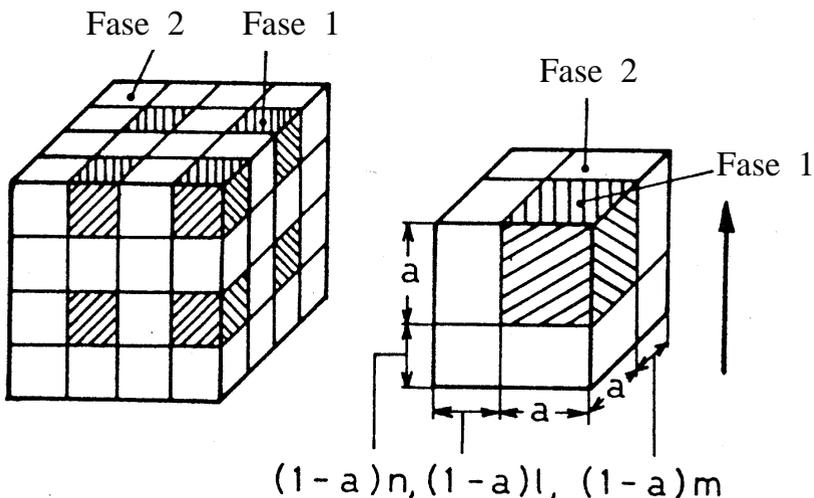
$$[a+(1-a)]^m[a+(1-a)n]^n=1 \quad [11]$$

donde $0 < a \leq 1$, $0 \leq m$, $0 \leq n$.

Figura 2.7. Representación esquemática de (A) un "composite" bifásico de conectividad 3-0 y (B) una celda unidad del composite en el caso en que la fase 1 sea cúbica⁴⁶.

Banno ha derivado la teoría⁴⁶ para las propiedades dieléctricas, elásticas y electromecánicas basadas en este modelo de composite de conectividad 3-0 y combinando las ecuaciones teóricas de los modelos de serie y paralelo⁴⁷ basados en la regla de las mezclas³. Las ecuaciones teóricas obtenidas por este autor, para las diferentes propiedades de cerámicas piezoeléctricas con poros cerrados y esféricos, se expresan a continuación.

Asumiendo que la constante dieléctrica relativa del poro ${}^1\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = {}^1K_{33}^T$ es la unidad, la constante dieléctrica está dada por la siguiente expresión:



$$K_{33}^* = K_{33} \left\{ 1 + \left(\frac{1}{a(K_{33} - 1) + 1} \right) a^2 - a^2 \right\} \quad [12]$$

donde K_{33} es la constante dieléctrica relativa del material cerámico en volumen, libre de poros (fase 2) y a^3 es la fracción en volumen de poros, p .

Asumiendo que el módulo elástico o de Young y el coeficiente de Poisson, σ , de los poros son nulos (${}^1E=0$ y ${}^1\sigma=0$), se obtienen las siguientes ecuaciones teóricas para las propiedades elásticas:

$$E^* = E(1 - a^2) = E(1 - p^{2/3}) \quad [13]$$

$$\sigma^* = \sigma(1 - a^2) = \sigma(1 - p^{2/3}) \quad [14]$$

donde E y σ son, respectivamente, el módulo elástico y el coeficiente de Poisson del material cerámico libre de poros.

El módulo elástico E^* , la complianza elástica s^* , y el coeficiente de Poisson σ^* de las cerámicas con poros cerrados se expresan así:

$$E_{33}^* = 1/s_{33}^* = E_{33}(1 - a^2) = (1/s_{33})(1 - a^2) \quad [15]$$

$$\sigma_{31}^* = \sigma_{31} (1 - a^2) \quad [16]$$

$$E_{11}^* = 1/s_{11}^* = E_{11} (1 - a^2) = (1/s_{11})(1 - a^2) \quad [17]$$

$$\sigma_{12}^* = \sigma_{12} (1 - a^2) \quad [18]$$

donde E_{33} , s_{33} , σ_{31} , E_{11} , s_{11} y σ_{12} , son los valores correspondientes al material cerámico, libre de poros.

Asumiendo que ${}^2s_{ij} \ll {}^1s_{ij}$, ${}^2d_{ij} \gg {}^1d_{ij}$, la constante piezoeléctrica d_{31} está dada por:

$$d_{31}^* = d_{31} \left\{ 1 - a + \frac{a(1-a)}{1-a^2} \right\} \quad [19]$$

d_{31} es el valor correspondiente en el material cerámico sin poros.

El factor de calidad mecánico, Q_m y la tangente de pérdida mecánica, $\text{tg } \delta_m$, y eléctrica, $\text{tg } \delta$, se expresan así (asumiendo que la tangente de pérdidas de poros es cero):

$$Q_{m33}^* = \frac{1}{\text{tg}^* \delta_{m33}} = \frac{1}{{}^2 \text{tg} \delta_{m33}} = {}^2 Q_{m33} \quad [20]$$

$$Q_{m11}^* = \frac{1}{\text{tg}^* \delta_{m11}} = \frac{1}{{}^2 \text{tg} \delta_{m11}} = {}^2 Q_{m11} \quad [21]$$

$$\text{tg}^* \delta_{33} = {}^2 \text{tg} \delta_{33} \quad [22]$$

$$\text{tg}^* \delta_{11} = {}^2 \text{tg} \delta_{11} \quad [23]$$

Puesto que el factor de acoplamiento electromecánico radial k_p se expresa en la siguiente forma:

$$k_p^2 = \frac{2d_{31}^2}{\varepsilon_{33}^T s_{11}^E (1 - \sigma_{12}^E)} \quad [24]$$

y como k_p^* es una función de ε_{33}^{*T} , s_{11}^{*E} , σ_{12}^{*E} , y d_{31}^* , se puede obtener una ecuación teórica para k_p^* usando las ecuaciones [12], [17], [18] y [19].

En general se concluye que la constante dieléctrica, el módulo de Young, complianza elástica, el coeficiente de Poisson, la constante piezoeléctrica, y el factor de acoplamiento electromecánico son dependientes no solo de la fracción de volumen, sino también de la forma y distribución de poros. Por el contrario, el factor de calidad electromecánico y la tangente de pérdidas dieléctricas no tienen dependencia de la porosidad. Además, la teoría predice que las propiedades dieléctricas, elásticas y electromecánicas no tienen dependencia del tamaño de poro para alguna porosidad dada con un factor de forma efectivo de poros, debido a que ningún término para el tamaño de poros (fase 1) está involucrado en las ecuaciones basadas en el modelo modificado de cubos.

Distintas expresiones teóricas para las propiedades piezoeléctricas de composites han sido propuestas por Furukawa y col.⁴⁹ y Yamada y col.⁵⁰ basadas en modelos esféricos y elipsoidales, respectivamente. Newnham y col.⁴⁸ y Safari⁵¹ derivaron las ecuaciones de modelos de serie y paralelo, y luego Banno⁵² ha propuesto ecuaciones teóricas para las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de composites ferroeléctricos, basadas en el modelo modificado de cubos.

1. G. Y. Onoda, "Green Body Characteristics and their relationship to finished microstructure", in *Ceramic Microstructures '76* (eds. R. M. Fulrath and J. A. Pask), Westview Press, Boulder, Co., pag. 163-83 (1977).
2. R. W. Rice, "Evaluating porosity parameters por porosity-property relations". *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 [7], 1801-8 (1993).
3. W. Lee, W. Rainforth, "Ceramic Microstructures". Chapman & Hall, Londres, 1ª edición (1994).
4. R. W. Rice, "Microstructure dependence of mechanical behaviour of ceramics", en *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 11. Properties and Microstructure, Academic Press, New York, pp. 199-381(1977).
5. F. P. Knudsen, "Dependence of mechanical strength of brittle polycrystalline specimens on porosity and grain size". *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 [8], 376-88 (1959).
6. R. F. Cook, B. R. Lawn, C. J. Fairbanks, "Microstructure-Strength Properties in Ceramics: I, Effect of Crack Size on Toughness". *J. Am. Ceram. Soc.* 68[11], 604-15 (1985).
7. R. C. Pohanka, S. W. Freiman, B. A. Bender, "Effect of the Phase Transition on the Fracture Behavior of Barium Titanate". *J. Am. Ceram. Soc.* , 61, 72-75 (1978).
8. R. F. Cook, S. W. Freiman, B. R. Lawn, R. C. Pohanka, "Fracture in Ferroelectric Ceramics". *Ferroelectrics*, 50, 267-72 (1983).
9. R. C. Pohanka, S. W. Freiman, K. Okazaki, S. Tashiro, "Fracture of Piezoelectric Materials", in *Fracture Mechanics of Materials*, Vol. 5, p. 356. Editado por R. C. Bradt, A. G. Evans, D. P. H. Hasselman, F. F. Lange. Plenum Press, New York (1983).
10. Z. Zhang, R. Raj, "Influence of Grain Size on Ferroelastic Toughening and Piezoelectric Behavior of Lead Zirconate Titanate". *J. Am. Ceram. Soc.* 78 [12], 3363-68 (1995).
11. K. Mehta, A. V. Virkar, "Fracture Mechanisms in Ferroelectric-Ferroelastic PZT Ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.* 73 [3] 567-74 (1990).
12. K. Okazaki, "Mechanical Behavior of Ferroelectric Ceramics". *Am. Ceram. Soc. Bull.* 63[9], 1150 (1984).
13. S. Kim, D. Kim, J. Kim, S. Cho, "Effect of Grain Size and Poling on the Fracture Mode of Lead Zirconate Titanate Ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.* 73[1], 161-63 (1990).
14. B. Jaffe, W. Cook, Jr., H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", p. 53-114 Academic Press, New York (1971).
15. R. W. Whatmore, A. Patel, N. M. Shorrocks, F. W. Ainger, "Ferroelectric Materials for Thermal IR Sensors State-Of-The-Art And Perspectives". *Ferroelectrics* 104, 269-283 (1990).
16. J. H. J. Fluitman, "Micro Actuator Principles", en *Actuator 96*, 5th International Conference on New Actuators, Conference Proceedings. Editor H. Borgmann, publicado por Axon Technologie Consult GmbH, Bremen, Germany (1996).
17. G. Arlt, "The Influence of the Microstructure on the Properties of Ferroelectric Ceramics". *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio* 34[5-6] 267-271 (1995).
18. W. Cao, C. Randall, "Grain Size and Domain Size Relations in Bulk Ceramic Ferroelectric Materials". *J. Phys. Chem. Solids* 57[10]1499-1505 (1996).
19. C. A. Randall, A. G. Rossetti, W. Cao, "Spatial Variations of Polarization in Ferroelectrics and Related Materials". *Ferroelectrics* 150, 163-69 (1993).
20. R. E. Newnham, "Size Effects and Nonlinear Phenomena in Ferroic Ceramics". En *Third Euro-Ceramics*, V. 2, p. 1-9, editado por P. Durán y J. F. Fernández, España (1993).
21. G. H. Haertling, "Hot Pressed Lead Zirconate-Titanate Ceramics Containing Bismuth". *Am. Ceram. Soc. Bull.* 43, 875-879 (1964).
22. H. J. Geseman, "Influencia del Tamaño de Grano sobre las Propiedades Piezoeléctricas y sobre el Proceso de Polarización de Cerámicas de Titanato Circonato de Plomo". (En alemán). *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 42, 60 (1965).
23. A. H. Webster, T. B. Weston, "The Grain-Size Dependence of the Electromechanical Properties in Lead Zirconate-Titanate Ceramics". *J. Can. Ceram. Soc.* 37, 51-54 (1968).

24. K. Okazaki, K. Nagata, "Effects of Density and Grain Size on the Elastic and Piezoelectric Properties of Pb(Zr-Ti)O₃ Ceramics". *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.* 4, 404 (1972).
25. H. Ouchi, K. Nagano, S. Hayakawa, "Piezoelectric Properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ Solid Solution Ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.* 48, 630-35 (1965).
26. H. T. Martirena, J. C. Burfoot, "Grain Size Effects on Properties of Some Ferroelectric Ceramics". *J. Phys. C: Solid State Phys.* 7, 3182-92 (1974).
27. K. Keizer, E. H. Janssen, K. J. De Vries, A. J. Burggraaf, "Influences of Particle Size and Structure of ZrO₂ on Microstructure Development and Dielectric Constant of Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃". *Mater. Res. Bull.* 8, 533-44 (1973).
28. A. J. Burggraaf, K. Keizer, "Effects of Microstructure on the Dielectric Properties of Lanthana Substituted PbTiO₃ and Pb(Zr,Ti)O₃-Ceramics". *Mater. Res. Bull.* 10, 521-28 (1975).
29. M. Piasarski, "The Influence of Hydrostatic Pressure on the Dielectric Properties of Pb(Zr, Ti)O₃ Solutions from the Morphotropy Region". *Ferroelectrics*, 81, 297-300 (1988).
30. G. Rossetti, "Structural and Thermodynamical Investigation of the Ferroelectric Phase Transition in Lanthana-Substituted Lead Titanate". Tesis Ph.D. The Pennsylvania State University, University Park, PA (1993).
31. T. Yamamoto, "Optimum Preparation Methods for Piezoelectric Ceramics and Their Evaluation". *Am. Ceram. Soc. Bull.* 71[6]978-85 (1992).
32. C. Randall, N. Kim, J. Kucera, W. Cao, T. Shrout, "Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase-Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.* 81[3] 677-88 (1998).
33. M. de Keijsers, "Effects of Crystalline Size in PbTiO₃ Thin Films". *Appl. Phys. Lett.* 59, 3556-59 (1991).
34. K. R. Udayakumar, "Thickness-Dependent Electrical Characteristics of Lead Zirconate Titanate Thin Films". *J. Appl. Phys.* 77, 3981-86 (1995).
35. H. Fujisawa, S. Nakashima, M. Shimizu, H. Niu, "Dependence of Electrical Properties of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films on the Grain Size and Film Thickness". ISAF 1998, Suiza. Proceedings of the Eleventh IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics. Editores: E. Colla, D. Damjanovic, N. Setter, 77-80 (1998).
36. X. L. Zhang, Z. X. Chen, L. E. Cross, W. A. Schulze, "Dielectric and Piezoelectric Properties of Modified Lead Titanate Zirconate Ceramics from 4.2 to 300 K". *J. Mater. Sci.* 18, 968-72 (1983).
37. N. Kim, "Grain Size Effect on the Dielectric and Piezoelectric Properties in Compositions Which are near the Morphotropic Phase Boundary of Lead Zirconate-Titanate Based Ceramics". Tesis Ph. D. The Pennsylvania State University, University Park, PA (1994).
38. C. Randall, N. Kim, W. Cao, T. R. Shrout, "Domain-Grain Size Relation in Morphotropic Phase Boundary, Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃". *U.S.-Jpn. Semin. Dielectr. Piezoelectr. Ceram.*, 7th, 145-48 (1995).
39. L. Mitoseriu, V. Tura, C. Papusoi, T. Osaka, M. Okuyama, "A Comparative Study of the Grain Size Effects on Ferro-Para Phase Transition in Barium Titanate Ceramics". *Ferroelectrics* 223, 99-106 (1999).
40. W. L. Warren, D. Dimos, B. A. Tuttle, R. D. Nasby, G. E. Pike, "Electronic Domain Pinning in Pb(Zr,Ti)O₃ Thin-Films and Its Role in Fatigue". *Appl. Phys. Lett.* 65[8]1018-20 (1994).
41. R. Herbiet, U. Robels, H. Dederichs, G. Arlt, "Domain Wall and Volume Contributions to Material Properties of PZT Ceramics". *Ferroelectrics* 98, 107-21 (1989).
42. G. Arlt, N. A. Pertsev, "Force Constant and Effective Mass of 90° Domain Walls in Ferroelectric Ceramics". *J. Appl. Phys.* 70[4] 2283-89 (1991).
43. G. Economos, "Ceramic Fabrication Processes". W. D. Kingery, Ed., John Wiley & Sons, Nueva York, p. 201 (1958).
44. K. Okazaki, H. Igarashi, "Ceramic Microstructure '76". Ed. R. M. Fulrath, J. A. Pask, Westview Press, p. 564 (1976).
45. W. Wersing, K. Lubitz, J. Mohaupt, "Dielectric, Elastic and Piezoelectric Properties of Porous PZT Ceramics". *Ferroelectrics*, 68, 77-97 (1986).

46. H. Banno, "Effects of Shape and Volume Fraction of Closed Pores on Dielectric, Elastic, and Electromechanical Properties of Dielectric and Piezoelectric Ceramics-A Theoretical Approach". *Ceram. Bull.* 66[9] 1332-37 (1987).
47. T. Ota, J. Takahashi, I. Yamai, "Effect of Microstructure on the Dielectric Property of Ceramics". En *Electronic Ceramic Materials*, editor J. Nowotny, Trans Tech Publ. Key Engineering Mater. 66-67 (1992).
48. R. E. Newnham, D. P. Skinner, L. E. Cross, "Connectivity and Piezoelectric-Pyroelectric Composites". *Mater. Res. Bull.* 13[5] 525-36 (1978).
49. T. Furukawa, K. Fujino, E. Fukada, "Electromechanical Properties in the Composites of Epoxy Resin and PZT Ceramics". *Jpn. J. Appl. Phys.* 15[11] 2119-29 (1976).
50. T. Yamada, T. Ueda, T. Kitayama, "Piezoelectricity of a High-Content Lead Zirconate Titanate/Polymer Composite". *J. Appl. Phys.* 53[6] 4328-32 (1982).
51. A. Safari, "Perforated PZT-Polymer Composites with 3-1 and 3-2 Connectivity for Hydrophone Applications". Tesis Ph.D., Pennsylvania State University, p. 34-48 (1983).
52. H. Banno, "Theoretical Equations for Dielectric and Piezoelectric Properties of Ferroelectric Composites Based on Modified Cubes Model". *Jpn. J. Appl. Phys.* 24 Suppl. [24-2] 445-47 (1985).

Capítulo 3

Procedimiento experimental y
técnicas experimentales

3.1 SUPERFICIE ESPECÍFICA

La superficie específica del polvo cerámico se determinó mediante un equipo Monosorb Surface Area Analyzer, de la casa Quantachrome Corporation (USA), modelo MS-13, utilizando N₂ como adsorbato. La determinación de la superficie específica de muestras en polvo se puede realizar mediante tres métodos, a saber: el método gravimétrico, el método volumétrico y el método dinámico. En este trabajo se ha utilizado el método dinámico¹⁻³ de adsorción de gases, que es el más adecuado para superficies específicas bajas (<10 m²/g) y extremadamente bajas (~0.01 m²/g). Este método se basa en el principio de adsorción/desorción de una monocapa de gas (nitrógeno) en la superficie de las partículas del polvo, de acuerdo con la teoría desarrollada por Brunauer, Emmet y Teller (B.E.T.)⁴, utilizando exclusivamente un punto de la isoterma escogido en una zona lineal y que corresponde a una presión parcial (P/P_o) de 0.3. Mediante este procedimiento es posible medir superficies específicas de 0.025 m²/g con un error máximo del 10%. La ecuación de B.E.T. se expresa en la siguiente forma:

$$\frac{P}{V(P - P_o)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_o} \quad [1]$$

donde P es la presión de nitrógeno en equilibrio con la cantidad adsorbida V, P_o la presión de saturación de adsorbato puro a la temperatura de adsorción, V_m el volumen de gas que se requiere para formar una monocapa sobre la superficie de las partículas en condiciones normales de temperatura y presión, y C es una constante relacionada con la energía de adsorción del adsorbato sobre el adsorbente. La ecuación de BET tiene su campo de validez en la región de presiones parciales 0.05 < P/P_o < 0.35⁵. El procedimiento consiste en hacer pasar una mezcla de gases (N₂/He) a través del material cuya superficie se quiere determinar. En un momento determinado, se sumerge la muestra en nitrógeno líquido (77.5K), y el nitrógeno gaseoso, que circula por el interior del portamuestras, queda adsorbido hasta alcanzarse el equilibrio. Esto provoca un cambio en la conductividad térmica del gas dando lugar a un pico en el registro gráfico. La retirada del nitrógeno líquido, produce el calentamiento de la muestra y la desorción del nitrógeno adsorbido anteriormente produciéndose un pico de desorción con un área, en teoría idéntica, a la del pico de adsorción. El área de estos picos está relacionada con la cantidad de nitrógeno adsorbido, de tal forma que aplicando la ecuación de BET [1], se puede obtener el valor de la monocapa V_m. Por consiguiente, la superficie específica (S_e), que se define como el área superficial total contenida en una unidad de peso del polvo, se puede determinar aplicando la siguiente ecuación:

$$S_e = \frac{V_m S_o}{W} \quad (\text{m}^2/\text{g}) \quad [2]$$

donde V_m es el volumen de la monocapa de N₂ adsorbido, S_o la superficie ocupada por 1 cm³ de adsorbato y W el peso de la muestra. Las muestras fueron desgasificadas previamente a 150°C mediante el flujo de He/N₂ durante dos horas, a fin de eliminar especies químicas adsorbidas. El error estimado para este método está entre el 5-10%.

3.2 TAMAÑO DE PARTÍCULA

El tamaño de partícula para el 50% de la distribución (d₅₀), también conocido como tamaño medio, y la distribución del tamaño de partículas en los polvos cerámicos obtenidos se determinó mediante un analizador de tamaños de partículas de la marca Coulter LS 130, equipado con un láser que emite luz de 750 nm, y con una lámpara halógena de wolframio como fuente de luz polarizada. El medio dispersante utilizado para medir el tamaño de partícula fue agua. El polvo cuyo tamaño de partícula se desea medir, se pone en suspensión acuosa, con ultrasonidos para dispersar el material, colocándose en un módulo de fluido de agua, que se encarga de mantener el polvo en suspensión en el líquido mientras se realiza la medida.

Dependiendo del rango de tamaño de partícula que se quiere analizar, el equipo utiliza dos principios físicos:

El primero de ellos se fundamenta en la difracción que experimenta un haz de luz láser al interactuar con las partículas de sólido puestas en suspensión. El haz de láser al incidir sobre las partículas es difractado en diferentes direcciones, donde son recogidos por los correspondientes detectores. Las diferentes direcciones son función del tamaño de partícula. Este método sirve para medir exclusivamente tamaños de partículas comprendidos entre 0.5 y 800 μm .

Para determinar tamaños de partícula entre 0.1 y 0.5 μm se utiliza un haz de luz polarizada procedente de una lámpara halógena de wolframio con polarizador. Para este tipo de partícula, de tamaño cercano al de la longitud de onda de la luz, la diferencia entre la dispersión de la luz polarizada en sentido vertical y horizontal depende de la relación entre el tamaño de partícula y la longitud de onda de la luz. La intensidad de la luz dispersada se determina con distintos detectores dependiendo de su polarización y su longitud de onda (450, 600 y 900 nm). Este método se conoce como de dispersión diferencial de luz polarizada.

3.3 POROSIMETRÍA DE MERCURIO

La técnica utilizada para determinar la distribución de tamaño de poro y la porosidad abierta, fue la porosimetría de mercurio. La porosimetría de mercurio es una técnica ampliamente utilizada para el análisis de poros⁶. La técnica determina el volumen de mercurio forzado a entrar en los poros como una función de la presión, la cual está relacionada con el tamaño de poro mediante la ecuación de Washburn. En esta técnica, la muestra se coloca en un recipiente impermeable. El recipiente con la muestra en su interior es sometido a vacío (a fin de desgasificar la muestra) y relleno con un volumen conocido de mercurio. A continuación se aplica presión al mercurio de forma progresiva, produciéndose una intrusión gradual del mercurio en el medio poroso evacuado, seguida por la extrusión (es decir la expulsión del mercurio desde la estructura porosa) a medida que la presión va disminuyendo. A baja presión el mercurio solo está forzado a penetrar en canales porosos de gran diámetro de la muestra. Por tanto, el cambio de volumen de mercurio es pequeño. Cuando se aumenta la presión, el mercurio penetra en los poros más pequeños y se produce una gran reducción del volumen de mercurio. La porosimetría de mercurio es ampliamente empleada para determinar la distribución de tamaños de poro en el rango² de 2 nm a 1 mm de sólidos porosos mediante el análisis de la curva de intrusión, desde presiones de 4×10^{-3} hasta 414 MPa (0.6 – 60000 psia).

El método fue propuesto por primera vez por Washburn en 1921 y los primeros datos experimentales se publicaron en 1940 por Henderson y Ridgeway y Ross¹. El volumen de mercurio intrusionado en la muestra es registrado junto con el valor de la presión aplicada. Estos pares de valores describen la curva volumen de mercurio intrusionado frente a presión aplicada. Estos datos experimentales se analizan mediante la ecuación de Washburn:

$$P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad [3]$$

donde P es la presión aplicada, γ es la tensión superficial del mercurio medida a la temperatura del ensayo, θ el ángulo de contacto entre el mercurio y las paredes del capilar o poro, y r el radio equivalente del poro que se llena con mercurio, suponiendo que su sección transversal es circular (poros esféricos o cilíndricos). La curva volumen-presión puede ser convertida, aplicando un modelo de poros adecuado, en volumen o área de poro frente a radio de poro. El modelo más simple consiste en poros de forma cilíndrica, los cuales se vacían completamente cuando la presión es reducida a cero. Sin embargo, este modelo no guarda relación con la naturaleza real de la mayor parte de los medios porosos, los cuales consisten de una red de poros no cilíndricos interconectados. Puesto que algunos de los poros en el interior de las partículas no son directamente accesibles al mercurio durante el ciclo de llenado, ellos no se vaciarán durante el ciclo de extrusión, lo cual conduce a histéresis y retención o atrapamiento de

mercurio. La distribución medida del tamaño de poro es, entonces, directamente afectada por la forma del poro, la relación entre los espacios vacíos y las gargantas, y los efectos de percolación cooperativos de la estructura porosa.

Por tanto, cuando la presión es liberada después de la intrusión, la extrusión revela dos fenómenos generales: histéresis entre la intrusión y la extrusión, y el atrapamiento de mercurio cuando la presión es reducida a una atmósfera (0.1 MPa). Además, ocurre reintrusión desde el estado de retención de mercurio cuando se incrementa nuevamente la presión. Se considera, actualmente⁷, que la histéresis de intrusión-extrusión, la retención de mercurio, y la reintrusión dependen de la geometría de la red de poros tridimensional del material, y no simplemente de la distribución del tamaño de poro⁸⁻⁹. Day y col.⁷ han propuesto un modelo de intrusión/extrusión de mercurio considerando una matriz de redes cúbicas tridimensionales de nodos conectados entre sí por un poro dividido en tres segmentos, de distintos tamaños, con distribuciones unimodales y bimodales y de diferente ancho de distribución. Las distintas clases de tamaños de poros (asignados al azar) están ubicadas ya sea entremezcladas dentro de la matriz o bien separadas espacialmente. Los resultados de la aplicación de este modelo mediante simulaciones llevadas a cabo con un buen número de datos experimentales de intrusión-extrusión sobre sistemas bien caracterizados, han permitido proponer ciertas clases de comportamiento de la curva de intrusión-extrusión, Figura 3.1.

1. La clase 1 está caracterizada por una curva de intrusión abrupta con un claro límite a la intrusión. La extrusión presenta un ciclo de histéresis angosto y paralelo con un grado de retención de mercurio pequeño. La reintrusión rápidamente se une a la trayectoria de la primera intrusión. Este comportamiento representa un sistema unimodal angosto.
 2. La clase 2 posee un rango más amplio de intrusión con un claro límite a la intrusión. La extrusión conduce a un ciclo de histéresis ancho con un gran nivel de retención de mercurio, siendo indicativo de un amplio rango de tamaños de poro. La trayectoria de reintrusión se une con la de la primera intrusión en forma más gradual que en la clase 1.
 3. La clase 3 exhibe una intrusión abrupta pero con un proceso de extrusión casi horizontal, representando un sistema complejo que contiene ya sea una distribución ancha de poros o cuellos muy angostos en cavidades más grandes. Los efectos de percolación umbral probablemente juegan un papel más importante que lo usual en este tipo de estructura.
 4. La clase 4 representa estructuras bimodales con cierto grado de separación espacial. Hay evidencia de bimodalidad en la intrusión y extrusión, con ciclos de histéresis angostos y extrusión paralela a la intrusión. La reintrusión indica una bimodalidad característica. Los volúmenes relativos de poro observados en la intrusión pueden estar relacionados directamente con los dos sistemas de poros.
 5. La clase 5 representa un sistema más complejo que la clase 4. Hay evidencia de bimodalidad a partir de la curva de intrusión, pero la curva de extrusión se extiende sobre ambos procesos de intrusión. La reintrusión puede indicar evidencia de bimodalidad. Esta curva es indicativa de grupos de poros intermezclados, que conducen a una incertidumbre en la asignación de valores a los volúmenes relativos de poros de los grupos de poros.
- Algunos aspectos importantes de este modelo son:
- Una meseta (plateau) terminal bien definida en la curva de intrusión es indicativa de la penetración del mercurio dentro de un volumen total de poros identificable. Por otro lado, una meseta de extrusión extensa generalmente se asocia con una estructura de poros compleja.
 - Una curva de intrusión muy abrupta no siempre significa una distribución unimodal estrecha de tamaño de poro. Este tipo de estructura de poros uniforme genera un comportamiento de intrusión-extrusión único en el cual ambas curvas son abruptas y paralelas formando un ciclo de histéresis estrecho con retención de mercurio baja.
 - Una curva de intrusión con dos puntos de inflexión es consistente con alguna forma de distribución bimodal, pero la cuantificación no es posible si la histéresis es ancha y la retención de mercurio es grande. Sin embargo, en el caso especial de histéresis

estrechas y curvas paralelas, es probable que los dos grupos de poros estén separados espacialmente y que la mayoría de poros estrechos estén comunicados con los poros anchos.

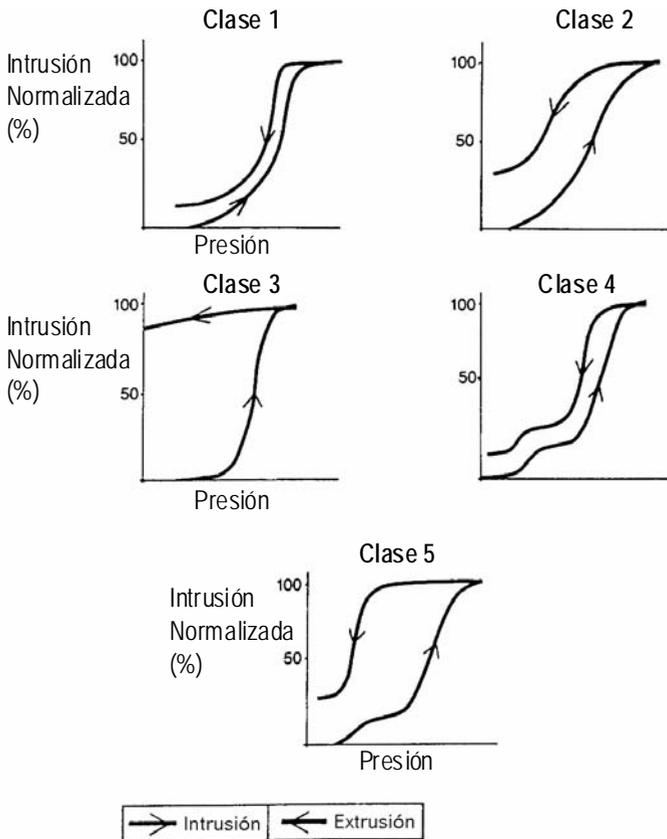


Figura 3.1. Clases tentativas del comportamiento de intrusión-extrusión⁷.

- En general, las limitaciones de esta técnica están relacionadas con:
- Los poros no son usualmente de forma esférica.
 - La presencia de poros con cuellos de botella o de otras formas con cuellos estrechos que interconectan volúmenes grandes. El mismo diámetro del cuello será asignado al de todo el volumen, de tal forma que las capilaridades se clasifican como poros de radio mucho más pequeño.
 - La suposición de una tensión superficial constante para el mercurio.
 - La fuente más grande de error en calcular el diámetro de poro es la suposición de un valor constante para el ángulo de contacto del mercurio. El ángulo de contacto entre el mercurio y la pared a medida que avanza en los poros bajo una presión en incremento puede diferir del ángulo de contacto a medida que se retira bajo una presión que disminuye gradualmente. El ángulo de contacto puede también verse afectado por la rugosidad superficial.

- El efecto de la compresibilidad del mercurio, el contenedor de la muestra, la muestra y el aire residual al incrementarse la presión.
- La ruptura de la estructura porosa por la elevada presión del mercurio durante la intrusión.
- Los efectos del tiempo. Los porosímetros dinámicos, en los cuales la presión cambia continuamente, generan distribuciones de tamaño de poro diferentes a las correspondientes a los porosímetros estáticos, donde la presión se incrementa en pasos, con tiempo suficiente para que el sistema llegue al equilibrio entre dichos pasos.
- La dificultad en la desgasificación de los sólidos con estructuras de poros finas, donde la existencia de una capa adsorbida reduce tanto el radio de poro como el diámetro de poro efectivo.
- El error relacionado con el tamaño de la muestra para los ensayos, puesto que al tener que fraccionarla para acomodarla al tamaño del portamuestras del equipo, se origina un aumento porcentual de la porosidad medida debido a la generación de fisuras y a la apertura de poros que estaban cerrados en la muestra original.

A pesar de estas limitaciones la porosimetría de mercurio ha probado ser una herramienta útil para investigar la estructura interna de los sólidos. Sin embargo, no debe considerarse como un método absoluto y debe tenerse cuidado en la interpretación de los datos.

Las medidas de porosidad en este trabajo se realizaron con un porosímetro de mercurio de modelo Autopore II 9220, de la casa Micromeritics. El intervalo de medida de poro del equipo es aproximadamente 3 nm a 360 μm y el rango de presiones de intrusión de mercurio de 4×10^{-3} a 414 MPa. Los ensayos se realizaron sobre muestras en polvo, muestras compactadas mediante prensado y muestras sinterizadas.

3.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El método de análisis de polvos cristalinos mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) ha jugado un papel muy importante en el desarrollo de la ciencia y la tecnología. Desde su introducción en 1917 por Hull en los Estados Unidos, y Debye y Scherrer en Alemania (por lo cual se suele llamar el método de Hull-Debye-Scherrer¹⁰), ha llegado a ser el método principal e indispensable para identificar fases cristalinas de materiales inorgánicos, metales y aleaciones, orgánicos y polímeros. Este método de análisis, usualmente no destructivo, requiere solo pequeñas cantidades de muestra (~ 0.1 mg), la cual puede presentarse en forma de polvo, sección sólida, película delgada sobre sustratos, precipitado y residuo. Un conocimiento de la estructura cristalina de los materiales es esencial para comprender las propiedades y como identificarlas, su comportamiento bajo varias condiciones, y para la caracterización del material en todas las etapas de su preparación.

La ley de Bragg define las condiciones para obtener difracción de rayos x cuando éstos inciden sobre un material cristalino:

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda \quad [4]$$

siendo $d_{(hkl)}$ la distancia (en \AA) entre los planos (hkl), θ el ángulo entre el haz incidente y colimado de rayos x y un plano atómico de la red cristalina, n es un número entero que da el orden de difracción, hkl son los índices de Miller asociados al plano, y λ es la longitud de onda de la línea característica de rayos x que se genera en el tubo de rayos x, y es usualmente el doblete $\text{CuK}\alpha$ con ¹⁰ $\text{CuK}\alpha_1=1.540562 \text{ \AA}$, y $\text{CuK}\alpha_2=1.54439 \text{ \AA}$, y $\text{CuK}\alpha=1.54184 \text{ \AA}$ el valor promediado acostumbrado entre estas dos longitudes de onda con un factor de peso tal que $\text{CuK}\alpha_1$ es dos veces el peso de $\text{CuK}\alpha_2$.

El ángulo de reflexión para un conjunto particular de planos (hkl) de la red es:

$$2\theta = 2 \operatorname{sen}^{-1} \left[\frac{\lambda}{2d_{(hkl)}} \right] \quad [5]$$

La reflexión ocurre solo en aquellos ángulos donde la dispersión desde planos sucesivos está en fase, y esto requiere que la diferencia de trayectoria sea un múltiplo entero n de la longitud de onda.

La intensidad relativa de la reflexión ($I_{(hkl)}$), integrada como el área relativa bajo la curva de la reflexión vs. 2θ , está dada por:

$$I_{(hkl)} = |F|^2 m \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\operatorname{sen}^2 \theta \cos \theta} \right) e^{-2M} \quad [6]$$

donde F es el factor de estructura¹¹ de la reflexión hkl y está determinado por las posiciones de los átomos, sus factores de dispersión y fases; m es el factor de multiplicidad y consiste en el número de planos diferentes en una estructura que tienen el mismo espaciado (de simetría equivalente), y sus valores están tabulados en función de hkl y del sistema cristalino; el término trigonométrico es el factor de polarización de Lorentz para la difracción de polvos; y el factor de temperatura e^{-2M} está asociado con el efecto de la vibración térmica de los átomos en torno a su posición principal, cuya amplitud aumenta al aumentar la temperatura y disminuye rápidamente al aumentar el ángulo θ . Este factor de temperatura puede omitirse, en general, en el campo de la difracción de polvos.

Con el objeto de obtener resultados satisfactorios en la difracción de polvos es necesario que: (1) el número de cristalitos que contribuyen a cada reflexión sea lo suficientemente grande para generar valores correctos y reproducibles de intensidades relativas, y que (2) las orientaciones preferenciales de los cristalitos sean las mínimas posibles. La primera condición suele ser satisfecha empleando polvo fino con un tamaño de cristalito menor a $5 \mu\text{m}$ y la segunda aplicando molienda prolongada con períodos de tiempo de hasta 30 minutos y rotando la muestra¹⁰. Debe indicarse que mientras mayor es el tamaño de cristalito más pequeña es la intensidad promedio observada y mayor la desviación media de la intensidad (menor reproducibilidad) y más ancha la distribución de tamaños de cristalito¹⁰. Si se desea obtener una intensidad de difracción máxima es necesario que el espesor (t) de la muestra sea lo suficientemente grande para que satisfaga la siguiente expresión¹⁰:

$$t = \frac{3.2}{\mu} \frac{\rho}{\rho'} \operatorname{sen} \theta \quad [7]$$

donde ρ y ρ' son, respectivamente, las densidades del material sólido del que está compuesto el polvo y la del polvo incluyendo los intersticios, μ es el coeficiente de absorción lineal del material sólido. En general, un espesor de 2 mm satisface esta condición para todos los especímenes, excepto aquellos constituidos exclusivamente por elementos ligeros, tales como compuestos orgánicos, la mayor parte de los polímeros y materiales carbonatados. También las películas delgadas de hasta 30-40 nm pueden analizarse si están bien cristalizadas. Por otro lado, si se requiere medir una intensidad con algún grado deseado de exactitud, debe obtenerse un número definido de cuentas (N), de acuerdo con la siguiente expresión para la desviación estándar relativa, σ_{Nrel} :

$$\sigma_{Nrel} = N^{-1/2} \quad [8]$$

Por tanto, para obtener una desviación estándar menor al 5% es necesario registrar más de 400 cuentas. Considerando la señal de fondo medida por el equipo, puede realizarse una estimación de la desviación estándar porcentual (σ_p) de la altura neta del pico mediante la siguiente expresión:

$$\sigma_p = \frac{100}{R-1} \left[\frac{R(R+1)}{N_T} \right]^{1/2} \quad (\%) \quad [9]$$

donde R es la relación entre la velocidad de conteo total del pico de intensidad y la correspondiente al fondo, y N_T es el número total de cuentas registradas en el máximo del pico (incluyendo el fondo). La ecuación anterior [9] puede asimismo emplearse para evaluar el error estadístico al determinar el área de un pico de difracción, como ocurre al determinar el tamaño de cristalito.

La recolección de datos de difracción suele realizarse para ángulos de incidencia del haz mayores que 5 o 6°, debido a la rápida caída de la intensidad para ángulos más pequeños.

Un difractograma de polvos es un conjunto de reflexiones en los cuales los espaciados de la red y las intensidades relativas son únicos para cada sustancia cristalina. Esta propiedad es la que permite identificar una sustancia al comparar su difractograma con el de una sustancia conocida (el difractograma patrón). Existe actualmente un archivo de patrones de difracción, conocido como Powder Diffraction File (PDF), mantenido por el Joint Committee Powder Diffraction Standards (JCPDS), en Pennsylvania (EEUU). El difractograma de una mezcla es el resultado de la superposición de los difractogramas individuales. El número de reflexiones se extiende desde tres hasta cerca de cien, en el rango 2θ hasta 90° con radiación $\text{CuK}\alpha$. El número se incrementa con las dimensiones de la celda unidad y con la reducción de la simetría de la estructura cristalina, y es generalmente independiente de la composición química.

Para el estudio de las muestras en la presente memoria se ha utilizado el método de polvo de Hull-Debye-Scherrer, empleando un difractómetro de la casa Siemens modelo D5000 con un generador Kristalloflex 710. El equipo está acoplado a un ordenador dotado de un programa, Diffract/AT que incorpora el sistema de control del aparato y el manejo y procesado de datos. Se trabajó con la radiación $\text{CuK}\alpha$ especificada anteriormente, filtro de níquel y un colimador del detector de 0.1 mm.

Las condiciones de trabajo empleadas para todos los análisis fueron: voltaje de 50 kV e intensidad de corriente de 30 mA y una rotación de la muestra de 60 rpm. Según la disponibilidad de muestra se utilizó una abertura de divergencia del haz de rayos x de 0.27, v_{20} , v_6 , a fin de optimizar la potencia de la radiación incidente sobre la superficie de la muestra.

3.4.1 Análisis cualitativo por DRX

El análisis de DRX por el método de polvo es la técnica más idónea para la identificación de fases cristalinas y para el análisis cualitativo de mezclas cristalinas. Puesto que cada fase cristalina de la mezcla produce un diagrama característico (difractograma) independiente de las otras fases, es posible separar los difractogramas superpuestos que se obtienen identificando los distintos componentes presentes con referencia a los patrones de cada fase.

Para el análisis cualitativo se utilizó una velocidad de barrido de 0.025°/s en el rango 2θ de 20° a 60° y modalidad de registro continuo.

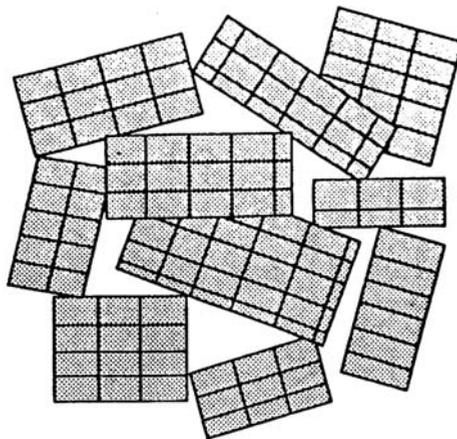
El análisis se realizó sobre muestras en polvo con tamaño de partícula submicrónico, discos sinterizados (tamaño de grano $<10\mu\text{m}$), y muestras de discos sinterizados y molidos en un mortero de carburo de wolframio y posteriormente en un mortero de Agata, con el objeto de obtener una distribución más uniforme de tamaño de partícula y disminuir la orientación preferencial, así como reducir el tamaño de partícula a un valor $< 5 \mu\text{m}$. Con el propósito de corregir los desplazamientos angulares en la preparación de la muestra, se utilizó como patrón de referencia silicio policristalino ($2\theta=28.45^\circ$), mezclado homogéneamente con el polvo de la muestra en mortero de Agata, y con una relación en peso de polvo/Si=4.

3.4.2 Tamaño de cristalito

El método de polvo también se emplea para la determinación del tamaño de partículas cristalinas en términos de la unidad más pequeña de la estructura cristalina¹⁰. El tamaño de cristal medido mediante esta técnica es más pequeño que el límite de medida del microscopio óptico o electrónico. Una partícula cristalina es usualmente un cristal imperfecto y presenta una estructura tipo mosaico semejante a un agregado de numerosas partículas más pequeñas, como se aprecia en la Figura 3.2.

Figura 3.2. Estructura de mosaico de los cristales reales¹³.

Estos cristales son considerados como las unidades más pequeñas de las partículas primarias que conforman el polvo cerámico, teniendo una gran influencia sobre el pico de



difracción de rayos x. Al tamaño de estos cristales se lo conoce como el tamaño de cristalito, y su rango¹² está entre ~ 10 nm y 1 μm. Por tanto, un cristalito es un dominio pequeño que produce difracción coherente, por lo cual también es conocido como dominio coherente. Para un material policristalino constituido por cristalitos suficientemente grandes y libres de deformación, la teoría de difracción predice que los picos de difracción estarán muy bien definidos, y en el caso ideal de un cristal perfecto su difractograma consistirá de líneas rectas. En los experimentos reales no se observan líneas en el difractograma, sino picos con cierto ancho debido a efectos combinados de un número de factores instrumentales y físicos¹⁰. La forma y el ancho de un pico dependen fundamentalmente del tamaño medio del cristalito (o distribución de tamaños) y de las imperfecciones particulares que posee la red cristalina, de tal forma que mientras mayores sean estos efectos, mayor será la semianchura del pico de difracción.

Para determinar el tamaño de cristalito se tiene la ecuación de Scherrer¹², obtenida a partir de la ley de Bragg (ecuación [4]) y de la semianchura del pico (B):

$$D_{(hkl)} = \frac{\lambda}{B \cos \theta_B} \quad [10]$$

donde $D_{(hkl)}$ es el tamaño promedio de cristalito medido perpendicularmente a la familia de planos (hkl), λ la longitud de onda de la radiación x incidente, B la semianchura del pico a mitad de altura. La semianchura debe corregirse para tener en cuenta el efecto instrumental del aparato de medida. Puesto que la influencia de tamaños de cristalito > 100-200 nm sobre el ancho de un pico de difracción es despreciable, se suele seleccionar una sustancia estándar constituida de cristalitos mayores que los tamaños anteriores, para determinar el factor de corrección instrumental adecuado dado por la semianchura b de la sustancia estándar. Este parámetro de

corrección b es la semianchura debido al aparato de medida y no está relacionado con la cristalinidad de la muestra. Suponiendo que β es la semianchura que depende exclusivamente del tamaño de cristalito de la muestra, la relación entre estos parámetros está dada por la siguiente expresión:

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad [11]$$

Por tanto, la ecuación [10] se transforma en la ecuación [12] para obtener el tamaño de cristalito $D_{(hkl)}$:

$$D_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad [12]$$

donde K es la constante de Scherrer que depende tanto de la forma del cristalito como de la manera de definir β y $D_{(hkl)}$, con un valor de 0.9 en general para el caso de esferas, y θ el ángulo de máxima intensidad del pico en radianes.

Para la determinación de tamaño de cristalito sobre muestras en polvo, se utilizó el pico singlete (111), en el rango 2θ de 37° a 40° , y con una velocidad de barrido de $3.6^\circ/h$, y en el modo de incremento por pasos. Para determinar la contribución del equipo al ancho del pico se utilizó como sustancia estándar de corrección silicio policristalino ($2\theta=28.45^\circ$). El análisis del pico se realizó mediante el programa Crysizpe, incluido en el software del difractómetro empleado. La constante de Scherrer utilizada fue de 0.9 y se eliminó la radiación $CuK\alpha_2$. El pico fue suavizado para eliminar las fluctuaciones experimentales. El tamaño de cristalito se determinó mediante la ecuación de Scherrer [12].

3.4.3 Relación de fases en la frontera morfotrópica de fases

El material cerámico PZT preparado en esta memoria tiene composición en la frontera morfotrópica de fases (MPB), con la relación $Zr/Ti=53/47$. Por tanto, los picos de su difractograma deben mostrar la presencia de las dos fases, romboédrica y tetragonal, de acuerdo con el diagrama de fases de este sistema. Esta técnica de DRX se ha utilizado para determinar la relación de fases romboédrica/tetragonal, para lo cual se analizó el pico doblete (002) y (200) en el rango 2θ de 43° a 46° . La velocidad de barrido fue de $3.6^\circ/h$, en el modo de incremento por pasos. El procedimiento de deconvolución del pico se realizó con el programa iterativo FIT, parte del programa Diffract/AT, que permite realizar el ajuste del pico en cuestión mediante una función adecuadamente seleccionada.

3.4.4 Determinación de parámetros de red

Para la determinación de parámetros de red se realizó un barrido en el rango 2θ de 20° a 100° , utilizando siete reflexiones, asociadas con los picos más intensos del difractograma. La velocidad de barrido realizado fue de $3.6^\circ/h$. Para corregir los desplazamientos angulares en la preparación de la muestra, se utilizó como patrón de referencia silicio policristalino ($2\theta=28.45^\circ$), mezclado homogéneamente con el polvo de la muestra en mortero de Agata, y con una relación en peso de polvo/Si=4. Sobre los picos asociados a las fases romboédrica y tetragonal se determinó previamente la relación de fases, mediante el procedimiento descrito anteriormente, y luego se halló los valores de espaciamento d de cada una de estas fases deconvolucionadas. Mediante un ajuste por mínimos cuadrado se determinó los parámetros de red correspondientes.

3.5 DILATOMETRÍA

Esta técnica permite estudiar las variaciones dimensionales que sufren los materiales cuando se los somete a un determinado tratamiento térmico. Toda reacción que implique un cambio de fases o aparición de líquido queda reflejada en cambios volumétricos, los cuales pueden registrarse mediante esta técnica. En consecuencia, esta técnica puede utilizarse para

calcular coeficientes de expansión térmica, realizar estudios dinámicos de la sinterización (permite obtener la temperatura óptima de densificación) y de la calcinación (temperatura óptima de calcinación), así como para realizar un seguimiento dinámico de los procesos de reacción-sinterización¹³⁻¹⁶ y diseñar ciclos de cocción.

A pesar de que los cambios dimensionales son, en general, anisótropos, midiendo la contracción o expansión del material a lo largo de una dirección se puede obtener información sobre los procesos que ocurren durante este tratamiento. El cambio dimensional se define como dL/L_0 , que refleja el cambio de la longitud inicial del compacto, L_0 , al adquirir una longitud L_s durante el tratamiento térmico. Si $L_s > L_0$ entonces $dL/L_0 > 0$ indicando que la muestra se ha expandido y que su densidad ha disminuido si no ha ocurrido variación de la masa del compacto (ver ec. [13]). Pero si $L_s < L_0$ se tiene que $dL/L_0 < 0$ indicando que la muestra ha contraído y su densidad ha aumentado (si no hay variación de masa del material). Usualmente los signos negativo y positivo se ignoran y la magnitud se reporta simplemente como una contracción o una expansión.

La relación entre la variación de densidad relativa ($\Delta\rho/\rho_0$) y el cambio dimensional ($\Delta L/L_0$) está dada por la siguiente expresión, en una primera aproximación¹⁷:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\Delta m}{m_0} - 3 \frac{\Delta L}{L_0} \quad [13]$$

siendo $\Delta m/m_0$ la variación relativa de la masa.

Para procesos de calentamiento a velocidad constante se puede registrar tanto la contracción como la velocidad de contracción en función de la temperatura. La velocidad de contracción se puede obtener directamente de la gráfica de contracción en función de la temperatura debido a la relación lineal que existe entre la temperatura y el tiempo durante el proceso.

Los ensayos dilatométricos se realizaron en un dilatómetro de la casa Netzch modelo 402 E/7. Se emplearon diferentes velocidades de calentamiento (3°C/min, 5°C/min, 10°C/min), en un rango de temperaturas entre 20°C y 1400°C, y en aire. Las muestras se compactaron mediante prensado isostático en cilindros de 2 – 3 cm de altura y ~ 1 cm de diámetro, y con sus caras plano paralelas. Durante el tratamiento de los datos se restaron las contribuciones del soporte y del palpador, determinadas mediante calibración previa.

3.6 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD) Y TERMOGRAVIMÉTRICO (TG)

El análisis térmico incluye un grupo de técnicas que relacionan determinados parámetros físicos y químicos de una muestra problema con los cambios de temperatura¹⁸. Los análisis térmicos más utilizados son el Análisis Térmico Diferencial (ATD) y la Termogravimetría (TG). La técnica ATD registra las diferencias de temperatura entre la muestra del ensayo y un material de referencia (químicamente inerte), generalmente α -alúmina, cuando ambas muestras se someten a idénticos regímenes de temperatura en un horno calentado a velocidad controlada. En el termograma obtenido, aparecen una serie de picos cuya posición está determinada por la composición química, estructura cristalina de la sustancia y los cambios energéticos (efectos exotérmicos y endotérmicos), debido a las reacciones que ocurren durante el calentamiento¹⁹. Por tanto, un termograma indica a qué temperaturas ocurren cada uno de esos cambios energéticos, y si las reacciones que los determinan transcurren con absorción de calor (picos hacia abajo) o con desprendimiento de calor (picos hacia arriba). En ausencia de cambios energéticos la línea base es horizontal. El área de un pico de ATD representa la energía involucrada en los diferentes procesos que ocurren. Esto permite utilizar el ATD en el estudio de transiciones en estado sólido, reacciones de descomposición de una sustancia, etc.

El análisis termogravimétrico (TG) es una técnica que registra los cambios de peso de un material en función de la temperatura o del tiempo.

En el presente trabajo se utilizó un analizador térmico de la casa Netzsch modelo STA 409, que incorpora un controlador de temperatura Netzsch TASC 414/2 controlado por un programa de ordenador. Las muestras del ensayo se colocaron en un crisol de platino. Las velocidades de calentamiento fueron de 3°C/min y 5°C/min, en un rango de temperatura de 20°C a 900°C.

3.7 MICROSCOPIA DE CALEFACCIÓN

La microscopía de calefacción es una técnica utilizada para estudiar el comportamiento térmico de los materiales cerámicos durante el ciclo de cocción. En intervalos de tiempo o de temperatura se puede analizar la imagen de la muestra, durante el tratamiento térmico, pudiendo obtener datos de las variaciones de la dimensión y forma de la muestra, el ángulo de contacto, reconociendo características como el reblandecimiento, la esfera o media esfera. Los materiales polifásicos o no homogéneos no tienen puntos de fusión claramente definidos, sin embargo, funden y reblandecen a medida que son calentados, en un rango de temperaturas más angosto o más ancho dependiendo de su composición química, antes de que finalmente alcance el estado líquido. Esta técnica permite establecer el comportamiento de sinterización y fusión típicos de estos materiales.

En esta técnica, la imagen de la muestra colocada sobre un sustrato de cerámica o platino, en el interior de un horno eléctrico, es magnificada por un microscopio. Durante el calentamiento ocurren cambios típicos de forma del material que permiten obtener información sobre el rango de temperaturas de sinterización, el punto de sinterización máxima, la temperatura de inicio del reblandecimiento, el punto de reblandecimiento máximo (el barril), el punto de fluencia (la esfera) y el punto de fusión total del material (la semiesfera)²⁰. Oficialmente se ha aceptado que tanto el punto de fusión como el de reblandecimiento ocurren cuando se alcanza una semiesfera de la muestra y cuando las líneas de la silueta han cambiado en forma notable, respectivamente. Las diferentes fases del proceso pueden observarse y registrarse fotográficamente. De este modo todo el ciclo puede ser observado, con la serie de micrografías dando una impresión del patrón de comportamiento del material.

El equipo consiste básicamente de tres unidades principales, montados mediante soportes en un banco óptico: 1) la fuente de luz, 2) el horno eléctrico con sustrato de la muestra, 3) lente de observación y cámara fotográfica.

El microscopio de calefacción utilizado fue de la casa Leica modelo Leitz. Las muestras en polvo se prensaron manualmente en cilindros de ~ 3 mm de altura sobre sustrato de alúmina, con una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto y hasta 1500°C. La observación se realizó secuencialmente en temperatura y en tiempo.

3.8 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD Y PÉRDIDA DE PESO

La determinación de la densidad aparente se realizó por inmersión en mercurio y en agua para las muestras en verde y sinterizadas, respectivamente, utilizando el método de desplazamiento de Arquímedes. La inmersión en agua se empleó para materiales de densidad aparente superior al 90% de la densidad teórica, pues en este caso el procedimiento es muy preciso. Sin embargo, cuando el material no ha densificado lo suficiente y presenta porosidad interconectada, la absorción de agua altera la medida, por lo cual se utiliza la inmersión en mercurio.

Para el caso de la inmersión en mercurio, la densidad aparente de la muestra se calculó mediante la siguiente expresión:

$$\delta = \frac{W}{W + R} \delta_{Hg} \quad [14]$$

donde δ es la densidad aparente de la muestra, W su peso en el aire, R su peso aparente en el mercurio, y δ_{Hg} la densidad del mercurio corregida a la temperatura de la medida.

Para el caso de la inmersión en agua, la densidad aparente de la muestra se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\delta = \frac{W}{W - R} \delta_{ag} \quad [15]$$

donde las variables tienen el mismo significado anterior, excepto δ_{ag} que es la densidad del agua.

La densidad teórica (δ_t) del material cerámico PZT se calculó mediante la siguiente expresión:

$$\delta = \frac{PM \cdot Z}{V_c \cdot N_A} \quad [16]$$

donde PM es el peso molecular del material, Z el número de moléculas en la celda unidad V_c , y N_A el número de Avogadro. El valor de V_c se determinó a partir de los valores de los parámetros de red obtenidos mediante DRX.

La pérdida de peso del material sinterizado se determinó por diferencia de pesada entre el compacto en verde y el material sinterizado.

3.9 MICROSCOPIA OPTICA DE LUZ REFLEJADA (MOLR)

Una primera evaluación del tamaño de grano, porosidad, identificación de fases presentes (según su color, forma, reflectividad y relieve), superficies de fractura, arranque de granos, homogeneidad, grado del desbaste y de acabado del pulido y la efectividad del ataque químico y/o térmico, se realiza por observación de las muestras mediante la técnica de MORL. Los estudios se realizaron en un microscopio óptico de luz reflejada de la casa Carl Zeiss modelo H-P1, que permite trabajar con luz polarizada, y que lleva acoplado un equipo fotográfico y un equipo automático de videoprinter.

3.10 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

La observación de las muestras mediante la técnica de microscopía requiere su preparación previa según el tipo de microscopio a usar.

Las muestras se cortaron a un tamaño conveniente mediante una microcortadora de la casa Buehler, modelo IsometTM, de disco circular impregnado de diamante, con un espesor de ~ 0.3 mm, y refrigerada con aceite o alcohol, según el caso. Se usaron velocidades de corte y presiones bajas a fin de minimizar los posibles daños a la muestra.

Las muestras se embutieron en una resina (Epofix Resin, marca Struers) con un endurecedor (Epofix Hardener, marca Struers), la cual fragua a temperatura ambiente. La mezcla se realiza en una proporción en volumen de 16 partes de resina con dos partes de endurecedor, evitando que se formen burbujas.

La muestra embutida se desbastó en una máquina desbastadora-pulidora automática de la casa Buehler, modelo Metaserv, utilizando una muela circular de desbaste, durante 10 minutos, girando a 150 rpm y en el mismo sentido de giro derecho del portamuestras, a presión cero, con agua como refrigerante/lubricante.

El proceso de pulido se llevó a cabo en cinco etapas.

En la primera etapa, se realizó un pulido con papel lija de carburo de silicio # 600 (Buehler), durante dos minutos en el sentido de giro izquierdo y otros dos minutos en el sentido de giro derecho, a 150 rpm y presión nula en ambos casos, y utilizando agua como refrigerante/lubricante.

En la segunda etapa, se utilizó un paño de tela (marca Buehler) con partículas de diamante de 9 μm de tamaño, utilizando aceite comercial de la misma casa Buehler, como lubricante y refrigerante. El pulido se realizó durante ~ 4 minutos en sentido izquierdo solamente y a 100 rpm y a una presión inferior a 100 N.

En la tercera, cuarta y quinta etapa se utilizaron paños de nylon con diamante de tamaño de partícula de 6, 3 y 1 μm , respectivamente. El pulido se realizó durante ~ 3 minutos primero en sentido izquierdo y luego igual tiempo en sentido derecho, a 100 rpm y con presión menor a 100 N.

Con el objeto de resaltar las fases presentes y los bordes de grano, se realizó ataque térmico y/o químico sobre las muestras pulidas.

En el ataque térmico la temperatura utilizada usualmente fue de un 10% inferior a la de sinterización de la muestra. El tiempo de ataque fue de ~ 3 minutos y con una velocidad de 15°C/min de calentamiento y de 30°C/min de enfriamiento.

El ataque químico se realizó con el siguiente reactivo: en 100 cm^3 de ácido clorhídrico (HCl) al 5% se colocaron 4 gotas de ácido fluorhídrico (HF) diluido al 40%. La muestra se sumergió en dicho reactivo durante 20 segundos, posteriormente se lavó en agua destilada y se secó con una lámpara de infrarrojos.

El funcionamiento del Microscopio Electrónico de Barrido está basado en la emisión de un haz de electrones sobre la muestra, en una zona muy localizada, produciéndose una interacción entre los electrones y los átomos de la muestra, que da lugar a electrones reflejados y retrodispersados, electrones secundarios, rayos x característicos, transiciones electrónicas internas, electrones Auger, fotones muy energéticos, etc. Los electrones retrodispersados y secundarios constituyen las señales de mayor interés en esta técnica²¹, debido a que varían como resultado de las diferencias en la topografía de la superficie a medida que el haz de electrones incide sobre la muestra. La imagen obtenida mediante un barrido de la muestra posee una profundidad de campo mayor que el microscopio óptico, debido a la mayor energía y penetración del haz de electrones en la muestra, lo que provoca una apariencia tridimensional de las imágenes. Actualmente la mayoría de los MEB suelen incorporar el microanálisis de elementos mediante una sonda de electrones (EPMA, *Electron Probe Microanalysis*), usando líneas de rayos x características. El análisis cuantitativo puede obtenerse con una exactitud del orden del 1% al 2% de la cantidad presente para un elemento dado.

Hay dos sistemas usados convencionalmente en los microscopios y las microsondas electrónicas. Estos son, los espectrómetros secuenciales o simultáneos, de dispersión de longitudes de onda, llamados WDS, y los espectrómetros simultáneos de dispersión de energías, llamados EDS. Los primeros permiten observar en forma secuencial o simultánea (dependiendo de si

el equipo dispone de un monocromador o de varios) las longitudes de onda que se desee medir, y los segundos permiten un análisis simultáneo multicanal de las energías dispersadas de todo el espectro. EDS es una técnica rápida de resolución espectral media y particularmente adecuada para análisis cualitativo y semicuantitativo. En cambio la técnica WDS es más lenta pero con una resolución espectral más alta, permitiendo obtener microanálisis cuantitativos sin interferencias espectrales.

El análisis microestructural de las muestras se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido de la casa Carl Zeiss modelo DSM-950 con un poder de resolución de 7nm (30 kV) y una profundidad de campo de 50 nm. El equipo tiene acoplado un espectrómetro EDS de la casa Tracor Northern, que incorpora en su programa la corrección ZAF. Esta corrección ZAF del programa tiene en cuenta la influencia del número atómico (Z), la absorción del detector (A) y la fluorescencia de rayos x inducida en la muestra (F). Las muestras fueron metalizadas mediante sputtering, recubriéndolas con una capa conductora de oro (≤ 10 nm) en unos casos y de grafito en otros casos (en microanálisis, pues la línea de oro se superpone con las líneas de fósforo y el circonio). Estos espesores de recubrimiento metálico son suficientes para eliminar los efectos de carga y degradación térmica.

3.11 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

Con el propósito de obtener una información más precisa sobre la morfología, tamaño y estado de aglomeración de las partículas de polvo se utilizó la Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). Las muestras en polvo se dispersaron en una rejilla de cobre cubierta con una película de carbono. A su vez, las muestras se cubrieron con una película de carbono para mejorar el contraste y eliminar los efectos de carga eléctrica. El análisis se realizó en un microscopio electrónico de transmisión de la casa Hitachi modelo H-7000 de 125 kV, con una resolución de 4 nm.

3.12 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE GRANO

La medida del tamaño de grano se realizó mediante dos métodos, basados ambos en micrografías obtenidas por MEB.

- 1) Método de interceptación²². Este método consiste en trazar líneas sobre las micrografías obtenidas por MEB y contar el número de intersecciones entre granos que se encuentran a lo largo de dicha línea. Este procedimiento debe realizarse sobre un número total de 300 granos por lo menos, de tal forma que la longitud total de todas las líneas trazadas en las fotografías sea lo suficientemente grande para que los resultados obtenidos sean fiables, reproducibles y representativos de la muestra.

La ecuación utilizada para la determinación del tamaño de grano (G) es:

$$G = \frac{L \times F}{N \times A} \quad [17]$$

donde L es la longitud de la línea sobre la que se mide el número de intersecciones N, F es el factor de forma que depende de la geometría de los granos (en el caso esférico vale 1.5), A es el número de aumentos de la micrografía sobre la cual se efectúa el cálculo.

- 2) Método del Analizador de Imágenes. Mediante este método se puede determinar directamente desde la muestra o indirectamente desde una fotografía o imagen obtenida por el scanner, el tamaño de grano así como todas las variables estadísticas usuales, esto es, desviación estándar, distribución del tamaño de grano, histograma, etc. El programa utilizado fue IMAGIST II, de la casa Princeton Gamma-Tech, Inc. El programa funciona en un ordenador bajo un entorno Unixis acoplado a un scanner. El valor del tamaño de grano obtenido por este método debe corregirse mediante el factor de forma, que para el caso esférico es 1.5.

3.13 PROPIEDADES ELECTROMECAÑICAS Y PIEZOELECTRICAS

En esta parte del presente capítulo se denominará propiedades finales a las propiedades que presenta el material sinterizado y electrodoado cuando se le somete a diferentes agentes externos, como campo eléctrico, esfuerzo, etc. Este grupo de propiedades (elásticas, dieléctricas y piezoeléctricas) constituye el comportamiento del material acabado en el régimen de trabajo para el cual fue diseñado.

Con el propósito de caracterizar estas propiedades según las normas establecidas²³, es necesario disponer de discos plano-paralelos. Para este efecto se utilizó la desbastadora-pulidora manual giratoria (Buehler) y agua como refrigerante/lubricante, con papel lija de carburo de silicio #320 inicialmente para un desbaste grueso y luego #600 para uno más fino. Las muestras se colocaron en la parte inferior de un troquel de acero girado manualmente, el cual produce con su peso un esfuerzo conveniente para obtener superficies plano paralelas de la muestra hasta un grado inferior a 10 µm. Posteriormente se realizó un ligero pulido sobre las

superficies desbastadas, utilizando el troquel en igual forma y presionando suavemente la muestra sobre vidrio plano impregnado con una película de polvo de alúmina de 12.5 μm , y con agua como lubricante. Los discos luego se sumergieron en acetona y se expusieron a un baño ultrasónico durante dos minutos para su limpieza. Las dimensiones finales de los discos fueron: diámetro 1.2-1.3 cm, espesor 1 mm.

Ambas caras de los discos desbastados fueron pintados con pintura de plata pura (marca Dupont) y secados en una estufa a 60°C durante diez minutos y luego a 140°C otros diez minutos. Los restos de electrodo entre las caras del disco fueron eliminados mediante un bastoncillo de algodón empapado en alcohol. El electrodo se sinterizó a 750°C durante media hora. La velocidad de calentamiento y de enfriamiento fue de 12°C/min. Sobre los discos así electrodados se realizaron pruebas de conductividad con un multímetro para verificar la calidad del electrodo.

3.13.1 Medidas Eléctricas

Las medidas eléctricas a temperatura ambiente se realizaron en corriente alterna, mediante un analizador vectorial de impedancias 4192A LF acoplado a un ordenador HP9000 serie 200, modelo 216, ambos de la casa Hewlett Packard. El software utilizado ha sido desarrollado en el Departamento de Electrocerámica del ICV-CSIC²⁴. Este analizador de impedancias permite realizar un barrido de frecuencias desde 5 Hz hasta 13 MHz, con una resolución de 1 mHz. El nivel de oscilación también es variable entre 5 mV y 1.1 V, con una resolución de 1 mV. En los ensayos eléctricos se emplearon voltajes de 0.2 mV para evitar fenómenos de polarización. Todas las medidas se realizaron usando un circuito equivalente RC en paralelo. Los parámetros determinados fueron la constante dieléctrica y la tangente de pérdidas ($\text{tg } \delta$) o factor de disipación. La constante dieléctrica se calcula a partir del valor de capacidad y las dimensiones de la muestra. El error en los valores determinados no sobrepasa en ningún caso el 3%. El valor de la tangente de pérdidas se evaluó a partir del ángulo de desfase entre la intensidad de corriente y el voltaje, siendo el error inferior al 0.5%.

Las medidas eléctricas a altas temperaturas se realizaron con el mismo equipo anterior y adicionalmente un horno tubular vertical asistido por un controlador de temperatura Eurotherm modelo 2404. La temperatura se determina mediante un termopar de Chromel-Alumel, situado justo encima de la muestra y conectado a un multímetro digital 3478A (Hewlett Packard), que transfiere las lecturas en mV al ordenador, el cual con el software desarrollado, y hecha la calibración adecuada de la temperatura, lo convierte a grados centígrados. La muestra se colocó sobre un sustrato de alúmina cubierto con platino. La velocidad de calentamiento empleada para la determinación de la temperatura de Curie fue de 0.5°C/min, en un rango de temperaturas desde 20°C hasta 500°C. La rigidez de los elementos que constituyen el sistema de medida garantiza una capacidad constante y despreciable comparada con la del material cerámico. La temperatura de Curie fue determinada en el punto de máxima constante dieléctrica. El error en la determinación de la temperatura de Curie es de $\pm 1^\circ\text{C}$. La velocidad de calentamiento empleada en la medida de la conductividad fue de 1°C/min, en un rango de temperaturas de 400°C a 700°C, y con un barrido de frecuencias de 100Hz a 10 MHz. Las medidas se realizaron cada 25°C. La evaluación de la conductividad de los materiales cerámicos y de la variación de ésta con la temperatura, se realizó mediante el análisis de impedancia compleja. El método de análisis de la impedancia en el plano complejo con el fin de determinar la conductividad de un material cerámico fue empleado por primera vez por Bauerle²⁵. El estudio mediante esta técnica proporciona además información sobre la microestructura del material²⁶⁻²⁸.

3.13.2 Medidas de Histéresis

Este equipo se utiliza para analizar y caracterizar eléctricamente materiales cerámicos ferroeléctricos no lineales tanto en volumen como en películas delgadas. El equipo utilizado es

de la casa Radiant Technologies, Inc, modelo RT6000HVS controlado por un ordenador tipo PC-486. El rango de voltaje es ± 4000 V.

Los discos electrodados se colocaron entre los electrodos del portamuestras del equipo, sumergidos en aceite de silicona. Se realizó un barrido de voltaje a partir de 500 V hasta un valor de voltaje cercano al que corresponde al valor de $(40 \text{ kV/cm}) \times \text{espesor de la muestra}$, obteniendo una curva de histéresis con una polarización de saturación superior a la adquirida en el paso anterior, en un valor menor al 3%. El número máximo de puntos para la curva de histéresis es de 500 puntos, con una velocidad de adquisición de datos variable (tiempo entre dos puntos de la histéresis) entre 0.5 ms/paso y 75 ms/paso. Mediante esta técnica se determinaron los valores de polarización de saturación, polarización remanente y campo coercitivo.

3.13.3 Medidas Piezoeléctricas

Los discos electrodados se sometieron a un campo eléctrico de corriente continua de 40 kV/cm, durante 30 minutos, en un baño de aceite de silicona a 120°C.

Los discos polarizados fueron caracterizados a fin de determinar las siguientes constantes dieléctricas-piezoeléctricas²⁹:

- La constante dieléctrica K_3^T .
- El factor de pérdida dieléctrica $\text{tg } \delta$.
- Los factores de acoplamiento electromecánico k_t y k_p , que corresponden a modos de vibración longitudinal (transversal a las caras del disco) y perpendicular (dirección radial o planar) al eje de polarización.
- La constante de frecuencia f_n ($f_n = f_r \times d$, siendo f_r la frecuencia de resonancia y d la dimensión) tanto en el modo longitudinal como en el planar.
- El factor de calidad mecánico Q_m , tanto en modo longitudinal como en planar.
- La constante piezoeléctrica d_{33} .
- La constante piezoeléctrica d_{31} .

Utilizando el método de resonancia²³ y a partir de la frecuencia resonante f_r (impedancia mínima) y de la frecuencia antirresonante f_a (impedancia máxima), se pueden obtener los distintos parámetros electromecánicos y piezoeléctricos de un material cerámico polarizado²⁹.

El equipo utilizado para la caracterización piezoeléctrica fue el mismo que para las medidas eléctricas, utilizando un portamuestras en el cual el disco permanece aproximadamente libre de tensiones, con el objeto de satisfacer condiciones de frontera para las ecuaciones piezoeléctricas, de mecánicamente libre o esfuerzo nulo (superíndice T). Este equipo tiene incorporado en su software un programa semiautomatizado, que determina todos los parámetros piezoeléctricos según las normas IEEE²⁹, anteriormente señalados (excepto d_{33}).

El parámetro piezoeléctrico d_{33} fue determinado mediante un método cuasi-estático con el equipo Berlincourt Piezo-d meter, acoplado a un ordenador tipo PC. Este equipo aplica una presión alterna de baja frecuencia (100 Hz) tanto a la muestra como a un estándar cuyo d_{33} es conocido, y recoge la información de la carga eléctrica acumulada en estos dos materiales.

3.13.4 Caracterización de la Actuación Electromecánica

Las propiedades del material cerámico PZT como actuador electromecánico se han determinado mediante un sistema de medidas desarrollado en el Departamento de Electrocerámica, ICV-CSIC, basado en un palpador LVDT (Linear Voltage Displacement Transducer, Solartron Metrology Digital Probe) acoplado a una tarjeta digital de acondicionamiento de la señal (Solartron Metrology Network Card) modelo DP2-RS485 de la casa Solartron Metrology, y controlado por un ordenador tipo PC (Hewlett Packard) con un programa diseñado específicamente para el manejo de datos³⁰. El sistema de medidas también incorpora un generador de funciones modelo 33120A (Hewlett Packard) que permitió realizar un barrido tanto de frecuencias desde 20 mHz hasta 120 mHz, como de tensión desde 0 hasta 10 V, pudiendo utilizar diferentes formas de señal de entrada. En este estudio se trabajó con señal

triangular por comodidad funcional. Esta señal se amplificó en un factor de 100 mediante una fuente amplificadora de voltaje (Bipolar Operational Power Supply/Amplifier) de la casa Kepco modelo BOP 1000M. El sistema permite determinar desplazamientos de hasta 0.94 mm con una resolución de $\pm 0.06 \mu\text{m}$. Mediante esta técnica se determinaron los valores de desplazamiento versus campo eléctrico aplicado.

3.13.5 Propiedades mecánicas-piezoeléctricas

Se llevaron a cabo ensayos de compresión para investigar la influencia tanto del tamaño de grano como de la modificación superficial sobre las propiedades mecánicas y piezoeléctricas de los materiales cerámicos PZT. Estos ensayos se realizaron en carga con una máquina de ensayos Instron modelo 8511 con un calibre especial de compresión y con una velocidad de control de carga de 2 MPa/s. La deformación de los especímenes se determinó mediante un transductor capacitor, el cual tiene un factor de conversión de 367 $\mu\text{m/V}$. La polarización mecánica del espécimen no polarizado y la despolarización de los especímenes polarizados se determinaron mediante un medidor de carga integral, con una constante de 1.04 $\mu\text{C/V}$. Los datos de esfuerzo, deformación y polarización se registraron a una velocidad de 2 Hz en un ordenador acoplado para el procesamiento de datos.

Las propiedades mecánicas-piezoeléctricas en función del esfuerzo aplicado durante los ensayos de compresión se determinaron sobre tres grupos de muestras mecanizadas en forma de prismas rectangulares de dimensiones 2x2x4 mm: sin polarizar, polarizadas en dirección paralela al eje vertical, y polarizadas en dirección perpendicular al eje vertical. Los esfuerzos se aplicaron tanto en dirección paralela al eje de polarización como en la dirección perpendicular a este eje.

3.14 BIBLIOGRAFÍA

1. T. Allen, "Particle Size Measurement". Vol. 2, 5ª edición, Chapman & Hall, Londres (1997).
2. F. M. Nelsen, F. T. Eggertsen, "Determination of Surface Area". Anal. Chem. 30, 1387-90 (1958).
3. M. I. Nieto, J. C. Diez, J. L. Oteo, M. V. Dabrio, "A Chromatographic Method for the Determination of Low Surface Areas". Chromatographia 12[2], 111-16 (1979).
4. S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers". J. Am. Chem. Soc. 60, 309-319 (1938).
5. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity". Academic Press, 2ª ed., Londres (1982).
6. J. Van Brakel, S. Modry, M. Svata, "Mercury Porosimetry: State of the Art". Powd. Techn. 29, 1-12 (1981).
7. M. Day, I. B. Parker, J. Bell, R. Fletcher, J. Duffie, K. S. W. Sing, D. Nicholson, "Modelling of Mercury Intrusion and Extrusion". En Characterization of Porous Solids III, Eds. J. Rouquerol, F. Rodríguez-Reinoso, K. S. W. Sing, K. K. Unger. Elsevier, Vol. 87, 225-34 (1994).
8. R. L. Portsmouth, L. Gladden, "Determination of Pore Connectivity by Mercury Porosimetry". Chem. Eng. Science 46[12], 3023-36 (1991).
9. C. D. Tsakiroglou, A. C. Payatakes, "A New Simulator of Mercury Porosimetry for the Characterization of Porous Materials". J. Colloid Interface Science, 137[2], 315-39 (1990).
10. H. P. Klug, L. E. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials". Ed. John Wiley and Sons, 2ª ed., Nueva York (1974).
11. C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics". John Wiley & Sons, Inc., 7ª ed., USA (1996).
12. Y. Arai, "Chemistry of Powder Production". Chapman & Hall, Londres (1996).
13. W. Young, I. Cutler, "Initial Sintering with Constant Rates of Heating". J. Am. Ceram. Soc. 53[12] 659-663 (1970).

14. Y. Moriyoshi, W. Komatsu, "Kinetics of Initial Sintering with Grain Growth". J. Am. Ceram. Soc. 53[12] 671-75 (1970).
15. C. Genuist, F. J. M. Haussonne, "Sintering of BaTiO₃: Dilatometric Analysis of Diffusion Models and Microstructure Control". Ceram. Intern. 14, 169-79 (1988).
16. S. S. Chandratreya, R. M. Fulrath, J. A. Pask, "Reaction Mechanisms in the Formation of PZT Solid Solutions". J. Am. Ceram. Soc. 64[7] 422-425 (1981).
17. H.J. Edrees, A. Hendry, "Shrinkage and Densification of Particulate Reinforced Ceramics Matrix Composites". Brit. Ceram. Trans. 98[1] 6-11 (1999).
18. W. W. Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis". 2ª edición, John Wiley & Sons, Nueva York (1974).
19. R. C. Mackenzie (editor), "Differential Thermal Analysis". Academic Press Inc., vol. 1 (1970).
20. A. Szymanski, "Technical Mineralogy and Petrography". Parte A, Elsevier Science Publishing Co., Inc., Polonia (1989).
21. J. Goldstein, D. Newbury, P. Echlin, D. Joy, C. Fiory, E. Lifshin, "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis". Plenum Press, Nueva York (1981).
22. L. L. Fullman, "Measurement of Particle Size in Opaque Bodies". Trans. Aime, 197, 447 (1953).
23. B. Jaffe, W.R. Cook Jr, H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics". Academic Press, London, 1971.
24. J. F. Fernández, "Influencia de la Utilización de Precursores en las Relaciones Microestructurales y Propiedades de Materiales Cerámicos Piezoeléctricos del tipo PZT". Tesis de Licenciatura. U.A.M. Madrid (1986).
25. J. E. Bauerle, "Study of Solid Electrolyte Polarization by Complex Admittance Method". J. Phys. Chem. Solids 30, 2657-70 (1969).
26. G. Chioldelli, P. Lupotto, "Experimental Approach to the Impedance Spectroscopy Technique". J. Electrochem. Soc. 138[9] 2703-11 (1991).
27. A. R. West, N. Hirose, "Characterization of Ferroelectric Materials by Impedance Spectroscopy". Bol. Sc. Esp. Ceram. Vidrio, 34[5-6] 496-500 (1995).
28. A. R. West, D. C. Sinclair, N. Hirose, "Characterization of Electrical Materials, Especially Ferroelectrics, by Impedance Spectroscopy". J. Electroceram. 1:1, 65-71 (1997).
29. Piezoelectric IEEE Standards on Piezoelectricity, ANSI/IEEE Std. 176. The Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, USA (1987).
30. P. Ochoa, "Desarrollo de Células Sensoras para su Integración en Pielas Artificiales". Proyecto Fin de Carrera para Ingeniería de Materiales, E.P.E.S., Universidad Politécnica de Madrid (2000).

Capítulo 4

Efecto del procesamiento
sobre la síntesis de PZT.
Influencia en las propiedades

4.1

INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos basados en titanato circonato de plomo, PZT, han sido muy estudiados y utilizados como elementos piezoeléctricos en una amplia variedad de aplicaciones⁴⁻⁵. Sin embargo, el estudio de la influencia de las características del polvo inicial PZT sobre las propiedades del material compacto final no ha sido objeto de tanta atención. El objetivo de este capítulo se centra en este estudio. Para ello se trabajó con polvo cerámico PZT de composición cercana a la frontera morfotrópica de fases obtenido por el método de calcinación reactiva en dos etapas.

4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En la Tabla 4.1 se resume las características generales de los materiales de partida empleados para la obtención del material cerámico PZT, así como sus principales impurezas. Se realizó la síntesis del titanato de circonio (ZT), mediante el método convencional de mezcla de óxidos, a partir de ZrO_2 , TiO_2 y Nb_2O_5 , con la siguiente composición:

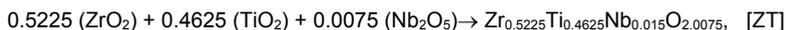


Tabla 4.1. Características de las materias primas empleadas.

| Material | Simetría | Tamaño de Partícula (d_{50}) | Pureza | Fabricante |
|---|--|----------------------------------|--|---------------------|
| PbO | 87% Ortorrómica +13% Tetragonal | 7.41 μm | 99.9 % | ALDRICH |
| ZrO ₂ | Monoclínica | 0.60 μm | 99 % SiO ₂ <0.09% TiO ₂ <0.08% Al ₂ O ₃ <0.06% | SEPR |
| TiO ₂ (ref. 720.004) ⁶ | 92% tetragonal (rutilo) + 8% tetragonal (anatasa) | 1.57 μm | 99.9% Al ₂ O ₃ <0.005% P ₂ O ₅ <0.004% ZrO ₂ <0.002% | Than et Mulhouse |
| Nb ₂ O ₅ | Monoclínica | 1.75 μm | 99.9% | FLUKA |
| SrCO ₃ | Ortorrómica | 2.72 μm | 99% Alcal.<0.03% Ba<0.02% Ca<0.2% | Carlo Erba |

La mezcla se homogenizó durante 3 horas en un molino planetario de ZrO₂ y con bolas del mismo material, usando como medio de mezcla alcohol isopropílico. Realizada la mezcla se procedió al secado del polvo, en una estufa a 60°C durante ~24 horas. Posteriormente, el polvo seco se tamizó a través de una malla de 100 μm . La mezcla se calcinó a 1400°C durante 4 horas en atmósfera de aire y en un crisol de Al₂O₃ tapado con una placa del mismo material. La velocidad de calentamiento y de enfriamiento fue de 3°C/min. Se utilizó un horno modelo Swedish Furnace AB acoplado con un controlador modelo Jumo D 95600. El polvo calcinado fue molido en molino planetario, durante 3 horas y en medio isopropílico. Esta molienda tiene por objeto desaglomerar los polvos calcinados y homogeneizar su tamaño de partícula. El polvo molido se secó a 60°C durante 24 horas y se tamizó en una malla de 100 μm . A continuación se molió en un molino de atricción con bolas de Y-TZP durante 3 horas en medio isopropílico, utilizando el dispersante orgánico DuramaxTM T-5003 (código 7-5995) de Rohm and Haas. Se añadió una cantidad de este dispersante igual al 0.84% en peso. La molienda en atricción en esta etapa es muy efectiva debido al aumento de la rapidez de molienda y a la disminución del diámetro de las

bolas (~2-3.8 mm) con respecto al molino planetario⁷. La fractura de las partículas del polvo ocurre por la aplicación de esfuerzos tanto compresivos como de cizalla. El polvo cerámico resultante se secó en una estufa a 60°C durante 24 horas, y se tamizó a través de una malla de 100 µm. De esta forma se obtuvo el polvo cerámico de titanato de circonio, ZT, para proceder luego en la segunda etapa a la síntesis del material PZT.

En la segunda etapa de calcinación se partió de la mezcla mecánica de ZT, PbO y SrCO₃, en las cantidades correspondientes a la composición nominal siguiente:



Estos óxidos se mezclaron durante 3 horas en el molino planetario de ZrO₂ con bolas del mismo material, en medio isopropílico. Posteriormente se procedió al secado del polvo en una estufa a 60°C durante 24 horas. El polvo seco se tamizó a través de una malla de 100 µm. A continuación se realizaron ensayos de calcinación a 775°C/4h, con diferentes condiciones de empaquetamiento del polvo. Las variables seleccionadas para estos ensayos fueron: presión, diámetro del compacto en verde (disco), atmósfera y área del crisol. Por tanto, se realizaron cuatro grupos de ensayos de calcinación, respectivamente.

En el primer grupo de ensayos se utilizaron discos compactados uniaxialmente a diferentes presiones y con un diámetro de 0.79 cm, en la siguiente forma:

- 1) Presión de 163 MPa, M1.
- 2) Presión de 21 MPa, M2.

En el segundo grupo de ensayos se mantuvo constante la presión de 45 MPa y se modificó el diámetro del disco compacto con los siguientes valores:

- 3) Diámetro = 1.5 cm, M3.
- 4) Diámetro = 0.6 cm, M4.

En el tercer grupo de ensayos se partió de un disco análogo al del ensayo 2 variando la atmósfera:

- 5) Disco compactado envuelto en lámina de platino, M5.

Los discos calcinados fueron posteriormente molidos en mortero de Agata, durante 10 minutos en cada caso, empleando acetona como disolvente.

En el cuarto grupo de ensayos se utilizó polvo en el interior de crisoles cilíndricos con diferente área en contacto directo con el aire. Los crisoles tuvieron los siguientes diámetros (y relación área/volumen, para una masa de 100 g):

- 6) 4 cm (A/V = 1), M6.
- 7) 7 cm (A/V = 3), M7.

Seleccionado el proceso de calcinación adecuado, según se indica en la sección 4.3.2.1, se procedió a la síntesis del polvo cerámico PZT. Los polvos sintetizados fueron molidos en molino de bolas de ZrO₂ durante tres horas, dejándose secar luego en una estufa a 60°C durante un día. A continuación el polvo seco se tamizó a través de un tamiz de 100 µm. Posteriormente se molió en atrición el polvo cerámico durante tres horas, utilizando el dispersante orgánico DuramaxTM T-5003. Se dejó secar el polvo en una estufa a 60°C durante un día y luego se tamizó a 100 µm. Al final de cada etapa de calcinación se realizó la caracterización de los polvos cerámicos mediante las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), porosimetría de mercurio, BET (superficie específica), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Láser-Coulter (tamaño de partícula).

La compactación de los polvos cerámicos se realizó mediante prensado uniaxial (prensa Tonindustrie, Alemania). Para ello se añadió como aglomerante una disolución de polímero acrílico (diluído al 20% en peso en acetona) en un 6% en peso respecto al polvo cerámico, realizando la mezcla manualmente con una paleta durante unos minutos hasta tener una pasta homogénea. La mezcla se dejó secar en una estufa a 60°C durante unos minutos. El polvo seco se tamizó a través de un tamiz de 300 µm. La función del aglomerante es conferir suficiente resistencia y propiedades elásticas al polvo cerámico para su compactación durante el proceso de prensado⁸. Posteriormente, se pesaron diferentes porciones de polvo cerámico, de 1.3 g cada

una, y se colocaron sucesivamente en un troquel de ~1.5 cm de diámetro, y se sometieron a una presión de ~45 MPa. El espesor de los discos obtenidos luego del prensado fue de ~0.15 cm. A continuación los discos se sometieron a un tratamiento térmico de eliminación de los materiales orgánicos utilizados (aglomerante y dispersante) de 600°C/1 hora.

Los discos correspondientes a los polvos cerámicos, una vez eliminado el polímero acrílico por quemado, fueron sinterizados isotérmicamente en un rango de temperaturas desde 1000°C hasta 1250°C y manteniendo fijo el intervalo de tiempo de 2 horas en todos estos tratamientos térmicos. A la temperatura de máxima densificación se realizaron ensayos de sinterización en tiempos de 1 a 8 horas para determinar el tiempo de sinterización más adecuado.

Las muestras se sinterizaron en una atmósfera de PbO producida por un tampón consistente en una mezcla de $\text{PbZrO}_3 + 5\% \text{ZrO}_2$ ⁹⁻¹² añadido en un 5% en peso y depositado en un crisol de alúmina, separado de las muestras. Las muestras previamente pesadas en aire, se colocaron sobre un sustrato de platino. Todo el sistema se colocó en el interior de un crisol de alúmina cerrado y sellado con ZrO_2 .

La densidad aparente (δ_a) de los discos sinterizados se determinó mediante el método de Arquímedes por inmersión en agua, empleando una balanza Mettler AB104 con una precisión de ± 0.0001 g y cuyo rango de medidas es de 10 mg a 101 g. Las pérdidas de peso se determinaron por diferencias de peso entre el material antes de sinterizar y el material sinterizado. La densidad teórica (δ_t) se calculó mediante la ecuación [3.16], habiendo previamente determinado la relación de fases romboédrica/tetragonal según el procedimiento indicado en la sección 3.4.3, para obtener el valor del volumen de la celda unidad V_c .

La observación de la microestructura de las muestras se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). Previamente las muestras se prepararon de la manera descrita en las secciones 3.10 y 3.11, respectivamente. La determinación del tamaño de grano de los materiales se efectuó sobre micrografías obtenidas mediante MEB, de la manera indicada en la sección 3.12. La preparación de los discos y la determinación de sus propiedades dieléctricas y piezoeléctricas se realizó siguiendo los procedimientos descritos en la sección 3.13.

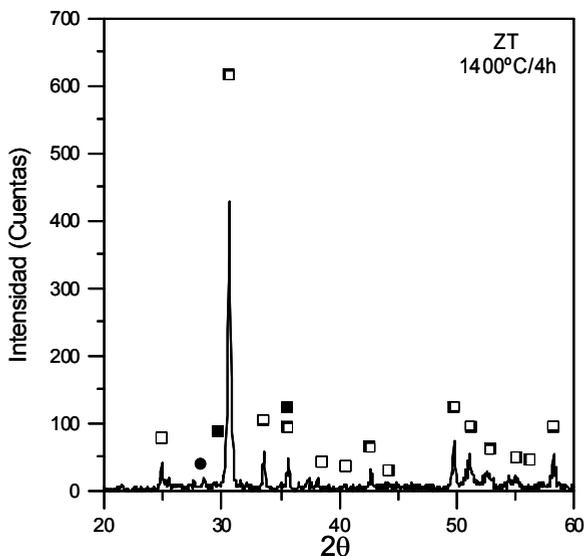


Figura 4.1. DRX del polvo de ZT calcinado a 1400°C/4h. □ $\text{Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$, ■ ZrTiO_4 , ● ZrO_2 .

4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1 Síntesis del Titanato de Circonio (ZT)

La Figura 4.1 muestra el espectro obtenido mediante DRX del material ZT. Se observa la presencia de dos fases cristalinas, siendo la fase mayoritaria $Zr_5Ti_7O_{24}$ (JCPDS # 34-0209) ligeramente desplazada y la fase minoritaria que corresponde con $ZrTiO_4$ (JCPDS #34-0415). Además, se observa la presencia de trazas de ZrO_2 monoclinica (JCPDS #37-1484). La presencia de la fase intermedia $Zr_5Ti_7O_{24}$ indica que a la temperatura de calcinación elegida no se ha completado la reacción de formación del ZT, y el desplazamiento observado de los picos de difracción de dicha fase puede ser debido a diferencias de estequiometría entre el producto formulado y el producto teórico correspondiente al patrón.

En la Figura 4.2 se muestra la distribución del tamaño de partícula del material ZT. Se observa que el tamaño de partícula para el 50% de la distribución, d_{50} , tiene el valor de 1.835 μm . La distribución de tamaño de partícula presenta un comportamiento bimodal, correspondiendo un ~22% a la distribución de tamaño de partícula centrada en ~0.3 μm y el resto a la distribución de mayor tamaño de partícula centrada en ~2.5 μm .

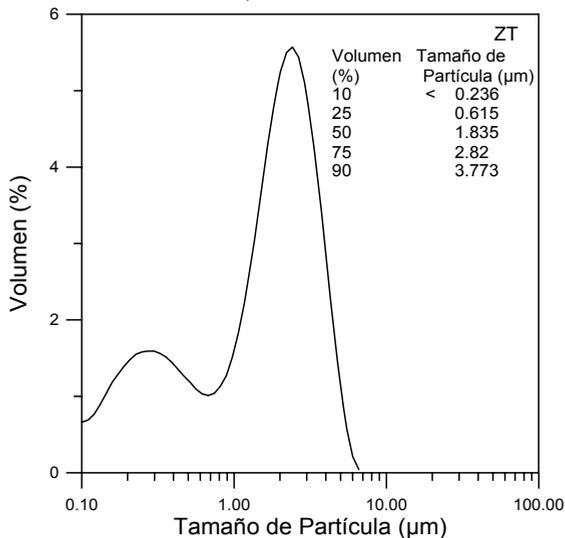


Figura 4.2. Distribución del tamaño de partícula del polvo cerámico ZT.

4.3.2 Síntesis del Material Cerámico PZT

4.3.2.1 Tratamiento de Síntesis

Para determinar la temperatura óptima de calcinación se procedió a realizar el ensayo dilatométrico de la mezcla homogeneizada y el estudio de la evolución de fases cristalinas mediante DRX de distintos polvos cerámicos calcinados entre 700°C y 775°C durante 4 horas. Debido a que durante la formación del material PZT, a partir de ZT y PbO , se produce una fuerte expansión volumétrica¹³, la temperatura óptima de calcinación está determinada por la temperatura de dicha expansión volumétrica. En la Figura 4.3 se observa que, para la velocidad de calentamiento de 3°C/min, la expansión volumétrica se produce a la temperatura de 760°C.

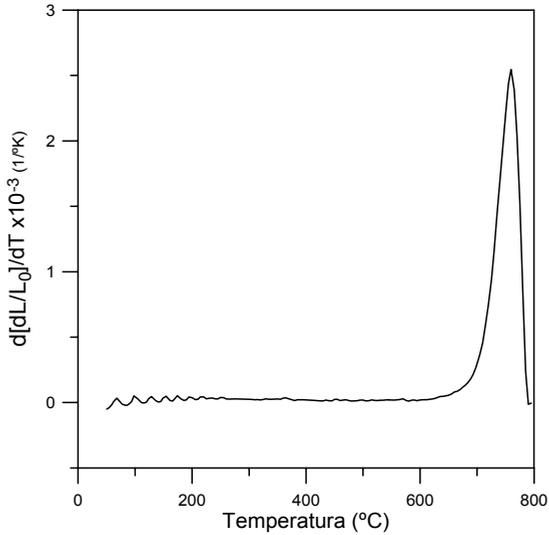


Figura 4.3. Velocidad de expansión de la mezcla precursora de polvo cerámico PZT prensado isostáticamente.

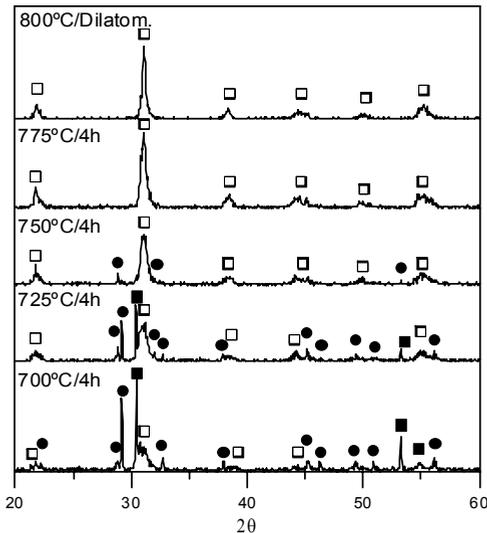


Figura 4.4. Estudio mediante DRX de la evolución térmica de las distintas fases durante la síntesis de PZT. □ PZT, ■ ZT, ● PbO.

En la Figura 4.4 se observa que a 775°C/4h la reacción de formación de PZT se ha completado. Para la muestra tratada hasta 800°C en los ensayos de dilatometría, la reacción de síntesis se ha completado igualmente, sin embargo, la cristalinidad de la muestra es mayor que para los ensayos a menor temperatura. En los ensayos de calcinación se puede observar que la

formación de PZT se produce a expensas de ZT y PbO. No se ha constatado la presencia de otras fases en la reacción.

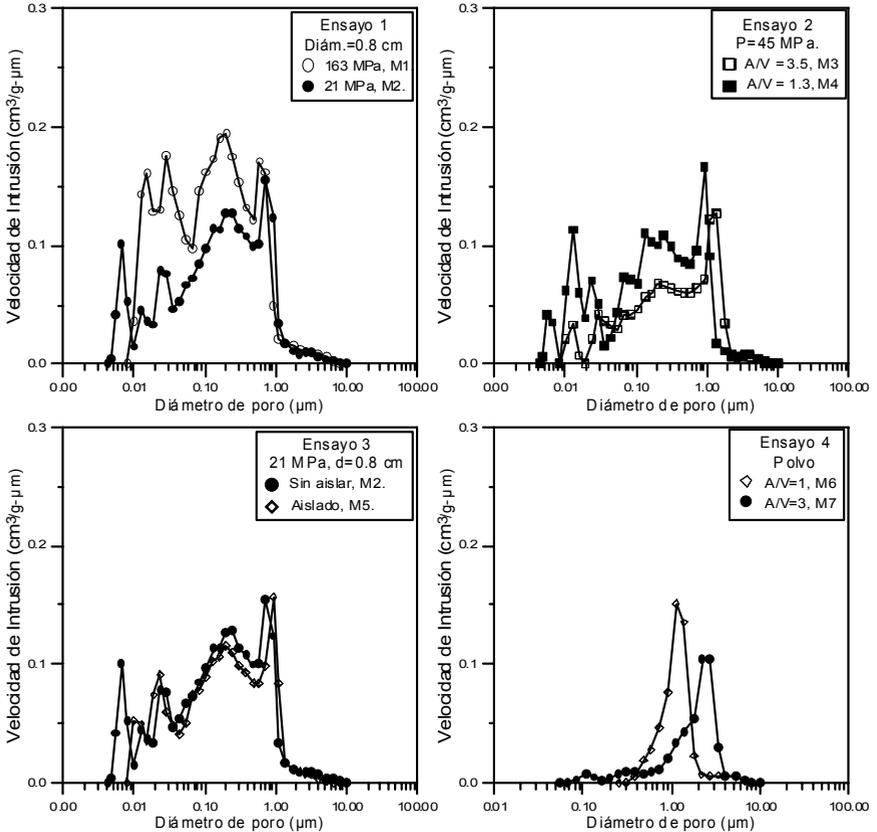


Figura 4.5. Velocidad de intrusión de mercurio en función del diámetro de poro para PZT sintetizado a partir de: (I) compactos prensados: (a) a diferente presión (ensayo 1), (b) con diferente relación área/volumen (ensayo 2), y (c) a diferentes atmósferas (ensayo 3); (II) polvos en (d) crisoles con diferente relación área/volumen (ensayo 4).

La distribución de porosidad obtenida mediante porosimetría de mercurio para los cuatro ensayos de calcinación realizados (775°C/4h) se recoge en la Figura 4.5. Se observa que la distribución de poros y el volumen de porosidad posterior al proceso de calcinación, son sensibles a las condiciones de preparación de la muestra. Con el propósito de hacer dinámica la discusión de la porosidad, se procedió a dividir las gráficas de distribución de porosidad en tres zonas diferenciadas, en correspondencia con el tamaño de poro y su naturaleza. La primera zona abarca poros de gran tamaño (macroporos) entre 0.5 y 9 micras y corresponde a poros existentes entre aglomerados. La segunda zona (mesoporos) comprende poros de tamaños entre ~ 70 nm y 0.5 µm y corresponde a poros intra-aglomerados e interpartículas. La tercera zona de distribución de poros (microporos) abarca poros de tamaños entre 4 nm y 70 nm y corresponde a poros

intrapartícula. La naturaleza de los poros comprendidos en estas tres zonas se indica en la Figura 4.6.

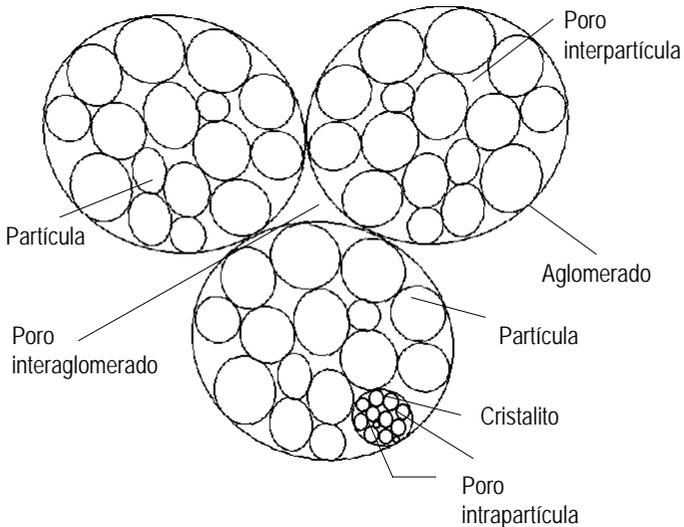


Figura 4.6. Esquema ilustrativo de los diferentes tipos de poros.

Se observa que una mayor presión en el conformado (equivalente a una mayor densidad de empaquetamiento del polvo cerámico precursor) conlleva un aumento del volumen de porosidad (Figura 4.5.a), en un 11.2%. En particular, el aumento de la densidad de empaquetamiento produce un incremento de la cantidad de mesoporos y, sobre todo, de microporos, provocando un desplazamiento del diámetro promedio de poro desde un valor de $0.16 \mu\text{m}$ a un valor de $0.11 \mu\text{m}$. Este comportamiento se puede asociar con la mayor difusión de las partículas durante el proceso de calcinación, debido a que una mayor presión de conformado facilita un mayor acercamiento de las partículas del polvo cerámico precursor. Esta mayor difusión permite la formación de aglomerados duros (con presencia de cuellos de sinterización) a partir de partículas primarias, y en consecuencia el aumento del volumen de porosidad a expensas de microporos de menor tamaño (coalescencia de poros). El hecho de que no varíe el volumen de porosidad en la zona de los macroporos puede estar relacionado con la menor energía superficial que poseen las partículas y aglomerados grandes, dificultando su difusión y presinterización durante el tiempo de calcinación empleado (4 horas). Además, la fuerte expansión volumétrica que ocurre durante el tratamiento de calcinación, facilita la ruptura de aglomerados grandes durante el proceso de molienda en el mortero de Agata.

Los resultados de la porosimetría de mercurio para el ensayo 2 (Figura 4.5.b) muestran el efecto de la variación de la razón superficie/volumen sobre la porosidad, de muestras sometidas a la misma presión de conformado (45 MPa). Se observa que al aumentar la superficie expuesta al aire disminuye la mesoporosidad y sobre todo la microporosidad. La reducción del volumen total de porosidad representa el 1.2%. Por otro lado, con el aumento de la superficie expuesta al aire, la distribución de poros se desplaza hacia la región de poros de mayor tamaño, desde un tamaño promedio de poro de $0.17 \mu\text{m}$ a $0.29 \mu\text{m}$. Una mayor área de contacto del compacto con la atmósfera permite una mayor difusión atómica durante el proceso de calcinación. Dado que las partículas del compacto están próximas debido al prensado, la mayor difusión atómica favorece el incremento del empaquetamiento de las partículas y el aumento del tamaño de partícula. Esta situación provoca la reducción de microporos y el aumento de macroporos (coalescencia de

poros), con el consiguiente desplazamiento del tamaño promedio de poro hacia un valor superior. Por tanto, además del proceso de síntesis ocurre una presinterización del material compacto.

En la Figura 4.5.c se presenta la distribución de porosidad de muestras previamente conformadas mediante presión y envueltas en lámina de platino durante la calcinación. Este proceso es, en alguna medida, similar al derivado de aumentar la razón área/volumen de una muestra conformada mediante presión: disminución de microporos y mesoporos, con una reducción total del volumen de porosidad en un 3.7%. El tamaño de poro promedio es muy similar, siendo de 0.16 μm y 0.17 μm , para M2 y M5 respectivamente. El aumento de la presión en el interior del compacto aislado probablemente favorece una mayor difusión atómica, provocando la coalescencia observada de poros.

En la Figura 4.5.d se muestra el efecto de la relación área/volumen de polvo cerámico PZT calcinado a 775°C/4h en crisol, sobre la curva de distribución de poros. Se observa que la calcinación de polvo cerámico PZT en un crisol de menor relación área/volumen produce una curva de distribución de poros más simétrica, estrecha y desplazada a una región de poros de menor tamaño, desde un valor de tamaño de poro promedio de 1.79 μm a 1.06 μm , para M7 y M6 respectivamente. La reducción del volumen total de porosidad corresponde a un 32%. La presencia de microporos y mesoporos de tamaño $<0.2 \mu\text{m}$ en el polvo cerámico de mayor relación área/volumen podría estar relacionada con una posible pérdida de PbO por volatilización, debido a una mayor superficie en contacto con el aire. Sin embargo, ensayos de ATD-TG demostraron la ausencia de pérdida de peso en los polvos de síntesis para tratamientos a esas temperaturas. Las diferencias en la distribución de porosidad podrían relacionarse con procesos que tengan lugar en la capa superficial. Esta capa superficial puede ser lo suficientemente profunda y en proporción modificar las características del polvo cerámico en su conjunto.

En la Tabla 4.2 se muestran las características principales relacionadas con la distribución de poros de los diferentes materiales cerámicos obtenidos en estos ensayos.

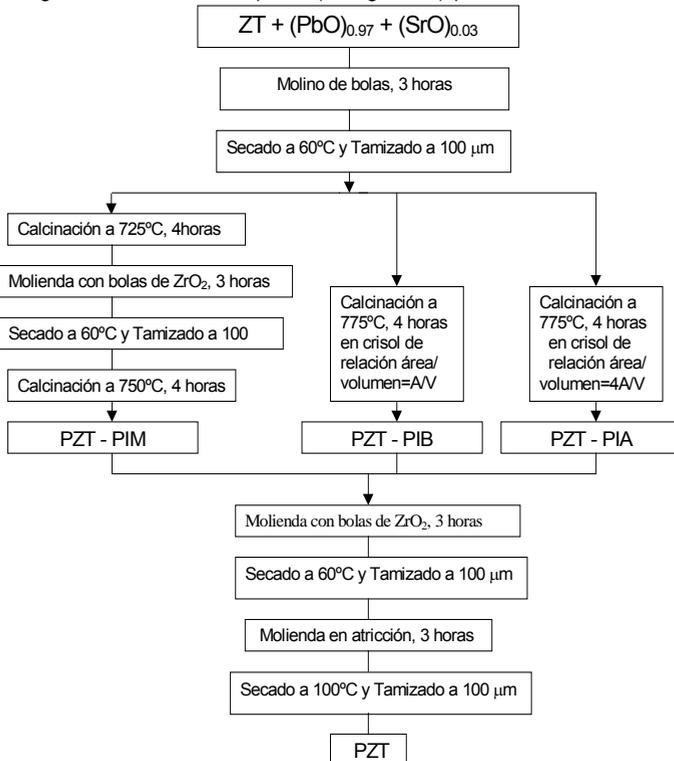
Tabla 4.2. Características de Porosidad en los Ensayos de Calcinación.

| Muestras | Volumen total de poros (cm ³ /g) | Area total de poros (m ² /g) | Diámetro medio de poro (μm) |
|----------|---|---|--|
| M1 | 0.17±0.005 | 2.76±0.05 | 0.11±0.005 |
| M2 | 0.16±0.005 | 1.89±0.05 | 0.16±0.005 |
| M3 | 0.15±0.005 | 1.12±0.05 | 0.29±0.005 |
| M4 | 0.15±0.005 | 1.70±0.05 | 0.17±0.005 |
| M5 | 0.14±0.005 | 1.69±0.05 | 0.17±0.005 |
| M6 | 0.12±0.005 | 0.43±0.05 | 1.06±0.005 |
| M7 | 0.18±0.005 | 0.42±0.05 | 1.79±0.005 |

De entre todas las muestras de polvo cerámico suelto y empaquetados en los diferentes ensayos anteriormente indicados, se observa que el polvo cerámico M6, correspondiente a una menor relación área/volumen, presenta un volumen de porosidad menor con una curva de distribución de poros más estrecha y simétrica.

A partir de los resultados obtenidos, se puede abordar la síntesis de polvos cerámicos de PZT con una distribución determinada de porosidad. Con los polvos así obtenidos se procede a estudiar los mecanismos de modificación superficial y su influencia en la sinterabilidad de estos polvos. Para llevar a cabo este propósito se diseñaron tres procesos que se muestran esquemáticamente en la Figura 4.7. El primer proceso consistió en una calcinación doble, primero a 725°C/4 horas, y tras una molienda en molino de bolas de ZrO₂ durante tres horas, se realizó una segunda calcinación a 750°C/4 horas. A este polvo se lo denominará en adelante PZT-PIM. El crisol empleado en ambas calcinaciones corresponde a M6 (A/V=1).

El segundo y tercer proceso se realizaron con una única etapa de calcinación a 775°C/4 horas, empleando una relación área/volumen del crisol cuatro veces mayor en el tercer proceso que en el segundo. Por tanto, corresponden a los crisoles M6 y ~M7, respectivamente. Puesto que se pesaron iguales cantidades de polvo (100 gramos) para los tres diferentes procesos, la



relación área/volumen de estos polvos es aproximadamente igual a su relación de áreas.

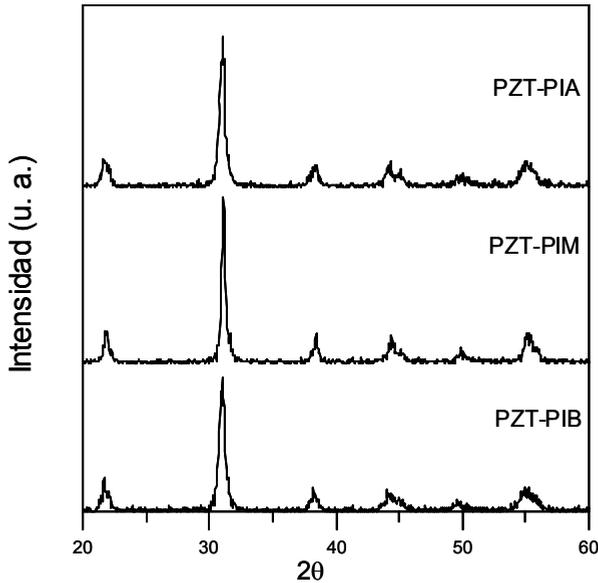
Figura 4.7. Diagrama de flujo de la síntesis del polvo cerámico PZT.

4.3.2.2 Características de los polvos cerámicos PZT

En la Figura 4.8 se muestran los difractogramas de los tres polvos cerámicos obtenidos: PZT-PIA, PZT-PIB y PZT-PIM. Se puede observar que la reacción en los tres materiales es completa, sin presencia de fases secundarias, en acuerdo con el resultado de Babushkin y col¹⁴. Se podría esperar que el polvo PZT-PIM presente una mayor cristalinidad asociada a un mayor tiempo de calcinación, que resultaría en un mayor ordenamiento de largo alcance de la estructura perovskita, sin embargo, es difícil apreciar este hecho en los espectros de DRX.

Las curvas de distribución de poros y de intrusión-extrusión acumulativas, obtenidas por porosimetría de mercurio, se muestran en las Figuras 4.9 y 4.10 respectivamente. En las curvas de distribución de porosidad de los tres polvos cerámicos se pueden observar las tres zonas definidas previamente, en función del tamaño de poro. La primera zona corresponde a poros de gran tamaño (macroporos) entre 0.5 y 9 micras. Considerando que el tamaño de poro en un polvo

cerámico es menor que la tercera parte del tamaño de las partículas que lo forman y por comparación de estos macroporos con el tamaño de partícula promedio (Tabla 4.3) se puede concluir que son de tipo interaglomerado. Los tres tipos de polvo cerámico presentan una



distribución de poros similar en esta zona.

Figura 4.8. DRX de los tres polvos cerámicos PZT-PIB, PZT-PIM y PZT-PIA sintetizados.

La segunda zona de distribución de poros (mesoporos) está comprendida entre ~ 70 nm y $0.5 \mu\text{m}$. Esta zona presenta una máxima velocidad de intrusión de mercurio que es análoga para los tres polvos en estudio y se corresponde con un tamaño de poro cercano a $0.3 \mu\text{m}$, que es del mismo orden que el tamaño promedio de las partículas de los polvos cerámicos. Este dato indica que se trata de poros existentes entre las partículas y entre los aglomerados de los polvos en consideración. El polvo cerámico PZT-PIB presenta la distribución de poros más estrecha; por el contrario, los otros dos polvos cerámicos presentan un ensanchamiento de esta zona debido a la presencia de una mayor cantidad de poros de menor tamaño, entre 70 nm y 100 nm.

La tercera zona de distribución de poros (microporos), de tamaños entre 4 nm y 70 nm, es la que fundamentalmente distingue a estas tres distribuciones. Puede observarse que el polvo PZT-PIB no presenta poros en esta zona, mientras que el polvo PZT-PIA exhibe una gran cantidad de estos microporos. La presencia de este tipo de poros podría atribuirse a tres posibles situaciones: a) grietas que se forman en el interior de las partículas como consecuencia de la gran expansión volumétrica¹³ que se produce durante el proceso de síntesis del polvo cerámico. La incorporación del ión Pb^{+2} en la red cristalina de titanato de circonio previamente sintetizado expande fuertemente la misma generando una tensión muy elevada que agrieta las partículas. Este proceso permite que las partículas resultantes se rompan fácilmente mediante el proceso de molienda altamente energético utilizado^{7,13,15}. b) Espacios entre los cristalitos que constituyen las partículas primarias (ver Tabla 4.3). c) Deficiencia en la disposición o empaquetamiento de las partículas constituyentes del polvo cerámico. En los dos primeros casos la porosidad es de tipo intrapartícula y en el tercero de tipo interpartícula. Los tres polvos cerámicos en estudio se diferencian fundamentalmente por el volumen de microporos. Las diferencias entre PZT-PIB y PZT-PIA se pueden atribuir a la relación superficie/volumen del crisol empleada, lo que provoca

una atmósfera de calcinación distinta, de acuerdo con los resultados de los ensayos de calcinación realizados previamente. Para PZT-PIM las diferencias se atribuyen al doble proceso de calcinación empleado.

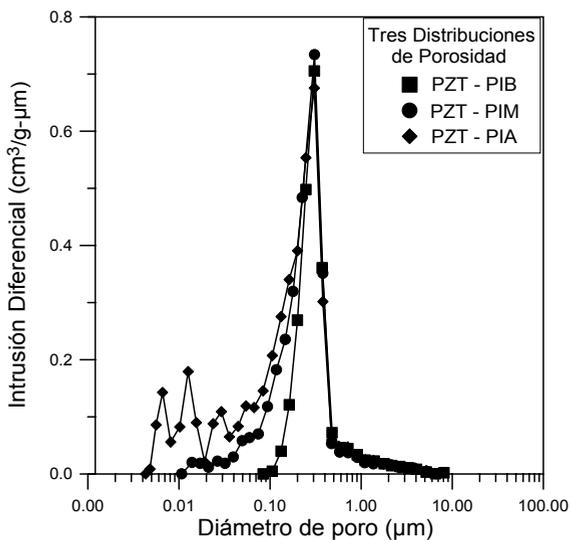


Figura 4.9. Distribuciones de tamaño de poro correspondientes a los tres polvos cerámicos PZT obtenidos.

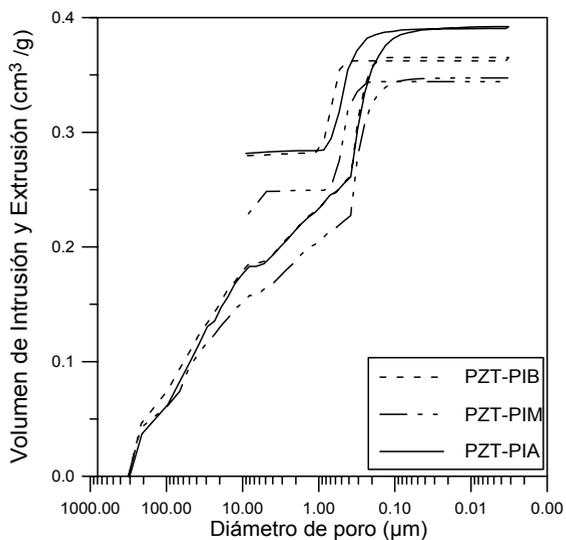


Figura 4.10. Curvas de volumen acumulado de intrusión + extrusión correspondientes a los tres polvos cerámicos PZT.

Tabla 4.3. Características de los polvos cerámicos de PZT

| Polvo Cerámico | Superficie Específica (m ² /g) | Area Total de Poros (m ² /g) | Tamaño de Partícula d ₅₀ (μm) | Tamaño de Cristalito (nm) |
|----------------|---|---|--|---------------------------|
| PZT-PIB | 7 ± 0.05 | 2.0 ± 0.05 | 0.37 ± 0.01 | 21 ± 2 |
| PZT-PIM | 1.9 ± 0.05 | 2.6 ± 0.05 | 0.31 ± 0.01 | 31 ± 3 |
| PZT-PIA | 2.3 ± 0.05 | 3.8 ± 0.05 | 0.32 ± 0.01 | 24 ± 2 |

Por otro lado, el análisis de las curvas de intrusión-extrusión (Figura 4.10) de estos tres polvos cerámicos, utilizando el modelo de Day y col.¹⁶, indica que existe en ellos un comportamiento bimodal de poros, debido a la presencia de dos puntos de inflexión (que según este modelo, es la evidencia de que existen dos distribuciones de poros; ver clase 4 del modelo) y un amplio rango de intrusión con un límite claro a la misma (indicado por la meseta bien definida de intrusión terminal), señalando la penetración del mercurio en el volumen total de poros. Los polvos cerámicos PZT-PIM y PZT-PIA presentan curvas de extrusión con ciclos de histéresis más estrechos que el polvo PZT-PIB, debido a una menor retención de mercurio, probablemente asociado con la presencia de una menor cantidad de poros tipo cuello de botella. La presencia de la meseta en la curva de extrusión de los tres polvos se asocia con un sistema complejo de poros, que contiene ya sea una distribución ancha de poros o poros tipo cuello de botella, con cavidades muy grandes. Sin embargo, el polvo PZT-PIM exhibe una meseta de extrusión más pequeña que la de los otros dos polvos, con un descenso paralelo a la curva de intrusión, y por tanto su menor retención de mercurio.

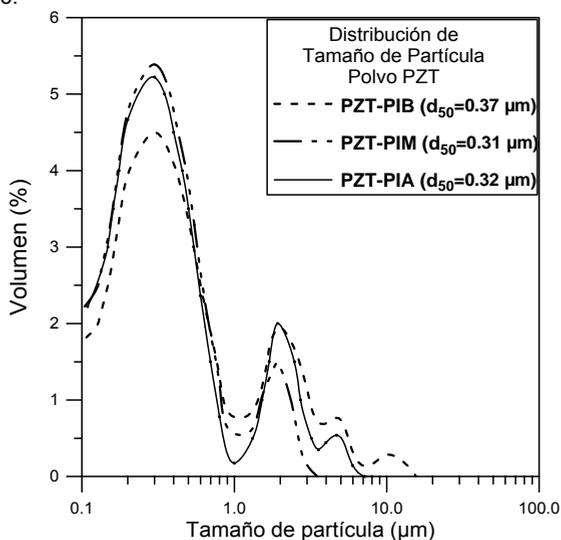
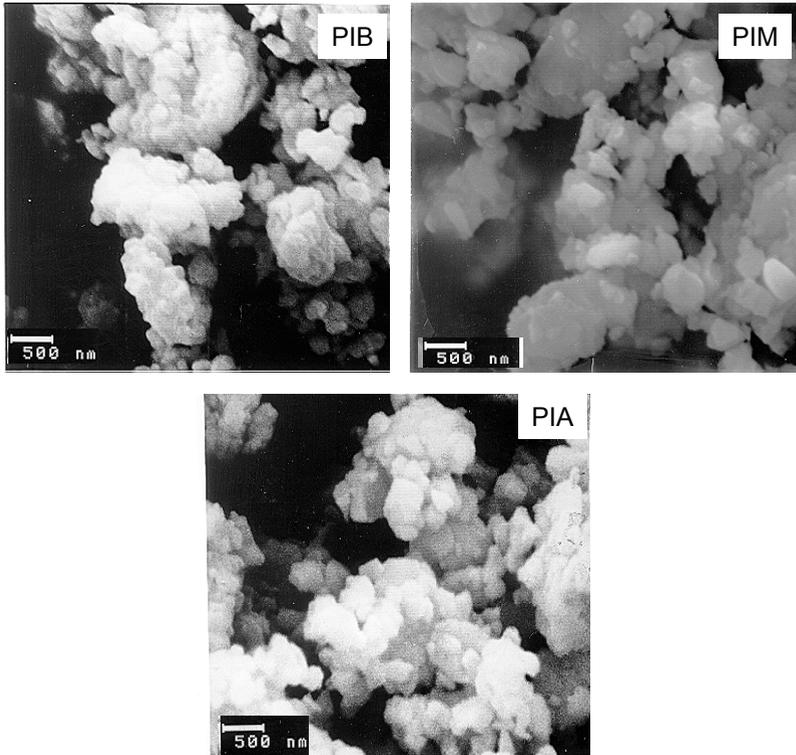


Figura 4.11. Distribuciones de tamaño de partícula correspondientes a los tres polvos cerámicos PZT obtenidos. El tamaño de partícula para el 50% de la distribución, d_{50} , se indica en la figura para los tres tipos de polvo.

Las curvas de distribución de tamaño de partícula de estos tres polvos cerámicos se muestran en la Figura 4.11.

El polvo PZT-PIM presenta una distribución de tamaño de partícula bimodal, siendo ésta más homogénea que la correspondiente a los polvos cerámicos PZT-PIA y PZT-PIB, cuyo comportamiento es multimodal. Además, este polvo presenta un mayor volumen de partículas de tamaño submicrónico. La mayor homogeneidad del polvo PZT-PIM se atribuye al procesamiento seguido, donde una molienda intermedia favoreció la efectividad del proceso de molienda final. El tamaño de partícula promedio de los tres polvos es muy semejante y se encuentra en el intervalo entre 0.3 μm a 0.4 μm (Tabla 4.3), que se corresponde con el tamaño de partícula primaria observada por MEB (Figura 4.12). El tamaño de partícula promedio obtenido posee un valor inferior a aquel obtenido por vía convencional de mezcla mecánica de óxidos¹⁷⁻¹⁸. La razón de la reducción del tamaño de partícula promedio, mediante el método de calcinación reactiva, se explicó en la sección 1.7.3 y en la discusión previa de las curvas de distribución de poros. Las partículas de tamaño $>1 \mu\text{m}$ consisten en aglomerados duros, formados durante el proceso de secado, como se explica por el hecho de que no se rompan con el tratamiento de ultrasonido¹⁹ empleado para la determinación del tamaño de partícula (Figura 4.11), y según se aprecia en la Figura 4.12. Por consiguiente, el polvo PZT-PIB presenta mayor heterogeneidad en el tamaño de partícula, con una mayor cantidad de aglomerados, aunque esta diferencia no es significativa con



respecto al polvo PZT-PIA.

Figura 4.12. Micrografías MEB de los tres polvos PZT obtenidos.

El tamaño de cristalito determinado por DRX de los polvos cerámicos PZT-PIB y PZT-PIA presentan valores próximos (Tabla 4.3), sin embargo el polvo cerámico PZT-PIM muestra un tamaño de cristalito superior, probablemente asociado al mayor tiempo de calcinación. Utilizando los valores de la Tabla 4.3 podría decirse que, en promedio, una partícula primaria del polvo cerámico PZT-PIB, PZT-PIM y PZT-PIA, posee aproximadamente 18, 10 y 14 cristalitos, respectivamente.

La morfología y tamaño de partícula de estos tres polvos cerámicos se puede observar en las respectivas micrografías de la Figura 4.12. Los tres polvos presentan aglomerados de tamaño $>1 \mu\text{m}$ y tamaños de partícula submicrónico en acuerdo con los datos de la Tabla 4.3. Además, el polvo PZT-PIA muestra aglomerados que se comportan como estructuras esponjosas y están constituidos por partículas que no han perdido su identidad. Este aspecto se correlaciona con la mayor cantidad de porosidad interpartícula en la región de microporos (Figura 4.12) y que se asocia con una deficiencia de empaquetamiento de las partículas de este polvo cerámico. La micrografía del polvo cerámico PZT-PIM muestra aglomerados menos esponjosos y constituidos por partículas más empaquetadas que en el caso anterior. En consecuencia, su nivel de porosidad interpartícula debe ser inferior que en el polvo anterior, como efectivamente se observó en la Figura 4.12. Por último, la micrografía del polvo cerámico PZT-PIB muestra aglomerados más compactos, en los cuales la identidad de las partículas resulta más difícil de identificar. Este resultado se corresponde con la menor cantidad de porosidad interpartícula.

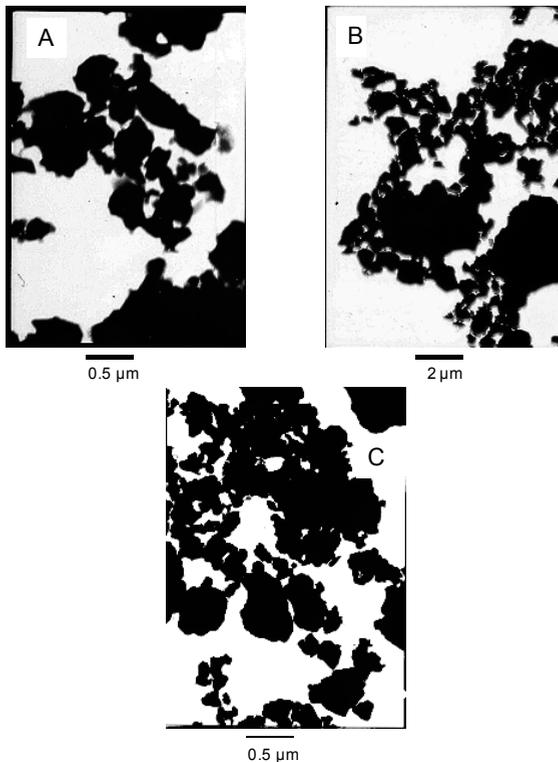


Figura 4.13. Micrografías MET de los tres polvos cerámicos (A) PZT-PIB, (B) PZT-PIM, (C) PZT-PIA.

Las micrografías de MET de los tres polvos cerámicos se muestran en la Figura 4.13. El polvo cerámico PZT-PIB presenta porosidad entre partículas y aglomerados, en la región de los mesoporos y macroporos, exclusivamente. Por el contrario, ambos polvos PZT-PIM y PZT-PIA, además de mesoporosidad y macroporosidad entre partículas y aglomerados, exhiben microporos, en el interior de los aglomerados. El polvo PZT-PIA presenta además pequeñas grietas en la superficie de los aglomerados.

4.3.2.3 Efecto de algunos parámetros de procesamiento sobre la distribución de poros

Con el propósito de desaglomerar y disminuir el volumen de porosidad de los polvos cerámicos y estudiar el comportamiento de la distribución de poros y el empaquetamiento de las partículas en el interior de los aglomerados, se procedió a la modificación superficial de los polvos cerámicos empleando el método de dispersión en turbina de alta velocidad de cizalla. Se turbinaron los polvos cerámicos PZT-PIB y PZT-PIM, en una turbina de la casa Ika, modelo Ultra Turrax T50, a la velocidad de 2000 rpm durante siete minutos y luego a 6000 rpm durante 3 minutos, en medio isopropílico. Los resultados del turbinado de estos polvos se indican en la Figura 4.14.

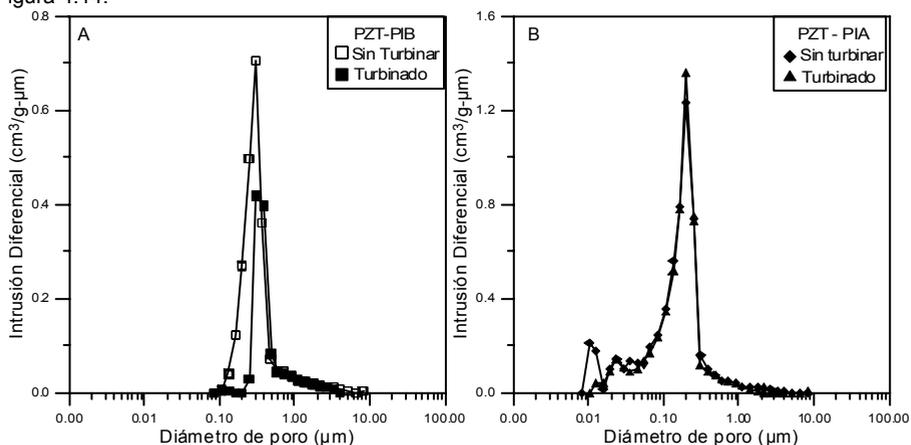


Figura 4.14. Distribuciones de tamaño de poro antes y después de turbinarlo, correspondientes al polvo cerámico (A) PZT-PIB, (B) PZT-PIM.

Se observa que cuando los polvos cerámicos se someten a un proceso de turbinado de alta velocidad, los macroporos no experimentan modificación, debido a que corresponden a aglomerados blandos que se formaron durante el proceso de secado y tamizado. El proceso de turbinado produce rotura de los aglomerados y una buena dispersión de las partículas debido al efecto de cizalla²⁰, dando como resultado un mejor empaquetamiento del polvo. La cantidad de mesoporos de menor tamaño, en el polvo cerámico PZT-PIB se reduce considerablemente (Figura 4.14.a), 31% en volumen de poros. En las partículas de PZT-PIM con un mayor volumen de porosidad (Figura 4.14.b) se experimenta una reducción mucho menor del volumen de microporosidad, en un 11% en volumen, lo que indica una mayor cohesión de las partículas. La mayor reducción de porosidad en el polvo PZT-PIB está relacionada con que este polvo es más fácilmente dispersable. Estos resultados están en acuerdo con lo que se observa en las micrografías de MET (Figura 4.13). La presencia de microporosidad intra-aglomerados en los polvos PZT-PIM y PZT-PIA dificulta su eliminación mediante turbinado.

La distribución más homogénea de poros del polvo PZT-PIB junto con el estado menos cohesionado de sus aglomerados señalan a este tipo de polvo como el más indicado para

abordar los procesos de modificación superficial²¹, debido a que la superficie de sus partículas se encuentra más accesible y por tanto permite una distribución más uniforme del dopante.

4.3.2.4 Compactación de los polvos cerámicos PZT

La respuesta de los polvos cerámicos durante su compactación se determinó mediante el diagrama de compactación²² del polvo cerámico PZT-PIB. Este diagrama se muestra en la Figura 4.15 y presenta un comportamiento similar al obtenido por Lukaszewicz y Reed²³.

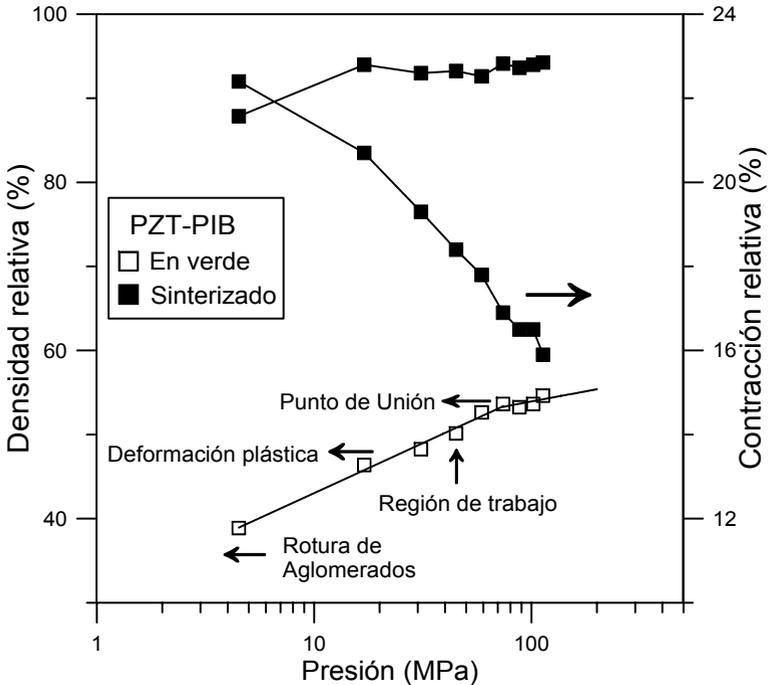


Figura 4.15. Curvas de respuesta de compactación, contracción y densificación del material cerámico PZT-PIB.

En la zona de baja presión (entre ~1 MPa y 80 MPa) la densidad en verde del polvo cerámico aumenta progresivamente con la presión ejercida sobre el polvo, describiendo una recta. Este comportamiento está relacionado con la deformación plástica de los aglomerados, los cuales van llenando los poros interaglomerados (macroporos) a medida que aumenta la presión de compactación en esta zona²⁴. Como consecuencia de esto, se va reduciendo progresivamente el tamaño promedio del macroporo. La pendiente de esta recta se mantiene constante hasta la "presión de unión" de alta presión (~80 MPa), donde los aglomerados pierden su identidad separada y actúan como si el polvo estuviera desaglomerado²². A partir de esta presión de unión, el polvo cerámico se comporta como una sola masa, produciéndose un cambio de pendiente de la recta, a un valor menor. La presión utilizada para compactar los polvos cerámicos a lo largo de este trabajo fue de 45 MPa, que está situada aproximadamente en la mitad de la zona de la primera recta, lo que permite estimar la reducción de un buen porcentaje de macroporosidad de este polvo cerámico. La densidad en verde correspondiente a esta presión de trabajo representa el 50% de la densidad teórica del material cerámico PZT ($\delta_t \sim 7.8 \text{ g/cm}^3$). Una alta densidad de

empaquetamiento es conveniente para obtener una mejor microestructura¹⁹ durante la sinterización, por lo cual este valor de densidad en verde alcanzado representa un valor adecuado.

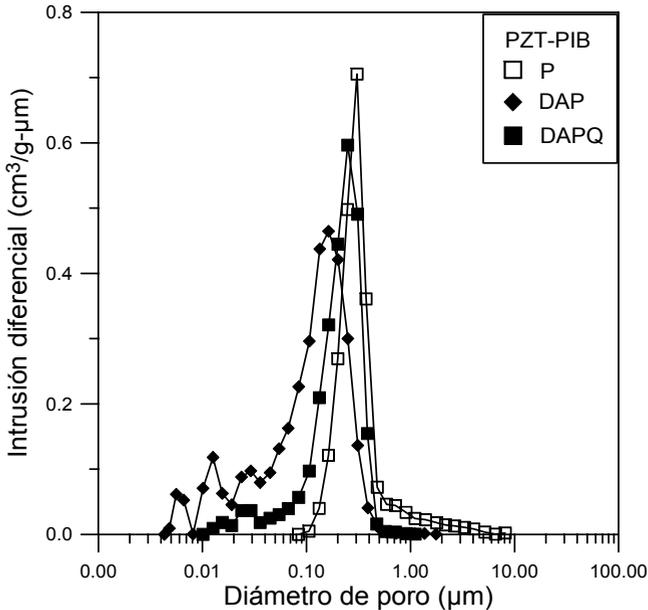


Figura 4.16. Efecto del prensado y tratamiento térmico sobre la distribución de poros.

Los discos de PZT-PIB anteriormente prensados fueron sinterizados a la temperatura de máxima densificación de este material ($1150^\circ\text{C}/2\text{h}$), con el objeto de estudiar su comportamiento durante el proceso de sinterización. Los resultados se muestran gráficamente en la Figura 4.15. Se observa en esta figura, un notable aumento de la densificación hasta la presión de 17 MPa, a partir de la cual la densidad de 7.5 g/cm^3 se mantiene constante, independientemente de la densidad en verde. La curva de contracción radial de los discos sinterizados a $1150^\circ\text{C}/2\text{h}$ muestra un rápido aumento de la contracción hasta 74 MPa, a partir de la cual la contracción es poco significativa, en correspondencia con el hecho de que a partir de esta “presión de unión”, la variación de la densidad en verde es poco significativa. A la presión usual de 45 MPa en este trabajo, la contracción del disco sinterizado es del 18.4 % y su densificación se halla en la zona de régimen constante. El aumento de la contracción, sin que ocurra densificación, está asociado al aumento correlacionado de la pérdida de peso del material PZT, por volatilización de PbO . Con el propósito de estudiar los efectos que el proceso del prensado y el tratamiento térmico posterior para eliminar el aglomerante, ejercen sobre la distribución de porosidad de los compactos en verde, se realizaron los correspondientes experimentos. Se ha designado al polvo cerámico inicial obtenido al final de la etapa de calcinación, según el esquema de la Figura 4.7, y sin aglomerante, como P. Al polvo cerámico inicial con aglomerante y prensado (disco), como DAP. Por último, al polvo cerámico inicial, con aglomerante y prensado, y sometido luego al ciclo de cocción para eliminación de éste (quemado), como DAPQ. En la Figura 4.16 se observa claramente el resultado del proceso del prensado sobre el polvo cerámico, la eliminación de macroporos por rotura y deformación plástica de los aglomerados. La adición de aglomerante aumenta la porosidad en la región de mesoporos y microporos, ya que las cadenas orgánicas del aglomerante generan puentes entre las partículas (curva DAP). El efecto neto de variación de

porosidad de la curva DAP con respecto al polvo inicial P es la reducción del volumen total de poros en un 58% y un desplazamiento del tamaño promedio de poro de 0.27 μm en el polvo P a 0.11 μm en el disco DAP. El tratamiento térmico empleado en el disco prensado (DAPQ) para la eliminación del aglomerante (600°C/1h), no afecta la región de macroporos, pero si reduce apreciablemente la porosidad en la región de microporos y mesoporos, aumentando el volumen total de poros en un 20% con respecto al disco DAP, y desplazando el tamaño promedio de poro a 0.2 μm . Este resultado es producto de la agitación térmica de las partículas, lo que provoca un reordenamiento de las mismas, y por consiguiente, un mejor empaquetamiento. El efecto del tratamiento térmico sobre las partículas del polvo cerámico es similar al efecto del turbinado sobre las mismas (Figura 4.14.a): reducir el ancho de la curva de distribución de poros debido a un mejor empaquetamiento de las partículas del polvo cerámico. Debe tenerse en cuenta, que estos resultados no afectan al proceso de modificación superficial de las partículas del polvo cerámico, puesto que éste se realiza previamente al prensado.

4.3.3 Efecto de la Porosidad Inicial sobre la Sinterización y Propiedades Microestructurales de PZT

En las Figuras 4.17 y 4.18 se observan las curvas de densificación y pérdidas de peso, respectivamente, de los discos sinterizados a partir de polvos cerámicos de PZT de diferente porosidad inicial.

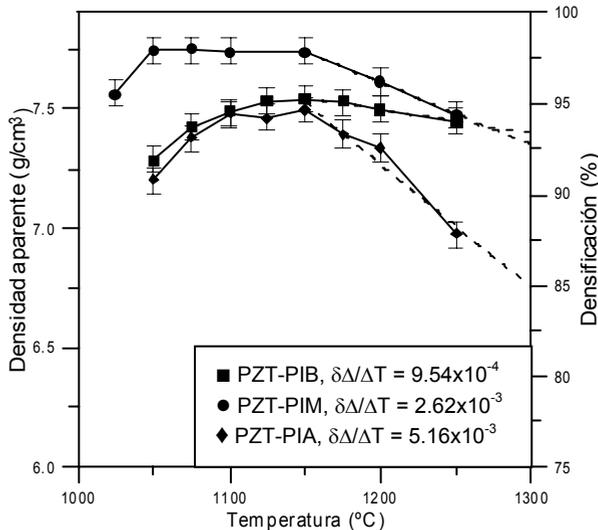


Figura 4.17. Curvas de densidad en función de la temperatura de sinterización de los tres materiales cerámicos PZT.

Independientemente del tipo de distribución de porosidad, los diferentes polvos cerámicos alcanzaron su máxima densificación para un tratamiento térmico de sinterización de 1150°C/2 horas. Se alcanzaron valores de densificación elevados en un intervalo de temperaturas entre 1050°C y 1150°C. A partir de 1150°C el grado de densificación en los tres polvos cerámicos se reduce considerablemente. Los polvos cerámicos obtenidos mediante un solo proceso de síntesis, PZT-PIB y PZT-PIA, presentan una tendencia de la curva de densificación similar hasta la temperatura de máxima densificación. Sin embargo, a partir de dicha temperatura, 1150°C, la disminución de la densificación es más acusada en PZT-PIA. Estos procesos están asociados

con las pérdidas de peso que tienen lugar durante la sinterización (Figura 4.18), de forma que una mayor pérdida de peso intensifica el proceso de disminución de densidad del material, ocasionando un aumento de la pendiente de la rama derecha de la curva de densificación, una vez alcanzado el máximo valor de la misma. Se observa a la temperatura de 1250°C una elevada pérdida de peso debida principalmente a volatilización de PbO, de ~ 5.9 % en el material PZT-PIA, ~ 4.1 % en el PZT-PIM y ~ 2.6% en el PZT-PIB. El polvo cerámico PZT-PIM alcanza su máxima densificación (98% δ_t) en un intervalo amplio de temperaturas entre 1050°C y 1150°C (Figura 4.17), siendo esta densificación mayor que la de los otros dos materiales cerámicos (96% δ_t para PZT-PIB y 95% δ_t para PZT-PIA). Este comportamiento del material PZT-PIM está relacionado con la distribución de tamaño de partícula más homogénea que posee y que favorece la densificación del material (Figura 4.11).

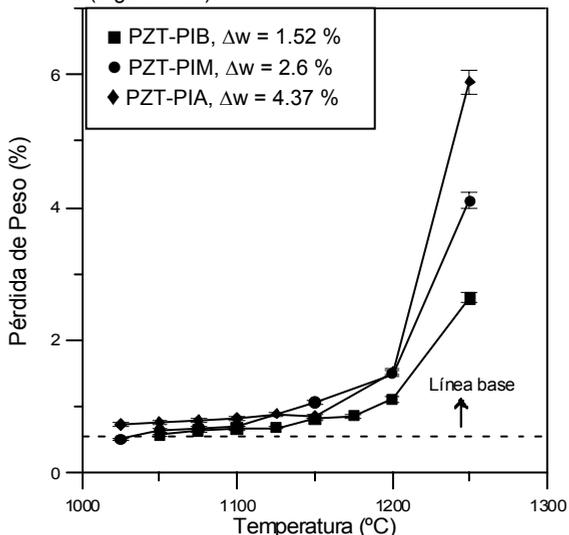
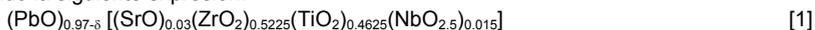


Figura 4.18. Curvas de pérdida de peso en función de la temperatura de sinterización de los tres materiales cerámicos PZT.

El material cerámico PZT experimenta una pérdida de peso durante el tratamiento térmico de sinterización debido a los mecanismos de compensación de carga generados por la incorporación del catión Nb^{5+} en posiciones B de la red cristalina con estructura perovskita²⁵, y que se traducen en la eliminación del 0.48% en peso de PbO para el contenido de las muestras en estudio. Además, el análisis termogravimétrico (ATG-TG) de muestras previamente prensadas y quemadas a 600°C/1h, presenta una pérdida de peso de ~ 0.07% debido a eliminación de restos orgánicos y especies adsorbidas. Por tanto, todas las muestras de material cerámico PZT presentarán una pérdida de peso de ~ 0.55% que debe ser restada de las pérdidas de peso que exhiben estas muestras y representada por una línea base en la Figura 4.18.

Para el cálculo de la densidad teórica se ha tenido en cuenta el criterio de Atkin y Fulrath¹⁰, que consideran que la red perovskita soporta hasta un máximo de concentración de saturación de vacantes de Pb de $5.6 \times 10^{20}/cm^3$. Esta concentración corresponde a una deficiencia de ~4% de átomos de Pb, equivalente a una pérdida de 2.76% en peso de PbO de la red cristalina de PZT. Por tanto, para el cálculo del peso molecular de una celda unidad de PZT, se ha considerado la siguiente expresión:



donde $0 \leq \delta \leq 0.04$. A partir de una pérdida de peso de $PbO > 2.76\%$ se considera que se forma una segunda fase, consistente en ZrO_2 monoclinica ($\delta_i = 5.817 \text{ g/cm}^3$) junto con PZT desplazado hacia el lado tetragonal de la frontera morfotrópica de fases, de acuerdo con la siguiente expresión propuesta por Saha y Agrawal²⁶:



El volumen de la celda unidad del material cerámico PZT determinado mediante DRX, para todos los tratamientos térmicos realizados a lo largo de este trabajo, permanece aproximadamente constante, teniendo el valor promedio de $67.377 \pm 0.002 \text{ \AA}^3$, dentro de un intervalo de variación máxima de 0.35%, que no influye significativamente en la densidad teórica. Por tanto, con fines prácticos, el valor del volumen promedio de la celda unidad, expresado anteriormente, será considerado una constante.

Los ensayos de sinterización a la temperatura de máxima densificación (Figura 4.17) en función del tiempo permitieron determinar el tiempo de 2 horas como el más adecuado para la sinterización de los tres materiales cerámicos PZT-PIB, PZT-PIM y PZT-PIA, puesto que para este tiempo, las pérdidas de peso son mínimas y la densificación es máxima.

Ajustando a una recta los valores de densificación del material en función de la temperatura (Figura 4.17), a partir de 1150°C , el valor de la pendiente es mayor en el material PZT-PIA ($5.16 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3\text{C}$) y menor en el material PZT-PIB ($9.54 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3\text{C}$), en correspondencia con la variación de pérdida de peso de los tres materiales (Figura 4.18), de acuerdo con la siguiente ecuación lineal:

$$\Delta w = 679 (\Delta\delta/\Delta T) + 0.85 (\%) \quad [3]$$

donde Δw es la variación de pérdida de peso (%) y $(\Delta\delta/\Delta T)$ es la variación de densidad con la temperatura (Figura 4.19).

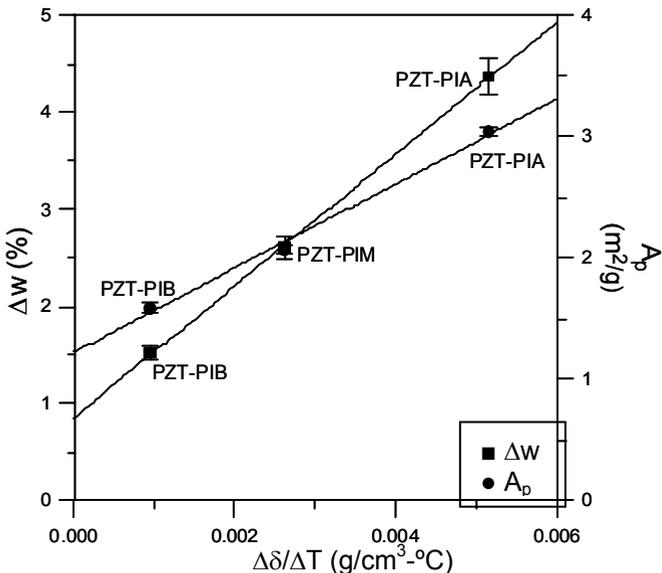


Figura 4.19. Curvas de variación de la pérdida de peso (Δw) y área total de poros del polvo inicial (A_p) en función de la variación de la densidad con la temperatura ($\Delta\delta/\Delta T$), para los tres materiales cerámicos PZT.

A su vez, teniendo en cuenta que los procesos de pérdida de peso por volatilización de PbO guardan una estrecha relación con la superficie en contacto con la atmósfera y, por tanto, con el área de poros interconectados, es de esperar alguna relación entre la pérdida de peso y el área total de poros de partida. Si se representan los valores de las variaciones de pérdida de peso (a partir de 1200°C) en función del área total de poros (A_p), para los tres tipos de polvo cerámico (Figura 4.19), se encuentra la siguiente ecuación lineal:

$$\Delta w = 1.56 \cdot A_p - 1.52 \quad (\%) \quad [4]$$

que manifiesta el control que ejerce el área total de poros del polvo de partida del material cerámico PZT sobre las pérdidas de peso por volatilización del PbO.

Combinando estas dos ecuaciones [3] y [4] se encuentra la relación lineal:

$$A_p = 434 (\Delta \delta / \Delta T) + 1.53 \quad (m^2/g) \quad [5]$$

que también expresa el control que ejerce el área total de poros del polvo de partida sobre los fenómenos de disminución de densidad en estos materiales.

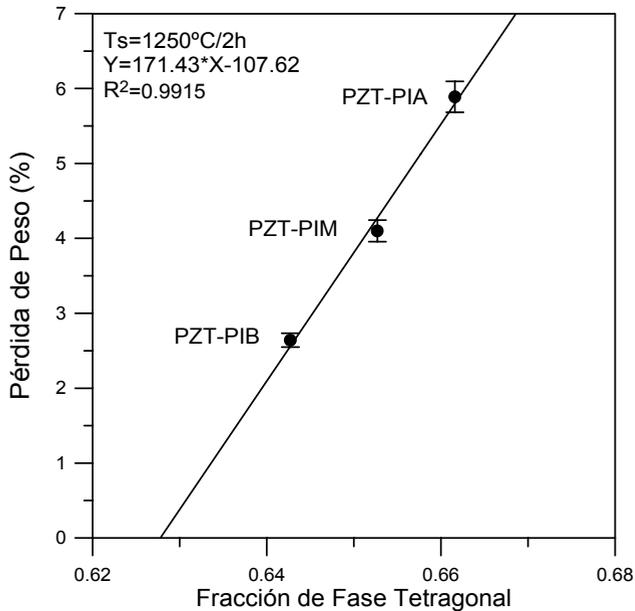


Figura 4.20. Efecto de la pérdida de peso sobre la fracción de fase tetragonal de los tres materiales PZT obtenidos a la temperatura de sinterización de 1250°C/2h.

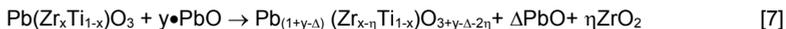
En la Figura 4.20 se observa el efecto de la pérdida de peso de los tres materiales cerámicos PZT obtenidos, a la temperatura de sinterización de 1250°C, sobre la fracción de fase tetragonal, x_T , de las muestras, definida como:

$$x_T = \frac{I_T}{I_T + I_R} \quad [6]$$

donde I_T e I_R son las intensidades integradas de las fases tetragonal y romboédrica, respectivamente, de los correspondientes picos, y x_T representa esa fracción promediada en todos los picos entre 20° y 70°. Se aprecia en la figura, que al aumentar las pérdidas de peso de los materiales PZT, de igual estequiometría, y a la temperatura de sinterización de 1250°C/2h, en que ocurre descomposición del material por pérdida de PbO, aumenta la proporción de fase

tetragonal. La composición del material se mantiene dentro de la región de la frontera morfológica de fases, puesto que no hay variación en la tetragonalidad del material ($c/a \sim$ constante), como se indicó anteriormente.

Para relacionar la volatilización del PbO y la distribución de porosidad del polvo cerámico de partida, se deben evaluar los fenómenos que ocurren en los estadios iniciales de sinterización. Para ello, se ha partido de los valores de las presiones de vapor de PbO, dentro del sistema $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$, para diferentes valores de x y de temperatura, determinados por Hårdtl y Rau⁹, y asumiendo que el PbO que se volatiliza a partir del material PZT equilibra al volumen de porosidad. En las etapas iniciales de sinterización, la porosidad se encuentra interconectada. El gas equilibra de forma casi instantánea la presión en los distintos puntos de la muestra. Debido a que el sistema se encuentra en un crisol cerrado y sellado en el que se establece una presión de PbO correspondiente al equilibrio de PZT con PbO, por medio del tampón atmosférico PZ+Z, se supone que la presión de vapor de PbO en la muestra es constante a una temperatura determinada. Si se realiza el cálculo de la equivalencia en masa de PbO que debería extraerse de la red del PZT para alcanzar dicho equilibrio y llenar el volumen de porosidad para una temperatura de 1060°C ($P=3.388 \times 10^{-4}$ at), se encuentra que dicho valor es de 7.7×10^{-6} % g de PbO, con respecto al peso total de PZT, siendo este valor netamente inferior al equivalente para producir la compensación de carga debido a la incorporación de Nb^{5+} a la red cristalina²⁵, 0.48 % g de PbO, o al criterio de Atkin y Fulrath¹⁰ de 2.76 % g de PbO requerido para iniciar la descomposición de la red perovskita. Los resultados obtenidos implican, que aún en el caso límite inferior de pérdidas de PbO, debido a la incorporación del niobio a la red, estas pérdidas son netamente superiores a las que se necesitarían para mantener un equilibrio entre el volumen de poros y el material PZT. Por tanto, el material PZT con cierto volumen de porosidad, al inicio de un tratamiento térmico, satura fácilmente los poros con PbO y posteriormente difunde el resto de PbO, generando pérdidas de peso en el material. Una mayor cantidad de porosidad en el compacto en verde implica una mayor cantidad de PbO presente en los poros durante las primeras etapas de sinterización. El exceso de PbO, por encima del nivel de saturación de los poros, necesita ser eliminado de los mismos. Estos resultados, junto con las ecuaciones [3]-[5] obtenidas, parecen indicar que, para materiales PZT de igual composición estequiométrica, una mayor cantidad de porosidad en el polvo de partida facilita la eliminación de una mayor cantidad de PbO en las últimas etapas de sinterización, cuando los poros se cierran y aumenta la presión de vapor muy significativamente. Si bien, la eliminación de PbO debido a los mecanismos de compensación se produce preferentemente en las etapas en las que tiene lugar el crecimiento cristalino, y por tanto, el sistema evoluciona hacia un sistema de porosidad cerrada donde el PbO debe eliminarse por difusión a través del borde de grano o bien permanecer como una segunda fase. En este sentido, la presencia de microporosidad en los aglomerados puede favorecer la presencia de poros cerrados durante la sinterización de los mismos. Al aumentar la temperatura, la descomposición se acelera en aquellos materiales con mayor porosidad inicial, probablemente asociada con la presencia de PbO, de acuerdo con la siguiente ecuación:



4.3.4 Propiedades Eléctricas y Piezoelectricas

Las curvas de la constante dieléctrica y la pérdida dieléctrica antes de la polarización, de estos tres materiales cerámicos PZT obtenidos se muestran en las Figuras 4.21 y 4.22, respectivamente. Se observa que la constante dieléctrica de estos materiales está correlacionada con la densificación de los mismos, en el intervalo de temperaturas de 1050°C a 1150°C, durante el cual no hay fenómenos de descomposición significativos del material PZT debido a pérdidas de PbO por volatilización. En este intervalo de temperatura, las pérdidas de peso del material PZT son $\leq 1\%$; además, las diferencias de porosidad entre los materiales PZT-PIB y PZT-PIA son menores al 1%, mientras que la diferencia de porosidad de éstos y el material PZT-PIM es del orden del 3%.

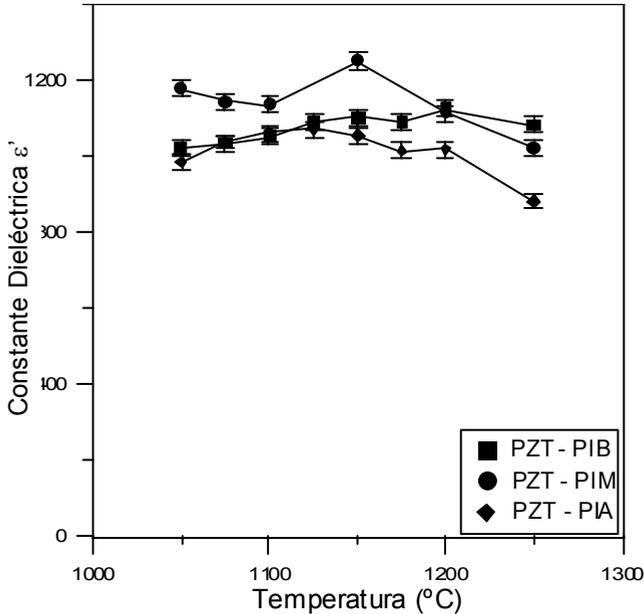


Figura 4.21. Curvas de constante dieléctrica (antes de la polarización) en función de la temperatura de sinterización de los tres materiales PZT obtenidos.

A partir de 1200°C la constante dieléctrica de los tres materiales cerámicos disminuye, en dependencia con la pérdida de peso (Figura 4.18), debido al incremento de los mecanismos de descomposición de estos materiales por volatilización del PbO, lo cual provoca formación de fases secundarias perjudiciales para esta propiedad dieléctrica, de acuerdo con la ecuación [2]. Además, debido a la estrecha correspondencia entre las pérdidas de peso, pérdidas de densidad y área de poros de los polvos iniciales, dadas por las ecuaciones [3] y [4], la reducción de la constante dieléctrica presenta una dependencia con el área de poros de los polvos iniciales de PZT. La presencia de porosidad y fases secundarias de constante dieléctrica inferior a la del material PZT reduce el valor de la constante dieléctrica en este material. Puesto que los tres materiales PZT, en el intervalo de temperatura entre 1050°C y 1150°C, no poseen fases secundarias, la constante dieléctrica se incrementa a medida que aumenta la densificación del material cerámico PZT, o lo que es lo mismo, a medida que se reduce la porosidad. Por otro lado, la reducción de la constante dieléctrica a partir de 1200°C está asociada a varios procesos. En primer lugar, el aumento de porosidad debido al incremento de mecanismos de descomposición del material PZT por volatilización de PbO; a 1250°C la diferencia de porosidad entre los materiales PZT-PIB y PZT-PIM representa el 0.75%, mientras que la diferencia de porosidad entre el PZT-PIM y el PZT-PIA es de 5.8%. En segundo lugar, el incremento de una fase secundaria de constante dieléctrica inferior a la del material PZT. En tercer lugar, el incremento de fase tetragonal (mayor cantidad de fase de PbTiO_3), de menor constante dieléctrica, con respecto a la romboédrica (mayor cantidad de PbZrO_3), de mayor constante dieléctrica (Figura 4.20), en el límite de la frontera morfotrópica de fases. Las pérdidas dieléctricas son similares para los materiales PZT-PIB y PZT-PIM en todo el intervalo de temperaturas, entre 1050°C y 1250°C, disminuyendo con el incremento de la temperatura. El material PZT-PIA tiene pérdidas dieléctricas similares a los otros dos materiales en el intervalo reducido de 1100°C a 1200°C; fuera de este intervalo, las pérdidas dieléctricas aumentan, debido probablemente al incremento

de la porosidad y de la concentración de vacantes asociadas con las pérdidas de PbO por volatilización a 1250°C.

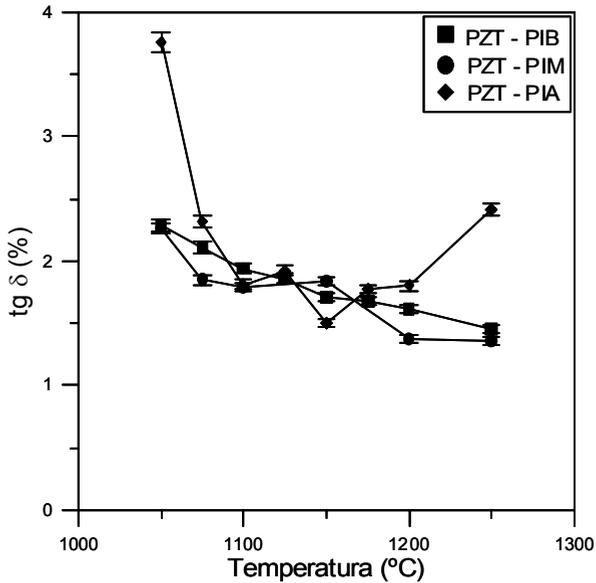


Figura 4.22. Curvas de pérdidas dieléctricas (antes de la polarización) en función de la temperatura de sinterización de los tres materiales PZT.

Los valores de constante dieléctrica obtenidos son superiores a los dados en la literatura para la mezcla convencional de óxidos. Por ejemplo, Fernández y col¹⁷. obtienen valores de $\epsilon' = 425$ y Cho y col²⁷. de $\epsilon' = 427$, frente a los valores de $\epsilon' = 1102$, 1251 y 1055 de los materiales PZT-PIB, PZT-PIM y PZT-PIA, respectivamente. Por otro lado, las pérdidas dieléctricas obtenidas son inferiores a las de la literatura. Los mismos autores encuentran valores de $\text{tg } \delta = 0.023$ y 0.031 respectivamente, comparados con los valores de $\text{tg } \delta = 0.017$, 0.018 y 0.015 correspondientes a los materiales PZT-PIB, PZT-PIM y PZT-PIA, respectivamente.

En las Figuras 4.23 y 4.24 se muestran las curvas de constante dieléctrica K_3^T y pérdida dieléctrica ($\text{tg } \delta$) para los tres materiales cerámicos previamente polarizados. Se observa un notable incremento de las constantes dieléctricas con respecto a las de los materiales no polarizados (ver Figura 4.21), en las cantidades del 32%, 62% y 37% para los materiales PZT-PIB, PZT-PIM y PZT-PIA, respectivamente. Al mismo tiempo, las pérdidas dieléctricas disminuyen con respecto al material no polarizado (ver Figura 4.22), en las cantidades del 12%, 8% y 7% para los materiales PZT-PIB, PZT-PIM y PZT-PIA, respectivamente.

Por otro lado, se sigue observando la correlación entre la densificación (porosidad) y las propiedades dieléctricas en la Figura 4.23, con un comportamiento similar al discutido anteriormente en la Figura 4.21. La reducción de las pérdidas dieléctricas en el material PZT-PIA a 1050°C y a 1250°C con respecto al caso anterior de las muestras no polarizadas, probablemente está asociada con los mecanismos de relajación de las cargas eléctricas durante el proceso de polarización. Los valores de constante dieléctrica obtenidos ($K_3^T = 1450$, 2028 y 1444, para los materiales PZT-PIB, PZT-PIM y PZT-PIA, respectivamente) son superiores a los dados en la literatura²⁸ ($K_3^T = 1115$) para la mezcla convencional de óxidos y comparables con el PZT-5A comercial ($K_3^T = 1700$, Tabla 4.4). Por otro lado, los valores de las pérdidas dieléctricas

obtenidos ($\text{tg } \delta=1.5\%$, 1.7% y 1.4% para los materiales PZT-PIB, PZT-PIM y PZT-PIA, respectivamente) son ligeramente inferiores a los reportados en la literatura²⁸ ($\text{tg } \delta=2.2\%$) y al de los materiales comerciales tipo PZT-5A ($\text{tg } \delta=2\%$, Tabla 4.4).

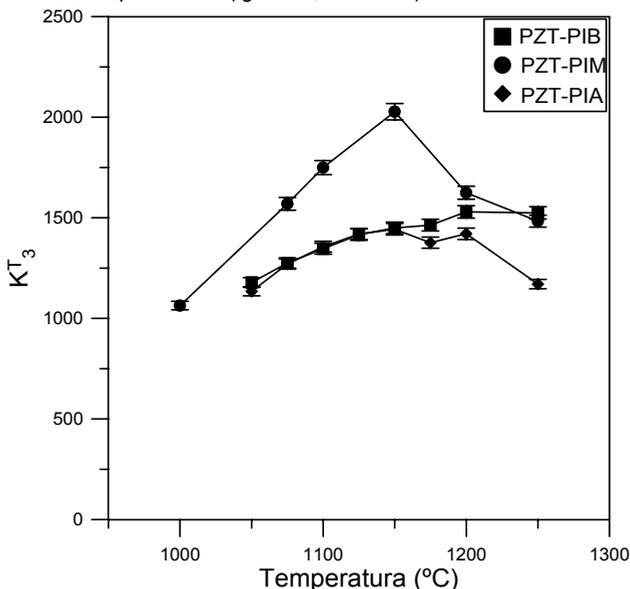


Figura 4.23. Curvas de constante dieléctrica (después de polarizar) en función de la temperatura de sinterización, de los tres materiales PZT obtenidos.

En las Figuras 4.25, 4.26 y 4.27 se muestran los valores de acoplamiento electromecánico en modo transversal (k_t), en modo planar (k_p), y los valores de constante piezoeléctrica d_{33} , respectivamente. El material PZT-PIM presenta los valores más altos de k_p y de d_{33} mientras que los otros dos materiales tienen valores aproximados en el intervalo de densificación similar. Se observa una estrecha correlación entre la densificación de estos materiales y estas propiedades piezoeléctricas, con un comportamiento similar al de las propiedades dieléctricas discutidas anteriormente. En cuanto a los valores de k_t , éstos presentan valores inferiores a k_p y además similares en los tres materiales. Los armónicos del espectro de resonancia en modo transversal son muy sensibles a la presencia de rugosidades, dada la magnitud del espesor del disco polarizado ($\sim 1\text{mm}$), las cuales pueden ser la causa de la falta de discriminación de los valores de k_t de estos tres materiales. Los valores de acoplamiento electromecánico k_t obtenidos (0.45, 0.49 y 0.51 para PZT-PIB, PZT-PIM y PZT-PIA, respectivamente) son comparables a los reportados en la literatura²⁸ (0.48) y al del tipo comercial PZT-5A (0.48, Tabla 4.4). Análogamente sucede con el valor de acoplamiento electromecánico k_p (0.58 para PZT-PIB y PZT-PIA), pero con la excepción de que el material PZT-PIM presenta un valor significativamente superior (0.67), comparado con los anteriores y los de la literatura²⁸ (0.62) y el PZT-5A tipo comercial (0.60, Tabla 4.4). Análogamente, los valores de la constante piezoeléctrica d_{33} para los materiales PZT-PIB y PZT-PIA (368 y 348 pC/N, respectivamente) son comparables a los del PZT-5A comercial (374 pC/N). Sin embargo el material PZT-PIM presenta un valor ($d_{33}=521$ pC/N) significativamente superior.

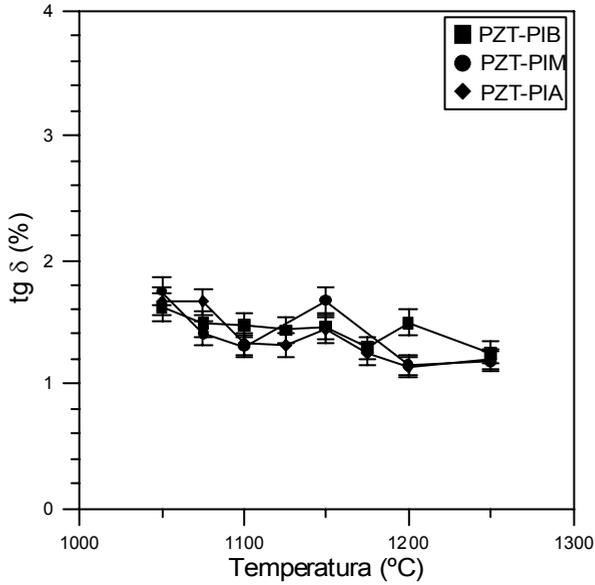


Figura 4.24. Curvas de pérdidas dieléctricas (después de polarizar) en función de la temperatura de sinterización de los tres materiales PZT.

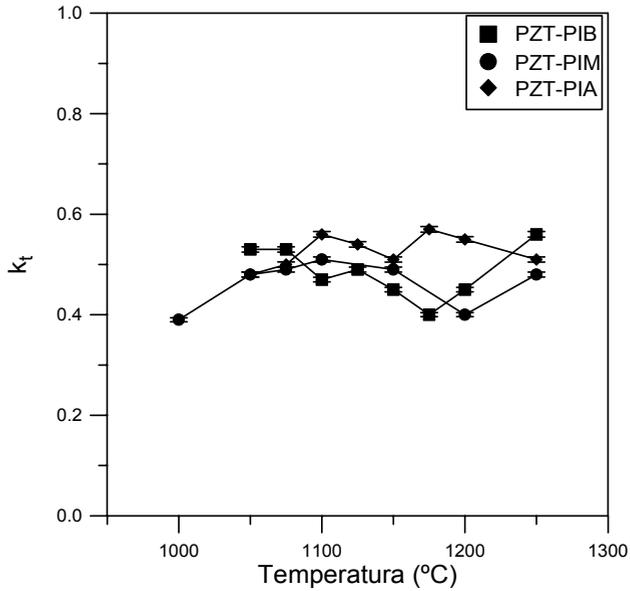


Figura 4.25. Curvas de acoplamiento electromecánico en modo transversal, k_t , en función de la temperatura de sinterización de los tres materiales PZT.

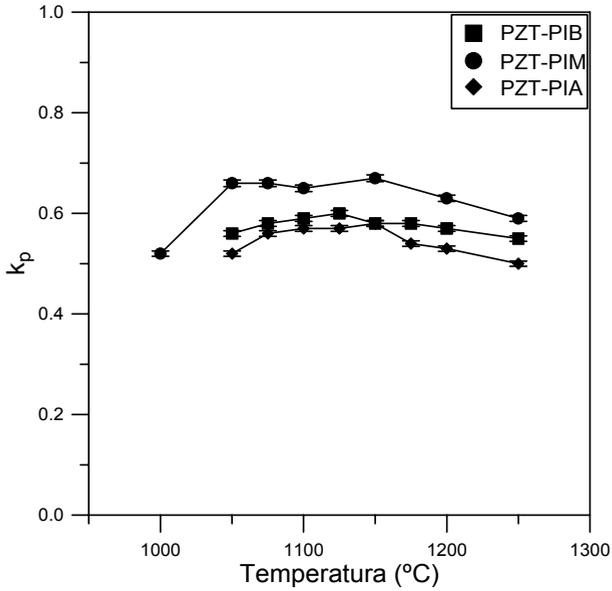


Figura 4.26. Curvas de acoplamiento electromecánico en modo planar, k_p , en función de la temperatura de sinterización de los tres materiales PZT.

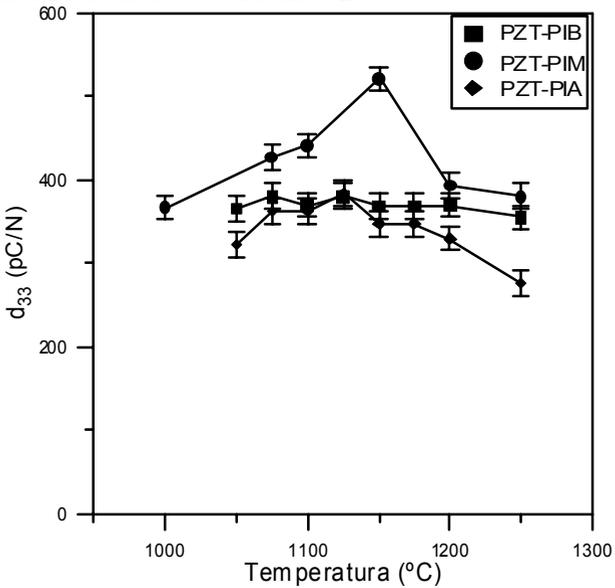


Figura 4.27. Curvas de la constante piezoeléctrica d_{33} en función de la temperatura de sinterización de los tres materiales PZT.

En la Tabla 4.4 se recogen los valores de los parámetros microestructurales, dieléctricos y piezoeléctricos de los materiales cerámicos PZT correspondientes a las tres distribuciones de porosidad. El tamaño de grano promedio es similar en los dos materiales cerámicos PZT-PIB y PZT-PIA. Sin embargo, el tamaño de grano del PZT-PIM presenta un valor ligeramente inferior debido a la distribución mas uniforme de tamaño de partícula del polvo inicial. Los materiales PZT-PIB y PZT-PIA, que presentan un nivel equivalente de densificación en el intervalo de temperatura entre 1050°C y 1150°C, exhiben valores similares de sus propiedades dieléctricas y piezoeléctricas en este intervalo. El material PZT-PIM presenta mejores propiedades dieléctricas y piezoeléctricas, como resultado de una mejor densificación con respecto a los otros dos materiales²⁷, siendo éstas sensiblemente superiores a las observadas en materiales tipo PZT-5A comerciales, que se presentan como valores de referencia.

En general, se puede decir, que estos materiales presentan un doble comportamiento microestructural: Por un lado muestran una estrecha correlación entre la densificación y las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas, en el intervalo de temperaturas en el cual no se manifiestan mecanismos de descomposición del material, y por otro lado, manifiestan una correlación entre los procesos de pérdida de densificación y deterioro de las propiedades.

Tabla 4.4. Propiedades Microestructurales, Dieléctricas y Piezoeléctricas de PZT sinterizado a 1150°C/2h.

| Material | PZT-5A(*) | PZT-PIB | PZT-PIM | PZT-PIA |
|-----------------------------------|-----------|------------|------------|------------|
| Densidad (g/cm ³) | 7.7 | 7.5±0.05 | 7.7±0.05 | 7.5±0.05 |
| Tamaño de grano (µm) | --- | 4.9±1.5 | 3.9±1.2 | 4.5±1.4 |
| k _p | 0.6 | 0.58±0.003 | 0.67±0.003 | 0.58±0.003 |
| k _t | 0.48 | 0.45±0.002 | 0.49±0.002 | 0.51±0.003 |
| d ₃₃ (pC/N) | 374 | 368±15 | 521±15 | 348±15 |
| K ₃ ^T | 1700 | 1450±30 | 2028±41 | 1444±29 |
| tg δ (%) | 2 | 1.5±0.1 | 1.7±0.1 | 1.4±0.1 |
| f _n (modo planar) | 1930 | 2005±20 | 1952±20 | 1988±20 |
| Q _m (modo planar) | 75 | 91±3 | 75±2 | 86±3 |
| f _n (modo transversal) | 1400 | 1791±18 | 2010±20 | 1676±17 |
| Q _m (modotransversal) | --- | 11±0.3 | 21±0.6 | 18±0.5 |

*Morgan Matroc, Inc.

4.4 CONCLUSIONES

Empleando el método de calcinación reactiva en dos etapas se han obtenido polvos cerámicos PZT de tamaño de partícula submicrónico de ~ 0.3 µm.

Las partículas que constituyen los polvos cerámicos de PZT obtenidos son aglomerados de partículas primarias. La naturaleza de estos aglomerados está relacionada con las condiciones del proceso de síntesis seguidas. El polvo cerámico que presenta microporosidad está constituido por aglomerados blandos y esponjosos cuyas partículas primarias están débilmente cohesionadas y empaquetadas. Esta microporosidad resulta de los espacios entre las partículas primarias y entre los cristalitas de las partículas primarias, en el interior de los aglomerados. El proceso de turbinado no es efectivo en la reducción significativa de la microporosidad. Por el contrario, la ausencia de microporosidad en el polvo cerámico indica que éste está constituido por

aglomerados duros de partículas primarias. La naturaleza de la porosidad existente en este polvo cerámico se debe a los espacios entre aglomerados y partículas primarias aisladas.

Los procesos de densificación del polvo cerámico correspondiente a las tres distribuciones de porosidad obtenidas muestran una estrecha relación con los parámetros de procesamiento²⁹. Además se ha observado una correlación lineal entre los procesos de disminución de densidad con la pérdida de peso del material y el área total de poros presentes en el polvo cerámico de partida.

4.5 BIBLIOGRAFÍA

1. B. Jaffe, W. R. Cook Jr., y H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics". Academic Press, London, U.K. y New York (1971).
2. L. M. Levinson, "Electronic Ceramics Properties, Devices, Applications". pp. 371 - 492. Marcel Dekker, New York (1987).
3. J. F. Fernández, P. Durán, C. Moure, "Materiales Cerámicos Ferroeléctricos y sus Aplicaciones". Bol. Soc. Esp. Ceram. y Vidrio, 32 [1] 5-15 (1993).
4. G. H. Haertling, "Ferroelectric Ceramics: History and Technology". J. Am. Ceram. Soc. 82 [4] 797-818 (1999).
5. K. Spanner, W. W. Wolny, "Trends and Challenges in New Piezoelectric Actuator Applications (Review)". En ACTUATOR 96, 5th International Conference on New Actuators. Editor H. Borgmann, publicado por AXON Technologie Consult GmbH, Bremen (Alemania) (1996).
6. J. F. Fernández, "Influencia del Procesamiento Cerámico en las Relaciones Microestructurales y Propiedades del BaTiO₃". Tesis Doctoral, U.A.M., Madrid (1990).
7. M. Kerr, J. Reed, "Comparative Grinding Kinetics and Grinding Energy during Ball Milling and Attrition Milling". Am. Ceram. Soc. Bull. 71[12] 1809-16 (1992).
8. A. McHale, "Processing Additives". Engineered Materials Handbook, Vol. 4, "Ceramics and Glasses". Preparado bajo la dirección del ASM International Handbook Committee. Presidente S. Schneider, Jr., Gerentes J. Davis y G. Davidson, editores S. Lampman, M. Woods, T. Zorc, USA, (1991).
9. K. Härdtl, H. Rau, "PbO Vapour Pressure in the Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ System". Sol. Stat. Comm. 7, 41-45 (1969).
10. R. Atkin, R. Fulrath, "Point Defects and Sintering of Lead Zirconate-Titanate". J. Am. Ceram. Soc. 54[5] 265-70 (1971).
11. S. Chiang, M. Nishioka, R. M. Fulrath, J. A. Pask, "Effect of Processing on Microstructure and Properties of PZT Ceramics". Ceram. Bull. 60[4] 484-89 (1981).
12. A. Kingon, J. B. Clark, "Sintering of PZT Ceramics: I, Atmosphere Control". J. Am. Ceram. Soc. 66[4] 253-56 (1983).
13. T. Shrout, P. Papet, S. Kim, G. Lee, "Conventionally Prepared Submicrometer Lead-Based Perovskite Powders by Reactive Calcination". J. Am. Ceram. Soc. 73[7] 1862-67 (1990).
14. O. Babushkin, T. Lindbäck, J. Luc, J. Leblais, "Kinetics Aspects of the Formation of Lead Zirconium Titanate". J. Europ. Ceram. Soc. 16, 1293-98 (1996).
15. S. Tashiro, N. Sasaki, Y. Tsuji, H. Igarashi, K. Okazaki, "Sintering of Submicron Powders Prepared by Ball Milling". Jpn. J. Appl. Phys. 26, 142-44 (1987).
16. M. Day, I. B. Parker, J. Bell, R. Fletcher, J. Duffie, K. S. W. Sing, D. Nicholson, "Modelling of mercury intrusion and extrusion". En Characterization of Porous Solids III, Eds. J. Rouquerol, F. Rodríguez-Reinoso, K. S. W. Sing, K. K. Unger. Elsevier, Vol. 87, 225-34 (1994).
17. J. F. Fernández, C. Moure, "Sinterización a baja temperatura y desarrollo microestructural de materiales cerámicos PZT obtenidos a partir de diferentes precursores". Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 27, 17-23 (1988).
18. G. Kleer, H. Schmitt, "The Grain Sizes of Mixed Oxide and Chemically Prepared PLZT-Powders". Mat. Res. Bull., 16, 1541-1544 (1981).

19. M. Rahaman, "Ceramic Processing and Sintering". Marcel Dekker, Inc., USA (1995).
20. A. Caballero Cuesta, "Diseño de Materiales Basados en BaTiO₃ con Microestructura Controlada Aplicables como Condensadores Cerámicos Multicapa". Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid (1994).
21. J. F. Fernández, A. C. Caballero, P. Durán, C. Moure, "Improving Sintering Behaviour of BaTiO₃ by Small Doping Additions". J. Mater.Sci., 31, 975-981 (1996).
22. R. Matsumoto, "Generation of Powder Compaction Response Diagrams". J. Am Ceram. Soc. 69[10] C-246--C-247 (1986).
23. S. Lukasiewicz, J. Reed, "Character and Compaction Response of Spray-Dried Agglomerates". Am. Ceram. Soc. Bull. 57[9] 798-801 (1978).
24. R. G. Frey, J. W. Halloran, "Compaction Behavior of Spray-Dried Alumina". J. Am. Ceram. Soc. 67[3] 199-203 (1984).
25. R. B. Atkin, R. L. Holman, R. M. Fulrath, "Substitution of Bi and Nb Ions in Lead Zirconate-Titanate". J. Am. Ceram. Soc. 54[2] 113-115 (1971).
26. S. K. Saha, D. C. Agrawal, "Composition Fluctuations and Their Influence on the Properties of Lead Zirconate Titanate Ceramics". Am. Ceram. Soc. Bull. 71[9] 1424-28 (1992).
27. S. H. Cho, J. V. Biggers, "Characterization and Sintering of Lead Zirconate-Titanate Powders". J. Am. Ceram. Soc. 66[10] 743-46 (1983).
28. M. Villegas, C. Moure, J. R. Jurado, P. Durán, "Improvement of Sintering and Piezoelectric Properties of Soft Lead Zirconate Titanate Ceramics". J. Mat. Sci. 29, 4975-83 (1994).
29. W.E.Lee, W.M.Rainforth, "Ceramic Microstructures Property Control by Processing". Edit. Chapman and Hall, 1^a ed.,Cambridge,Great Britain (1994).

Capítulo 5

*Efecto de la
Modificación superficial
sobre la microestructura
de materiales PZT*

5.1

INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos PZT presentan algunas desventajas en su proceso de fabricación. Estas se asocian a variaciones en las propiedades del material cerámico PZT relacionadas, en su caso, a pérdida de estequiometría, porosidad, inhomogeneidad en el tamaño de grano, existencia de fases secundarias y diferencias locales en la polarización. La mejora de la reproducibilidad está asociada con un mayor control de la microestructura del material¹⁻². Para ello debe evitarse el crecimiento no uniforme de grano, si se desean obtener materiales con propiedades dieléctricas y piezoeléctricas óptimas, dado que el tamaño de grano ejerce una fuerte influencia sobre las propiedades elásticas, dieléctricas y piezoeléctricas de cerámicas de PZT³⁻⁶. De esta forma, se incrementa la reproducibilidad de las propiedades del material, en el sentido de reducir las fluctuaciones estadísticas de las mismas.

El método de modificación superficial aplicado en el BaTiO₃ con el dispersante orgánico ester fosfato, ha mostrado excelentes resultados, obteniéndose materiales con microestructura homogénea, y una fuerte inhibición del crecimiento de grano⁷⁻⁸. A diferencia de los métodos tradicionales de dopado, la modificación superficial permite una distribución uniforme del dopante sobre las partículas del polvo cerámico⁷ alterando el comportamiento durante los primeros estadios de la sinterización. El origen de este comportamiento se halla en la interacción que se produce entre el fósforo (empleado como dopante) y el bario (catión localizado en posiciones A de la red perovskita), formando una fase reactiva transitoria localizada en el borde de grano, que controla las primeras etapas del proceso de sinterización⁹⁻¹⁰. Las características del catión Pb²⁺ permiten suponer "a priori" una interacción con el dopante (fósforo) similar a la que ocurre con el bario, y por lo tanto, parece posible obtener con el mismo método que el empleado para el BaTiO₃, materiales de PZT con microestructura controlada.

Por tanto, el objetivo de esta parte del estudio consiste en observar el resultado de la modificación superficial de las partículas del polvo cerámico PZT sobre la microestructura de este material, y, por consiguiente, sobre sus propiedades finales. Estos resultados se compararán con los del material PZT no modificado. Con este propósito se ha seleccionado el polvo cerámico PZT-PIB, obtenido en el capítulo anterior, como polvo de partida para llevar a cabo el proceso de modificación superficial, por las razones expuestas en la sección 4.3.2.3.

5.2

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se ha partido de polvo cerámico PZT-PIB, obtenido previamente (ver sección 4.3.2.2). El tamaño promedio de partícula de este polvo cerámico es 0.37 μm y la superficie específica de 1.7 m^2/g . La curva de distribución de tamaño de poros abarca poros de tamaño ~ 70 nm hasta 9 micras, y el pico de máxima intrusión de mercurio está centrado en ~ 0.3 μm (Figura 4.14.a). El dispersante orgánico empleado es ester fosfato y está compuesto por 60% de C₄H₁₁O₄P y 40% de C₈H₁₉O₄P⁸. Su densidad es de 1.13 g/cm^3 . El polvo cerámico PZT se dispersó en medio isopropílico con ester fosfato al 0.3% en volumen, mediante turbinado a alta velocidad de 6.000 rpm durante 10 minutos. La mezcla se secó en una estufa a 60°C y se tamizó por 100 μm . Suponiendo que todo el fósforo del ester fosfato permanece como P₂O₅, la cantidad de P₂O₅ añadida representa el 0.016% en peso de PZT. A este polvo cerámico se le denominó PZTF. El contenido de impurezas de P₂O₅ que contiene el polvo de TiO₂ empleado es $<4.6 \times 10^{-4}\%$ en peso del material PZT (ver Tabla 4.1), que representa $\sim 1/35$ de la cantidad equivalente de P₂O₅ empleada para su modificación. Por tanto, se puede considerar que el fósforo presente en el material PZTF, procede fundamentalmente, como residuo de la incorporación del ester fosfato en el material PZT durante el proceso de homogeneización de la mezcla. Puesto que el proceso de turbinado afecta a las características del polvo cerámico¹¹ (ver sección 4.3.2.3) al romper aglomerados y variar el contenido de porosidad, el comportamiento de sinterización del material se verá alterado¹²⁻¹³. Por tanto, los efectos relacionados con la modificación del fósforo pueden estar encubiertos por el proceso de turbinado. Para el presente estudio se turbinó polvo cerámico de PZT sin fósforo con el fin de poder establecer comparaciones entre los dos polvos cerámicos e

identificar directamente los efectos relacionados con la modificación superficial por dopado con fósforo.

Para optimizar el proceso de prensado se añadió aglomerante orgánico al polvo cerámico y se mezcló homogéneamente en acetona. La mezcla se secó en una estufa a una temperatura de 60°C durante algunos minutos. Luego se tamizó en un tamiz de 300 µm. El aglomerado resultante se prensó uniaxialmente en discos de 15 mm de diámetro y 1.5 mm de espesor a una presión de ~ 45 MPa. Los discos prensados se trataron térmicamente a 600°C durante una hora con el objeto de eliminar el aglomerante orgánico. En el caso de las muestras modificadas con fósforo, este tratamiento térmico permitió asimismo la eliminación de las cadenas orgánicas de ester fosfato, dejando el fósforo como residuo adsorbido en las superficies de las partículas del polvo cerámico PZT. De esta forma, la pérdida de peso que presenten las muestras PZT y PZTF, durante el proceso de sinterización, estarán relacionadas fundamentalmente con pérdidas de PbO por volatilización y compensación de carga por incorporación de los dopantes en la red cristalina. Los discos así obtenidos se sinterizaron en un crisol sellado con ZrO₂, dentro del cual se mantuvo una atmósfera de PbO creada por un tampón consistente en una mezcla PbZrO₃ + 5% ZrO₂, a fin de controlar las pérdidas de peso por volatilización de PbO. La sinterización se realizó a diferentes temperaturas con un tiempo de 2 horas. La velocidad de calentamiento y de enfriamiento fue de 3°C/min. La densidad aparente, densidad teórica y pérdidas de peso de los discos sinterizados se determinaron mediante el procedimiento indicado en la sección 3.8. El cálculo de la densidad teórica se realizó mediante la ecuación [3.16], con el procedimiento previo indicado en la sección 3.4.3.

La microestructura se observó por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) sobre la superficie de las muestras sinterizadas. La distribución y el tamaño de grano se determinaron por medio de un analizador de imágenes de Princeton Gamma-Tech, Inc. (programa IMAGIST II). Este programa determina el tamaño promedio del diámetro de la superficie proyectada en un plano, por lo cual se le hizo la corrección del factor de forma de 1.5 para partículas esféricas. La distribución del tamaño de grano se obtuvo mediante histogramas que se representaron mediante ajuste polinómico, y cuya altura se normalizó con la intensidad máxima del respectivo histograma.

Con el propósito de estudiar y comparar los procesos de sinterización, en sus primeras etapas, en los dos materiales PZT y PZTF, se realizaron ensayos de sinterización a las temperaturas de 800°C, 850°C, 900°C, 950°C, 1000°C y 1050°C/2h. Se evaluó la contracción mediante medidas dimensionales antes y después del tratamiento. Cada uno de estos discos se rompió en un número de pedazos aproximadamente similar, y sobre ellos se realizó la caracterización mediante porosimetría de mercurio, con el fin de estudiar la evolución de la distribución de tamaño de poro y el volumen de porosidad abierta con respecto a la temperatura de tratamiento.

Se realizaron ensayos dilatométricos, según el procedimiento indicado en la sección 3.5, con el objeto de determinar las temperaturas iniciales de sinterización y estudiar posibles diferencias en los procesos de sinterización de los materiales PZT y PZTF. Las contracciones relativas de estos dos materiales se relacionan con las variaciones relativas de masa según la ecuación [3.13]. Con el propósito de determinar las variaciones relativas de densidad de estos materiales, se los sometió a diferentes tratamientos térmicos, a las temperaturas de 800°C, 980°C, 1039°C, 1100°C, 1200°C y 1300°C. Estas temperaturas se seleccionaron en la zona de contracción, de acuerdo con los resultados de la dilatometría. Cuando estos materiales alcanzaron la temperatura respectiva, se los sometió a un proceso de enfriamiento rápido, para congelar la microestructura de las muestras. Las variaciones de masa se determinaron a partir de las medidas antes y después del tratamiento térmico. Puesto que la ecuación [3.13] recoge variaciones de densidad aparente de los materiales, se debe realizar correcciones a estos valores que tomen en cuenta la densidad real de los mismos, de acuerdo con la ecuación [3.16]. Con este fin, se determinaron las densidades teóricas, según el procedimiento indicado anteriormente para la obtención de la curva de densificación. Las correcciones se realizaron introduciendo el siguiente factor: $[(8-\delta_1)/\delta_1]$.

5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1 Efecto de la Modificación Superficial sobre la Densificación y Pérdidas de Peso

En la Figura 5.1 se muestran las curvas de densificación de los materiales PZT y PZTF en función de la temperatura de sinterización. Las muestras de PZTF alcanzan valores de densidad de $\sim 95\% \delta_t$ a temperaturas de sinterización de 1050°C . Estos valores de densidad se alcanzan en las muestras de PZT a temperaturas próximas a 1100°C . Ambos materiales cerámicos alcanzan valores similares de densificación ($\sim 98\% \delta_t$) a temperaturas ligeramente diferentes. El material PZTF alcanza dicha densificación a la temperatura de 1100°C mientras que el material PZT lo hace a 1150°C . Por otro lado, los dos materiales cerámicos presentan valores elevados de densidad aparente ($\sim 97\text{-}98\% \delta_t$) en el intervalo de temperatura de $1100^\circ\text{C} - 1150^\circ\text{C}$. A partir de 1150°C las curvas de densidad aparente de ambos materiales cerámicos son casi coincidentes, presentando un comportamiento similar de pérdida de densidad. Cabe destacar el significativo incremento de la densificación del material PZT con respecto al material PZT-PIB (Figura 4.17). Por ejemplo, a la temperatura de 1150°C , de máxima densificación, la densidad relativa del primero representa el $98\% \delta_t$, mientras que en el segundo material representa el $96\% \delta_t$. Esta diferencia se puede asociar a la distribución de tamaño de poro más estrecha que posee el PZT por efecto del turbinado, de acuerdo con la Figura 4.14.a y los resultados de la sección 4.3.2.3.

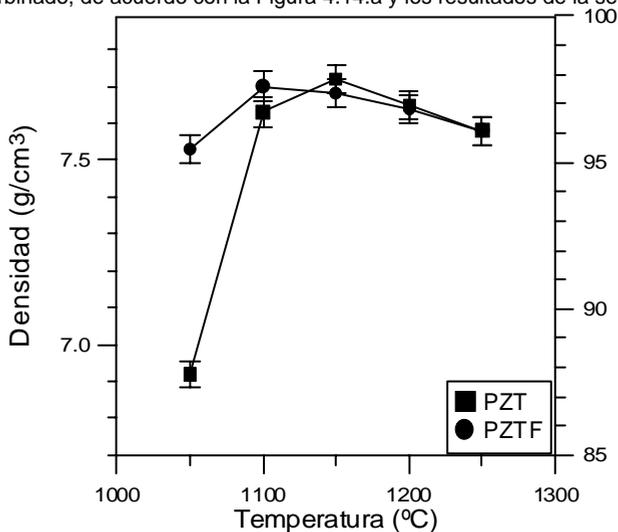


Figura 5.1. Curvas de densificación de los materiales PZT y PZTF en función de la temperatura de sinterización.

Las curvas de pérdida de peso (Figura 5.2) de ambos materiales presentan una tendencia similar, si bien las muestras de PZTF presentan una pérdida de peso inferior en $\sim 0.15\%$ en peso, que las muestras de PZT en el rango de temperaturas en estudio. Las pérdidas de peso de las muestras PZT y PZTF indicadas en la Figura 5.2 son producto de varios procesos. Como ya se indicó en la sección 4.3.3, el material PZT experimenta una pérdida de peso base de 0.55% de PbO durante el tratamiento térmico de sinterización, debido a la incorporación del catión Nb^{5+} en posiciones B de la red cristalina¹⁴ (0.48%), y a la eliminación de restos orgánicos y especies adsorbidas ($\sim 0.07\%$). Por tanto, todas las muestras de PZT y PZTF presentarán una pérdida de

peso de ~0.55%, representada por una línea base en la Figura 5.2, que debe ser restada de las pérdidas de peso que exhiben estas muestras. De esta forma, a 1050°C, el material PZTF tendría una pérdida adicional de 0.06% y el material PZT de 0.23%.

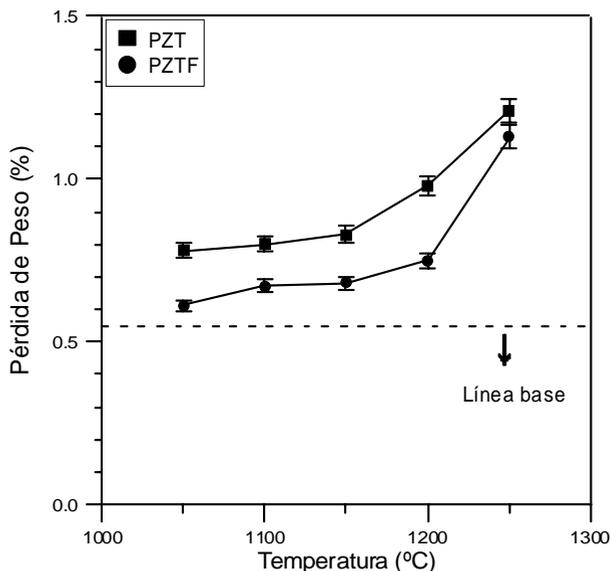


Figura 5.2. Curvas de pérdidas de peso de los materiales PZT y PZTF en función de la temperatura de sinterización.

El material PZT presenta a 1250°C una pérdida de peso inferior que en el material PZT-PIB, asociada a la distribución de poros más estrecha y al menor volumen de porosidad del polvo inicial (ver Figura 4.14.a), lo cual tiene influencia en el proceso de descomposición del material, como se discutió en la sección 4.3.3. La diferencia de pérdida de peso entre el material PZT y PZTF (~0.15%) podría atribuirse a que el PbO libre en el material PZTF no se libera a la atmósfera, sino más bien puede reaccionar con el fósforo para formar compuestos fosfatados ricos en PbO.

Si se observa el diagrama de fases del sistema binario¹⁵ PbO-P₂O₅ (Figura 5.3), para la cantidad de 0.016% en peso de P₂O₅ presente en el material PZTF, se podrían formar compuestos en el siguiente intervalo del campo bifásico: (Pb₃P₂O₈)_x + (Pb₄P₂O₉)_{1-x}, con 0 < x < 1, que equivaldría en peso a una cantidad < 0.12% y quedando un residuo de PbO > 0.03% en peso, independientemente del valor de x; o bien (Pb₃P₂O₈)_x + (Pb₅P₄O₁₅)_{1-x}, con x=0.12, que constituye el 0.15% en peso. La formación de este último compuesto coincide con la reducción de un 0.15% de pérdida de peso del material PZTF con respecto al PZT, pero sin residuos de PbO. La formación de diferentes compuestos fosfatados ricos en plomo en este sistema se estudiará en el capítulo 6.

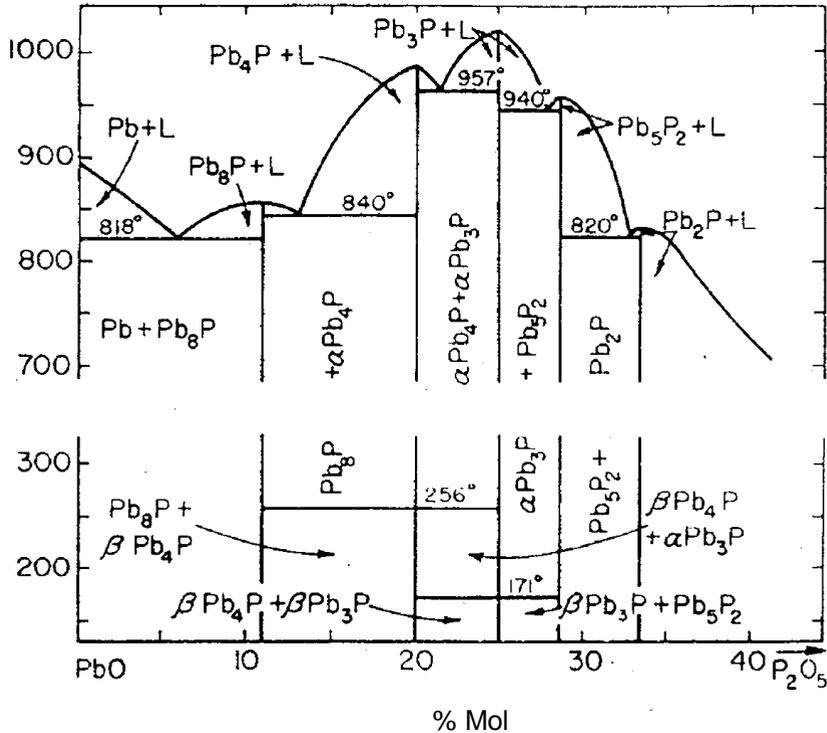


Figura 5.3. Diagrama de fases del sistema¹⁵ $PbO-P_2O_5$. $Pb=PbO$, $P=P_2O_5$, $L=$ líquido

5.3.2 Evolución de la Microestructura durante las primeras etapas de la Sinterización

El estudio de la evolución de la microestructura de los materiales PZT y PZTF se realizó, mediante MEB, sobre muestras sinterizadas a 800°C, 850°C, 900°C, 950°C, 1000°C y 1050°C/2h.

La Figura 5.4.A y Figura 5.4.B muestran la microestructura MEB del polvo inicial de partida del material PZT y la del tratado a 800°C/2h del mismo material. Se observa un engrosamiento de las partículas a esta temperatura con respecto a las partículas del polvo inicial. En la Figura 5.4.B se observa la presencia localizada de cuellos de sinterización. Estos hechos indican que ya se ha iniciado la primera etapa de la sinterización.

La Figura 5.4.C y Figura 5.4.D muestran las micrografías MEB de discos tratados térmicamente a 850°C/2h de los materiales PZT y PZTF. En el material PZTF se observa un mayor engrosamiento de las partículas y una mayor densificación de los aglomerados individuales que en el material PZT a esta temperatura. Esta situación implica que, en términos generales, la sinterización está más avanzada en el material PZTF que en el PZT. Durante esta etapa de sinterización, probablemente continúa la reducción y eliminación de los poros que componen los aglomerados así como el acercamiento de las partículas y la formación de un mayor número de cuellos de sinterización.

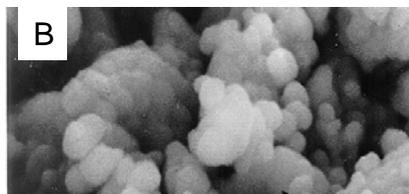


Figura 5.4. Micrografías MEB de: (A) Polvo inicial PZT; (B) PZT a 800°C/2h; a 850°C/2h (C) PZT, y (D) PZTF; a 900°C/2h (E) PZT, y (F) PZTF.

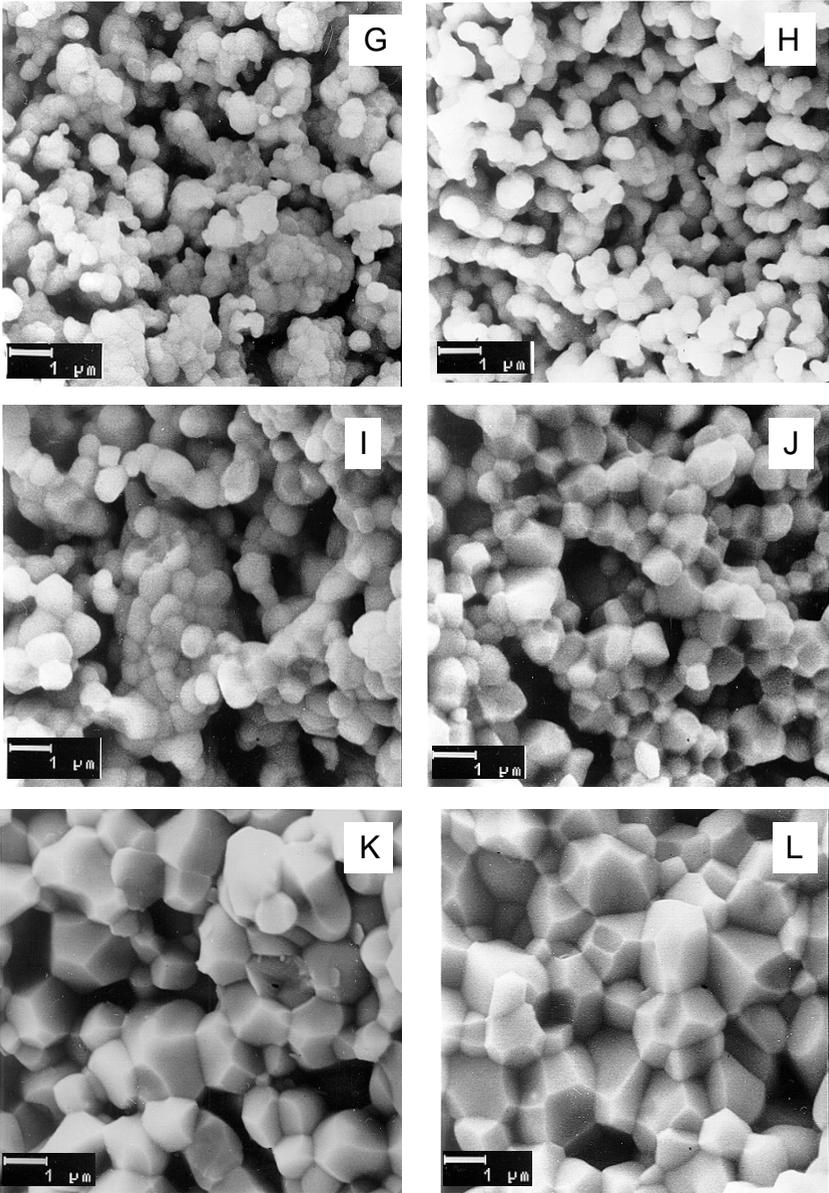


Figura 5.4. Micrografías MEB: a 950°C/2h (G) PZT, y (H) PZTF; a 1000°C/2h (I) PZT, y (J) PZTF; a 1050°C/2h (K) PZT, y (L) PZTF.

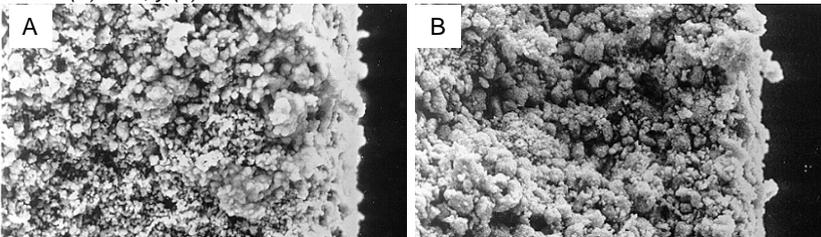


Figura 5.5. Micrografías MEB del borde de la probeta a diferentes temperaturas de sinterización: 900°C (A) PZT, (B) PZTF; 1000°C (C) PZT, (D) PZTF; 1050°C (E) PZT, (F) PZTF.

La microestructura de los dos materiales a 900°C/2h se muestran en la Figura 5.4.E y Figura 5.4.F. Se observa un aumento importante del número de cuellos de sinterización en ambos materiales, con respecto a la temperatura anterior, y, por tanto, un ligero incremento del tamaño de partícula. Esta situación es más significativa en el material PZTF. A esta temperatura, se ha

podido observar (no se muestra) en ambos materiales residuos de una fase amorfa muy localizada, probablemente asociada con la formación de un líquido rico en PbO.

A la temperatura de 950°C/2h (Figura 5.4.G y Figura 5.4.H) se produce de forma generalizada, la formación de cuellos de sinterización en ambos materiales, así como un incremento significativo del tamaño de partícula. Estas observaciones son más acusadas en el material PZTF. Estos hechos implican el inicio de la etapa intermedia de la sinterización entre 900°C y 950°C.

Las micrografías MEB de los dos materiales tratados a 1000°C/2h (Figura 5.4.I y Figura 5.4.J) presentan zonas fuertemente densificadas en ambos materiales. El material PZTF presenta granos más poligonalizados y de un tamaño mayor que los correspondientes al material PZT, reflejando un proceso de sinterización más avanzado. Por el contrario, el material PZT presenta todavía partículas con morfología esférica, y una presencia significativa de cuellos de sinterización.

A 1050°C/2h (Figura 5.4.K y Figura 5.4.L) los dos materiales presentan granos muy poligonalizados. Ambos materiales presentan un tamaño de grano promedio semejante, reflejando un mayor crecimiento del tamaño de grano en el material PZT durante este intervalo de temperatura (1000°C-1050°C). Esta situación implica un solapamiento, en el material PZT, de los dos efectos competitivos durante la etapa intermedia de sinterización: la densificación y el crecimiento de grano. Por el contrario, en el material PZTF, estos dos efectos competitivos están más separados.

En los inicios de la etapa intermedia de sinterización se produce fundamentalmente la densificación del material PZTF. Al final de la etapa intermedia disminuye la contracción y aumenta el crecimiento de grano. Estos resultados indican que el material PZTF densifica más que el material PZT a temperaturas inferiores, de acuerdo con los resultados de densificación isoterma de ambos materiales mostrados en la Figura 5.1.

En la Figura 5.5 se muestran las micrografías MEB de los bordes de las probetas tratadas a 900°C, 1000°C y 1050°C, para ambos materiales. Se observa la formación de una capa amorfa superficial, asociada a PbO por condensación, debido a la presencia de una atmósfera externa al material creada por el tampón de PZ+Z. Esta capa rica en PbO, líquida a la temperatura de tratamiento, puede servir de catalizador del proceso de avance de la descomposición del material PZT, a temperaturas superiores de sinterización, según el estudio realizado en la sección 4.3.3 y la ecuación propuesta [4.7]. Esta fase aparece en una zona <50 µm. Durante el proceso de desbaste de los discos para su caracterización dieléctrica y piezoelectrica, se eliminan ~100 µm en cada cara del disco. Este procedimiento evita la contribución perjudicial de esta capa amorfa a las propiedades eléctricas y piezoelectricas del material. Para el material PZTF esta capa en el borde de la probeta aparece a una temperatura de tratamiento inferior. Dicha capa puede actuar de barrera para la eliminación del PbO, generado durante el proceso de compensación de cargas por incorporación de dopantes donores en la red cristalina. No se observa una mayor densificación en las regiones de borde de la probeta por la presencia de esta fase. Cabe destacar que el tamaño de grano es ligeramente mayor en las regiones cercanas al borde de probeta para el PZT a 1000°C/2h (comparar Figura 5.4 y Figura 5.5). Sin embargo, para los materiales modificados, a pesar de la presencia de fases secundarias, no se ha observado este proceso.

En la Figura 5.6 se muestran los resultados de la medida de la contracción radial de los discos sinterizados a las temperaturas anteriores. A 800°C se observa una contracción <1% debido probablemente a la eliminación de mesoporos pequeños, como resultado del acercamiento de las partículas pequeñas en el interior de los aglomerados. En el intervalo de temperaturas entre 800°C y 900°C se observa un incremento poco significativo de la contracción (~0.3%), muy similar en los dos materiales.

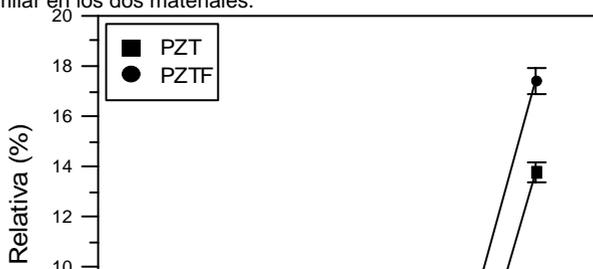


Figura 5.6. Curvas de contracción radial de discos sinterizados entre 800°C – 1050°C/2h, de los materiales PZT y PZTF.

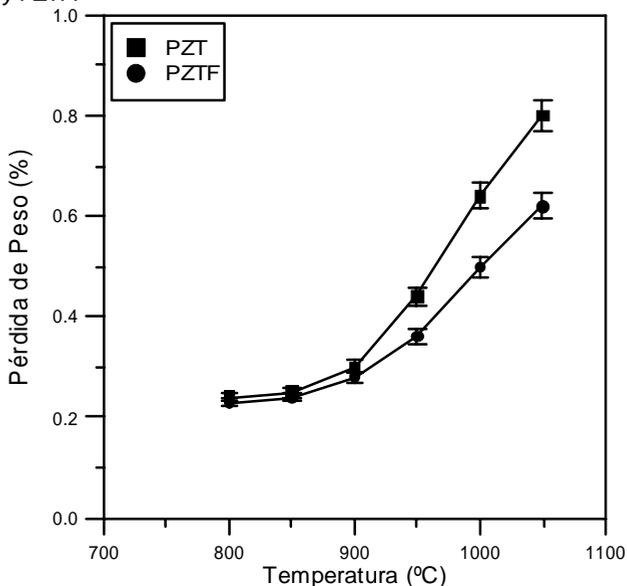


Figura 5.7. Curvas de pérdidas de peso de los discos sinterizados entre 800°C – 1050°C/2h, de los materiales PZT y PZTF.

La estabilización de la contracción en este intervalo de temperatura, se corresponde con los procesos que ocurren durante la primera etapa de la sinterización (engrosamiento de las partículas sin contracción de las mismas). A partir de los 950°C se observa una progresiva contracción de los discos, siendo ésta mayor en el material PZTF (~3.6%), a la temperatura final de los ensayos (1050°C). Este resultado está en acuerdo con la mayor densificación observada en la sinterización isoterma del material PZTF a la temperatura de 1050°C. A 950°C la contracción

se ha duplicado en ambos materiales, con respecto a las temperaturas anteriores, pero siendo ligeramente superior en el material PZTF. Esta situación indica el inicio de la etapa intermedia del proceso de sinterización. En el intervalo de temperatura entre 950°C-1000°C se observa una mayor contracción de ambos materiales con respecto al intervalo anterior. Sin embargo, la contracción del material PZTF es aproximadamente el doble de la contracción del material PZT. En el intervalo de temperaturas entre 1000°C-1050°C tiene lugar el mayor incremento de la contracción en ambos materiales, siendo de ~8.5% en el material PZT y de ~8.9% en el material PZTF. Este comportamiento se corresponde con el incremento de los cuellos de sinterización y la reducción de la porosidad durante la etapa intermedia de la sinterización. El mayor incremento de la contracción del material PZTF con respecto al material PZT probablemente está asociado a la presencia de una fase superficial de fósforo que favorece los mecanismos de densificación.

En la Figura 5.7 se muestran las curvas de pérdidas de peso de los discos sinterizados en el intervalo de temperaturas 800°C-1050°C/2h de ambos materiales. Se observa un ligero incremento en las pérdidas de peso, similar en ambos materiales, en el intervalo de temperaturas entre 800°C-900°C, aunque el material PZTF presenta valores ligeramente inferiores. A partir de 900°C los dos materiales presentan incrementos importantes de pérdidas de peso, siendo estas pérdidas significativamente mayores en el material PZT. En el intervalo entre 950°C y 1000°C se tienen pérdidas de peso comparables a las de la línea base de la Figura 5.2. Dado que en este intervalo de temperaturas ocurre el crecimiento de grano, puede establecerse que la incorporación del Nb⁵⁺ en las posiciones B de la red perovskita está relacionada con esta situación.

En la Figura 5.8 se muestra la evolución de la distribución de tamaño de poro, comparativamente entre los dos materiales PZT y PZTF, con la temperatura, en el intervalo entre 800°C y 1050°C. Se observa, que a 800°C, los dos materiales presentan curvas de distribuciones de tamaño de poro muy estrechas y similares entre sí. A 850°C, las curvas de distribución de poros de ambos materiales no presentan cambios significativos. A 900°C se observa una reducción de los mesoporos de tamaño menor con un ligero incremento de los macroporos de menor tamaño, lo que refleja un proceso de coalescencia de poros, siendo este efecto más acusado en el material PZTF. Este hecho se correlaciona con la formación de canales de interconexión de poros durante la primera etapa de la sinterización. A 950°C se observa que las curvas de distribución de poros de los dos materiales se estrechan, aumentando ligeramente la coalescencia de poros, de forma muy similar en ambos materiales. A 1000°C se observa que el diámetro medio de poro del material PZTF disminuye ligeramente, a la vez que se reduce en un 15% el volumen de porosidad. A esta temperatura, el material PZT presenta coalescencia de poros y ligera disminución de la semianchura de la distribución, con una reducción de la porosidad (~7%). Estos resultados implican el inicio de la etapa intermedia de la sinterización en ambos materiales. Sin embargo, el material PZTF presenta una sinterización más avanzada, reflejada por la ausencia de coalescencia de poros y por la mayor reducción de porosidad. Por último, a la temperatura de 1050°C, el material PZTF no presenta porosidad interconectada, mientras que el material PZT todavía mantiene un volumen significativo de porosidad abierta. Estos resultados indican que en el material PZTF ha concluido la etapa intermedia de sinterización, mientras que el material PZT aún se encuentra en esta etapa, a esta temperatura.

En la Figura 5.9.A se muestra la evolución del diámetro de poro y en la Figura 5.9.B la evolución del volumen de la porosidad, para los materiales PZT y PZTF. Se observa un ligero incremento del volumen de porosidad, así como del diámetro de poro por coalescencia de la porosidad, en ambos materiales, hasta 900°C.

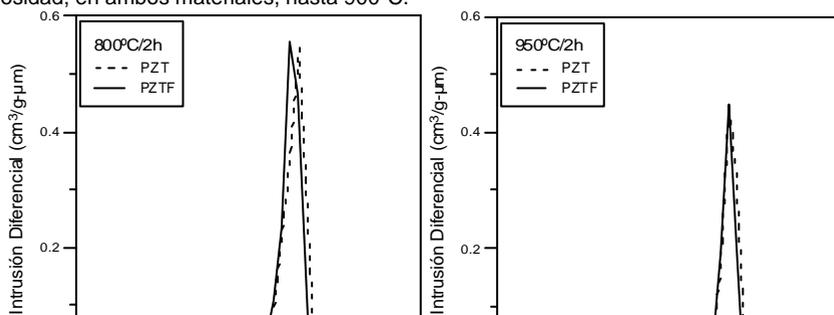


Figura 5.8. Evolución de la distribución del tamaño de poro con la temperatura de sinterización de los materiales PZT y PZTF.

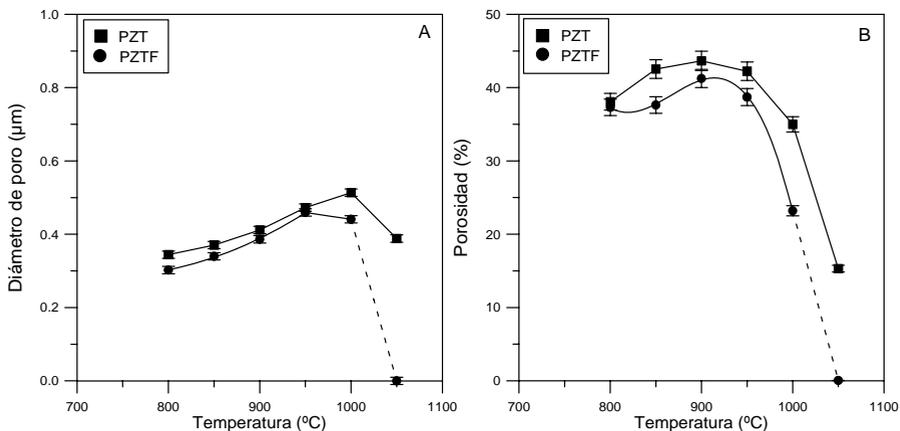


Figura 5.9. Evolución de (A) diámetro de poro, (B) porosidad, con la temperatura de sinterización para los materiales PZT y PZTF.

Esta situación es aparente, pues refleja el incremento de canales de interconexión de los poros, pero no accesibles inicialmente a la intrusión del mercurio. El reajuste de las partículas y la formación de cuellos de sinterización entre las mismas, durante la primera etapa de la sinterización, da lugar a la formación de poros interconectados. A partir de la temperatura de 950°C se produce una reducción del volumen de porosidad, estando asociada en el material PZTF, con la disminución del tamaño de poro y el crecimiento de grano. En el caso del material PZT, este efecto se retrasa, observándose una densificación inicial sin coalescencia de poros y sin apenas crecimiento de grano, de esta forma el diámetro de poro continúa creciendo hasta los 1000°C. A 1050°C no se detecta porosidad abierta en el material PZTF, mientras que el material PZT aún posee un volumen significativo de porosidad abierta (~15%).

5.3.3 Efecto de la Modificación Superficial sobre el Control Microestructural

Los ensayos dilatométricos mostrados en la Figura 5.10 confirman los resultados observados anteriormente así como las diferencias en el comportamiento de ambos materiales durante la sinterización. Las curvas de contracción de los dos materiales PZT y PZTF son muy similares hasta la temperatura de ~1050°C, presentando una primera contracción, muy pequeña (~0.6%), entre 775°C y 860°C. Esta pequeña contracción es comparable a la que se observa en las muestras sinterizadas a 800°C (Figura 5.6). Algunos autores asocian esta contracción a la formación de una fase líquida transitoria en PbO^{T6} , debido a que a dichas temperaturas se produce la fusión de dicho óxido. La adición de un exceso de PbO en las muestras intensifica este fenómeno, si bien no existen trazas de la formación de fase líquida en muestras estequiométricas. En el presente estudio, no parecen existir indicios de la formación de dicha fase, la cual sí ha sido detectada a temperaturas superiores y de forma localizada. La existencia de fósforo residual podría afectar la formación de dicha fase transitoria. Este hecho no ha podido confirmarse ya que hasta 900°C las curvas de contracción y velocidad de contracción son similares. Por otro lado, las características de aglomeración de los polvos cerámicos de las muestras en estudio parecen apuntar a una posible sinterización de los aglomerados densos del material. Debido a que la energía superficial constituye la fuerza conductora de la sinterización, ésta empieza con las partículas menores (mayor superficie), permitiendo primeramente la contracción de los poros muy pequeños mediante la difusión del gas encerrado en los mismos.

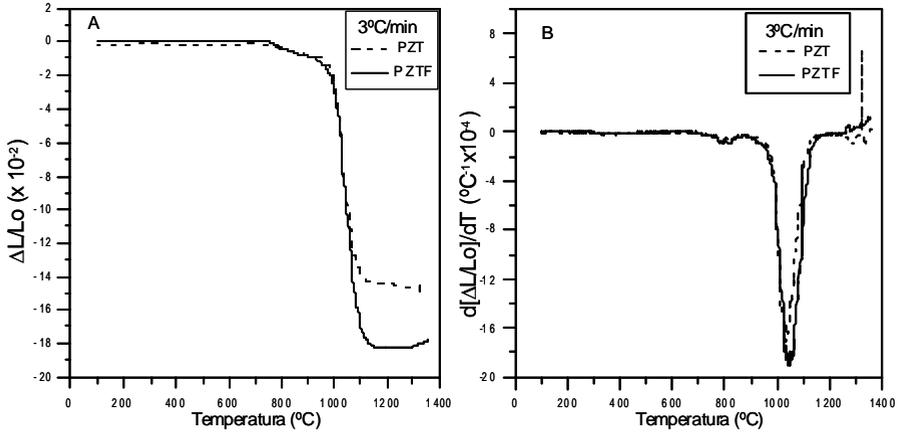


Figura 5.10. Curvas de (A) contracción relativa y (B) velocidad de contracción, de los materiales PZT y PZTF.

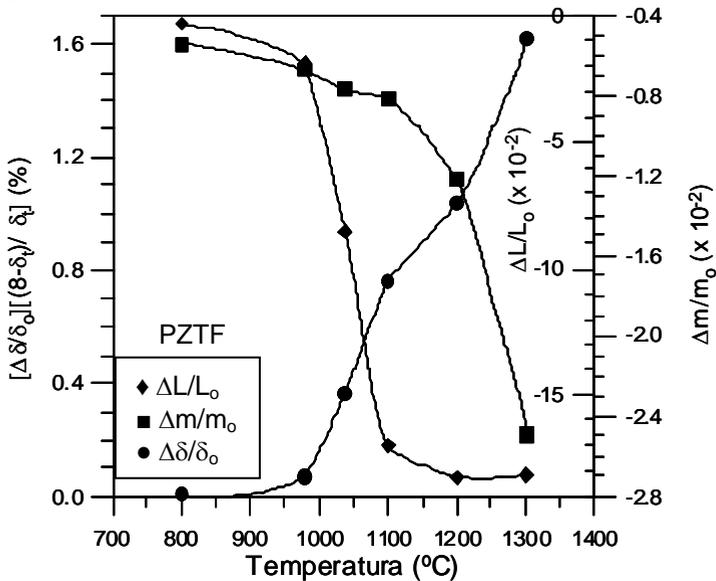


Figura 5.11. Curvas de contracción, variación de masa y variación de la densificación del material PZTF en función de la temperatura de sinterización.

La segunda contracción es muy grande, siendo mayor en el material PZTF en un valor de ~4% con respecto al material PZT. Parte de esta contracción corresponde a la eliminación de porosidad creada al incorporar el aglomerante orgánico ester fosfato durante el proceso de modificación superficial mediante turbinado. Esta contracción comienza a una temperatura ligeramente inferior en el PZTF y a una velocidad mayor de contracción, lo que explica la

disminución de la temperatura de densificación observada en este material (Figura 5.1). El hecho de que esta contracción ocurra en un rango muy estrecho de temperaturas (950°C-1150°C) en ambos materiales, refleja una sinterización uniforme que da lugar a una microestructura homogénea, sin crecimiento anormal de tamaño de grano. El comportamiento de ambos materiales refleja un proceso de sinterización que tiene lugar en su etapa inicial (hasta ~950°C), sin crecimiento cristalino.

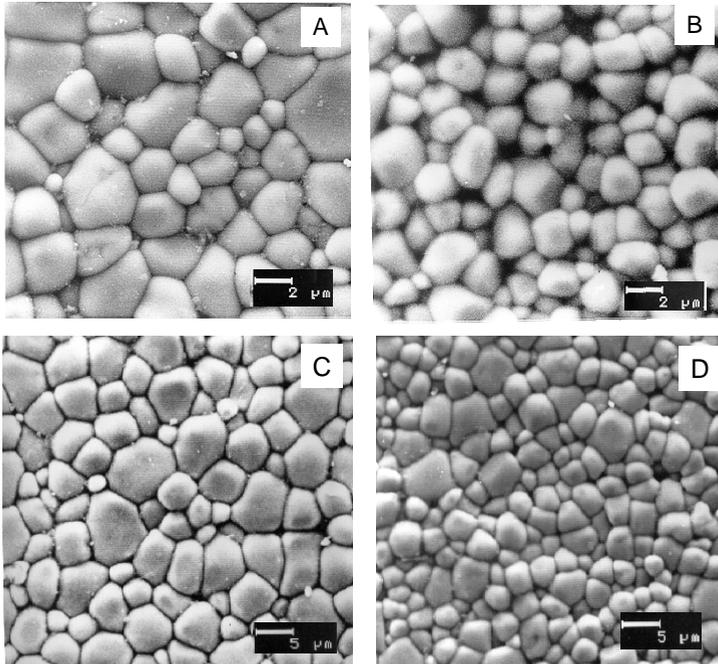


Figura 5.12. Micrografías MEB de: (A) PZT y (B) PZTF sinterizados a 1100°C/2h; (C) PZT y (D) PZTF sinterizados a 1200°C/2h.

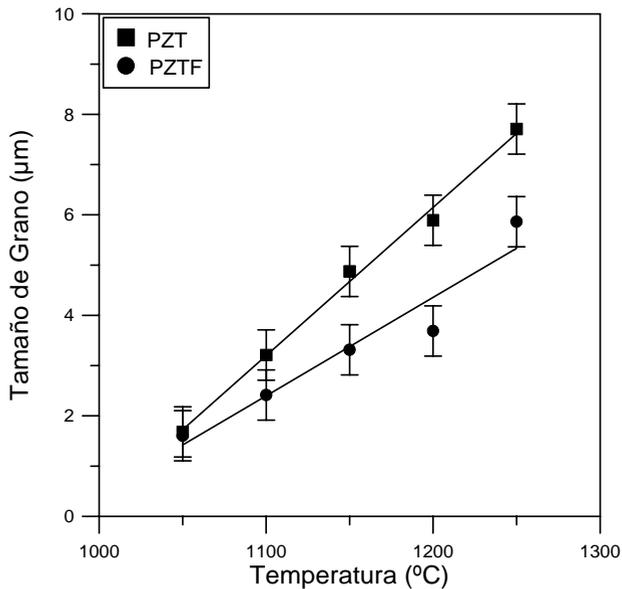
Las curvas de velocidad de contracción son similares, excepto que el material PZTF presenta un valor de máxima velocidad de contracción (a ~1043°C) superior al del material PZT. Este resultado implica que el material PZTF debe contraer más, en el mismo intervalo de temperaturas (950°C-1050°C), como efectivamente se observa en las curvas de contracción. Esta situación está de acuerdo con la mayor contracción relativa observada en los discos del material PZTF en este intervalo de temperatura (Figura 5.6). Esta mayor velocidad de contracción en el material PZTF probablemente está asociada a la presencia de una fase fosfatada rica en PbO, homogéneamente distribuida sobre la superficie de las partículas, constituyendo una segunda fase dispersa. Esta fase superficial disminuye la fuerza conductora del crecimiento cristalino, retrasando la cinética del movimiento de los bordes de grano¹⁷, y favoreciendo la densificación durante la etapa intermedia de la sinterización. Con el propósito de establecer si este aumento de la contracción relativa implica un incremento de la densidad del material PZTF se determinó la densidad teórica del mismo para diferentes temperaturas según se indicó en la parte experimental de este capítulo. Estos resultados se muestran en la Figura 5.11.

Se observa que a medida que aumenta la contracción del material con la temperatura también aumentan las pérdidas de masa, de tal forma que la densidad aparente, calculada

mediante la ecuación [3.15], se va incrementando hasta alcanzar un valor máximo a 1200°C; a partir de esta temperatura la densidad aparente comienza a disminuir. Sin embargo, mediante DRX se determinó el volumen de la celda unidad, el cual se mantiene aproximadamente constante para todos estos tratamientos térmicos. La densidad teórica depende, por tanto, solo del peso molecular del material, de acuerdo con la ecuación [3.18], y éste a su vez de la pérdida de peso que experimenta el material. En consecuencia, la densidad teórica se va reduciendo con la temperatura, dando como resultado el incremento de la densificación del material, como se observa en la Figura 5.11.

El análisis de la microestructura de muestras sinterizadas a 1100°C/2h y 1200°C/2h (Figura 5.12), revela que las muestras de PZTF exhiben un tamaño de grano menor y una distribución de granos más homogénea que las de PZT. La diferencia en el tamaño entre el grano menor y el grano mayor en el material PZT es superior que en el material PZTF. No se ha observado la presencia de fases secundarias.

Figura 5.13. Tamaño de grano promedio en función de la temperatura de sinterización de los materiales PZT y PZTF.



En la Figura 5.13 se muestra la evolución del tamaño de grano para diferentes temperaturas de sinterización (1050°C – 1250°C). Se aprecia que a 1050°C el tamaño de grano promedio de ambos materiales cerámicos es similar. A partir de esta temperatura (1050°C), las curvas de ajuste lineal de las dos distribuciones de tamaño de grano se separan apreciablemente, siendo de menor pendiente la del material PZTF. Este resultado refleja la presencia de un mecanismo de control del tamaño de grano.

La Figura 5.14 muestra las distribuciones de tamaño de grano (ajuste polinómico) de los dos materiales cerámicos PZT y PZTF, a la temperatura de sinterización de 1200°C. Los dos materiales presentan una distribución aproximadamente similar de tamaños de grano hasta valores de ~ 4 µm. A partir de este tamaño de grano las dos curvas de distribución se diferencian notablemente. La curva de distribución de tamaño de grano del material PZTF se va cerrando

rápida hasta anularse a 8 μm . Por el contrario, la curva de distribución del material PZT se extiende hasta $\sim 14 \mu\text{m}$.

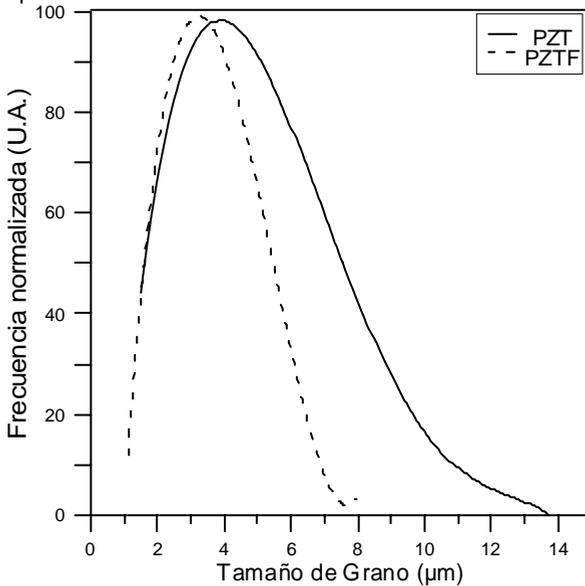


Figura 5.14. Distribución de tamaño de grano para los materiales cerámicos PZT y PZTF sinterizados a $1200^{\circ}\text{C}/2\text{h}$.

En la tabla 5.1 se indican las características de obtención de estas dos curvas de distribución de tamaño de grano (Figura 5.14). Se observa la diferencia de la desviación estándar de ambas curvas de distribución, siendo de 2.7 para el material PZT y 1.4 para el material PZTF.

Estos resultados indican que los granos, cuyo tamaño promedio a 1050°C es similar en ambos materiales, crecen con el aumento de la temperatura, a velocidades diferentes. En el caso del material PZTF, esta velocidad es suficientemente lenta, como para permitir un mayor control de la cinética del movimiento de las fronteras de grano. Además, los resultados anteriores reflejan la presencia de un mecanismo de control del tamaño de grano en el material PZTF, que durante el proceso de sinterización inhibe el crecimiento de los granos, obteniéndose tamaños de granos moderados con respecto a los del material PZT. No obstante, no se han observado granos de tamaño exagerado en las muestras, en concordancia con los ensayos dilatométricos.

El control del tamaño de grano que se observa en el material PZTF, así como su elevada densidad para una temperatura de sinterización inferior a la que se requiere para el material sin dopar, son resultados similares a los que se obtienen para el BaTiO_3 dopado con fósforo⁸. El dopado con fósforo se efectúa en la superficie de las partículas con una homogeneidad a escala molecular. Durante el tratamiento térmico de eliminación de los orgánicos después del prensado, se elimina la cadena orgánica del ester fosfato, permaneciendo los cationes fósforo adsorbidos a la superficie de las partículas. De esta manera, a la temperatura a la que se inicia el crecimiento cristalino en el material PZT, se mantiene una distribución homogénea del catión dopante en el material PZTF. La evolución microestructural observada durante el proceso de sinterización del material PZTF permite asumir¹⁷ que durante las primeras etapas de la sinterización, los cationes fósforo adsorbidos sobre la superficie de las partículas del material cerámico PZT experimentan una interacción con el Pb^{2+} para formar una capa superficial reactiva. Esta situación retrasa la cinética de movimiento de los bordes de grano.

Tabla 5.1. Distribución de Tamaño de Grano de los materiales cerámicos PZT y PZTF sinterizados a 1200°C/2h.

| Material | TG medio (µm) | Desviación Estándar (µm) | Tamaño de Paso (µm) | Campo Total (µm) | Nº granos contados |
|----------|---------------|--------------------------|---------------------|------------------|--------------------|
| PZT | 5.9 | 2.7 | 0.8 | 1.3 – 15.1 | 423 |
| PZTF | 3.7 | 1.4 | 0.5 | 0.9 - 8.2 | 458 |

El diagrama de fases del sistema¹⁵ PbO-P₂O₅ (Figura 5.3) recoge la formación de compuestos ricos en PbO y la formación de líquido a bajas temperaturas. De forma análoga a lo que se ha observado en el caso del BaTiO₃, el recubrimiento de fósforo puede facilitar la formación de una fase reactiva rica en PbO que rodea las partículas de PZT en la primera etapa de la sinterización. Este recubrimiento ejerce una doble función facilitando la coalescencia de la porosidad y retrasando la cinética de los procesos de difusión que propician el crecimiento cristalino. El hecho de que las pérdidas de peso asociadas a la volatilización de PbO disminuyan en el material PZTF respecto al PZT (Figura 5.2), parece apoyar esta hipótesis, ya que parte del PbO permanecería en el material formando un compuesto que contiene fósforo⁹⁻¹⁰. Sin embargo, la existencia de fases secundarias no ha sido constatada por los procedimientos experimentales empleados. El bajo nivel de dopado unido a la posibilidad de incorporación en solución sólida al PZT del fósforo como donador eléctrico, dificultan dicha determinación. Un estudio más detallado sobre el mecanismo de incorporación del fósforo al PZT se presentará en el capítulo 6.

5.4 CONCLUSIONES

La modificación superficial de polvo cerámico PZT con ester fosfato produce una notable inhibición del crecimiento de grano que da lugar a una microestructura más homogénea. El polvo cerámico modificado con fósforo presenta una mayor velocidad de contracción alcanzando valores elevados de densidad (~95% δ_i) a temperaturas inferiores de sinterización. Se ha observado una reducción de las pérdidas de peso por volatilización del PbO, posiblemente asociada a la reacción del PbO con el fósforo residual de la superficie de las partículas, que puede dar lugar a la formación de compuestos fosfatados ricos en PbO. En las primeras etapas de sinterización, estos compuestos fosfatados facilitan la formación y crecimiento de los cuellos de sinterización, al mismo tiempo que favorecen la eliminación de la porosidad, a una temperatura inferior, con respecto al material no modificado con fósforo.

5.5 BIBLIOGRAFIA

1. W. E. Lee, W. M. Rainforth, "Ceramic Microstructures Property Control by Processing". pp. 67-121. Edit. Chapman and Hall, 1ª ed., Cambridge, Great Britain, 1994.
2. I. K. Lloyd, M. Kahn y S. Lang, "Effect of Microstructural Heterogeneities on Piezoelectric Behaviour of PZT Ceramics". En Ceramic Transaction Vol.8, Dielectric Ceramic: Composition, Processing and Properties, ed. H. C. Ling y M. Yan. The American Ceramic Society, Westerville, OH, 390-398, 1990.

3. K. Okazaki, K. Nagata, "Effects of Density And Grain Size on The Elastic and Piezoelectric Properties of Pb(Zr-Ti)O₃ Ceramics". *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, 4, 404 (1972).
4. A. H. Webster, T.B. Weston, "The Grain-Size Dependence of the Electromechanical Properties in Lead Zirconate-Titanate Ceramics". *Can. Ceram. Soc. J.*, Vol 37, 51-54 (1968).
5. M. Kiyohara, K. Katoh, T. Mochizuki, S. Nagano, "Grain Size Dependence of Piezoelectricity and Actuator Characteristics for Piezoelectric Ceramics". *J. Am. Ceram. Soc. Jap.*, Vol 102, 548-553 (1994).
6. Clive Randall, Namchul Kim, John-Paul Kucera, Wenwu Cao, and Thomas Shrout, "Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase-Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.*, 81[3] 677-88 (1998).
7. J. F. Fernández, A. C. Caballero, P. Durán, C. Moure, "Improving Sintering Behaviour of BaTiO₃ by Small Doping Additions". *J. Mater. Sci.* 31, 975-981 (1996).
8. A. C. Caballero, J. F. Fernández, C. Moure, P. Durán, "Effect Of Residual Phosphorus Left By Phosphate Ester On BaTiO₃ Ceramics". *Mater. Res. Bull.* 32 (2) 221-229 (1997).
9. A. C. Caballero, J. F. Fernández, C. Moure, P. Durán, "Phase Formation in Phosphorus Doped BaTiO₃". *Mater. Letters* 35, 72-77 (1998).
10. A. C. Caballero, M. Villegas, J. F. Fernández, C. Moure, P. Durán, P. Florian, J. Coutures, "Reactive Sintering of Phosphorous Coated BaTiO₃". *J. Eur. Ceram. Soc.* 19, 979-983 (1999).
11. L. A. Celi, A. C. Caballero, M. Villegas, P. Durán, C. Moure, J. F. Fernández, "Efecto de las Características de los Polvos Cerámicos sobre la Densificación y Propiedades de Materiales Cerámicos PZT". *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio* 38[5] 493-97 (1999).
12. F. F. Lange, "Sinterability of Agglomerated Powders". *J. Am. Ceram. Soc.* 67 [2] 83-89 (1984).
13. J. S. Reed, T. Carbone, C. Scott, S. Lukasiewics, "Some Effects of Aggregates and Agglomerates in the Fabrication of Fine Grained Ceramics"; pp. 171-80 en *Processing of Crystalline Ceramics*. Editado por Palmour III, R. F. Davis y T. M. Hare Plenum, New York, 1978.
14. R. B. Atkin, R. L. Holman, R. M. Fulrath, "Substitution of Bi and Nb Ions in Lead Zirconate-Titanate". *J. Am. Ceram. Soc.* 54[2] 113-115 (1971).
15. Ernest Levin, Carl Robbins, Howard McMurdie, "Phase Diagrams for Ceramists". Compilado en la National Bureau of Standards (EUA). Editor Margie Reser. *The Am. Ceram. Soc.*, pp. 117 (1964).
16. M. Hammer, M.J. Hoffmann, "Sintering Model for Mixed-Oxide-Derived Lead Zirconate Titanate Ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.* 81[12] 3277-84 (1998).
17. A. Caballero Cuesta, "Diseño de Materiales Basados en BaTiO₃ con Microestructura Controlada Aplicables como Condensadores Cerámicos Multicapa". Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid (1994).

Capítulo 6

Mecanismos de reacción en materiales cerámicos PZT dopados con fósforo

6.1 INTRODUCCIÓN

El propósito de este capítulo consiste en estudiar la posible formación, durante el proceso de sinterización, de fases fosfatadas ricas en PbO, como resultado de la interacción entre el polvo cerámico PZT y el fósforo que modifica la superficie de sus partículas. Además, se desea averiguar los posibles mecanismos que operan durante el proceso de sinterización, y que involucren a estas fases, para producir el control microestructural observado.

6.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se partió de polvo cerámico PZT de características similares al empleado en el capítulo anterior (ver sección 5.2). Con el propósito de magnificar los mecanismos que operan durante la sinterización del material PZT modificado con fósforo, se aumentó significativamente el nivel de dopado del polvo cerámico PZT. Para ello, se dispersó polvo cerámico de PZT en medio isopropílico con ester fosfato al 11.06% en peso, mediante turbinado a alta velocidad de 6.000 rpm durante 10 minutos. La mezcla se secó en estufa a 60°C y se tamizó a 100 µm. Suponiendo que todo el fósforo del ester fosfato queda como P₂O₅, la cantidad de fósforo añadida representa el 4.45% en peso de PZT. A este polvo cerámico se le denominó PZTF5. La evolución térmica de las muestras de polvo PZT y PZTF5 se determinó mediante las técnicas de Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Termogravimetría (TG), con una velocidad de calentamiento de 5°C/minuto. La evolución de las fases cristalinas se observó mediante Difracción de Rayos X (DRX), sobre muestras tratadas durante dos horas a temperaturas convenientemente seleccionadas según el ATD. Sobre las superficies de las muestras sinterizadas a 1100°C y a 1200°C/2h se realizaron microanálisis semicuantitativos mediante Microscopía Electrónica de Barrido con Energías Dispersivas (MEB-EDS), con el propósito de identificar la composición de las fases presentes. Se realizaron ensayos dilatométricos sobre muestras prensadas isostáticamente, a una velocidad de calentamiento de 3°C/min, para obtener información de los procesos que ocurren durante la sinterización del material PZT dopado con fósforo. La naturaleza de las fases de alta temperatura se determinó por DRX sobre muestras sometidas al proceso de enfriamiento brusco (“quenching”) en nitrógeno líquido. Se determinaron los parámetros de red de la muestra sinterizada a 1200°C, según el procedimiento descrito en la sección 3.4.4. Con los valores de los parámetros de red obtenidos, para la fase tetragonal, a y c, y utilizando la representación gráfica de estos parámetros en función del contenido porcentual¹ de PbTiO₃, se obtuvo la relación Zr/Ti de la fase tetragonal de PZT presente en el material. Para determinar cuantitativamente, mediante DRX, el contenido porcentual de la fase de ZrO₂ precipitada en la muestra sinterizada a 1200°C se realizó la calibración de una mezcla de PZT (40/60) con ZrO₂ de simetría monoclinica, y cuya concentración es el parámetro variable. Para este fin se mezclaron uniformemente en las concentraciones adecuadas, los polvos de PZT y ZrO₂ con acetona en un mortero de Agata. El espectro de DRX de este polvo se obtuvo mediante un barrido de 0.05° 2θ/s, utilizando las líneas más intensas y no solapadas de estas fases. Se realizaron tres ensayos sucesivos de DRX para cada muestra, empleando muestras con la misma masa en cada medida, con el fin de mejorar la estadística y eliminar los problemas de orientación. Este proceso se realizó para cinco concentraciones diferentes de ZrO₂, alrededor de la concentración esperada. Empleando el programa iterativo FIT de deconvolución, parte del programa Diffract/AT del difractómetro, se determinaron las intensidades integradas de esos picos. Mediante el procedimiento de mínimos

cuadrados se obtuvo la curva de calibración lineal I_{ZrO_2} / I_{PZT} en función de la concentración de

ZrO₂. Análogamente se preparó la muestra de PZTF5-1200°C y se determinó la relación

I_{ZrO_2} / I_{PZT} . A partir de este valor y empleando la curva de calibración anteriormente obtenida

se determinó la concentración de ZrO₂ monoclinica en esta muestra. Con el propósito de estudiar

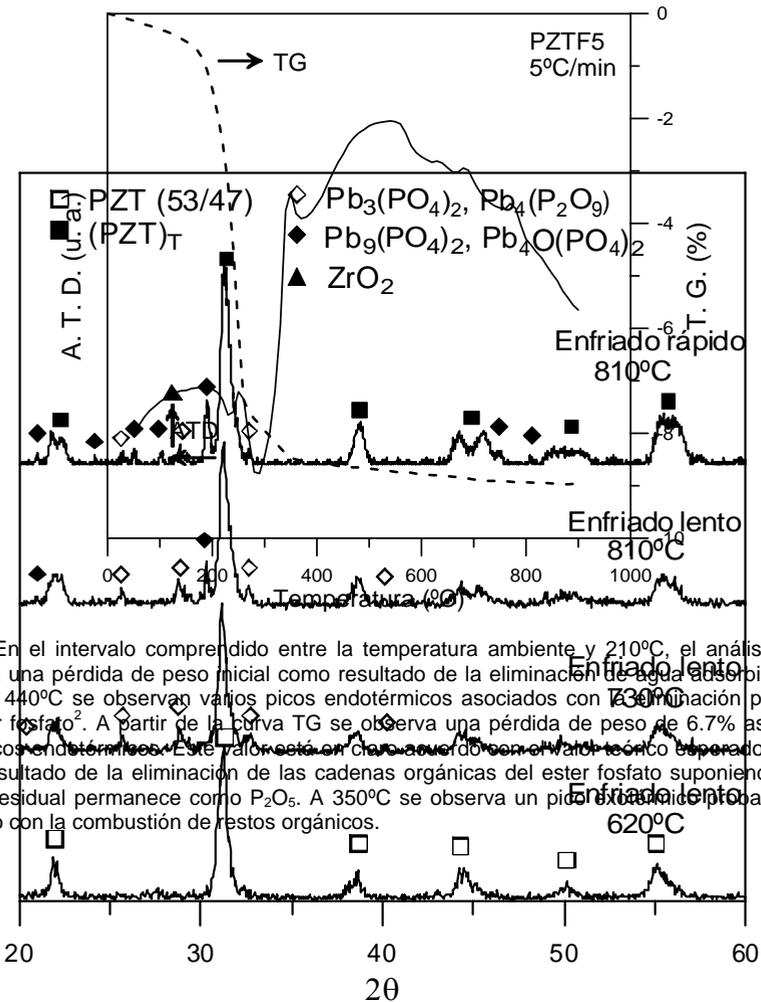
el comportamiento térmico de sinterización y fusión del material PZTF5, se realizaron ensayos de Microscopía de Calefacción en el rango de temperaturas de 200°C-1500°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. En el punto de reblandecimiento del material se llevaron a cabo nuevos ensayos de Microscopía de Calefacción, para observar la evolución con el tiempo del proceso de fusión del material.

6.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 6.1 se muestra el ATD-TG del polvo cerámico PZTF5. Se pueden observar dos regiones con procesos diferenciados: la primera región de baja temperatura, inferior a 620°C, corresponde a la presencia de picos endotérmicos asociados a la eliminación de agua y la cadena orgánica del ester fosfato. La segunda región de alta temperatura, superior a 620°C, corresponde a picos exotérmicos relacionados con la formación de nuevas fases.

Figura 6.1. Curvas de ATD y TG del material cerámico PZTF5.

6.3.1 Región de baja temperatura (< 620°C)



En el intervalo comprendido entre la temperatura ambiente y 210°C, el análisis de TG presenta una pérdida de peso inicial como resultado de la eliminación de agua adsorbida. Entre 210°C y 440°C se observan varios picos endotérmicos asociados con la eliminación progresiva del ester fosfato². A partir de la curva TG se observa una pérdida de peso de 6.7% asociada a estos picos endotérmicos. Este valor está en claro acuerdo con el valor teórico esperado de 6.6% como resultado de la eliminación de las cadenas orgánicas del ester fosfato suponiendo que el fósforo residual permanece como P₂O₅. A 350°C se observa un pico exotérmico probablemente asociado con la combustión de restos orgánicos.

Figura 6.2. Evolución de fases cristalinas en PZTF5, mediante DRX, para diferentes tratamientos térmicos.

Los resultados del estudio de la evolución de fases por DRX (Figura 6.2), revelan la ausencia de fases cristalinas distintas a la del material cerámico PZT, dentro de esta región de temperaturas. Esto parece indicar que el fósforo residual permanece adsorbido sobre la superficie de las partículas de PZT, formando una fase superficial, de acuerdo con el método de dopado empleado³. Sin embargo, la presencia de P_2O_5 puede no ser detectada, bien por no estar cristalizado o bien por estar cristalizado pero formando una capa que cubre las partículas del material cerámico PZT. Puesto que la técnica de DRX recolecta datos de dispersión coherente de muchos planos cristalinos, como los que existen en el interior de los granos, puede no ser sensible al número limitado de planos cristalinos existentes en las fases localizadas sobre las superficies de las partículas. En consecuencia, estas fases superficiales no serían detectadas por DRX. Por otro lado, la línea base del ATD empieza a disminuir a partir de 550°C, indicando un proceso continuo de consumo de energía. Esta temperatura es cercana a la temperatura de fusión del P_2O_5 , 580°-585°C⁴. Este aspecto podría reflejar la formación de una fase reactiva sobre la superficie de las partículas de PZT, que podría ser debida a la fusión del P_2O_5 o a la reacción entre el P_2O_5 y el PbO como permite suponer el hecho de que el diagrama de fases⁵ del sistema PbO- P_2O_5 (Figura 5.3) refleje la presencia de líquidos de baja temperatura. A partir de 440°C (y hasta 900°C) las variaciones de pérdida de peso son mínimas (<0.4%).

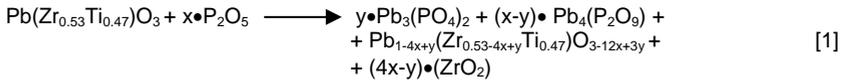
En el intervalo de temperaturas entre 600°C a 900°C, el material PZTF5 y el material PZT presentan pérdidas similares de peso (~0.19%), asociadas a pérdidas de PbO por volatilización. Sin embargo, entre 440°C y 600°C el material PZTF presenta pérdidas de peso adicionales de ~0.17%, probablemente relacionadas con pérdidas de fósforo por volatilización, debido a la cercanía del punto de fusión del mismo.

6.3.2 Región de alta temperatura (> 620°C)

En esta región del ATD-TG continúa el proceso de consumo de energía, probablemente asociado a la presencia de una fase reactiva debida a la interacción del fósforo con el PbO. La curva de ATD muestra dos picos exotérmicos a 680°C y a 770°C atribuibles a la formación de nuevos compuestos. Los DRX (Figura 6.2) realizados sobre muestras en polvo de discos sometidos a las temperaturas de 730°C/2h y 810°C/2h y a diferentes velocidades de enfriamiento en cada caso, mostraron la presencia de nuevas fases cristalinas. Hasta 620°C se observó exclusivamente la fase correspondiente al material cerámico PZT de partida. A 730°C (con enfriamiento lento) se observó la presencia de la fase mayoritaria $Pb_3(PO_4)_2$ (JCPDS # 25-1394) sobre la matriz de PZT, junto con trazas de las fases $Pb_4(P_2O_9)$ (JCPDS # 27-0275), $Pb_9(PO_4)_6$ (JCPDS #33-0768) y $Pb_4O(PO_4)_2$ (JCPDS #06-0403). A 810°C (con enfriamiento lento) se observó la presencia de las mismas fases anteriores pero con un incremento importante de la fase $Pb_9(PO_4)_6$ y la presencia de trazas de ZrO_2 monoclinica (JCPDS # 37-1413). La matriz de PZT experimenta un ligero desplazamiento hacia la fase tetragonal. El fosfato de plomo⁶⁻⁷ $Pb_3(PO_4)_2$, es un material ferroelástico con simetría monoclinica por debajo de la temperatura de transición de 180°C, adquiriendo simetría romboédrica, $Pb_9(PO_4)_6$, por encima de esta temperatura. Por otro lado, el fosfato de plomo $Pb_4(P_2O_9)$ tiene simetría monoclinica por debajo de la temperatura de 256°C. Por encima de esta temperatura se transforma a la simetría romboédrica. De acuerdo con el diagrama de fases del sistema⁵ PbO- P_2O_5 (Figura 5.3), las dos fases $Pb_3(PO_4)_2$ y $Pb_4(P_2O_9)$ coexisten, ya sea con simetría monoclinica o con simetría romboédrica, hasta la temperatura de 957°C, cuando aparece líquido. La presencia de los dos picos exotérmicos a 680°C y a 770°C se pueden asociar a la cristalización de estos fosfatos de plomo. Con el propósito de identificar la presencia de las fases de alta temperatura de los fosfatos de plomo, se realizó un enfriamiento rápido en nitrógeno líquido que permitiera congelar las fases presentes a la temperatura correspondiente. De esta forma, a 810°C con enfriamiento

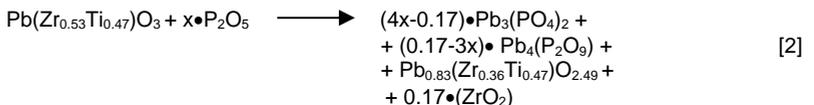
rápido, se observó el incremento sustancial de los fosfatos de plomo $Pb_9(PO_4)_6$ y $Pb_4O(PO_4)_2$ (ver la línea en $\sim 30^\circ 2\theta$), y la disminución significativa de las fases de baja temperatura $Pb_3(PO_4)_2$ y $Pb_4(P_2O_5)$. Este aspecto se debe a que las fases correspondientes de alta temperatura no disponen del tiempo suficiente para transformarse en una mayor cantidad de fases de baja temperatura. La formación de los fosfatos de plomo debería dejar un exceso de ZrO_2 , debido a la disminución de PbO de la estructura cristalina del material PZT, y produciría la reducción local de la relación⁸ Zr/Ti . En consecuencia, la formación de fosfatos de plomo está acompañada de la presencia de ZrO_2 monoclinica y de PZT de fase tetragonal, como se puede apreciar claramente en la Figura 6.2, observándose una mayor separación del doblete 100 y 001 ($\sim 22^\circ 2\theta$), y del doblete 200 y 002 ($\sim 44^\circ-45^\circ 2\theta$). Este incremento de PZT de fase tetragonal permite la relajación de una mayor cantidad de energía de transformación desde la fase simétrica (cúbica) a la fase de menor simetría (tetragonal), a través del enfriamiento brusco de temperatura.

Por consiguiente, de acuerdo con los resultados anteriores, se propone que el fósforo, en su equivalente de P_2O_5 , de la capa superficial que cubre las partículas del material cerámico PZT, interacciona con el PZT de acuerdo con la siguiente reacción:



Con el fin de verificar estos procesos de reacción se realizaron análisis de MEB-EDS sobre muestras de PZTF5 a $1100^\circ C/2h$ y a $1200^\circ C/2h$ (Figura 6.3). Estas micrografías muestran la presencia de la fase $Pb_9(PO_4)_6$, cuya morfología es la de prismas fracturados de varias decenas de micras de largo y de aproximadamente $6 \mu m$ de diámetro. Además, se observa la presencia de ZrO_2 y prismas cúbicos de PZT $< 2 \mu m$. La presencia de grietas en los prismas de fosfato de plomo indica que se han generado fuertes campos de tensiones durante la formación de estas grandes estructuras (Figura 6.3.A), impidiendo probablemente hasta cierto límite, adquirir una configuración de dominios ferroelásticos estables. Esto explicaría la reducción de la fase de baja temperatura observada por DRX, a medida que se incrementa la temperatura del tratamiento térmico empleado. Mediante el análisis EDS sobre los cristales de $Pb_9(PO_4)_6$ se obtuvieron los siguientes datos semicuantitativos: $PbO \sim 83 \pm 0.5\%$ y $P_2O_5 \sim 17 \pm 0.5\%$. Por otro lado, suponiendo la presencia de este fosfato de plomo, los valores porcentuales teóricos para esta composición son: PbO 82.51% y P_2O_5 17.49%. Estas relaciones porcentuales se ajustan muy bien con las obtenidas por microanálisis semi-cuantitativo, confirmando la presencia de dicho fosfato de plomo. La presencia del fosfato de plomo $Pb_4O(PO_4)_2$ no se observó mediante MEB, debido probablemente a la pequeña cantidad existente de esta fase.

Los DRX de muestras sinterizadas a $1200^\circ C/2h$ (enfriamiento lento) revelan la presencia de $Pb_9(PO_4)_6$, $Pb_4O(PO_4)_2$, ZrO_2 monoclinica y PZT tetragonal (Figura 6.4). Los parámetros de red de la fase PZT de esta muestra (PZTF5 $1200^\circ C$), son $a=3.9700 \pm 0.0005 \text{ \AA}$, $c=4.1297 \pm 0.0005 \text{ \AA}$ y la relación de tetragonalidad $c/a=1.040 \pm 0.001$. Con los valores de estos parámetros y utilizando los datos de Shirane y col.¹ se obtuvo una relación de $Zr/Ti \cong 40/60$ para esta fase de PZT, correspondiendo a un material muy desplazado de la frontera morfotrópica de fase, hacia la región tetragonal. La concentración de ZrO_2 monoclinica precipitada en este material PZTF5, y obtenida mediante el método de calibración efectuado por DRX, corresponde a un valor de $17 \pm 0.5\%$. Asumiendo que todo el PbO reacciona con el P_2O_5 para formar los fosfatos ricos en PbO , la ecuación [1] se transforma en:



La composición de esta fase de PZT tetragonal en el material PZTF5 1200°C es $(\text{Pb}_{0.83}\text{Zr}_{0.36}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_{2.49}$, presentando la misma razón Zr/Ti que $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.43}\text{Ti}_{0.57})\text{O}_3$. Debido a que los datos de Shirane y col.¹ para la determinación de la relación Zr/Ti están referidos al sistema PbTiO_3 - PbZrO_3 puro, la presencia de modificadores de la red perovskita, en este caso Sr^{2+} y Nb^{5+} , pueden justificar las discrepancias con los valores obtenidos experimentalmente. La presencia de Sr^{2+} en sitios A de la red perovskita desplazan la frontera morfológica de fases hacia el lado romboédrico⁹, debido a que este catión posee menor radio iónico (1.54 Å) que el Pb^{2+} (1.63 Å)¹⁰. Por el contrario, el catión Nb^{5+} no produce el desplazamiento de la frontera morfológica, puesto que su radio iónico (0.78 Å) es comparable con el radio iónico del Zr^{4+} (0.86 Å) y del Ti^{4+} (0.75 Å), y, además, en la composición formulada para el material PZT empleado en este trabajo, sustituye tanto al Zr^{4+} como al Ti^{4+} .

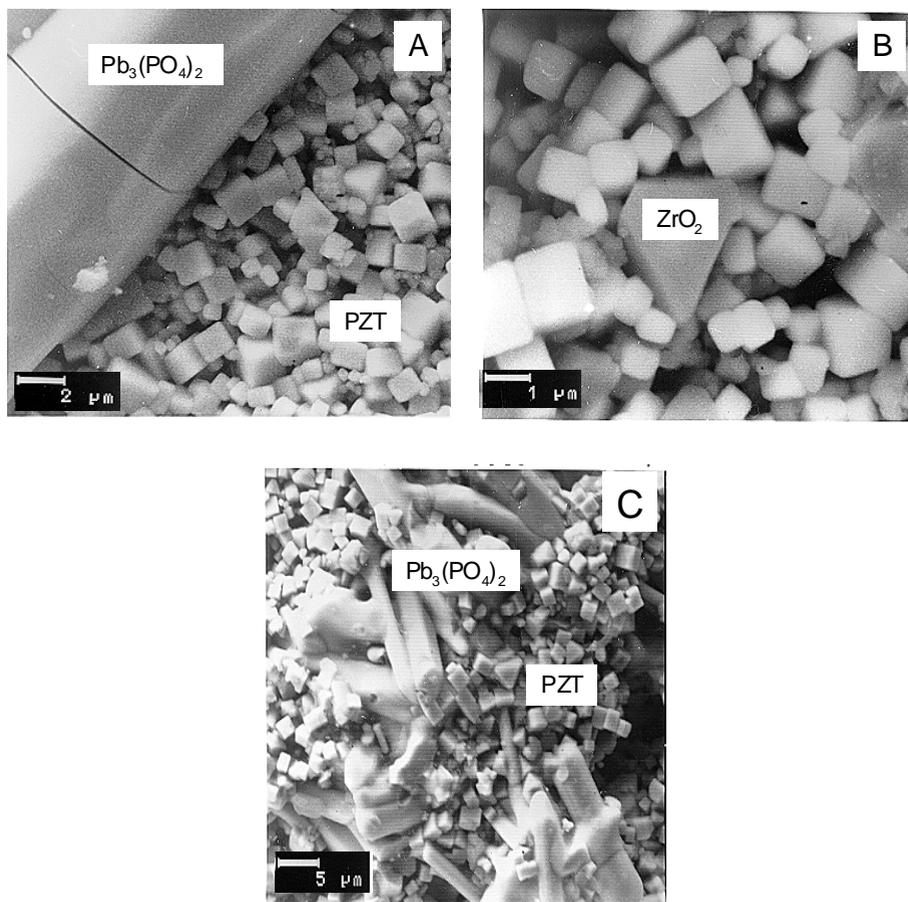


Figura 6.3. Micrografías MEB de PZTF5 sinterizado a: (A) y (B) 1100°C/2h, (C) 1200°C/2h.

Cabe destacar aquí, que las cantidades de la fase $Pb_4(P_2O_9)$, tanto en simetría monoclinica como romboédrica, determinadas mediante DRX, están próximas a la región del límite de error de detección del equipo. Este hecho implica una incertidumbre en conocer en qué región del diagrama de fases del sistema $PbO-P_2O_5$ (Figura 5.3) se están produciendo las reacciones: si en la región de formación de los compuestos $Pb_3(PO_4)_2 + Pb_4(P_2O_9)$, o en la región de los compuestos $Pb_3(PO_4)_2 + Pb_5P_4O_{15}$, o en ambas. Con el fin de resolver esta dificultad, se propusieron dos ecuaciones de reacción, utilizando el valor de la fracción de ZrO_2 precipitada (17%) obtenido anteriormente:

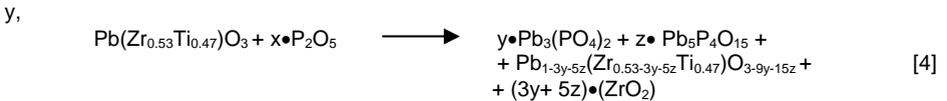
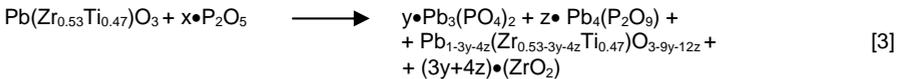
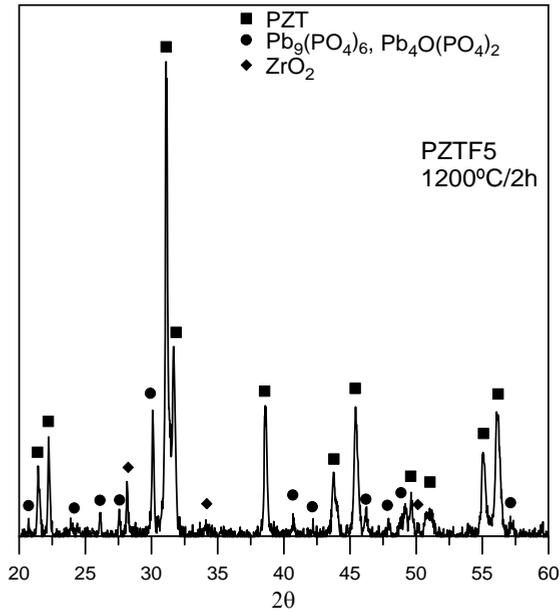


Figura 6.4. DRX del material cerámico PZTF5 sinterizado a 1200°C/2h.

Puesto que el número de átomos de P debe ser el mismo en ambos miembros de las dos ecuaciones, debe cumplirse las siguientes condiciones:

| | |
|------------------------|-------------------------|
| Primer Grupo (ec. [3]) | Segundo Grupo (ec. [4]) |
| $y + z = x,$ | $y + 2z = x,$ |

$$3y + 4z = c$$

$$3y + 5z = c$$

donde c es la fracción en peso de ZrO_2 precipitada, y obtenida anteriormente. Dejando estas dos parejas de ecuaciones en función de la variable x y la constante c , se obtiene:

$$y = 4x - c,$$

$$y = 2c - 5x,$$

$$z = c - 3x$$

$$z = 3x - c$$

Debido a que estas variables deben ser positivas, deben cumplirse las siguientes desigualdades:

$$4x - c > 0,$$

$$c - 3x > 0$$

$$3x - c > 0,$$

$$3c - 5x > 0$$

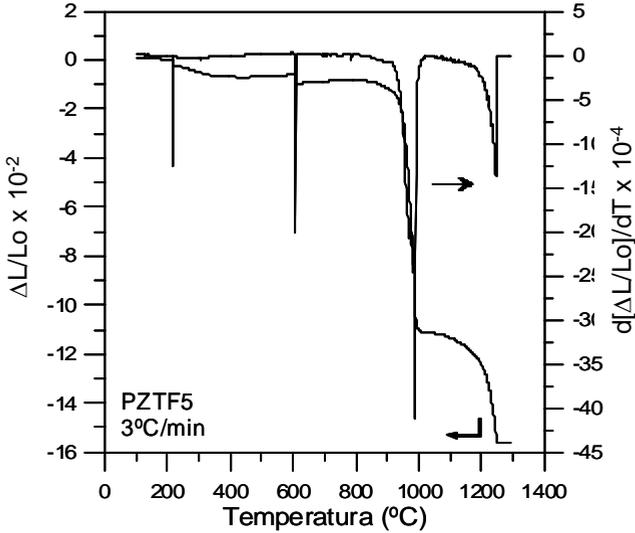


Figura 6.5. Curvas de contracción relativa y de velocidad de contracción del material PZTF5.

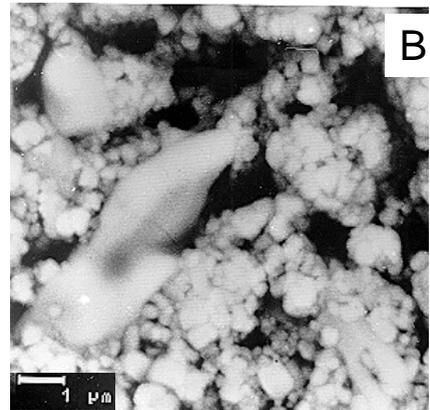
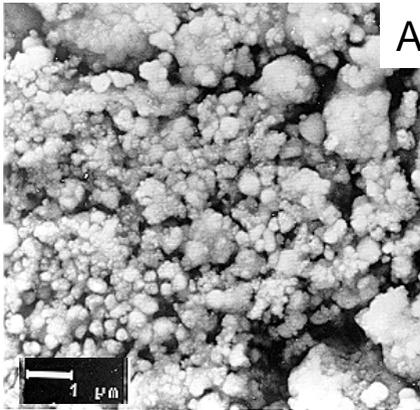


Figura 6.6. Micrografías MEB del material cerámico PZTF5 sinterizado a: (A) 900°C/2h, (B) 1010°C/2h.

Resolviendo estas desigualdades se encuentra que la variable x debe satisfacer la siguiente condición:

$$c/4 < x < c/3$$

$$c/3 < x < 2c/5$$

Puesto que se ha determinado el valor de $c = 0.17$, se obtiene que, para este valor de fracción en peso de ZrO_2 precipitada en el material PZTF5, la cantidad de P_2O_5 que reacciona con el material PZT, satisfice las siguientes condiciones:

$$0.04 < x < 0.06$$

$$0.06 < x < 0.07$$

Estas condiciones limitan la cantidad de fósforo dopado en el material PZT. Suponiendo que las cadenas orgánicas del ester fosfato fueron eliminadas a temperaturas anteriores, y que todo el fósforo dosificado como ester fosfato queda como P_2O_5 , la cantidad de fósforo residual representa el 11.4% en moles de PZT. Por tanto, las condiciones restrictivas exigidas en ambos grupos de reacciones, permiten la posibilidad de que ocurran ambas reacciones.

En la Figura 6.5 se muestran las curvas de contracción relativa así como de velocidad de contracción del material cerámico PZTF5. Se observa que a 218°C se produce una primera contracción del material asociada con la pérdida de la cadena orgánica del ester fosfato. Una segunda contracción a 607°C podría estar asociada a la fusión parcial del fósforo residual, en correspondencia con el pequeño pico exotérmico observado en el ATD (Figura 6.1), en las proximidades de esta temperatura. A 785°C se observa una pequeña variación en la velocidad de contracción, probablemente relacionada con la formación de la fase $Pb_9(PO_4)_6$, en acuerdo con el resultado del ATD (Figura 6.1). A 989°C ocurre una contracción muy grande, ~10%, con una gran velocidad de contracción, atribuible a un mecanismo de sinterización reactiva. Con el propósito de averiguar dicho mecanismo de sinterización se observó mediante MEB muestras sinterizadas a 900°C y a 1010°C (antes y después del proceso de contracción) y enfriadas rápidamente en aire.

En la Figura 6.6 se observa, que a 900°C se ha producido un acercamiento de las partículas del polvo cerámico y el comienzo de la aparición localizada de cuellos de sinterización. Sin embargo, a 1010°C se observa la formación de grandes prismas fracturados, correspondientes a la fase $Pb_9(PO_4)_6$, por analogía con los resultados mostrados anteriormente en la Figura 6.3. No se detecta la presencia de fase líquida en ambas muestras. Por tanto, la gran contracción mostrada en los resultados de la dilatometría de la Figura 6.5, está asociada con la formación de grandes estructuras prismáticas, constituidas por las fases $Pb_9(PO_4)_6$ y $Pb_4O(PO_4)_2$.

En el intervalo de temperatura entre 1000°C y 1100°C no se observa una contracción significativa del material PZTF5. Sin embargo, a partir de 1100°C el material vuelve a contraer en ~4% hasta la temperatura de 1250°C. La contracción varía muy rápidamente en un intervalo estrecho de temperaturas (1200° - 1250°C), alcanzándose la máxima velocidad de contracción a 1246°C. Este resultado es atribuible a la fusión de los compuestos fosfatados ricos en PbO, que a estas temperaturas forman un líquido (Figura 5.3).

Los resultados de los ensayos de Microscopía de Calefacción, mostrados en la Figura 6.7, están de acuerdo con los obtenidos mediante dilatometría. A la temperatura de 980°C se observa una contracción muy grande de la muestra (~16%) con respecto a su tamaño inicial (200°C), en correspondencia con la gran contracción observada mediante dilatometría (Figura 6.5), en el intervalo de temperaturas de 900°C-1010°C. Además, se observa claramente a esta temperatura, que el perfil de la muestra mantiene sus contornos iniciales, con presencia de bordes rectos y rugosidades. A 1080°C se observa una contracción adicional (~10%), aunque en un valor inferior al anterior. En este caso, el perfil de la muestra, es muy similar al caso anterior, aunque los bordes están ligeramente redondeados. Esta temperatura es próxima a la temperatura correspondiente al punto de máxima sinterización¹¹. Estos resultados indican, que en el intervalo de temperaturas entre 900°C-1010°C se produce una sinterización en estado sólido, aunque asistida probablemente por pequeñas cantidades de una fase líquida muy localizada, dada la cercanía del punto eutéctico⁵ (Figura 5.3), 957°C. Este intervalo de temperaturas coincide con el

correspondiente a la etapa intermedia del proceso de sinterización en el material PZT y en el PZTF (ver sección 5.3.2).

En consecuencia, la presencia de una fase líquida, dentro del sistema $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$ (Figura 5.3), puede facilitar el transporte de masa volumétrico y la eliminación de la porosidad, mejorando la densificación, durante la etapa intermedia de sinterización del material PZTF. A la temperatura de 1200°C la contracción es prácticamente insignificante, pero con los bordes ligeramente más redondeados. Esta temperatura corresponde al inicio del reblandecimiento¹¹. A partir de 1220°C se empieza a observar un nuevo incremento de la contracción de la muestra al mismo tiempo que los bordes de la misma se vuelven más redondeados.

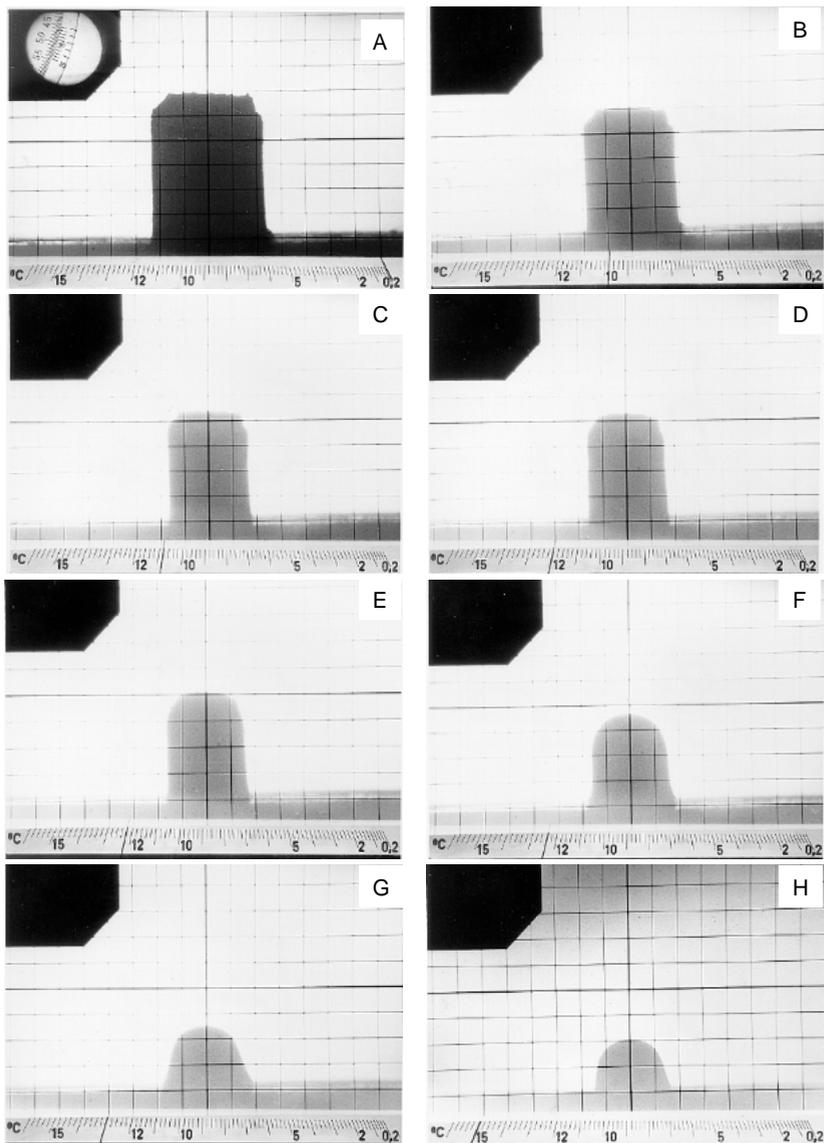


Figura 6.7. Ensayos de Microscopía de Calefacción: (A) Temperatura ambiente, (B) 980°C, (C) 1080°C, (D) 1200°C, (E) 1220°C, (F) 1240°C, (G) 1300°C, (H) 1500°C.

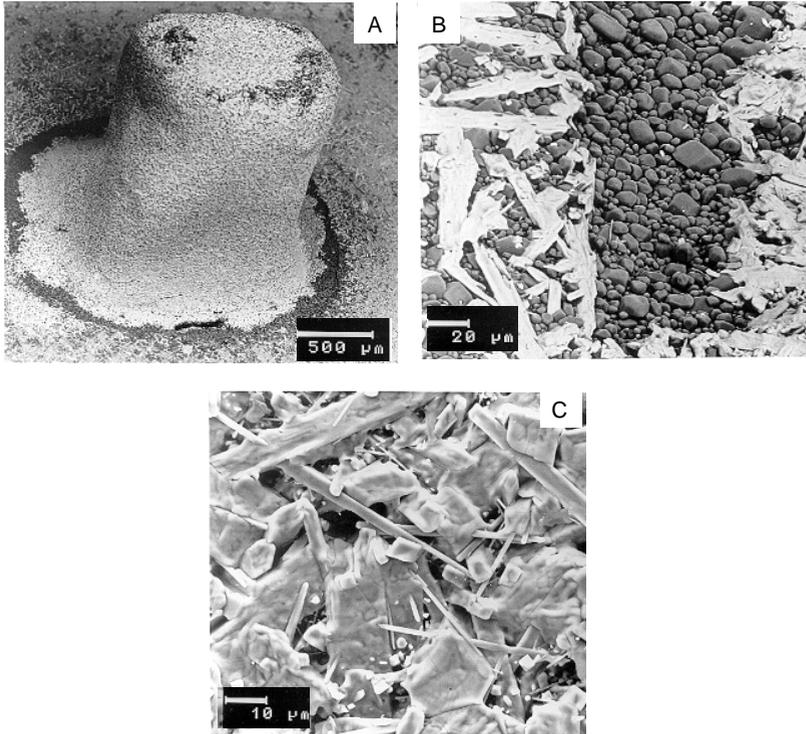


Figura 6.8. Micrografías MEB del material PZTF5 sinterizado a 1500°C, (A) muestra final, (B) y (C) sustrato.

Este resultado está en acuerdo con el ensayo dilatométrico (Figura 6.5) que muestra una contracción en el intervalo de temperaturas de 1200°C-1250°C. Desde 1240°C a 1500°C se observa la evolución de la fusión del material, que se corresponde con la fusión de los fosfatos de plomo, según el diagrama de fases del sistema $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$ (Figura 5.3).

En la Figura 6.8 se muestran las micrografías MEB del material PZTF5 empleado en los ensayos de Microscopía de Calefacción. Se aprecia que la muestra es porosa (Figura 6.8.A), debido a la gran cantidad de líquido, constituido por los fosfatos de plomo, que se derramaron hacia la parte inferior de la muestra. En la Figura 6.8.B y 6.8.C se observa esta fase líquida en interacción con el sustrato de alúmina.

En la Figura 6.9 se observan nuevos ensayos de Microscopía de Calefacción, con el fin de estudiar la evolución del proceso de fusión de la muestra de PZTF5 con el tiempo, a una temperatura próxima al punto de reblandecimiento del material. En la Figura 6.9.A se observa el inicio del reblandecimiento a 1200°C, apreciándose los bordes de la muestra claramente redondeados. A continuación, a 1220°C (tiempo=0 min) la muestra presenta una ligera contracción pero con los bordes más curvados. A 1220°C (tiempo=15 min), la contracción de la muestra es muy significativa. Para los siguientes intervalos de tiempo de 15 minutos, y a esta temperatura, la contracción es menor y progresa más lentamente.

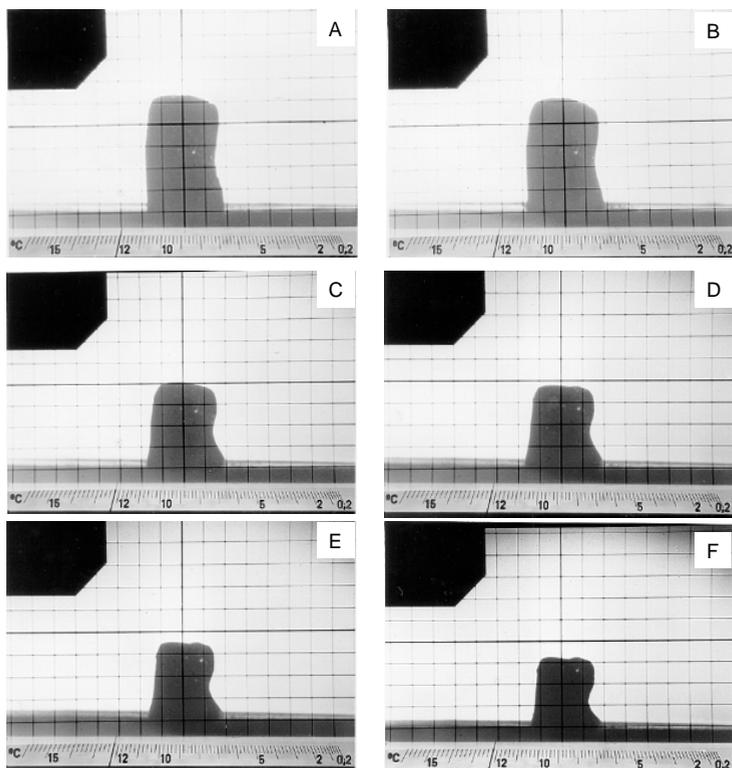
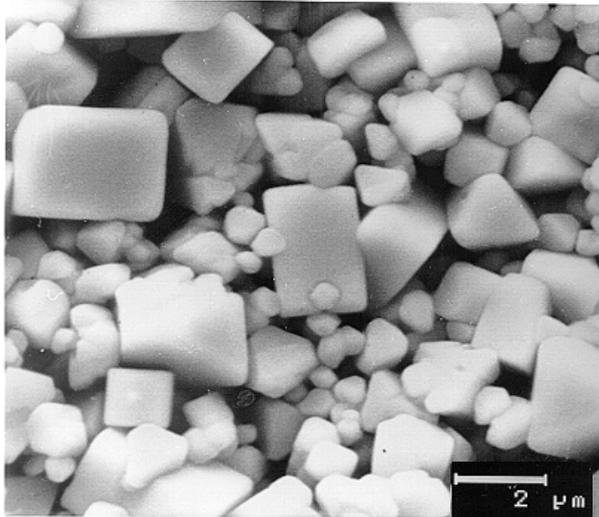


Figura 6.9. Ensayos de Microscopía de Calefacción: (A) 1200°C. $T_s=1220^\circ\text{C}$, (B) 0 min, (C) 15 min, (D) 30 min, (E) 45 min, (F) 60 min.

Análisis de MEB-EDS sobre muestras de PZTF5 sinterizadas a 1220°C/1h (Figura 6.10) dieron como resultado la presencia de estructuras prismáticas de PZT (simetría tetragonal) y estructuras piramidales de ZrO_2 monoclinica. Sin embargo, no se detectó presencia de fosfatos de plomo, debido probablemente a que éstos forman parte del líquido derramado desde la muestra hacia el sustrato.

Esta secuencia de reacciones representa un papel fundamental durante el proceso de sinterización del material cerámico PZT modificado superficialmente con fósforo¹². La presencia del fósforo adsorbido sobre la superficie de las partículas del polvo cerámico PZT produce enriquecimiento de Pb^{2+} en la superficie de las mismas, a medida que aumenta la temperatura.



Esta capa superficial es la responsable de impedir el transporte de masa entre las partículas adyacentes, inhibiendo el crecimiento de grano y favoreciendo la coalescencia y eliminación de poros¹³, durante las etapas iniciales de la sinterización. Además, como consecuencia de la formación de la capa superficial rica en PbO, se evita su volatilización, reduciendo las pérdidas de peso de estos materiales cerámicos. A temperaturas elevadas (>1200°C), se pierde el control microestructural del material PZTF debido a la fusión de los fosfatos de plomo.

Figura 6.10. Micrografía MEB del material PZTF5 sinterizado a 1220°C/1h.

6.4 CONCLUSIONES

El dopado superficial de PZT con ester fosfato produce una capa amorfa de fósforo residual adsorbida sobre la superficie de las partículas del material PZT. Por encima de la temperatura teórica de fusión del P_2O_5 , esta capa adsorbida empieza a reaccionar con su entorno formando compuestos ricos en Pb. Según el diagrama de fases del sistema⁵ PbO- P_2O_5 , debería en principio formarse una fase líquida rica en P_2O_5 , sin embargo, su reacción con PbO impide la formación de grandes cantidades de líquido. Por encima de 680°C una cierta cantidad de $Pb_3(PO_4)_2$ empieza a formarse, desplazando al sistema PZT hacia la región rica en TiO_2 , y precipitándose ZrO_2 monoclinica.

6.5 BIBLIOGRAFIA

1. Y. Xu, "Ferroelectric Materials and their applications". North-Holland, The Netherlands, p. 109 (1991).
2. A. C. Caballero, J. F. Fernández, C. Moure, P. Durán, "Phases Formation in Phosphorus Doped $BaTiO_3$ ". Mater. Letters 35, 72-77 (1998).
3. N. Le Bars, D. Tinet, A. M. Fangere, H. Van Damme, P. Levitz, "Adsorption Mechanism of Phosphate Ester on Barium Titanate in Organic Medium. Preliminary Results on the Structure of the Adsorbed Layer". J. Phys. III, 1, 707-18 (1991).
4. Handbook of Chemistry and Physics. Editores R. Weast, S. Selby, C. Hodgman. Edición 46, edit. The Chemical Rubber Co., U.S.A. (1965).

5. Ernest Levin, Carl Robbins, Howard McMurdie, "Phase Diagrams for Ceramists". Compilado en la National Bureau of Standards (EUA). Editor Margie Reser. The Am. Ceram. Soc., pp. 117 (1964).
6. L. H. Brixner, P. E. Bierstedt, W. F. Jaep, J. R. Barkley, " α - $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ – A Pure Ferroelastic". Mat. Res. Bull. 8, 497-504 (1973).
7. M. Hata, F. Marumo, S. Iwai, H. Aoki, "Structure of a Lead Apatite $\text{Pb}_9(\text{PO}_4)_6$ ". Acta Cryst. B36, 2128-2130 (1980).
8. J. F. Fernández, C. Moure, M. Villegas, P. Durán, M. Kosec, G. Drazic, "Compositional Fluctuations and Properties of Fine-Grained Acceptor-Doped PZT Ceramics". J. Europ. Ceram. Soc. 18, 1695-1705 (1998).
9. F. Kulcsar, "Electromechanical Properties of Lead Titanate Zirconate Ceramics with Lead Partially Replaced by Calcium or Strontium". J. Am. Ceram. Soc. 42[1] 49-51 (1959).
10. O. Muller, R. Roy, "The Major Ternary Structural Families". Springer-Verlag, Germany, p. 5-7 (1974).
11. A. Szymanski, "Technical Mineralogy and Petrography". Parte A, Elsevier Science Publishing Co., Inc., Polonia (1989).
12. L. A. Celi, A. C. Caballero, M. Villegas, P. Durán, C. Moure, J. F. Fernández, "Microestructura y Propiedades de Materiales Cerámicos tipo PZT con Control de Crecimiento de Grano". Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio 38[5] 487-91 (1999).
13. A. Caballero Cuesta, "Diseño de Materiales Basados en BaTiO_3 con Microestructura Controlada Aplicables como Condensadores Cerámicos Multicapa". Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid (1994).

Capítulo 7

*Propiedades de
Materiales Cerámicos PZT
con control microestructural*

7.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se comparan las propiedades de los materiales cerámicos PZT y PZTF así como su comportamiento como actuador. Para ello, se utilizaron discos de los materiales cerámicos PZT y PZTF, obtenidos anteriormente. Las muestras del material PZT sinterizadas a 1050°C, no se consideraron en la caracterización de sus propiedades, debido a su baja densificación (<90%), que podría ocultar los mecanismos subyacentes a las propiedades de estos materiales.

La preparación de los discos para su caracterización y la determinación de sus propiedades mediante las técnicas utilizadas en este trabajo, se describieron en el tercer capítulo.

7.2 RESULTADOS

7.2.1 Propiedades Eléctricas

La constante dieléctrica y pérdidas dieléctricas, antes del proceso de polarización, se muestran en la Figura 7.1, en función de la temperatura de sinterización.

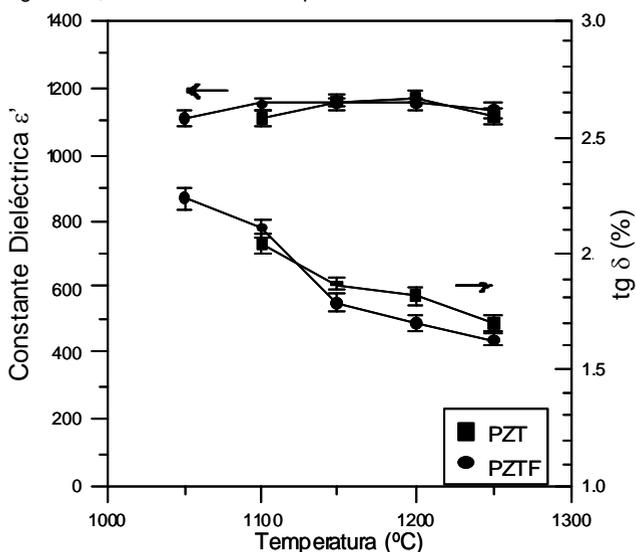


Figura 7.1. Curvas de constante dieléctrica y pérdidas dieléctricas a 1 kHz de los materiales cerámicos PZT y PZTF en función de la temperatura de sinterización, anterior al proceso de polarización.

Se observa una estrecha correlación entre los valores de la constante dieléctrica y la densificación de ambos materiales (ver Figura 5.1). La constante dieléctrica en el material PZTF permanece aproximadamente constante en el intervalo de temperaturas de 1100°C a 1250°C. A 1050°C presenta un valor menor en correspondencia con su menor densidad. La curva de los valores de constante dieléctrica del material PZT está desplazada hacia temperaturas más elevadas, aproximadamente en 50°C, con respecto a la curva de la constante dieléctrica correspondiente a la del material PZTF.

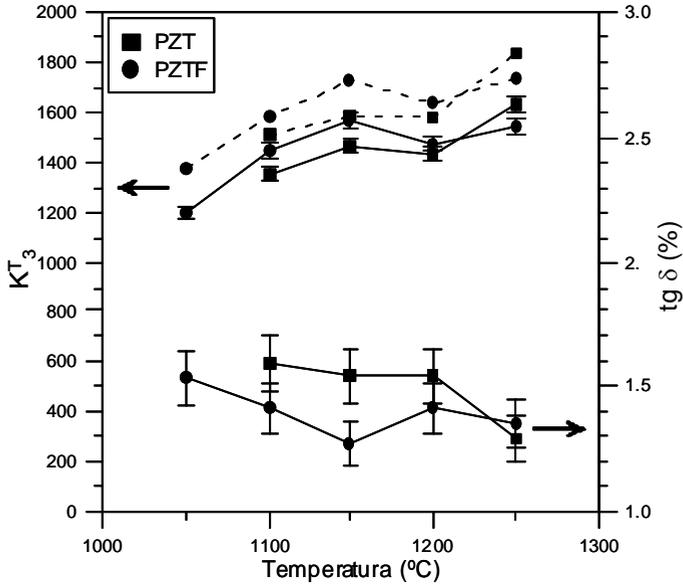


Figura 7.2. Curvas de constante dieléctrica y pérdidas dieléctricas a 1 kHz de los materiales PZT y PZTF, después del proceso de polarización, en función de la temperatura de sinterización.

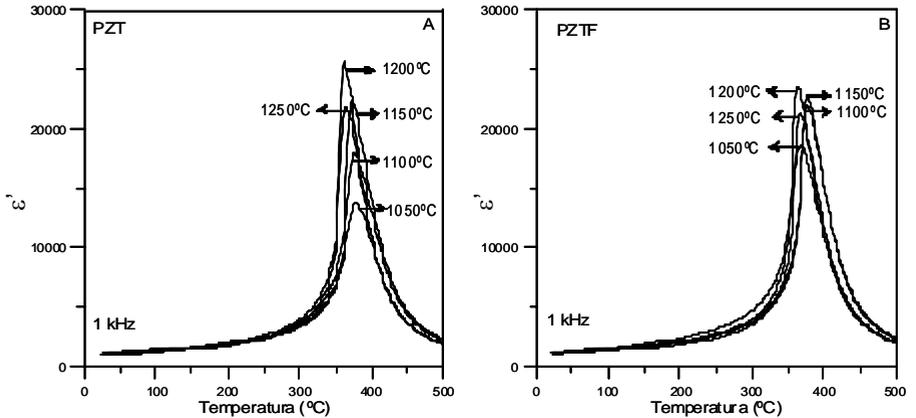


Figura 7.3. Constante dieléctrica a 1 kHz en función de la temperatura de la muestra y de su temperatura de sinterización para los materiales (A) PZT, (B) PZTF.

Este comportamiento del material PZT se corresponde, así mismo, con su comportamiento en densificación. No obstante, los valores de constante dieléctrica de los dos materiales PZT y PZTF son similares.

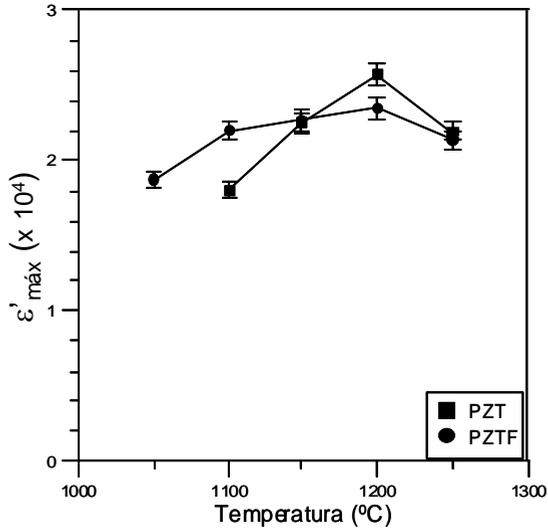


Figura 7.4. Constante dieléctrica máxima a 1 kHz, correspondiente a la temperatura de transición de fase, en función de la temperatura de sinterización, para los materiales PZT y PZTF.

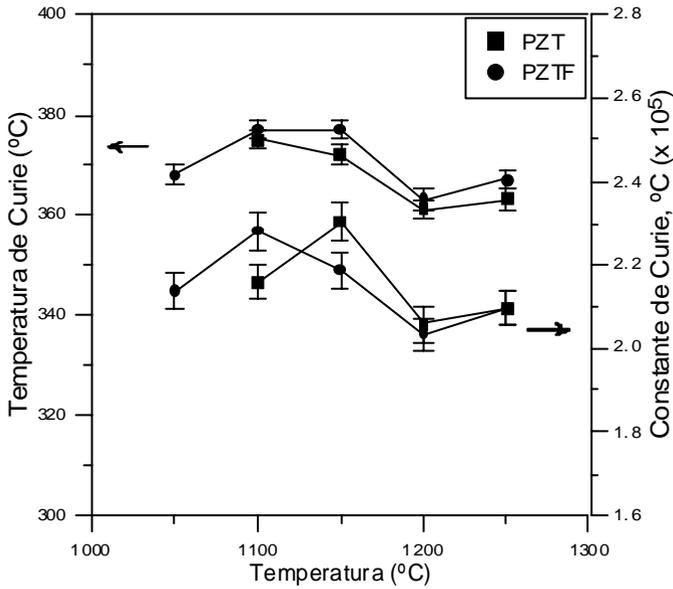


Figura 7.5. Temperatura de Curie y constante de Curie en función de la temperatura de sinterización para los materiales cerámicos PZT y PZTF.

Las pérdidas dieléctricas en ambos materiales disminuyen monótonamente con la temperatura de sinterización, observándose valores ligeramente inferiores en el material PZTF a partir de la temperatura de máxima densificación. Los valores de constante dieléctrica y pérdidas dieléctricas del material PZT son ligeramente superiores a los del material PZT-PIB (Figura 4.23 y Figura 4.24), lo que refleja la mayor homogeneización del material PZT por efectos del turbinado.

Los valores de constante dieléctrica y pérdidas dieléctricas de los materiales PZT y PZTF, después del proceso de polarización, se muestran en la Figura 7.2, en función de la temperatura de sinterización. La constante dieléctrica se incrementa con el proceso de polarización en ambos materiales, siendo este incremento más acusado para temperaturas de sinterización mayores. Los valores de constante dieléctrica aumentan como resultado de la orientación de los dominios ferroeléctricos mediante el proceso de polarización. Las pérdidas dieléctricas disminuyen tras el proceso de polarización y muestran una ligera tendencia a disminuir con la temperatura de sinterización. La constante dieléctrica en ambos materiales presenta un mínimo relativo a la temperatura de 1200°C. El material PZTF presenta valores más elevados de la constante dieléctrica (~8%) que el material PZT, en el intervalo de temperaturas de 1050°C a 1150°C. Las pérdidas dieléctricas en el material PZTF son significativamente inferiores a las del material PZT, en ~21% a 1150°C, en comparación con las pérdidas antes del proceso de polarización, de ~5% a 1150°C (Figura 7.1). Las curvas de trazos representan los valores calculados de la constante dieléctrica del material, de acuerdo con el modelo de cubos¹ de un material "composite" de conectividad 3-0, PZT y poros aislados y cerrados. Estas curvas calculadas muestran el incremento de la constante dieléctrica para materiales libres de poros. Sin embargo, reflejan la existencia de otros mecanismos que provocan variaciones de este parámetro.

En la Figura 7.3 se representan los valores de la constante dieléctrica a 1 kHz, en función de la temperatura, para los materiales cerámicos PZT y PZTF sinterizados a diferentes temperaturas. Se observa en ambos materiales cerámicos el incremento de la constante dieléctrica máxima con la temperatura de sinterización, hasta alcanzar un máximo en 1200°C. A 1250°C el valor de la constante dieléctrica máxima en ambos materiales experimenta una disminución. Estos resultados se aprecian más claramente en la Figura 7.4, siendo esta variación más acusada en el material PZT.

En la Figura 7.5 se muestra la temperatura de Curie y la constante de Curie en función de la temperatura de sinterización, para los dos materiales cerámicos PZT y PZTF. La temperatura de Curie y la constante de Curie presentan un comportamiento similar en ambos materiales, con una disminución acusada a 1200°C. Este comportamiento es también análogo al mostrado por la constante dieléctrica K_3^T (Figura 7.2), en el mismo intervalo de temperatura.

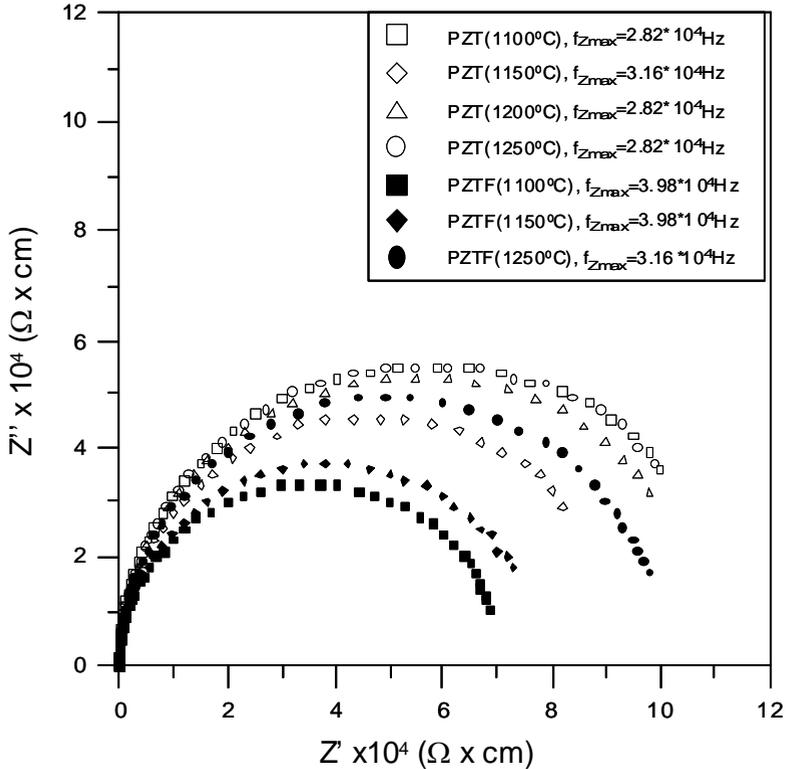
La disminución de la temperatura de Curie en PZT, al aumentar la temperatura de sinterización en el intervalo de 1100°C a 1200°C, es consistente con la observada por Okazaki y Nagata² para $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.51}, \text{Ti}_{0.49})\text{O}_3$ dopado con 1% en peso de MnO_2 . La temperatura de Curie en el material PZTF se incrementa en el intervalo de 1050°C a 1100°C. En ambos materiales cerámicos, la constante de Curie se incrementa con la temperatura de sinterización, en el intervalo de 1050°C a 1100°C, observándose un desplazamiento de la curva en el material PZT hacia la región más alta de temperaturas, en aproximadamente 50°C.

Los arcos de impedancia determinados a 650°C, de los materiales PZT y PZTF sinterizados a distintas temperaturas, se muestran en la Figura 7.6. Los arcos de impedancia a dicha temperatura presentan contribución exclusivamente del interior de grano. Los valores de conductividad a.c. del interior de grano, de los materiales PZT y PZTF en función de la temperatura de medida y de las temperaturas de sinterización de las muestras, se grafican en la Figura 7.7. La Figura 7.8 resume los valores de conductividad medidos a 650°C y las energías de activación calculadas a partir de las medidas a diferentes temperaturas.

La conductividad del interior de grano a 650°C en ambos materiales, disminuye con la temperatura de sinterización, excepto para la temperatura de 1100°C en PZT. Esta disminución es más acusada en el intervalo de temperaturas de 1150°C a 1200°C. El material PZTF presenta valores significativamente mayores de conductividad del interior de grano que el material PZT. La energía de activación aumenta con la temperatura de sinterización. En el material PZTF se

observa una transición entre dos regiones en las que la energía de activación es aproximadamente constante.

Figura 7.6. Arcos de impedancia correspondientes a los materiales PZT y PZTF a la temperatura



de 650°C en función de la temperatura de sinterización

Se ha estudiado el comportamiento ferroeléctrico mediante la determinación de la polarización del material bajo el efecto del campo eléctrico (Figura 7.9). Los valores de polarización remanente y campo coercitivo en función de la temperatura de sinterización se representan en la Figura 7.10. La polarización remanente del material PZT se incrementa con la temperatura de sinterización hasta alcanzar un máximo a 1200°C. Por el contrario, el material PZTF exhibe dos regiones en las que la polarización remanente tiene valores aproximadamente constantes, separadas por una región de transición entre las temperaturas de 1150°C a 1200°C.

El campo coercitivo del material PZT presenta dos tendencias diferentes. Hasta 1150°C tiende a disminuir con la temperatura de sinterización y luego se incrementa. En el material PZTF el campo coercitivo tiende a disminuir con el incremento de la temperatura de sinterización. El material PZT presenta valores de campo coercitivo mayores.

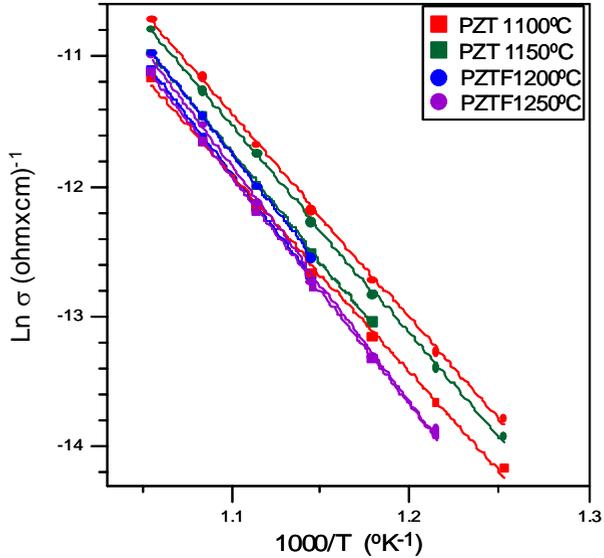


Figura 7.7. Conductividad a.c. del interior de grano de los materiales PZT y PZTF en función de la temperatura de las muestras y de la temperatura de sinterización.

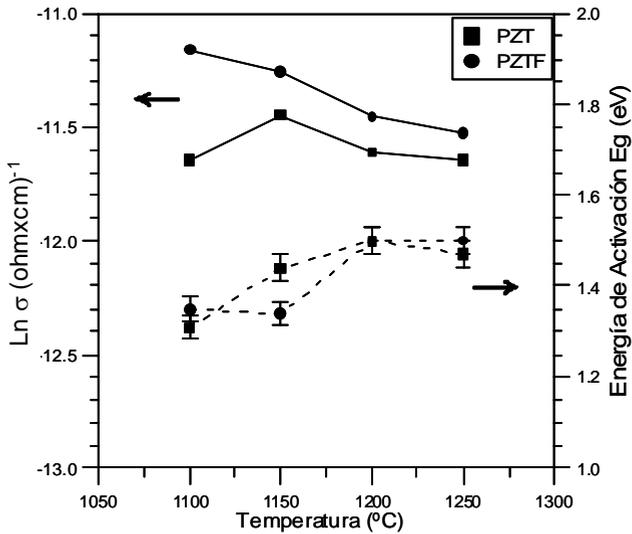


Figura 7.8. Conductividad a.c. a 650°C y energía de activación del interior de grano en función de la temperatura de sinterización para los materiales cerámicos PZT y PZTF.

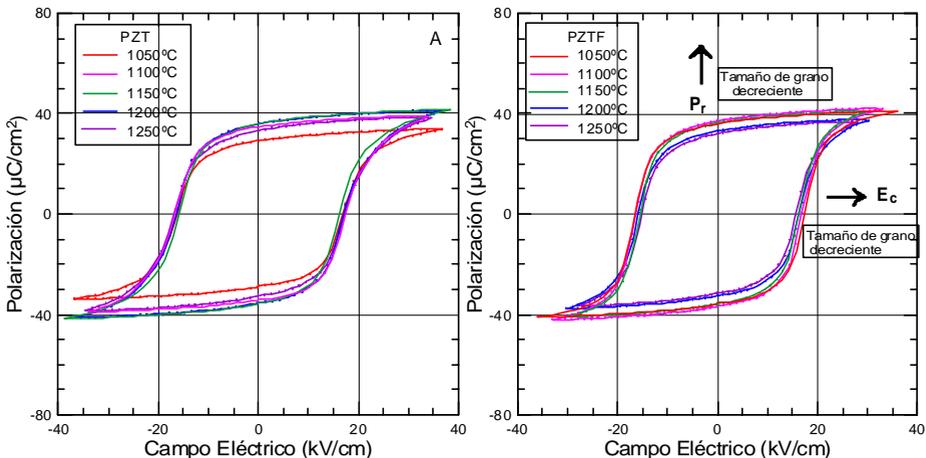


Figura 7.9. Ciclo de histéresis de los materiales cerámicos: (A) PZT, (B) PZTF.

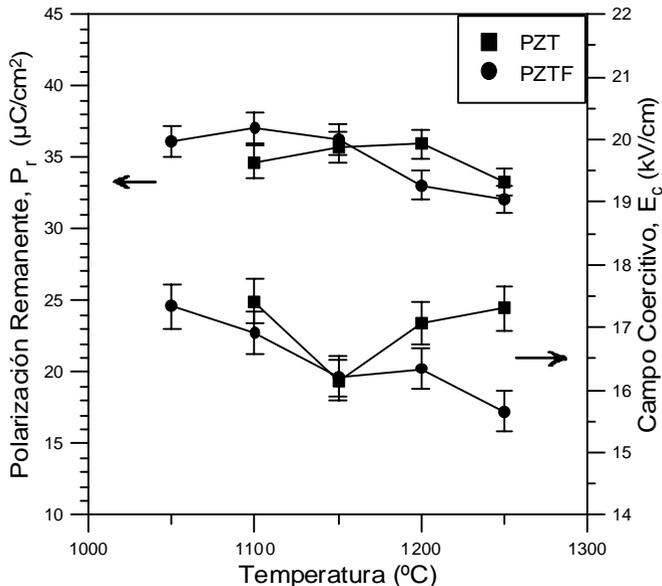


Figura 7.10. Polarización remanente y campo coercitivo en función de la temperatura de sinterización de los materiales cerámicos PZT y PZTF sin polarizar.

7.2.2 Propiedades Piezoeléctricas

Los factores de acoplamiento electromecánico en los modos planar y transversal, de los materiales cerámicos PZT y PZTF, se muestran en la Figura 7.11.

Figura 7.11. Factores de acoplamiento electromecánico en modo planar y en modo transversal en función de la temperatura de sinterización de los materiales PZT y PZTF.

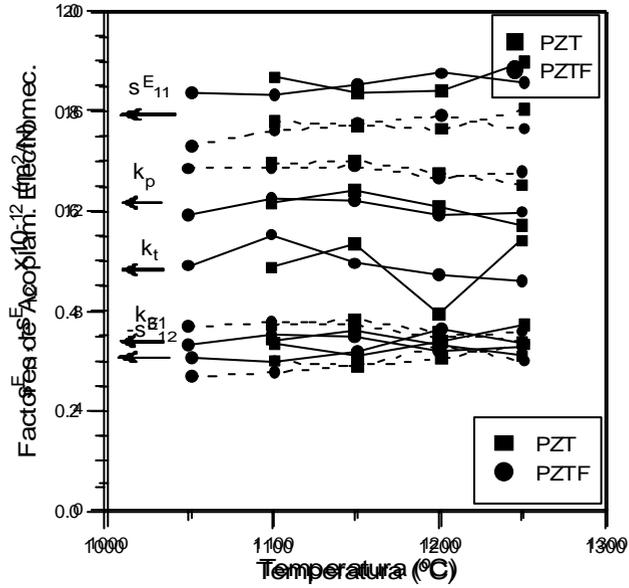
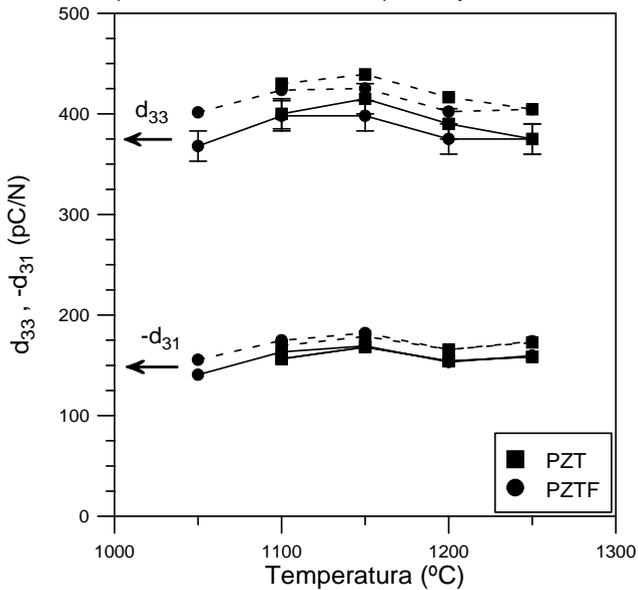


Figura 7.12. Constantes piezoeléctricas en modo planar y transversal en función de la



temperatura de sinterización de los materiales PZT y PZTF.

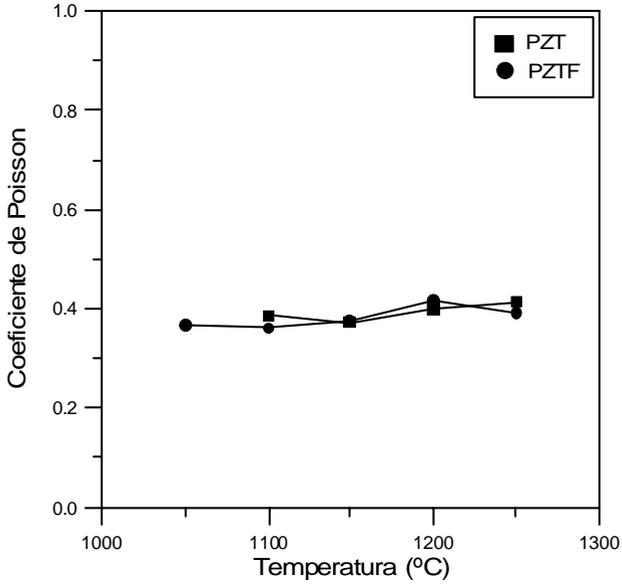
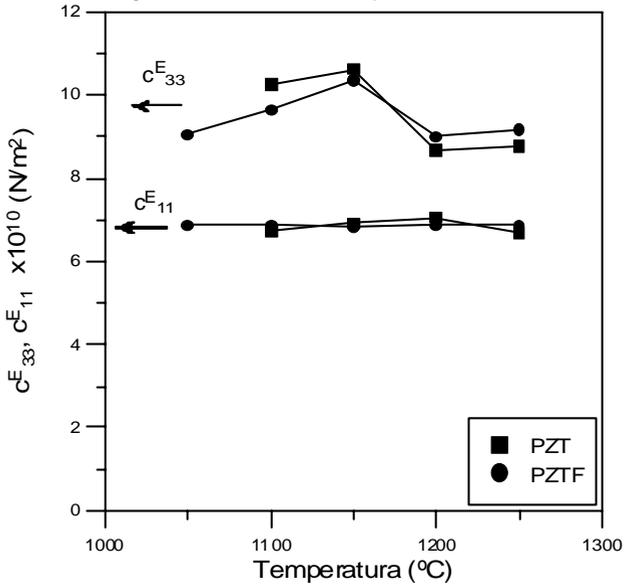


Figura 7.13. Complianzas elásticas en modo planar en función de la temperatura de sinterización de los materiales PZT y PZTF.

Figura 7.14. Constantes de rigidez elástica en modo planar en función de la temperatura de



sinterización de los materiales PZT y PZTF.

Figura 7.15. Coeficiente de Poisson en función de la temperatura de sinterización de los materiales PZT y PZTF.

Figura 7.16. Constantes de frecuencia en modo planar y transversal en función de la temperatura de sinterización de los materiales PZT y PZTF.

Los factores de acoplamiento en modo planar, k_p y k_{31} , presentan valores similares y aproximadamente constantes, para ambos materiales cerámicos en todo el intervalo de temperaturas en estudio. Las curvas de trazos representan los valores calculados de k_p y k_{31} a partir del modelo de cubos¹, para materiales sin presencia de porosidad. Se observa, que al eliminar la deficiencia en la densificación, los valores de acoplamiento electromecánico en modo planar se incrementan y permanecen aproximadamente constantes en el intervalo de temperaturas estudiado. El factor de acoplamiento electromecánico en modo transversal, k_t , presenta fluctuaciones, siendo más acusadas en el material PZT, relacionadas con la sensibilidad de la medida a la rugosidad de la muestra, constancia en espesor, homogeneidad del electrodo, falta de plano-paralelismo, las cuales alcanzan una magnitud significativa frente al espesor de los discos (~1mm). El factor de acoplamiento k_t en el material PZTF presenta una tendencia a la disminución con la temperatura de sinterización.

Los valores de los factores de acoplamiento electromecánico del material PZT son ligeramente superiores a los del material PZT-PIB (Figuras 4.25 y 4.26).

Los valores de las constantes piezoeléctricas d_{33} y d_{31} para PZT y PZTF se muestran en la Figura 7.12. Estas constantes piezoeléctricas presentan un hábito similar al de la densificación correspondiente a ambos materiales (Figura 5.2). Los valores de estos parámetros piezoeléctricos son aproximadamente constantes en el intervalo de temperaturas en estudio. Las curvas de trazos representan los valores calculados mediante el modelo de cubos. Los valores de las constantes piezoeléctricas del material PZT son ligeramente superiores a las del material PZT-PIB (Figura 4.27).

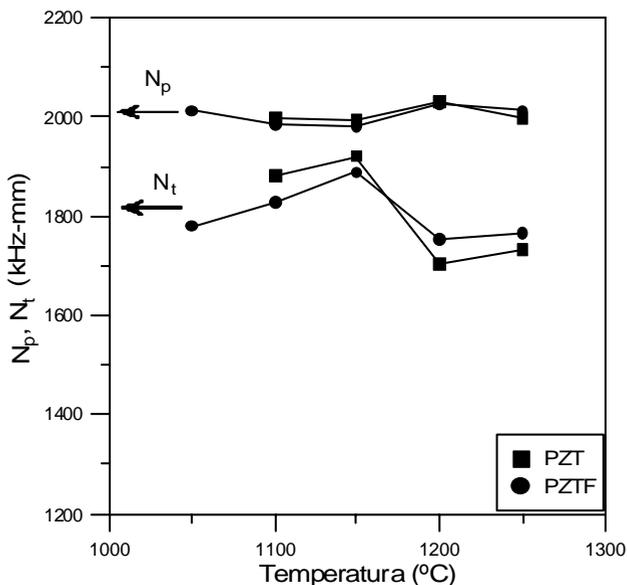
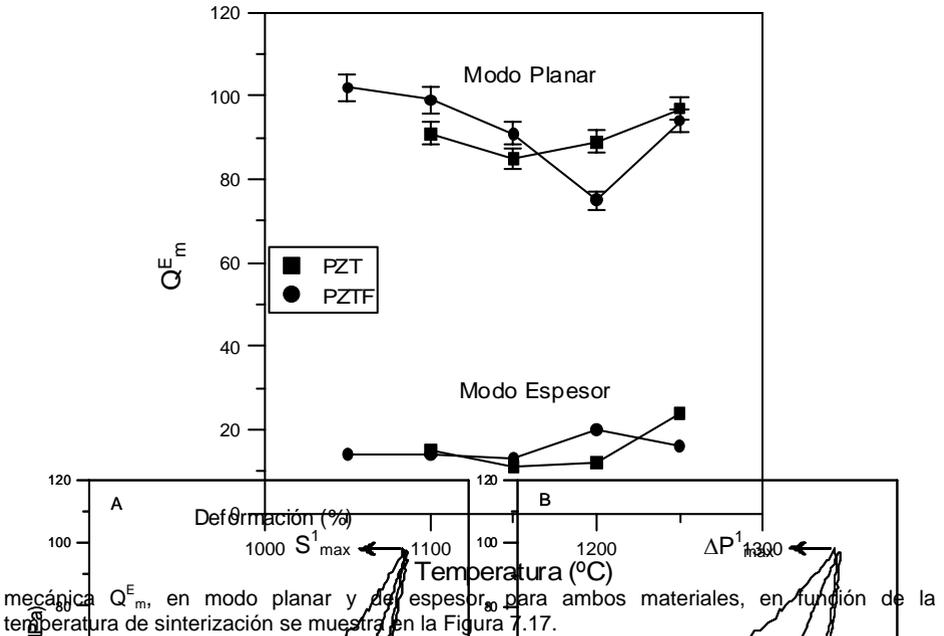


Figura 7.17. Factores de calidad mecánicos en modo planar y transversal en función de la temperatura de sinterización de los materiales PZT y PZTF.

Las constantes de complianza elástica y rigidez elástica en modo radial, en función de la temperatura de sinterización, se representan en la Figura 7.13 y Figura 7.14, respectivamente. Las curvas de trazos representan los valores calculados según el modelo de cubos para porosidad nula. Las constantes de complianza elástica en modo planar presentan un comportamiento similar para ambos materiales, observándose un ligero incremento con la temperatura de sinterización. Este comportamiento se observa más claramente en las curvas de trazos. La rigidez elástica en modo planar, c_{11}^E , presenta valores similares en ambos materiales, y aproximadamente constantes en todo el intervalo de temperaturas de sinterización en estudio. Por otro lado, las constantes c_{33}^E en ambos materiales, se incrementan con la temperatura de sinterización hasta 1150°C, disminuyendo a 1200°C. Los valores de esta constante elástica son similares en valores y hábito de las curvas para ambos materiales.

El coeficiente de Poisson de ambos materiales, en modo planar, se muestra en la Figura 7.15. Se aprecia un ligero incremento de este parámetro con la temperatura de sinterización. Los valores de este parámetro son muy similares en ambos materiales.

Las constantes de frecuencia en modo planar, N_p , y en modo de espesor, N_t , para los dos materiales PZT y PZTF, se representan en función de la temperatura de sinterización, en la Figura 7.16. Ambos materiales presentan valores muy similares de la constante de frecuencia N_p en todo el intervalo de temperaturas en estudio. El comportamiento de la constante de frecuencia N_t es similar al de la constante de rigidez elástica c_{33}^E , para ambos materiales. El factor de calidad



7.2.3 Comportamiento Dinámico y Propiedades Mecánicas

En la Figura 7.18 se muestran las curvas de esfuerzo mecánico en función de la deformación y de la despolarización del material PZT sinterizado a 1100°C, en dos ciclos de

carga hasta 100 MPa y descarga hasta 0 MPa. El esfuerzo se aplicó en la dirección paralela a la dirección de la polarización del material.

Figura 7.18. Esfuerzo en función de la (A) deformación, (B) despolarización, en dos ciclos de carga y descarga, del material PZT sinterizado a 1100°C/2h.

En esta figura se señalan los puntos de referencia para la determinación de la deformación y despolarización máxima y remanente de los materiales cerámicos en estudio. La deformación máxima, S_{max} , se determinó como la diferencia entre la deformación máxima en el primer ciclo, S_{max}^1 , y la deformación inicial en el mismo ciclo, S_i^1 . La deformación remanente, S_r , se determinó como la diferencia entre la deformación final en el segundo ciclo, S_f^2 , y la deformación inicial en el primer ciclo, S_i^1 . Análogamente se determinaron las despolarizaciones máxima y remanente. Estos parámetros se expresan matemáticamente a continuación:

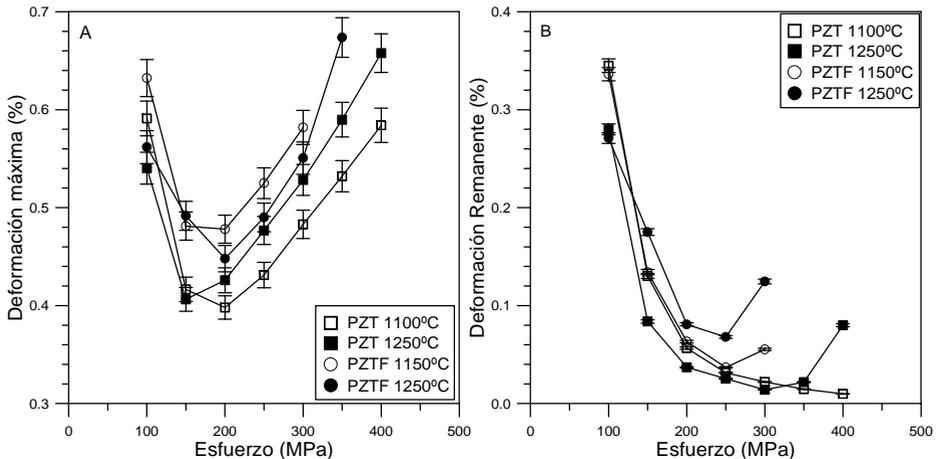
$$S_{max} = S_{max}^1 - S_i^1, \quad [1]$$

$$S_r = S_f^2 - S_i^1, \quad [2]$$

$$\Delta P_{max} = \Delta P_{max}^1 - \Delta P_i^1, \quad [3]$$

$$\Delta P_r = \Delta P_f^2 - \Delta P_i^1, \quad [4]$$

En la Figura 7.19 se muestran los valores de deformación máxima y deformación remanente en función del esfuerzo aplicado para los materiales cerámicos PZT y PZTF



relacionados con diferentes temperaturas de sinterización. Se observa un hábito similar en los materiales, independientemente de la temperatura de sinterización, tanto para la deformación máxima como para la deformación remanente. En el caso de la deformación máxima se observa una disminución con la carga hasta ~200 MPa, incrementando luego con el aumento de la misma. Este comportamiento se debe a la conmutación de dominios de 90°, orientados en la dirección de

Depolarización, ΔP (%)

polarización. A partir del mínimo, la deformación máxima sigue de forma lineal al esfuerzo, debido al incremento de la deformación ferroeléctrica-ferroelástica asociada a los dominios de 90° conmutados. El material PZTF presenta valores de deformación máxima ligeramente superiores, con respecto al material PZT. A partir de 350 MPa el material PZTF incrementa bruscamente su deformación máxima alcanzando su punto de ruptura a cargas inferiores al material PZT.

Figura 7.19. Curvas de (A) deformación máxima, (B) deformación remanente, en función del esfuerzo aplicado y de la temperatura de sinterización de los materiales PZT y PZTF.

La deformación remanente disminuye con el incremento de la carga en ambos materiales. Esta reducción es muy acusada hasta 200 MPa. A partir de este punto, la deformación remanente disminuye de manera aproximadamente constante, debido a la ausencia de conmutación de dominios. Se observa un incremento de la deformación remanente, a 300 MPa para PZTF, y a 400 MPa para el material PZT sinterizado a 1250°C, indicando la aparición de microgrietas previa a la fractura del material.

En la Figura 7.20 se recogen los valores de despolarización máxima y despolarización remanente, para ambos materiales cerámicos PZT y PZTF, en función del esfuerzo aplicado y de la temperatura de sinterización. Los dos materiales cerámicos muestran un hábito similar, la reducción de estos dos parámetros con el aumento del esfuerzo aplicado, debido a la pérdida de polarización con la conmutación de dominios de 90°, que se recuperan cada vez menos. Se observa que la despolarización máxima es siempre mayor que la despolarización remanente, debido a la recuperación de cierto número de dominios hacia su posición inicial, durante el proceso de descarga.

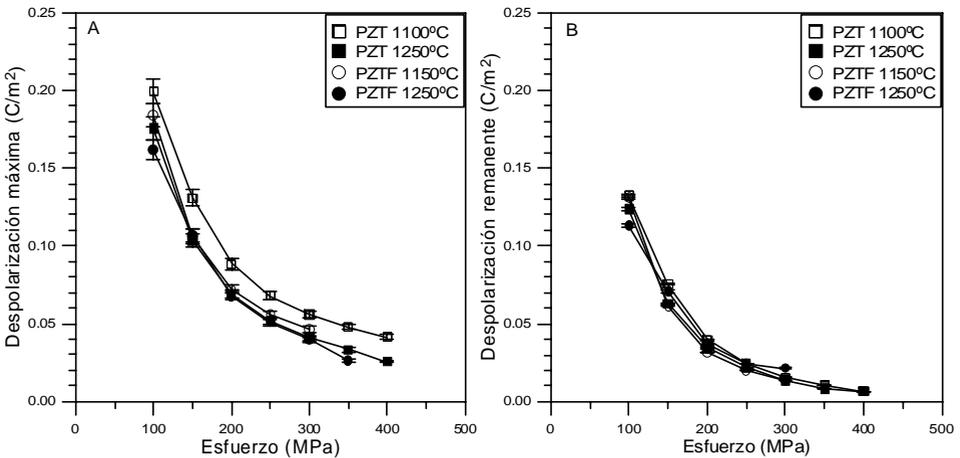


Figura 7.20. Curvas de (A) despolarización máxima, (B) despolarización remanente, en función del esfuerzo aplicado y de la temperatura de sinterización de los materiales cerámicos PZT y PZTF.

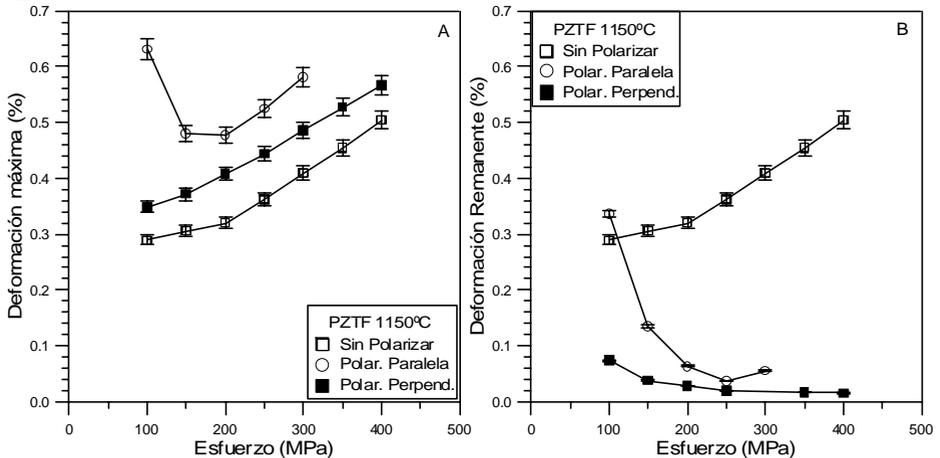


Figura 7.21. Curvas de (A) deformación máxima, (B) deformación remanente, para el material PZTF sinterizado a 1150°C, en función del esfuerzo aplicado, de la dirección del esfuerzo aplicado y del estado de polarización.

Con el propósito de contrastar las diferencias resultantes de la aplicación de carga mecánica sobre muestras polarizadas y despolarizadas, así como el efecto de la dirección de aplicación de la carga, se muestran los resultados de estos ensayos mecánicos en la Figura 7.21. Se observa el comportamiento no lineal de la deformación máxima, para la muestra polarizada en dirección paralela a la aplicación del esfuerzo mecánico. En contraste, las muestras sin polarizar y polarizada perpendicularmente a la dirección del esfuerzo aplicado, presentan un comportamiento aproximadamente lineal, con un cambio de pendiente. Esta situación indica el ligero incremento de dominios conmutados en la dirección perpendicular al esfuerzo, y luego, el aumento de la deformación de los dominios orientados en esta dirección. Por otro lado, la polarización provoca una mayor deformación máxima, debido a la presencia de dominios orientados. Entre las muestras polarizadas, aquellas con la dirección del esfuerzo aplicado en la dirección de la polarización presentan mayor deformación máxima, como resultado de la presencia de un número elevado de dominios inicialmente orientados paralelamente a la dirección del esfuerzo, y que son conmutados en la dirección perpendicular, aumentando la deformación del material. En la Figura 7.21.b se observa que la deformación remanente del material polarizado perpendicularmente a la dirección del esfuerzo aplicado es significativamente inferior a la del material polarizado en dirección paralela al mismo, presentando ambas curvas un comportamiento similar, de reducción de este parámetro con el aumento de la carga mecánica. La disminución de los valores de deformación remanente en estos dos materiales polarizados, con respecto a la deformación máxima, refleja la recuperación de parte de los dominios de 90° durante el proceso de descarga. El material sin polarizar presenta valores de deformación remanente iguales a los de deformación máxima, debido a que no hay recuperación de dominios durante la descarga. Los valores de deformación máxima y despolarización máxima obtenidos para los materiales PZT y PZTF, son comparables a los reportados en la literatura³⁻⁴.

7.2.4 Comportamiento Dinámico: Actuación Electromecánica

Los valores de contracción radial y desplazamiento en espesor de estos materiales cerámicos en estudio, expresados en porcentajes, en función de la temperatura de sinterización, y para un campo eléctrico aplicado de 1 kV/mm, se muestran en la Figura 7.22.

Figura 7.22. Contracción radial y desplazamiento transversal en función de la temperatura de sinterización, para un campo eléctrico aplicado de 1 kV/mm y 0.1 Hz, de los materiales PZT y PZTF.

Figura 7.23. (A) Histéresis radial, y (B) Histéresis transversal, en función de la temperatura de sinterización, de los materiales PZT y PZTF con un campo eléctrico aplicado de 1 kV/mm y 0.1 Hz.

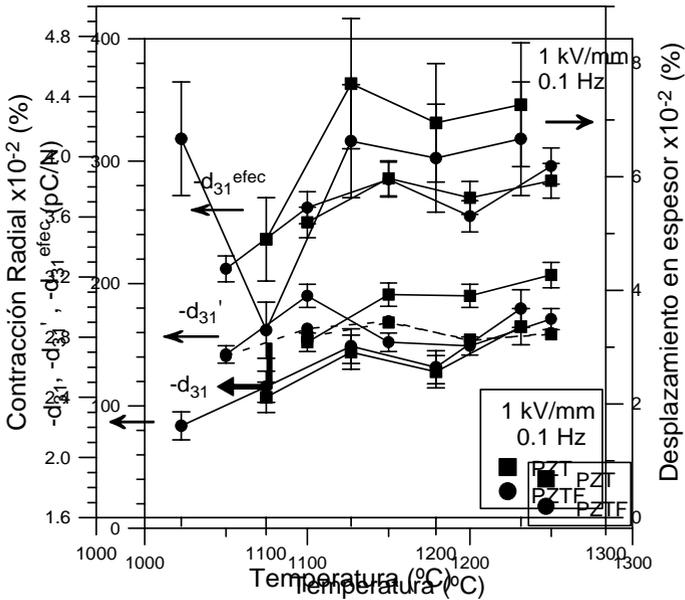
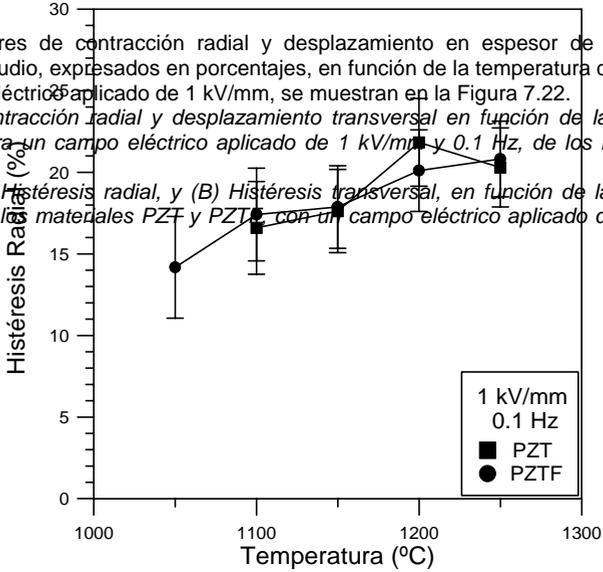


Figura 7.24. Constantes piezoeléctricas en modo planar obtenidas en modo resonante y en función dinámica de bajo campo y efectiva, de los materiales PZT y PZTF.

Se observa en ambos materiales una tendencia a incrementar el valor del desplazamiento con la temperatura de sinterización, aunque a 1200°C experimentan una ligera reducción con respecto a la línea de tendencia. Este comportamiento es menos evidente en el desplazamiento en modo de espesor, debido a la magnitud del error presente en las medidas, resultante de las limitaciones propias del equipo. La histéresis en modo radial, representada en la Figura 7.23, refleja el mismo comportamiento observado para el desplazamiento. Este parámetro se incrementa con la temperatura de sinterización en ambos materiales. La histéresis en modo de espesor presenta valores con errores de una magnitud muy considerable, que pueden ocultar el comportamiento observado en modo radial.

La Figura 7.24 muestra la constante piezoeléctrica en modo radial, d_{31}' determinada a partir de la curva de desplazamiento en función del campo eléctrico, para un campo eléctrico bajo (<0.2 kV/mm) con el fin de simular un comportamiento cuasiestático. Este parámetro así determinado, presenta un comportamiento similar al correspondiente parámetro d_{31} medido en modo resonante (Figura 7.12). Los valores de d_{31}' son ligeramente superiores a los de d_{31} debido a la contribución de los dominios en presencia de un campo eléctrico. En la Figura 7.24 también se muestran los valores de la constante piezoeléctrica efectiva en modo radial, d_{31}^{efec} . La constante piezoeléctrica efectiva en modo radial, d_{31}^{efec} , muestra un comportamiento similar al de las respectivas constantes piezoeléctricas en modo resonante y dinámico de bajo campo, d_{31} y d_{31}' . Los valores de estos parámetros guardan el siguiente orden en magnitud: $d_{31}^{efec} > d_{31}' > d_{31}$, debido al incremento de la actividad piezoeléctrica, al aumentar el número de dominios conmutados.

7.3 CORRELACIÓN ENTRE LAS PROPIEDADES

Es conocida la fuerte contribución de los mecanismos extrínsecos a las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de los materiales cerámicos ferroeléctricos⁵⁻⁷. Las contribuciones intrínsecas están relacionadas con la estructura cristalina ferroeléctrica. Las contribuciones extrínsecas dependen de las características microestructurales. En los materiales cerámicos PZT blandos, como es el caso de los materiales en esta memoria, las paredes de dominio son muy móviles, dando como resultado constantes dieléctricas y piezoeléctricas elevadas, y campos coercitivos bajos⁸.

La microestructura puede modificar la dinámica de las paredes de dominio. Se han propuesto varios mecanismos⁹ para explicar esta influencia:

- (1) El efecto de la pared de dominios: los defectos de la red difunden a las paredes de dominio y las anclan o fijan a su posición.
- (2) El efecto de la frontera de grano: debido a la distribución estadística de las orientaciones de los granos individuales, se producen discontinuidades de P_s en las fronteras de grano. Estas discontinuidades se compensan mediante la acumulación de cargas que anclan la estructura de paredes de dominios.

Por otro lado, estos efectos están relacionados con las pérdidas dieléctricas. Las pérdidas dieléctricas en cerámicas ferroeléctricas pueden atribuirse a cuatro contribuciones importantes⁹: (a) pérdidas debidas a las paredes de dominios; (b) pérdidas microestructurales que aparecen del estado policristalino de la cerámica; (c) pérdidas de la red fundamental, las cuales están presentes aún en un monocristal de la misma composición y libre de dominios, y que proceden, por ejemplo, del comportamiento anarmónico de la red o de la presencia de defectos puntuales; (d) pérdidas debido a la conductividad óhmica. Usualmente, la contribución del movimiento de las paredes de dominio excede a las otras tres, en una cantidad apreciable.

Las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas obtenidas en la sección anterior, para ambos materiales PZT y PZTF, mostraron una fuerte dependencia con la densificación y con sus características microestructurales. Los efectos microestructurales (densificación, fronteras de grano, distribución de poros, etc.), resultado del método de procesamiento empleado, podrían

encubrir los efectos relacionados con el tamaño de los granos ferroeléctricos, en estos materiales cerámicos¹⁰.

La correlación entre la constante dieléctrica y la densificación del material cerámico, se corresponde con el modelo de cubos de un material "composite" de conectividad 3-0, (siendo la matriz volumétrica el material PZT, y la fase aislada la porosidad cerrada) que predice una disminución de la constante dieléctrica con el aumento de la porosidad^{11,11}. Este hecho se refleja en los cálculos de las curvas de trazos de la Figura 7.2, que producen un aumento de los valores de la constante dieléctrica al eliminar el efecto de la porosidad cerrada. El incremento de la constante dieléctrica con la temperatura de sinterización, en estos materiales cerámicos, puede atribuirse en parte al aumento de la homogeneización composicional producida por la mayor difusión atómica, optimizada por la presencia de vacantes de plomo, durante el proceso de sinterización. Este aumento de la homogeneidad composicional, junto con la reducción de la porosidad con la temperatura de sinterización, contribuyen al mismo tiempo, a disminuir las pérdidas dieléctricas de los mismos. Cabe destacar, que la porosidad, considerada como una fase secundaria no afecta los valores de las pérdidas dieléctricas, de acuerdo con el modelo de cubos¹.

El incremento de la temperatura de sinterización produce el aumento del tamaño de grano, y por tanto, del tamaño de dominio^{10,12}, dando lugar a una disminución de la densidad de dominios. Esta situación implica un menor número de paredes de dominio en movimiento, y en consecuencia, menor fricción mecánica⁶, con un gasto energético menor para su movimiento. La disminución de las pérdidas dieléctricas con la temperatura de sinterización, observada en ambos materiales cerámicos, se puede atribuir, por tanto, a la reducción de la densidad de dominios. Por otro lado, el incremento del tamaño de dominio con la temperatura de sinterización contribuye también al aumento de la constante dieléctrica, en la medida que aumenta el número de celdas unidad polarizables, incrementándose la actividad dieléctrica¹³. El grado de polarizabilidad de estas celdas unidad está relacionado con la presencia del catión Nb^{5+} en estos materiales cerámicos, que da lugar a una disminución del campo coercitivo, facilitando la orientación de las paredes de dominio⁸. El incremento de la concentración de vacantes de plomo con la temperatura de sinterización, facilita el movimiento de las paredes de dominio⁶, incrementando también la constante dieléctrica.

Los valores ligeramente superiores de constante dieléctrica y ligeramente inferiores de pérdidas dieléctricas del material PZTF con respecto al material PZT, se atribuyen a una mejor homogeneidad composicional subyacente en el mecanismo de inhibición del crecimiento de grano (Figura 5.13) debido a la presencia del fósforo en este material.

El incremento de la constante dieléctrica máxima, ϵ'_{max} , con la temperatura de sinterización, observado en la Figura 7.4, se explica por los tres mecanismos indicados para explicar el incremento de la constante dieléctrica con la temperatura de sinterización. Esto es, el incremento de vacantes de plomo con la temperatura de sinterización aumenta la movilidad de la pared de dominios⁸, y, por tanto, la constante dieléctrica máxima. Cabe destacar, que la movilidad de las paredes de dominios es un proceso térmicamente activado^{7,10}, y, por tanto, dependiente de la temperatura de medida, la cual en este caso corresponde a la temperatura de transición (360-380°C). El incremento del tamaño de grano con la temperatura de sinterización da lugar a tamaños de dominios mayores, que aportan con un mayor número de celdas cristalinas a la polarización dieléctrica. Además, los procesos de conducción electrónica existentes a la temperatura de Curie, incrementan los valores de constante dieléctrica máxima. Estos aspectos explican los elevados valores de constante dieléctrica máxima con respecto a la constante dieléctrica K_3^T (Figura 7.2), medida a la temperatura ambiente. La disminución de la constante dieléctrica máxima a la temperatura de sinterización de 1250°C, en ambos materiales, se asocia a los procesos de descomposición de estos materiales discutidos en la sección 4.3.3 (Figura 4.18 y Figura 5.2).

El material PZTF presenta valores de constante dieléctrica máxima más uniformes que el material PZT en correspondencia con la mayor uniformidad de tamaños de dominios, resultado de la mayor homogeneidad del tamaño de grano (Figura 5.13).

La disminución de la temperatura de Curie con la temperatura de sinterización en los materiales PZT y PZTF puede atribuirse a varios mecanismos. El aumento de la temperatura de sinterización incrementa las vacantes de plomo, provocando una disminución del tamaño de la celda cristalina, lo que se refleja en una reducción de la temperatura de Curie. El incremento de las vacantes de plomo puede ocurrir sin precipitación de ZrO_2 , según el criterio de Atkin y Fulrath¹⁵, debido a la existencia de una banda de tolerancia en las pérdidas de PbO que puede soportar el sistema sin formación de fases secundarias. Esta banda de tolerancia corresponde a ~2.6% en peso de PbO, valor mayor al que presentan los materiales en este estudio (Figura 5.2).

Por otro lado, el aumento de la concentración de vacantes de plomo con la temperatura de sinterización favorece los procesos de difusión atómica durante la sinterización, permitiendo una mejor homogeneización composicional e incorporación de dopantes en la red cristalina. Se ha observado que el Sr^{2+} , presente en la composición formulada de estos materiales (3%at.), al sustituir al Pb^{2+} disminuye la temperatura de Curie en 9.5°C por cada %at. añadido⁸. Por tanto, la reducción de la temperatura de Curie podría también atribuirse al proceso de incorporación del Sr^{2+} a la red cristalina. La incorporación del donador Nb^{5+} , también podría producir este efecto. Sin embargo, en la sección 5.3.2 se había señalado que las pérdidas de peso observadas en estos materiales durante las primeras etapas de la sinterización, coinciden con las pérdidas por volatilización de plomo, asumiendo la incorporación del Nb^{5+} en la red. En todo caso, podría ser que la incorporación de Nb^{5+} hubiese sido incompleta a esas temperaturas, y que la mayor difusión atómica a las temperaturas de sinterización superiores, favorezca su incorporación completa en la red cristalina junto con una mejor homogeneización de este dopante. Puesto que la temperatura de Curie es muy sensible a las variaciones dimensionales de la celda unidad, la disminución de este parámetro en el material PZTF, a la temperatura de sinterización de 1050°C, puede reflejar la gran contracción observada de estos materiales en las proximidades de esta temperatura (Figura 5.10).

Los ensayos de conductividad permiten correlacionar la disminución de la conductividad observada en ambos materiales (Figura 7.8) al aumentar la temperatura de sinterización, con la incorporación del donador Nb^{5+} a la red cristalina⁸. El incremento de la energía de activación con la temperatura de sinterización en estos materiales, puede relacionarse con la disminución de la concentración de huecos en el nivel aceptor, debido al mecanismo de compensación electrón-hueco por incorporación de iones Nb^{5+} en la red, provocando un aumento del gap entre este nivel y el nivel de conducción¹⁵. La mayor conductividad observada del material PZTF con respecto al material PZT, en todo el intervalo de temperaturas de sinterización, puede atribuirse a una mayor homogeneidad de la concentración de vacantes en la red cristalina promovida por la presencia del fósforo en este material. A su vez, la mayor homogeneidad de las vacantes de plomo en el material favorece la mayor homogeneización del dopante Nb^{5+} incorporado en la red, y, por tanto, una distribución más homogénea de los huecos en el interior del grano.

Los resultados de las medidas de histéresis muestran un comportamiento de la polarización remanente y del campo coercitivo, para el material PZTF, correlacionado con el comportamiento observado de la temperatura de Curie. La ligera disminución de la polarización remanente con la temperatura de sinterización en este material, refleja la disminución del tamaño de la celda cristalina con el incremento de las vacantes de plomo. Además, la incorporación de los dopantes Sr^{2+} y Nb^{5+} en la red cristalina dan lugar también a la disminución del tamaño de la celda cristalina, colaborando en la disminución de la polarización remanente con la temperatura de sinterización, en el material PZTF. La disminución del campo coercitivo con la temperatura de sinterización, en este material, está asociada a varios mecanismos. El incremento del tamaño de grano con la temperatura de sinterización disminuye la densidad de dominios, facilitando el movimiento de las paredes de dominio que se refleja en la disminución del campo coercitivo. Suponiendo una mayor incorporación de dopantes donores con la temperatura de sinterización, también se produciría una mayor movilidad de las paredes de dominio. Por último, el incremento de las vacantes de plomo con la temperatura de sinterización facilita también el movimiento de las paredes de dominio. Estos mecanismos son también aplicables al comportamiento del campo coercitivo en el material PZT, en el intervalo de temperaturas de 1100°C a 1150°C.

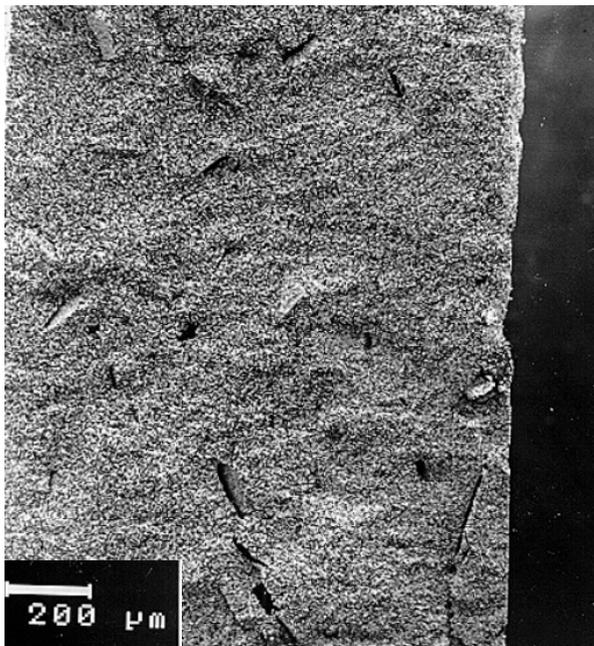
El comportamiento observado de la polarización remanente en el material PZT puede atribuirse a la presencia de dos mecanismos competitivos entre sí. Por un lado, el incremento del tamaño de grano con la temperatura de sinterización resulta en el aumento del tamaño de dominio, y en consecuencia en el aumento del número de celdas cristalinas polarizables (1100°C-1200°C). Además, el número promedio de celdas cristalinas que pueden orientarse en la dirección del campo eléctrico aplicado, podría ser suficiente para compensar el pequeño valor de polarización espontánea resultante de la incorporación de los dopantes, y dar lugar a una polarización remanente superior. Por otro lado, el incremento de las vacantes de plomo y de la incorporación asumida de dopantes en la red cristalina, con la temperatura de sinterización, provoca una disminución de la polarización espontánea de la celda cristalina (1200°C-1250°C). Cabe destacar, que la concentración de vacantes de plomo en la red cristalina se incrementa rápidamente con la temperatura de sinterización, según una ley exponencial¹⁶, debido al aumento de la presión de vapor del PbO¹⁴ que favorece su volatilización, iniciando a la temperatura de sinterización de 1200°C, los procesos de descomposición del material cerámico de PZT (Figura 4.18) estudiados en la sección 4.3.3. Esta situación explica que a temperaturas superiores de sinterización sean más importantes los efectos relacionados con la presencia de vacantes en la red.

La tendencia a incrementarse el campo coercitivo con la temperatura de sinterización, en el material PZT, en el intervalo entre 1150°C a 1250°C, podría asociarse a la presencia de cargas espaciales que promueven el anclaje de las paredes de dominio¹⁰. En el intervalo de temperaturas de 1100°C a 1150°C, el campo coercitivo de este material presenta un comportamiento similar al material PZTF

Las propiedades elasto-piezoeléctricas presentan el mismo comportamiento observado en las propiedades eléctricas. Es decir, por un lado, reflejan una estrecha correlación con la densificación y la homogeneización composicional durante el proceso de sinterización, y por otro lado, muestran una fuerte dependencia con la presencia de vacantes de plomo y cargas espaciales en las fronteras de grano. La interrelación entre estos mecanismos establece el comportamiento final de las propiedades piezoeléctricas a temperatura ambiente.

Además, las propiedades piezoeléctricas, al ser medidas en modo radial y de espesor, pueden presentar dependencia adicional de parámetros microestructurales presentes en las correspondientes dimensiones de las muestras, y que representan un papel importante en el rango de frecuencias de las medidas. Por ejemplo, en el modo de espesor, ligeras variaciones de esta dimensión (<15 μm) o presencia de defectos radiales o inhomogeneidades microestructurales, pueden alterar la frecuencia de resonancia de las muestras medidas (1-2 MHz). Esta situación se observa claramente en la constante de rigidez elástica c_{33}^E (Figura 7.14) y en la constante de frecuencia N_i (Figura 7.16). En el intervalo de temperaturas de 1100°C a 1150°C el incremento de la rigidez elástica c_{33}^E podría asociarse al anclaje de las paredes de dominios, promovido por la acumulación de cargas espaciales en los defectos de prensado. Al incrementarse la temperatura de sinterización, el aumento correspondiente de vacantes de plomo favorece el aumento del movimiento de las paredes de dominios, dando lugar a la reducción de la rigidez elástica, comportamiento característico de los materiales cerámicos de PZT dopados con donores⁹. En la Figura 7.25 se muestra una micrografía MEB del material cerámico PZT sinterizado a 1100°C mostrando defectos de prensado del tamaño de 100 μm . El tamaño de estos defectos es significativo frente a la magnitud del espesor (~1000 μm), y despreciable con respecto a la magnitud radial (~12000 μm). El comportamiento observado de la complianza elástica s_{11}^E (Figura 7.13), que da la respuesta de deformación a la señal aplicada en la correspondiente dirección radial, muestra un ligero incremento con la temperatura de sinterización, debido al aumento del movimiento de las paredes de dominio. Este comportamiento, característico de los materiales de PZT dopados con donores⁹, no presenta la influencia de los defectos de prensado observados en el modo de espesor.

Figura 7.25. Micrografía MEB de PZT sinterizado a 1100°C/2h mostrando defectos de prensado.



Los resultados de los ensayos mecánicos no muestran, en general, dependencia significativa con el tamaño de grano durante el proceso de conmutación de dominios de 90°. Sin embargo, durante el proceso de deformación ferroeléctrica-ferroelástica de estos dominios, la presencia de fósforo en el material aumenta ligeramente la deformación y reduce el esfuerzo de ruptura. Esta situación podría estar asociada a la presencia de la fase de fosfatos de plomo, que al ser de naturaleza ferroelástica, podría modificar su comportamiento elástico. Además, la presencia de esta fase en borde de grano, puede producir una ligera reducción de la fragilidad del material, al disminuir la energía de la frontera de grano. La ligera disminución de la deformación máxima de las muestras sinterizadas a 1250°C, con respecto a las muestras sinterizadas a 1150°C, en este material, podría asociarse a la presencia de un nuevo fosfato de plomo no ferroelástico, constituido a esta temperatura durante el proceso de sinterización (Figura 6.5). En el caso del material PZT, el aumento de la deformación máxima (Figura 7.19) a 1250°C con respecto a la temperatura de 1100°C, podría asociarse tanto al incremento del tamaño de dominio como a la mayor movilidad de las paredes de dominio. A 1100°C el tamaño de grano del PZT es 3.2 µm mientras que a 1250°C es de 7.7 µm. Un tamaño de dominio superior, contribuye con un mayor número de celdas cristalinas orientadas, aumentando la deformación ferroeléctrica-ferroelástica. Esta situación se observa en el material PZT a 1250°C, en la Figura 7.19.b. Los materiales PZT y PZTF, sinterizados a 1250°C, y con tamaños de grano próximos, presentan una deformación máxima similar en esta región.

Los resultados de despolarización, máxima y remanente, no permite obtener información significativa sobre la contribución de los diferentes mecanismos que operan en estos materiales. La disminución de la despolarización con el esfuerzo aplicado se corresponde con el incremento de la conmutación de dominios de 90°, hasta quedar únicamente dominios de 180° orientados en la dirección del campo eléctrico.

Los ensayos de actuación electromécanica de estos materiales cerámicos PZT y PZTF, mostrando su comportamiento dinámico en condiciones de uso, exhiben un hábito aproximadamente similar al de las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas medidas a temperatura ambiente. Por tanto, los mecanismos subyacentes deben ser los mismos. El incremento de vacantes de plomo con la temperatura de sinterización aumenta la actividad piezoeléctrica, dando lugar al incremento de la deformación tanto en modo radial como de espesor.

7.4 CONCLUSIONES

Las propiedades de los materiales cerámicos PZT y PZTF presentan un comportamiento que depende fuertemente de la microestructura y de la contribución de los mecanismos intrínsecos. La homogeneización composicional y microestructural, las vacantes de plomo y la presencia de cargas aisladas, desempeñan un papel importante en el comportamiento de las propiedades de estos materiales. Las propiedades presentan una dependencia de la temperatura de sinterización, en la medida que aumenta la concentración de vacantes.

La presencia del fósforo como dopante en el material cerámico PZT, en la cantidad utilizada en este trabajo, no varía significativamente las propiedades de este material. Sin embargo, al producir una microestructura más homogénea, da lugar a que las propiedades de este material tengan un comportamiento más uniforme y reproducible, con respecto al material no modificado. No se observa incorporación del fósforo en la red cristalina.

7.5 BIBLIOGRAFIA

1. H. Banno, "Effects of Shape and Volume Fraction of Closed Pores on Dielectric, Elastic, and Electromechanical Properties of Dielectric and Piezoelectric Ceramics-A Theoretical Approach". *Ceram. Bull.* 66[9] 1332-37 (1987).
2. K. Okazaki, K. Nagata, "Effects of Density and Grain Size on the Elastic and Piezoelectric Properties of Pb(Zr-Ti)O₃ Ceramics". *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.* 4, 404 (1972).
3. A. Schäufele, K. H. Härdtl, "Ferroelastic Properties of Lead Zirconate Titanate Ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.* 79 [10] 2637-40 (1996).
4. H. Cao, A. Evans, "Nonlinear Deformation of Ferroelectric Ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.* 76[4] 890-96 (1993).
5. X. L. Zhang, H. Wang, N. Kim, L. E. Cross, "Direct Evaluation of Domain-Wall and Intrinsic Contributions to the Dielectric and Piezoelectric Response and their Temperature Dependence on Lead Zirconate-Titanate Ceramics". *J. Appl. Phys.* 75[1] 454-459 (1994).
6. R. Herbiet, U. Robels, H. Dederichs, G. Arlt, "Domain Wall and Volumen Contributions to Material Properties of PZT Ceramics". *Ferroelectrics* 98, 107-121 (1989).
7. X. L. Zhang, Z. X. Chen, L. E. Cross, W. A. Schulze, "Dielectric and Piezoeléctric Properties of Modified Lead Titanate Zirconate Ceramics From 4.2 to 300K". *J. Mater. Sci.* 18, 968 (1983).
8. B. Jaffe, W. Cook, Jr., H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", p. 53-114 Academic Press, New York (1971). B. Jaffe, W. Cook, Jr., H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", p. 53-114 Academic Press, New York (1971).
9. K. H. Härdtl, "Electrical and Mechanical Losses in Ferroelectric Ceramics". *Ceramics International* 8 [4] 121-127 (1982).
10. C. Randall, N. Kim, J. Kucera, W. Cao, T. Shrout, "Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase-Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.* 81[3] 677-88 (1998).
11. G. Economos, "Ceramic Fabrication Processes". W. D. Kingery, Ed., John Wiley & Sons, Nueva York, p. 201 (1958).
12. W. Cao, "Elastic and Electric Constraints in the Formation of Ferroelectric Domains". *Ferroelectrics* 172, 31-37 (1995).

13. G. Arlt, N. A. Pertsev, "Force Constant and Effective Mass of 90° Domain Walls in Ferroelectric Ceramics". J. Appl. Phys. 70[4] 2283-89 (1991).
14. R. Atkin, R. Fulrath, "Point Defects and Sintering of Lead Zirconate-Titanate". J. Am. Ceram. Soc. 54[5] 265-70 (1971).
15. A. J. Moulson, J. M. Herbert, "Electroceramics". Chapman & Hall, Londres, 1993.
16. K. Härdtl, H. Rau, "PbO Vapour Pressure in the Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ System". Sol. Stat. Comm. 7, 41-45 (1969).

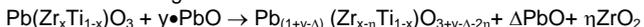
CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados experimentales del presente trabajo sobre materiales cerámicos de PZT se pueden expresar las siguientes conclusiones:

1. Se ha obtenido polvo cerámico de PZT, con tamaño de partícula submicrónico y distribución de tamaño de poro controlada, mediante la mezcla mecánica de óxidos y utilizando el método de calcinación reactiva en dos etapas. Se encontró que cuando mayor es la relación área/volumen del crisol utilizado en la calcinación, mayor es la cantidad de microporosidad presente en el polvo sintetizado. Para una determinada relación área/volumen del crisol se minimiza la presencia de microporosidad en el polvo cerámico. Esta microporosidad se localiza en el interior de los aglomerados y corresponde a poros entre partículas y entre cristalitas. Su presencia en el polvo cerámico da lugar a aglomerados blandos y esponjosos, cuyas partículas primarias están débilmente cohesionadas y empaquetadas. Por el contrario, la ausencia de microporosidad en el polvo cerámico indica que éste está constituido por aglomerados duros de partículas primarias. Ni el proceso de turbinado ni el prensado son efectivos en la reducción de dicha microporosidad.
2. Se obtuvieron tres polvos cerámicos de PZT diferenciados fundamentalmente por el nivel de microporosidad presente. El polvo cerámico de PZT con ausencia de microporosidad se empleó para su modificación superficial mediante el dopado con ester fosfato.

La presencia de microporosidad presenta una absorción selectiva del ester fosfato que impide su distribución homogénea sobre las superficies de las partículas y resulta en un proceso ineficaz. El proceso de turbinado favorece el acceso del agente químico modificador a las superficies de las partículas.

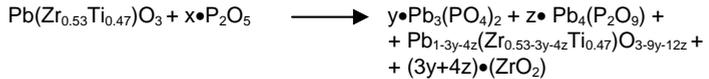
3. Se ha comprobado que la pérdida de densidad y los procesos de descomposición de los materiales cerámicos de PZT durante la sinterización están relacionados con la naturaleza de la porosidad presente en el polvo inicial. El material cerámico de PZT, con un cierto volumen inicial de porosidad, al inicio de un tratamiento térmico, satura rápidamente los poros con PbO y posteriormente difunde el resto de PbO, generando pérdidas de peso al material. Una mayor cantidad de porosidad en el compacto en verde implica una mayor cantidad de PbO presente en los poros durante los primeros estadios de la sinterización. El exceso de PbO, por encima del nivel de saturación de los poros, necesita ser eliminado de los mismos. Los resultados obtenidos en este trabajo parecen indicar, que para materiales PZT de igual composición estequiométrica, una mayor cantidad de porosidad en el polvo inicial facilitarían la eliminación de una mayor cantidad de PbO en las últimas etapas de la sinterización, cuando los poros se cierran y aumenta significativamente la presión de vapor. La presencia de microporosidad en los aglomerados podría favorecer la presencia de poros cerrados durante la sinterización de los mismos. Al aumentar la temperatura, la descomposición se acelera en aquellos materiales con mayor porosidad inicial, probablemente asociada con la presencia de PbO, de acuerdo con la siguiente ecuación:



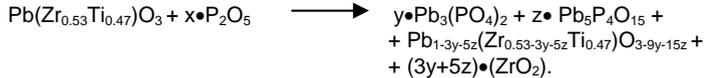
Esta situación implica, que en la etapa final de la sinterización, en ausencia de poros abiertos, se tenga un efecto de "memoria" de la porosidad inicial, relacionado con el PbO retenido en los mismos que aceleran la descomposición.

4. El material PZT modificado con fósforo (PZTF) presenta una densificación más uniforme en todo el intervalo de temperaturas en estudio, densificando a una temperatura inferior con respecto al material no modificado. El material PZTF presenta una reducción de las pérdidas de peso con respecto al material sin

modificar, asociada con la formación de fosfatos de plomo, de acuerdo con las siguientes reacciones:



y,



5. La microestructura del material modificado es más homogénea que la del material sin modificar, con una desviación estándar significativamente inferior en la curva de distribución de tamaño de grano, que señala un mecanismo de control del tamaño de grano. Estudios mediante MEB y porosimetría de mercurio permitieron observar un proceso de sinterización más avanzado en el material PZTF, en los primeros estadios de la sinterización comparado con el observado en el material sin dopar. Se observó una clara secuencia entre los dos procesos competitivos en la sinterización: primeramente se llevó a cabo la densificación del material PZTF, y luego ocurrió el crecimiento de grano.
6. El dopado superficial de PZT con ester fosfato conduce a la formación de una capa amorfa de fósforo residual por descomposición del ester fosfato. Por encima de la temperatura teórica de fusión del P_2O_5 , esta capa adsorbida empieza a reaccionar con su entorno formando compuestos ricos en Pb. Según el diagrama de fases del sistema $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$, debería en principio formarse una fase líquida rica en P_2O_5 , sin embargo, su reacción con PbO impide la formación de grandes cantidades de líquido. Por encima de 680°C una cierta cantidad de $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ empieza a formarse, desplazando al sistema PZT hacia la región rica en TiO_2 , y precipitándose ZrO_2 monoclinica. La secuencia de reacciones que ocurren para la formación de fosfatos de plomo representa un papel fundamental durante el proceso de sinterización del material cerámico. La presencia del fósforo adsorbido sobre la superficie de las partículas del polvo cerámico PZT produce enriquecimiento de Pb^{2+} en la superficie de las mismas, a medida que aumenta la temperatura. Esta capa superficial es la responsable de impedir el transporte de masa entre las partículas adyacentes, inhibiendo el crecimiento de grano y favoreciendo la coalescencia y eliminación de poros, durante las etapas iniciales de la sinterización. A temperaturas elevadas ($>1200^\circ\text{C}$), el control microestructural del material PZTF se pierde debido a la fusión de los fosfatos de plomo. No se observa incorporación del fósforo en la red cristalina.
7. Las propiedades de los materiales cerámicos PZT y PZTF presentan un comportamiento que depende fuertemente de la microestructura y de la contribución de las propiedades intrínsecas. La homogeneidad composicional y microestructural, las vacantes de plomo y la presencia de cargas aisladas, desempeñan un papel importante en el comportamiento de las propiedades de estos materiales. Las propiedades presentan una dependencia de la temperatura de sinterización, en la medida que aumenta la concentración de vacantes. No se observa una dependencia significativa con el tamaño de grano, probablemente debido a la presencia de varios mecanismos que se superponen y a la pequeña escala de tamaños de grano empleada.
La presencia del fósforo como dopante en la cantidad utilizada en este trabajo, en el material cerámico PZT, no varía significativamente las propiedades de este material. Sin embargo, al producir una microestructura más homogénea, da lugar a

que las propiedades de este material tengan un comportamiento más uniforme y reproducible, con respecto al material no modificado.