

Efeito da segregação e solubilização do MgO na morfologia de pós de ZrO_2 durante a síntese pelo método Pechini

(Effect of MgO segregation and solubilization on the morphology of ZrO_2 powders during synthesis by the Pechini's method)

P. J. B. Marcos, D. Gouvêa

*Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica,
Universidade de S. Paulo, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, Cidade Universitária,
S. Paulo, SP, 05508-900*

Resumo

Trabalhos realizados em vários sistemas de óxidos cerâmicos têm demonstrado que a segregação dos íons durante a síntese de materiais cerâmicos pelo método Pechini tem conseqüências muito importantes tanto para a morfologia dos pós como para a sinterização. Este trabalho tem como objetivo estabelecer a influência da segregação/solubilização do MgO na morfologia e na sinterização de pós à base de ZrO_2 . O estudo foi realizado em pós preparados por síntese química derivada do método Pechini a 500 °C por 15 h. Observa-se que para concentrações de MgO até o limite de solubilidade no ZrO_2 ocorre o crescimento de partículas e uma diminuição da área de superfície específica por causa da solubilização e do aumento do coeficiente de difusão pela geração de vacâncias de oxigênio. Contudo, após o limite de solubilidade, ocorre um aumento gradual da área de superfície específica devido à segregação dos íons na superfície dos pós e à diminuição da energia de superfície. Concentrações de MgO até 60% molar foram utilizadas e áreas de superfície específica tão elevadas quanto 120 m²/g foram obtidas, mas as fases cristalinas formadas foram exclusivamente da zircônia solução sólida sem a presença de fases cristalinas de MgO.

Palavras-chave: zircônia, Pechini, segregação, energia de superfície, sinterização.

Abstract

Studies carried out in several ceramic oxide systems have shown that segregation of ions during synthesis of ceramic materials by the Pechini's method has important morphology consequences for the powder. The aim of this paper is to establish the influence of the MgO segregation/solubilization on the morphology of ZrO_2 powders. The study was performed in powders prepared by chemical synthesis derived from the Pechini's method at 500 °C for 15 h. It is observed that MgO concentrations up to the solubility limit promote ZrO_2 particle coarsening and a reduction of specific surface area by increasing the diffusion coefficient. However, MgO amounts higher than the solubility limit increase the specific surface area due to the segregation of Mg ions onto powder surfaces, and the decrease of surface energy. MgO concentrations as high as 60 mol % were used and specific surface areas about 120 m²/g were achieved. However, only zirconia solid solution crystalline phase was observed, without MgO crystalline phases.

Keywords: zirconia, Pechini, segregation, surface energy, sintering.

INTRODUÇÃO

A zircônia é um dos materiais cerâmicos de alta tecnologia de maior aplicação industrial. Os usos estão diretamente relacionados à possibilidade de se controlar as fases cristalinas pela introdução de determinados aditivos, os quais estão associados à mudança do número de vacâncias de oxigênio [1]. A deficiência de oxigênio é normalmente associada à presença de íons com menor valência que o Zr^{4+} , como Ca^{2+} , Mg^{2+} e Y^{3+} , entre outros, cujos óxidos apresentam geralmente estrutura cristalina cúbica ou tetragonal.

A síntese industrial desses materiais é realizada por métodos químicos como sol-gel ou co-precipitação devido à necessidade de materiais com alto grau de pureza, principalmente quando

a finalidade é a aplicação como eletrólitos sólidos para a detecção de oxigênio [2].

Já a síntese de ZrO_2 pelo método Pechini contendo diferentes aditivos vem sendo realizada com sucesso por vários autores [3- 6]. Contudo, pouca importância tem sido dada aos fenômenos de solubilização/segregação dos aditivos na morfologia dos pós. Recentemente, vários trabalhos foram apresentados com o intuito de desvendar os fenômenos de segregação/solubilização em alguns sistemas de óxidos, e qual a sua relação com a microestrutura dos pós cerâmicos obtidos pelo método Pechini [7-9]. Uma proposta é realizada através do uso do modelo de crescimento de partículas denominado "Ostwald ripening". A solubilização de aditivos com valências diferentes da do íon zircônio, promove a aceleração do

crescimento das partículas devido ao aumento da formação do número de defeitos na rede cristalina. Por outro lado, quando ocorre prioritariamente um fenômeno de segregação, existe uma diminuição da energia de superfície, e por consequência, o retardo do crescimento das partículas. Esta diminuição da energia de superfície leva à diminuição da energia livre total do sistema e pode afetar de forma intensa a área de superfície específica (ASE) final do pó [10]. Os sistemas $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{SnO}_2\text{-NiO}$ foram estudados e a contribuição da energia de superfície na energia livre total do sistema tem como resultado a estabilização das fases cristalinas com a espécie segregada mesmo para altas concentrações do aditivo [9]. Isto ocorre até o limite de solubilidade do aditivo na superfície do óxido formado. A partir do limite de solubilidade do aditivo na superfície, que é controlado pela relação entre a energia livre de mistura e da energia livre de superfície, ocorre a formação de uma segunda fase. Nestes sistemas, contudo, existe um limite de solubilidade na rede cristalina muito pequeno e a contribuição da solubilização do aditivo na rede não pode ser verificada. O objetivo deste trabalho foi estudar o fenômeno de solubilização/segregação em um sistema conhecidamente formador de solução sólida e verificar em cada etapa a contribuição dos fenômenos para a microestrutura e estabilidade de fases da mistura zircônia - magnésia.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós cerâmicos foram preparados segundo a metodologia baseada na patente de Pechini [11]. Nesta metodologia é introduzido um precursor catiônico, como por exemplo um sal orgânico, numa mistura com um álcool polidroxilado (como o etilenoglicol) e um ácido hidroxicarboxílico (como é o caso do ácido cítrico). No caso da preparação dos pós de ZrO_2 , a resina foi preparada pela adição de carbonato de zircônio a uma solução de ácido cítrico e etileno glicol na proporção de 1 mol do cátion para cada 3 mol de ácido cítrico e uma relação de massa de 60:40 entre o ácido cítrico e o etileno glicol [12]. A adição do carbonato de zircônio à mistura de etileno glicol e ácido cítrico não pôde ser feita de maneira direta, pois este precursor catiônico não se solubiliza na mistura, o que promove a formação de uma resina turva com posterior precipitação de partículas. A alternativa encontrada foi a dissolução prévia do carbonato em ácido nítrico concentrado. A solução resultante foi incorporada à mistura de etileno glicol / ácido cítrico gerando uma resina translúcida.

A inclusão do aditivo foi feita na etapa anterior à polimerização. Neste caso, adicionou-se uma solução aquosa de nitrato de magnésio obtido a partir da dissolução de MgO em ácido nítrico concentrado nas seguintes proporções molares com relação ao ZrO_2 : 0, 1,0, 5,0, 8,6, 10,0, 20,0, 30,0, 40,0, 50,0 e 60,0%.

O processo de polimerização ocorre a 120 °C e a posterior decomposição química (pirólise) ocorre praticamente a 500 °C conforme resultado de análise termogravimétrica e que indicaram um rendimento de 5,16%. Os pós de ZrO_2 são obtidos após 2 ciclos de tratamento térmico, a saber: 1) 450 °C durante 4 h com taxa de aquecimento de 1 °C/min visando a

pirólise do conteúdo orgânico e a cristalização inicial do material e 2) 500 °C durante 15 h com taxa de aquecimento de 5 °C/min visando completar a pirólise e a cristalização. Os pós resultantes foram desaglomerados em almofariz de ágata.

As medidas de área de superfície específica foram realizadas em um equipamento Gemini III 2375 Surface Area Analyser (Micromeritics) e o tratamento térmico anterior à análise foi realizado a 300 °C sob pressão de 100 σm de Hg em um equipamento VacPreP 061 (Micromeritics). Os resultados de adsorção de nitrogênio foram tratados segundo o modelo de BET.

A determinação das fases presentes nos pós obtidos foi realizada por difração de raios X (DRX). O difratômetro empregado foi Bruker-AXS D8 Advance. As análises foram feitas com radiação monocromática de $\text{Cu-K}\zeta$ (1,5406 Å), tensão de 40 kV e varredura sincronizada (passo = 0,04° e tempo de exposição = 10 s) no intervalo 2χ de 25 a 65°. No intuito de se verificar possíveis deslocamentos nas linhas de difração do ZrO_2 ocasionadas pela alteração no parâmetro de rede, adicionou-se um padrão interno de Si a cada amostra analisada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese pelo método Pechini ocorre pela decomposição do material orgânico por pirólise e a formação da fase cristalina pela reação dos cátions com os íons oxigênio do próprio polímero ou com o oxigênio do ar. É preciso ter em mente que após a reação química, o processo de cristalização ocorre por nucleação e crescimento. Um número muito grande de núcleos deve ser formado quando da total decomposição do material orgânico. A partir daí, as partículas irão interagir e ocorrerá o crescimento destas até um tamanho de equilíbrio que dependerá da temperatura e do tempo de tratamento, entre outras variáveis. O processo de crescimento de partículas por coalescência pode ser bem representado pelo modelo chamado de “Ostwald ripening” [13]. O modelo considera que partículas grandes apresentam uma menor solubilidade que partículas pequenas, quando estas estão em equilíbrio com um líquido saturado do material das partículas. Desta forma, as partículas pequenas devem ser solubilizadas, ao mesmo tempo em que as grandes devem crescer. No caso de pós cerâmicos obtidos pelo método Pechini, as partículas menores têm uma fração muito maior de átomos na superfície que partículas maiores. O excesso de energia de superfície faz com que partículas pequenas desapareçam simultaneamente ao crescimento das grandes. O fenômeno leva à diminuição da superfície do material.

O processo de coalescência pode ser então representado pela seguinte equação [13]:

$$a^3 - a_0^3 = \frac{3 c_0 \gamma DM}{4 \rho RT} t \quad (\text{A})$$

onde a é o tamanho médio das partículas a um tempo t , a_0 tamanho inicial das partículas, v a energia de superfície, D o coeficiente de difusão, c_0 é a solubilidade no equilíbrio, M a

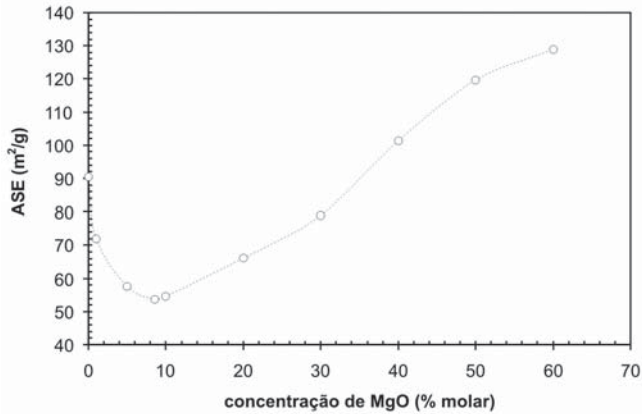


Figura 1: Variação da ASE dos pós de zircônia sintetizados pelo método Pechini a 500 °C / 15 h com a quantidade de MgO.

[Figure 1: Specific surface area of zirconia based powders with different amounts of MgO prepared by Pechini's method at 500 °C / 15 h.]

massa molar, ψ a densidade do material, R é a constante dos gases e T a temperatura absoluta. O tamanho médio das partículas, a , será determinado pelo tempo de tratamento e da temperatura. Em materiais preparados em condições semelhantes de tempo e temperatura, os fatores que poderão

afetar o sistema serão v e D , já que os outros fatores são conhecidos. A solubilização do aditivo leva à formação de vacâncias de oxigênio e, em conseqüência, do aumento do coeficiente de difusão. Neste caso, o tamanho final de partículas será maior que a do material puro. Por outro lado, no caso de haver segregação de íons para a superfície do pó, ocorrerá uma diminuição da energia de superfície. A conseqüência morfológica será a diminuição do tamanho final de partículas (ou o aumento da ASE). O material apresentará uma ASE maior que o material sem aditivo.

O pó de ZrO_2 , sem magnésia, apresenta uma área de superfície específica cerca de 90 m²/g. Ao se adicionar MgO ao sistema, a ASE do pó sofre uma redução indicando que houve crescimento do tamanho das partículas (Fig. 1). Este comportamento é observado para adições de até 8,6% em mol de MgO. A partir deste valor, a ASE dos pós volta a crescer, indicando diminuição do tamanho das partículas. O crescimento inicial do tamanho das partículas observado decorre da solubilização do Mg^{2+} na rede cristalina do ZrO_2 . Nesta solubilização há a geração de vacâncias de oxigênio, originadas para compensar a diferença de valência entre os cátions Zr^{4+} e Mg^{2+} , as quais promovem um aumento do coeficiente de difusão do material resultando no crescimento das partículas com relação ao material puro.

O valor de 8,6% em mol de Mg apresenta-se como sendo o ponto de menor ASE para os pós sintetizados, indicando

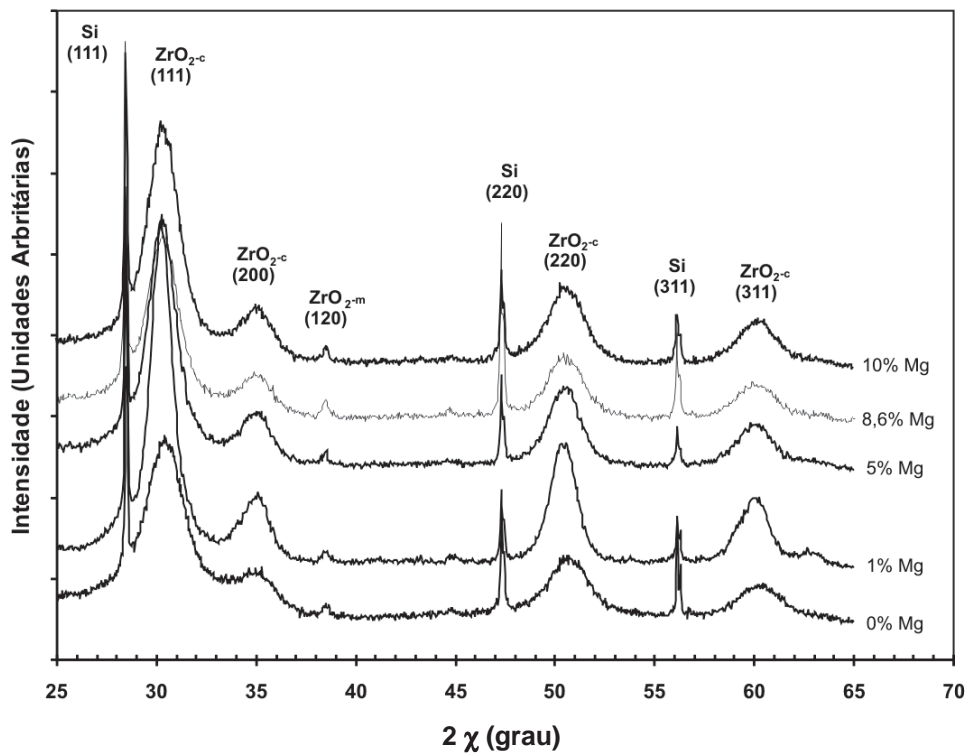


Figura 2: Difratograma de raios X de ZrO_2 preparado pelo método Pechini a 500 °C / 15 h e contendo 0, 1, 0, 5, 0, 8, 6 e 10, 0 % molar de MgO.

[Figure 2: X-ray diffraction patterns of zirconia based powders prepared by Pechini's method at 500 °C / 15 h containing 0.0, 1.0, 5.0, 8.6, and 10.0 mol % of MgO.]

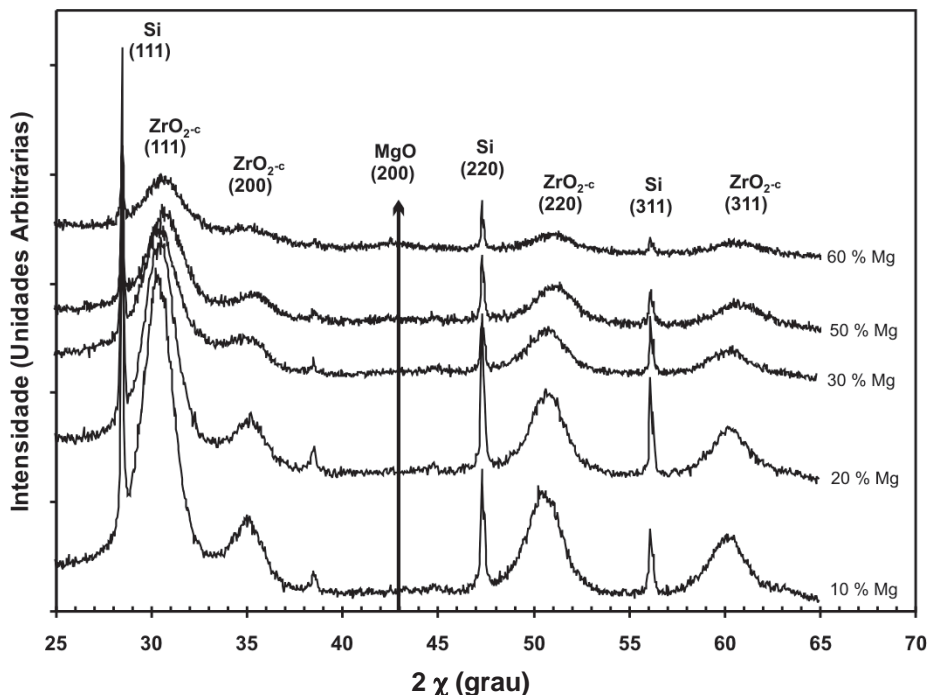


Figura 3: Difratoograma de raios X de ZrO_2 preparado pelo método Pechini a $500\text{ }^\circ\text{C}$ / 15 h e contendo 10,0, 20,0, 30,0, 50,0 e 60,0 % molar de MgO (indicação da posição do pico 100% da periclase).

[Figure 3: X-ray diffraction patterns of zirconia based powders prepared by Pechini's method at $500\text{ }^\circ\text{C}$ / 15 h containing 10.0, 20.0, 30.0, 50.0 and 60.0 mol % of MgO.]

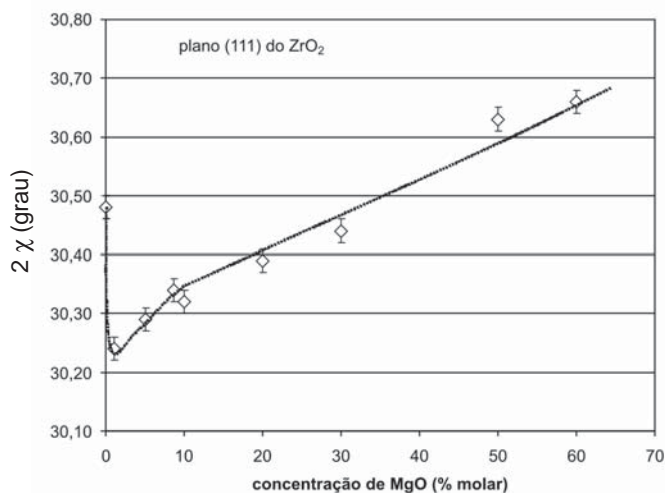


Figura 4: Variação de 2χ do pico mais intenso dos difratogramas de raios X das amostras de ZrO_2 com diferentes concentrações de MgO.

[Figure 4: 2χ modification of the most intense X-ray diffraction parameter for increasing MgO concentration.]

que deve corresponder ao limite de solubilidade do Mg no ZrO_2 para a temperatura em que os pós foram sintetizados como indicado na literatura [14]. Para concentrações acima deste valor observa-se o fenômeno oposto, ou seja, diminuição do tamanho das partículas e o conseqüente aumento da ASE. Neste

caso, a fenomenologia observada é um forte indicativo de que uma vez ultrapassado o limite de solubilidade no ZrO_2 , o Mg^{2+} tende a segregar-se na superfície dos pós de solução sólida $ZrO_2 - MgO$, ao invés de formar uma segunda fase. A questão a ser feita neste momento é se com a saturação dos grãos de zircônia e a formação da solução sólida ocorre alguma formação de segunda fase cristalina, na forma de MgO - periclase, ou resulta na segregação exclusiva desse cátion para a superfície dos grãos de ZrO_2 .

As Figs. 2 e 3 apresentam os difratogramas de raios X dos pós de ZrO_2 contendo diferentes quantidades de MgO. Observa-se a presença majoritária das fases cúbica e/ou tetragonal do ZrO_2 . Além disso, as linhas de difração do ZrO_2 são constituídas por bandas largas. A razão para este comportamento reside no fato do pó possuir partículas extremamente pequenas, o que é confirmado pelo elevado valor de ASE, e portanto apresentar tamanho de cristalito muito pequeno. Outro fato a se observar é que nenhuma evidência de formação de segunda fase tipo periclase foi detectada ainda que a concentração molar do MgO fosse superior à da zircônia. A grande estabilidade química da ligação química Zr-O pode ser a razão dessa preferência pela formação da estrutura cristalina da solução sólida $ZrO_2 - MgO$ 8,6% na forma de pequenos núcleos que apresentam uma grande ASE. Esta região da superfície parece apresentar uma condição de energia livre suficiente para estabilizar os íons Mg^{2+} sem que seja necessária a formação de uma segunda fase. Os fatores energéticos envolvidos neste comportamento foram previamente discutidos [9].

A observação detalhada dos difratogramas de raios X demonstra também que uma pequena quantidade de fase monoclinica pode estar presente, mas que não interfere nas discussões apresentadas. A modificação dos parâmetros de rede observada no deslocamento da posição dos picos de difração reflete a formação da solução sólida e os fenômenos de tensões mecânicas acumuladas devido aos reduzidos tamanhos de partículas. A Fig. 4 mostra a variação da posição do pico de difração mais intenso do ZrO_2 - (111), nos difratogramas das Figs. 2 e 3 em função da concentração de MgO. Existe uma variação contínua da posição do pico, sendo observada uma diminuição bastante acentuada com a primeira adição de MgO, ou seja 1,0%, e a partir daí, com o aumento da concentração, um aumento contínuo do ângulo de difração. Entre as concentrações 1,0 e 10,0% ocorre um aumento mais acentuado do ângulo de difração, sendo que a partir de 10,0 % até 60,0% o aumento do ângulo ocorre em uma taxa menor. A variação da posição do pico de difração demonstra que pode haver mudanças importantes de parâmetro de rede, mas também mudanças nos níveis de tensões. Estes resultados serão apresentados de forma detalhada em trabalho posterior através de uma análise detalhada dos difratogramas de raios X por meio do método de Rietveld .

CONCLUSÕES

Os materiais à base de ZrO_2 sintetizados pelo método Pechini a 500 °C / 15 h e contendo MgO como aditivo apresentaram uma forte dependência microestrutural em função das quantidades utilizadas. Até o limite de solubilidade de 8,6% em mol de MgO foi observada uma diminuição da área de superfície específica. Após o limite de solubilidade, ocorre um aumento sistemático da área de superfície específica até 60% em mol de MgO. O comportamento observado foi explicado como consequência da posição que ocupa o íon Mg^{2+} na estrutura da zircônia quando da sua síntese. Baseado no modelo “Ostwald ripening”, foi sugerida uma possível explicação para o fenômeno. A formação de solução sólida leva a um aumento da concentração de vacâncias de oxigênio e assim do coeficiente de difusão, levando a uma aceleração do crescimento das partículas por coalescência quando comparada com o material sem aditivo. Por outro lado, a segregação leva à diminuição da energia de superfície do material, ocasionado assim, uma diminuição da taxa de crescimento das partículas quando comparada com o material sem aditivo. MgO cristalino na forma de periclase não foi

observado nos difratogramas de raios X para concentrações de MgO de 60% em mol, indicando que, ainda nesta concentração, os íons Mg^{2+} estão presentes em parte em solução sólida na zircônia (limite de 8,6% em mol) e o restante está segregado na superfície do pó.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (Proc. 1999/10798-0) e à CAPES pela bolsa de doutorado.

REFERÊNCIAS

- [1] E. C. Subbarao, *Advances in Ceramics*, Vol. 3, Science and Technology of zirconia, The American Ceramic Society, New York (1981) 8.
 - [2] R. Stevens, *Zirconia and Zirconia Ceramics*, Magnesium Elektron Ltd, UK (1986) p. 39.
 - [3] R. Muccillo, E. N. S. Muccillo, I. C. Cosentino, Y. V. França, F. C. Fonseca, N. H. Saito *Advanced Powder Technology*, *Mater. Sci. Forum* **299-3** (1999) 80-90.
 - [4] A. L. Quinelato, E. Longo, L. A. Perazolli, J. A. Varela, J. Eur. Ceram. Soc. **20**, 8 (2000) 1077-1084.
 - [5] A. L. Quinelato, E. Longo, E. R. Leite, M. I. B. Bernardi, J. A. Varela, J. *Mater. Sci.* **36**, 15 (2001) 3825-3830.
 - [6] E. N. S. Muccillo, R. A. Rocha, R. Muccillo, *Mater. Letters* **53**, 4-5 (2002) 353-358.
 - [7] D. Gouvêa, A. Smith, J. P. Bonnet, J. A. Varela, J. Eur. Ceram. Soc. **18** 353-358 (1998) 353-358.
 - [8] G. J. Pereira, R. H. R. Castro, P. Hidalgo, D. Gouvêa, *Appl. Surf. Sci.* **195** (2002) 277-283.
 - [9] R. H. R. Castro, P. Hidalgo, R. Muccillo, D. Gouvêa, *Appl. Surf. Sci.* **214**, 1-4 (2003) 172-177.
 - [10] J. M. Howe, *Interfaces in Materials - Atomic Structure, Thermodynamics and Kinetics of Solid-Vapor, Solid-Liquid and Solid-Solid Interfaces*, John Wiley & Sons, New York (1997).
 - [11] M. Pechini, U. S. Patent No. 3.330.697 (1967).
 - [12] P. A. Lessing, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **68**, 5 (1989) 1002-1007.
 - [13] Y. M. Chiang, D. P. Birnie, W. D. Kingery, *Physical Ceramics - Principles for Ceramic Science and Engineering*, John Wiley & Sons, New York (1997).
 - [14] F. C. Fonseca, R. Muccillo, *Solid State Ionics* **131** (2000) 301-309.
- (*Rec. 15/08/03, Rev. 06/11/03, 05/12/03*)