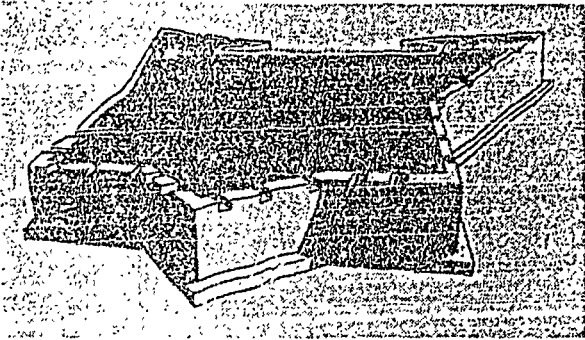


BR 8819083
INIS-BR--1307



FORTALEZA DOS REIS MAGOS

32º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA

NATAL-RN 24 A 27 DE ABRIL DE 1988 CENTRO DE CONVENÇÕES DE NATAL

ANAIS



ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA

Volume I

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA $ZrO_2:MgO$

Eliaana Navarro dos Santos Muccillo
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares,
Cidade Universitária, C.P. 11049, S. Paulo
S.P.

RESUMO

Amostras de ZrO_2 , MgO e de $ZrO_2:MgO$ foram preparadas pelos métodos de precipitação e de coprecipitação. Algumas das variáveis de processo como pH e temperatura foram estudadas, e os resultados qualitativos e quantitativos obtidos concordam com aqueles encontrados na literatura científica. São apresentados detalhes do procedimento experimental adotado e os resultados da análise de fases presentes nas amostras calcinadas.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF THE $ZrO_2:MgO$ CERAMIC COMPOUND

ABSTRACT

Zirconium oxide (ZrO_2), magnesium oxide (MgO) and zirconia-magnesia ($ZrO_2:MgO$) ceramic specimens have been prepared by the precipitation and coprecipitation chemical methods. Some of the process parameters, pH and temperature, have been studied. The qualitative as well as the quantitative results are in good agreement with the results reported in scientific journals. The details of the experimental procedures and the phase analysis of the calcined samples will be described.

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA $ZrO_2:MgO$

1. INTRODUÇÃO

A utilização de pós homogêneos e finos de zircônia parcial ou totalmente estabilizada é também importante para o preparo 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. Atualmente existem vários métodos que podem ser utilizados no preparo de pós finos. O emprego de métodos químicos tem por objetivo a obtenção de um grau elevado de homogeneidade e alta sinterabilidade. Dentre os diferentes métodos químicos de preparação da zircônia, aquele que mais tem despertado interesse, devido a sua simplicidade, é o da coprecipitação dos hidróxidos. Desde o trabalho pioneiro de Stücker⁽¹⁾, já se conheciam algumas das suas principais vantagens, como a possibilidade de se obter fases metaestáveis na temperatura ambiente, e o aumento da velocidade de formação de solução sólida. A partir daí, vários outros estudos foram realizados, objetivando uma melhoria do produto final por meio do aperfeiçoamento do método da coprecipitação. De modo geral o método da coprecipitação dos hidróxidos deve ser modificado e ajustado de acordo com a natureza do estabilizante que se emprega. Este método químico de preparação da zircônia é considerado como um dos que apresentam resultados mais satisfatórios⁽²⁾, ou seja, maior sinterabilidade e homogeneidade.

O estudo do sistema $ZrO_2:MgO$ ^(3,4) mostrou que o limite de solubilidade do Mg é de 30%, e que o espectro de raios-X do material coprecipitado é amorfo e após a calcinação é cúbico, para concentrações de magnésia acima de 2% mol.

Neste trabalho desenvolveu-se o aprendizado do método da coprecipitação dos hidróxidos para o preparo da zircônia estabilizada com magnésia.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Soluções de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (99,5% - Riedel de Haën) com pH = 1 e de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (99,9% - Reagen) foram preparadas em meio alcoólico (metanol) ou aquoso, e tituladas em soluções, com volumes previamente determinados, de NH_4OH (6M) ou NaOH (4M) ou ainda uma mistura de NH_4OH e HCl, dependendo do pH desejado. A titulação é processada sob forte agitação. No caso de se empregar a base NH_4OH fez-se uso, durante a titulação, de outra solução (1M) de amônia, para o controle do pH. O material precipitado é lavado em água deionizada e coletado por filtração a vácuo. Após 4 ciclos de lavagem e filtração, é feito o teste

da presença de íons cloreto com uma solução (1M) de AgNO_3 . Em seguida, o material é lavado com álcool etílico, filtrado à vácuo, seco a 110°C por 24h e calcinado em navículas de alumina a 600°C por 30 min.

Nas experiências de coprecipitação, a mistura das soluções dos cloretos foi rapidamente gotejada a fim de se evitar a precipitação sucessiva dos hidróxidos.

A determinação do teor de impurezas metálicas foi feita pelo método espectrográfico semiquantitativo. O teor de íons cloreto foi determinado por piro-hidrólise, e as fases presentes foram determinadas por difratometria de raios-X.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

.Precipitação do Hidróxido de Magnésio.

As experiências foram todas feitas na temperatura ambiente e o pH final variou entre 9 e 10. O $\text{Mg}(\text{OH})_2$ precipita rapidamente como um pó branco e fino.

Na figura 1a tem-se o difratograma de raios-X do material após a secagem, evidenciando a estrutura hexagonal (tipo brucita). Na figura 1b tem-se o espectro obtido após a calcinação (temperatura de calcinação, TC, de 1100°C), mostrando a estrutura cúbica. Resultados semelhantes foram obtidos para TC de 500°C e 800°C , sendo que os picos são mais alargados quanto menor é a temperatura de calcinação, ou seja, menor cristalinidade e menor tamanho médio de cristalito, TMC, como mostra a tabela I.

Na tabela II tem-se o resultado da determinação de impurezas metálicas.

.Precipitação do Óxido Hidroso de Zircônio.

A maioria dos experimentos foi feita na temperatura ambiente e em meio alcoólico (metanol). Ao contrário do que ocorre com o $\text{Mg}(\text{OH})_2$, o óxido hidroso de zircônio precipita como um gel e após a secagem a sua estrutura é amorfa, como mostra a figura 2.

Na figura 3a tem-se o difratograma de raios-X obtidos após a calcinação do material precipitado com pH final 13, onde se observa que a estrutura é quase que 100% tetragonal, contrastando com o espectro da figura 3b, obtido para o material precipitado com pH final entre 10 e 11, onde verifica-se a predominância da fase monoclínica. A fração de fase tetragonal (f_t) é igual a

0,33 e foi determinada pela expressão⁽⁵⁾:

$$f_t = \frac{I(111)_t}{I(111)_t + I(111)_m}$$

onde $I(111)_t$ é a intensidade do pico (111) da fase tetragonal e $I(111)_m$ é a intensidade do pico (111) da fase monoclínica.

Na figura 3c tem-se o espectro obtido para o material precipitado com pH final 6. Neste caso f_t é igual a 0,60. Na precipitação do gel em meio ácido, o controle e a manutenção do pH é bastante difícil devido à rápida variação deste valor. Além disso, é necessário aumentar o número de lavagens devido ao aumento no teor de íons cloreto presentes, o que concorda com outros pesquisadores^(6,7).

Na tabela III tem-se o tamanho médio de cristalito determinado para as fases tetragonal (t) e monoclínica (m), presentes nestas amostras. Como pode ser visto, o TMC da fase tetragonal é consideravelmente maior na amostra precipitada com pH 13. Além disso, o teor de sódio também aumenta ao se utilizar a base NaOH (tabela IV).

Foi feita também a precipitação do óxido hidroso de zircônio a uma temperatura de 42°C, com pH final 13. O difratograma de raios-X mostra a presença da fase monoclínica, sendo a fração de fase tetragonal igual a 0,61. De acordo com este resultado, tem-se que aumentando a temperatura de precipitação aumenta a fração de fase monoclínica, para um mesmo valor de pH.

Na tabela IV tem-se também o resultado obtido para o tamanho médio de cristalito desta amostra, onde observa-se que os valores determinados para as fases tetragonal e monoclínica são praticamente iguais e inferiores aos obtidos para as demais amostras.

Coprecipitação dos Hidróxidos.

Todas as soluções foram preparadas em metanol. As experiências foram processadas na temperatura ambiente, com pH final entre 10 e 11.

Para o procedimento de lavagem do gel mencionado acima o teor de íons cloreto determinado foi de 0,064%, compatível com o que normalmente é esperado⁽⁸⁾.

Na figura 4 tem-se o difratograma de raios-X obtido para uma amostra com concentração nominal de MgO igual a 9% mol, onde verifica-se a presença

da fase cúbica somente. Resultados semelhantes foram obtidos para as concentrações nominais de 15% mol e 30% mol.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na precipitação do $Mg(OH)_2$ concordam com os de outros pesquisadores.

A zircônia obtida apresenta características distintas dependendo das condições de pH e de temperatura de precipitação.

O teor de íons cloreto, para o procedimento de lavagem do gel empregado, é compatível com o esperado.

Pequenas quantidades de magnésia são suficientes para a estabilização total da fase cúbica.

AGRADECIMENTOS: A Daniela M. Ávila pela valiosa colaboração na execução das experiências, ao pessoal do laboratório de difratometria de raios-X pela obtenção dos difratogramas, e a R. Muccillo pelas proveitosas discussões.

REFERÊNCIAS

- [1] Stöckler, H.J. - Contribution a l'étude des propriétés des solutions solides réfractaires a base de zircon et de la stabilisation de la zircon cubique Ann. Chim. 5, 1460, (1960).
- [2] van de Graaf, M.A.C.G. e Burggraaf, A.J. - Wet-Chemical preparation of zirconia powders: Their microstructure and behavior - Science and Technology of Zirconia II, Advances in Ceramics, vol. 12, Eds. N. Claussen, M. Rühle e A.H. Heuer (1986) p. 744.
- [3] Livage, J., Doi, K. e Mazières, C. - Nature and thermal evolution of amorphous hydrated zirconium oxide - J. Am. Ceram. Soc. 51, 349, (1968).
- [4] Therasse, M. - Contribution a l'étude de l'évolution et du frittage de la zircon stabilisée par différents oxydes a des températures inférieures a 1300°C - Ann. Chim. 2, 229, (1977).
- [5] Evans, P.A., Stevens, R. e Binner, J.G.P. - Quantitative X-ray diffraction analysis of polymorphic mixes of pure zirconia - Br. Ceram. Trans. J. 83, 2, 39, (1984).
- [6] Crucean, E. e Rand, B. - Calcination of zirconia gels. Trans. J. Br. Ceram. Soc. 78, 58, (1978)
- [7] Tseng, T.Y., Lin, C.C. e Liaw, J.T. - Phase transformations of gel-derived magnesia partially stabilized zirconias - J. Mat. Sci. 22, 965, (1987).
- [8] Clearfield, A. - Crystalline hydrous zirconia - Inorg. Chem. 3, 146, (1964)

TABELA I - Valores de tamanho médio de cristalito (TMC) para diferentes temperaturas de calcinação (TC) do MgO.

TC (°C)	TMC (Å)
500	106
800	352
1100	585

TABELA II - Resultado de análise de impurezas metálicas em MgO.

ELEMENTO	TEOR (%)
B	0,08
Fe	0,0025
Si	0,2
Al	0,006
Mn	< 0,0015
Cu	< 0,0015
Ca	< 0,0025

TABELA III - Tamanho médio de cristalito das fases tetragonal (t) e monoclinica (m) para amostras precipitadas sob diferentes condições de pH e de temperatura.

pH, temperatura	Tamanho médio do cristalito	
	(\AA)	
	t	m
13, ambiente	286	-
10-11, ambiente	140	174
6, ambiente	152	172
13, 42 ^o C	123	122

TABELA IV - Resultados da análise de impurezas metálicas de amostras de ZrO_2 precipitadas em meio básico.

ELEMENTO	Teor (ppm)	
	pH=10-11	pH = 13
B	> 40	> 40
Fe	20	-
Si	350	70
Al	150	400
Mg	130	5
Cu	10	< 1
Na	59	>594

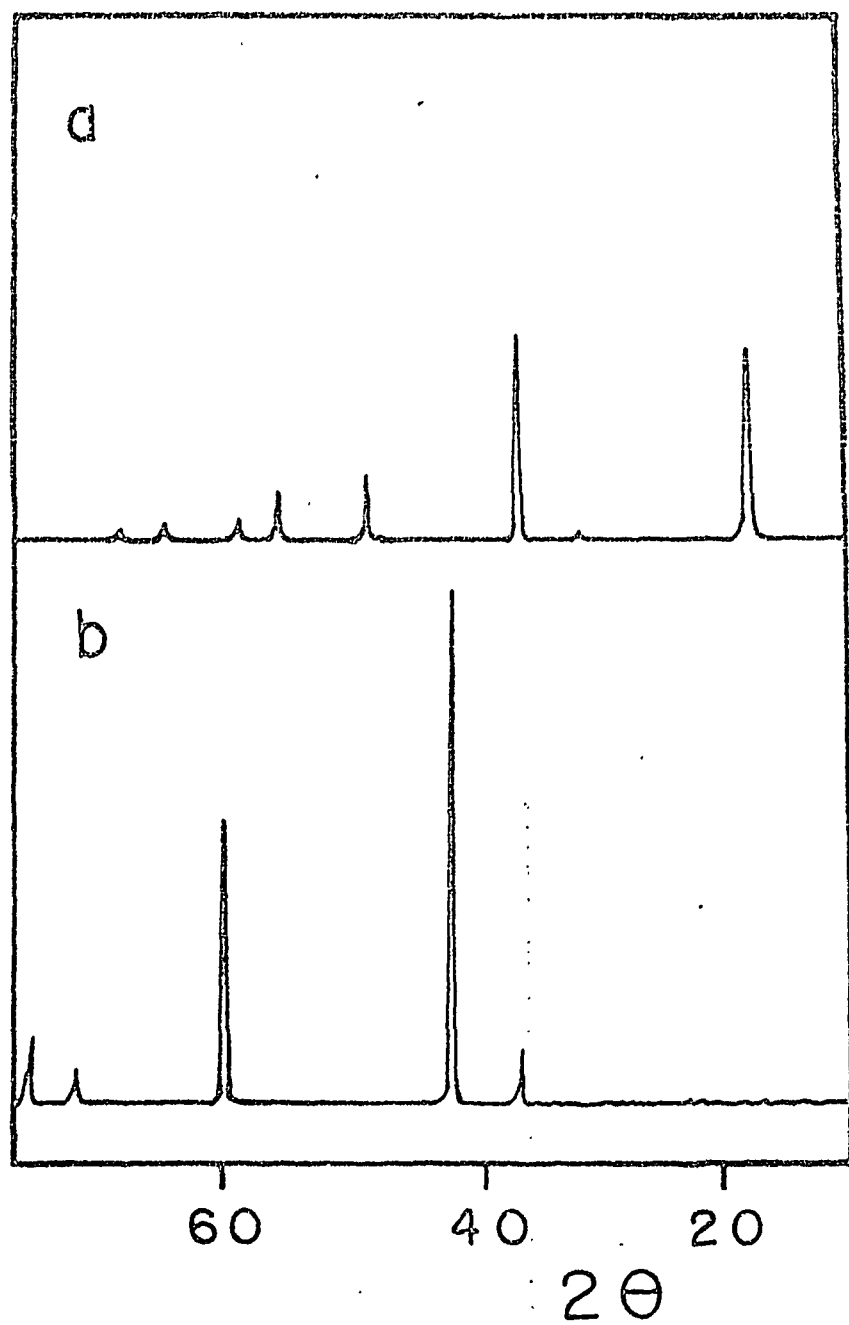


FIG. 1: a) Difratoograma de raios-X do Mg(OH)_2 ;
b) Difratoograma de raios-X do MgO obtido após calcinação do Mg(OH)_2 a 1100°C .

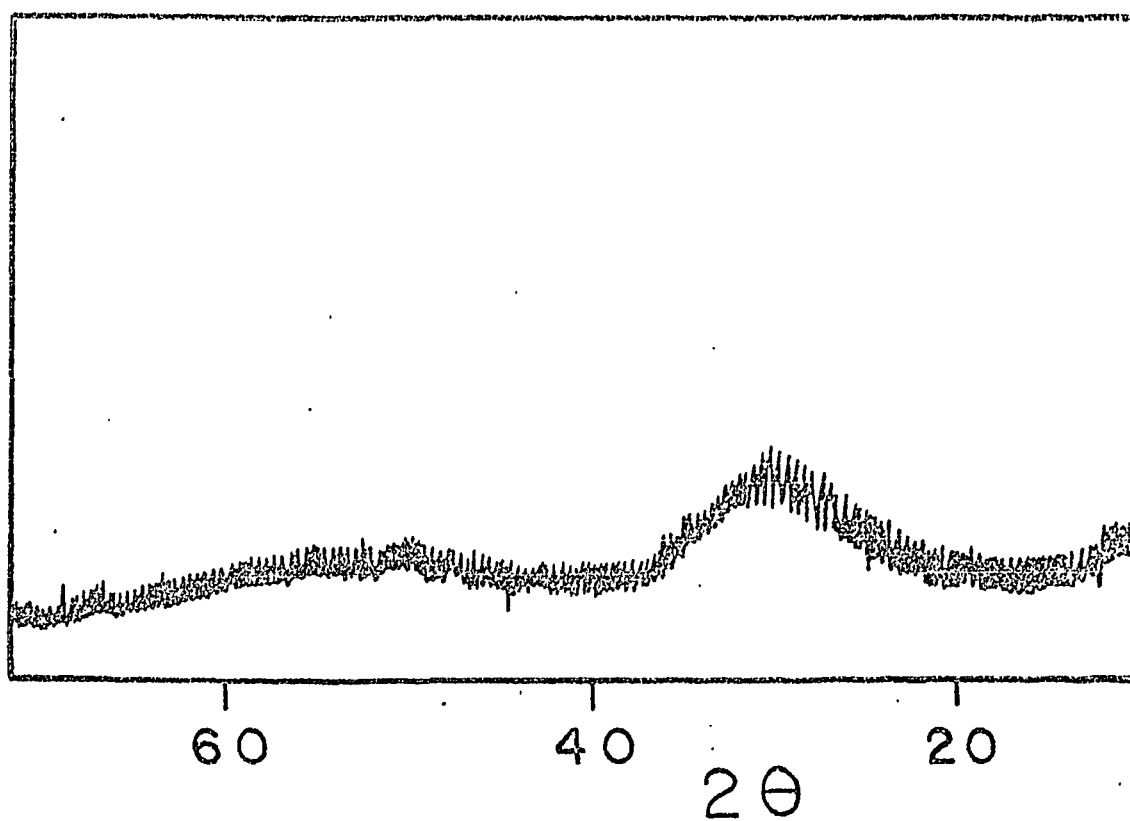


FIG. 2: Difratoograma de raios-X do óxido hidroso de zircônio.

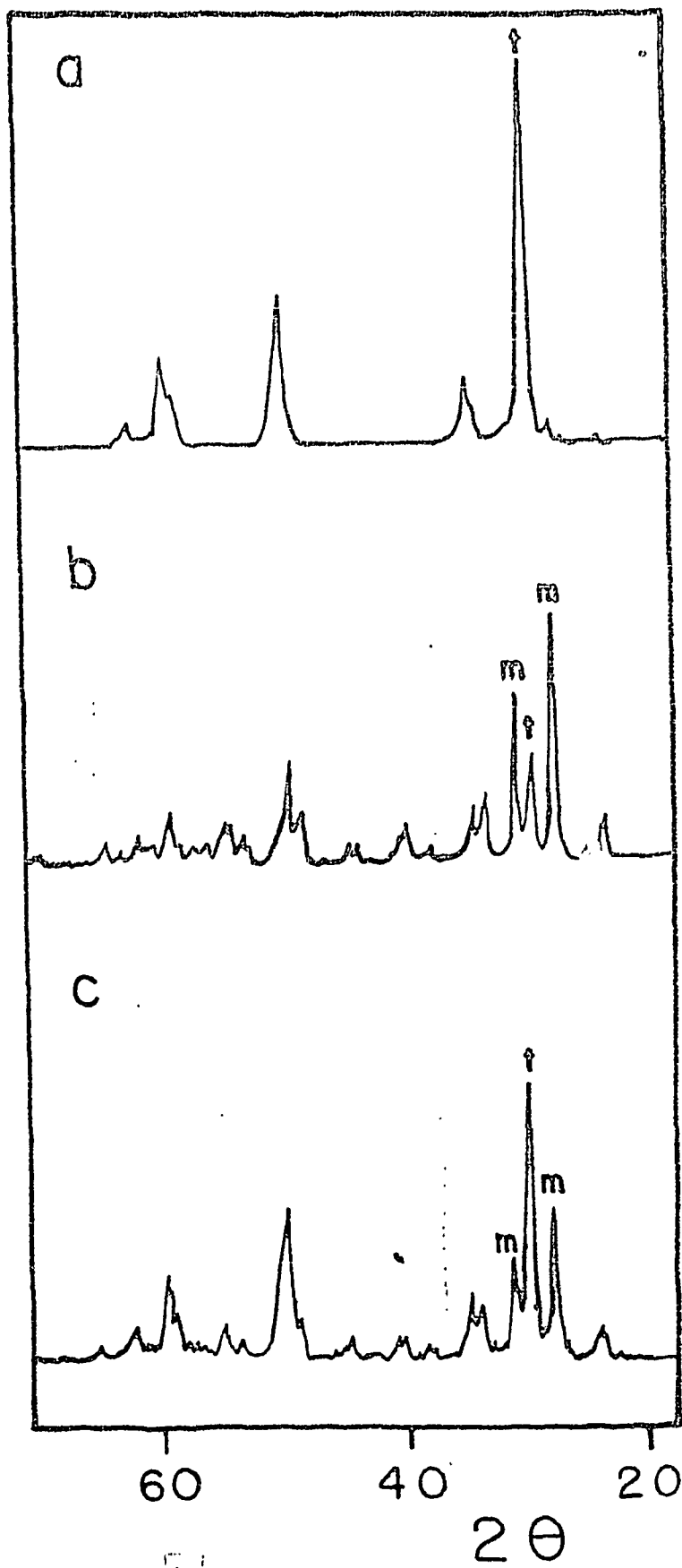


FIG. 3: Difractogramas de raios-X de amostras precipitadas e calcinadas a 600°C. pH final igual a a) 13, b) 10-11 e c) 6.

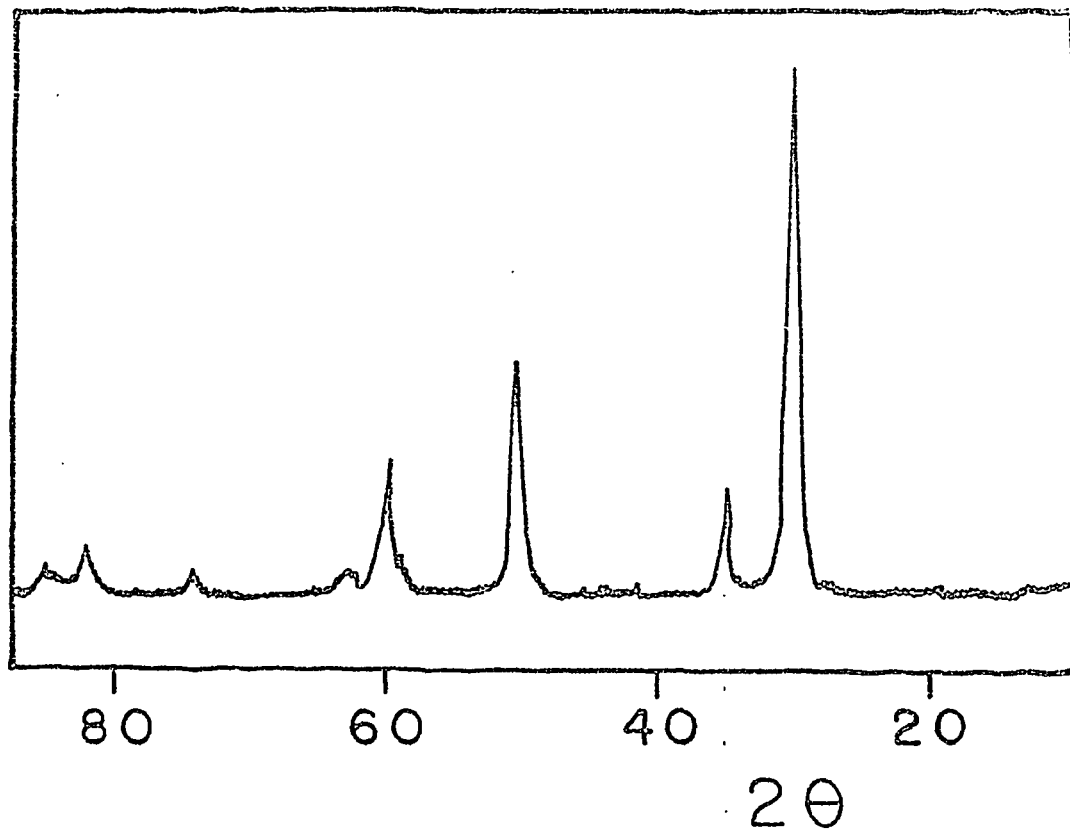


FIG. 4: Difratoograma de raios-X do sistema $ZrO_2:MgO$ para a concentração molar de MgO de 9% mol.