

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
ESCOLA DE QUÍMICA

**Bruna Karina da Silva Oliveira**

**Emanuela de Oliveira Santos**



**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E  
MECÂNICA DO PZT (TITANATO ZIRCONATO DE  
CHUMBO) APLICADO EM SENSORES  
TRANSDUTORES HIDROACÚSTICOS**

RIO DE JANEIRO

2025

Bruna Karina da Silva Oliveira  
Emanuela de Oliveira Santos

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA DO PZT (TITANATO  
ZIRCONATO DE CHUMBO) APLICADO EM SENsoRES TRANSDUTORES  
HIDROACÚSTICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheira Química.

Orientador(es): Gabriel Batalha Leoni  
Foluke Salgado de Assis

Rio de Janeiro  
2025

## CIP - Catalogação na Publicação

O48c Oliveira, Bruna Karina da Silva  
CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA DO PZT  
(TITANATO ZIRCONATO DE CHUMBO) APLICADO EM SENSORES  
TRANSDUTORES HIDROACÚSTICOS / Bruna Karina da Silva  
Oliveira. -- Rio de Janeiro, 2025.  
59 f.

Orientador: Gabriel Batalha Leoni.  
Coorientador: Foluke Salgado de Assis.  
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -  
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de  
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2025.

1. Cerâmica. 2. Piezoeletricidade. 3.  
Caracterização. I. Leoni, Gabriel Batalha, orient.  
II. Assis, Foluke Salgado de, coorient. III. Título.

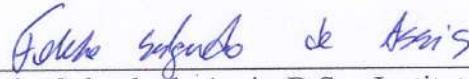
Bruna Karina da Silva Oliveira  
Emanuela de Oliveira Santos

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA DO PZT (TITANATO  
ZIRCONATO DE CHUMBO) APLICADO EM SENsoRES TRANSDUTORES  
HIDROACÚSTICOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal  
do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos  
necessários à obtenção do grau de Engenheira  
Química.

Aprovado em 16 de Julho de 2025.

  
Gabriel Batalha Leoni, D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro

  
Foluke Salgado de Assis, D.Sc., Instituto de Pesquisas da Marinha

  
Armando Lucas Cherem da Cunha, D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro

  
Roberto da Costa Lima, D.Sc., Instituto de Pesquisas da Marinha

Rio de Janeiro  
2025

## AGRADECIMENTOS

A Deus, nossa mais profunda gratidão, por nos ter concedido força, discernimento e perseverança ao longo desta caminhada acadêmica, permitindo-nos alcançar mais esta realização.

Aos nossos pais, pelo exemplo e por todo o suporte oferecido em cada etapa da nossa formação. Seus ensinamentos foram fundamentais para que pudéssemos chegar até aqui.

Agradecemos de forma especial ao Rubens Lincoln Santana Blazutti Marçal, Raí Felipe Pereira Junio e João Gabriel Passos Rodrigues, pelo apoio técnico, pela disponibilidade em esclarecer dúvidas e pela contribuição prática nos experimentos, que foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos nossos orientadores, Gabriel Batalha Leoni e Foluke Salgado de Assis, expressamos nossa sincera admiração e agradecimento. Vossa orientação competente e confiança depositada em nós foram decisivas para a consolidação deste estudo.

Por fim, deixamos registrado nosso reconhecimento a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho que irá determinar boa parte da nossa vida.

*"Uma mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original" - Albert Einstein*

## RESUMO

OLIVEIRA, Bruna K. S., OLIVEIRA, Emanuela S.. **Caracterização microestrutural e mecânica do PZT (Titanato Zirconato de Chumbo) aplicado em sensores transdutores hidroacústicos.** Rio de Janeiro, 2025. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2025.

As cerâmicas piezoeletricas são materiais ferroelétricos policristalinos, com capacidade de converter uma deformação, em função de um estímulo mecânico, em corrente elétrica e vice-versa. Esse, é muito utilizado no meio naval e foi descoberto por meio de conflitos militares e da disputa por poder em aplicações que envolvem alta pressão ou forças mecânicas intensas, como é o caso de transdutores hidroacústicos. Sendo assim, é crucial assegurar que a cerâmica piezoeletrica não se fragmente, para preservar a integridade e a funcionalidade do dispositivo. Neste trabalho foi realizada a caracterização microestrutural do pó Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) importado para aplicação em sensores transdutores hidroacústicos. Tal caracterização foi realizada através de técnicas de Difratometria de Raio-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), testes de compressão (C1424-15), dureza Vickers e densidade de Arquimedes. Através do ensaio de DRX foi possível observar uma estrutura cristalina organizada característica do PZT. O ensaio de microscopia apontou um tamanho médio das partículas de  $63,2 \pm 15,7 \mu\text{m}$ , e através de análises de EDS foi possível confirmar a composição da amostra. Por fim, a caracterização mecânica para os corpos de prova oriundo do pó do PZT apontaram uma tensão de ruptura de 21,66 MPa, módulo de elasticidade de  $78,975 \pm 3,89 \text{ GPa}$  e dureza de 374 HV. Assim, baseado nos resultados obtidos foi possível concluir que o pó de PZT importado, dopado com estrôncio é viável em aplicação de transdutores hidroacústicos.

Palavras-chave: Cerâmica; Piezoelectricidade; Caracterização.

## ABSTRACT

OLIVEIRA, Bruna K. S., OLIVEIRA, Emanuela S.. **Microstructural and mechanical characterization of PZT (Lead Zirconate Titanate) applied to hydroacoustic transducer sensors.** Rio de Janeiro, 2025. Undergraduate thesis (Undergraduate Degree in Chemical Engineer) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2025.

Piezoelectric ceramics are polycrystalline ferroelectric materials capable of converting mechanical deformation into electric charge and vice versa. Among their principal applications is their use in hydroacoustic transducer sensors, widely employed in the naval sector. The development and utilisation of these devices have historically been driven by military conflicts and the pursuit of technological superiority in high-pressure or high-force environments. Given their operational conditions, it is imperative to ensure the structural integrity of piezoelectric ceramics to maintain device reliability and performance. In this study, a comprehensive microstructural characterisation of imported strontium-doped Lead Zirconate Titanate (PZT) powder was conducted for its potential application in hydroacoustic transducers. The characterisation techniques employed included X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), compression testing in accordance with standard C1424-15, Vickers hardness testing, and density determination via the Archimedes method. XRD analysis revealed a well-defined crystalline structure characteristic of PZT. SEM analysis indicated an average particle size of  $63.2 \pm 15.7 \mu\text{m}$ , while EDS confirmed the elemental composition of the sample. Mechanical testing of the sintered specimens derived from the PZT powder yielded a fracture strength of 21.66 MPa, an elastic modulus of  $78.975 \pm 3.89 \text{ GPa}$ , and a Vickers hardness of 374 HV. Based on these findings, it can be concluded that the imported strontium-doped PZT powder demonstrates suitable microstructural and mechanical properties for application in hydroacoustic transducer devices.

**Keywords:** Ceramics; Piezoelectricity; Characterisation.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - Efeito Piezoelétrico no cristal de Quartzo.
- Figura 2 - Polarização para obter o efeito piezoelétrico
- Figura 3 - Estrutura Perovskita das cerâmicas piezoelétricas
- Figura 4 - Transdutor Projetor de alta potência
- Figura 5 - Diagrama de fases do sistema  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ , estabelecido por Jaffe em 1971
- Figura 6 - Pó PZT Sparkler Ceramics
- Figura 7 - Difratômetro de Raio-X Rigaku Ultima IV
- Figura 8 - Microscópio Eletrônico de Varredura acoplado ao Espectrômetro de Energia Dispersiva QUANTA 250 – FEG FEI
- Figura 9 - Fluxograma do processo de produção dos corpos de prova
- Figura 10 - Molde do processo de prensagem do disco
- Figura 11 - Prensa Uniaxial Manual
- Figura 12 - Prensa Isostática
- Figura 13 - Corpo de prova, em geometria de disco, após o processo de prensagem
- Figura 14 - Forno Termolab
- Figura 15 - Processo de Sinterização
- Figura 16 - Corpos de prova em geometria de disco
- Figura 17 - Máquina de Ensaios Mecânicos EMIC DL
- Figura 18 - Máquina de Ensaios Mecânicos EMIC DL com o corpo de prova em disco antes da fratura
- Figura 19 - Sistema de revestimento de alto vácuo e MEV
- Figura 20 - Microdurômetro digital SHIMADZU HMV-G21DT
- Figura 21 - Indentações realizadas no corpo de prova PZT
- Figura 22 - Análise no Sonelastic
- Figura 23 - Análise de DRX
- Figura 24 - MEV da amostra do pó PZT Sparkler Ceramics
- Figura 25 - MEV da amostra do pó PZT Sparkler Ceramics com aumento de 500x
- Figura 26 - Curva de distribuição normal das partículas do pó PZT Sparkler Ceramics
- Figura 27 - Mapeamento dos elementos químicos presentes na amostra na área analisada do pó PZT Sparkler Ceramics
- Figura 28 - Gráfico do ensaio de compressão diametral da cerâmica PZT

Figura 29 - Fratura da amostra no ensaio de compressão diametral

Figura 30 - MEV da Análise Fractográfica

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Exemplos de transdutores hidroacústicos

Tabela 2 - Classificação das Cerâmicas Piezoelétricas tipo PZT para aplicação em transdutores hidroacústicos

Tabela 3 - Insumos do PZT-NA e estrutura cristalina em sua obtenção pelo método de mistura de óxidos

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

- PZT - Titanato Zirconato de Chumbo
- PZT- NA - Titanato Zirconato de Chumbo Nacional
- DRX - Difratometria de raio X
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- EDS - Detector de Energia Dispersiva
- IMA - Instituto de Macromoléculas Heloisa Mano
- IME - Instituto Militar de Engenharia
- IPqM - Instituto de Pesquisas da Marinha

## LISTA DE SÍMBOLOS

Q - Carga elétrica em Coulombs (C)  
d - Coeficiente piezoelétrico (em C/N ou m/V)  
F - Força mecânica (Newtons, N ou MPa)  
 $\sigma$  - Tensão (Pa)  
Ec - Campo elétrico (V/m)  
Ep - Energia Piezoelétrica total  
 $k_p$  ou  $k_{33}$  - Coeficiente de acoplamento  
 $d_{33}$  ou  $d_{31}$  - Constante de carga  
 $g_{33}$  ou  $g_{31}$  - Constante de tensão ( $\times 10^{-3}$  Vm/n)  
 $K^T_3$  - Constante dielétrica relativa  
 $\tan \delta$  - Fator de dissipação  
 $\rho$  - densidade (Kg/m<sup>3</sup>)  
 $T_c$  - Temperatura de Curie ( °C)  
 $Q_m$  - Fator de qualidade mecânica  
 $d_h \times g_h$  - Figura de mérito ( $\times 10^{-15}$ )  
 $s^E_{11}$  ou  $s^E_{33}$  - Constante elástica ( $\times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/N)  
 $N_p$  e  $N_t$  - Frequência constante  
 $\lambda$  - Comprimento de onda  
 $\alpha$  - Ângulo  
P - Pressão (N)  
A - Área da seção transversal  
 $\pi$  - Pi  
di - Diâmetro do molde  
t - Toneladas  
e - Espessura  
Mc - Massa do corpo de prova  
Ma - Massa do pó atmosfera  
de - densidade de arquimedes  
ms - Massa seca  
mu - Massa úmida

dl - densidade do líquido

Re - Retração linear

$C_0$  - Comprimento inicial

$C_f$  - Comprimento final

$\text{\AA}$  - Angstrom

$\theta$  - Ângulo

G - Módulo de cisalhamento (GPa)

E - Módulo de elasticidade (GPa)

$\nu$  - Coeficiente de Poisson

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>16</b>
1.1 Objetivo geral	17
1.2 Objetivo específico	17
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>18</b>
2.1 Efeito piezoelétrico	18
2.1.1 Cerâmica piezoelétrica	19
2.1.2 Sensores Transdutores Hidroacústicos	21
2.2 Titanato Zirconato de Chumbo (PZT)	23
2.3 Síntese do PZT	24
2.4 Diagrama de Fases PZT	26
<b>3 METODOLOGIA</b>	<b>27</b>
3.1 Pó PZT e sua caracterização	27
3.1.1 Técnica de Difratometria de raio X (DRX)	27
3.1.2 Técnica de Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	28
3.2 Produção e caracterização de corpos cerâmicos a partir do PZT	29
3.2.1 Preparo dos corpos de prova	29
3.2.2 Sinterização	32
3.2.3 Cálculo de densidade pelo método de Arquimedes	33
3.2.4 Cálculo de Retração Linear	34
3.2.5 Ensaio de Compressão Diametral	34
3.2.6 Análise Fractográfica	36
3.2.7 Dureza Vickers	37
3.2.8 Técnica de vibração por impulso	37
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>39</b>
4.1 Caracterização Microestrutural	39
4.1.1 Técnica de Difratometria de raio X (DRX)	39
4.1.2 Técnica de Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	41
4.1.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	44
4.2 Caracterização Mecânica	45
4.2.1 Compressão Diametral	45
4.2.1.1 Análise Fractográfica	47

4.2.2 Dureza Vickers	49
4.2.3 Técnica de vibração por impulso	49
<b>5 CONCLUSÕES</b>	<b>51</b>
<b>6 REFERÊNCIAS</b>	<b>53</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O surgimento de sensores transdutores hidroacústicos é proveniente dos conflitos militares e da disputa por poder que se desenrolaram durante a Primeira Guerra Mundial, a fim de detectar submarinos inimigos, como os alemães, que atacavam navios mercantes a fim de enfraquecer a economia britânica e seus aliados. Depois, na Guerra Fria, os EUA e a União Soviética usaram esses sensores para monitorar submarinos nucleares, que podiam carregar mísseis<sup>1</sup>.

Os sensores transdutores hidroacústicos atuam na recepção ou transmissão de informações através da água. Assim, esses são usados principalmente em sonares e em pesquisas marinhas, ajudando a detectar e localizar objetos submersos, através da medição do tempo que o som leva para retornar após refletir em um objeto. Seu mecanismo de funcionamento se baseia na conversão de energia acústica (mecânica) em energia elétrica ou o oposto. Isso é possível devido à propriedade piezoelétrica do material que compõe os transdutores, as cerâmicas piezoelétricas.

Tais cerâmicas são materiais ferroelétricos policristalinos, com capacidade de converter energia mecânica em corrente elétrica e vice-versa, com a estrutura cristalina da perovskita, que se assemelha ao formato de um cubo. A sua composição mais comum é  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ , que é sintetizada a partir da reação entre os óxido de chumbo, óxido de zircônio, óxido de titânio e aditivos. Apesar de ser o Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) foco do trabalho existem outras variações de composição que podem ser livres de chumbo ou com a adição de mais algum elemento junto a esse.

Para a transformação do pó do PZT em um material cerâmico, esse é prensado e sinterizado. A cerâmica resultante é transformada em piezoelétrica pelo tratamento de polarização que envolve expor o material a um campo elétrico em uma temperatura um pouco abaixo do ponto de Curie, que é a temperatura onde o material piezoelétrico perde toda a polarização. Esse procedimento é o tratamento final no processamento de componentes de cerâmica piezelétrica<sup>2</sup>.

Devido as suas boas propriedades, como alta sensibilidade, facilidade de produção e a possibilidade de polarizar a cerâmica em qualquer direção, as cerâmicas piezoelétricas são utilizadas em várias aplicações, sendo as principais associadas à fabricação de geradores, sensores, atuadores e transdutores. Assim, o foco do trabalho é no estudo das propriedades do pó PZT e do corpo cerâmico aplicado em sensores transdutores hidroacústicos.

## **1.1 Objetivo geral**

O objetivo desse trabalho foi avaliar a microestrutura e o comportamento mecânico do pó Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) importado a fim de conferir se os corpos cerâmicos gerados apresentam as propriedades esperadas para sensores transdutores hidroacústicos.

## **1.2 Objetivo específico**

Os objetivos específicos deste trabalho consistem em:

- Caracterizar a estrutura cristalina, composição química e morfologia dos grãos do pó de PZT importado.
- Realizar caracterizações de propriedades do material cerâmico formado pelo pó de PZT após prensagem e sinterização, como: tensão de ruptura pelo ensaio de compressão, módulo de elasticidade através da vibração por impulso, dureza e densidade.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Efeito piezoelétrico

O efeito piezoelétrico é um processo eletromecânico observado em materiais com estrutura cristalina assimétrica, isto é, que não possuem simetria central em sua organização atômica<sup>3</sup>. Ao sofrer uma força mecânica, os íons positivos e negativos dentro desses materiais se movem em direções opostas (Figura 1), alterando o equilíbrio de cargas<sup>4</sup>. Esse deslocamento gera dipolos elétricos que, ao se alinharem, produzem uma diferença de potencial entre as superfícies do material, e consequentemente, corrente elétrica (Figura 2).

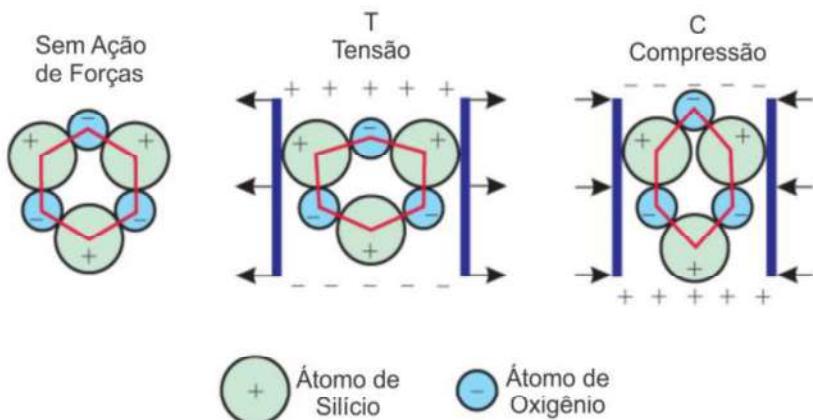


Figura 1 - Efeito Piezoelétrico no cristal de Quartzo. Adaptado Mapeamento 2D com Sonares<sup>5</sup>

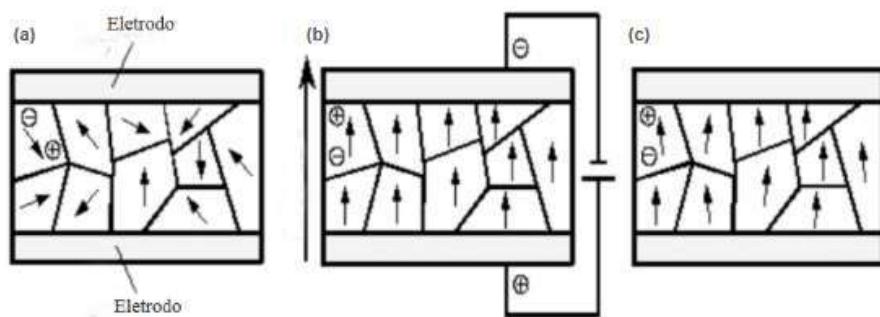


Figura 2 - Polarização para obter o efeito piezoelétrico: (a) - orientação polar aleatória; (b) - Polarização por meio de uma fonte de voltagem DC; (c) - Polarização permanente depois da remoção da fonte de voltagem DC<sup>6</sup>

A quantidade de carga elétrica gerada está ligada à força aplicada, tornando o efeito consistente e aplicável em diversas áreas. Ainda acerca disso, no efeito piezoelétrico inverso, a aplicação de um campo elétrico externo causa uma deformação no material<sup>3</sup>. Esse

comportamento de via dupla resulta da combinação das propriedades elásticas, dielétricas e piezoelétricas do cristal, que variam conforme sua estrutura e orientação<sup>4</sup>.

A classe de materiais piezoelétricos é ampla e inclui diversos compostos, tais como o quartzo, que é um mineral natural, valorizado em aplicações piezoelétricas devido à estabilidade de suas propriedades. Por outro lado, os cristais piezoelétricos de langatato (LTS), que são sintéticos, foram desenvolvidos com o objetivo de oferecer propriedades piezoelétricas aprimoradas em comparação com os materiais naturais<sup>7</sup>. O titanato de bário destaca-se por suas notáveis propriedades piezoelétricas, sendo amplamente utilizado em transdutores. De forma semelhante, o PZT é reconhecido por sua alta sensibilidade e versatilidade, o que o torna um material ótimo sendo utilizado em diversas aplicações principalmente em sensores transdutores hidroacústicos<sup>8</sup>.

Além dos sensores transdutores hidroacústicos, que são o foco do trabalho, o PZT tem uma vasta gama de aplicações devido a sua alta sensibilidade e capacidade de gerar uma grande resposta elétrica sob deformação mecânica. São exemplos de outras aplicações: sistemas de monitoramento de vibrações em máquinas industriais ou aviões, de posicionamento de alta precisão, como no controle de lasers, sensores de distância em sistemas de medição por ultrassom, como em navegação submarina, em dispositivos de sonar e de detecção acústica.

### 2.1.1 Cerâmica piezoelétrica

Uma cerâmica piezoelétrica é um tipo de material cerâmico que possui efeito piezoelétrico, sendo assim possui a capacidade de gerar uma corrente elétrica em resposta a um estresse mecânico. Essa carga elétrica pode ser mensurada pela quantidade de energia gerada devido às propriedades piezoelétricas do material. Contudo, o processo de conversão de energia depende de variáveis específicas, sendo elas: força mecânica (F), tensão piezoelétrica ( $\sigma$ ), carga elétrica (Q) e coeficiente piezoelétrico (d)<sup>9,10,11</sup>.

A carga elétrica é calculada pela relação do coeficiente piezoelétrico e a força mecânica aplicada à peça, dada pela Eq 2.1.

$$Q = d \times F \quad \text{Eq 2.1}$$

Q = carga elétrica

d = coeficiente piezoelétrico

F = Força mecânica

A tensão piezoelétrica é descrita pela relação na Eq 2.2.

$$\sigma = d \times E_c \quad \text{Eq 2.2}$$

$\sigma$  = tensão piezoelétrica

$d$  = coeficiente piezoelétrico

$E_c$  = campo elétrico

A energia piezoelétrica total gerada depende da carga acumulada ao longo do tempo, Eq 2.3.

$$E_p = \int Q dt \quad \text{Eq 2.3}$$

$E_p$  = energia piezoelétrica

Além disso, para confirmar que a cerâmica é piezoelétrica, é preciso examinar várias características piezoelétricas, como:

- Coeficiente de acoplamento ( $k_p$  ou  $k_{33}$ );
- Constante de carga ( $d_{33}$  ou  $d_{31}$ );
- Constante de tensão ( $g_{33}$  ou  $g_{31}$  ( $\times 10^{-3}$   $\text{Vm/N}$ ));
- Constante dielétrica relativa ( $K^T_3$ , sinal baixo);
- Fator de dissipação (  $\tan \delta$ , baixo campo);
- Densidade ( $\rho$  ( $\text{Kg/m}^3$ ));
- Temperatura de Curie ( $T_c$ ,  $^{\circ}\text{C}$ );
- Fator de qualidade mecânica ( $Q_m$ );
- Constante elástica ( $s_{11}^E$  ou  $s_{33}^E$  ( $\times 10^{-12}$   $\text{m}^2/\text{N}$ ));

As propriedades piezoelétricas e ferroelétricas mencionadas acima sofrem mudanças com a variação de temperatura de polarização, pois geram mudança de fase alterando a estrutura de Perovskita do PZT (figura 3). Essa alteração ocorre na ordem dos átomos presentes na estrutura cristalina, pois as interações entre os íons de zircônio (Zn), chumbo (Pb) e oxigênio (O) se alteram causando então a mudança de fase.

Nas temperaturas mais baixas que a temperatura de Curie o comportamento do material tende a aumentar as interações eletrostáticas pois estão dispostos em uma estrutura

romboédrica ou tetragonal, enquanto nas temperaturas maiores que a temperatura de Curie a vibração dos átomos se tornam intensas e podem apresentar uma estrutura cúbica com maior simetria<sup>7</sup>.

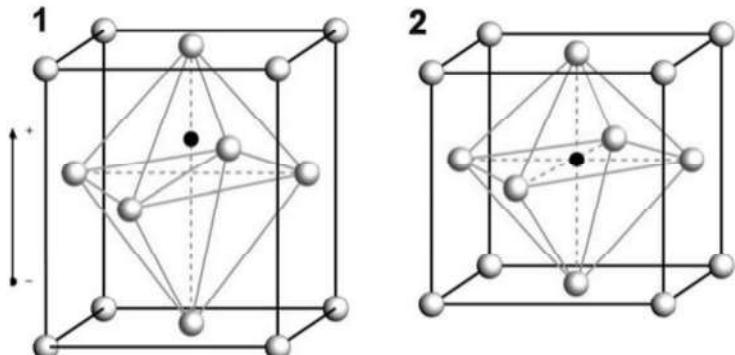


Figura 3 - Estrutura Perovskita das cerâmicas piezoelétricas 1) Abaixo da temperatura de Curie, 2) Acima da temperatura de Curie<sup>11</sup>

Esse trabalho não aborda a caracterização piezoelétrica da cerâmica PZT, visto que não será realizado o processo de polarização da mesma, sendo assim, iremos avaliar se o pó PZT é viável ou não para aplicação em sensores transdutores hidroacústicos, se esse possui estrutura cristalina e se a densificação do mesmo for superior a 95%<sup>9</sup>.

### 2.1.2 Sensores Transdutores Hidroacústicos

A tecnologia de sensores descreve um dispositivo que identifica determinado sinal e o interpreta respectivamente, já um sensor transdutor, que é uma classe de sensores, identifica uma propriedade física e a converte em um sinal capaz de ser interpretado por equipamentos de precisão<sup>12</sup>.

Os sensores transdutores hidroacústicos atuam na recepção ou transmissão de informações através da água<sup>9</sup>, ou seja, a energia acústica é convertida em energia elétrica ou vice-versa, isso ocorre devido a propriedade piezoelétrica do material<sup>13</sup>. Esses são usados principalmente em sonares e em pesquisas marinhas, ajudando a detectar e localizar objetos submersos, através da medição do tempo que o som leva para retornar após refletir em um objeto. Para diferentes tipos de transdutores hidroacústicos existe uma faixa de frequência operacional relacionada, conforme tabela 1.

As aplicações dos transdutores hidroacústicos no meio naval incluem fabricação de equipamentos para navegação de submarinos, como os hidrofones, sistema sonar de rastreamento para mapeamento do fundo marinho, e linhas de comunicação hidroacústica para comunicação entre navios de superfície e submarinos<sup>9</sup>.

Tabela 1 - Exemplos de transdutores hidroacústicos<sup>9</sup>

Transdutores Hidroacústicos	Frequência Operacional
Unidirecional esférico	1 Hz - 120Hz
Cilíndrico de banda larga	1 KHz - 4 KHz
Direcional de alta potencial	10 KHz - 20 KHz
Disco flexível unidirecional	2,15 KHz - 2,65 KHz
Hidrofone de banda larga	2,15 KHz - 2,65 KHz
Hidrofone/ projetor de teste	3 KHz - 40 KHz



Figura 4 - Transdutor Projetor de alta potência. Faixa de freqüência de operação 7,0 - 13,5 KHz, utilizado em navios de superfície e submarinos.<sup>9</sup>

## 2.2 Titanato Zirconato de Chumbo (PZT)

O titanato zirconato de chumbo é uma classe de cerâmica piezoelétrica utilizado comercialmente em: sensores, atuadores e dispositivos de controle de movimento, e dividido em classes de acordo com as suas aplicações e especificações, sendo eles: PZT-4, PZT-5, PZT-8, PZT tipo V e PZT tipo VI. As cerâmicas piezoelétricas destacam-se por sua alta flexibilidade em relação a formatos e propriedades o que as tornam amplamente utilizadas na fabricação de dispositivos ultrassônicos de potência<sup>12</sup>.

O PZT-4 é empregado em aplicações acústicas que requerem de média a alta potência. A resistência à despolarização sob condições de elevado acionamento elétrico e/ou estresse mecânico torna-o adequado para utilizações acústicas em ambientes de submersão profunda. Em contraste, o PZT-5 não é apropriado para altas movimentações elétricas devido ao aquecimento dielétrico, sendo mais indicado para dispositivos passivos, como hidrofones. O PZT-8, por sua vez, é utilizado em unidades elétricas de alta frequência, resultando em menores perdas. Além disso, a dependência dessas unidades em relação aos campos de perdas dielétricas e mecânicas é significativamente reduzida. O PZT tipo V representa uma combinação intermediária entre o PZT-5 e o PZT tipo VI, podendo ser utilizado em diversas conformidades. Por fim, o PZT tipo VI pode possuir um aumento na sensibilidade de carga e em sua constante dielétrica, embora isso possa acarretar uma redução na temperatura de Curie<sup>14</sup>.

Os tipos de PZT utilizados em transdutores hidroacústicos são os PZT-4, PZT-5 e PZT-8, conforme algumas características apresentadas na tabela 2. A aplicação do transdutor é determinada pela sua geometria e propriedades piezoelétricas.

Tabela 2- Classificação das Cerâmicas Piezoelétricas tipo PZT para aplicação em transdutores hidroacústicos<sup>9,14,15</sup>

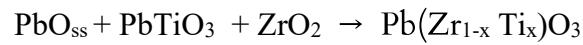
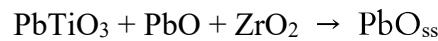
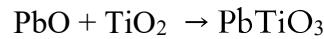
	PZT-4	PZT-5	PZT-8
<b>Ponto de Curie</b>	325 °C	360 °C	330 °C
<b>Histerese</b>	Duro	Mole	Muito duro
<b>Dopante</b>	Sr	Nb	Fe
<b>C<sup>te</sup> dielétrica</b>	1250	1750	1000
<b>Coeficiente de acoplamento (K<sub>33</sub>)</b>	0,68	0,70	0,63
<b>Fator de Qualidade Mecânica (Q<sub>m</sub>)</b>	500	75	1000
<b>Constante de carga (d<sub>33</sub>)</b>	300	400	215
<b>Constante de tensão (g<sub>33</sub>)</b>	26	25	25
<b>Densidade (kg/m<sup>3</sup>)</b>	7600	7650	7600
<b>Aplicação</b>	Acústicas de média e alta potência (projetores)	Hidrofones de alta sensibilidade	Projetores de alta potência

### 2.3 Síntese do PZT

Para a síntese do PZT as matérias primas do processo incluem óxidos, como PbO, TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>, que quando misturados nas proporções e requisitos corretos, formam o PZT de alta pureza, sem aglomerados e distribuição estreita de partícula, apresentando um grão pequeno na classe de micrômetro<sup>9</sup>.

A síntese do PZT é baseada na obtenção de um produto final que apresente confiabilidade e atenda aos requisitos que dependem da aplicação do material. A produção do pó acontece com a mistura de óxidos ou pelo processo de reação em estado sólido (RES) para garantir uma completa homogeneidade do material, sendo o método de mistura de óxidos o mais viável para produção em grande escala<sup>16</sup>.

As reações abaixo apresentadas descrevem o esquema reacional para a síntese do pó PZT<sup>9</sup>.



Onde  $\text{PbO}_{ss}$  representa uma solução sólida tetragonal de  $\text{PbO}$  contendo  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{PbTiO}_3$ , e é intimamente relacionada à forma tetragonal de  $\text{PbO}$ , como apresentado na tabela 3. A temperatura requerida para a reação final da reação sólida de PZT depende da razão  $\text{Zr}/\text{Ti}$ .<sup>2</sup>

Tabela 3 – Insumos do PZT-NA e estrutura cristalina em sua obtenção pelo método de mistura de óxidos<sup>9</sup>

Matérias Primas	Estrutura
$\text{PbO}$	Tetragonal (Litargita) Ortorrômico (Massicot)
$\text{TiO}_2$	Tetragonal (Anatásio)
$\text{ZrO}_2$	Monoclínico (Badeleita)

## 2.4 Diagrama de Fases PZT

Considerando a formação do pó PZT podemos analisar o diagrama de fases com base na figura 5. Essa mostra que o sistema  $\text{PbTiO}_3$  (PT) tem uma estrutura tetragonal e o sistema  $\text{PbZrO}_3$  (PZ) uma estrutura romboédrica a temperatura ambiente. As melhores propriedades dielétricas e piezoelétricas ocorrem quando a relação estequiométrica, a temperatura ambiente, apresenta a estrutura no limite entre as fases tetragonal e romboédrica; ou seja, estruturas próximas da fase morfotrópica (MPB), que ocorre na faixa de aproximadamente 50 mol%  $\text{PbTiO}_3$ <sup>16</sup>.

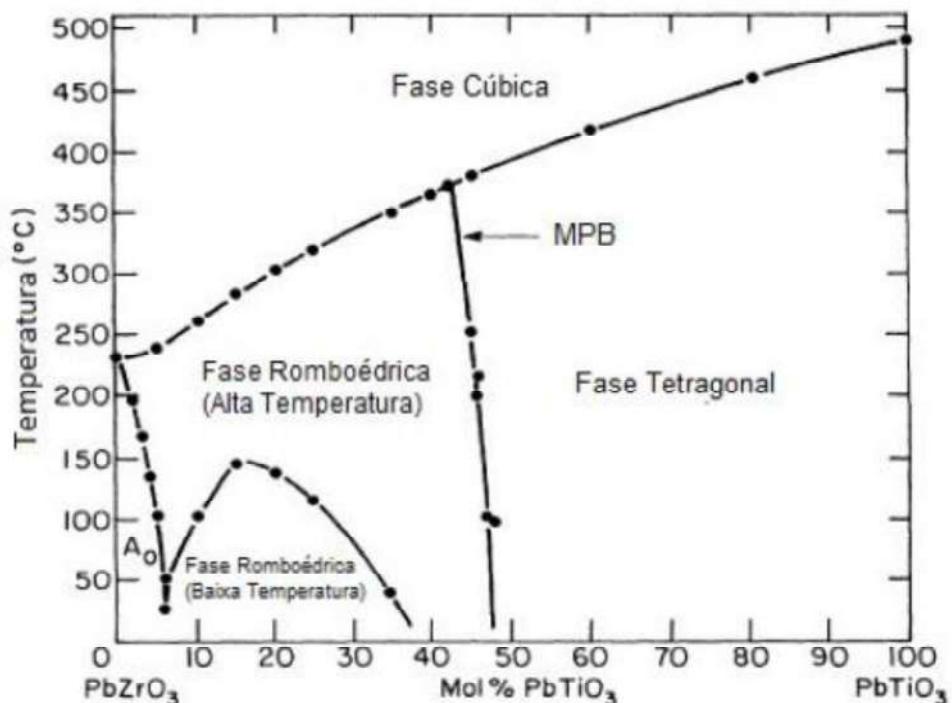


Figura 5 - Diagrama de fases do sistema  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$ , estabelecido por Jaffe em 1971<sup>16,17</sup>

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Pó PZT e sua caracterização

O pó PZT importado utilizado neste trabalho foi adquirido da empresa Sparkler Ceramics PVT. LTD. (figura 6), uma empresa proveniente da India. O pó é da classe PZT-4, apresenta densidade de 7,600 kg/m<sup>3</sup> e é dopado com estrôncio (Sr).



Figura 6 - Pó PZT Sparkler Ceramics

##### 3.1.1 Técnica de Difratometria de raio X (DRX)

A partir do pó PZT (Titanato Zirconato de Chumbo) da marca Sparkler Ceramics SP-4 foi feita a análise de difratometria de raio-X no Instituto de Macromoléculas Professora Heloisa Mano (IMA) utilizando o equipamento Rigaku Ultima IV (Figura 7), para identificar as fases cristalinas presentes no pó cerâmico.

Os parâmetros de leitura foram definidos com a faixa angular no intervalo de 2 $\theta$  entre 10° a 80°, tempo por passe de 1 segundo e um passe de 0,05°, usando radiação de cobre ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5418 \text{ \AA}$ ). O tempo por passe pode variar de acordo com o detector, assim como o tempo de análise, neste caso o tempo de análise foi de 40 minutos.



Figura 7 - Difratômetro de Raio-X Rigaku Ultima IV

### 3.1.2 Técnica de Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise do pó PZT foi realizada no microscópio eletrônico de varredura modelo QUANTA 250 – FEG FEI (Figura 8) do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto Militar de Engenharia (LME-IME), utilizando um detector de elétrons secundários (SED). Além disso, foi realizada a técnica de EDS para verificar os elementos químicos presentes no pó PZT.



Figura 8 - Microscópio Eletrônico de Varredura acoplado ao Espectrômetro de Energia Dispersiva QUANTA 250 – FEG FEI

### 3.2 Produção e caracterização de corpos cerâmicos a partir do PZT

A norma ASTM C1424-1<sup>18</sup> foi aplicada para preparo dos corpos de prova e para realização dos ensaios mecânicos.

#### 3.2.1 Preparo dos corpos de prova

Antes dos ensaios mecânicos existem outras etapas do processo que envolvem a produção dos corpos de prova conforme apresentado na Figura 9.



Figura 9 - Fluxograma do processo de produção dos corpos de prova

Para a prensagem dos corpos de prova no formato de disco, corpos estes, necessários para o ensaio de compressão diametral, foram utilizados 40 g de pó PZT, colocados em um molde com 40 mm de diâmetro e 7,5 mm de altura, apresentados na figura 10. De acordo com a Eq 3.1, a carga aplicada na prensagem foi de 6 toneladas durante um minuto<sup>19</sup>.

$$F = P \times A \quad Eq \ 3.1$$

F = Força (N)

P = Pressão (MPa)

A = Área da seção transversal (mm<sup>2</sup>)

$$A = \pi \times \left(\frac{di}{2}\right)^2 \quad Eq \ 3.2$$

di = Diâmetro do molde



Figura 10 - Molde do processo de prensagem do disco

As prensagens foram realizadas na prensa Carver Laboratory Press Modelo C (Figura 11) no Laboratório de Processamento de Cerâmicas Avançadas no Grupo de Tecnologia de Materiais do Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM).



Figura 11 - Prensa Uniaxial Manual

Para obter a conformação completa, foi necessário realizar a prensagem isostática dos corpos de prova, os quais foram colocados em um recipiente a vácuo, aplicando-se uma pressão de 200 MPa. Para isso, utilizou-se a prensa isostática da empresa Autoclave Engineers, INC (Figura12).



Figura 12 - Prensa Isostática

Os corpos de prova apresentaram média de diâmetro de 36,00 mm, e uma espessura média de 7,43 mm com um desvio padrão de 0,30 mm e 0,08 mm, respectivamente. A Figura 13 apresenta a foto de um dos corpos de prova, em formato de disco.



Figura 13 - Corpo de prova, em geometria de disco, após o processo de prensagem

### 3.2.2 Sinterização

O processo de sinterização foi realizado colocando-se os corpos de prova dentro de cadinhos e aquecidos no Forno Termolab. A Figura 14 mostra o forno utilizado e a Figura 15 o interior do forno com os corpos de prova cobertos com os cadinhos de alumina.



Figura 14 - Forno Termolab



Figura 15 - Processo de Sinterização

A metrologia dos corpos de prova ocorre antes e após a sinterização (Figura 16) para realizar o cálculo de retração linear e densidade de Arquimedes. Os valores médios de

diâmetro e espessura após a sinterização são de  $31,61 \pm 0,25$  mm e  $6,34 \pm 0,29$  mm, respectivamente.



Figura 16 - Corpo de prova em geometria de disco após a sinterização

### 3.2.3 Cálculo de densidade pelo método de Arquimedes

A densidade de Arquimedes foi calculada pela Eq 3.5, através das medidas de massa seca, massa úmida e massa imersa de cada corpo de prova, relacionando o valor de porosidade aparente e absorção de água.

$$PA = \frac{(mu - ms)}{(mu - mi)} \times 100 \quad \text{Eq 3.3}$$

PA = Porosidade Aparente

ms = massa seca

mu = massa úmida

mi = massa imersa

$$AA = \frac{(mu - ms)}{ms} \times 100 \quad \text{Eq 3.4}$$

AA = Absorção de água

$$de = \frac{PA}{AA} \quad \text{Eq 3.5}$$

de = densidade de Arquimedes

### 3.2.4 Cálculo de Retração linear

O cálculo da retração linear foi realizado a partir da equação 3.6 com o intuito de realizar um controle dimensional dos corpos de prova para posterior ensaios de compressão.

$$Re = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq 3.6}$$

Re = Retração linear

$C_0$  = Comprimento inicial

$C_f$  = Comprimento final

O valor médio da densidade pelo método de Arquimedes do corpo de prova com PZT Sparkler Ceramics, foi de  $7,07 \text{ g/cm}^3 \pm 0,40$ , a retração diametral de  $12,18 \% \pm 0,86$  e a retração de espessura de  $14,40 \% \pm 3,19$ .

### 3.2.5 Ensaio de Compressão Diametral

A fim de obter-se uma curva de tensão deformação do corpo cerâmico produzido a partir do pó PZT e avaliar suas propriedades mecânicas, estes foram submetidos a ensaios de compressão diametral no Laboratório Multusuário de Caracterização de Materiais (LMCM) da UFRJ no equipamento EMIC DL 10.000 (figura 17), célula de carga de 10 toneladas, com deslocamento de 0,5 mm/minuto, segundo a norma C1424-15<sup>18</sup>.



Figura 17 - Máquina de Ensaios Mecânicos EMIC DL

Os corpos de prova foram colocados entre duas superfícies planas (figura 18), onde com o aumento da carga o corpo é comprimido até o momento da fratura, é possível obter a tensão máxima do material através da equação 3.7 abaixo.

$$\sigma = \frac{P}{e \times d_i} \quad \text{Eq 3.7}$$

$\sigma$  = Tensão

P = Pressão

$d_i$  = Diâmetro do molde

e = Espessura



Figura 18 - Máquina de Ensaios Mecânicos EMIC DL com o corpo de prova em disco antes da fratura

### 3.2.6 Análise Fractográfica

Após o ensaio de compressão, a superfície de fratura dos corpos de prova foi analisada utilizando-se o Microscópio Eletrônico Varredura de bancada da marca Hitachi modelo TME3030PLUS (Figura 19) no Laboratório de Tecnologias de Hidrogênio (Labtech) da Escola de Química - UFRJ. Os corpos de prova foram metalizados com ouro, utilizando-se o Metalizador Leica EM ACE600.



Figura 19 - Sistema de revestimento de alto vácuo e MEV

### 3.2.7 Dureza Vickers

Para avaliar a dureza do material, foi realizada a microindentação Vickers utilizando o microdurômetro digital SHIMADZU HMV-G21DT (Figura 20), do Laboratório de Ensaios Mecânicos do Instituto Militar de Engenharia. Os corpos de prova passaram por preparação metalográfica com as lixas em crescimento gradual, 400, 800, 1200, 2000 e 4000 Gr. Em seguida, foi realizada a indentação (Figura 21) com 100,003 gf (HV0.1) por 15 segundos para determinar a dureza média da amostra.



Figura 20 - Microdurômetro digital SHIMADZU HMV-G21DT<sup>20</sup>

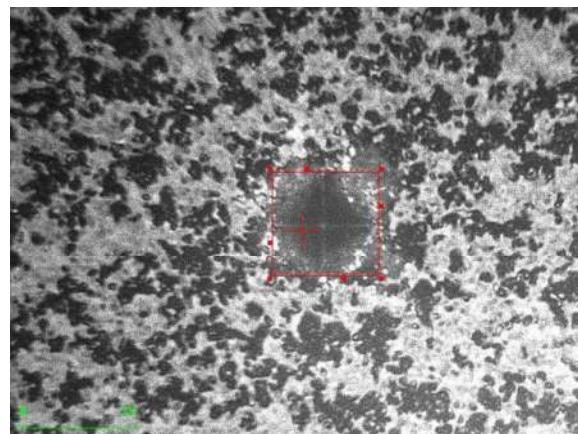


Figura 21 - Indentações realizadas no corpo de prova PZT

### 3.2.8 Técnica de vibração por impulso

Foi utilizado o software do equipamento Sonelastic da empresa ATCP Engenharia Física, que é aplicado em caracterizações não destrutivas pela técnica de excitação por impulso, seguindo o método de teste padrão da ASTM-E1876<sup>21</sup>, sendo também responsável

por medir a frequência de ressonância, fator de amortecimento e módulo de elasticidade do material.

As análises foram realizadas no laboratório de Processamento de Cerâmicas Avançadas do Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM), para obter o módulo de elasticidade dos corpos de prova do PZT (Figura 22).



Figura 22 - Análise no Sonelastic

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização Microestrutural

#### 4.1.1 Técnica de Difratometria de raio X (DRX)

A figura 23 (a) mostra os resultados de DRX da amostra e confirmou a presença da fase de PZT (Titanato Zirconato de Chumbo), cuja fórmula empírica é  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ . Podemos observar os padrões de uma amostra de PZT dopado com Sr (em vermelho) em comparação com a Ficha a referência 01-070-4060 (em verde). O eixo x representando o ângulo  $2\theta$  (em graus, radiação Cu  $\text{K}\alpha$ ,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) e o eixo y a intensidade dos picos.

A Figura 23 (b) destaca os planos cristalográficos, segundo os índices de Miller, referente aos picos encontrados no difratograma, esses apresentaram maior intensidade para ângulos próximos de  $30^\circ$ <sup>9</sup>, o que sugere uma orientação preferencial ou maior densidade cristalina nessa direção. Esse comportamento pode ser atribuído à formação de uma fase cristalográfica, potencialmente compatível com a estrutura da zircônia cúbica ( $\text{ZrO}_2$ ).

Para fins de comparação, o pó PZT importado dopado com Sr teve seu difratograma avaliado juntamente com o pó PZT de produção nacional, também dopado com Sr, sendo esses apresentados na figura 23 (c). Ao comparar os resultados apresentados no difratograma encontrado neste estudo com o difratograma do PZT/Sr nacional, observou-se valores de posições e índices de Miller compatíveis, indicando viabilidade tanto pó importado quanto do pó nacional para produção de transdutores.

A curva de PZT importado apresenta picos mais nítidos e pronunciados em comparação ao Titanato Zirconato de Chumbo Nacional (PZT-NA), indicando uma estrutura cristalina mais definida para PZT. Nos dois casos os picos de maior intensidade aparecem nos ângulos de  $22^\circ$ ,  $32^\circ$ ,  $45^\circ$  e  $56^\circ$ , indicando planos cristalográficos similares<sup>22</sup>.

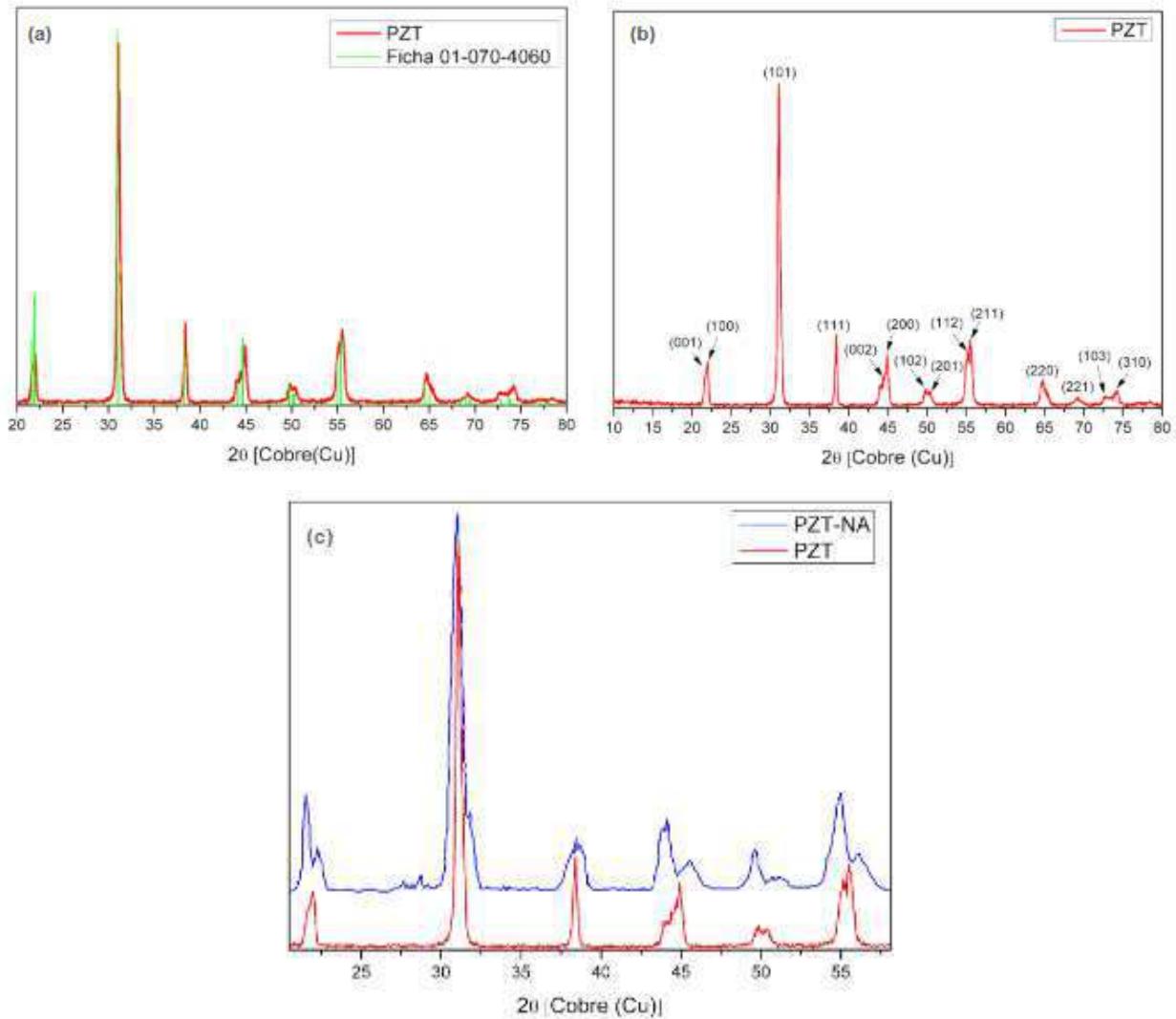


Figura 23 -Análise de DRX - (a) Comparação do difratograma da ficha PZT 01-070-4060 e pó PZT Sparkler Ceramics, (b) Difratometria do pó PZT Sparkler Ceramics e (c) Comparação do difratograma do pó PZT-NA (MARIA APARECIDA, 1998) e pó PZT Sparkler Ceramics

Os picos da amostra de PZT são mais intensos que os da referência, observados em  $2\theta \approx 22^\circ$ ,  $31^\circ$ ,  $37^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $56^\circ$  e  $66^\circ$ , indicando maior cristalinidade ou quantidade de material cristalino, possivelmente devido à dopagem com Sr, que melhora a ordenação estrutural<sup>23</sup>. Além disso, esses ângulos correspondem às reflexões típicas do PZT na fase tetragonal, como os planos (100), (110), (200) e (002)<sup>24</sup>.

É importante ressaltar que a separação do pico em  $2\theta \approx 45^\circ$  sugere uma predominância da fase tetragonal ou uma mistura de fases próxima à fronteira de fases morfotrópicas (MPB)<sup>25</sup>. Por outro lado, a dopagem com Sr pode reduzir os parâmetros de rede e influenciar a estabilidade das fases, mantendo a fase tetragonal em teores moderados<sup>26</sup>. Assim, a amostra

de PZT importado dopado com Sr apresenta uma estrutura cristalina semelhante à referência, com maior cristalinidade e consistente com o comportamento esperado para esse material. Enquanto, a ausência de picos adicionais indica uma amostra pura, sem fases secundárias como PbO ou ZrO<sub>2</sub><sup>27</sup>.

O pico  $2\theta \approx 31^\circ$  (101) indica a presença do plano cristalográfico, com uma intensidade significativa que sugere uma alta densidade de átomos alinhados ao longo deste plano<sup>22</sup>, já o pico em  $2\theta \approx 38^\circ$  (111) confirma a orientação específica dos átomos no cristal, característica de materiais com estrutura cúbica centrada na face<sup>24</sup>. O indicativo da repetição periódica dos átomos ao longo deste plano foi marcado pelo pico em  $2\theta \approx 45^\circ$  (200), correlacionando-se com a densidade atômica<sup>28</sup>, enquanto o pico em  $2\theta \approx 55^\circ$  (211) fornece informações sobre a distribuição atômica e possíveis defeitos na estrutura<sup>29</sup>. Os demais picos com baixa intensidade, correspondem ao planos (100), (001), (002), (102), (220), entre outros, contribuem para uma compreensão mais completa da estrutura cristalina do PZT, confirmando a complexidade e a ordem estrutural do material<sup>25</sup>.

#### 4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Ao observar a figura 24 (a), (b) e (c), na qual estão dispostas as análises de microscopia eletrônica de varredura em diferentes magnitudes, pode-se concluir visualmente que as partículas do pó PZT importado possuem formato de arredondado a esferoidal. Sua superfície apresenta uma textura rugosa, com irregularidades visíveis que indicam a presença de grãos menores ou poros. Além disso, a ausência de grãos bem definidos e contornos de grão, mesmo na ampliação de 5000x, indica que a amostra não foi sinterizada, o que já era esperado.

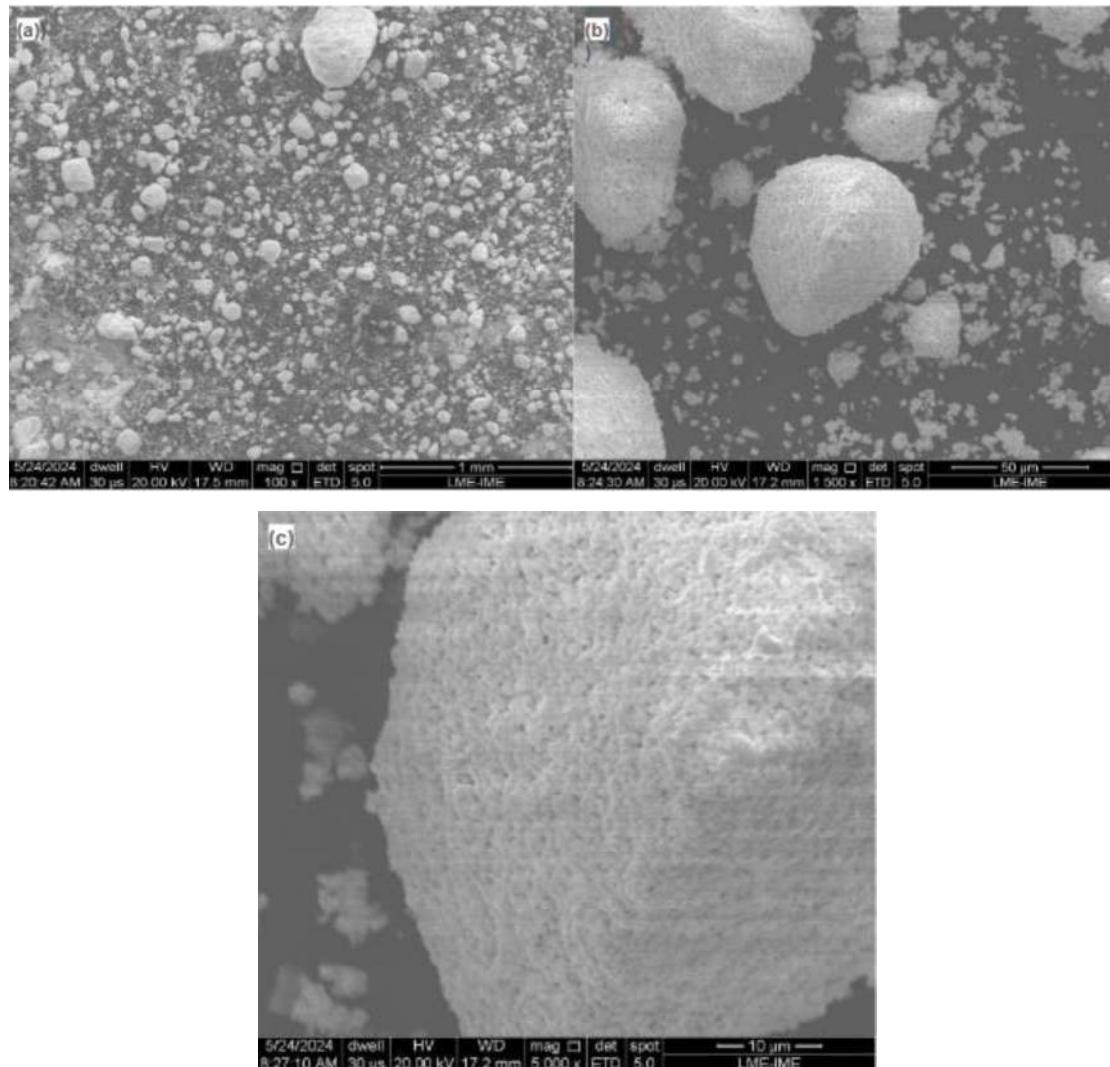


Figura 24 - MEV da amostra do pó PZT Sparkler Ceramics - (a) aumento de 100x, (b) aumento de 1500x e (c) aumento de 5000x.

Na figura 25 tem-se as medidas das partículas do pó PZT a partir de um aumento de 500x. Com esses dados foram realizadas análises estatísticas de média e desvio padrão e a curva de distribuição normal através do software OriginLab, apresentadas na figura 26. Segundo essa, as partículas apresentaram o tamanho médio de  $63,2 \pm 15,7 \mu\text{m}$ . Na curva de distribuição de tamanho observou-se distribuições combinando partículas maiores e menores que facilitam o processo de sinterização, visto que as partículas menores ocupam os espaços vazios entre as partículas maiores.

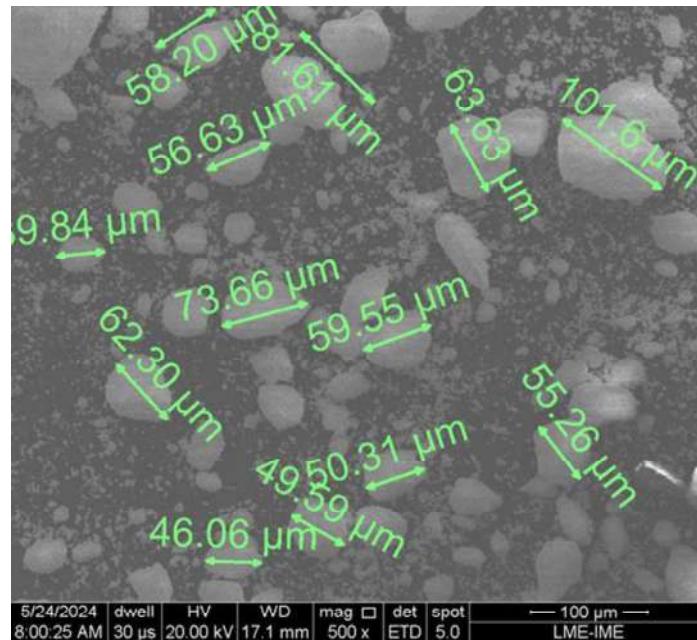


Figura 25 - MEV da amostra do pó PZT Sparkler Ceramics com aumento de 500x

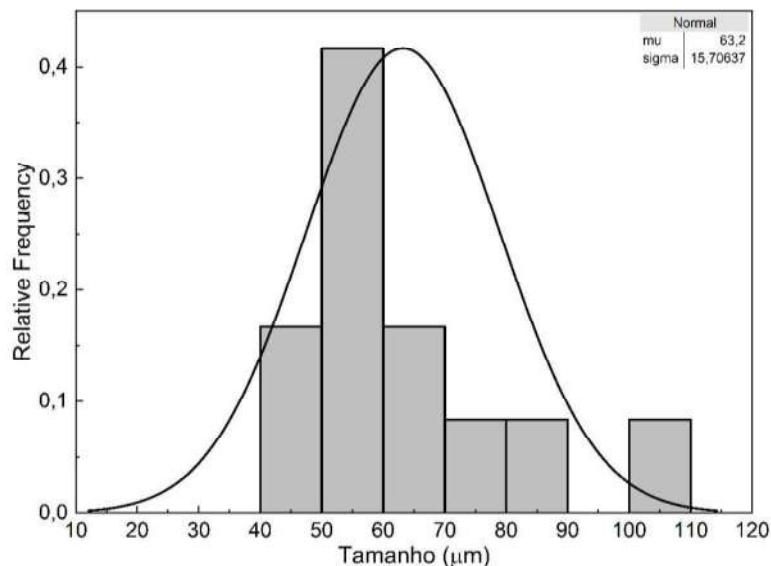


Figura 26 - Curva de distribuição normal das partículas do pó PZT Sparkler Ceramics

Ao comparar as partículas do pó PZT com  $\text{Sr}^{2+}$  com outros dopantes, com base na literatura, o pó PZT dopado com  $\text{Nb}^{5+}$ , estudado pelo Li e Wang, tende a promover partículas com tamanhos mais uniformes devido à estabilização química durante a síntese. Ainda segundo os pesquisadores, essas partículas tendem a serem geralmente arredondada e com menor tendência à aglomeração do que com  $\text{Sr}^{2+}$ . Já Silva e Pereira trabalharam com o pó PZT dopado com  $\text{Fe}^{3+}$  e concluíram que este dopante pode levar à formação de partículas

mais finas e estas partículas tendem a ser irregulares, com formas menos esféricas do que com  $\text{Sr}^{2+}$ <sup>31</sup>. Por fim, o pó PZT dopado com  $\text{Ba}^{2+}$  apresenta aglomerados de tamanho semelhante ao com  $\text{Sr}^{2+}$ , de acordo com Chen e seus colaboradores, mas a morfologia esférica é mais pronunciada no  $\text{Sr}^{2+}$ , possivelmente devido ao menor raio iônico, que favorece uma compactação mais uniforme das partículas<sup>32</sup>. Porém, o formato e o tamanho das partículas podem sofrer interferências de outros fatores além do dopante utilizado na síntese.

#### 4.1.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi aplicada para análise da composição elementar da superfície do pó de PZT importado. Foi aplicado o modo de varredura em área para quantificação dos constituintes da amostra e posterior mapeamento de composição química.

No mapeamento identificou-se os seguintes elementos: Chumbo (Pb), Zircônio (Zr), Oxigênio (O) e Titânio (Ti), conforme a figura 27. Nessa, estão apresentados os picos característicos de cada composto presente na amostra de PZT, comprovando a composição química do material,  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ . Os dados da análise foram coletados através do software ESPRIT.

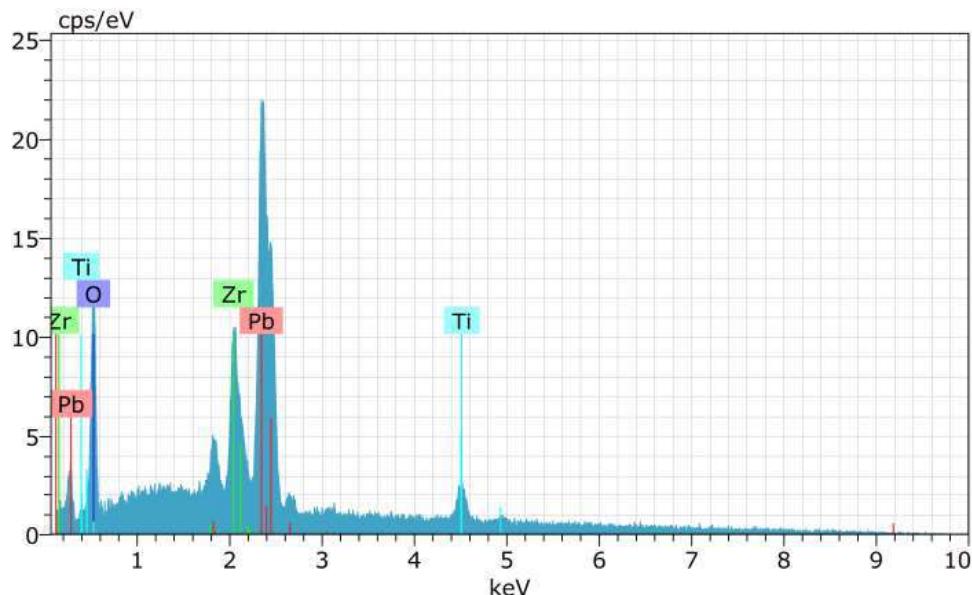


Figura 27 - Mapeamento dos elementos químicos presentes na amostra na área analisada do pó PZT

Sparkler Ceramics

## 4.2 Caracterização Mecânica

A caracterização mecânica dos materiais cerâmicos é essencial para avaliar a resistência e durabilidade dos mesmos, além de identificar possíveis falhas e defeitos. Esta pode fornecer informações sobre a resistência à tração, compressão, flexão, e outras propriedades mecânicas. Neste trabalho foi realizada a compressão diametral, dureza Vickers e a técnica de vibração por impulso do pó PZT após a compressão e sinterização.

### 4.2.1 Compressão Diametral

Propriedades como a densidade está diretamente relacionada ao comportamento mecânico do corpo cerâmico, pois quanto maior a densidade de Arquimedes e a retração, mais resistente é o material, uma vez que as partículas estão mais compactas existindo então menos poros entre elas, pois estes vazios, por serem concentradores de tensões, auxiliam na propagação de trincas pelo corpo sinterizado<sup>9</sup>.

O gráfico da figura 28 apresenta a curva tensão-deformação para os corpos de prova sob condição de compressão diametral. O resultado mostra um comportamento quase linear até o ponto de fratura indicando a existência de heterogeneidades no corpo de prova e possivelmente a formação de trincas ao longo da compressão<sup>33</sup>. Mesmo que a cerâmica possua capacidade de deformação elástica, ou seja, uma deformação reversível, após atingir a tensão máxima, ocorre uma queda abrupta, indicando a fratura do material<sup>34</sup> que para a cerâmica PZT estudada aconteceu com a tensão de 21,66 MPa.

Conforme pode-se observar na figura 29 o comportamento mecânico dos corpos de prova em forma de disco de PZT dopado com Sr<sup>2+</sup> foi conforme o esperado para cerâmicas frágeis. A fratura se formou na direção paralela à carga aplicada, resultando em partes proporcionais para a maioria das amostras, evidenciando que o ensaio foi bem conduzido.

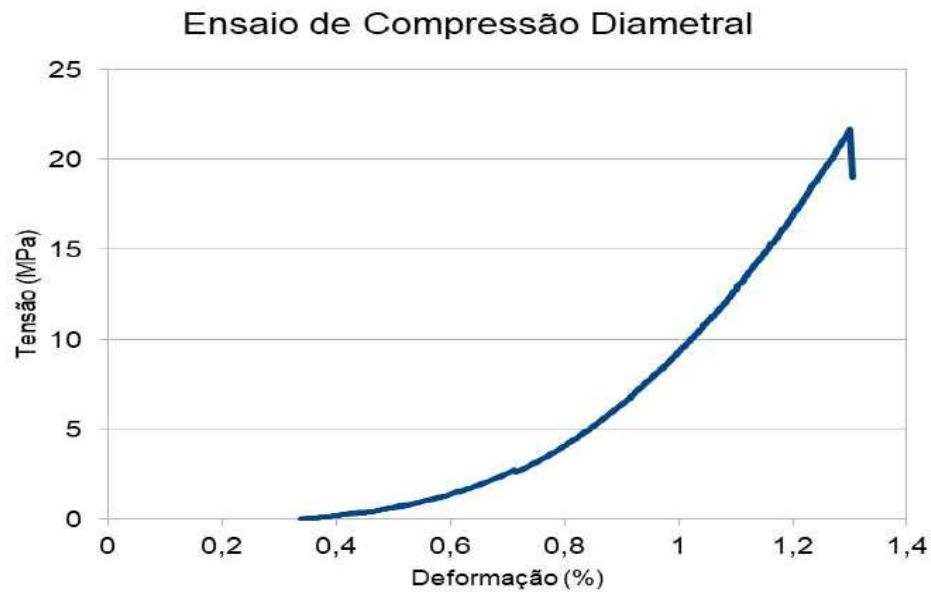


Figura 28 - Gráfico do ensaio de compressão diametral da cerâmica PZT



Figura 29 - Fratura da amostra no ensaio de compressão diametral

Comparando as características deste PZT com outros com diferentes dopantes, obtidos na literatura, o PZT dopado com nióbio (PZT-Nb), um dopante doador, apresenta maior resistência à deformação elástica e aumento da tenacidade devido às vacâncias de oxigênio, que dissipam energia e suavizam a fratura<sup>35</sup>. Já o PZT dopado com bário (PZT-Ba) apresenta menor densidade e resistência, devido à porosidade e crescimento de grãos, resultando em maior fragilidade<sup>36</sup>. Sendo assim, entre os três, o PZT-Nb destaca-se em resistência e tenacidade, o PZT-Sr oferece equilíbrio entre resistência e homogeneidade, e o PZT-Ba é menos robusto, adequando-se a aplicações menos exigentes.

#### 4.2.1.1 Análise Fractográfica

A superfície de fratura na ampliação de 600x na figura 30 (a) apresentou aspecto denso e a rugosidade superficial sugere uma transição de fratura intergranular para mista, influenciada pela porosidade residual<sup>37</sup>. Essa transição é geralmente desfavorável para a resistência mecânica do PZT, pois indica heterogeneidade estrutural que facilita a propagação de trincas, reduzindo a durabilidade em transdutores<sup>38</sup>.

A ampliação de 1.0k na figura 30 (b) revela grãos esféricos e fratura predominantemente intergranular, com indícios de propagação transgranular, refletindo tensões heterogêneas<sup>39</sup>, enquanto na ampliação de 1.5k figura 30 (c) a fratura mista é confirmada pela fragmentação e porosidade acentuada, com contraste associado à anisotropia dos domínios piezoeletricos<sup>40</sup>.

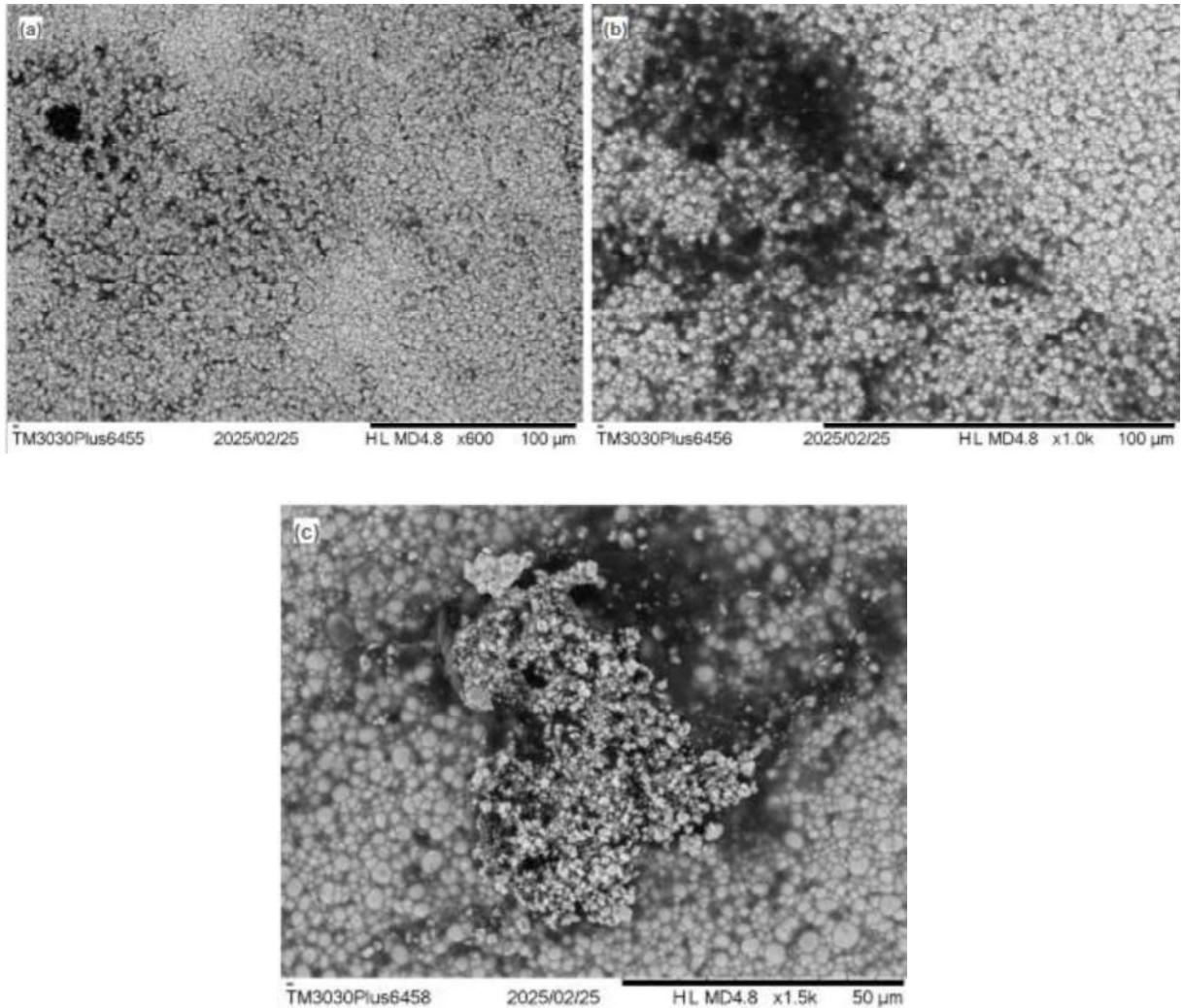


Figura 30 - MEV da Análise Fractográfica - (a) Microscopia da Fratura com aumento de 600x, (b) Microscopia da Fratura com aumento de 1.0k, (c) Microscopia da Fratura com aumento de 1.5k

As figuras 30 (a), (b) e (c) confirmam porosidade acentuada e fragmentação, o que pode comprometer aplicações como sensores ultrassônicos, embora a anisotropia dos domínios piezoelétricos possa beneficiar o acoplamento eletromecânico se a porosidade for controlada<sup>39</sup>. A porosidades acima de 5% e 10% volumétricos diminuem significativamente a resistência à fratura, indicando que a amostra pode apresentar desempenho mecânico inferior<sup>38</sup>.

Os vazios e poros visíveis, especialmente na ampliação de 1.5k na figura 30 (c), atuam como concentradores de tensão, reduzindo a tensão de falha do material ao criar pontos de alta concentração de esforço<sup>41</sup>. Isso está alinhado com estudos que mostram que a porosidade residual em cerâmicas como o PZT compromete a resistência mecânica e a confiabilidade em transdutores sob carga, embora possa ser ajustada para propriedades acústicas específicas<sup>42</sup>.

#### 4.2.2 Dureza Vickers

O resultado de Dureza Vickers do PZT dopado com estrôncio foi de 374 HV com desvio padrão de 38,77. Quando comparado com o PZT dopado com ferro, obtido na literatura, nas mesmas condições de sinterização, percebe-se uma grande diferença, uma vez que o PZT-Fe apresentou uma Dureza Vickers de 107 HV. Essa diferença demonstra que a densificação ocorrida nas amostras de PZT dopadas com estrôncio foi mais eficaz, apresentando a densificação de 91% da densidade teórica, isto é, a porcentagem obtida quando comparado a densidade do trabalho com a densidade da literatura, enquanto o PZT dopado com ferro apresenta a densificação de 85% da densidade teórica<sup>43</sup>.

Outrossim, os resultados de dureza Vickers para materiais à base de alumina demonstram alta influência pela composição química e pelo grau de densificação alcançado durante o processo de sinterização. Amostras contendo aditivos como Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, LiF e ZrO<sub>2</sub> apresentaram elevada dureza, evidenciando a eficácia desses aditivos na melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos<sup>44</sup>.

Essa tendência está em conformidade com o comportamento observado em materiais piezoelétricos do tipo PZT dopados com diferentes elementos. A densificação é um fator determinante para o aumento da dureza em materiais cerâmicos, e a adequada escolha e combinação de aditivos sinterizantes contribui diretamente para a obtenção de microestruturas mais densas e, consequentemente, com melhores desempenhos mecânicos<sup>45,46</sup>.

#### 4.2.3 Técnica de vibração por impulso

O módulo de elasticidade de um material pode ser avaliado por dois diferentes métodos. O método dinâmico, que considera um comportamento adiabático, e o método quase-estático, que apresenta um comportamento isotérmico. Neste estudo, utilizou-se o método dinâmico, que é um ensaio não destrutivo, para determinar o módulo de elasticidade por meio das frequências de vibração natural do material, conforme descrito na norma ASTM E1876-15<sup>21</sup>, que estabelece o procedimento para medição de módulos elásticos por excitação de impulso.

O material estudado apresentou um comportamento linear para o módulo de elasticidade, refletindo a relação esperada entre a tensão e a capacidade de deformação, característica típica de cerâmicas piezoelétricas como o PZT em ensaios dinâmicos<sup>47</sup>. O valor

médio para o módulo de elasticidade do material PZT na geometria de disco, obtido com o equipamento Sonelastic, foi de  $78,975 \pm 3,89$  GPa, resultado consistente com valores reportados na literatura para cerâmicas PZT de composição similar<sup>48</sup>.

Além dos dados fornecidos pelo equipamento, realizou-se o cálculo do módulo de cisalhamento de acordo com a Eq 4.1.

$$G = \left( \frac{E}{2(1+\nu)} \right) \quad \text{Eq 4.1}$$

G = Módulo de cisalhamento (GPa)

E = Módulo de elasticidade (GPa)

$\nu$  = Coeficiente de Poisson

Dado o coeficiente de Poisson apresentado na literatura para o material PZT é de 0,31 o valor médio do módulo de cisalhamento é de  $51,72 \pm 2,55$  GPa. O aumento do módulo de elasticidade resulta diretamente em um aumento no módulo de cisalhamento, esse comportamento é especialmente relevante para materiais como o PZT, cujas propriedades elásticas seguem os princípios de isotropia e linearidade elástica<sup>3</sup>.

As propriedades elásticas do PZT, como o elevado módulo de cisalhamento e a linearidade elástica<sup>24</sup>, com a alta cristalinidade tornam o material ideal para transdutores, garantindo eficiência, precisão e durabilidade em aplicações como sensores, atuadores e ultrassom<sup>39</sup>. O módulo de cisalhamento elevado assegura a rigidez, permitindo respostas precisas com a mínima perda de energia, enquanto a linearidade elástica proporciona um comportamento previsível sob tensões, essencial para a precisão de por exemplo sensores ultrassônicos<sup>49</sup>

## 5 CONCLUSÕES

A análise dos difratogramas de DRX do PZT importado e do PZT-NA mostrou que ambos os materiais possuem estrutura cristalina organizada. O PZT importado dopado com estrôncio (PZT-4) teve o pico mais intenso próximo ao ângulo de 30°, indicando boa qualidade. Este também apresentou picos mais definidos e uma estrutura mais ordenada em comparação com o PZT-NA encontrado na literatura, devido a processos de dopagem ou tratamento térmico. Ambos os materiais têm potencial para uso em dispositivos piezoelétricos, e futuras pesquisas poderão otimizar suas propriedades.

Com base nas análises realizadas utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), foi possível determinar que as partículas do pó PZT apresentaram formato de arredondado a esferoidal. A análise estatística dos tamanhos de partículas revelou um valor médio de  $63,2 \pm 15,7 \mu\text{m}$ , indicando uma consistência nas dimensões das partículas analisadas.

Através da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foi possível confirmar a composição química do pó PZT analisado, que correspondeu com o esperado, apresentando os seguintes elementos: Chumbo (Pb), Zircônio (Zr), Oxigênio (O) e Titânio (Ti) cujo a fórmula é  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ .

Os resultados obtidos no experimento de compressão foram fundamentais para validar o uso do pó PZT-4 em aplicações que exigem resistência mecânica e homogeneidade, para a aplicação em sensores e atuadores piezoelétricos ainda são necessárias outras etapas do processo, como a polarização. Os corpos de prova em forma de disco de PZT dopado com  $\text{Sr}^{2+}$  tiveram o valor médio de densidade de Arquimedes de  $7,07 \text{ g/cm}^3 \pm 0,40$ , a retração diametral de  $12,18 \% \pm 0,86$  e a retração de espessura de  $14,40 \% \pm 3,19$ , resultando em um ensaio de compressão favorável, onde a fratura da cerâmica foi na direção paralela à carga aplicada e que o comportamento da curva tensão-deformação foi quase linear até o ponto de fratura, apresentando a densificação e de 91% da densidade teórica.

A Dureza Vickers do PZT-4 foi de 374 HV, quando comparado com o PZT dopado com ferro, que apresentou 107 HV, isto demonstra que a densidade de Arquimedes ocorrida nas amostras de PZT com estrôncio foi mais eficaz e que o mesmo suporta cargas maiores que o outro PZT.

O método dinâmico revelou um desempenho linear e estável do material, com um módulo de elasticidade média de  $78,975 \pm 3,89 \text{ GPa}$ . As frequências naturais de vibração,

determinadas por meio desse ensaio não destrutivo, evidenciam a rigidez e a homogeneidade do PZT, com picos de ressonância bem definidos que refletem sua capacidade de propagar ondas mecânicas de maneira previsível, em consonância com suas propriedades elásticas e piezoelétricas.

Portanto, conclui-se que com base nos resultados obtidos para as propriedades microestruturais e mecânicas o material PZT dopado com estrôncio é tecnicamente viável para aplicação em transdutores hidroacústicos.

## 6 REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup> Cote Jr., O. R. *The Third Battle: Innovation in the U.S. Navy's Silent Cold War Struggle with Soviet Submarines*. Naval War College Press, 2003.
- <sup>2</sup> CSILLAG, M. E.; MUNHOZ JR., A. H. *Análise da resistência à flexão de materiais piezelétricos (Titanozirconato de chumbo – PZT) pelo método de Weibull*. Departamento de Engenharia de Materiais - Universidade Presbiteriana Mackenzi. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14., 2000, São Pedro - SP.
- <sup>3</sup> CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials science and engineering: an introduction*. 10. ed. Hoboken: Wiley, 2018.
- <sup>4</sup> KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. 8. ed. Hoboken: Wiley, 2005.
- <sup>5</sup> FEDALTO, André Matheus; MARTINS, Arthur Floriani; WEIGERT, Gabriela Rosalee; RUPEL, Tarcísio. *Mapeamento 2D com sonares (sonar estéreo): relatório final*. Curitiba, 2013. Relatório apresentado como requisito parcial para aprovação na disciplina Oficinas de Integração 2, curso de Engenharia de Computação — Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
- <sup>6</sup> OLIVEIRA, Sergio de Almeida; SAVI, Marcelo A. *Os materiais inteligentes e suas aplicações*. Revista Marítima Brasileira, v. 133, n. 7/9, p. 40–56, 2013.
- <sup>7</sup> TIWARI, Balgovind; BABU, T.; CHOUDHARY, R. N. P. *Piezoelectric lead zirconate titanate as an energy material: a review study*. Materials Today: Proceedings, v. 43, p. 407–412, 2021.
- <sup>8</sup> GASPAROTTO, G.; SIMÕES, A. Z.; ZAGHETE, M. A.; PERAZOLLI, L.; VARELA, J. A.; LONGO, E. *Síntese e caracterização da cerâmica PZT dopada com íons bártio*. Cerâmica, São Paulo, v. 49, n. 310, p. 110–115, 2003.

<sup>9</sup> SANTOS, Maria Aparecida Pinheiro dos. *Síntese e caracterização de cerâmica piezoeletrica tipo PZT utilizada em transdutores eletroacústicos a partir de insumos nacionais*. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1998.

<sup>10</sup> HARPER, C. A. *Piezoelectric ceramics: principles and applications*. In: **Electronic materials handbook**. New York: McGraw-Hill, 1987.

<sup>11</sup> BUSCHOW, K. H. J. et al. *Piezoelectricity*. In: **Encyclopedia of materials: science and technology**. Oxford: Elsevier, 2001.

<sup>12</sup> PEREIRA, A. H. A. *Cerâmicas piezoeletricas: funcionamento e propriedades*. São Carlos: ATCP Engenharia Física, 2010.

<sup>13</sup> GUARINO, Alexandre Geddes Lemos. *Comunicações acústicas submarinas utilizando diversidade espacial a partir da construção de um arranjo linear de oito sensores hidroacústicos*. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

<sup>14</sup> SENSORTECH CANADA. *Navy type PZT classifications*. Disponível em: <https://sensortechcanada.com/>. Acesso em: 03 jul. 2024.

<sup>15</sup> SPARKLER CERAMICS. *Piezoelectric properties*. Disponível em: <https://www.sparklerceramics.com/piezoelectricproperties.html> . Acesso em: 10 jan. 2024.

<sup>16</sup> LANZA, Alexandre Costa. *Síntese, processamento e caracterização de cerâmicas termoeletricas de titanato-zirconato de chumbo (PZT)*. Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2019.

<sup>17</sup> GUARANY, Cristiano Alves. *Estudo de transições de fases estruturais nos sistemas PZT e PMN-PT por espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de impedância*. 2009.

<sup>18</sup> ASTM INTERNATIONAL. ASTM C1424-15: *Standard test method for monotonic compressive strength of advanced ceramics at ambient temperature*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2015.

- <sup>19</sup> STANLEY, Peter. *Mechanical strength testing of compacted powders*. *International Journal of Pharmaceutics*, [S.l.], v. 227, p. 27-38, 2001.
- <sup>20</sup> SHIMADZU CORPORATION. *HMV-G21DT micro Vickers hardness tester*. Disponível em: <https://www.labcompare.com/431-Hardness-Testing-Machine-Hardness-Tester/3951028-HMV-G-Series-Micro-Vickers-Hardness-Testers/>. Acesso em: 03 jul. 2024.
- <sup>21</sup> ASTM INTERNATIONAL. ASTM E1876-15: *Standard test method for dynamic Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio by impulse excitation of vibration*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2015.
- <sup>22</sup> CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of X-ray diffraction*. 3. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001.
- <sup>23</sup> ZHANG, Q. M. et al. *Journal of Electroceramics*, [S.l.], v. 14, n. 2, p. 123-130, 2005.
- <sup>24</sup> JAFFE, B. et al. *Piezoelectric ceramics*. Londres: Academic Press, 1971.
- <sup>25</sup> NOHEDA, B. et al. *Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: the structure of PbZr0.52Ti0.48O3*. *Physical Review B*, [S.l.], v. 61, n. 13, p. 8687-8695, 2000.
- <sup>26</sup> UEDA, K. et al. *Phase transition and electrical properties of Pb(Mg1/3Nb2/3)O3-PbTiO3 single crystals*. *Japanese Journal of Applied Physics*, [S.l.], v. 37, n. 9S, p. 5315-5318, 1998.
- <sup>27</sup> SHROUT, T. R.; ZHANG, S. J. *Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT*. *Journal of Electroceramics*, [S.l.], v. 19, n. 1, p. 111-124, 2007.
- <sup>28</sup> WARREN, B. E. *X-ray diffraction*. New York: Dover Publications, 1990.
- <sup>29</sup> KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. New York: Wiley, 1974.

<sup>30</sup> LI, Q.; WANG, J. *Microstructural evolution of Nb-doped PZT ceramics under varying sintering conditions*. *Ceramics International*, [S.l.], v. 46, n. 8, p. 9876-9884, 2020.

<sup>31</sup> SILVA, A.; PEREIRA, L. *Microstructural analysis of Fe-doped PZT ceramics by scanning electron microscopy*. *Journal of the European Ceramic Society*, [S.l.], v. 39, n. 12, p. 3456-3463, 2019.

<sup>32</sup> CHEN, X.; LIU, H.; ZHANG, Y. *Effects of Ba doping on the microstructure and properties of PZT ceramics*. *Journal of Materials Science*, [S.l.], v. 56, n. 3, p. 1234-1245, 2021.

<sup>33</sup> OTANI, Lucas Barcelos; PEREIRA, Antônio Henrique Alves. *Determinação do módulo de elasticidade do concreto empregando a Técnica de Excitação por Impulso*. Informativo técnico-científico ITC-07, Revisão 1.4. [S.l.]: ATCP Engenharia Física, Divisão Sonelastic, 2017.

<sup>34</sup> TANAKA, K. et al. *Efeitos da substituição de cátions nas propriedades elásticas de cerâmicas PZT*. *Applied Physics Letters*, v. 112, n. 9, p. 092901, 2018.

<sup>35</sup> ZHANG, L. et al. *Dopagem de doadores com nióbio em PZT: implicações estruturais e mecânicas*. *Journal of Materials Science*, v. 54, n. 12, p. 8765-8774, 2019.

<sup>36</sup> GUPTA, S. et al. *Influência da dopagem de bário nas propriedades mecânicas do PZT*. *Materials Research Bulletin*, v. 92, p. 45-52, 2017.

<sup>37</sup> LAWN, B. *Fracture of brittle solids*. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1993.

<sup>38</sup> KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. *Introduction to ceramics*. New York: Wiley, 1976.

<sup>39</sup> UCHINO, K. *Piezoelectric actuators and ultrasonic motors*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1997.

- <sup>40</sup> RIEDEL, R.; CHEN, I-W. *Ceramics science and technology: materials and properties*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
- <sup>41</sup> ASHBY, M. F.; JONES, D. R. H. *Engineering materials 1*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2011.
- <sup>42</sup> KAESWURM, B.; SCHADER, F.; WEBBER, K. G. *Ferroelectric, ferroelastic, piezoelectric, and dielectric properties of lead zirconate titanate from -150°C to 350°C*. *Ceramics International*, v. 44, n. 2, p. 2358–2363, 2018.
- <sup>43</sup> CABRAL, R. F.; ITABORAY, L. M.; SANTOS, A. P. O. *Estudo da microestrutura e da microdureza das cerâmicas piezoeletricas tipos PZT I e III utilizadas em transdutores eletroacústicos*. Centro Universitário de Volta Redonda (UniFOA), 2015.
- <sup>44</sup> JESUS, P. R. R. *Processamento e caracterização de um material cerâmico à base de alumina com gradiente funcional para aplicações balísticas*. 2021.
- <sup>45</sup> GOMES, A. V. *Estudo da adição de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na sinterização de alumina para aplicação balística*. 2004.
- <sup>46</sup> SANTOS, A. D. *Influência da adição de LiF em compósitos cerâmicos de alumina com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. 2016.
- <sup>47</sup> ROEBBEN, G.; BOLLEN, B.; BREBELS, A.; VAN HUMBEECK, J.; VAN DER BIEST, O. *Impulse excitation apparatus to measure resonant frequencies, elastic moduli, and internal friction at room and high temperature*. *Review of Scientific Instruments*, v. 68, n. 12, p. 4511-4515, 1997.
- <sup>48</sup> PEREIRA, A. H. A.; NASCIMENTO, A. R. C.; EXPOSITO, C. C. D.; MARTINS, L. T.; TONNESEN, T.; RODRIGUES, J. A. *Elastic moduli, damping and modulus of rupture changes in a high alumina refractory castable due to different types of thermal shock*. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 51, p. 151-156, 2012.

<sup>49</sup> NURAJE, N.; SU, K. *Perovskite ferroelectric nanomaterials*. *Nanoscale*, v. 5, n. 19, p. 8752–8780, 2013.