

CARACTERIZACIÓN DE POLVOS DE BZT OBTENIDOS POR ACTIVACIÓN MECANOQUÍMICA

CARACTERIZATION OF BZT POWDERS PREPARED BY MECANO-CHEMICAL ACTIVATION.

A. Di Loreto⁽¹⁾, A. Frattini⁽¹⁾, S. Barolin⁽²⁾ y O. de Sanctis⁽²⁾

(1)Área Física - Dpto. Química-Física. - Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas (FCBYF) - Universidad Nacional de Rosario

Suipacha 531 (2000) - Rosario - Santa Fe - Argentina

(2)Laboratorio de Materiales Cerámicos - Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura (FCEIA) - Universidad Nacional de Rosario - CONICET

Avda. Pellegrini 250 - (2000) Rosario - Santa Fe - Argentina

e-mail: diloreto@fceia.unr.edu.ar

En este trabajo, se estudia la preparación de polvos de BZT ($\text{BaZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$) a partir de activación mecánico química de BaCO_3 , ZrO_2 y TiO_2 . Se analiza el efecto de la molienda en un planetary ball milling, sobre la temperatura de cristalización de polvos BZT de dos composiciones nominales diferentes ($x = 0,05$ y $x = 0,25$). Los métodos de caracterización usados fueron difracción de rayos X, análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD, ATG) y microscopía electrónica (SEM) con EDAX. Se presenta la evolución de la cristalización de los polvos activados por molienda de alta energía y el efecto del tiempo de molienda sobre la cristalización del BZT calcinado por 2 hs a 1200 °C. Tras 4 horas de molienda, la muestra de $\text{BaZr}_{(5)}\text{Ti}_{(95)}\text{O}_3$ cristaliza, casi totalmente, a 800 °C pero la de $\text{BaZr}_{(25)}\text{Ti}_{(75)}\text{O}_3$ no llega a hacerlo a 1200 °C.

Palabras Claves: BZT, polvos, ball milling, activación mecanoquímica.

In this paper, preparation of BZT ($\text{BaZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$) powders from mechanochemical activation of BaCO_3 , ZrO_2 and TiO_2 is studied. The grinding effect, by using a planetary ball milling, on the cristalization temperature of BZT powders with two different compositions ($x = 0.05$ and $x = 0.25$) is analysed. X-ray diffractometry, Differential thermal Analysis (DTA), Thermo Gravimetric Analysis (TGA) and scanning electronic microscopy (SEM) with EDAX were used as characterization methods. Crystallization behavior of powders activated by high energy grinding and the effect of grinding time on the BZT crystallization, calcinated by 2 hours at 1200 °C, are shown. After grinding by 4 hours, the $\text{BaZr}_{(5)}\text{Ti}_{(95)}\text{O}_3$ sample is almost fully crystallized at 800 °C but the $\text{BaZr}_{(25)}\text{Ti}_{(75)}\text{O}_3$ sample is not crystallized at 1200 °C.

Keywords: BZT, powders, ball milling, mechanochemical activation.

I. INTRODUCCIÓN

Las soluciones sólidas basadas en BaTiO_3 son materiales favorables al medio ambiente con propiedades similares a los electrocerámicos basados en Pb.

El sistema BZT, $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$, es estudiado debido a los mecanismos de formación de fases, características polares locales y propiedades dieléctricas únicas (alta permitividad, resistencia y tunability) que lo constituye en un candidato prometedor para usos electrónicos tales como capacitores de múltiples capas, sensores infrarrojos y dispositivos de memorias^(1, 2). Las características mencionadas dependen de la materia prima, composición, procesamiento, microestructura, temperatura, nivel de la porosidad, tamaño de grano, fases secundarias, campo eléctrico y frecuencia⁽³⁾.

Recientemente, la activación mecanoquímica ha adquirido gran importancia para producir reacciones en estado sólido a menores temperaturas que las utilizadas en los métodos convencionales de preparación de polvos.

El objetivo es entonces preparar cerámicos con una temperatura más baja de sinterización sin detrimento de su propiedades.

En el presente trabajo se estudia la preparación de polvos de $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ a partir de molienda de alta energía y se realiza su caracterización estructural y morfológica en función del tratamiento térmico.

II. MÉTODOS.

Experimental.

Los polvos se obtuvieron por reacción de estado sólido a partir de una mezcla de carbonato de bario, óxido de circonio y óxido de titanio con composiciones nominales $x = 0,25$ y $x = 0,05$.

Los tiempos de activación mecánica se variaron entre 1 y 4 hs. en un planetary ball milling (Torrey Hills Tech.) con jarras y bolas de circona para evitar la contaminación. La relación peso de bolas/peso de óxidos utilizada fue 10:1.

Tras la molienda, las muestras se calcinaron a temperaturas entre 600 y 1200 °C durante 2 hs en

atmósfera normal. Las diferentes muestras se analizaron mediante Difractometría de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido (Phillips 505) y EDAX. La descomposición se estudió mediante Análisis Térmico Diferencial y Análisis Termogravimétrico (Shimadzu DTG60) entre temperatura ambiente y 1200 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Para la caracterización por difracción de rayos X (DRX) se utilizó un difractómetro Phillips PW1700 usando radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) y un monocromador de grafito (con un paso de $2\theta = 0,02^\circ$ y 5 segundos de tiempo en cada paso).

III. RESULTADOS.

Las figuras 1 y 2 muestran los análisis termogravimétricos (ATG) y los térmicos diferenciales (ATD) de BZT05 ($\text{BaZr}_5\text{Ti}_9\text{O}_3$) con moliendas de 1 y 4 hs respectivamente, la derivada del ATD se muestra en la ventana. Una pequeña pérdida de masa inicial de aproximadamente el 1 %, a 100 °C, es atribuida a la evaporación de agua absorbida.

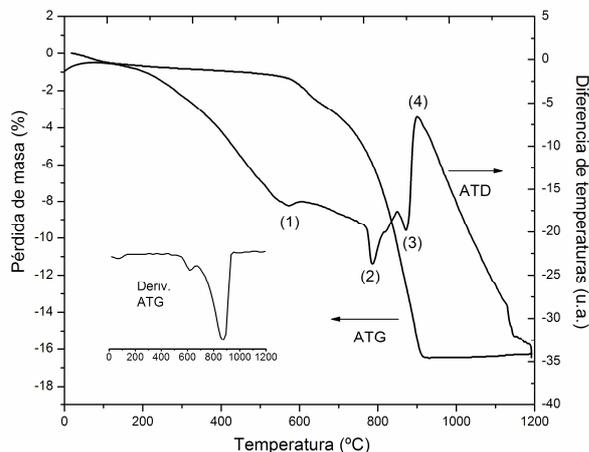


Figura 1: ATG – DTA de BZT05, 1 hs de molienda.

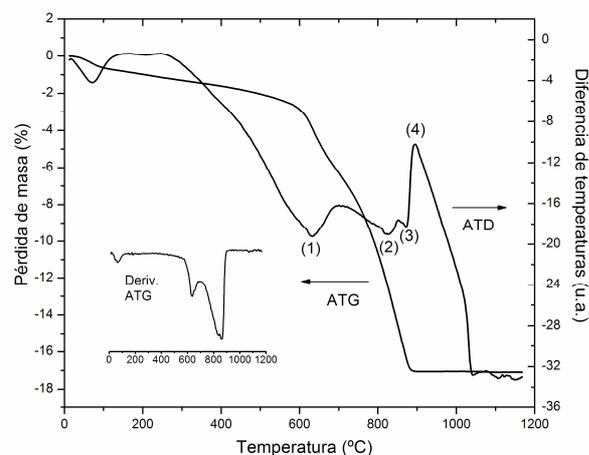
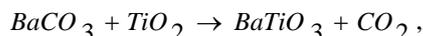


Figura 2: ATG – DTA de BZT05, 4h de molienda.

En ambas figuras se observan tres picos endotérmicos y uno exotérmico. En la Figura 1, el pico (1) (575 °C, ATD) resulta de la superposición de dos eventos:

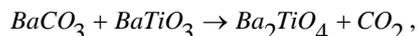
a) la transición alotrópica $\gamma\text{BaCO}_3\text{-}\alpha\text{BaCO}_3$ para mezcla de BaCO_3 y TiO_2 (sin molienda mecánica) ⁽⁴⁾. No hay pérdida de peso asociada a esta transición (ATG).

b) la reacción:



donde la liberación de CO_2 implica la pérdida de peso observada en la curva ATG ⁽⁵⁾.

El pico (2) situado en 780 °C, se atribuye a la reacción:



también con pérdida de peso.

El pico (3) (875 °C) se debe a la reacción:



que no tiene asociada una pérdida de peso ⁽⁵⁾.

En la Figura 2, el pico (1) está desplazado hacia mayor temperatura (632 °C) respecto de la figura anterior. Lo mismo ocurre para los picos (2), situado ahora en 827 °C. El pico (3) (875 °C) está casi en la misma posición pero es más agudo.

La temperatura de comienzo del pico exotérmico (4) se corresponde con la del final de la pérdida de masa en ambas figuras (ver curvas ATG). Dicho fenómeno aparece a 880 °C en la muestra BZT05-4 hs y a 900 °C para BZT05-1h. Es decir que la cristalización definitiva comienza antes en la muestra más molida, lo cual es de esperar por tener un menor tamaño de partículas en el polvo y, por ende, una mayor reactividad.

Comparando el pico exotérmico (4) en las curvas ATD de las figuras 1 y 2 se ve que en la muestra molida por 4 hs ha cristalizado completamente a partir de 1040 °C. La muestra molida durante 1 h parece cristalizar completamente a 1200 °C.

De las Figuras 1 y 2 puede esperarse que el Ba_2TiO_4 coexista con el BZT sólo en muestras tratadas a temperaturas en el intervalo {800 – 900 °C}.

La figura 3 presenta los espectros de rayos X de muestras de BZT05 con una molienda de 4 h y tratadas a diferentes temperaturas.

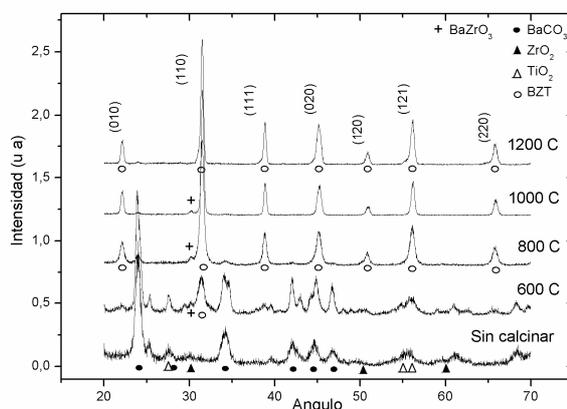


Figura 3. Efecto del tratamiento térmico en BZT05, 4hs de molienda.

En el difractograma de 800 °C, el BZT ya está prácticamente cristalizado, sólo se observan débilmente

los picos del BaCO_3 y el más intenso del BaZrO_3 cúbico ($2\theta = 30,14^\circ$).

A 1000°C sólo queda el pico más intenso del ZrO_2 , mientras que a 1200°C la muestra está totalmente cristalizada. Estos resultados están en concordancia con la curva de ATD-ATG de la figura 2.

Los espectros a 800 y 1000°C no mostraron la presencia de la fase Ba_2TiO_4 , de acuerdo con lo predicho por las curvas ATD y ATG.

En la figura 4 se presenta el efecto del tiempo de molienda sobre las muestras tratadas a 1200°C . Se observa que la muestra sin molienda presenta picos correspondientes al BaCO_3 ($2\theta = 24,09^\circ$) y al BaZrO_3 ($2\theta = 30,14^\circ; 37,14^\circ; 43,14^\circ; 53,54^\circ$ y $62,67^\circ$). A partir de 1 hora de molienda las muestras no presentan BaCO_3 mientras que el contenido de BaZrO_3 decrece a medida que aumenta el tiempo de molienda. A 1200°C y con 4 hs de molienda se obtiene una estructura BZT libre de fases espurias.

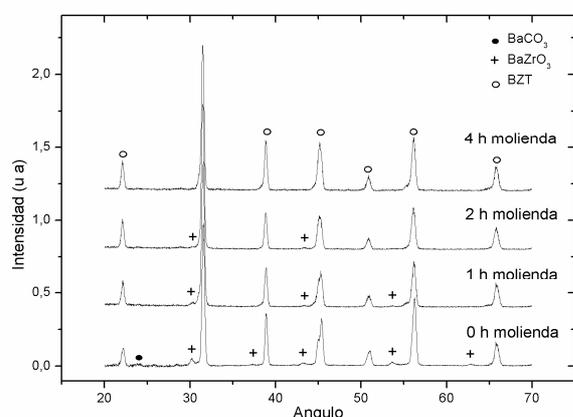


Figura 4. Efecto del tiempo de molienda en BZT05, calcinado a 1200°C

En el caso de la muestra de BZT25 ($\text{BaZr}_{25}\text{Ti}_{75}\text{O}_3$) se obtuvo lo siguiente: en el espectro de 600°C sólo aparece el pico principal ($2\theta = 31,22^\circ$) pero a 800°C ya se observa el resto de las reflexiones.

En el difractograma de 1000°C aparecen picos del BaZrO_3 cúbico ($2\theta = 30,14^\circ; 37,14^\circ; 43,14^\circ; 53,54^\circ$ y $62,67^\circ$) y persisten el pico más intenso del BaCO_3 ($2\theta = 24,09^\circ$) y el del ZrO_2 ($2\theta = 30,5^\circ$). También se observan los dos picos principales de Ba_2TiO_4 ortorrómbico ($2\theta = 28,8^\circ$ y $29,3^\circ$).

Finalmente a 1200°C el polvo está parcialmente cristalizado, se observan los picos correspondientes a BZT (indexados) y también los del BaZrO_3 pero levemente desplazados hacia ángulos mayores. Los picos principales del BZT se empiezan a ensanchar y parece surgir un desdoblamiento en cada uno, lo cual indicaría una transición cúbica - tetragonal del titanato.

Además el pico de ZrO_2 ($2\theta = 30,5^\circ$) no desaparece.

En la figura 6 puede observarse el efecto del tiempo de molienda sobre las muestras de BZT25 tratadas a 1200°C . La muestra BZT25 sin molienda presenta los picos del BaCO_3 y el BaZrO_3 . A partir de 1 hora de molienda, desaparece el BaCO_3 y el contenido de

BaZrO_3 decrece a medida que aumenta el tiempo de molienda. Sin embargo, éste subsiste a 1200°C , concordando con el hecho de que la cristalización del BZT25 no se ha completado.

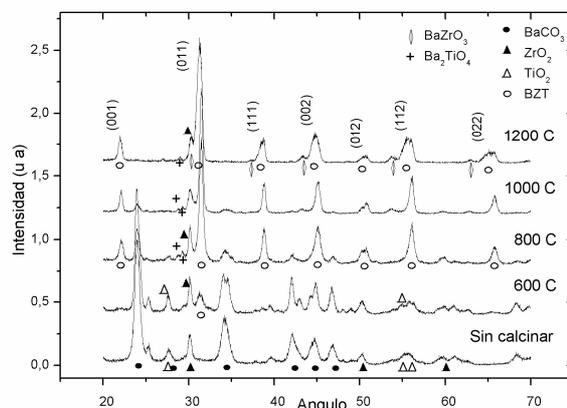


Figura 5. Efecto del tratamiento térmico en BZT25, 4hs de molienda.

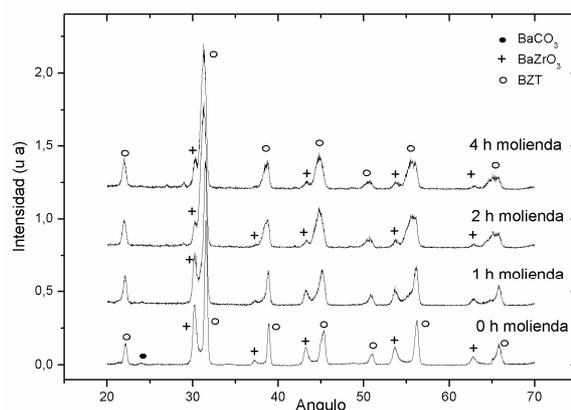


Figura 6. Efecto del tiempo de molienda en BZT25, calcinado a 1200°C .

La figura 7 muestra una microscopía del polvo de BZT05 calcinado a 1200°C .

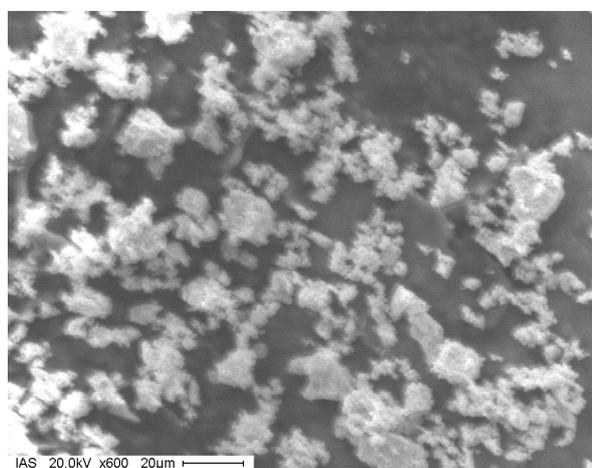


Figura 7. Microscopía SEM de polvo de BZT05 - 4h molienda Calcinado a 1200°C

Las micrografías muestran que los polvos sintetizados a través de este procedimiento están formados por partículas submicrónicas las cuales se agregan para formar partículas más grandes de diferentes tamaños y formas irregulares, menores a 20 μm .

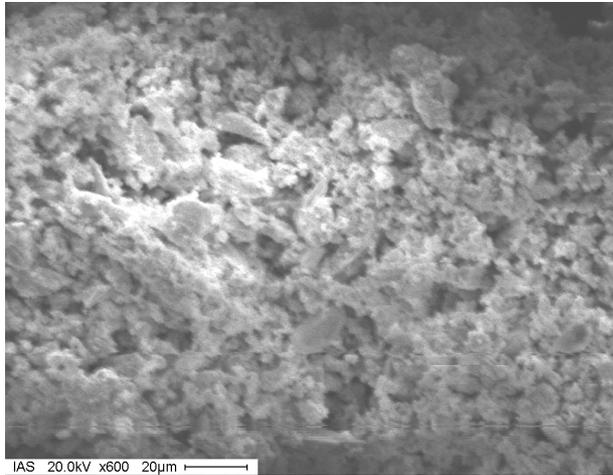


Figura 8: Microscopía SEM de polvo de BZT25, 4h molienda Calcinado a 1200 °C

La figura 8 muestra la microscopía del polvo de BZT25 calcinado a 1200 °C. Las micrografías muestran que los polvos de esta composición están más aglutinados que los de la composición BZT05.

Se realizaron análisis EDAX de las muestras de las dos composiciones tratadas a 800, 1000 y 1200 °C (figuras 9 y 10) y solamente se observa Ba, Zr y Ti. En todos los casos no se aprecia carbono en las muestras.

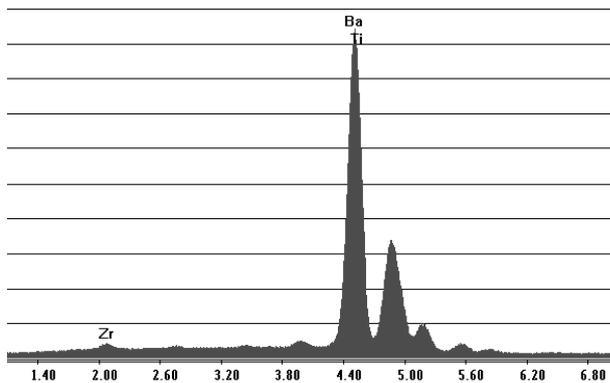


Figura 9. EDAX: BZT05 – 4h molienda, tratado a 1200 °C.

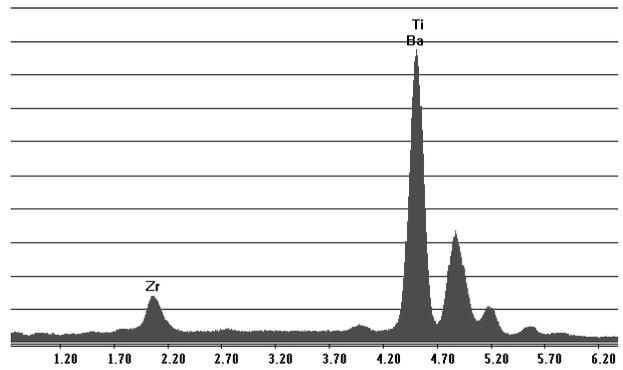


Figura 10. EDAX: BZT25 – 4h molienda, tratado a 1200 °C.

IV. CONCLUSIONES.

La molienda por 4 hs mediante planetary ball milling no logra la síntesis mecanoquímica del BZT a partir de los óxidos, pero disminuye el tamaño de partículas en los polvos y se logra cristalizar a temperaturas tan bajas como 800°C (en BZT 05) ya que aumenta su reactividad. En el caso de menor tiempo de molienda se cristaliza a temperaturas más elevadas.

La muestra de BZT05 cristaliza muy bien a 1200°C pero la de BZT25 no llega a hacerlo a esa temperatura, como se indica en la evolución de los rayos X versus la temperatura.

La distribución de tamaño de las partículas es uniforme para los polvos tratados a 1200 °C

De las curvas de ATD-TG puede observarse que por encima de los 900 °C no hay pérdida de masa, indicando que el carbonato ha sido totalmente descompuesto.

No hay cambios significativos en la cristalización a 1200C en las muestras BZT05 y BZT25 cuando se han molido durante 2 o 4 hs.

Referencias.

1. Tang, X., Chew, K., Chan, H. Acta Materialia, **52**, (2004) 5177–5183.
2. Nanakorn, N., Jalupoom, P., Thanaboonsombut, A., Vaneesorn, N., Ceramics International, **34**, 779 –782, (2008).
3. Mitoseriu, L., Ciomaga, E., Buscaglia, V., Stoleriu, L. Piazza, D., Galassi, C., Stancu, A. and Nanni, P. Journal of the European Ceramic Society, **27**, 3723–3726 (2007).
4. Gomez-Yañez, C., Benitez, C., Balmori-Ramirez, H. Ceramics International, **26**, 271-277 (2000).
5. Beauger, A., Mutin, J.C., Niepce, J. C.. J. Material Science, **18**, 3041-3046 (1983).