

Nº 178693

Estudo das propriedades termodinâmicas de fases intermediárias do sistema K₂O-Nb₂O₅

**Fabricio Rossi Marques Matias
Flávio Beneduce Neto**

Pôster apresentado no WORKSHOP DE MODELAGEM E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO IPT, INOVAÇÃO E SUSTENTABILIDADE, 1., 2023, São Paulo. Pôster... 1 slide.

A série "Comunicação Técnica" compreende trabalhos elaborados por técnicos do IPT, apresentados em eventos, publicados em revistas especializadas ou quando seu conteúdo apresentar relevância pública.

PROIBIDO REPRODUÇÃO

Introdução

Materiais Piezoelétricos

PZT (titanato-zirconato de chumbo)

Descarte, manuseio e reciclagem prejudicados pela presença de chumbo

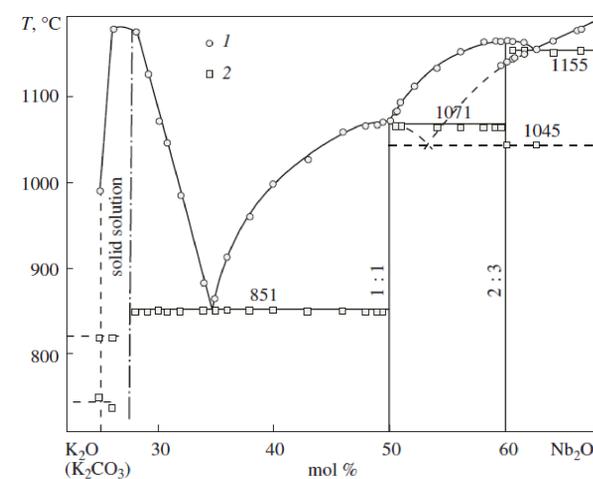
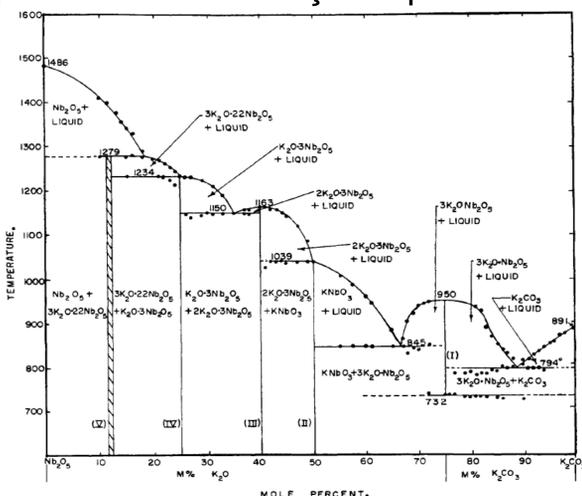


Cerâmica tipo perovskita (ABO_3)

Ótimas propriedades físicas e piezoelétricas: $KNbO_3$



É necessário o conhecimento termodinâmico total ou parcial do diagrama de equilíbrio do sistema $K_2O-Nb_2O_5$ para se ter informações que contribuam para a estimativa das PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS das fases de interesse



Objetivos e Metodologia

Descrever termodinamicamente as fases que estão presentes na região de 50% até 75% de mols de K_2O no diagrama de equilíbrio de fases $K_2O-Nb_2O_5$.

$$G_{fase} = REF G_{fase} + ideal G_{fase} + exc G_{fase}$$

Modelamento de fases estequiométricas

$$G_{REF\ fase} = x_A G_A + x_B G_B$$

$$G_{exc\ fase} = a + bT \text{ (modelamento empírico)}$$

Para um composto que contém os óxidos, $(K_2O)_m(Nb_2O_5)_n$

$$G_{fase} = mG_{K_2O}^0 + nG_{Nb_2O_5}^0 + a + bT$$

Os termos $a + bT$ são os termos a serem otimizados para a descrição termodinâmica das fases intermediárias do sistema $K_2O-Nb_2O_5$.

Modelamento de soluções

$$G^{sol} = X_A G_A^0 + X_B G_B^0 + R.T.(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + G^{excesso}$$

Modelamento Quasi-químico de células modificado por (KFG)

$$\frac{1}{2}(K-O-K) + \frac{1}{2}(Nb-O-Nb) = (K-O-Nb)$$

W_{KNb}^0 é energia associada com a formação da célula assimétrica $Nb-O-K$, parâmetro a ser otimizado proposto nesse trabalho de modelamento

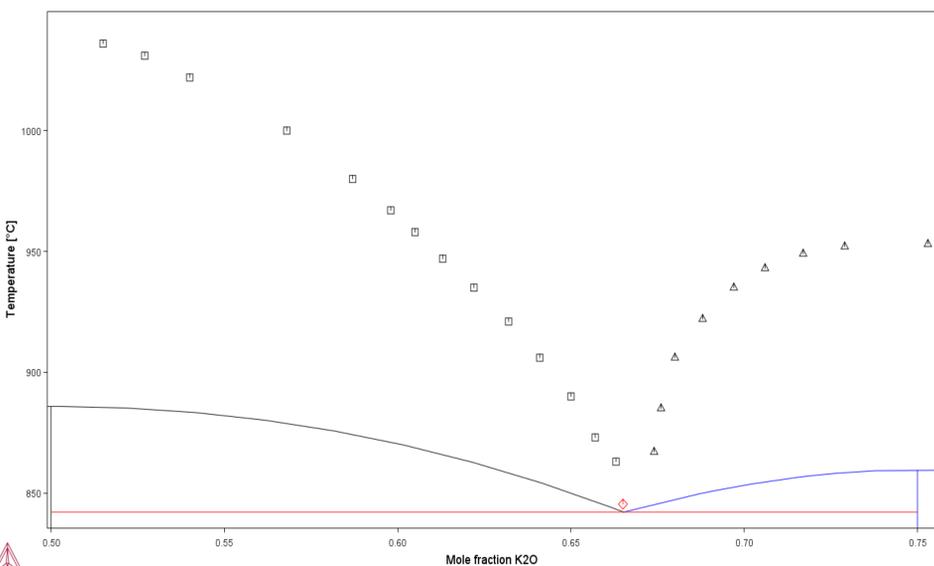
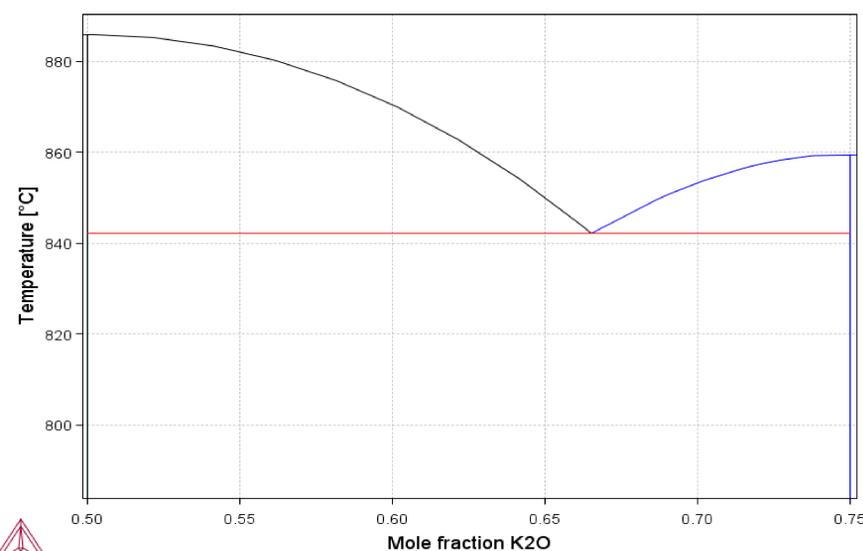
E_{KNb}^0 = energia de interação de ordem zero entre as células assimétricas

E_{KNb}^1 = energia de interação de ordem um entre as células assimétricas

Fase	Parâmetro	Equação
SLAG (líquido)	${}^0G_{K_2O}^{SLAG}$	$GS_{K2O} = + 31700 - 34.0414955 * T - GI_{K2O}$
	${}^0G_{Nb_2O_5}^{SLAG}$	$GS_{NB2O5} = + 104265.3 - 58.4119328 * T - GI_{NB2O5}$
	$2.{}^0W_{KNb}$	$V10 + V11 * T + 5 * GS_{K2O} + GS_{NB2O5}$
	${}^0E_{KNb}$	$+ V20 + V21 * T$
	${}^1E_{KNb}$	$+ V30 + V31 * T$
K_2O	${}^0G_{K_2O}^{K_2O}$	$GI_{K2O} = - F13228T$
Nb_2O_5	${}^0G_{Nb_2O_5}^{Nb_2O_5}$	$GI_{NB2O5} = - F14454T$
K_3NbO_4	${}^0G_{K_3NbO_4}^{K_3NbO_4}$	$GI_{K3NB04} = - 3 * GI_{K2O} - GI_{NB2O5} + V40 + V41 * T$
$KNbO_3$	${}^0G_{KNbO_3}^{KNbO_3}$	$GI_{KNB03} = - GI_{K2O} - GI_{NB2O5} + V50 + V51 * T$
F13228T		
298.15 K < T < 590 K: - 380048.219 + 159.1372 * T ¹ + 266.984936 * T - 51.07089 * T * LN(T) - 0.035098335 * T ² - 6.69501667E - 09 * T ³		
590 K < T < 3000 K: - 396695.374 + 586.66428 * T - 100 * T * LN(T)		
F14454T		
298.15 K < T < 700 K: - 1942063.25 + 534527 * T ¹ + 674.379371 * T - 115.742 * T * LN(T) - 0.0547895 * T ² + 8.24945333E - 06 * T ³ + 534527 * T ³		
700 K < T < 1500 K: - 1967843.43 + 2995953 * T ¹ + 1010.19041 * T - 166.3182 * T * LN(T) - 0.010714595 * T ² + 1.04697633E - 06 * T ³		

Resultados e discussões

Variável	J/mol	J/K.mol
V10	787.84	
V11		-35.43
V20	-145.67	
V21		-13.38
V30	367.79	
V31		-10.19
V40	352.22	
V41		-53.58
V50	-147.95	
V51		-15.41



Foi possível realizar a otimização termodinâmica do sistema $K_2O-Nb_2O_5$ usando o modelo quase-químico de células de Kapoor-Frohberg-Gaye para as fases líquidas e usando o modelo de fases estequiométricas para as fases sólidas. Mais dados experimentais são necessários para uma otimização mais próxima da experimentação.

Agradecimentos

Aos pesquisadores Me. Roberto da Silva Andrade e Dr. André Luís Nunis por todo o apoio no desenvolvimento desse trabalho. Agradeço também ao meu orientador Prof. Dr. Flávio Beneduce por toda a tutela e ensinamentos durante o desenvolvimento desse projeto, e ao CNPq pelo financiamento desse trabalho.