

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E ELÉTRICA DE CERÂMICAS POROSAS DE ZrO_2-TiO_2

I. C. Cosentino¹, E. N. S. Muccillo², R. Muccillo²
CP 11049, Pinheiros, São Paulo/SP, CEP: 05422-970 – iconte@net.ipen.br
LPM-CCTM-IPEN¹, CMDMC-CCTM-IPEN²

RESUMO

Sensores cerâmicos de umidade do tipo iônico apresentam variação da condutividade elétrica com o aumento da quantidade de água adsorvida fisicamente na superfície do grão, ou da água condensada nos capilares. A sensibilidade à umidade depende fortemente da microestrutura da cerâmica, sua área de superfície e porosidade. Os sensores cerâmicos de umidade devem ser porosos e resistivos eletricamente. Com a finalidade de obter cerâmicas porosas de 50 mol% ZrO_2 – 50 mol% TiO_2 , pós cerâmicos obtidos pela técnica dos citratos foram compactados uniaxialmente e sinterizados a 1150 °C, 1300 °C e 1500 °C. Análises por difração de raios X mostraram que as cerâmicas apresentaram somente a fase ortorrômbica $ZrTiO_4$. Análises de porosimetria por intrusão de mercúrio mostraram que, com o aumento da temperatura de sinterização de 1150 °C para 1500 °C ocorreu uma redução no volume de poros de 62 % para 19 %, com aumento no diâmetro médio desses poros. Por meio de microscopia eletrônica de varredura foi também verificada a redução da porosidade, além de aumento do tamanho de grão. Foram feitas medidas de espectroscopia de impedância em umidades relativas próximas de 85% e 35%, respectivamente. Resultados preliminares mostraram que todas as amostras apresentam sensibilidade à umidade.

Palavras-Chave: zircônia, titânia, sensor de umidade, porosidade

INTRODUÇÃO

Cerâmicas porosas podem ser agrupadas em duas categorias gerais: reticulados cerâmicos e esponjas cerâmicas. Um reticulado cerâmico é um material que consiste de vazios interconectados em uma rede cerâmica; uma esponja cerâmica possui vazios fechados dentro de uma matriz cerâmica contínua ⁽¹⁾

Diferentes métodos podem ser empregados na obtenção de cerâmicas porosas, incluindo técnicas químicas, como sol-gel e sinterização no estado sólido. Sinterização no estado sólido resulta em poros na faixa de 100 a 1000 nm ⁽²⁾. Por sol-gel verificou-se que a variação na composição da solução inicial resultou em corpos porosos de sílica com diâmetros de 2,5 até 5000 nm ⁽³⁾. Com a finalidade de aumentar o volume de poros, a adição de grafita mostrou-se efetiva ⁽²⁾. No método tradicional de sinterização é formada uma rede porosa nos espaços entre os pescoços dos pós, e a estabilidade dos poros é conseguida pelo controle dos tamanhos de partículas ⁽⁴⁾. O tamanho de poros em sinterização do estado sólido pode ser controlado pelo ajuste do tamanho de partículas dos materiais de partida, pela temperatura e pelo tempo de sinterização ⁽⁵⁾.

As cerâmicas porosas apresentam um grande número de aplicações, como filtros, absorvedores acústicos, catalisadores para plantas químicas e automóveis, trocadores de calor, membranas seletivas, e sensores, entre outras ⁽²⁾.

Os sensores de umidade podem ser poliméricos ou cerâmicos. O sensor cerâmico apresenta vantagens sobre o polimérico em virtude de sua maior estabilidade química e térmica e resposta mais rápida ⁽⁶⁾. Os sensores cerâmicos de umidade apresentam variações nas propriedades elétricas tais

como impedância e capacitância, quando expostos à umidade. Aqueles que apresentam variação na impedância podem ser classificados como iônicos, que usualmente trabalham à baixas temperaturas, e eletrônicos, que são geralmente usados em aplicações a altas temperaturas.

Para um sensor que opera à temperatura ambiente, acredita-se que o mecanismo de condução seja protônico, condução de H^+ na superfície do material⁽⁷⁾. Com baixa umidade relativa, algumas moléculas de água são adsorvidas quimicamente na superfície do grão, formando grupos hidroxílicos, que se dissociam dando origem aos prótons móveis (H^+). À medida que aumenta a umidade relativa, mais água é adsorvida na superfície do hidróxido, formando aglomerados de H_3O^+ . O íon H_3O^+ é hidratado, com o aumento da adsorção de água, formando H^+ e H_2O . Cada molécula de água liga-se a um grupo hidroxila, então, o portador dominante H^+ pode ser facilmente movimentado, resultando em um acréscimo da condutividade iônica⁽⁸⁾.

A propriedade de condução está relacionada principalmente à microestrutura do material, como volume, tamanho de poros, e área específica.

Neste trabalho é proposto o desenvolvimento de uma rota baseada o método dos precursores poliméricos⁽⁹⁾ para obtenção de cerâmica porosas de ZrO_2-TiO_2 , que é um material que se apresenta muito sensível ao meio, como um bom catalisador e material eletrolítico. Foi feita a caracterização dos pós obtidos, bem como das cerâmicas confeccionadas a partir desses pós, com determinação da porosidade, e sensibilidade à umidade.

PARTE EXPERIMENTAL

Foram preparados pós cerâmicos de 50 mol% ZrO_2 – 50 mol% TiO_2 pela técnica dos citratos.

Os materiais de partida foram solução de oxiclreto de zircônio, obtida a partir de ácido clorídrico P.A. e zircônia IPEN, solução de cloreto de titânio, ácido cítrico (99,5%) e etileno glicol P.A.. A preparação consiste essencialmente na mistura dos sais com o ácido cítrico, e na seqüência é adicionado o etileno glicol, nas temperaturas adequadas, de forma a obter uma resina polimérica que depois de calcinada resulta em um pó reativo. A seqüência experimental é a seguinte: uma solução de oxiclreto de zircônio e cloreto de titânio com a estequiometria desejada é mantida a 60 °C, e é feita a adição de ácido cítrico. Em seguida é adicionado o etileno glicol e a temperatura da solução é elevada para 110°C, iniciando o processo de formação da resina. A transformação da resina para óxido é feita em duas etapas: uma calcinação a 250 °C/1h, resultando em um pó de aspecto vítreo e coloração marrom, seguida de uma calcinação a 730°C/1h, com aquecimento de 2°C/min, resultando em um pó fino e branco.

A resina polimérica obtida após calcinação a 250 °C foi caracterizada por análise termogravimétrica, para determinação da perda de massa, e análise térmica diferencial, na faixa de temperaturas entre ambiente e 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. As análises foram feitas em atmosfera dinâmica de ar sintético em um equipamento Netzsch modelo STA 409/C/E.

Os pós foram então calcinados a 730 °C/1h, e foram feitas análises de difração de raios X com radiação $Cu\ \alpha$, e 2θ variando de 25° a 65°, para verificação das fases presentes, utilizando um difratômetro Bruker AXS D8 Advance. Os pós foram compactados em forma de discos, com 10 mm de diâmetro e aproximadamente 2 mm de espessura, em prensa uniaxial com pressão de 147 MPa.

Para estudo da sinterização, foram feitas análises em Dilatômetro Netzsch DIL 402/E/7, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e patamar de 1400 °C/2h. A análise foi realizada no sistema alumina (porta amostras, tubo e haste de contato) ao ar. A partir das curvas de retração linear em função da temperatura foram escolhidas as temperaturas de sinterização. As amostras foram então sinterizadas a 1150 °C, 1300 °C e 1500 °C, com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min, sem patamar.

Foram feitas análises pela técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio, utilizando um porosímetro Micromeritics modelo Autopore III, para determinação da distribuição de poros com diâmetro na faixa de 360 μm até 0,003 μm (30 Å), com pressões de até 414 MPa.

Foram feitas análises por microscopia eletrônica de varredura para observação do tamanho médio de grão, homogeneidade e porosidade das cerâmicas sinterizadas nas diferentes temperaturas, utilizando um microscópio LEO 440. As amostras foram embutidas sob vácuo para impregnação da resina nos poros, em seguida foram desbastadas em carbetto de silício e polidas sucessivamente com pastas de diamante de 15, 6, 3 e 1 μm . Para revelar os contornos de grão foi feito ataque térmico com temperaturas 100 $^{\circ}\text{C}$ abaixo das temperaturas de sinterização durante 30 min. As amostras foram recobertas com ouro pela técnica de sputtering em plasma de argônio com o aparelho SCD 040 – Balzers.

A caracterização elétrica das cerâmicas foi feita por medidas de espectroscopia de impedância na faixa de frequências de 5 Hz a 13 MHz em temperatura ambiente. As medidas foram realizadas em uma câmara de vidro com contatos de aço inox e tampa de teflon. Foram utilizadas soluções saturadas de sais (KCl e $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) para variar a umidade relativa no interior da câmara. À temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$), a câmara contendo as soluções saturadas de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e de KCl apresenta valores de umidade relativa em torno de 30% e 85%, respectivamente⁽¹⁰⁾. As medidas foram realizadas com a câmara aberta (umidade relativa da sala em torno de 60%), e com a câmara fechada contendo KCl e $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). As amostras analisadas tiveram suas faces paralelas pintadas com eletrodos de platina, e tratadas a 450 $^{\circ}\text{C}/30$ min com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Analisando os resultados de análise termogravimétrica e análise térmica diferencial realizadas nos pós calcinados a 250 $^{\circ}\text{C}$, foi verificado que a perda de massa ocorre até 600 $^{\circ}\text{C}$, indicando a eliminação da água e demais substâncias orgânicas, e foi igual a 76% da massa inicial da resina. Em torno de 710 $^{\circ}\text{C}$ ocorre a cristalização na fase ZrTiO_4 . Com base nesses resultados foi escolhida a temperatura de 730 $^{\circ}\text{C}$ para calcinação do pó. Após a calcinação, o pó resultante foi analisado por difração de raios X para verificação das fases presentes.

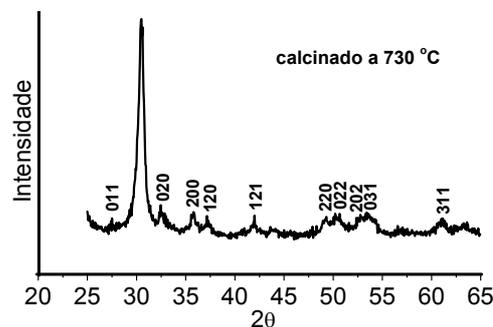


Figura 1: Difratoograma de raios X do pó obtido por citratos, calcinado a 730 $^{\circ}\text{C}/1\text{h}$.

Pela análise da figura 1 podemos observar que após a calcinação a 730 $^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ ocorreu a cristalização em ZrTiO_4 , todas as raias identificadas no difratograma pertencem a essa fase, que apresenta estrutura ortorrômbica. Esta temperatura é bem mais baixa que a temperatura de necessária para obter titanato de zircônio por reação no estado sólido (1200-1400 $^{\circ}\text{C}$)⁽¹¹⁾. Os pós calcinados foram então conformados por prensagem uniaxial, com pressão de 1,5 ton/cm^2 e foi feita análise por dilatometria.

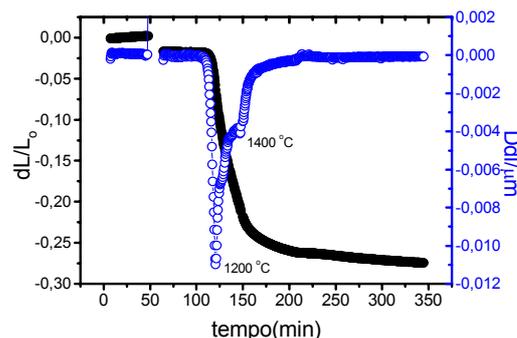


Figura 2: Retração em função do tempo, em análises por dilatometria da amostra calcinada a 730 °C/1h.

A temperatura de 1200°C corresponde a uma transição ordem-desordem na estrutura ortorrômbica, que é acompanhada por uma redução de volume por causa de uma redução do eixo $b^{(1)}$, a temperatura de 1400 °C corresponde à máxima taxa de retração durante o patamar.

À partir desse resultado foram escolhidas três temperaturas de sinterização, 1150 °C, 1300°C e 1500°C, sem patamar, para obtenção de cerâmicas porosas, com diferentes volumes de poros.

A figura 3 apresenta micrografias eletrônicas de varredura de superfícies polidas e atacadas de cerâmicas de ZrTiO₄ sinterizadas em diferentes temperaturas.

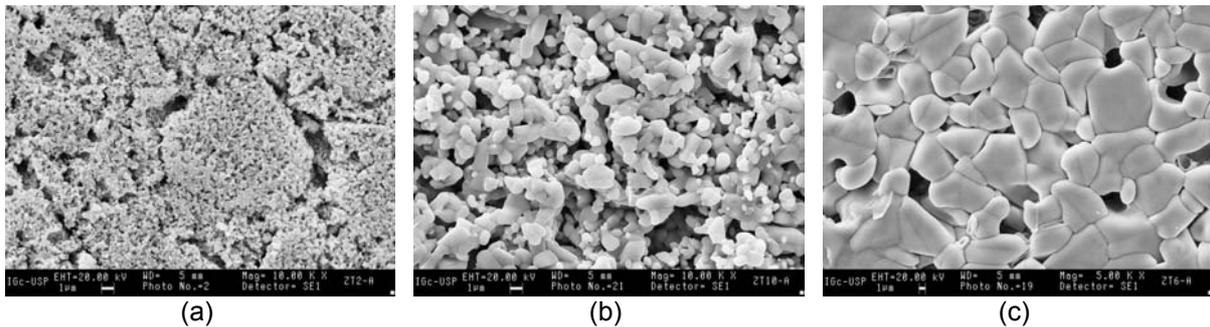


Figura 3: Micrografias eletrônicas de varredura de superfícies polidas e atacadas de ZrTiO₄ sinterizadas a 1150 °C (a), 1300 °C (b) e 1500 °C (c).

O aumento da temperatura de sinterização resultou em maior densificação da cerâmicas, com elevado crescimento do grão e poros resultantes maiores. As cerâmicas sinterizadas a 1150 °C apresentaram tamanho de grão da ordem de 100 nm, aumentando para aproximadamente 5 µm em cerâmicas sinterizadas a 1500 °C.

As cerâmicas sinterizadas foram analisadas por porosimetria de mercúrio, para determinação de volume e distribuição dos poros.

A figura 4, de intrusão incremental em função do diâmetro dos poros apresenta a distribuição dos poros em cerâmicas de ZrTiO₄ obtidas após sinterização a 1150 °C, 1300 °C e 1500 °C. Pelo gráfico podemos observar que com o aumento da temperatura de sinterização o volume de poros é reduzido, com a eliminação dos poros menores, e ocorre um aumento do tamanho médio dos poros.

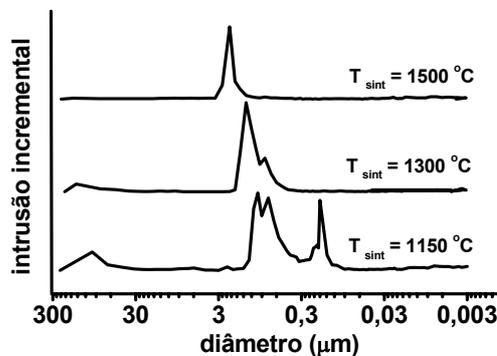


Figura 4: Distribuição de poros de cerâmicas de ZrTiO₄ sinterizadas em diferentes temperaturas.

A tabela I apresenta valores de porcentagem da densidade teórica obtidos pela método de Arquimedes e por porosimetria de mercúrio, para as diferentes cerâmicas.

Tab. I: Valores de porcentagem da densidade teórica obtidos pela método de Arquimedes e por porosimetria de mercúrio, para cerâmicas sinterizadas a 1150 °C, 1300 °C, e 1500 °C.

$T_{\text{sinterização}}$	$\%DT_{\text{Arquimedes}}$	$\%DT_{\text{porosimetria Hg}}$
1150 °C	41,8	37,7
1300 °C	65,7	58,8
1500 °C	84,8	76,9

Para todas as amostras a porcentagem da densidade teórica obtida por porosimetria de mercúrio é menor que a obtida pelo método de Arquimedes. Isto ocorre porque as altas pressões aplicadas na amostra, até 60000 psi, no porosímetro, fazem com que o mercúrio penetre em poros menores que na densidade hidrostática a água não penetrou. Dessa forma, esse volume de poros pequenos não foi contabilizado pela densidade hidrostática, fazendo que, por meio dessa técnica, as densidades obtidas fossem maiores.

A figura 5 apresenta resultados obtidos em medidas de espectroscopia de impedância em diferentes condições de umidade relativa, nas cerâmicas com 19% e 62% de porosidade.

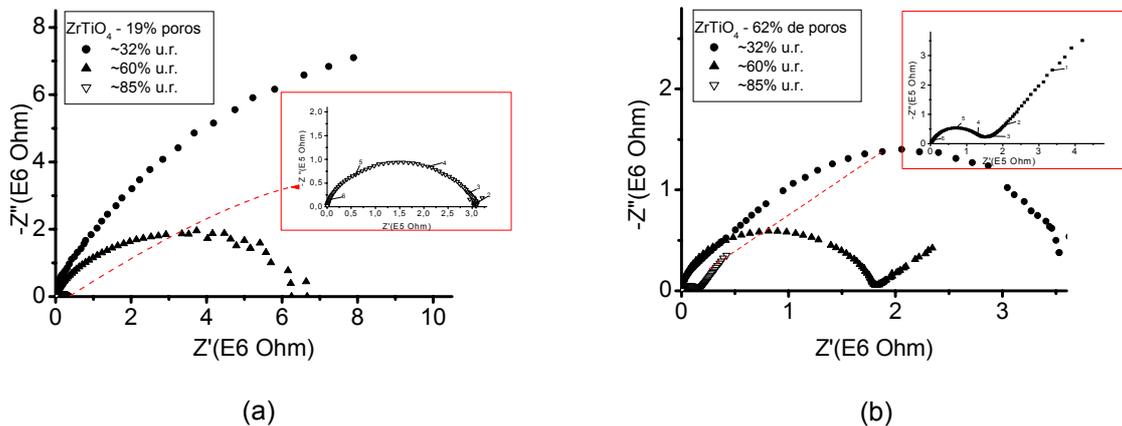


Figura 5: Diagramas de impedância de cerâmicas com 19% de porosidade (a) e 62% de porosidade (b), obtidos com diferentes condições de umidade relativa.

Os valores de resistência das duas amostras (19% e 62% de poros) diminuem aproximadamente duas ordens de grandeza com o aumento da umidade relativa de ~32% para ~85%. A cerâmica sinterizada a 1500 °C (19% de poros) quando comparada com a cerâmica sinterizada a 1150 °C (62% de poros) apresentou valores de resistência superiores em todas as condições de umidade. Esses resultados mostram que as duas amostras apresentaram sensibilidade à umidade, característica que é fortemente dependente da microestrutura, e que a amostra com maior porosidade adsorveu mais água na superfície, o que a torna mais condutora.

CONCLUSÕES

Foi desenvolvida uma rota química para obtenção de pós nanométricos de $ZrTiO_4$ por meio da técnica de citratos.

A temperatura de cristalização do material foi 730 °C, bem menor que a necessária para cristalizar $ZrTiO_4$ obtido por rota tradicional de estado sólido.

Foram obtidas cerâmicas de $ZrTiO_4$ com diferentes porosidades, alterando as condições de sinterização das cerâmicas.

Os resultados de espectroscopia de impedância dependem fortemente da microestrutura. A cerâmica com maior porosidade apresentou resistência mais baixa para todas as condições de umidade, pois adsorve maior quantidade de água na superfície.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP (95/05172-4: Equipamento Multiusuário – Análise Térmica, 96/09604-9: Equipamento Multiusuário – Difração de raios X, 99/10798-0: Projeto Temático). À CNEN, ao PRONEX, ao CNPq (Proc. 306496/88-7) e ao CEPID-FAPESP.

REFERÊNCIAS

1. J. S. Woyansky, C. E. Scott, "Processing of Porous Ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **11**(1992)1674-1682
2. L. M. Sheppard, "Porous ceramics: processing and applications", *in Ceramic Transactions – porous materials v.31*, ed. K. Ishizaki, L. Sheppard, S. Okada, H. Huybrechts and B. Huybrechts, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1993.
3. S. Sakka, H. Kozuka, T. Adachi, "Preparation of porous materials by the sol-gel method", *in Ceramic Transactions – porous materials v. 31*, ed. K. Ichizaki, L. Sheppard, S. Osaka, H. Huybrechts and B. Huybrechts, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1993.
4. E. Roncari, C. Galassi, F. Craciun, C. Capiani, A. Piancastelli, "A microstructural study of porous piezoelectric ceramics obtained by different methods", *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**(2001) 409-17.
5. A. Tsuchinari, T. Hokii, O. Shimobayashi, C. Kanaoka, Influence of grain size and fire temperature on the structure of porous magnesia ceramics", *J. Ceram. Soc. Japan* **100**(1992)216-20.
6. T. J. Hwang, G. M. Choi, "Humidity Response Characteristics of Barium Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.* **76**(1993)766-68.
7. M. Pellino, C. Cantalini, H. T. Sun, M. Faccio, "Silica Effect on α -Fe₂O₃ humidity sensor", *Sensors and Actuators* **B46**(1998)186-193.
8. M. Bayhan, T. Hashemi, A. W. Brinkman, "Sintering and humidity-sensitive behaviour of the ZnCrO₄-K₂CrO₄ ceramic system", *J. Mater. Sci.* **32**(1997)6619-23.
9. M. P. Pechini, US Patent n.3.330.657 (1967).
10. D. S. Carr and B. L. Harris, *Ind. Eng. Chem.*, **41** (1949) 2014.
11. A. Bianco, M. Paci, R. Freer, "Zirconium Titanate: from Polymeric Precursors to Bulk Ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* **18**(98) 1235-1243.

MICROSTRUCTURAL AND ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF POROUS ZrO₂-TiO₂ CERAMICS

I. C. Cosentino¹, E. N. S. Muccillo², R. Muccillo²
CP 11049, Pinheiros, São Paulo/SP, CEP: 05422-970 – iconte@net.ipen.br
LPM-CCTM-IPEN¹, CMDMC-CCTM-IPEN²

ABSTRACT

Humidity sensors based on ionic conductor ceramics rely on the dependence of the electrical resistivity on the amount of physisorbed or capillary condensed water. The humidity sensitivity depends strongly on the ceramic microstructure, such as surface area and pore size distribution. Humidity ceramic sensors must be porous and electrically resistive in low-moisture atmospheres. Ceramic powders obtained by the citrate technique were pressed to discs and sintered at 1150 °C, 1300 °C and 1500 °C, to obtain porous specimens. X-ray diffraction patterns show that all samples are single orthorhombic phase, ZrTiO₄. Mercury intrusion porosimetry analyses show that the open porosity decreases from 62% to 19% as the sintering temperature increases. The decrease in porosity for increasing temperature is also observed by scanning electron microscopy. Impedance spectroscopy measurements show that the specimens behave as humidity sensors.

Keywords: zirconium oxide, titanium oxide, humidity sensor, porosity