

# Densificación de cerámicas de PZN-10PT a partir de polvos sintetizados por el método de reacción por combustión

C. F. V. Raigoza <sup>1</sup>, J.A. Eiras <sup>2</sup>, Ruth H. G. A. Kiminami <sup>3</sup> y D. Garcia <sup>4</sup>

Recepción: 25-03-2014, Aceptación: 16-05-2014, En línea: 01-07-2014

MSC: 74E15, 74E40, 74N15, PACS: 80, 81

doi:10.17230/ingciencia.10.20.1

---

## Resumen

Monocristales de  $((1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{PZN}-x\text{PT})$  con estructura perovskita, muestran excelentes propiedades dieléctricas, ópticas y electrostrictivas en composiciones cerca a la frontera de fase morfotrópica (FFM),  $x \sim 0,09$ . La preparación de cerámicas con composiciones cercanas a la FFM por métodos convencionales, conduce a cerámicas con estructura pirocloro. En este trabajo, polvos de  $((1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3\text{-PZN}-x\text{PT})$  con  $x = 0,10$  fueron sintetizados por el método de reacción por combustión. Como combustibles fueron usados:  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  y  $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$ . El resultado indica que el mayor porcentaje de fase perovskita ( $\sim 70\%$ ) fue obtenido usando

---

<sup>1</sup> Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, gure@unicauca.edu.co, Universidad del Cauca, Popayán, Colombia.

<sup>2</sup> Doctor en Metalurgia Física, eiras@df.ufscar.br, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil.

<sup>3</sup> Doctora en Ingeniería de Materiales, ruth@power.ufscar.br, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil

<sup>4</sup> Doctora en Física, ducinei@df.ufscar.br, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil.

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 / \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  (razón 50/50). Esta fase es mantenida al sinterizar la muestra a  $1000^\circ\text{C}$  en atmósfera de nitrógeno.

**Palabras clave:** PZN-PT; perovskita; auto-combustión; dilatometría.

---

## Densification of PZN-10PT Ceramics from Powders Obtained by the Combustion Reaction Synthesis

---

### Abstract

$((1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{PZN}-x\text{PT})$  single crystals with perovskite structure near to the morphotropic phase boundary (MPB),  $x=0, 09$ , exhibit unusual large dielectric and piezoelectric constants. Preparation of PZN-PT ceramics with composition near to the MPB using conventional methods leads to ceramics with pyrochlore structure. In this paper,  $((1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-\text{PZN}-x\text{PT})$  powders with  $x = 0, 10$  were synthesized by the combustion reaction method.  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  y  $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$  were used as fuels. Results show that a maximum of 70% of perovskite phase was obtained using  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 / \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  (in relation 50/50). The afore mentioned phase is preserved when sintering the sample at  $1000^\circ\text{C}$ , during 4h on nitrogen atmosphere.

**Key words:** PZN-PT; perovskite phase; combustion synthesis; dilatometry.

---

## 1 Introducción

La solución sólida entre el  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZN) y el  $\text{PbTiO}_3$  (PT) tiene una frontera de fase morfotrópica (FFM) a  $\sim 10\%$  molar de PT [1]. Monocristales con composición cerca a la FFM presentan extremadamente grandes valores en su constante dieléctrica y en sus coeficientes piezoeléctricos [2]. Sin embargo, ha sido reportado que cristales de 0,90PZN-0,10PT (PZN-10PT) son termodinámicamente inestables sobre un amplio rango de temperaturas ( $600 - 1400^\circ\text{C}$ ) [3]. Wakiya y colaboradores [4] estudiaron la estabilidad térmica del PZN para una atmósfera saturada en vapor de  $\text{PbO}$  y concluyeron que es imposible la síntesis de cerámicas de PZN en un rango de temperatura entre  $900^\circ\text{C} - 1200^\circ\text{C}$ , ellos también muestran que en este rango de temperatura la fase perovskita se descompone en las fases pirocloro,

ZnO y PbO. La presencia de fases indeseables, tal como la pirocloro, aun en pequeñas cantidades genera el detrimento de las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas. Este trabajo presenta un análisis de la influencia del combustible en la síntesis de polvos del sistema ferroeléctrico PZN-10PT por reacción de combustión. El proceso está basado en el principio que, una vez iniciada la reacción por una fuente externa, ocurre una reacción exotérmica haciendo la reacción auto-sostenible generando el producto final en un corto periodo de tiempo [5]. Algunos autores también señalan que es necesario incorporar una ayuda externa para favorecer la reacción de combustión [6],[7]. Para lograr esto, fue incorporado nitrato de amonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) como un oxidante adicional, este aditivo proporciona un aporte extra de  $\text{NO}_3^-$ , haciendo que el proceso de descomposición sea altamente exotérmico y genere sólo productos gaseosos [8]. La adición de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  aumenta los gases de combustión, cuyo efecto es el de ampliar la estructura espumosa más allá de la obtenida cuando se utilizan sólo los precursores metálicos y eventualmente aumenta el área superficial. La adición de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  a la mezcla ocasiona que la síntesis de combustión termine rápidamente y a menor temperatura [8]. Para este propósito fueron usados cuatro tipos de combustibles: urea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ), glicina ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ), mezcla de  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  (razón 50/50) y tetraformal triazina ( $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$ ). Posteriormente fueron compactadas muestras en forma de paralelepípedo a partir de polvos sintetizados con la mezcla de urea/glicina, a estas muestras les fue realizado un análisis dilatométrico en aire y nitrógeno.

## 2 Materiales y métodos

Como fuente de los cationes plomo, zinc, niobio y titanio, fueron usados  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Merck, pureza 99.5%),  $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Merck, pureza 99.5%),  $\text{NH}_4\text{H}_2 \cdot [\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (CBMM, 99%),  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Ti}$  (Merck, pureza 95%). El  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  fue adicionado en una relación 1 : 5 molar, precursores : nitrato de amonio. La cantidad a utilizar de nitrato de plomo, acetato de zinc, complejo amoniacal de niobio y tetraetilortotitanato fue calculada a partir de

la estequiometría de la composición 0,90PZN-0,10PT. La cantidad de combustible necesaria fue calculada con base en sus valencias totales de oxidación y reducción (C=+4, H=+1, Pb=+2, Zn=+2, Nb=+5, Ti=+4, O=-2, N=0), las cuales fueron utilizadas como coeficientes en el balance estequiométrico,  $\varphi = 1$ , en la Ecuación (1) [9]:

$$\varphi = \frac{\sum(\text{reductores})}{\sum(\text{oxidantes})} \quad (1)$$

Para evaluar la influencia del combustible en la formación de la fase deseada, se utilizaron cuatro tipos de combustible diferentes: urea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ), glicina ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ), mezcla de urea y glicina (50/50) y TFTA ( $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$ ). El TFTA fue preparado por la adición, gota a gota, de 4 moles de formaldeído en 3 moles de hidrazina, manteniendo una temperatura inferior a  $5^\circ\text{C}$ . Esa adición genera una reacción exotérmica, donde se obtiene una masa viscosa de color blanco, la cual fue filtrada, lavada con agua destilada y, posteriormente, sometida a secado en una estufa de vacío, a  $\sim 60^\circ\text{C}$ , por dos días. Inicialmente, los precursores de plomo y zinc fueron disueltos separadamente en una cantidad mínima de agua y los precursores de titanio y niobio fueron disueltos en una solución 1M de ácido nítrico hasta alcanzar su completa disolución. Las soluciones que contienen los precursores fueron colocadas en un crisol de sílica vítrea, y posteriormente fue adicionado el combustible; este proceso se llevó a cabo en continua agitación. La solución se mantiene a una temperatura de  $\sim 100^\circ\text{C}$  en una estufa marca Quimis, por el período de tiempo que permita la eliminación considerable del líquido presente; posteriormente el crisol se introduce en una mufla (marca EDG, modelo 3000) pre-calentada a una temperatura de  $\sim 400^\circ\text{C}$ ; tal disposición imposibilitó la medida de la temperatura que alcanza la mezcla cuando se genera la reacción. El resultado fue el desarrollo de una combustión simultánea, cuando el sistema alcanzó la temperatura de ignición; este procedimiento fue usado para los cuatro combustibles utilizados. Los polvos con mayor porcentaje de fase perovskita fueron conformados en muestras en forma de cilindro de 10 mm de diámetro, para esto el polvo se mezcló con 2% en peso de polivinil butiral (PVB) diluido en ace-

tona, para garantizar la forma de la muestra el polvo más el ligante fueron sometidos a prensado uniaxial, aplicando una fuerza de 4 toneladas por un tiempo de 5 minutos; posteriormente las muestras fueron sometidas a prensado isostático en frío, aplicando una fuerza de 25 toneladas durante 20 minutos, con el fin de obtener un compacto en verde homogéneo. De estas muestras se obtuvieron paralelepípedos regulares a los que se les eliminó el ligante por medio de tratamiento térmico a una temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$  por 3 horas, realizado en una mufla marca EDG, modelo 3000. Los paralelepípedos fueron sometidos a análisis dilatométrico en atmósferas de aire y nitrógeno. Los polvos y las cerámicas fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) usando un difractómetro Siemens 5100, radiación  $\text{CuK}_{\alpha}$ , un paso de  $0.02^{\circ} 2\theta/\text{min}$ , en un rango para  $2\theta$  de  $20\text{-}60^{\circ}$ ; una forma aproximada de determinar la cantidad relativa de la fase perovskita utilizando los patrones de difracción de rayos-X es mediante el uso de la expresión (2) [3]:

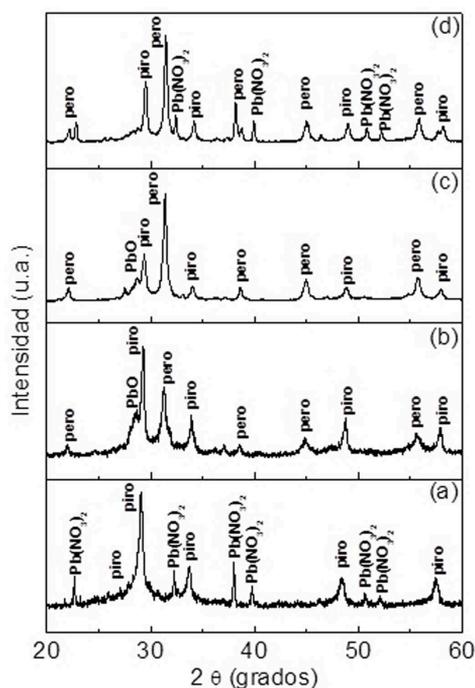
$$\% \text{ Fase Pero}(\%) = \frac{I_{\text{perovskita}(110)}}{I_{\text{perovskita}(110)} + I_{\text{pirocloro}(220)} + I_{\text{PbO}(200)} + I_{\text{Pb(NO}_3)_2(220)}} \quad (2)$$

donde  $I_{\text{perovskita}}$ ,  $I_{\text{pirocloro}}$ ,  $I_{\text{PbO}}$  and  $I_{\text{Pb(NO}_3)_2}$  representan las intensidades de los picos mayores de las fases perovskita (110), pirocloro (220), óxido de plomo (200) y nitrato de plomo (220), respectivamente. Polvos y cerámicas fueron caracterizados por microscopia electrónica de barrido, usando un microscopio Philips XL30-FEG, equipado con microanálisis por espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

### 3 Resultados y discusión

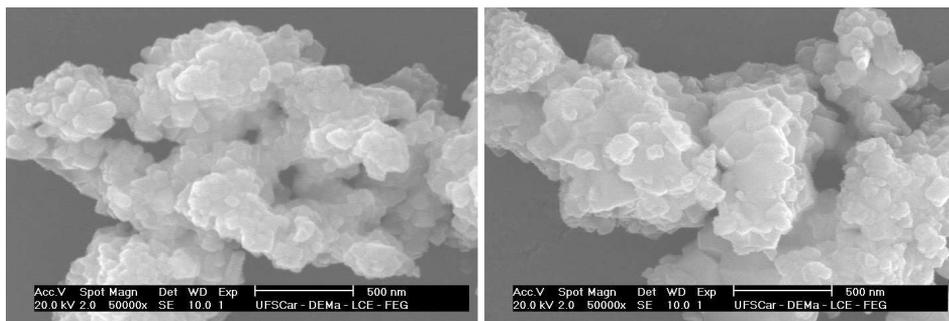
En la Figura 1, son presentados los perfiles de difracción de rayos X de los polvos obtenidos directamente del proceso de reacción por combustión, utilizando los combustibles: urea, glicina, mezcla de urea/glicina (50/50) y TFTA. Se puede observar que la urea (Figura 1a) es capaz de generar sólo la energía que se requiere para sintetizar la fase pirocloro, sin embargo se observa una cantidad (30%) del nitrato de plomo utilizado como precursor, cuando se usa glicina

como combustible (Figura 1b) se observan picos de las fases pirocloro (48%), PbO (~ 21%) y perovskita (~ 31%). Cuando la mezcla de glicina/urea, en razón 50/50, es usada como combustible (Figura 3c), se encuentra una concentración de la fase ferroeléctrica de ~ 69% y como fases no deseadas se encuentran las fases pirocloro y óxido de plomo. Resultado nuevo, como también sorprendente, por la cantidad de fase perovskita obtenida directamente del proceso de combustión, sin ningún tratamiento térmico posterior. Con el uso de TFTA como combustible (Figura 1d), se obtiene una concentración de ~ 63% de la fase perovskita, como fases secundarias se observan la fase pirocloro y óxido de plomo. Un resultado también bueno y nuevo.



**Figure 1:** Patrones de difracción de rayos X de polvos del sistema 0,90PZN-0,10PT obtenidos directamente de la síntesis por combustión, usando una mezcla con 200 mL de agua, nitrato de amonio, y como combustible: (a) urea, (b) glicina, (c) mezcla de urea/glicina (50/50) y (d) TFTA, sin tratamiento térmico.

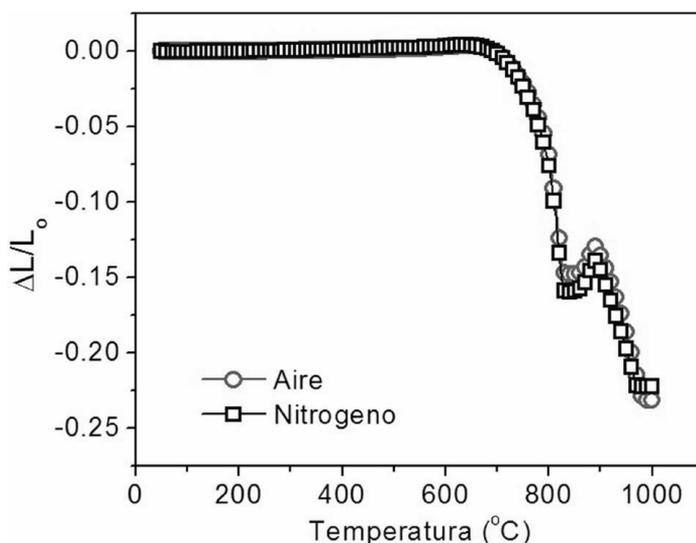
Las micrografías de los polvos cerámicos obtenidos usando la mezcla de urea/glicina y TFTA son presentados en las Figuras 2a y 2b respectivamente. Se puede observar en los dos casos que las partículas son nanométricas y hay presencia de aglomerados. Se confirma así, por tanto, que la combinación de glicina y urea, por lo menos en la razón 50/50 (para la mezcla con 200 mL de agua, y con nitrato de amonio como aditivo), al contrario de los resultados mediocres que cada combustible proporciona separadamente, es adecuada para la síntesis por combustión de PZN-PT, con altas concentraciones de fase perovskita, mayores aun que cuando se utiliza el combustible TFTA. Se observa así, que el conjunto de precursores utilizados, posibilitó resultados inéditos para la síntesis por combustión de polvos de PZN-PT, en las condiciones evaluadas. Resultados (de la formación de fase perovskita con concentraciones de hasta  $\sim 70\%$ , sin tratamientos térmicos adicionales) hasta entonces no habían sido presentados en la literatura, aunque habían sido indicados como posibles por Sekar y colaboradores [6],[7].



**Figure 2:** Micrografías de polvos cerámicos con composición 0,90PZN-0,10PT obtenidos por el método de reacción por combustión cuando fue usado como combustible mezcla de (a) urea/glicina y (b) TFTA.

La densidad de las muestras en verde, obtenidas de los polvos sintetizados por el método de reacción por combustión usando una mezcla de glicina/urea (50/50) con  $\sim 70\%$  de concentración de fase perovskita fue de  $4,33 \text{ g/cm}^3$ . A estas muestras se le realizaron estudios

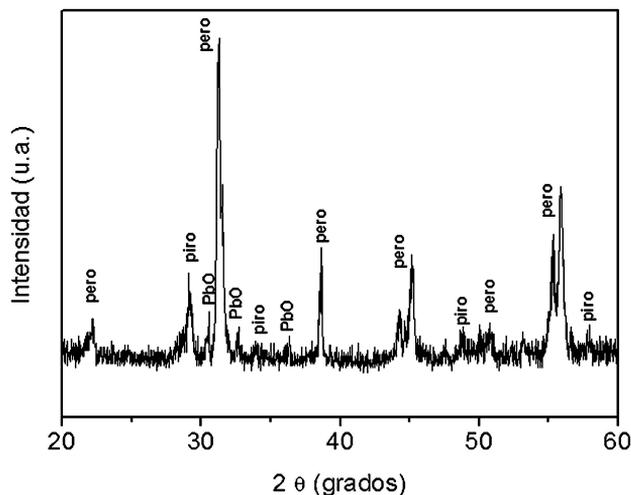
de dilatométrica; en la Figura 3 se presentan las curvas resultado de este análisis para dos atmósferas: aire y nitrógeno, donde se observa que el comportamiento de la contracción lineal es similar para las dos atmósferas. En ambas curvas, vemos que, entre  $700^{\circ}\text{C}$  y  $1000^{\circ}\text{C}$ , el material se contrae cerca de 25%; entre  $\sim 830^{\circ}\text{C}$  y  $\sim 900^{\circ}\text{C}$ , sin embargo, el material sufre un proceso de dilatación discreto. La densidad de la cerámica obtenida después del análisis dilatométrico fue de  $7,01\text{ g/cm}^3$ .



**Figure 3:** Curvas de dilatométrica, en aire y nitrógeno, para el sistema 0,90PZN-0,10PT, obtenido por el método de combustión usando como combustible la mezcla glicina/urea ( $\sim 70\%$  de fase perovskita). Tasa de calentamiento  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

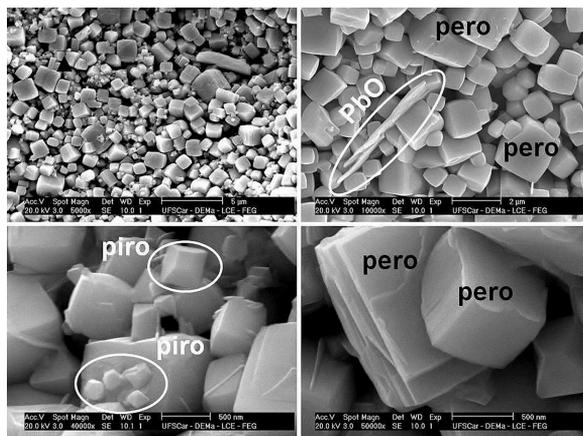
El aspecto de la muestra, después del análisis, fue de un cuerpo cerámico altamente poroso; esto se debe, probablemente, a la pérdida de masa durante el proceso de análisis. En el material utilizado para el estudio dilatométrico, en atmósfera de nitrógeno, se realizó análisis por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. El perfil de difracción de rayos X es presentado en la Figura 4, tal perfil corresponde al interior de la muestra, observándose que la fase perovskita es mayoritaria. Los porcentajes de las fases presentes

en la muestra (perovskita, pirocloro y óxido de plomo) son iguales a las del polvo de partida. Ese es un resultado inédito que indica lo promisorio que es el procesamiento de cerámicas de PZN-PT a partir de polvos sintetizados por reacción de combustión.



**Figure 4:** Patrón de difracción de rayos-X de la superficie de fractura del interior de la muestra, obtenida a partir de polvos sintetizados por combustión, y sometidos a análisis de dilatometría hasta una temperatura de  $1000^{\circ}\text{C}$ , en atmósfera de nitrógeno.

En la Figura 5, es presentada la microscopía electrónica de barrido realizada a la superficie de fractura del interior de la misma muestra, para diferentes aumentos. Como se puede observar, la muestra no es densa, lo que confirma el aspecto que presentó externamente. Con el análisis de EDS, se puede comprobar que la composición de los cristales es coherente con los resultados de difracción presentados en la Figura 4. La morfología de los granos de perovskita es de paralelepípedos regulares, y la mayoría tienen un tamaño inferior de  $1\mu\text{m}$ .



**Figure 5:** Microscopia electrónica de barrido de la superficie de fractura del interior de la muestra del sistema 0,90PZN-0,10PT, sometida a análisis de dilatometría hasta una temperatura de  $1000^{\circ}\text{C}$ , para diferentes aumentos: (a) 5000X, (b) 10000X, (c) 40000X y (d) 50000X. Con análisis de EDS, fueron identificadas las fases: pirocloro (piro), perovskita (pero) y  $\text{PbO}$  ( $\text{PbO}$ )

## 4 Conclusiones

Con el método de síntesis por combustión es posible obtener fase perovskita mayoritaria en polvos de PZN-PT. Eso se debe, probablemente, al hecho de que la síntesis es realizada en condiciones fuera del equilibrio (alta temperatura en un tiempo muy pequeño), lo que torna posible cristalizar la fase perovskita, que exige mayor energía térmica que la fase pirocloro. Sin embargo factores como el tipo de combustible, homogeneización de la mezcla, reactivos utilizados favorecen las condiciones en las cuales la reacción puede ser generada.

## Agradecimientos

Los autores agradecemos a la Universidad del Cauca por el apoyo brindado durante el desarrollo de esta investigación y a la Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) por la donación del oxalato amoniacal de niobio utilizado en este estudio.

## References

- [1] D. E. Cox, B. Noheda, and G. Shirane, “Universal phase diagram for high-piezoelectric perovskite systems,” *Applied Physics Letter*, vol. 79, no. 3, pp. 400–402, 2001. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1384475> 12
- [2] K. Kuwata, M. Uchino, and S. Nomura, “Dielectric and Piezoelectric Properties of  $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{0.3}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3)-0.09\text{PbTiO}_3$  Single Crystals,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 21, no. 9, pp. 1298–1302, 1982. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.21.1298> 12
- [3] H. M. Jang, S. H. Oh, and J. H. Moon, “Thermodynamic Stability and Mechanisms of Formation and Decomposition of Perovskite  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  Prepared by the  $\text{PbO}$  Flux Method,” *Journal of American Ceramic Society*, vol. 75, no. 1, pp. 82–88, 1992. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb05446.x> 12, 15
- [4] N. Wakiya, “Thermal stability of  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZN) and consideration of stabilization conditions of perovskite type compounds,” *Materials Research Bulletin*, vol. 30, no. 9, pp. 1121–1131, 1995. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025540895001026> 12
- [5] R. Kiminami, “Combustion and synthesis of nanopowder ceramic powders,” *Kona Powder and Particle*, vol. 19, pp. 156–165, 2001. [Online]. Available: [https://www.jstage.jst.go.jp/article/kona/19/0/19\\_2001019/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/kona/19/0/19_2001019/_pdf) 13
- [6] M. A. Sekar, A. Halliyal, and K. C. Patil, “Synthesis, characterization and properties of lead-based relaxor ferroelectrics,” *Journal of Materials Research*, vol. 5, pp. 1210–1218, 1996. 13, 17
- [7] M. A. Sekar and A. Halliyal, “Low-temperature synthesis, characterization, and properties of lead-based ferroelectric niobates,” *Journal of American Ceramics Society*, vol. 81, no. 2, pp. 380–388, 1998. 13, 17
- [8] O. Burgos-Montes and E. al, “Influence of combustion aids on suspension combustion synthesis of mullite powders,” *Journal of European Ceramic Society*, vol. 26, no. 15, pp. 3365–3372, 2006. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221905007612> 13
- [9] S. R. Jain, K. C. Adiga, and V. R. Verneker, “A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures,” *Combustion and Flame*, vol. 40, pp. 71–79, 1981. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010218081901115> 14