PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS PELO MÉTODO DE "SPRAY PYROLYSIS"

Luiz Gustavo de Freitas Borges (PROVIC), Sidnei Antônio Pianaro (Orientador), sap@uepg.br.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Engenharia de Materiais

Engenharia / Engenharia de Materiais e Metalurgia.

Palavras-chave: Niobato de potássio, piezoeletricidade, propriedade elétricas

Resumo

O niobato de potássio ($KNbO_3$), 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. Uma estrutura não centrossimétrica, como é o caso da perovskita, possui carga líquida, em cada unidade de sua célula unitária, diferentemente de zero. Entretanto, devido o pequeno deslocamento do íon com maior carga (como é o caso do titânio para o titanato de bário) em relação ao centro da célula, acarreta no surgimento de uma polaridade elétrica, caracterizando assim a célula unitária como um dipolo elétrico.

Introdução

Cerâmicas piezoelétricas é um importante grupo de materiais funcionais com enormes aplicações, incluindo sensores e transdutores. Os materiais mais comumente utilizados para essas aplicações tem como base a estrutura perovskita, a qual proporciona propriedades magnéticas. [1] 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. [2] Consequentemente, a pesquisa em materiais pieozelétricos livres de chumbo, sofreu uma gigantesca expansão nos últimos 15 anos, sendo que o estudo é focado em três grupos de materiais: K0.5Na0.5NbO3 (KNN)-based, BaTiO3 (BT)-based, and Bi1/2Na1/2TiO3 (BNT)-based. Embora nenhum desses materiais possa substituir as cerâmicas piezoelétricas a base de chumbo completamente, muitas composições apresentam comportamento igual ou superior para determinada aplicação.

Materiais e Métodos

Materiais

Utilizou-se como óxido percursores, de grau analítico, o carbonato de potássio (Perquim), pentóxido de nióbio grau ótico (CBMM) e dióxido de manganês (Synth).

Métodos

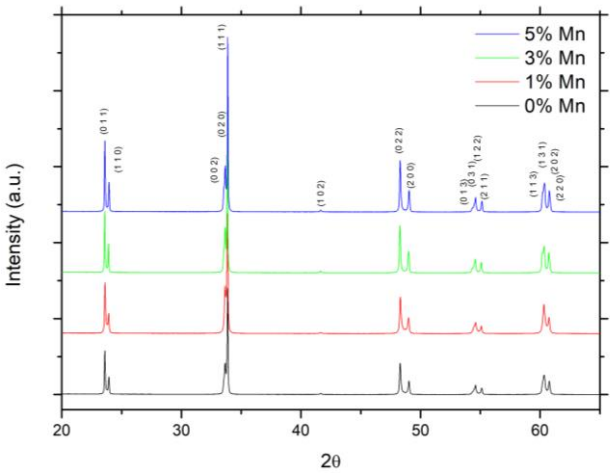
O processo utilizado para a confecção dos compactos cerâmicos adotado foi o convencional; após a moagem, seguiu-se para calcinação, compactação e posterior sinterização. Os parâmetros utilizados para a calcinação foram: taxa de aquecimento de 5 °C/min, temperatura de patamar de 725 °C e tempo de permanência igual a 4 horas, resfriou-se conforme a perda de calor inerente do forno, sem taxa controlada. A sinterização ocorreu com a mesma taxa de aquecimento da realizada durante a calcinação (5 °C/min) e permanência no patamar por 1 hora para todas as composições; nota-se que, a temperatura de sinterização ótima variou conforme a adição de manganês na amostra, sendo maior quando menor o teor do dopante. Para a análise de difração de raio-x, utilizou-se um difratômetro em geometria Bragg-Brentano (reflexão), por radiação síncroton. Analisou-se também os compactos cerâmicos por espectroscopia Raman, impedância complexa e FEG.

Resultados e Discussão

Análise via difração de raio-x

Após a calcinação, todas realizadas sob taxa de aquecimento de 5°C/min e em patamar de 725 °C/4 horas, realizou-se difração de raio-x para os pós obtidos como mostrado da Figura 1 a seguir:

Figura 1 – Difratogramas para amostras pós-calcinação em temperatura ambiente.



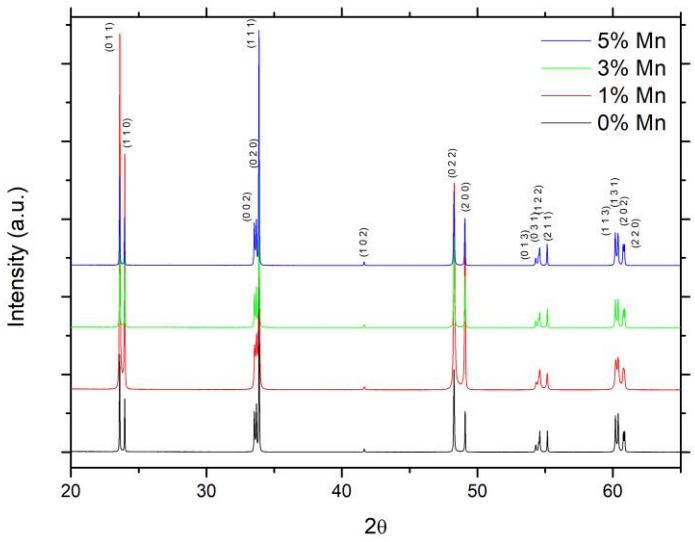
Fonte: O autor.

É possível visualizar os picos correspondentes a fase ortorrômbica, a qual pôde ser formada a temperatura de 725 °C, durante o processo de calcinação. Nota-se que não houve a presença de fases secundárias ou a segregação de manganês.

Realizada a sinterização, em permanência em patamar por 1 hora, em diferentes temperaturas (0% Mn – 1023 °C; 1% Mn – 1012 °C; 3% Mn – 998 °C e 5% Mn – 985 °C);

Realizou-se difração de raio-x (7,5 KeV) para os pós obtidos como mostrado da Figura 2 a seguir:

Figura 2 – Difratogramas para amostras pós-calcinação em temperatura ambiente.



Fonte: O autor.

Nota-se a presença dos mesmos picos obtidos para os pós pós-calcinação, contudo com intensidade mais elevada.

Foi possível perceber o estreitamento dos picos, levando à um alto grau de cristalinidade.

De maneira grosseira, pela equação de Scherer, estimou-se o tamanho de cristalitos presente em cada uma das composições, contudo, não se observou qualquer relação entre a dopagem e tamanho de cristalito.

Por intermédio do software G-SAS, realizou-se refinamento Rietvield com o intuito de verificar qualquer mudança no parâmetro de rede e, consequentemente, a influência da dopagem adotada.

A tabela 1 a seguir, mostra os parâmetros de rede e os respectivos volumes de célula unitária obtidos para as amostras.

Tabela 1 – Parâmetros de rede obtidos para as amostras.

Amostra	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Volume (Å^3)
0% Mn	5.6412	5.7212	4.0023	129
1% Mn	5.6213	5.7113	3.9921	128
3% Mn	5.5861	5.7192	3.9712	126
5% Mn	5.5632	3.9551	3.9551	125

Fonte: O autor.

Por intermédio da tabela 1, verifica-se a diminuição do volume celular conforme o aumento da proporção de manganês, confirmando a dopagem efetiva, sendo que esta ocorre preferencialmente pela substituição nas posições de rede referente aos átomos de nióbio, já que o dopante (manganês) e este elemento, possuem maior semelhança em seus raios atômicos.

Realizou-se a difração de raio-x in situ para todas as amostras, variando a temperatura desde a ambiente até 450 °C.

Até o presente momento, não foi possível a análise de todos os difratogramas, porém, como resultado qualitativo, verificou-se a presença de outras 2 fases (tetragonal e cúbica) para mais elevadas temperaturas.

Conclusões

O sucesso do trabalho, reside a obtenção de amostras estáveis a temperatura ambiente e a efetiva dopagem, esta qual foi confirmada por refinamento.

Para finalizar o trabalho, é de suma importância a análise via espectroscopia de impedância, a qual será realizada no próximo mês.

Agradecimentos

Agradeço ao professor Pianaro para com a disponibilidade e ao laboratório nacional de luz síncroton (LNLS).

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