

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO ZIRCONATO-TITANATO DE CHUMBO

CHEMICAL CHARACTERIZATION OF LEAD ZIRCONATE-TITANATE

Max Passos Ferreira
Cláudia de Vilhena Schayer Sabino
Clécio Campi Murta
Geraldo Frederico Kastner
José Ribamar Gonçalves
Marta Maria Avelar
Milton Batista Franco
Roberto Pellacani Guedes Monteiro
Walter de Brito

Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN
Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN
Rua Mário Werneck s/nº - Cidade Universitária - Pampulha
Caixa Postal 1941 - CEP 30161 - Belo Horizonte - MG - Brasil

ABSTRACT

This paper describes the methods applied to the some chemical analysis of PZT ceramics during processing, and particularly in the finished ceramic, since small compositional changes can produce marked changes in final piezoelectric properties.

Data on two samples (powder and high-fired ceramic material) are presented. The major constituents - Pb, Zr and Ti; nine trace elements and compound concentrations - Nb, C, Si, Al, Sr, free lead oxide, acid-insoluble matter, free oxygen and crystalline phases were determined using X-ray fluorescence, X-ray diffraction, thermal neutron activation, direct combustion, atomic absorption, vacuum fusion/gas chromatography, gravimetry, titrimetry and spectrophotometry. The major constituents were determined by more than one method, with good agreement between the various methods.

1. INTRODUÇÃO

Jaffe, Roth e Marzullo (1) estudando soluções cerâmicas sólidas do zirconato-titanato de chumbo (PZT) observaram que o sistema cristalino misto apresentava um efeito piezoelétrico bastante acentuado. As propriedades piezoelétricas deste material estimularam diversos estudos que levaram à obtenção de cerâmicas tendo como base o $Pb(Zr, Ti)O_3$, com um campo abrangente de aplicações, destacando-se a fabricação de transdutores ultra-sônicos de alta potência.

Pequenas alterações na constituição podem provocar mudanças acentuadas nas propriedades piezoelétricas (2), tornando-se crítico, deste modo, o conhecimento da composição química durante o processo e particularmente a análise do produto cerâmico obtido.

Com o objetivo de efetuar algumas caracterizações químicas do PZT utilizado e/ou produzido no país, foram adaptados e desenvolvidos métodos analíticos que possibilitassem a análise com precisão e exatidão dos seguintes macro e micro-constituintes do pó e do material cerâmico sinterizado: Pb, Zr, Ti, Nb, Hf, C, Al, Sr, Si e fases cristalinas, PbO livre, material insolúvel em ácido e oxigênio livre.

Na execução dos trabalhos, além das técnicas clássicas da gravimetria e volumetria, foram utilizadas modernas técnicas analíticas: ativação neutrônica, combustão direta, difratometria de raios X, espectrofotometria de absorção atômica, espectrometria de fluorescência de raios X, espectrometria ultravioleta - visível (UV-VIS) e fusão redutora/cromatografia em fase gasosa.

2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A caracterização química foi efetuada em duas amostras: pó e peça sinterizada de PZT. O pó, com densidade aparente de $2,49 \pm 0,77 \text{ g.cm}^{-3}$, é constituído de partículas de alta esfericidade, com distribuição de tamanhos entre 30 e $280 \mu\text{m}$ e superfície específica de $0,77 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. A peça sinterizada de PZT apresenta um tamanho de grão de $1,90 \mu\text{m}$ e uma densidade de $7,88 \text{ g.cm}^{-3}$. A peça sinterizada foi pulverizada a $< 74 \mu\text{m}$.

2.1 Química Clássica e Espectrometria UV-VIS

Utilizando-se a gravimetria, a volumetria e a espectrometria UV-VIS, foram efetuadas as determinações de material insolúvel em ácido, sílica, PbO livre, Pb total, Zr e Ti.

2.1.1 Material insolúvel em ácido

O método de determinação do material insolúvel, desenvolvido por Robinson e Joyce (3), baseia-se na dissolução da amostra em HCl concentrado e separação, por filtração, do resíduo insolúvel (R.I.), que é calcinado e pesado.

2.1.2 Sílica

O teor da sílica é obtido pela fluorização do-R.I., em seguida, calcina-se e pesa-se o resíduo. A diferença de peso corresponde ao conteúdo de SiO_2 (3).

2.1.3 Óxido de chumbo livre

A determinação é baseada na solubilização do óxido de chumbo livre no sal disódico do ácido etileno diamino tetraacético (EDTA). Extrai-se o óxido livre usando-se uma solução 0,02M de EDTA. Uma alíquota desta solução é tomada e o excesso de EDTA é titulado por uma solução padrão de magnésio em meio tamponado com trietanolamina, em presença de eriocromo black T como indicador do ponto de equivalência. O ponto final é determinado visualmente (3).

2.1.4 Chumbo total

O método baseia-se na dissolução ácida da amostra e posterior precipitação do chumbo, sob a forma de sulfato de chumbo, pela adição de ácido sulfúrico em condições controladas. Em seguida, efetua-se a filtração, calcinação do precipitado a 500°C e pesagem (4, 5).

2.1.5 Zircônio

Para a determinação do ZrO_2 , a amostra é dissolvida em HCl e o zircônio é precipitado com ácido mandélico e separado por filtração. O precipitado é calcinado a óxido e pesado (6).

2.1.6 Titânio

Após a dissolução da amostra em HCl, a determinação de TiO_2 é feita com base na reação entre o titânio e o peridrol em meio fortemente ácido com a formação de um complexo colorido suscetível de medida espectrométrica a 410 nm, tendo como referência uma curva de calibração preparada por meio de soluções-padrão adequadas (7).

2.2 Fluorescência e Difração de Raios X

Empregando-se as técnicas de espectrometria de fluorescência de raios X e difratometria de raios X, foram determinados Pb, Zr, Ti, Nb, Sr, Fe, Hf e estudadas as estruturas cristalinas do zirconato-titanato de chumbo.

2.2.1 Espectrometria de fluorescência de raios X

Utilizando-se o material cerâmico pulverizado a $< 74 \mu m$, foi feita, primeiramente, uma análise qualitativa, detectando-se os principais componentes da amostra, sendo predominantes Pb, Zr e Ti e traços de Sr, Fe, Hf e Si.

Em seguida, as amostras foram fundidas com tetraborato de lítio, numa proporção de 1 + 9, em cadinhos de platina/ouro. Foram preparados, da mesma maneira, padrões sintéticos a partir de óxidos puros.

A comparação das intensidades das radiações características dos elementos nas amostras e padrões permitiu uma determinação de Pb, Zr, Ti e Nb. A Figura 1 apresenta um espectrograma característico da amostra estudada, obtido através de espectrografia de fluorescência de raios X.

2.2.2 Difratometria de raios X

A análise por difratometria de raios X foi efetuada com as amostras pulverizadas a $< 44 \mu m$ acondicionadas em lâminas de vidro planas. A difratometria mostrou a estrutura do zirconato-titanato de chumbo como sendo tetragonal, obtendo-se, experimentalmente, os parâmetros de rede $a_0 = 4,167$ e $c_0 = 4,281$. A Figura 2 mostra um difratograma típico do PZT estudado.

2.3 Combustão Direta

Utilizou-se a técnica de combustão direta para a determinação do carbono. O procedimento analítico consiste na combustão da amostra de PZT (pó e material sinterizado) previamente pesada e misturada a um acelerador, cobre eletrolítico, em um forno de indução de alta frequência, sob pressão de oxigênio de 2 kg.cm^{-2} , a aproximadamente 1600°C .

O produto de combustão, CO_2 , é purificado e injetado em um analisador de condutividade térmica. Foram utilizados, na calibração do equipamento, padrões de aço com teores conhecidos de carbono.

2.4 Fusão sob Vácuo

Foi empregada a técnica de fusão sob vácuo (8) para a determinação do oxigênio livre presente no material cerâmico sinterizado. A amostra, previamente pesada, é aquecida sob vácuo de aproximadamente 2.10^{-5} Torr, a uma temperatura de aproximadamente 700°C em um cadinho de grafita e o oxigênio livre é removido, sob a forma de CO e dosado por cromatografia em fase gasosa.

Como o PZT é, basicamente, um óxido de Pb, Ti e Zr, foi necessário estabelecer um procedimento singular de dosagem do oxigênio livre, de modo a evitar que o oxigênio combinado fosse liberado conjuntamente. Foram realizadas várias extrações do oxigênio em diferentes temperaturas, na faixa de 600° até 1700°C. Nas temperaturas entre 600° e 1000°C, obtiveram-se teores de oxigênio entre < 2 e 20 ppm, observando-se, acima de 1000°C, a decomposição do óxido de PZT. A variação da estrutura cristalina durante o processo foi feita por difratometria de raios X.

2.5 Espectrofotometria de Absorção Atômica

Utilizando-se a espectrofotometria de absorção atômica foram determinados, no pó e no material sinterizado, Pb, Ti, Zr, Sr, Hf e Al.

Princípio do método: a amostra, em solução, é aspirada e atomizada em uma chama e os átomos no estado fundamental absorvem radiação no comprimento de onda característico do elemento que está sendo determinado. A radiação é emitida por uma lâmpada de cátodo oco constituído do elemento a ser determinado. O feixe é dirigido através da chama para um monocromador e posteriormente para um detector que mede a quantidade de luz absorvida que é, também, uma medida da concentração do metal na amostra. A solubilização das amostras foi feita pelo uso de uma mistura ácida (HCl, HClO₄, HF e posterior adição de água oxigenada). As condições operacionais estão descritas na Tabela 1.

2.6 Ativação Neutrônica

Foi utilizada a ativação com nêutrons térmicos seguida de espectrometria gama para a determinação de Zr, Sr, Ti e Hf. Princípio do método: os elementos naturais, quando bombardeados com nêutrons, produzem isótopos radioativos que decaem emitindo radiação característica, através da qual é possível efetuar a determinação quantitativa dos mesmos.

Como fonte de nêutrons, foi utilizado o reator IPR-R1 TRIGA MARK 1, que possui fluxo de nêutrons térmicos de $6,2.10^{11}$ n.cm⁻².s⁻¹.

Os elementos analisados e os núclídeos utilizados com os respectivos parâmetros nucleares (9) estão apresentados na Tabela 2.

As atividades medidas nessas energias são proporcionais aos teores dos elementos na amostra e são determinadas através dos espectros obtidos e analisados em multicanal acoplado a um detector Ge-Li. Após as contagens, foi construída uma curva de padrões, para cada elemento, pelo método dos mínimos quadrados (adição do elemento a ser analisado versus contagem do fotopico gama). A concentração nas amostras é encontrada por interpolação.

3. RESULTADOS E CONCLUSÕES

Os resultados da caracterização química do pó e do material sinterizado do zir

conato-titanato de chumbo estão apresentados na Tabela 3. Os constituintes principais (maiores teores): o óxido de chumbo, o óxido de zircônio e o óxido de titânio, foram determinados por três métodos analíticos diferentes (quatro, no caso do óxido de titânio), obtendo-se resultados satisfatórios.

A utilização de métodos analíticos modernos, aliada ao emprego da química clássica, permite que sejam efetuadas análises com confiabilidade dos macro e microconstituintes, bem como a determinação das fases cristalinas do PZT. Os procedimentos adotados podem, com as devidas modificações, ser aplicados na caracterização de outros tipos de produtos cerâmicos e materiais avançados com grande exatidão.

4. REFERÊNCIAS

- (1) JAFFE, B. et alii. Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solutions Ceramics. *J. Appl. Phys.*, 25: 809-810, 1954.
- (2) DOSCH, R.G. & CONRAD, F.J. Cation Exchange Separation of Titanium and Zirconium Using Perchloric Acid; Application to the Analysis of PZT Ceramics. *Anal. Chem.*, 36 (12): 2306-2308, Nov. 1964.
- (3) ROBINSON, A.E. & JOYCE, T.A. Preparation of Lead-Zirconate-Titanate Compositions. I. Determination of Unreacted Constituents. *Transactions of the British Ceramic Society*, 61 (2): 85-93, 1962.
- (4) PROSKE, O. & BLUMENTHAL, H. Plomo. In: _____ & _____. *Análisis de Metales - Metodos de Arbitraje*. Madrid, Aguilar, c 1953. Cap. 22, p. 330-347.
- (5) FURMAN, N.H. (Ed.) Lead. In: _____. *Standard Methods of Chemical Analysis*. 6. ed. Princeton, D. Van Nostrand, c 1962. 3 v. v.1: *The Elements*. Cap. 26, p. 556-584.
- (6) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. *Standard Methods for Chemical Analysis of Titanium and Titanium Alloys*. In: _____. *Annual book of ASTM standards*. Philadelphia, Pa. 1981, 48 parts. pt. 12, p. 372-417. (ASTM-E-120-75-reapproved 1979).
- (7) FURMAN, N.H. (Ed.) Titanium. In: _____. *Standard Methods of Chemical Analysis*. 6. ed. Princeton, D. Van Nostrand, c 1962. 3v. v.1: *The Elements*, cap. 48, p. 1094-1157.
- (8) WINKLER, O. & BAKISH, R. *Vacuum Metallurgy*. New York, Elsevier, 1971.
- (9) CROUTHAMEL, C.E. *Applied Gamma-Ray Spectrometry*. 2.ed. rev. by F. Adams and Dams. Oxford. Pergamon Press, 1970.

Tabela 1 - Espectrofotometria de Absorção Atômica: Condições Operacionais

ELEMENTO	COMPRIMENTO DE ONDA (nm)	FENDA(nm)	CONTROLE DE INTERFERÊNCIA
Pb	283,3	0,7	---
Ti	364,3	0,2	0,2% de K, como cloreto, para controlar a ionização
Zr	360,1	0,2	1% de HF e 0,2% de Al, para aumentar a linearidade e sensibilidade
Sr	460,7	0,4	0,2% de K, como cloreto, para controlar a ionização
Hf	286,6	0,2	1% de HF e 0,2% de Al, para aumentar a linearidade e sensibilidade
Al	309,3	0,7	0,2% de K, como cloreto, para controlar a ionização

Tabela 2 - Parâmetros Nucleares

ISÓTOPO PRECURSOR	ABUNDÂNCIA ISOTÓPICA (%)	SECÇÃO DE CHOQUE (barn)	ISÓTOPO FORMADO	MEIA VIDA	ENERGIA GAMA (KeV)
Ti-51	5,3	0,179	Ti-52	5,8 m	320; 928,5
Sr-86	9,9	0,84	Sr-87	2,81 h	388,5
Zr-96	2,8	0,017	Zr-97 Nb-97 m* Nb-97*	17 h 60 s 72,1 m	---- 743,3 658,1
Hf-180	35,1	12,6	Hf-181	45 d	133,1; 345,7; 482,2

* produto de decaimento do isótopo imediatamente acima.

Tabela 3 - Caracterização Química do PZT: Valores Obtidos

MÉTODO	AMOSTRA	PbO	SrO	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	HfO ₂
AN	1	---	0,56±0,02	18 ±2	---	12 ±1	0,18±0,02
	2	---	---	19 ±2	---	12 ±1	0,19±0,02
EAA	1	66 ±2	0,49±0,09	20 ±2	---	12,1±0,6	0,27±0,08
	2	66 ±2	<0,003	21 ±2	---	12,9±0,9	0,33±0,08
FRX	1	68 ±1	---	20 ±1	1,0±0,1	10,4±0,6	---
	2	69 ±1	---	19 ±1	0,9±0,1	11,1±0,6	---
GRV	1	66,5±0,3	---	19,9±0,3	---	---	---
	2	66,5±0,3	---	20,0±0,3	---	---	---
UV-VIS	1	---	---	---	---	11,3±0,7	---
	2	---	---	---	---	12,0±0,7	---

MÉTODO	AMOSTRA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	C	O ₂ *	PbO*	M.I.
AN	1	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---	---	---	---
EAA	1	---	0,20±0,09	---	---	---	---
	2	---	0,20±0,09	---	---	---	---
GRV	1	0,053±0,004	---	---	---	---	0,59
	2	0,060±0,005	---	---	---	---	---
COM	1	---	---	0,77 ±0,05	---	---	---
	2	---	---	0,003±0,001	---	---	---
FR/CG	1	---	---	---	<0,002	---	---
	2	---	---	---	---	---	---
VOL	1	---	---	---	---	1,3	---
	2	---	---	---	---	1,3	---

Amostra 1 - p₀

Amostra 2 - material sinterizado

Todos os valores estão em porcentagem

- AN - ativação neutrônica
- EAA - espectrofotometria de absorção atômica
- FRX - fluorescência de raios X
- GRV - gravimetria
- UV-VIS - espectrometria
- COM - combustão direta
- FR/CG - fusão redutora / cromatografia gasosa
- VOL - volumetria

*livre

M.I. - material insolúvel

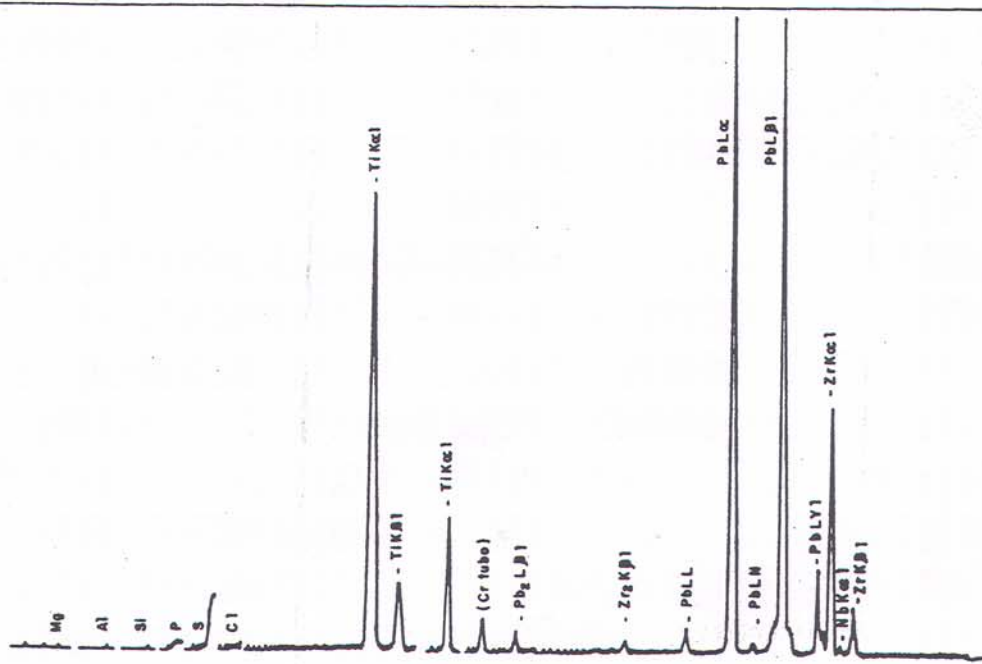


FIGURA 1 - ESPECTROGRAMA DA CERÂMICA PZT

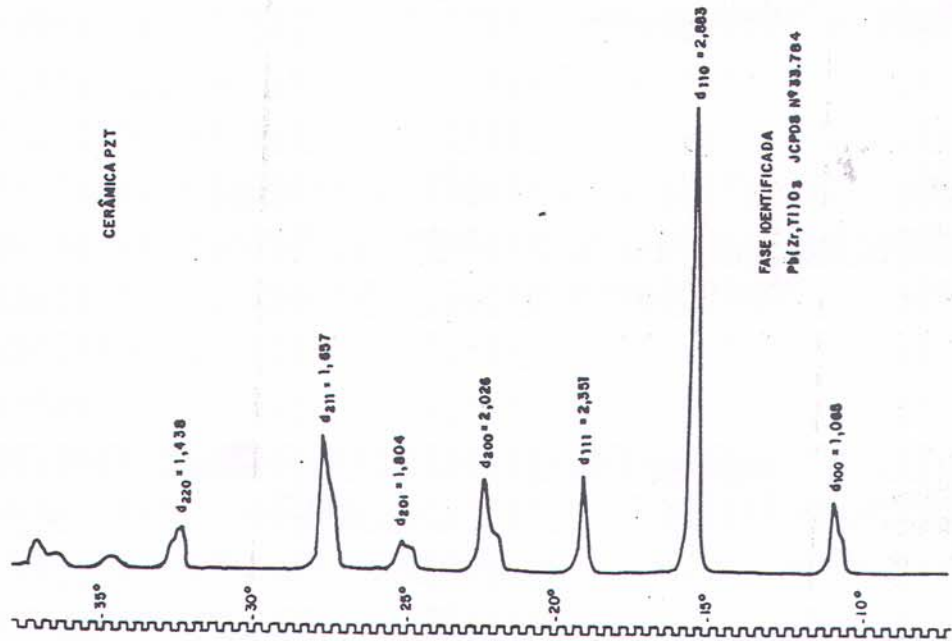


FIGURA 2 - DIFRATOGRAMA DA CERÂMICA PZT