PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS $KNB_{1-X}MN_XO_3$.

Luiz Gustavo de Freitas Borges (PIBIC/Fundação Araucária), Sidnei Antonio Pianaro (Orientador), e-mail: sapi@uepg.br

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Engenharia de Materiais.

Engenharia de Materiais e Metalurgia; Materiais Cerâmicos.

Palavras-chave: Piezoelétrico, niobato de potássio, perovskita.

Resumo (Arial 12, Negrito, alinhado à esquerda)

O niobato de potássio (KNbO3), apresenta estrutura perovskita e um alto comportamento ferroelétrico. Materiais que apresentam essa constituição possuem transição de fase semelhante ao titanato de bário (BaTiO3), possibilitando assim o estudo de estruturas ortorrômbica a temperatura ambiente. Em uma estrutura cristalina perovskita, os dipolos são encontrados de forma aleatória ao longo de toda a rede. Ao sofrer uma solicitação mecânica, esses dipolos se reorientam na direção preferencial a fim de minimizar a energia armazenada nos mesmos. No casso do niobato de potássio, particularmente aqueles funcionais a temperatura ambiente, através de uma análise por microscopia eletrônica de varredura, indicam que tais propriedades piezoelétricas se dão pela existência de nanodomínios de estruturas tetragonais e ortorrômbicas. O estudo aprofundado desses nanodomínios, assim como das estruturas, permite a confecção de dispositivos com propriedades magnéticas otimizadas e com ampla aplicação.

Introdução

Cerâmicas piezelétricas são um importante grupo de materiais funcionais com enormes aplicações, incluindo sensores e transdutores. Os matérias mais comunmente utilizados para essas aplicações tem como base a estrutura perovskita, a qual proporciona propriedades magnéticas [2].

Com o aumento da pesquisa e utilização no ramo industrial, os processos para a preparação desses materiais estão sendo estudados e otimizados.

Os materiais piezoelétricos a base de perovskita, tiveram seu desenvolvimento inicial tendo como base óxidos a base de chumbo entretanto, a crescente preocupação com o ambiente e com a saúde, intensificou a busca por materiais alternativos, livres de chumbo, resultante em um método de produção com menor periculosidade [1].

A principal vantagem da utilização da cerâmica KNN consiste em sua boa estabilidade em propriedades piezoelétricas, boa resistência a fadiga, baixa densidade, biocompatibilidade e baixo custo. Juntamente com a comunidade cientifica, esses materiais também atraíram a atenção da industria, possibilitando o desenvolvimento de transdutores ultrassônicos, sensores e transformadores.

Apesar de suas promissoras propriedades, piezoelétricos a base de KNN ainda não são amplamente utilizados na produção industrial. Os principais motivos dessa baixa adesão industrial é a dificuldade no processo de obtenção de produtos

com alta densidade pós sinterização, formação de fases secundarias e dificuldade no controle da microestrutura [3].

Materiais e Métodos (Arial 12, Negrito, alinhado à esquerda)

As matérias-primas precursoras de grau analítico foram o carbonato de potássio (Perquim), óxido de nióbio grau ótico (CBMM) e dióxido de manganês (Synth). Os pós precursores foram previamente secos em estufa a 200°C/4horas e pesados. A adição de MnO2 variou de 0,05, a 0,3% em mol considerando a fase pura $KNbO_3$. O processamento utilizado foi o convencional de mistura de óxidos. Terminada a moagem, depositou-se o pó cerâmico em um cadinho de alumina previamente aquecido a temperatura de 120ºC, e realizou-se a calcinação a 625ºC/4 horas. Após a calcinação, realizou-se nova moagem por um período de 48 horas utilizando álcool etílico absoluto como meio de moagem juntamente com 1% ligante (PVA/etileno glicol). Após secagem em estufa, os pós foram desaglomerados em peneira (malha 100 Tyler) e compactados em formato cilíndrico (13 mm de diâmetro x 2,5 mm de espessura) sob pressão de 65 MPa; Para a sinterização, utilizou-se uma taxa de aquecimento igual a 300 ºC/hora e uma taxa de resfriamento de 600 ºC/hora. A temperatura, assim como o tempo de permanência no patamar de temperatura pós aquecimento, variou conforme a quantidade de manganês presente na composição.

Ao término da sinterização, as amostras foram retificadas e os contatos elétricos de ouro foram depositados por “sputtering” para que os ensaios elétricos pudessem ser realizados e analisou-se a formação de uma nova fase por difração de raio-x juntamente com microscopia eletrônica de varredura.

A fim de realizar ajustes na composição, realizou-se o ensaio de análise térmica diferencial.

Resultados e Discussão

A temperatura de sinterização variou conforme a porcentagem de manganês na composição; Para as amostras com 0% em mol de manganês, utilizou-se temperatura de sinterização de 1025 ºC/1 hora; para 0,05% em mol de MnO2, 985 ºC/1 hora e para 0,1% em mol de manganês, 952 ºC/ 1 hora.

As figuras 1, 2 e 3 a seguir evidenciam a difração de raio-x para as composições com 0%, 0,05%, 0,1% de manganês, respectivamente.

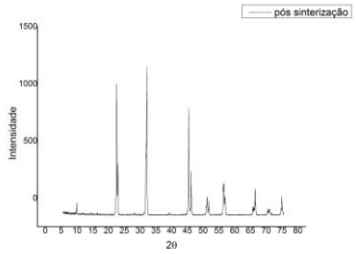


Figura 1: Raio-x referente a composição de x=0.

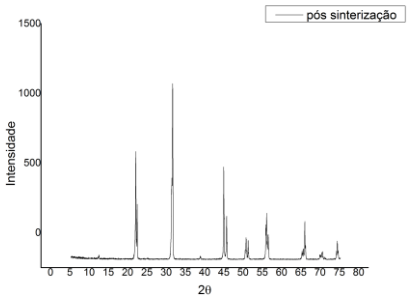


Figura 2: Raio-x referente a composição de x=0,05.

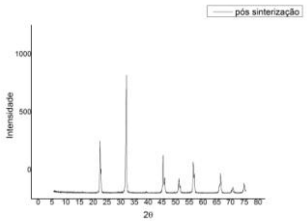


Figura 3: Raio-x referente a composição de x=0,01.

Comparando os espectros de raio-x obtidos pela figura 1 com o obtido pela figura 2 e figura 3, observa-se que conforme a adição de manganês na composição, ocorre a redução dos picos característicos da perovskita, sendo que já para a composição com 0,05% de manganês a fase não é estável.

A figura 4 a seguir, evidencia o diagrama de impedância complexa para a composição livre de manganês.

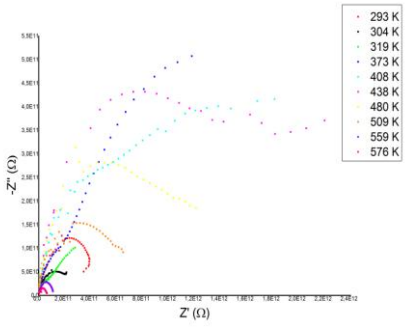


Figura 4: Espectro de impedância.

Pelo espectro de impedância, obteve-se o gráfico de resistência (Ohm) versus temperatura (K), evidenciado pela figura 5 a seguir:

Figura 4: Espectro de impedância para x=0%.

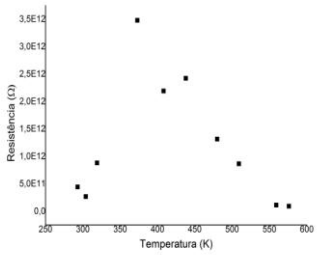


Figura 5: Gráfico de resistência elétrica (Ohm) versus Temperatura (K).

Por meio do gráfico de resistência por temperatura, obteve-se a variação da resistência elétrica conforme o aumento da temperatura. A medida que se aumenta observa-se o crescimento da resistência até atingir a temperatura de 373K, contudo, após essa temperatura, ocorre o decrescimento acentuado da resistência elétrica.

Conclusões

A obtenção de pastilhas estáveis a temperatura ambiente foi dificultada, conforme já observado na literatura. O caráter higroscópico dos pós precursores acentua a absorção de água, fazendo com que o compactos não adquiram estabilidade.

Por meio da difração de raio-x,pode-se perceber a formação da fase perovskita a baixas temperatura (625 ºC) e que com a adição de manganês na composição, houve uma diminuição na intensidade dos picos característicos dessa fase.

Ao analisar-se o gráfico de resistência elétrica por temperatura, revelou-se um comportamento NTC para altas temperaturas.

Agradecimentos

Agradeço ao professor Sidnei Pianaro pelo apoio fornecido durante o projeto e a Fundação Araucária pelo auxilio financeiro.

Referências

1- **PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF (K0.5NA0.5)NBO3 CERAMICS.** Switzerland: Journal Of The European Ceramic Society, 2005.

2 - MALIč, Barbara et al. Sintering of Lead-Free Piezoelectric Sodium Potassium Niobate Ceramics. **Materials,** [s.l.], v. 8, n. 12, p.8117-8146, 1 dez. 2015. MDPI AG. http://dx.doi.org/10.3390/ma8125

3 - GUO, Hanzheng et al. Microstructural origin for the piezoelectricity evolution in (K0.5Na0.5)NbO3-based lead-free ceramics. **Journal Of Applied Physics,** [s.l.], v. 114, n. 15, p.154102-8, 21 out. 2013. AIP Publishing. http://dx.doi.org/10.1063/1.4825213.