

ensayos las muestras, que se habían despolarizado debido a que la temperatura final fue superior a la temperatura de Curie, volvieron a polarizarse. Las propiedades piezoeléctricas después de esta segunda polarización no variaron sustancialmente de aquellas obtenidas sobre pastillas sin envejecer, lo que demuestra la elevada resistencia de las composiciones [PZTN OX + x%ET/IS] al envejecimiento. En la tabla V se pueden ver los valores de los parámetros piezoeléctricos antes y después del envejecimiento.

BIBLIOGRAFIA

1. VILLEGAS, M., MOURE, C., JURADO, J. R. y DURÁN, P.: *Influencia de la temperatura de calcinación sobre la sinterización de materiales cerámicos de PZT*. Próxima publicación.

2. BOWEN, H. K. y col.: *Mat. Sci. Eng.*, 44 (1980), 1-56.
3. ONODA, G. Y. y HENCH, L. L.: *Ceramic processing before firing*. Edit. Wiley and Sons, New York, 1978.
4. YAN, M. F., CANNON, R. M., CHOWDHRY, U. y BOWEN, H. K.: MIT, CPRL, 7 (1980).
5. RHODES, W. H.: *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 (1981), 19.
6. BARRINGER, E. A. y BOWEN, H. K.: *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 (1982), 12.
7. TAKAHASHI, S.: Sintering Pb(Zr,Ti)O₃ ceramics at low temperature. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19 (1980), 771-772.
8. WITTMER, D. E. y BUCHANAN, R. C.: Low temperature densification of lead zirconate titanate with vanadium pentoxide additive. *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 (1981), 8, 486-490.

BOL.SOC.ESP.CERAM.VIDR. 30 (1991) 5, 363-366

Propiedades piezoeléctricas de cerámicas y composites de titanato de plomo modificado en función de la temperatura

L. PARDO, F. CARMONA, C. ALEMANY, B. JIMENEZ, J. MENDIOLA

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. Sede A. C.S.I.C. Serrano, 144. 28006 Madrid

RESUMEN.—Propiedades piezoeléctricas de cerámicas y composites de titanato de plomo modificado en función de la temperatura.

En este trabajo se presenta la variación en función de la temperatura de los coeficientes electromecánicos de acoplo planar (K_p) y en espesor (K_t) de cerámicas de titanato de plomo modificado con Ca con relaciones Ca/Pb=24/76 y 35/65, abreviadamente PTC24/76 y PTC35/65, con diferentes densificaciones, y de sus composites con matriz de vidrio de Pb-B-Na.

En estas cerámicas, que presentan una importante anisotropía electromecánica (alta relación K_t/K_p), K_p depende de la microestructura para cada composición, mientras que las diferencias en K_t son mínimas. En cerámicas de PTC24/76 existe un intervalo de temperaturas en el que desaparece el modo planar, que varía también con la microestructura cerámica.

Los composites que utilizan como matriz vidrios inorgánicos poseen frente a los de matrices orgánicas la ventaja de poder utilizarse a mayores temperaturas como transductores. En los composites, la razón K_t/K_p se hace máxima por anulación del modo planar y se consigue una disminución de la permitividad y de la densidad del material, lo cual resulta ventajoso en aplicaciones de transducción ultrasónica.

1. INTRODUCCION

Los materiales compuestos (composites) piezoeléctricos clásicos (1), que utilizan polímeros orgánicos como matrices presentan interesantes propiedades como transductores de ultrasonidos en ecografía y como hidrófonos. Dada su reducida densidad, el acoplo con los medios de propagación (cuerpo humano, agua) es muy bueno y como sensores son mejores que las correspondientes cerámicas, en órdenes de magnitud, dependiendo de su diseño (fracción volumétrica de cerámica, conectividad (1)). No obstante, estos materiales tienen ciertas limitaciones en cuanto a su uso a temperaturas

ABSTRACT.—Piezoelectric properties of modified lead titanate ceramics and composites in a function of the temperature.

Results are reported on the thermal behaviour of the electromechanical coupling factors, K_p (planar) and K_t (thickness), for calcium-modified lead titanate ceramics with Ca/Pb ratios of 24/76 and 35/65 (PTC24/76 and PTC35/65 respectively) and their boron matrix composites.

An important microstructural dependence is found for the electromechanical anisotropy (k_t/K_p ratio) of the ceramics, due mainly to variations of K_p whereas K_t varies slightly. For PTC24/76 there is an interval of temperatures in which K_p vanishes, which is different for each ceramic microstructure.

Inorganic glass matrix composites can be used as transducer at higher temperatures than their polymer counterparts. Enhancement of the ratio K_t/K_p is found in composites, together with a decrease in dielectric permittivity and density, which makes them potentially attractive in ultrasonic transducer applications.

elevadas ($T > 100^\circ\text{C}$) por degradación de la matriz y resultan, por lo general, demasiado flexibles para ser considerados buenos emisores.

La utilización de matrices inorgánicas amorfas en la preparación de composites piezoeléctricos conduce a materiales susceptibles de utilización como transductores a temperaturas superiores a las de los composites de matrices orgánicas, o en ambientes que degraden químicamente dichas matrices.

Para poner de manifiesto lo anterior se presentan en este trabajo datos, en función de la temperatura, de los factores de acoplo electromecánicos planar y en espesor, K_p y K_t , de cerámicas de

PbTiO₃ modificado con Ca, y de composites de las mismas y vidrios de boro. Los resultados obtenidos muestran también que estos composites presentan ventajas similares a las de los composites de matriz orgánica con respecto a las correspondientes cerámicas (menores densidad y permitividad, y mayor anisotropía).

2. METODO EXPERIMENTAL

Se han estudiado cerámicas, y sus composites de conectividad 1-3 (1), de titanato de plomo modificado con calcio en una relación Ca/Pb=24/76 y 35/65, abreviadamente PTC24/76 y PTC35/65, obtenidas por un procedimiento de mezcla de óxidos con reactivación de los mecanismos de síntesis y sinterización (2). Se ha considerado en ellas el grado de densificación caracterizado por la densidad y por la contracción en diámetro, como definitorio de la microtextura cerámica.

Como matrices para los composites se han utilizado vidrios de PbO-B₂O₃-Na₂O al 50/48/2% en peso. Los composites se han preparado mediante reticulado de la cerámica por cortes y posterior impregnación en vidrio, según el procedimiento descrito en (3).

Los coeficientes de acoplo electromecánico en espesor y planar, se han determinado para discos delgados, a partir de la medida de frecuencias de resonancia en un analizador de impedancias, mediante el procedimiento normalizado del IRE (4).

Las muestras, en forma de discos delgados de caras planoparalelas, tienen dimensiones típicas de 1 mm de espesor y 15 mm de diámetro. Han sido metalizadas con Ag evaporada en vacío, y se han polarizado a 60kV · cm⁻¹, 140°C para PTC24/76 y 40 kV · cm⁻¹, 120°C para PTC35/65. Para obtener la evolución con la temperatura de los factores de acoplo se calentaron, por etapas, desde temperatura ambiente hasta por encima de la transición ferro-paraeléctrica, y las medidas se realizaron una vez estabilizada cada temperatura.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Cerámica PTC35/65

Para esta composición se han analizado dos tipos de cerámicas con distinto grado de densificación. A las primeras, de densidad aparente 6,29 g · cm⁻³ y contracción total en diámetro en los procesos de prensado y sinterización 12,52%, las denominaremos, por simplificar la referencia a las mismas en lo que sigue, cerámicas porosas. A las otras, de 6,45 g · cm⁻³ y 14,85% de contracción, las llamaremos densas. En ambos casos, las densidades relativas a la de rayos X del material (93% y 95% respectivamente) son suficientes como para que las cerámicas no presenten problemas de polarización, bajo los intensos campos eléctricos a los que se someten. Las diferencias de microestructura de estos dos tipos de cerámica se han puesto también de manifiesto mediante microscopía electrónica de barrido.

Las diferencias en cuanto a los valores de K_t son mínimas (fig. 1), y ambas cerámicas presentan un importante valor, K_t ≥ 50%, a temperatura ambiente. Conforme aumenta el contenido en Ca, las cerámicas de este sistema presentan una transición de carácter cada vez más difuso y a una temperatura progresivamente menor (5). Esto explica la variación gradual de este parámetro, desde temperaturas relativamente próximas a ambiente hasta los ≈ 130°C de la transición.

Los valores de K_p son, sin embargo, claramente distintos (menores para la cerámica porosa) en el rango de temperaturas analizado, con lo que se pone de manifiesto la influencia de la microtextura en este parámetro (fig. 2).

3.2. Composites de cerámica PTC35/65

Se han preparado composites con cerámicas de características similares a las del anterior apartado, densas y porosas. Se consigue

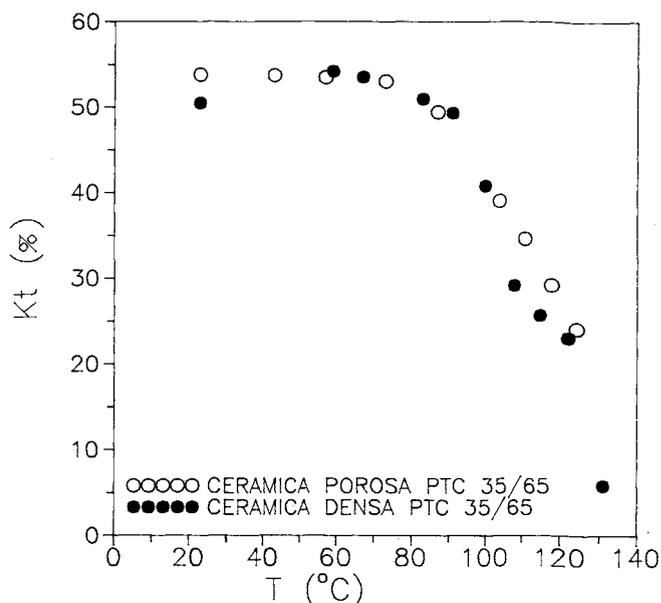


Fig. 1.—Evolución con la temperatura del coeficiente electromecánico de acoplo en espesor para cerámicas densas y porosas de PTC35/65.

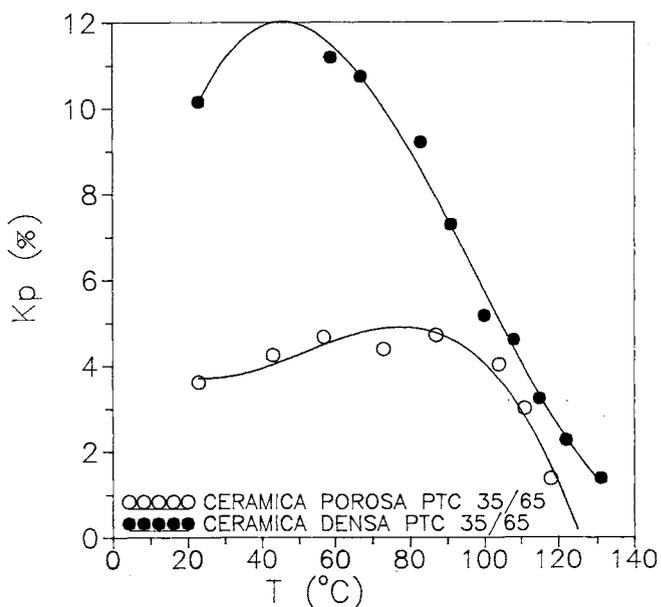


Fig. 2.—Coeficiente electromecánico de acoplo planar en función de la temperatura para cerámicas densas y porosas de PTC35/65.

en los composites una moderada pero interesante disminución de la densidad del material, entre 4,5 y 5,5 g · cm⁻³ según la cerámica utilizada y su fracción volumétrica en el material (entre 30 y 40% en los casos estudiados). La disminución de densidad implica disminución de impedancia acústica y mejor acoplo entre transductor y medio de propagación. La razón entre la longitud de los lados de los elementos cerámicos y el espesor del composite es de ≈ 1,5, con objeto de separar las frecuencias de las resonancias asociadas a tales dimensiones.

También se observa una importante reducción de la permitividad en los composites, $K_{33}^T \approx 150$, con respecto a la de las correspondientes cerámicas, $K_{33}^T \approx 450-650$.

Las diferencias entre los dos tipos de composite no son muy acusadas por lo que se refiere a la dependencia de K_t con respecto a la temperatura; aunque los valores son menores en todo el rango de temperaturas para el correspondiente a la cerámica densa (figs. 3

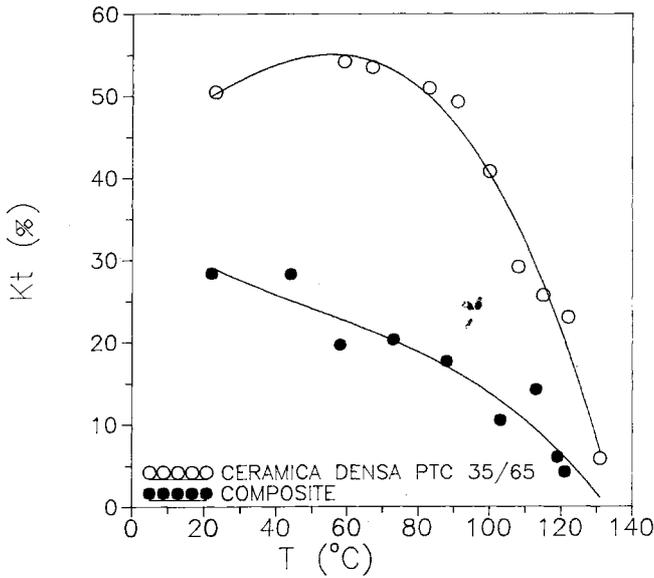


Fig. 3.—Variación con la temperatura del coeficiente electromecánico de acoplo en espesor para cerámica de PTC35/65 densa y su correspondiente composite.

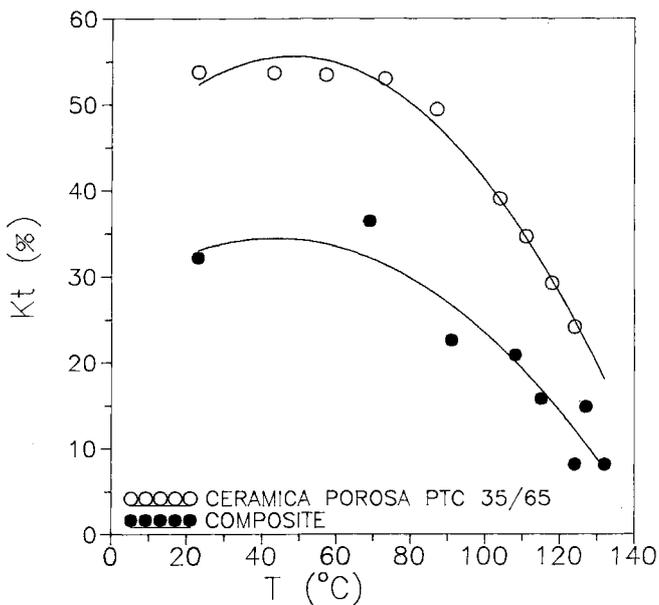


Fig. 4.—Evolución con la temperatura del coeficiente electromecánico de acoplo en espesor para cerámica de PTC35/65 porosa y su correspondiente composite.

y 4). Conforme se comprobó anteriormente (6), debido a las tensiones intergranulares que el proceso conlleva, en las cerámicas más densas la capacidad de reorientación de los dominios de 90° es menor. Este efecto puede verse favorecido en los elementos cerámicos del composite inmersos en la matriz de vidrio, más rígida que la propia cerámica ($E_{cer}=100-150$ GPa, $E_{vid}=45-50$ GPa). La mayor polarizabilidad de la cerámica porosa revierte así en mayores valores de K_t en el composite.

La anisotropía electromecánica se ve claramente reforzada en los dos tipos de composite con respecto a la cerámica correspondiente. En el de cerámica porosa no aparece modo de vibración planar; y en el de cerámica densa, el espectro de esta resonancia consiste en unos máximos de R y G equivalentes muy amortiguados y solapados, que no permiten el cálculo de K_p .

3.3. Cerámica de PTC24/76

Las cerámicas estudiadas en este caso vienen caracterizadas por unos valores de densidad y contracción de $6,55 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ y 14%, a las que denominaremos porosas, y $6,70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ y 14,55%, a las que denominaremos densas, con densificaciones del 91% y 93% respectivamente.

En estas cerámicas, K_t presenta un valor similar al de las cerámicas de PTC35/65, pero con una mayor estabilidad térmica (fig. 5), por ser su temperatura de transición mayor ($\approx 270^\circ\text{C}$) y por ser la transición menos difusa.

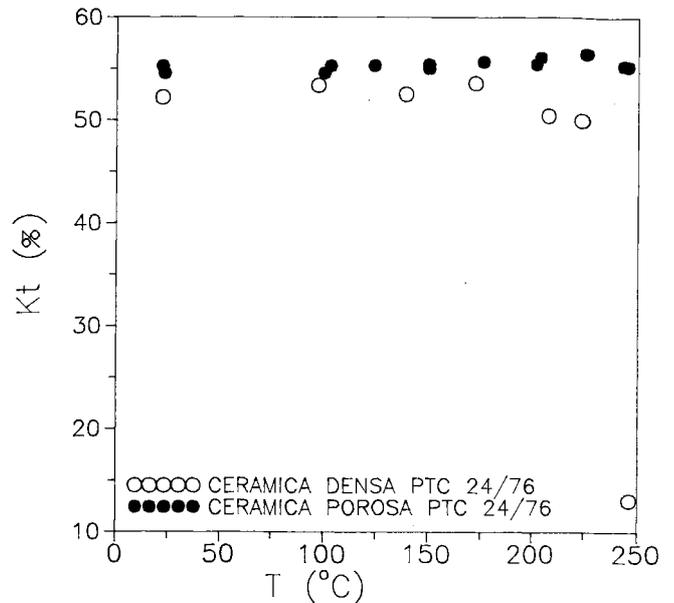


Fig. 5.—Estabilidad térmica del coeficiente electromecánico de acoplo en espesor para cerámicas densa y porosa de PTC24/76.

La evolución con la temperatura de los espectros de resonancia para la vibración planar es claramente distinta para los dos tipos de cerámica. En las que denominamos porosas, los máximos de R y G correspondientes al modo de vibración planar se amortiguan y solapan, llegando a desaparecer entre 150 y 200°C, para reaparecer antes de perderse el comportamiento piezoeléctrico por proximidad a la transición. Para estas cerámicas, en todo el rango de temperaturas estudiado es imposible el cálculo de K_p , mientras que para las densas oscila entre el 2 y 5%. La existencia de un mínimo en el valor de K_p cerca de los 0°C ha sido observada, por otros autores (7), en cerámicas de esta composición para las que no se especifican condiciones de microtextura, pero que probablemente sean de alta densificación.

La alta anisotropía electromecánica y estabilidad térmica de estas cerámicas se presentan junto con una permitividad menor que las de PTC35/65, $K_{33}^T \approx 200$.

3.4. Composites de cerámica de PTC24/76

Las interesantes propiedades ferropiezoeléctricas de la cerámica de PTC24/76 se ven acompañadas de una alta anisotropía cristalina, definida por una razón entre parámetros de red tetragonal $c/a=1.040$, frente a $c/a=1.019$ en PTC35/65. Esto da lugar, al enfriar, a una importante dilatación al pasar por la transición de fase cúbica-paraeléctrica a tetragonal-ferroeléctrica. Como consecuencia se producen fuertes tensiones, y las consiguientes fracturas, en la matriz de vidrio del composite, durante el proceso de preparación. Dadas estas dificultades, sólo se han podido obtener en este caso muestras con cierta cantidad de grietas que, no obs-

tante su deficiente calidad mecánica, han podido ser polarizadas y caracterizadas.

Es posible observar también en estos composites una reducción de la permitividad dieléctrica, $K_{33}^T \approx 100$, con respecto a la de la cerámica correspondiente.

Se observa, asimismo, una disminución de K_t , debida probablemente a las deficiencias mecánicas del material, lo que da lugar también a una notable dispersión de los datos. Sin embargo, estos valores de K_t permanecen bastante estables, al igual que en la cerámica, hasta la transición (fig. 6).

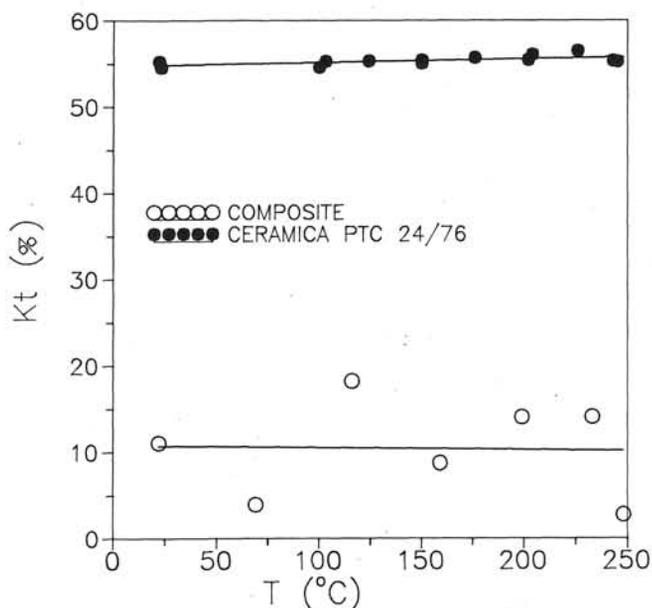


Fig. 6.—Comparación entre coeficientes electromecánicos de espesor de cerámica y composite de PTC24/76.

En cuanto a los modos planares, si aparecen es en forma de máximos de R y G equivalentes muy amortiguados y solapados que no permiten el cálculo de K_p .

4. CONCLUSIONES

1. En cerámicas de PTC35/65 se pone de manifiesto la dependencia de la permitividad dieléctrica y de la anisotropía electromecánica con respecto a la microtextura de la cerámica, así como la conveniencia, para conseguir la más interesante combinación de las mismas ($K_{33}^T \approx 450$ y $K_t/K_p = 50/6$) de utilizar cerámicas con ni-

veles de densificación elevados (93%), pero no necesariamente máximos.

2. En la preparación de composites de matriz de vidrio, se consigue aprovechar el carácter piezoelectrico de la cerámica PTC35/65 en un intervalo de temperaturas superior al de los composites de matriz orgánica; y las ventajas con respecto a las cerámicas correspondientes son, además, similares: reducción de densidad, reducción de permitividad y aumento de la anisotropía electromecánica.

3. Para cerámicas de PTC24/76 se consigue la mayor anisotropía electromecánica ($K_p \approx 0$) con alta estabilidad en temperatura, acompañada de una reducida permitividad dieléctrica ($K_{33}^T \approx 180$) hasta temperaturas muy próximas a la de transición ($T \approx 240^\circ\text{C}$).

4. Se hace evidente el interés por conseguir vidrios para su utilización como matrices en materiales compuestos, que puedan compatibilizarse con los rígidos requerimientos de la cerámica de PTC24/76. De esta manera se conjugarían las ventajas conseguidas en el composite con respecto a la cerámica y las interesantes propiedades de la composición PTC24/76.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la colaboración de D^a C. Fandiño y D. F. Díaz en la preparación de los materiales estudiados. Este trabajo ha sido financiado por la CICYT (proyecto MAT88-0164).

BIBLIOGRAFIA

1. NEWNHAM, R. E., SKINNER, D. P. y CROSS, L. E.: Connectivity and piezo-pyroelectric composites. *Mat. Res. Bull.*, 13 (1978), 525.
2. DEL OLMO, L. y col.: Patente española de invención n^o 555469.
3. PARDO, L., JIMÉNEZ, B., ALEMANY, C. y MENDIOLA, J.: Preparación y propiedades piezoelectricas de materiales compuestos cerámica-vidrio. III Reunión Nacional de Ciencia de Materiales. Libro de actas, pp. 162-164 (1990).
4. IEEE Standard on Piezoelectricity Std-176 (1978).
5. MENDIOLA, J., JIMÉNEZ, B., ALEMANY, C., PARDO, L. y DEL OLMO, J.: Influence of Ca on the ferroelectricity of modified lead titanate ceramics. *Ferroelectrics*, 94 (1989), 183-188.
6. MENDIOLA, J., PARDO, L., CARMONA, F. y GONZÁLEZ, A. M.: Study of poling in Ca modified lead titanate ceramics. *Ferroelectrics*, 109 (1990), 125-130.
7. DAMJANOVIC, D., GURURAJA, T. R., JANG, S. J. y CROSS, L. E.: Temperature behaviour of the complex piezoelectric d_{31} coefficient in modified lead titanate ceramics. *Mat. Lett.*, 4 (10) (1986), 414-419.