

EFEITO DA PRESSÃO DE COMPACTAÇÃO E TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO SOBRE A DENSIFICAÇÃO DE CERÂMICAS DE $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ PREPARADAS VIA MOAGEM DE ALTA EFICIÊNCIA.

Wellington Alves, Marcos Augusto de Lima Nobre, Paulo Augusto Raymundo Pereira, Leandra Oliveira Salmazo, Mirele Cristina Furlan e Silvania Lanfredi. – Engenharia de Materiais e Metalurgia – Licenciatura em Química – Departamento de Física, Química e Biologia – Faculdade de Ciências e Tecnologia – Campus de Presidente Prudente.

Óxidos niobatos com estrutura tipo tetragonal tungstênio bronze são materiais ferroelétricos que apresentam importantes propriedades piezoelétricas exibindo elevada polarização espontânea e alta constante dielétrica [1-2]. Estes materiais possuem grande potencial de aplicação, em particular pela alta anisotropia da estrutura cristalina e formação de soluções sólidas com cátions alcalinos, alcalinos terrosos, metais de transição, além de outros metais. Em função do número de sítios distintos, os niobatos TTB são potenciais candidatos a estruturas hospedeiras, similares ao titanato zirconato de chumbo (PZT).

Neste trabalho o efeito da compactação ou densidade a “verde” sobre o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KSN) sintetizado por mistura mecânica de óxidos auxiliada por moagem de alta eficiência é investigado

Os reagentes de partida utilizados no processo de síntese do pó precursor da fase KSN foram: óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$), carbonato de potássio (K_2CO_3) e carbonato de estrôncio (SrCO_3) todos reagentes com grau de pureza analítico (P.A.). A síntese por ativação mecânica via moagem de alta eficiência foi realizada em Moinho tipo Atritor, com câmara cilíndrica de zircônia (volume de 600 mL) e bolas de zircônia (1,2 mm de diâmetro) e velocidade de rotação da haste (MOLINEX) de 1200 rpm durante 5 horas, utilizando-se álcool isopropílico como solvente. Após o processo de moagem, o pó obtido foi seco em estufa, com circulação de ar forçada, a 105 °C. O material já seco obtido foi desaglomerado utilizando-se um almofariz de ágata e passado por peneira de 350 mesh. O processo de calcinação foi realizado em duas etapas, num forno tipo câmara (Forno FL-1300/20 – tipo mufla), sob atmosfera de O_2 com fluxo de 300 mL min⁻¹. Na primeira etapa, a temperatura foi aumentada a partir da temperatura ambiente do forno a uma taxa de 10 °C min⁻¹ até atingir a temperatura de 350 °C, a qual foi mantida constante durante 3 horas. Na segunda etapa, a taxa de aquecimento foi mantida (10 °C min⁻¹) e a temperatura foi elevada até 1150 °C, sendo mantida durante 10 horas. O resfriamento do forno foi realizado a taxa natural (inércia térmica do forno), sendo mantido o fluxo de oxigênio de 300 mL min⁻¹. O pó obtido através da calcinação do precursor foi caracterizado por difração de raios-X, onde se pode observar a formação do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ monofásico e cristalino identificado pela ficha JCPDS-34-0123. Amostras cerâmicas, frações de 0,5 g, foram compactadas uniaxialmente na forma de pastilhas (discos cerâmicos) com diâmetro em torno de 10 mm e espessuras entre 2 e 2,3 mm. O tempo de aplicação da pressão foi fixado para cada amostra como sendo de 1,5 min. As densidades dos corpos cerâmicos a “verde” foram otimizadas variando-se os valores da pressão de compactação e da temperatura de sinterização. Foram investigados três valores de pressão: 50, 100 e 200 MPa. As amostras cerâmicas compactadas foram sinterizadas em um forno tipo câmara em duas temperaturas 1280 °C e 1350 °C. No primeiro processo, a temperatura foi aumentada desde 41 °C até 1280 °C com fluxo de O_2 igual a 300 mL min⁻¹, sendo a taxa de aquecimento de 3 °C min⁻¹. Para o segundo processo, a temperatura foi aumentada desde a temperatura ambiente (42 °C) até 1350 °C. Em ambos os processos a temperatura foi mantida constante durante 10 horas, sendo o fluxo de O_2 mantido durante todo o ciclo de resfriamento. A taxa de resfriamento foi fixada de acordo com a inércia térmica do forno. A densidade teórica, ρ_t , para a fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ foi calculada a partir da equação (1) abaixo:

$$\rho_t = \frac{nM_a}{V_c N_o} \quad (1)$$

onde, n é o número de átomos por célula unitária, M_a a massa atômica da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, V_c é o volume da célula unitária e N_o é o número de Avogadro ($N_o = 6,02 \times 10^{23}$). O valor de V_c foi calculado a partir dos parâmetros de rede obtidos pelo do método de Rietveld [3,4]. Para a fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, com estrutura tetragonal tungstênio bronze, o número de átomo por célula unitária (n) é igual a 2, a massa

atômica é 918,863 g. Dessa forma, o valor encontrado para a densidade teórica foi de $4,99 \text{ g cm}^{-3}$. Para os cálculos da densidade relativa (em % da densidade teórica) considerou-se o valor da densidade teórica como 100%.

As Tabelas 1 e 2 mostram os valores médios dos parâmetros obtidos das amostras a “verde”. Os valores foram obtidos utilizando um paquímetro (Mitutoyo – DIGIMATIC CALIPER).

Tabela 1: Parâmetros a “verde” das amostras a serem sinterizadas a $1280 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (após a compactação).

Pressão (MPa)	Massa (g)	Espessura (cm)	Raio (cm)	Densidade (g cm^{-3})
50	0,5077	0,227	0,507	2,770
100	0,5034	0,214	0,507	2,913
200	0,5055	0,209	0,507	2,990

Tabela 2: Parâmetros a “verde” das amostras a serem sinterizadas a $1350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (após a compactação).

Pressão (MPa)	Massa (g)	Espessura (cm)	Raio (cm)	Densidade (g cm^{-3})
50	0,5077	0,219	0,507	2,87
100	0,5034	0,212	0,507	2,94
200	0,5055	0,211	0,507	2,97

De acordo com a ficha JCPDS-34-0123, a fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ apresenta estrutura do tipo tetragonal tungstênio bronze, cujos parâmetros de rede são: $a = 12,448 \text{ (2) } \text{\AA}$, $c = 3,937 \text{ (1) } \text{\AA}$. Para temperaturas de calcinação a $1150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ existem indícios da formação de uma segunda fase identificada como sendo do SrNb_2O_6 . A Figura 1 mostra o difratograma do pó de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ obtido por moagem de alta eficiência e calcinado a $1150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 10 horas com fluxo de oxigênio.

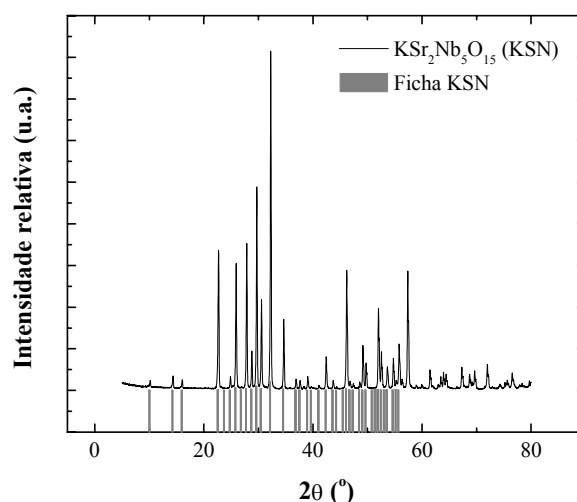


Figura 1: Difratograma do pó de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ obtido por misturas de óxidos auxiliada por moagem de alta eficiência e calcinado a $1150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 10 horas com fluxo de oxigênio.

A Tabela 3 mostra as densidades relativas calculadas para os corpos sinterizados a 1280 e 1350 °C por 10 horas, com fluxo de oxigênio.

Tabela 3: Valores de densidade relativos calculados para as amostras sinterizadas a 1280 °C e 1350°C por 10 horas, com fluxo de oxigênio.

Temperatura de Sinterização (°C)	Pressão (MPa)	Densidade Média a “verde” (g cm ⁻³)	Densidade Média após a Sinterização (g cm ⁻³)	Densidade Relativa final (%)
1280	50	2,770	4,240	85,0
	100	2,913	4,366	87,5
	200	2,990	4,385	87,9
1350	50	2,870	4,370	87,6
	100	2,940	4,385	87,9
	200	2,970	4,476	89,7

Evolução da densidade em função da pressão de compactação em uma curva de compactação é mostrado na Figura 2.

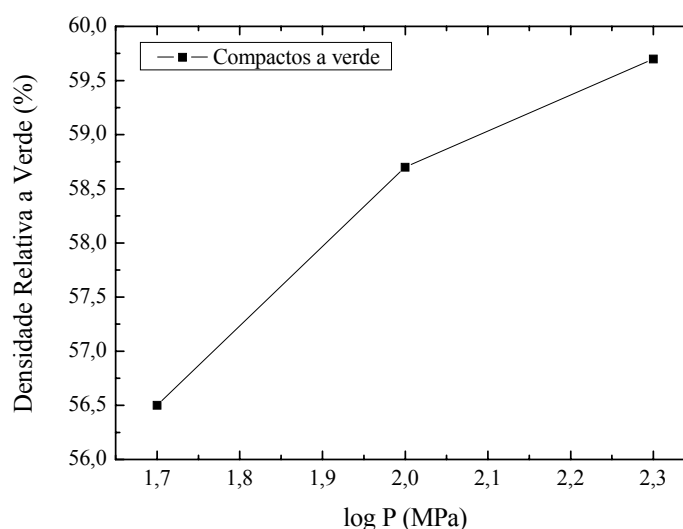


Figura 2: Resposta da compactação do pó de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ calcinado a 1150 °C por 10 horas, com fluxo de oxigênio.

De acordo com a Fig. 2, pode-se observar que entre 50 e 100 MPa a inclinação da curva é maior que no intervalo de pressão mais elevada (100 a 200 MPa). Entre 100 e 200 MPa, a densidade do compacto aumenta de 58,7 para 59,7 % da densidade teórica. Tais valores de densidade indicam mudança no grau de empacotamento do pó calcinado. O comportamento observado em relação ao aumento no valor da densidade com o aumento da pressão aplicada, indica que não há presença de porosidade residual no pó calcinado, a qual atribui-se a presença de aglomerados duros no material [5]. Este comportamento exibe características similares ao de pós com presença de agregados primários [6], os quais são mantidos juntos por forças de ligação fracas, tais como forças de Van der Waals ou eletrostáticas. Estes agregados sofrem ruptura em pressões não muito elevadas, o que explica o comportamento entre 50 MPa e 100 MPa, onde a densidade aumenta de forma mais intensa em relação a pressão aplicada.

O pó de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ mostrou uma boa compactação, uma vez que os compactados obtidos a “verde” revelaram valores elevados de densidade relativa, obtidos no intervalo entre 57,5 e 59,5 % da densidade teórica. O maior grau de densificação das amostras foram obtidos para a pressão de 200 MPa e temperatura de sinterização de 1350 °C, sendo encontrado valores de densidade em torno de 90

% da densidade teórica. Isto sugere que a despeito do elevado grau de densidade a verde e baixa facção de aglomerados, elevados índices de densificação (>97%) não podem ser obtidos. Tal idéia sugere que outros aspectos como comportamento térmico e mecanismos de transporte de massa tenham papel majoritário ao processo de densificação.

Agradecimentos: FAPESP, CNPq, CNPq/UNESP/PIBIC, UNESP/PROGRAD e CBMM – BRASIL pelos insumos de nióbio.

Referências Bibliográficas

- [1] XIE, R.J.; AKIMUNE, Y.; MATSUO, K.; SUGIYAMA, I.; HIROSAKI, N.; SEKIYA, T. Dielectric and Ferroelectric Properties of Tetragonal Tungsten Bronze $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($x = 0.05-0.35$) Ceramics. **Appl. Phys. Lett.** v. 80, n. 5, p. 835-837, 2002.
- [2] TRIBOTTÉ, B.; DESGARDIM, G. Reaction between the Tetragonal Tungsten Bronze Niobate $\text{K}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ and the Perovskite $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. **Mater. Sci. Eng. B** 40, p. 127-139, 1996.
- [3] XIE, R.J. et al. Dielectric and Ferroelectric Properties of Tetragonal Tungsten Bronze $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($x = 0.05-0.35$) Ceramics, **Applied Physics Letters**. v. 80, n. 5, p. 835-837, 2002.
- [4] BELGHITI, H.A. et al. Ferroelectric and Crystallographic Properties of the $\text{Sr}_{2-x}\text{K}_{1+x}\text{Nb}_5\text{O}_{15-x}\text{F}_x$ Solid Solution, **Solid State Sci.** v. 4, p. 933-940, 2002.
- [5] LANFREDI, S.; DESSEMOND, L.; RODRIGUES, A.C M. Dense Ceramics of NaNbO_3 Produced from Powders Prepared by a new Chemical Route. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 20, p. 983-990, 2000.
- [6] JORAND, Y.; TAHA, M.; MISSIAEN, J.M.; MONTANARO, L. Compaction and Sintering Behaviour of Sol-Gel Powders. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 15, p. 469-477, 1995.