

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

# CONDUTIVIDADE IÔNICA DO SISTEMA $ZrO_2:MgO$ OBTIDO PELA SINTERIZAÇÃO DE PÓS COPRECIPITADOS

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

## RESUMO

Medidas de condutividade iônica foram feitas em amostras cerâmicas de  $ZrO_2:MgO$  calcinadas entre  $600^{\circ}C$  e  $1000^{\circ}C$  e sinterizadas entre  $1200^{\circ}C$  e  $1500^{\circ}C$ . Os pós foram obtidos pela coprecipitação dos hidróxidos, ou pela precipitação do óxido hidroso de zircônio seguida de calcinação e mistura com óxido de magnésio, ou ainda por decomposição térmica do oxiclreto de zircônio e mistura com óxido de magnésio. Todas as amostras foram caracterizadas por análise por difratometria de raios-X e por gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica na faixa de temperatura entre  $400^{\circ}C$  e  $700^{\circ}C$ .

## IONIC CONDUCTIVITY MEASUREMENTS OF $ZrO_2:MgO$ PREPARED BY SINTERING THE COPRECIPITATED POWDERS

### ABSTRACT

Ionic conductivity measurements have been carried out in  $ZrO_2:MgO$  ceramic specimens obtained by calcination in the  $600^{\circ}C$  -  $1000^{\circ}C$  temperature range followed by sintering in the  $1200^{\circ}C$  -  $1500^{\circ}C$  range. The powders were of three origins: i) by coprecipitation of the hydroxides, ii) by precipitation of the hydrous zirconium oxide, calcination and mixing with magnesium oxide, and iii) by the thermal decomposition of the zirconium oxichloride followed by mixing with magnesium oxide. All the specimens have been characterized by X-ray diffractometry analysis and by electrical resistivity Arrhenius plots in the  $400^{\circ}C$  -  $700^{\circ}C$  temperature range.

## 1. INTRODUÇÃO

Cerâmicas à base de zircônia apresentam uma condutividade elétrica elevada, em altas temperaturas, quando formam solução sólida com óxidos dos tipos  $Y_2O_3$ ,  $CaO$  ou  $MgO$ . O cation dopante substitui o íon  $Zr^{4+}$  e, para neutralidade elétrica, são criadas vacâncias de oxigênio, responsáveis pelo aumento na condutividade elétrica dessas cerâmicas. Dependendo da concentração do dopante, a zircônia pode ser parcial ou totalmente estabilizada. Quando se apresenta totalmente estabilizada, a sua estrutura é cúbica, tipo fluorita, e a sua condutividade elétrica atinge o valor máximo. A condutividade elétrica destas cerâmicas já foi bastante estudada, ressaltando-se como características mais importantes: 1) o caráter puramente iônico, numa ampla faixa de pressão parcial de oxigênio, 2) a dependência da condutividade com a concentração do dopante, 3) a dependência com o tamanho do íon dopante, e 4) a dependência da condutividade com as fases presentes, já que as diferentes fases apresentam condutividades distintas.

Neste trabalho estudou-se a condutividade iônica de cerâmicas de zircônia estabilizada com magnésia, com o objetivo de se caracterizar, do ponto de vista elétrico, amostras preparadas por diferentes métodos.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

A zircônia utilizada tem diferentes origens: a) importada, b) obtida pela decomposição térmica do oxicloreto de zircônio a  $530^{\circ}C$  por 3 horas, e c) obtida sob diferentes condições de precipitação do óxido hidroso de zircônio em uma solução de amônia ou de hidróxido de sódio ou ainda numa mistura de  $NH_4OH$  e  $HCl$ . A preparação destas amostras e a sua caracterização por meio de difratometria de raios-X, foram descritas anteriormente<sup>(1)</sup>. Estas amostras foram misturadas com  $MgO$  na proporção desejada.

Amostras de  $ZrO_2:MgO$ , preparadas pela coprecipitação dos hidróxidos, também foram utilizadas.

Pastilhas de  $\phi$  12mm e espessura -2mm foram preparadas por compactação uniaxial a 196 MPa. A sinterização foi feita, ao ar, em forno tubular.

A caracterização das fases presentes foi feita por meio de difratometria de raios-X. No caso de amostras na forma de pastilhas ambas as faces foram medidas.

Os valores de densidade foram determinados pelo método geométrico.

Medidas de resistividade elétrica, entre 400°C e 700°C, foram feitas pela técnica dc de 2 pontas.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 tem-se o difratograma de raios-X da amostra de zircônia preparada pela decomposição térmica do oxiclreto de zircônio, onde se observa a presença das fases tetragonal e monoclinica. O difratograma de raios-X das amostras precipitadas sob diferentes condições de pH também apresentam uma composição de fases, exceto a amostra precipitada com pH 13, que é praticamente 100% tetragonal.

Estas amostras de zircônia foram misturadas com magnésia, para fornecer uma composição nominal de 8% mol MgO, compactadas e sinterizadas a 1450°C por 4 horas. Após a sinterização, o difratograma de raios-X das pastilhas apresenta uma fração de fase monoclinica relativamente elevada (Tabela I). O volume da fase monoclinica,  $V_m$ , foi calculado pela expressão<sup>(2)</sup>:

$$V_m = \frac{1,603 I_m(11T)}{1,603 I_m(11T) + I_{c,t}(111)}$$

onde  $I_m(11T)$  representa a intensidade (11T) da fase monoclinica, e  $I_{c,t}(111)$  representa a intensidade (111) da fase cúbica ou tetragonal.

Na tabela I tem-se também as densidades determinadas após a sinterização para estas pastilhas.

A dependência da resistividade elétrica com a temperatura é descrita por uma equação do tipo Arrhenius:

$$R_0 = R_{0,zero} \exp [E/RT]$$

onde E é a energia de ativação para o processo.

Na figura 2 tem-se o gráfico de Arrhenius da resistividade elétrica destas pastilhas. A pastilha preparada com a zircônia obtida por decomposição térmica é a que apresenta resistividade mais elevada, enquanto que a pastilha pro

duzida com a zircônia obtida por precipitação com pH entre 10 e 11, é a que apresenta menor resistividade elétrica. As demais amostras apresentam resistividades comparáveis.

Este resultado demonstra que é possível preparar-se pós de zircônia, pelo método da precipitação, com características elétricas comparáveis ou até melhores do que aquelas encontradas na zircônia importada. Resultados semelhantes foram obtidos por outros pesquisadores<sup>(3)</sup> para o sistema  $ZrO_2:CaO$ , onde constatou-se que a condutividade, de amostras obtidas por coprecipitação é 2,8 de amostras preparadas por métodos convencionais.

Os resultados que se seguem foram obtidos para o sistema  $ZrO_2:MgO$  preparado pela precipitação simultânea dos hidróxidos em pH entre 10 e 11. Amostras com concentração nominal de 15% mol MgO foram calcinadas em temperaturas de 600°C, 800°C e 1000°C por 30 minutos, e sinterizadas também em diferentes temperaturas: 1200°C, 1350°C e 1500°C por 4 horas.

Os resultados de resistividade elétrica de amostras calcinadas em diferentes temperaturas e sinterizadas a 1200°C, que podem ser vistos na figura 3, mostram que o material calcinado a 800°C é o que apresenta menor resistividade. Este comportamento é também observado nas amostras sinterizadas a 1500°C. Este resultado pressupõe a existência de uma temperatura ideal para a calcinação, devendo isto estar relacionado com o desenvolvimento de uma microestrutura otimizada.

Antes da compactação, as amostras calcinadas em diferentes temperaturas foram analisadas por difratometria de raios-X. Na figura 4 tem-se os espectros obtidos. Para as temperaturas de 600°C e de 800°C o espectro é 100% cúbico, enquanto que para a amostra calcinada a 1000°C só é observada a fase monoclinica. Na tabela II tem-se o tamanho médio de cristalito determinado para estas amostras. Na mesma tabela tem-se os valores de densidade das pastilhas sinterizadas, mostrando que a amostra calcinada a 800°C é a que apresenta densidade mais elevada. Tem-se ainda nesta tabela os valores calculados para a energia de ativação para o processo de condução destas pastilhas, sendo que aumentando a temperatura de sinterização há um aumento na energia de ativação.

Na figura 5 são mostrados os resultados de resistividade obtidos para amostras calcinadas a 800°C e sinterizadas em diferentes temperaturas. As amostras sinterizadas em 1200°C e 1500°C apresentam resistividades comparáveis, o que demonstra que o material obtido por coprecipitação não necessita ser sinterizado em altas temperaturas para se obter uma condutividade iônica elevada.

O gráfico de Arrhenius da resistividade elétrica de pastilhas com diferentes concentrações nominais de MgO, e obtidas pelo método da coprecipitação, é mostrado na figura 6. As amostras foram calcinadas a 600°C, e as pastilhas foram pré-sinterizadas a 1000°C por 2 horas, seguida de sinterização a 1450°C por 4 horas. Observa-se que a amostra com maior concentração nominal de magnésio é a que apresenta maior condutividade. Esta pastilha, após a sinterização, é 100% cúbica, enquanto que as demais apresentam uma fração de fase monoclinica (Tabela III). A resistividade da pastilha com concentração nominal de 9% mol MgO apresenta uma inclinação diferente e, portanto, uma energia de ativação também diferente das demais pastilhas, além de apresentar uma condutividade iônica superior à da amostra com concentração nominal de MgO de 15% mol. Na tabela III tem-se também o volume da fase monoclinica calculado para estas pastilhas e, de acordo com o que era esperado, observa-se que aumentando o volume da fase monoclinica diminui a condutividade das pastilhas de ZrO<sub>2</sub>:MgO.

#### 4. CONCLUSÕES

O método da precipitação permite o preparo de pós de zircônia com características elétricas superiores às encontradas na zircônia importada.

A temperatura de calcinação do gel coprecipitado exerce uma forte influência no comportamento elétrico das pastilhas sinterizadas.

Pastilhas preparadas a partir de material coprecipitado apresentam uma alta condutividade iônica mesmo quando sinterizadas em temperaturas não muito elevadas.

A condutividade iônica diminui com o aumento do volume da fase monoclinica presente nas pastilhas.

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

#### REFERÊNCIAS:

- [1] Muccillo, E.N.S. - Preparação e caracterização do sistema ZrO<sub>2</sub>:MgO - (v. texto nestes anais).
- [2] Porter, D.L. e Heuer, A.H. - Microstructural development in MgO- partially stabilized zirconia (Mg-PSZ) - J. Am. Ceram. Soc. 62, 298, (1979).
- [3] Chiou, B.S., Hsu, W.Y. e Duh, J.G. - Dehydration of Synthesized calcium-stabilized zirconia from a coprecipitation process - J. Mat. Sci.-Lett. 5, 931, (1986).

TABELA I - Volume da fase monoclinica ( $V_m$ ), densidade geométrica ( $d$ ) e energia de ativação (E) de pastilhas de  $ZrO_2:8\% \text{ mol MgO}$ , para zircônia de diferentes origens.

Pastilha	ZrO <sub>2</sub>	$V_m$ (%)	$d$ (g/cm <sup>3</sup> )	E (eV)
1	importada	77,8-79,1	4,47	0,79
2	decomposta termicamente	77,9-78,5	4,75	0,71
3	precipitada pH 6	59,1-79,7	4,94	0,76
4	precipitada pH 10-11	57,7-82,1	4,83	0,80
5	precipitada pH 13	73,2-88,1	5,10	0,76

TABELA II - Principais características de pós de  $ZrO_2:15\% \text{ mol MgO}$  coprecipitados e das pastilhas sinterizadas. TC = temperatura de calcinação, TMC = tamanho médio de cristalito e TS = temperatura de sinterização.

TC ( $^{\circ}\text{C}$ )	Pó		Pastilha		
	Fase	TMC ( $\text{\AA}$ )	TS ( $^{\circ}\text{C}$ )	d ( $\text{g/cm}^3$ )	E (eV)
600	cúbica	160	1200	4,97	0,68
			1350	5,08	0,69
			1500	4,47	0,91
800	cúbica	240	1200	5,06	0,64
			1350	5,20	0,67
			1500	3,93	0,77
1000	monoclí- nica	590	1200	4,02	0,65
			1350	4,42	0,56
			1500	4,93	0,85

TABELA III - Valores calculados para o volume da fase monoclinica, densidade e energia de ativação para pastilhas de  $ZrO_2:MgO$  contendo diferentes concentrações nominais de MgO.

Concentração de MgO (% mol)	$V_m$ (%)	d ( $\text{g/cm}^3$ )	E (eV)
30	0-0	5,12	0,91
15	64-89	4,22	0,89
9	0-27	4,16	0,76

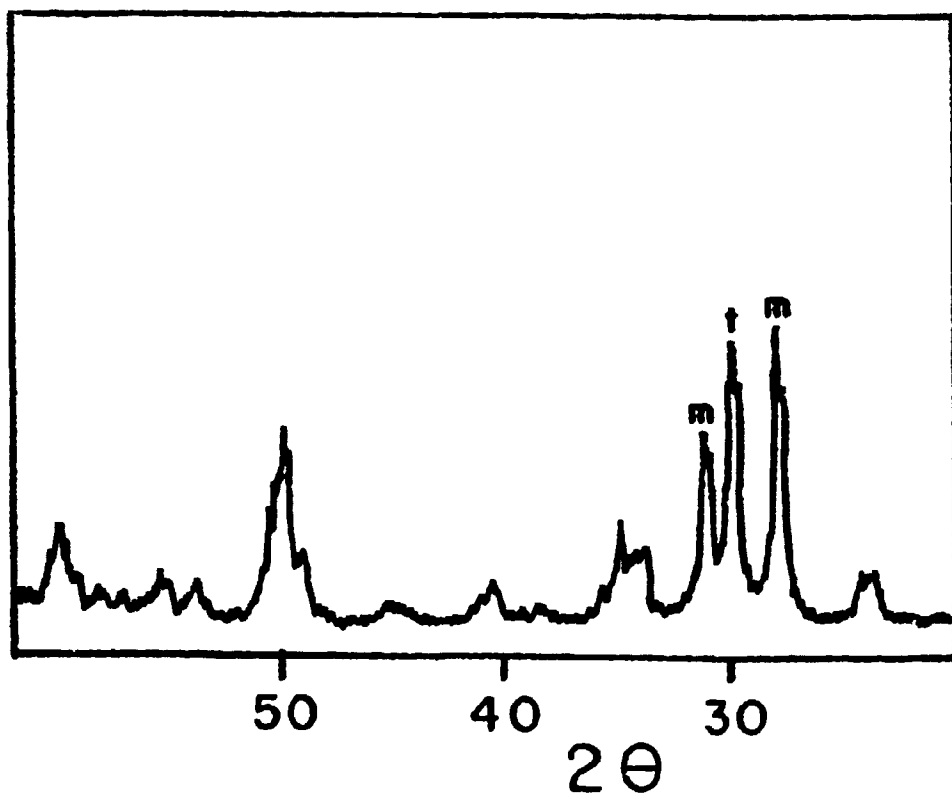


FIGURA 1 - Difratoograma de raios-X da zircônia obtida pela decomposição térmica do oxiclreto de zircônio.

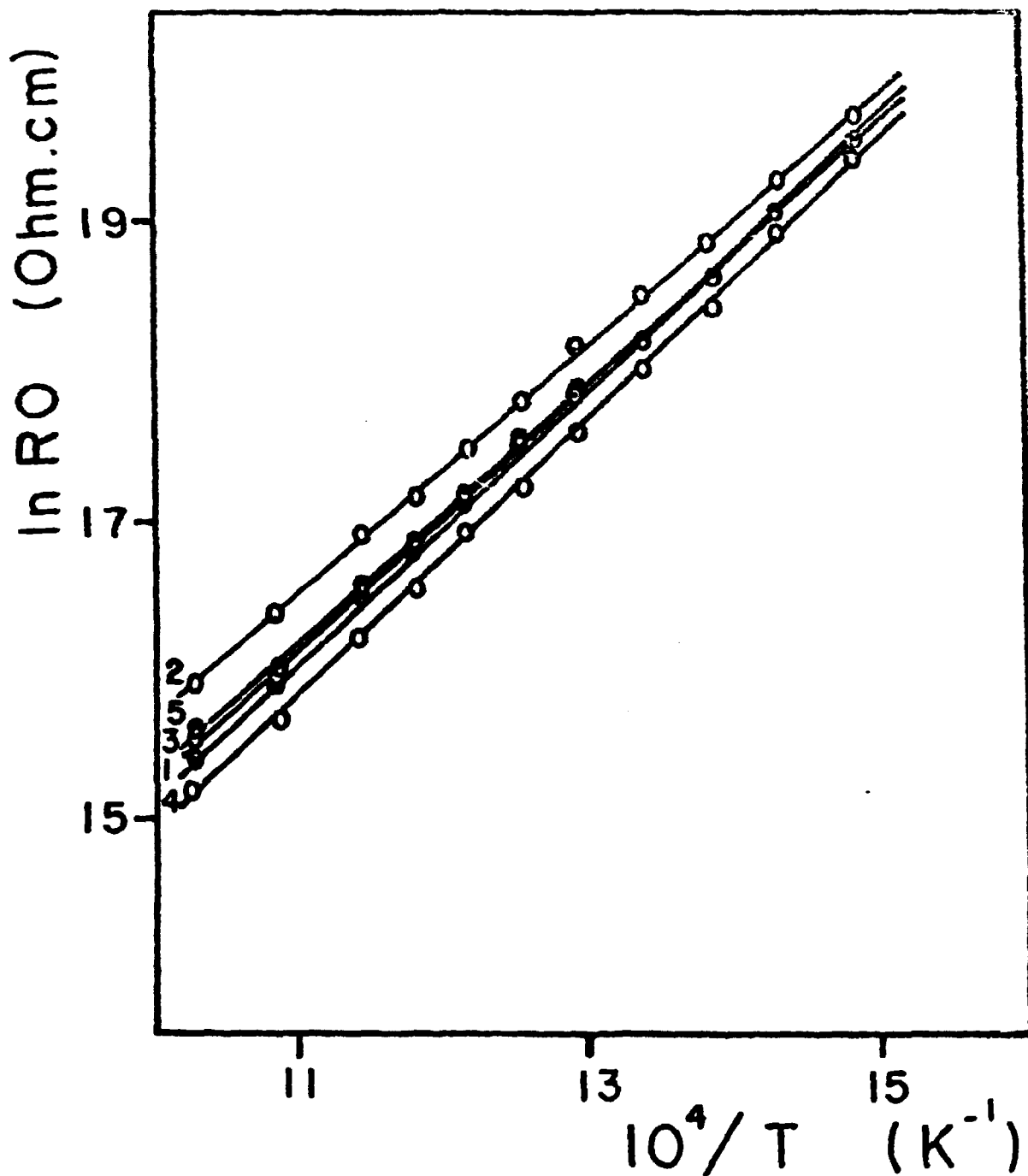


FIGURA 2 - Gráfico de Arrhenius da resistividade elétrica de pastilhas de  $ZrO_2:8\%$  mol  $MgO$ , utilizando-se a zircônia de diferentes procedências: 1) importada, 2) obtida por decomposição térmica, e 3), 4) e 5) obtidas por precipitação com pH final 6, 10-11, e 13, respectivamente.

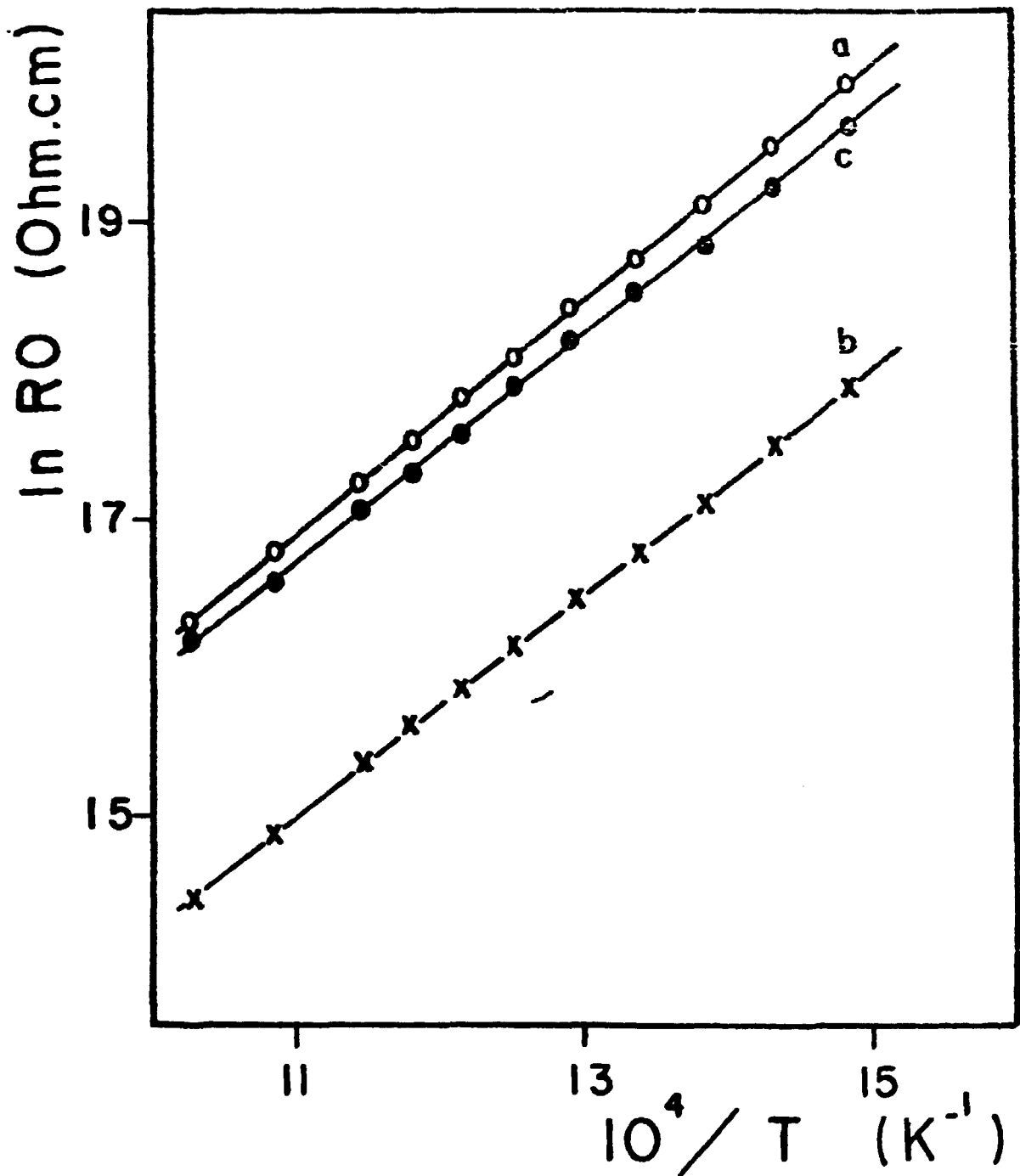


FIGURA 3 - Valores de resistividade elétrica em função do inverso da temperatura para pastilhas de  $ZrO_2:15\% \text{ mol MgO}$  obtidas pela coprecipitação dos hidróxidos e calcinadas em diferentes temperaturas: a)  $600^\circ\text{C}$ , b)  $800^\circ\text{C}$ , e c)  $1000^\circ\text{C}$ . Temperatura de sinterização= $1200^\circ\text{C}$ .

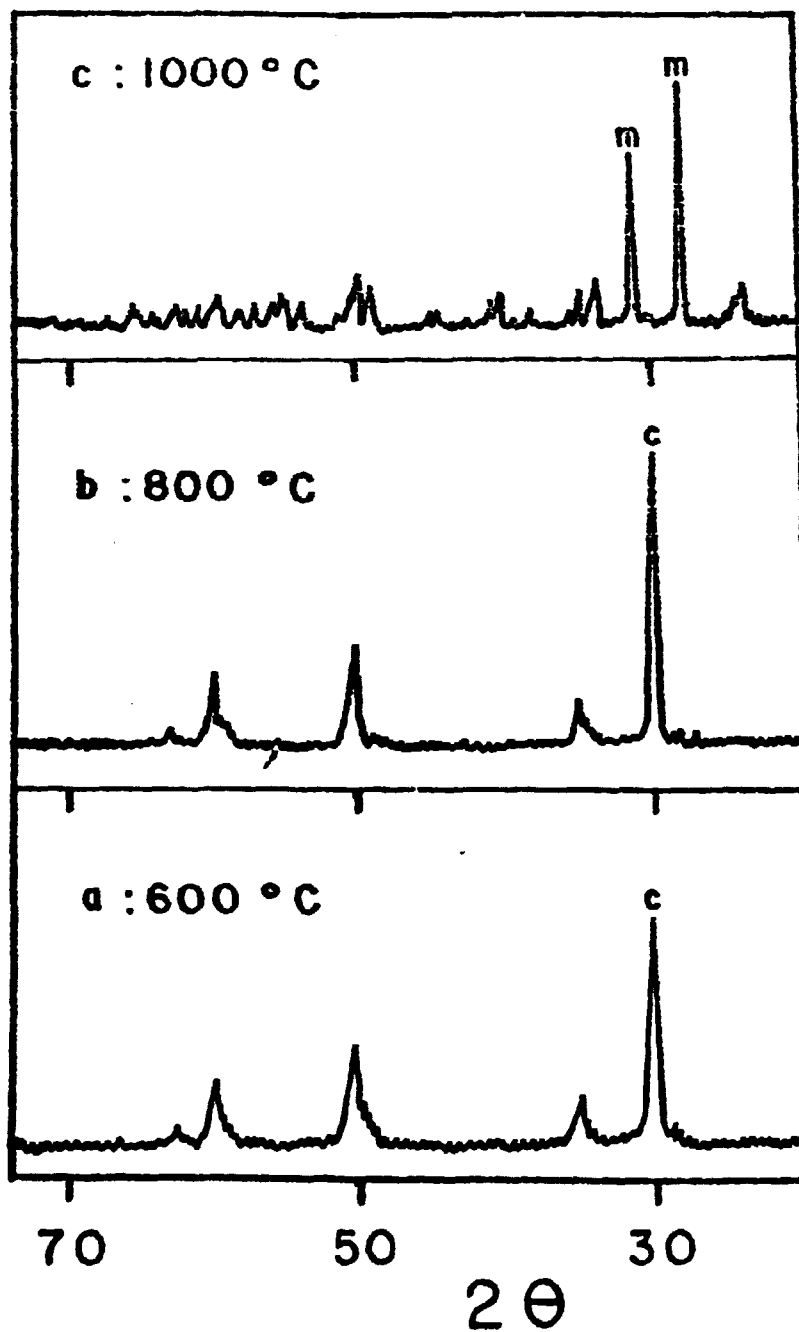


FIGURA 4 - Difratoqramas de raios-X obtidos após a calcinação da ZrO<sub>2</sub>:15% mol MgO coprecipitada (pH 10-11). Temperatura de calcinação: a) 600°C, b) 800°C, e c) 1000°C.

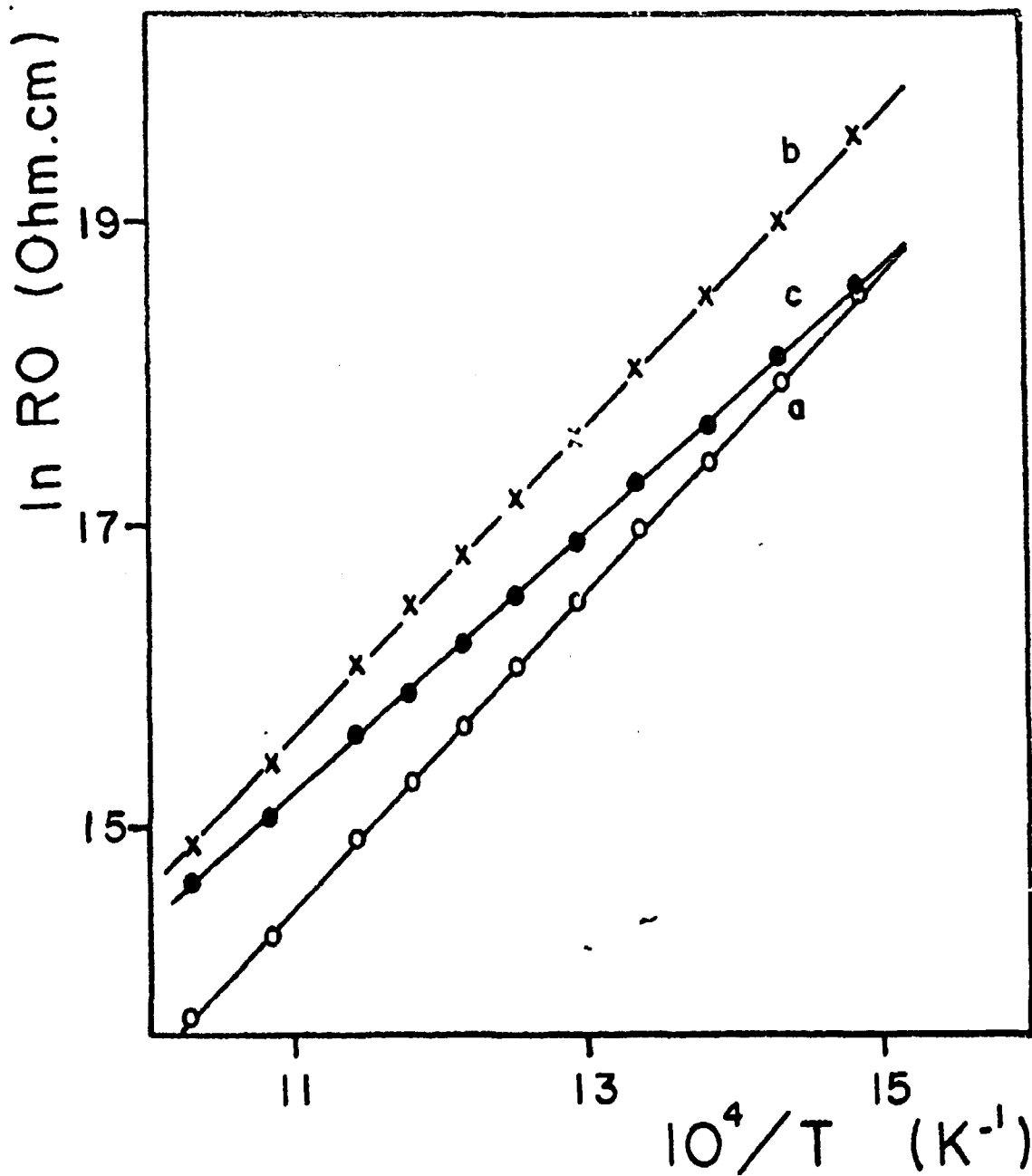


FIGURA 5 - Valores da resistividade elétrica em função do inverso da temperatura para pastilhas de  $SrO_2:15\% \text{ mol MgO}$  obtidas pela coprecipitação dos hidróxidos e sinterizadas em diferentes temperaturas: a)  $1200^\circ\text{C}$ , b)  $1350^\circ\text{C}$ , e c)  $1500^\circ\text{C}$ . Temperatura de calcinação =  $800^\circ\text{C}$ .

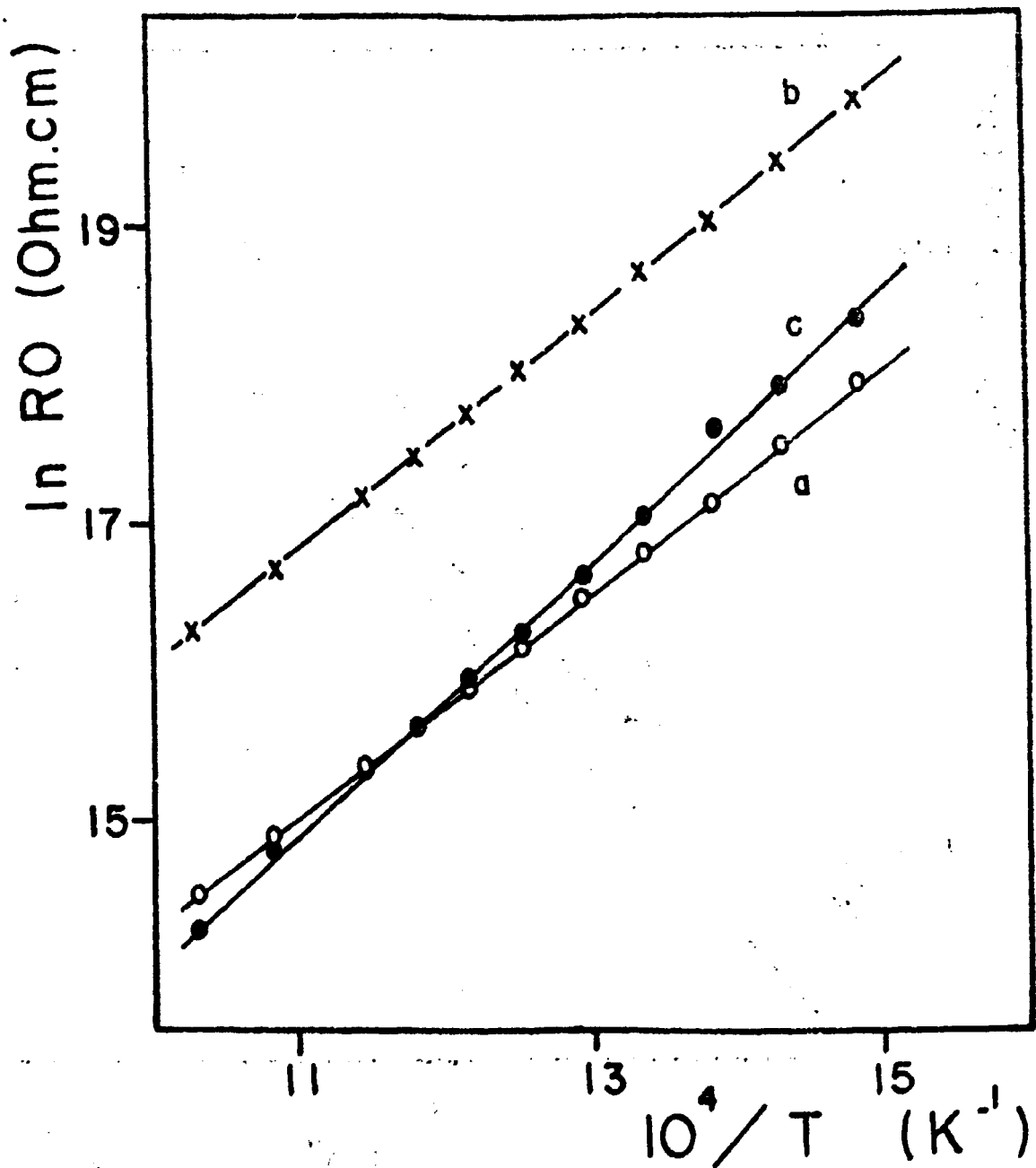


FIGURA 6 - Gráfico de Arrhenius da resistividade elétrica de pastilhas de  $ZrO_2:x\%mol$  MgO sinterizadas a  $1450^\circ C$ . Valores de x: a) 30, b) 15, e c) 9.