

FENÔMENO DE TRANSIÇÃO DE FASE E ANÁLISE DA ORDEM DA TRANSIÇÃO EM CERÂMICAS FERROELÉTRICAS COM ESTRUTURA TETRAGONAL TUNGSTÊNIO BRONZE.

Gabriel Mamoru Marques Shinohara, Marcos Augusto Lima Nobre, Iara Aparecida de Oliveira Brito, 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]. 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). De fato, o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ é um material alternativo ao PZT sendo menos agressivo ao meio ambiente, uma vez que não contém chumbo (*lead free*) ou outros metais pesados em sua estrutura. O $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KSN) é um material ferroelétrico, o qual exibe temperatura de Curie ao redor de 160 °C, tendo seu comportamento ferroelétrico justificado com base no surgimento de polarização espontânea induzida através da aplicação de um campo elétrico, de forma que ocorra um deslocamento dos íons Nb^{5+} na direção do campo aplicado, de uma posição simétrica na fase paraelétrica para uma posição assimétrica na fase ferroelétrica [2]. Na região ferroelétrica, os niobatos do tipo tetragonal tungstênio bronze (TTB) exibem altos valores de polarização espontânea a temperatura ambiente (entre 20 e 40 mC/cm²) ao longo do eixo de polarização c.

Neste trabalho foi investigado o fenômeno da transição de fase através de curvas de dilatométrica do KSN em função da taxa de aquecimento e de resfriamento.

Pós monofásicos de KSN foram preparados por mistura mecânica via moagem de alta eficiência [3]. Os reagentes de partida utilizados foram carbonato de estrôncio, SrCO_3 (VETEC), carbonato de potássio, K_2CO_3 (VETEC) e óxido de nióbio hidratado, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (CBMM). O moinho do tipo atrito mecânico (*mechanical attrition*) é um moinho de alta energia contendo internamente um meio de agitação. A moagem dos reagentes foi realizada em um moinho tipo atritor NETZSCH, com câmara de zircônia estabilizada (bolas com 1,2 mm de diâmetro). Uma haste tipo MOLINEX foi utilizada, sendo mantido um número de rotação de 1200 rpm durante 5 h, em meio de álcool isopropílico. A calcinação foi realizada em atmosfera de O_2 e em duas temperaturas de patamar 350 e 1150 °C, durante 3 e 10 h, respectivamente. Depois deste ciclo térmico, o resfriamento foi realizado a taxa natural mantendo-se o fluxo de oxigênio. Compactos cerâmicos, frações de pó de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, foram prensados na forma de pastilhas uniaxialmente. A pressão utilizada foi 200 MPa. O valor de densidade a verde para a KSN atingido foi de 60% da densidade teórica. As amostras foram sinterizadas atingindo uma densidade relativa próximas à densidade teórica. A sinterização foi realizada em um forno tipo câmara. As amostras foram sinterizadas a 1280 °C durante 10 horas com taxa de aquecimento de 3 °C/min com fluxo de oxigênio de 500 mL/min. A densidade obtida das amostras sinterizadas foi de 91% da densidade teórica. Medidas de expansão térmica foram realizadas via dilatométrica com taxa constante de aquecimento, utilizando um dilatômetro LINSEIS. Curvas de calibração, foram realizadas uma para cada taxa utilizando uma amostra padrão de alumina (Al_2O_3) fornecido pela LINSEIS, este ensaio foi executado nas mesmas condições que o ensaio do KSN. O intervalo de temperatura analisado foi de 25 a 700 °C. As taxas de aquecimento e de resfriamento utilizadas foram 2,5; 5,0; 6,25; 7,5; 10,0 e 12,5 °C/min. O coeficiente de expansão térmico é calculado através da seguinte equação:

$$\alpha(k) = \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L_k - \Delta L_0}{T_k - T_0} \quad (k = 1 \dots n) \quad (1)$$

onde, L_0 é a comprimento inicial da amostra a 20 °C, ΔL_0 é a variação do comprimento a 20 °C, ΔL_k é a variação do comprimento de acordo com a temperatura T_k . A unidade é fornecida em $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [3].

A Figura 1 mostra a retração linear relativa ($\Delta L/L_0$) em função da temperatura do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ durante um ciclo de aquecimento/resfriamento em várias taxas de aquecimento constante: (a) 2,5 °C/min; (b) 5,0 °C/min; (c) 6,25 °C/min; (d) 7,5 °C/min; (e) 10 °C/min e (f) 12,5 °C/min.

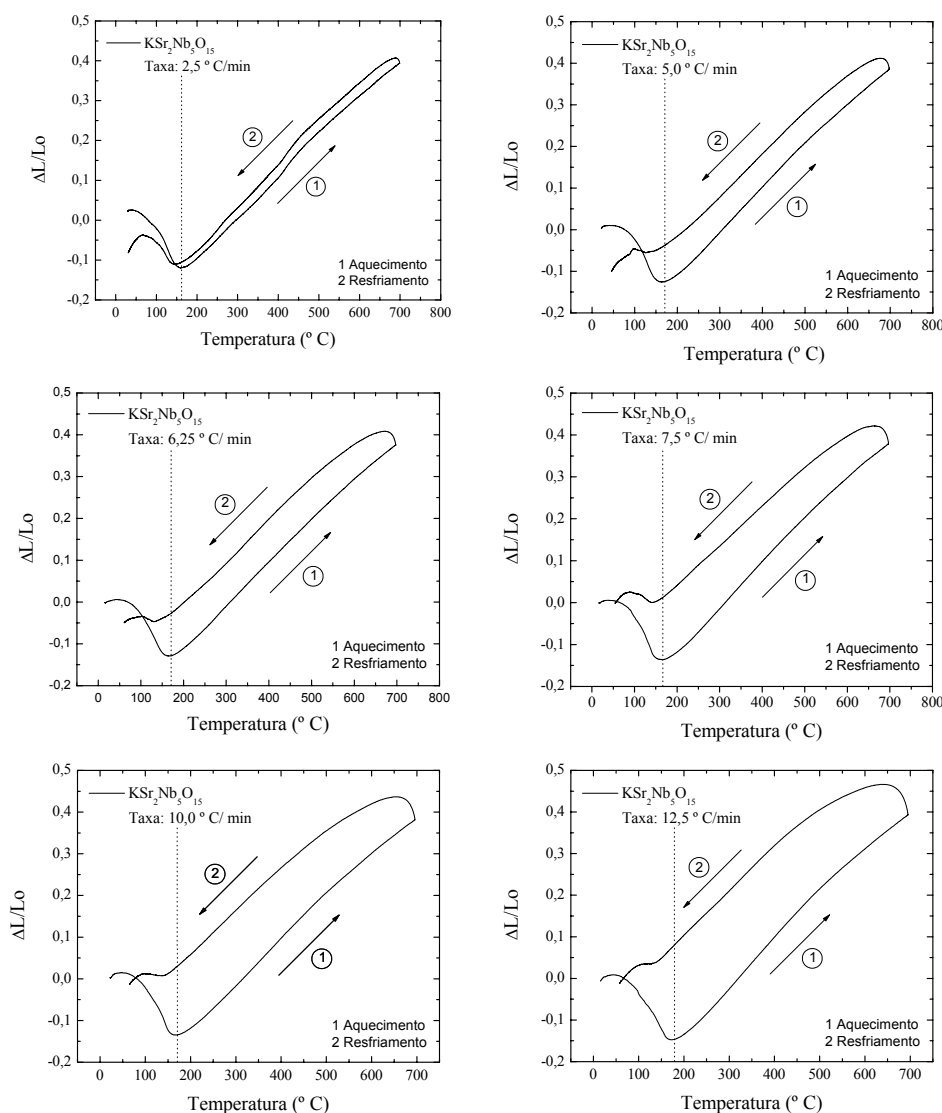


Figura 1 – Retração linear relativa ($\Delta L/L_0$) em função da temperatura do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ para várias taxas de aquecimento constante variando entre 2,5 e 12,5 °C/min, durante o aquecimento (flecha 1) e o resfriamento (flecha 2).

O fenômeno da histerese depende da natureza do material ou de mudanças estruturais, como transição de fase, porém as transições podem ser alteradas pela taxas de aquecimento e resfriamento. Histerese se completa durante o resfriamento, em particular sobre taxas rápidas [4]. De acordo com a Fig. 1, o aumento da taxa de aquecimento conduz ao desenvolvimento de um maior grau de histerese térmica durante o ciclo térmico do KSN. Em taxa de aquecimento pequena, o desenvolvimento de histerese é mínimo. Este pequeno grau de histerese pode indicar uma contribuição do tipo de ligação química apresentado pela alumina utilizada como padrão (ligações de caráter covalente) em oposição a aquele da KSN (forte caráter iônico).

A Figura 2 mostra o coeficiente de expansão térmico em função da temperatura do KSN para várias taxas de aquecimento constante de 2,5 a 12,5 °C/min.

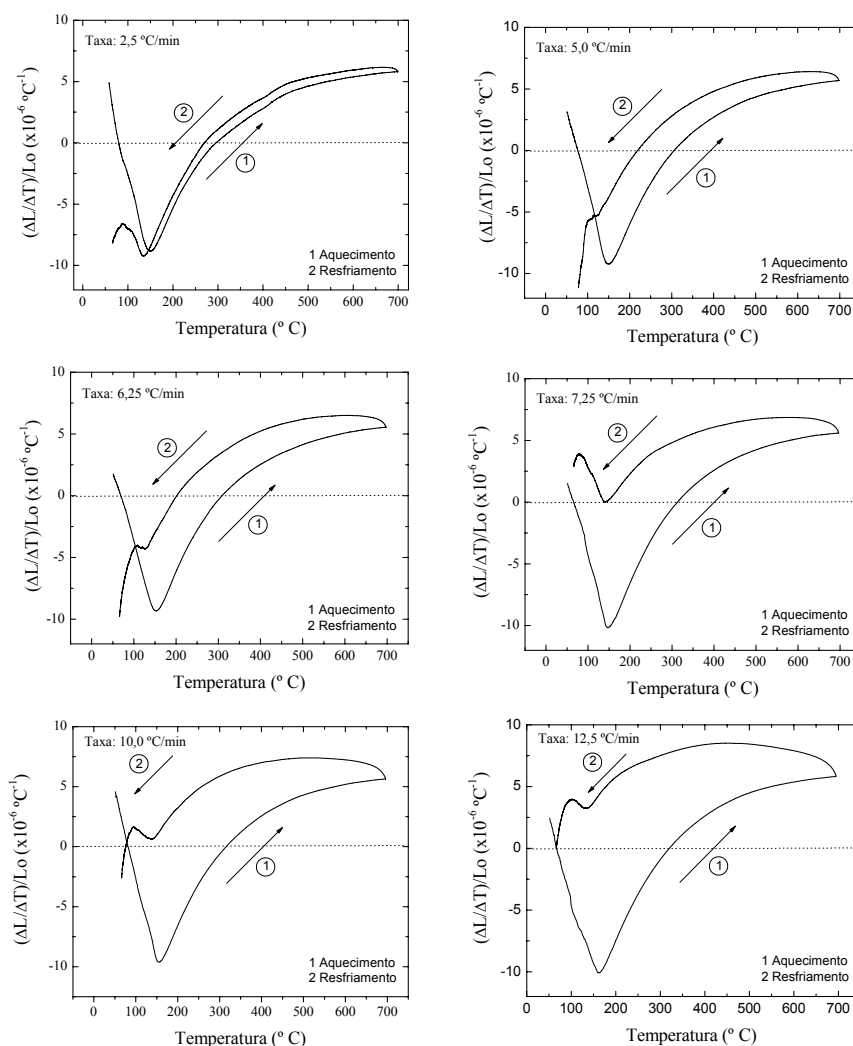


Figura 2 – Coeficiente de expansão térmica em função da temperatura para várias taxas de aquecimento variando entre 2,5 e 12,5 °C/min.

O coeficiente de expansão térmica (Fig. 2) foi obtido a partir da equação (1). Elevados valores de coeficiente de expansão térmica foram encontrados em um amplo intervalo de temperaturas para a fase cerâmica KSN. O material possui um coeficiente de temperatura negativo da temperatura ambiente até cerca de 320 °C. A temperatura de Curie para o KSN [5] ocorre no intervalo de temperatura entre 150 a 180 °C. Portanto, neste intervalo de temperatura pode ser observado uma possível transição de fase. A Figura 3 mostra os coeficientes de expansão térmica tomado na temperatura de anomalia, temperatura de Curie.

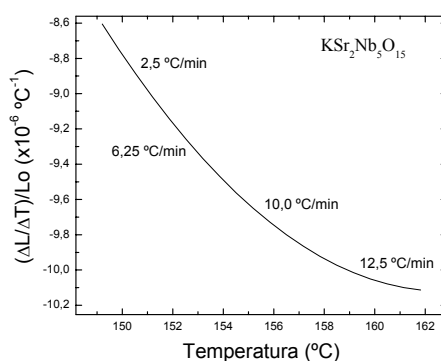


Figura 3 – Coeficientes de expansão térmica plotado tomado na temperatura de Curie.

De acordo com a Fig. 3, o coeficiente de expansão térmico do KSN tomado na temperatura de Curie varia de forma não linear em função da taxa de aquecimento. Em geral, uma transição do tipo ordem-desordem envolve o reposicionamento ou reorientação dos átomos ou íons na estrutura, passando de um arranjo ordenado para um mais aleatório ou vice-versa [4]. Um exemplo de transição ordem-desordem ocorre na transição ferroelétrico-paraelétrico. A capacidade calorífica do material aumenta quando a temperatura se aproxima da temperatura de transição, em função da natureza cooperativa da transição, o calor fornecido é utilizado para provocar a transição de fase mais do que para ser armazenado como vibração térmica. Assim, mudanças estruturais como aquelas do tipo ordem-desordem ocorrem em função da temperatura, sendo moduladas pela taxa de aquecimento/resfriamento [6].

O aumento na taxa de aquecimento induz a um maior grau de histerese térmica durante o ciclo térmico. Em taxas de aquecimento pequenas, o grau de desenvolvimento de histerese é mínimo, em função do regime de equilíbrio, que possui tempo suficiente para restabelecimento da ordem inicial ou similar. O $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ exibe um coeficiente de expansão térmico alto da ordem de $10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, o que dificulta aplicações tecnológicas aonde serão exigidas baixa expansividade ou estabilidade dimensional.

Agradecimentos: FAPESP, CNPq, CNPq/UNESP/PIBIC, UNESP/PROGRAD e CBMM – Brasil pela doação de 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 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($x = 0.05\text{--}0.35$) 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] Instructions Manual: Thermal Analysis Dilatometer Evaluation with Microsoft Windows, Linseis International, Germany.
- [4] WEST, A.R. Solid State Chemistry and its Applications. 7. ed. New Delhi: John Wiley, 1984.
- [5] GIESS, E.A.; BURNS, G.; O'KANE, D.F.; SMITH, A.W Ferroelectric and Optical Properties of $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. **Appl. Phys. Lett.** v. 11, n. 7, p. 233-234, 1967.
- [6] SHINOHARA, G.M.M.; CARDOSO, C.X.; LANFREDI, S.; NOBRE, M.A.L. Análise do Fenômeno de Desordem Estrutural e Correlação com Anomalias no Coeficiente de Expansão em Niobatos Ferroelétricos com Estrutura Tetragonal Tungstênio Bronze. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2006, Blumenau. **Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2006, ref. 1-16.

Bolsa: FAPESP.