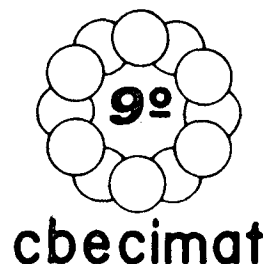




PREPARAÇÃO E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE ELETRÓLITOS
SÓLIDOS DE $ZrO_2:MgO$



ELIANA N. S. MUCCILLO
DEPARTAMENTO DE METALURGIA NUCLEAR, IPEN-CNEN/SP



SUMÁRIO

Eletrólitos sólidos de zircônia-magnésia foram preparados pelo método químico da coprecipitação dos hidróxidos. Para fins comparativos foram também preparadas amostras partindo-se da zircônia importada e da queila obtida a partir da decomposição térmica do oxicleto de zircônio. Os resultados obtidos mostram que as variáveis de processamento influenciam os teores relativos das fases, a homogeneidade da solução sólida e o teor de magnésio, além do comportamento elétrico desta cerâmica.

INTRODUÇÃO

A utilização de pós homogêneos e finos de zircônia parcial e totalmente estabilizada com alto grau de pureza é importante na preparação de cerâmicas para dispositivos eletrônicos. Com esses pós é possível a produção de cerâmicas densas em temperaturas não muito elevadas e com propriedades termomecânicas otimizadas. Existem muitas técnicas de preparação de pós cerâmicos que podem ser divididas em duas categorias: as chamadas técnicas convencionais, que envolvem basicamente as operações de mistura, calcinação e moagem, e as não convencionais, que já são empregadas há muito tempo, mas que vêm recebendo uma atenção especial com o advento das cerâmicas eletrônicas, pois estas técnicas permitem obter pós cerâmicos de elevada pureza, com superfícies específicas bastante elevadas e têm ainda a vantagem de seu custo, em alguns casos, ser relativamente baixo. Uma extensão lógica destas técnicas envolve a preparação de cerâmicas com mais de um componente e, neste caso, tem-se a vantagem adicional de o produto apresentar alta homogeneidade [1].

Soluções sólidas à base de zircônia têm sido preparadas empregando-se diversas destas técnicas não convencionais, mas aquela que é mais frequentemente utilizada é a técnica que envolve a precipitação simultânea e a filtração de sais, comumente conhecida como método da coprecipitação dos hidróxidos. Este método, embora conceitualmente simples, requer um controle rigoroso das variáveis envolvidas no processo, para que o produto obtido apresente as propriedades desejadas.

Neste trabalho empregamos o método da coprecipitação dos hidróxidos na preparação de eletrólitos sólidos de $ZrO_2:MgO$. Foram estudadas as principais variáveis de processo, permitindo conhecer a influência de cada uma delas nas características do produto final. Estudamos também a sua condutividade elétrica com o objetivo de caracterizar, do ponto de vista elétrico, as amostras preparadas por este método. Para fins comparativos, utilizamos amostras preparadas por mistura mecânica e pela técnica não convencional de decomposição térmica.

EXPERIMENTAL

Preparação de soluções sólidas por mistura mecânica. A zircônia utilizada para a preparação de soluções sólidas de $ZrO_2:MgO$ tem diferentes origens: 1) importada, 2) obtida pela decomposição térmica do oxicleto de zircônio a $530^\circ C$ por 3 horas, em navículas de alumina, e 3) obtida sob diferentes condições de precipitação do óxido hidroso de zircônio, empregando-se um procedimento similar ao descrito abaixo para a obtenção de pós coprecipitados. Estes pós foram misturados manualmente com MgO em meio líquido e secos em estufa a $110^\circ C$.

Preparação de soluções sólidas por coprecipitação. Soluções de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (99,5% - Riedel de Haen) e de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (99,9% - Reagen) foram preparadas em meio alcoólico ou aquoso e tituladas em soluções, com volumes previamente determinados, de NH_4OH (6M) ou $NaOH$ (4M) ou ainda numa mistura de NH_4OH e HCl , dependendo do pH desejado. O gel precipitado foi lavado em água deionizada e coletado por filtração a vácuo. Após quatro ciclos de lavagem e filtração foi feito o teste da presença de íons cloreto, com uma solução (1M) de $AgNO_3$. Em seguida o material foi lavado com álcool etílico, filtrado a vácuo, seco a $110^\circ C$ por 24 horas e calcinado em navículas de alumina.

Para os estudos envolvendo microanálise por microsonda eletrônica e medidas de resistividade elétrica foram confeccionadas pastilhas com ϕ 12mm e espessura de 2mm, por compactação uniaxial a 196 MPa. A sinterização das pastilhas foi feita ao ar em forno tubular.

A determinação do teor de impurezas metálicas foi feita pelo método espectrográfico semiquantitativo. O teor de íons cloreto foi determinado por piro-hidrólise, e os valores de superfície específica pelo método B.E.T. Além destas, foram utilizadas as seguintes técnicas para a caracterização das cerâmicas obtidas: análise térmica diferencial, análise termogravimétrica, análise sedimentométrica, difratometria de raios-X, microanálise por microsonda eletrônica e medidas de resistividade elétrica pela técnica de duas pontas de prova.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

ZrO_2 e $ZrO_2:MgO$ preparada por mistura mecânica. As características principais das zircônias utilizadas estão expostas na tabela 1, onde vemos que as amostras, obtidas por decomposição térmica e por precipitação seguida de calcinação a $600^\circ C$ por 30 minutos, apresentam uma fração de fase tetragonal, ao contrário da zircônia importada que é somente monoclinica. A amostra preparada em pH=13 e tem temperatura ambiente apresenta somente a fase tetragonal, mas o tamanho médio de cristalito desta fase é consideravelmente maior. Além disso, o teor de Na aumenta ao se utilizar como titulante o NaOH. De um modo geral, o número de impurezas metálicas presente, bem como suas concentrações, são baixos comparativamente aos da zircônia importada [2].

TABELA 1 - Valores de superfície específica, $S(m^2/g)$, de tamanho médio de cristalito, TMC(Å), e fases presentes (t=tetragonal, m=monoclinica), para a zircônia de diferentes origens.

	S	TMC		FASES	
		t	m	t	m
Importada	5,6	-	460	-	x
Decomposta Termicamente	23	163	191	x	x
Precipitada					
pH=6 T=ambiente	48	152	172	x	x
pH=10-11 T=ambiente	49	140	174	x	x
pH=13 T=ambiente	50,5	286	-	x	-
pH=13 T=42°C	-	123	123	x	x

Nesta tabela observa-se também que a área de superfície específica independe do pH de precipitação. Os resultados de difratometria de raios-X para amostras precipitadas sob pH=13, nas temperaturas ambiente e de $42^\circ C$, mostram que aumentando a temperatura de precipitação aumenta a fração de fase monoclinica, enquanto que o tamanho médio de cristalito diminui.

Estes pós foram misturados com MgO para fornecer uma composição nominal de 8% em mol, compactados e sinterizados a $1450^\circ C$ por 4 horas. Na figura 1 temos o gráfico de Arrhenius da resistividade elétrica destas pastilhas. Como pode ser visto, a pastilha preparada com a zircônia obtida por decomposição térmica é a que apresenta resistividade mais elevada, enquanto que a pastilha produzida com a zircônia obtida por precipitação com pH entre 10 e 11, é a que apresenta menor resistividade elétrica. As demais amostras têm resistividades comparáveis.

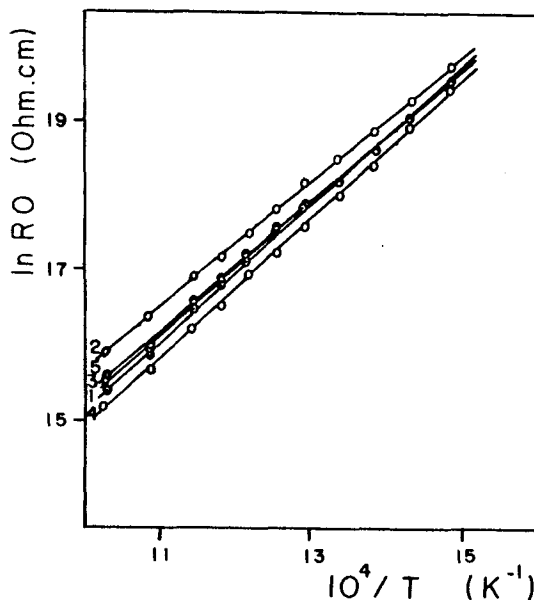


FIGURA 1 - Gráfico de Arrhenius da resistividade elétrica de pastilhas de ZrO_2 : 8% mol MgO, utilizando-se a zircônia de diferentes procedências: 1) importada, 2) obtida por decomposição térmica, e 3), 4) e 5) obtidas por precipitação com pH final 6, 10-11 e 13, respectivamente.

Este resultado demonstra a possibilidade de se preparar pós de zircônia por precipitação, com características elétricas comparáveis ou até melhores do que aquelas encontradas na zircônia importada.

$ZrO_2:MgO$ preparada por coprecipitação. Os resultados que se seguem foram obtidos para amostras coprecipitadas sob as seguintes condições: temperatura ambiente, pH entre 10 e 11, e concentração nominal de 15% em mol de MgO.

Para estas amostras o teor de íons cloreto determinado é de 0,064% e a perda de massa é de, aproximadamente, 25%. Os termogramas apresentam um pico endotérmico situado em $144^\circ C$, que se deve à perda de água; um pico exotérmico a $348^\circ C$, que possivelmente está associado à eliminação de íons cloreto, e um pico exotérmico e explosivo que ocorre a uma temperatura aproximada de $550^\circ C$ (esta temperatura depende da concentração de magnésio), e que é devido à cristalização.

A análise sedigráfica desta cerâmica revela uma distribuição de tamanho de partículas não muito alargada, e com um tamanho médio de $20 \mu m$.

Estas amostras foram calcinadas em temperaturas de $600^\circ C$, $800^\circ C$ e $1000^\circ C$ por 30 minutos, e após compactação sinterizadas também em diferentes temperaturas: $1200^\circ C$, $1350^\circ C$ e $1500^\circ C$ por 4 horas. Na tabela 2 temos os resultados da análise feita com a microsonda eletrônica, relativos à determinação quantitativa do teor de MgO em amostras preparadas com diferentes velocidades de gotejamento da solução.

TABELA 2 - Valores determinados para a concentração de MgO em amostras preparadas com diferentes velocidades de gotejamento (v).

v	% peso de MgO previsto	% peso de MgO determinado
baixa	5,5	1,7 ± 0,5
média	5,5	2,1 ± 0,4
alta	5,5	5,4 ± 0,3

Como pode ser visto, é esta a variável de processo que determina a concentração final do dopante. Por outro lado, a análise dos perfis de concentração de Zr e de Mg, obtidos por varredura mecânica, em amostras submetidas a diferentes velocidades de agitação da solução, revela que este parâmetro é responsável pela homogeneidade da solução sólida [3].

Os resultados de resistividade elétrica de amostras calcinadas em diferentes temperaturas e sinterizadas a 1200°C e a 1500°C, mostram que o material calcinado a 800°C é o que apresenta menor resistividade [4]. Isto faz supor a existência de uma temperatura ideal para a calcinação.

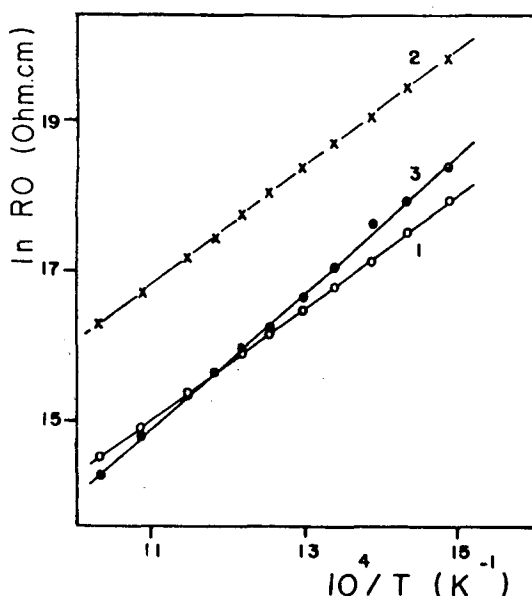


FIGURA 2 - Valores de resistividade elétrica em função do inverso da temperatura para pastilhas de $ZrO_2:15\%$ mol MgO obtidas pela coprecipitação dos hidróxidos e sinterizadas em diferentes temperaturas: 1) 1200°C, 2) 1350°C, e 3) 1500°C. Temperatura de calcinação = 800°C.

Na figura 2 são mostrados os resultados de resistividade em função do inverso da temperatura obtidos para amostras calcinadas a 800°C e sinterizadas em diferentes temperaturas. Como pode ser visto, as amostras sinterizadas a 1200°C e a 1500°C apresentam resistividades comparáveis, o que demonstra que o material obtido pelo método da coprecipitação

não necessita ser sinterizado em altas temperaturas, para se obter uma alta condutividade elétrica.

CONCLUSÕES

As variáveis envolvidas no processamento químico de pós de zircônia exercem uma forte influência nas características microestruturais do produto final.

A zircônia obtida por processamento químico apresenta características elétricas comparáveis ou mesmo superiores às da zircônia importada.

AGRADECIMENTOS

A Daniela M. Ávila pela colaboração durante a execução das experiências, aos colegas do Departamento de Processos Especiais pelas análises realizadas, e aos Drs. Luis Filipe C. P. de Lima e Reginaldo Muccillo pelas proveitosas discussões.

REFERÊNCIAS

- [1] Johnson Jr., D. W., "Nonconventional powder preparation techniques". *Am.Ceram. Soc.Bull.* 60(2), 1981, pp. 221-224.
- [2] Muccillo, E.N.S., "Preparação e caracterização do sistema $ZrO_2:MgO$ ", in *Anais do 32º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Natal, 24 a 27 de abril 1988, pp.99-109.
- [3] Muccillo, E.N.S., e Nogueira, R.A., "Estudo da influência das variáveis de coprecipitação nas características microestruturais da solução sólida $ZrO_2:MgO$ por meio de microsonda eletrônica", in *Anais do 1º Simpósio Brasileiro de Microscopia Eletrônica e Técnicas Associadas na Pesquisa de Materiais*, São Paulo, 24 a 26 de outubro 1988, pp. 75-78.
- [4] Muccillo, E.N.S., "Condutividade iônica do sistema $ZrO_2:MgO$ obtido pela sinterização de pós coprecipitados", in *Anais do 32º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Natal, 24 a 27 de abril 1988, pp.184-196.

SUMMARY

Zirconia-magnesia solid electrolytes have been prepared by the hydroxide coprecipitation chemical method. Two kinds of zirconias have also been used for comparison purposes: imported and zirconia obtained from the thermal decomposition of zirconium oxychloride. The results show that the relative phase content, the solid solution homogeneity, the magnesium content and consequently the electrical behavior are dependent upon the chemical processing parameters.