

Pós nanométricos de BaZrO₃: preparação e caracterização de cerâmicas

(BaZrO₃ nanometric powders: preparation and characterization of ceramics)

E. Antonelli, M. I. B. Bernardi, A. C. Hernandes

Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos

Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos

Instituto de Física de S. Carlos, Universidade de S. Paulo, C.P. 369, S. Carlos, SP 13560-970

antonelli@if.sc.usp.br, m.basso@if.sc.usp.br, hernandes@if.sc.usp.br

Resumo

Cerâmicas de BaZrO₃ foram produzidas a partir de pós sintetizados pelo método de Pechini modificado. Os pós apresentaram tamanho médio de partícula de ~130 nm e 100% de fase cristalina de BaZrO₃ depois de tratados termicamente a 800 °C / 2h. Os corpos sinterizados apresentaram alta densidade relativa (98%) e tamanho médio de grão de ~1 µm, para a condição experimental otimizada de 1250 °C / 6 h, em atmosfera ambiente. As temperaturas de calcinação e sinterização, fase cristalina, densidades dos corpos cerâmicos e a microestrutura foram determinadas e comparadas com amostras de referência preparadas por reação no estado sólido.

Palavras-chave: BaZrO₃, Pechini modificado, síntese.

Abstract

BaZrO₃ ceramics were obtained from powders synthesized by Pechini's modified method. The powders showed average particle size of ~130 nm and 100% of crystalline phase after heat-treated at 800 °C / 2 h. The sintered ceramics presented high relative density (98%) and average grain size of ~1 µm for experimental condition of 1250 °C / 6 h, at ambient atmosphere. The calcination and sintering temperatures, crystalline phase, relative density and microstructure were determinate and the results were compared to a reference sample produced by solid state reaction.

Keywords: BaZrO₃, Pechini, synthesis.

INTRODUÇÃO

BaZrO₃ (BZO) é um material cerâmico com estrutura cristalina cúbica (grupo pontual m3m; parâmetro de rede $a = 4,193 \text{ \AA}$) de elevado ponto de fusão (2700 °C), baixo coeficiente de expansão térmica ($87 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ entre 25 °C e 1080 °C), boa estabilidade química e ausência de transição de fase estrutural, o que o torna especial como cerâmica refratária, substrato para deposição de filmes e como cadinho para crescimento de cristais do supercondutor YBa₂Cu₃O_{7-x} (YBCO) [1-3].

BZO tem sido tradicionalmente sintetizado a partir dos precursores BaCO₃ e ZrO₂ a elevadas temperaturas de calcinação (1200 °C) em diferentes intervalos de tempo. A densificação tem sido efetuada a temperaturas maiores ainda (de até 1700 °C) [2-4]. Recentemente vários métodos alternativos vêm sendo estudados para a obtenção de BZO estequiométrico, com temperaturas de calcinação menores e reduzido tamanho médio de partícula. Entre esses métodos podemos citar: o de precursores oxalatos [5], coprecipitação/decomposição térmica da uréia [6, 7], sol-gel modificado [8, 9], a partir de precursores nitratos

[4] e a partir de citratos [10]. Com alguns desses métodos [4, 10] têm se conseguido calcinar BZO a temperaturas abaixo de 1000 °C, mas o tamanho médio de partícula é superior a 1 µm. O método sol-gel modificado produz partículas de dimensões nanométricas, mas a sinterização ocorre em temperaturas acima de 1500 °C. Desse modo, não encontramos na literatura uma metodologia que possibilite efetuar a calcinação em temperatura abaixo de 1000 °C e a sinterização abaixo de 1500 °C, obtendo densidade relativa do corpo cerâmico superior a 97%.

Neste trabalho, o método dos precursores poliméricos (Pechini) modificado foi utilizado para a obtenção de pós de BZO de dimensões sub-micrométricas e definiu-se uma metodologia para a produção de corpos cerâmicos densos com microestrutura uniforme. BZO também foi produzido a partir de reação no estado sólido para efeitos de comparação.

EXPERIMENTAL

As soluções precursoras foram preparadas pelo método Pechini [11] modificado. O fluxograma na Fig. 1a apresenta

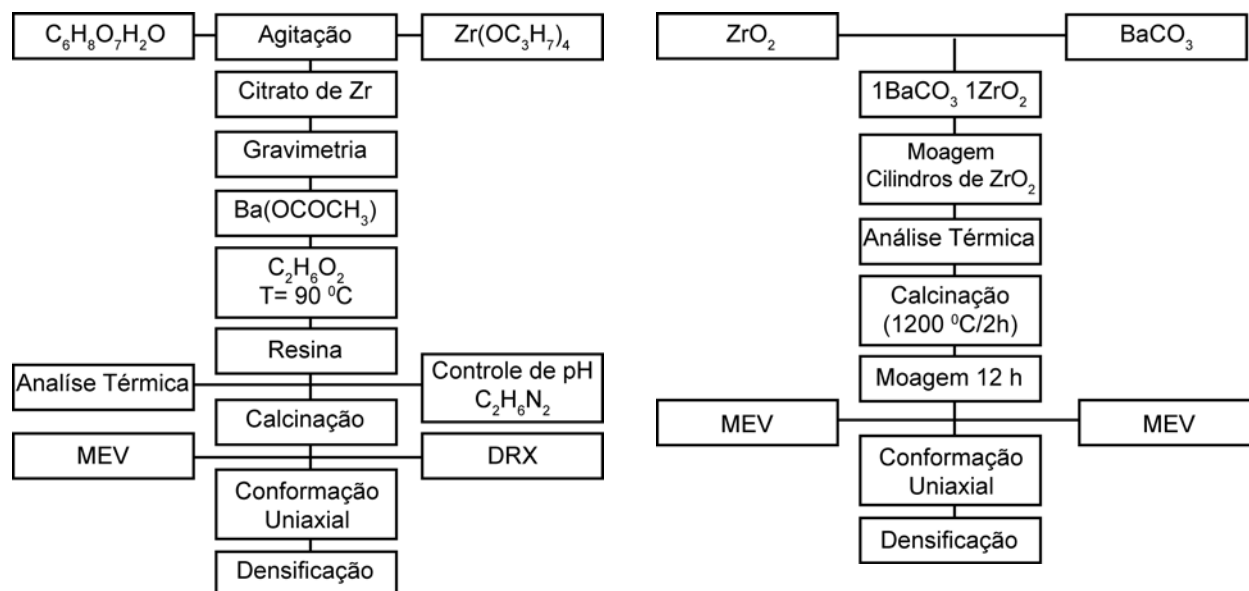


Figura 1: Procedimento experimental para obter os pós de BZO. a) Fluxograma para o método de Pechini modificado e b) para o método de reação no estado sólido.

[Figure 1: Experimental procedure to obtain the BZO powders. a) Flow chart to Pechini's modified method and b) solid state reaction method.]

as etapas do procedimento experimental utilizado para a obtenção dos pós de BZO e para a obtenção dos corpos cerâmicos densos.

Para a obtenção de uma solução aquosa de citrato de zircônio usamos $Zr(OC_3H_7)_4$ (Alfa Aesar, 97% de pureza) e ácido cítrico (Synth, 99%) na proporção ácido/metal de 3,5:1 (em mol). O precursor acetato de bário (Baker Analyzed, 99%) foi adicionado lentamente ao citrato de zircônio. Etileno glicol (Mallinckrodt, 99,9%) foi adicionado na proporção em massa de 40:60 em relação ao ácido cítrico total. O pH foi ajustado entre 3 e 4 com 1,1 - etilenodiamina ($C_2H_8N_2$). A solução foi então aquecida à temperatura em torno de 95 °C, de modo a eliminar a água e promover a polimerização. A completa dissolução dos sais resultou em uma solução clara (resina). Posteriormente, essa resina foi submetida a um aquecimento térmico a partir da temperatura ambiente até 300 °C a uma taxa de 10°C/min, e mantida nessa temperatura por um período de tempo de 5 h, de acordo com as informações obtidas pela análise termogravimétrica. Um tratamento térmico posterior no intervalo de temperatura de 600 °C a 1000 °C foi efetuado com o objetivo de se encontrar a temperatura ideal de calcinação.

As transformações físicas e químicas dos pós sem reagir e resinas foram estudadas utilizando análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (TG) (Netzsch STA409), com taxa de aquecimento de 10 °C/min, atmosfera de ar sintético e alumina como material de referência. As fases cristalinas nos diferentes experimentos de calcinação foram determinadas a partir de difração de raios X (Rigaku Rotaflex RU-200B).

A distribuição de tamanho das partículas de BZO e a

sua morfologia foram determinadas a partir de análise das micrografias obtidas ao microscópio eletrônico de varredura (Zeiss-DSM960). Três imagens foram analisadas para cada condição, utilizando o método dos interceptos [12]

Na Fig. 1b apresentamos o fluxograma para o processo convencional de reação no estado sólido. Os precursores $BaCO_3$ (Riedel-de-Haën, 99%) e ZrO_2 (Alfa Aesar) foram pesados na proporção estequiométrica e homogêneos em um moinho de bolas por 24 h (cilindros de ZrO_2 com diâmetro de 0,7 mm e altura 0,8 mm), usando como meio de moagem álcool isopropílico. Após essa etapa, os pós foram calcinados a 1200 °C/ 2 h e, novamente moídos por 12 h, de modo a eliminar aglomerados formados durante a calcinação.

Os corpos cerâmicos foram conformados em um molde de aço inoxidável como pastilhas de 6 mm de diâmetro por 2 mm de espessura. A densidade à verde foi controlada por meio de ajuste da pressão uniaxial e o valor determinado a partir do método geométrico. Densidade à verde de 40% e 50% foram obtidas sob pressão uniaxial de 30 MPa para os pós provenientes do método Pechini modificado e reação no estado sólido, respectivamente. A densidade relativa dos corpos densos foi determinada pelo método de Arquimedes. A morfologia dos grãos de BZO foi examinada por microscopia eletrônica de varredura (Zeiss-DSM960).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 2 ilustramos os resultados de TG/ATD das resinas obtidas pelo método de Pechini modificado e dos pós obtidos a partir de reação no estado sólido, respectivamente. As curvas de TG/ATD para as resinas (Fig. 2a) apresentaram

múltiplos processos exotérmicos que foram completados em torno de 600 °C. No primeiro processo, que ocorreu entre 25 °C e 150 °C, observamos uma perda em massa de 12%, que foi atribuída a desidratação do polímero. Reações de combustão e oxidação foram observadas entre 150 °C e 370 °C, acompanhados por uma perda de 65% em massa. No intervalo de 370 °C a 520 °C ocorreu a eliminação do CO₂ proveniente de composições intermediárias, resultando numa perda de 19% em massa. Finalmente, entre 520 °C e 600 °C ocorreu a formação da fase cristalina de BZO [13, 14].

Na Fig. 2b apresentamos os resultados de TG/ATD dos pós preparados por reação no estado sólido, após o material ter sido submetido a 24 h de moagem. Verificamos em todos os experimentos uma perda de 1% em massa até 400 °C, que foi atribuída a eliminação de resíduos do álcool utilizado

como meio de moagem. Entre 1030 °C e 1180 °C uma perda de 14% em massa foi atribuída a decomposição do BaCO₃, liberação do CO₂ e oxidação do material. Os picos endotérmicos a 829 °C e 986 °C correspondem às transições de fases estruturais que ocorrem no BaCO₃ [15]. O pico exotérmico a 1200 °C corresponde a formação da fase cristalina de BZO.

A partir dos resultados de ATD, diferentes amostras de BZO provenientes dos dois métodos de preparação utilizados nesse trabalho foram calcinadas em forno elétrico, em atmosfera ambiente. Para os pós obtidos pelo método Pechini efetuamos análise de cristalização no intervalo de temperatura de 600 °C a 1000 °C por 2 h, enquanto para os pós provenientes de reação no estado sólido usamos a temperatura de 1200 °C para o mesmo intervalo de tempo. A

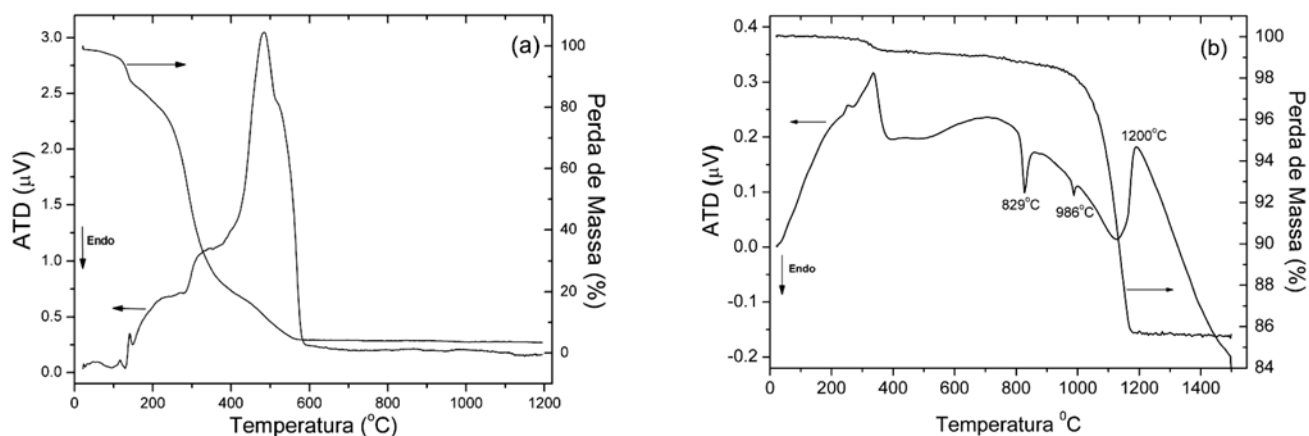


Figura 2: a) Curvas de TG/ATD para as resinas de BZO produzidas pelo método de Pechini modificado e b) para os pós precursores de BZO moídos por 24 h.

[Figure 2: a) TG/DTA curves for the BZO resin prepared by Pechini's modified method and b) for the BZO precursors powders milled for 24 h.]

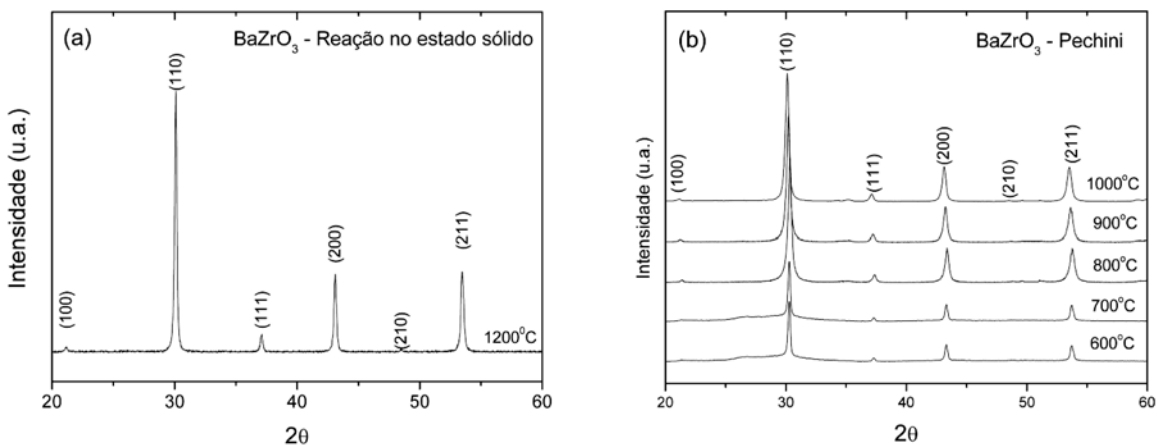


Figura 3: Difratomogramas de raios X dos pós de BZO: a) sintetizados por reação no estado sólido e calcinados a 1200 °C / 2 h e b) sintetizados pelo método Pechini modificado e calcinados por 2 h em diferentes temperaturas. Os difratogramas foram indexados de acordo com o Powder Diffraction File N. 36-0019 ICDD.

[Figure 3: XRD patterns of the BZO powders: a) synthesized by solid state reaction and calcined to 1200 °C / 2 h and b) synthesized by Pechini's modified method and calcined for 2 h at different temperature conditions. The patterns were compared to the Powder Diffraction File No 36-0019 ICDD.]

600 °C uma pequena contribuição de fase amorfa ainda foi verificada por difração de raios X, Fig. 3, e somente a partir de 800 °C obtivemos a fase BZO totalmente cristalizada para os pós produzidos a partir do método Pechini modificado. A diferença de 400 °C na temperatura de formação da fase de BZO está relacionada a menor dimensão das partículas. Em todos os casos apenas a fase cristalina BaZrO₃, Fig. 3, foi

obtida e indexada de acordo com o Powder Diffraction File N. 36-0019, do ICDD, como grupo espacial Pm3m.

Na Fig. 4 apresentamos as micrografias de MEV para os pós de BZO calcinados nas condições experimentais otimizadas (800 °C / 2 h; reação de estado sólido 1200 °C / 2 h). O tamanho médio de partícula obtido foi de aproximadamente 130 nm e 0,6 µm para o método de Pechini modificado e

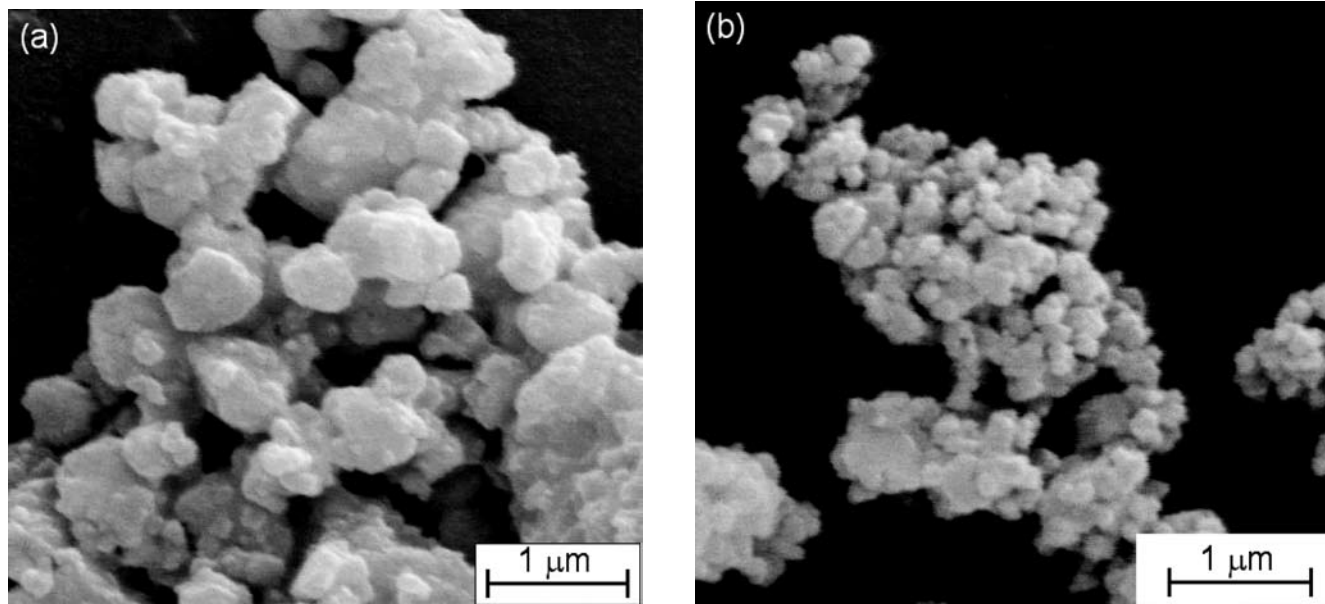


Figura 4: Micrografias obtidas por MEV dos pós de BZO: a) preparados a partir de reação no estado sólido e calcinados a 1200 °C por 2 h e submetidos a nova moagem de 12 h e b) preparados a partir do método Pechini modificado e calcinados a 800 °C por 2 h.

[Figure 4: SEM micrographs of the BZO powders: a) produced by solid state reaction, calcined at 1200 °C / 2 h and milled for 12 h and b) produced by Pechini's modified method and calcined at 800 °C / 2 h.]

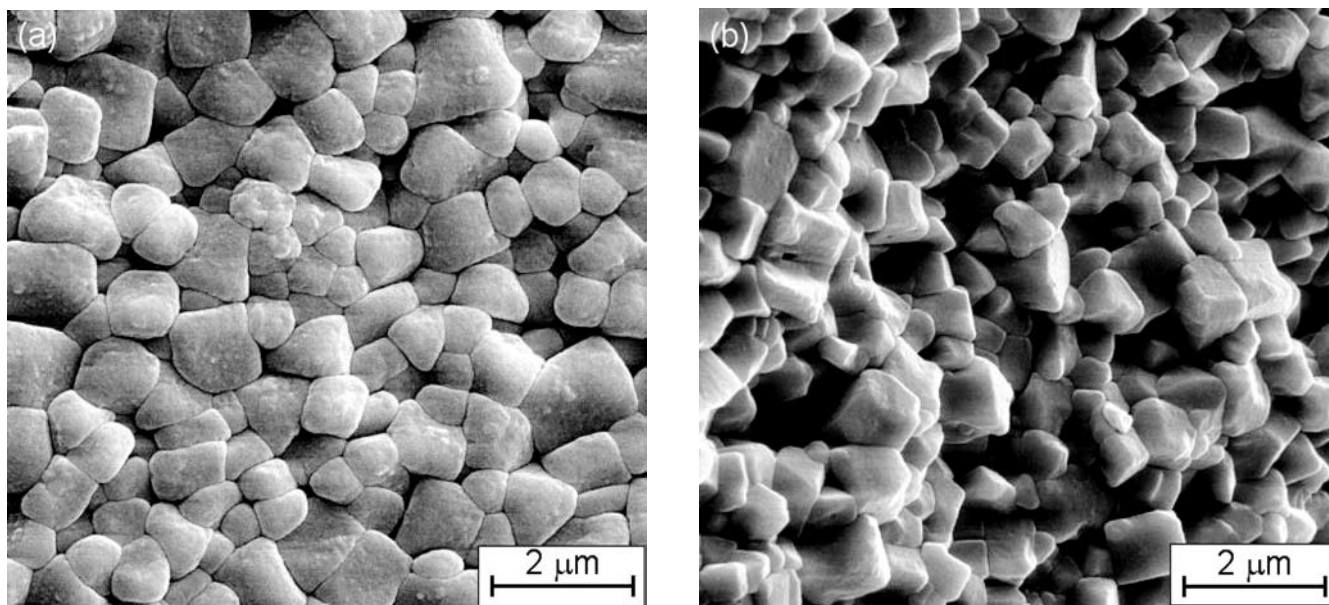


Figura 5: Micrografias obtidas por MEV dos corpos cerâmicos de BZO preparados por meio do método de Pechini modificado e sinterizados a 1250 °C / 6 h: a) superfície e b) fratura.

[Figure 5: SEM micrographs of specimens produced by Pechini's modified method and sintered at 1250 °C / 6 h: a) surface and b) fracture.]

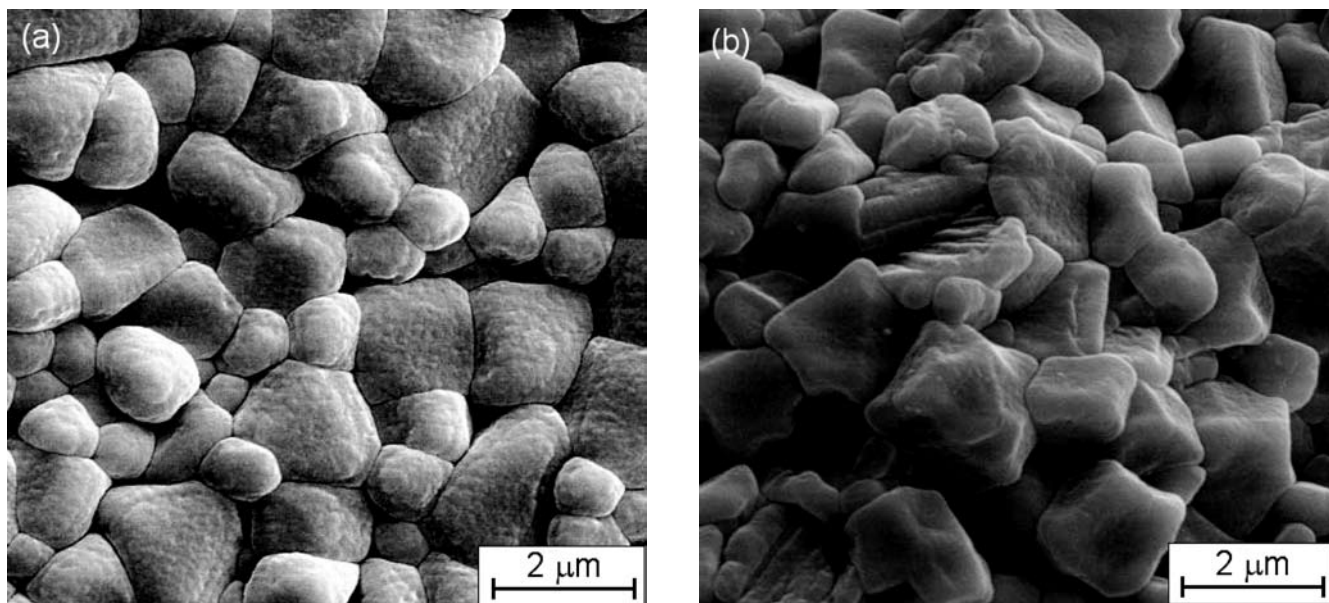


Figura 6: Micrografias obtidas por MEV dos corpos cerâmicos de BZO preparados por meio do método de Pechini modificado e sinterizados a 1350 °C / 6 h: a) superfície e b) fratura.

[Figure 6: SEM micrographs of specimens produced by Pechini's modified method and sintered at 1350 °C / 6 h: a) surface and b) fracture.]

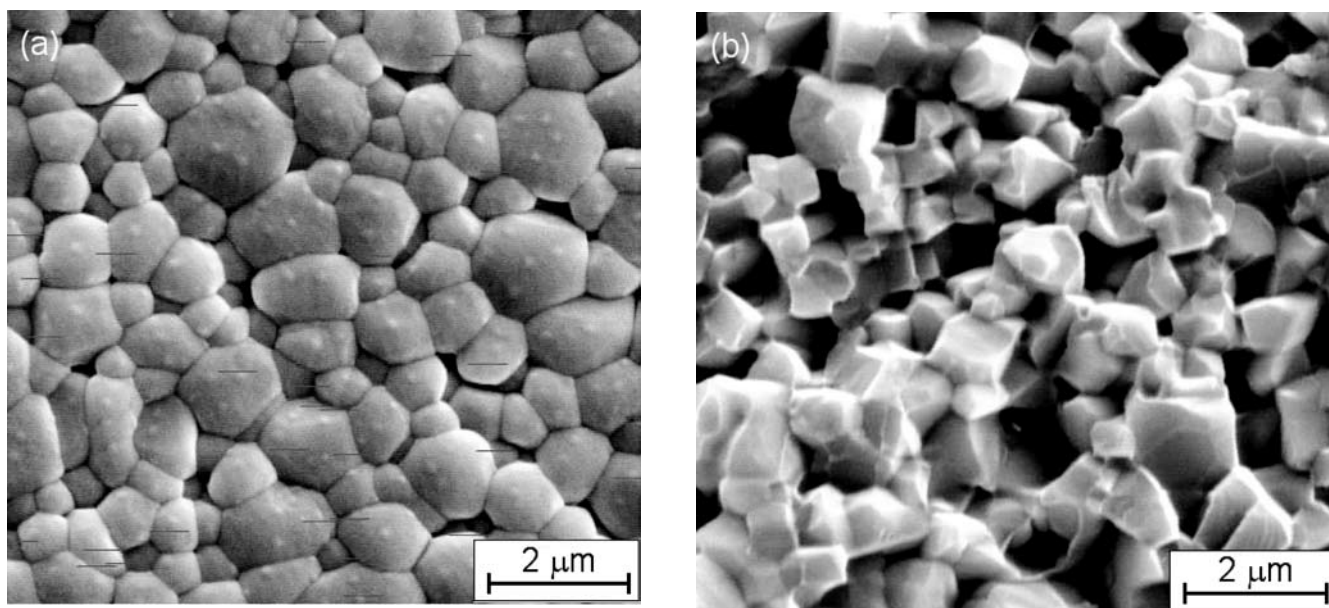


Figura 7: Micrografias obtidas por MEV dos corpos cerâmicos de BZO preparados por reação no estado sólido e sinterizados a 1420 °C / 6 h: a) superfície e b) fratura.

[Figure 7: SEM micrographs of specimens produced by solid state reaction and sintered at 1420 °C / 6 h: a) surface and b) fracture.]

reação no estado sólido, respectivamente. Em ambas as metodologias verificamos o fenômeno de coalescência. O tamanho médio de partícula obtido a partir do método Pechini modificado é inferior a todos os outros métodos de preparação presentes na literatura, a exceção do método de

co-precipitação/decomposição da uréia no qual se obteve um tamanho médio de partícula de 90 nm. No entanto, a calcinação e sinterização ocorreram a temperaturas e tempos de 1200 °C / 2 h e 1500 °C / 2 h [6], muito superiores a utilizadas em nossos experimentos.

Tabela I - Métodos de preparação, temperatura, tempo, densidade relativa e tamanho médio de grão para os corpos cerâmicos sinterizados a taxa de 10 °C/min. Densidade de referência: 6,229 g/cm³ (JCPDS 06-0399).

[Table I - Preparation method, temperature, time, relative density and average grain size for the specimens sintered at 10 °C/min. Reference density: 6,229 g/cm³ (JCPDS 06-0399).]

Método	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Densidade Relativa (%)	Tamanho médio de grão (µm)
Reação no estado sólido	1420	6	98±1	1,4±0,3
Pechini	1250	6	98±1	1,6±0,3
Pechini	1350	6	98±1	2,6±0,7

As Figs. 5a-b e 6a-b apresentam as imagens da superfície e de fratura das cerâmicas produzidas pelo método Pechini modificado e sinterizadas a 1250 °C / 6 h e 1350 °C / 6 h, respectivamente. Os valores das densidades relativas e tamanho médio de grão estão listados na Tabela I. A condição experimental ótima foi obtida para cerâmicas sinterizadas a 1250 °C / 6 h, pois apresentaram um crescimento homogêneo de grãos e altas densidades relativas (98%). Essa é a primeira vez que se consegue obter cerâmica de BZO densa em temperatura inferior a 1500 °C e com alta densidade relativa (>95%), de acordo com nosso levantamento na literatura [1-10]. A temperatura de 1350 °C ocorreu um aumento do tamanho médio dos grãos e a morfologia foi irregular, apesar de se ter conseguido a mesma densidade relativa (98%). A cerâmica produzida a partir de pós sintetizados por reação de estado sólido apresentou melhor condição de sinterização à temperatura de 1420 °C / 6 h, Fig. 7a-b. Esse resultado é similar ao relatado na literatura [2, 3].

CONCLUSÕES

Pós homogêneos, de dimensões nanométricas (~130 nm) e fase cristalina única de BaZrO₃ foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos modificado a uma

temperatura 33% inferior à obtida a partir de reação no estado sólido. Corpos cerâmicos densos (densidade relativa > 95%) com microestrutura homogênea foram produzidos, pela primeira vez, na temperatura de 1250 °C / 6 h.

AGRADECIMENTO

À Fapesp, à Capes e ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] A. Ubaldini, V. Buscaglia, C. Uliana, G. Costa, M. Ferretti, *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 1 (2003) 19.
 - [2] A. Erb, E. Walker, R. Flükiger, *Physica C* **258** (1996) 9.
 - [3] A. Erb, E. Walker, R. Flükiger, *Physica C* **245** (1995) 245.
 - [4] A-M. Azad, S. Subramaniam, *Mater. Res. Bull.* **37** (2002) 85.
 - [5] N. M. Kirby, A. Van Riessen, C. E. Buckley, V. W. Wittorff, *J. Mater. Sci.* **40** (2005) 97.
 - [6] F. Boschini, B. Robertz, A. Rulmont, R. Cloots, *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** (2003) 3035.
 - [7] J. Brzezinska-Miecznik, K. Haberko, M. M. Bucko, *Mater. Lett.* **56** (2002) 273.
 - [8] A. Sin, B. El Montaser, P. Odier, F. Weiss, *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 8 (2002) 1928.
 - [9] A. Douy, *Int. J. Inorg. Mater.* **3** (2001) 699.
 - [10] G. Taglieri, M. Tersigni, P. L. Villa, C. Mondelli, *Int. J. Inorg. Mater.* **1** (1999) 103.
 - [11] M. P. Pechini, Method of Preparing Lead and Alkaline - Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same For a Capacitor, US Patent N. 3.330.697 (11 July, 1967).
 - [12] E. D. Case, J. R. Smyth, V. Monthei, Grain-Size Determinations, *J. Am. Ceram. Soc.* (1985) C24-25.
 - [13] L. J. Q. Maia, M. I. B. Bernanrdi, A. R. Zanata, A. C. Hernandez, V. R. Mastelaro, *Mater. Sci. Eng. B* **107** (2004) 33.
 - [14] P. Duran, F. Capel, J. Tartaj, D. Gutierrez, C. Moure, *Solid State Ionics* **141-142** (2001) 529.
 - [15] V. S. Tiwari, N. Singh, D. Pandey, *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (1994) 1813.
- (Rec. 01/06/2005, Ac. 15/07/2005)