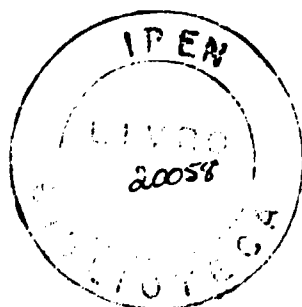


INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

OBTENÇÃO DA ZIRCÔNIA (ZrO_2) ESTABILIZADA
COM ÍTRIA (Y_2O_3) VIA PRECIPITAÇÃO SIMULTÂNEA

MAGALI DE CAMPOS



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Mestre na Área de Concentração em Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador : Dr . José Octávio Armani Paschoal

São Paulo

1993

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. José Octávio Armani Paschoal, pela orientação e oportunidade de pesquisa, o meu reconhecimento e gratidão.

Agradeço, em especial, a Msc. Chieko Iha, Dra. Ana Helena Bressiani e Msc. Hélio Akira Furusawa pelas discussões e incentivo, sempre constante.

Ao Dr. Raphael Hypolito (IG-USP), Dr. Nelson B. de Lima (IPEN) pela atenção especial na correção da dissertação.

À Eneida, Nelma, Mirian, Marilene, Olandir, Cristiano, Ricardo, Homero, Luis Martinez, Luis Genova, Dolores, Júlia, Fredner, Elizabete J. Pessini, Roberto T. Pessini, Rosa, Yone, Daniela, Isabel Ruiz, Vladimir, pelo carinho e amizade

À minha família Valquiria, Luisa, Nestor, Ivete e Catarine pela colaboração, incentivo e compreensão.

Ao Dr. José C. Bressiani, Dr. José R. Martinelli, Dr. Paulo Iris Ferreira, pelo apoio.

Ao Dr. Jorge Tenório, da POLI-Metal, Dra. Maria Ines, Dr. Wagner, Dr. Jorge Sarkis, Msc. Luis C. Reino, Msc. Vera R. Salvador (IPEN), pelo empréstimo de equipamentos e laboratórios.

A CAPES pela concessão de bolsa e mestrado imprescindível para a execução deste trabalho.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	i
ABSTRACT	iii
I. INTRODUÇÃO	1
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
II.1. Histórico	4
II.2. Ocorrência Mineral.....	6
II.3. Aplicações da Zircônia.....	8
II.4. Características Químicas do Zircônio e seus compostos.....	10
II.5. Estruturas Cristalinas da Zircônia.....	13
II.6. Estabilização das Fases Tetragonal e Cúbica.....	15
II.7. Precipitação Simultânea	18
III. MATERIAIS E MÉTODOS	21
III.1. Materiais de Partida e Reagentes	21
III.2. Preparação de Soluções	22
III.3. Precipitação de Zircônia e Ítria	24
III.4. Filtração, Secagem e Calcinação	26
III.5. Compactação e Sinterização	27
III.6. Métodos de Caracterização	28

IV.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
IV.1.	Caracterização da Matéria-Prima	34
IV.2.	Preparação das Soluções dos Metais	36
IV.3.	Precipitação de Zircônio e de Ítrio	40
IV.4.	Análise dos Produtos da Etapa de Precipitação	44
IV.4.1.	Controle Análítico	45
IV.4.2.	Difração de Raios X	46
IV.4.3.	Área de Superfície Específica	63
IV.4.4.	Densidade dos Pós Calcinados	66
IV.4.5.	Distribuição de Tamanhos de Partículas ..	68
IV.4.6.	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura	70
IV.5.	Compactação e Sinterização	75
IV.5.1.	Densidade Geométrica Aparente	75
IV.5.2.	Difração de Raios X	77
IV.5.3.	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura do Material Sinterizado	89
V.	CONCLUSÕES	91
VI.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	92
VII.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

OBTENÇÃO DA ZIRCONIA (ZrO_2) ESTABILIZADA
COM ÍTRIA (Y_2O_3) VIA PRECIPITAÇÃO SIMULTÂNEA

MAGALI DE CAMPOS

RESUMO

Neste trabalho utilizou-se a técnica de precipitação simultânea para a obtenção da zircônia, nas fases cúbica e tetragonal, estabilizada com ítria.

Os metais Zr e Y, em meio nítrico e peróxido de hidrogênio, foram precipitados na forma de seus respectivos hidróxidos com hidróxido de amônio. Nesta etapa, os parâmetros estudados foram: concentração de ítria (2, 3 e 5 mol %) e pH de precipitação (8, 9 e 10).

Utilizou-se filtração a vácuo para separação do gel resultante e os precipitados foram lavados com água, álcool etílico e isopropílico.

Na etapa seguinte, o material foi seco em estufa a de 50 °C por 24 horas.

Finalmente, o material foi calcinado em três temperaturas distintas (500, 700 e 900°C) e sinterizado a 1500°C por 1 hora.

Para a caracterização química e física dos materiais obtidos, utilizaram-se diversas técnicas, nas várias etapas do

atômica com fonte de plasma induzido, espectrometria de fluorescência de raios X, espectrografia de emissão, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, área de superfície específica por adsorção gasosa, sedimentometria e picnometria gasosa.

Os resultados indicaram que, sob determinadas condições experimentais, foi possível obter a zircônia preponderantemente cúbica ou tetragonal. Igualmente, após sinterização, obtiveram-se pastilhas com densidade relativa superior a 92 % e tamanho de grão inferior a 1 μm .

PREPARATION OF STABILIZED ZIRCONIA (ZrO_2)
WITH YTTRIA (Y_2O_3) BY SIMULTANEOUS PRECIPITATION

MAGALI DE CAMPOS

ABSTRACT

In this work the preparation of cubic or tetragonal partially stabilized zirconia with yttria by simultaneous precipitation was studied. The metals Zr and Y, in nitric acid and hydrogen peroxide medium, were precipitated with ammonia solution. The variables studied were: the pH of the aqueous medium (8, 9 e 10) and yttrium molar concentration (2, 3 and 5 mol %) in the final product.

The precipitate was washed with water, ethanol and isopropanol and dried at 50 °C for 24 hours.

The resulting oxide samples were divided and calcined at 500, 700 and 900 °C, separately. After that, all samples were sintered at 1500°C for one hour.

For physico-chemical characterization were used techniques such as: ICP-AES, XRF, XRD, SEM etc.

The results have showed that using this approach predominant cubic and/or tetragonal phases can be reached with theoretical density over 92 % and grain size lower than 1 μm .

I- INTRODUÇÃO

A grande diversidade das propriedades físicas e químicas apresentadas pelos materiais cerâmicos tem possibilitado a sua utilização em inúmeras áreas industriais, tanto para fins estruturais como funcionais. Os materiais cerâmicos, em sua quase totalidade, são constituídos por óxidos que, em função das suas propriedades, tornam-se isolantes, semi-condutores, condutores iônicos, supercondutores, magnéticos, piezoelétricos, piroelétricos etc. /16, 31, 55/.

Dentre os novos materiais cerâmicos de alta tecnologia, a zircônia (ZrO_2) tem despertado grande interesse nos últimos tempos. Ela tem sido empregada com finalidades estruturais na fabricação, de ferramentas de corte, matrizes de extrusão de metais, selos mecânicos, meios de moagem e componentes de máquinas e motores, e funcionais para capacitores e isoladores cerâmicos, sensores de gases e elementos de resistência, entre outros. Todas essas aplicações decorrem das suas propriedades térmicas, mecânicas, químicas e elétricas. Contudo, para atingir tais propriedades, é fundamental obterem-se além de controlar as fases cristalinas da zircônia, em particular, estabilizar as fases tetragonal ou cúbica até à temperatura ambiente. Isto pode ser alcançado pela adição de certos óxidos que estabilizam a zircônia e permitem um controle da transformação da fase tetragonal para monoclinica /10, 14/.

Um dos grandes problemas encontrados para a obtenção dessa mistura de óxidos é a busca de uma distribuição uniforme das partículas e tamanho de grão inferiores a um tamanho crítico que

evitem a transformação espontânea da fase tetragonal para monoclinica nesses materiais, daí uma preocupação com o tamanho de partícula. Com essa finalidade os processos de mistura mecânica não tem se mostrado eficientes além de serem dispendiosos. Diante destes fatores os processos químicos tem apresentado melhores resultados.

Neste trabalho utilizou-se, para a obtenção do material com características mais próximas às desejadas, um procedimento químico baseado no fenômeno de precipitação simultânea dos metais zircônio e ítrio. Pela sua simplicidade, frente à outros processos químicos, pelos resultados satisfatórios e pelo uso de reagentes baratos, essa técnica tem sido muito empregada em escala industrial /39/.

Apesar do grande número de trabalhos sobre esse assunto, muitas dúvidas ainda permanecem sobre as influências das diversas variáveis que atuam nas etapas de obtenção do material. Por exemplo, os pHs em que ocorrem as precipitações parece exercer influência no tamanho das partículas, que por sua vez irá influenciar a microestrutura do produto final. Os mecanismos que determinam essa influência, porém, ainda carecem de explicações complementares tanto de natureza química como física /10, 51/.

Tendo em vista, de um lado, as dúvidas existentes sobre os mecanismos que atuam no processo de precipitação simultânea e do outro, a grande importância no domínio de técnicas de obtenção de zircônia estabilizada, procurou-se no presente trabalho, já que o Brasil possui uma grande reserva mineral de zircônio, avaliar as melhores condições de dissolução do hidróxido de zircônio, a

influência do pH de precipitação e da temperatura de calcinação, bem como caracterizar as propriedades dos produtos obtidos /14/.

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 - HISTÓRICO

O zircônio foi descoberto em 1789 por M.H.KLAPROTH, que a partir do zircão e através de uma série de reações químicas, verificou ser possível a obtenção do dióxido de zircônio, óxido do elemento até então desconhecido. O zircão utilizado era procedente do Ceilão e o tratamento químico efetuado incluía uma fusão alcalina com hidróxido de sódio, seguida de uma extração com ácido clorídrico. A solução continha um elemento que apresentava um comportamento novo. Quando tratado por uma base, originava um produto insolúvel, o qual, após calcinação, dava origem a um novo óxido metálico /5, 14, 22/.

A partir da descoberta de KLAPROTH, seguiram-se alguns trabalhos esporços sobre o dióxido de zircônio. Entretanto, devido à dificuldades experimentais, à presença de impurezas e ao desconhecimento de métodos mais adequados, somente após 35 anos do seu descobrimento, BERZELIUS obteve, em 1824, o zircônio na forma metálica por redução do fluorzirconato de potássio com potássio metálico /5, 14, 22/.

Até 1922 não era sabido que os compostos de zircônio sempre continham pequenas quantidades do elemento háfnio, de número atômico 72. A existência desse elemento foi prevista por D.I.MENDELEEV em 1870 e as suas propriedades mais importantes foram previstas por N. BOHR a partir da teoria do elétron da estrutura atômica. Em 1922, HEVESY e COSTER, investigando o zircão por espectroscopia de raios X, descobriram novas linhas de raios

X, que coincidiram com as linhas características calculadas para o elemento de número atômico 72 e, em 1923, anunciaram a descoberta desse elemento, designado háfnio /7, 9, 14/.

Somente em 1925, VAN DER ARKEL e DE BOER obtiveram o zircônio compacto com alto grau de pureza pelo método da dissociação térmica do composto ZrI_4 /5, 9/.

Em 1946, KROLL obteve o zircônio metálico a partir da redução magnesiotérmica do tetracloreto de zircônio em atmosfera de hélio ou argônio puro /5/.

A partir da década de 50, a necessidade, em decorrência das aplicações na tecnologia nuclear, estimulou os estudos de extração do zircônio, que, isento de háfnio, é um material estrutural valioso, devido a sua baixa seção de choque de captura de nêutrons e alta resistência à corrosão e ao calor /9,14,58/.

Nos dias de hoje, são inúmeros os trabalhos publicados a cerca do elemento e seus compostos, principalmente no campo das cerâmicas avançadas.

11.2 - OCORRÊNCIA MINERAL

O zircônio encontra-se amplamente distribuído na crosta terrestre. É encontrado em rochas cristalinas (especialmente em calcário), gnaisses, sienitos, granitos e leitos de minérios de ferro, pegmatito, arenito e areias ferruginosas. Estimado em cerca de 0,028 % da crosta terrestre, é mais abundante que o cobre, chumbo, estanho, zinco, níquel e outros metais comuns. Nunca é encontrado livre, visto que é muito reativo, mas é encontrado geralmente como óxido ou silicato. Devido à semelhança química existente entre o zircônio (Zr) e háfnio (Hf) estes ocorrem juntos na natureza, em minérios contendo de 0,5 até 4,0 % de óxido de háfnio /5, 14, 22/.

Os minerais de zircônio mais conhecidos são:

-Baddeleyita: óxido de zircônio (IV) (ZrO_2) com uma concentração de ZrO_2 entre 80 a 99%.

-Zirconita ou Zircão: silicato de zircônio (IV) ($ZrO_2 \cdot SiO_2$) com uma concentração de ZrO_2 que varia de 60 a 64%

-Caldasito: constituído pela mistura de silicato e óxido de zircônio (IV) com uma relação aproximada de 75 e 25% respectivamente.

O zircônio também é encontrado como constituinte menor em muitos outros minerais. Está freqüentemente associado ao titânio, nióbio, tântalo e elementos de terras raras /22, 42/.

As principais fontes de minerais de zircônio encontram-se em todos os continentes, principalmente nos Estados Unidos, Austrália e Brasil. Depósitos significativos também são encontrados na Índia, Malásia e Rússia /5, 6, 22/.

No Brasil, o minério caldasito é encontrado na região de Poços de Caldas, estado de Minas Gerais; a zirkelita ($\text{Ca}(\text{Zr},\text{Ti})_2\text{O}_5$) ocorre na região de Jacupiranga, estado de São Paulo. Depósitos importantes de zirconita ocorrem, principalmente nas praias da Bahia, Espírito Santo e Rio de Janeiro, associados à areias monazíticas /22/.

II.3 - APLICAÇÕES DA ZIRCÔNIA

Dentre as várias aplicações da zircônia destaca-se sua utilização como material refratário, utilizada em temperaturas da ordem de 2550°C, em atmosfera oxidante. Além de sua utilização como refratário, a zircônia é empregada em inúmeras outras aplicações na indústria cerâmica, como por exemplo, na fabricação de corantes, material abrasivo, opacificantes para esmaltes e vidrados e na fabricação de porcelanas dielétricas /15,42/.

Na tecnologia nuclear, a zircônia isenta de háfnio, se constitui em importante insumo para produção das ligas estruturais designadas "zircalloys" (ligas de Zr com Sn, Fe, Cr e Ni) /8, 18, 49/.

Devido à sua excelente refratariedade e ao fato de apresentar, em temperaturas elevadas, alta condutibilidade elétrica, o ZrO_2 estabilizado é freqüentemente empregado como eletrólito sólido, em sensor de oxigênio em aciarias, em fornos de tratamentos térmicos com atmosfera controlada ou no controle de motores de combustão interna /15, 34, 42/.

O dióxido de zircônio, em mistura com outros óxidos (ThO_2 , óxidos de terras raras, por exemplo), é usado na fabricação dos chamados "filamentos de Nernst" usados como fontes de radiações infravermelhas /34/.

A zircônia estabilizada vem sendo empregada também na fabricação de elementos de resistências para aquecimento de fornos

elétricos de alta temperatura (2400°C), funcionando em atmosfera oxidante /34/.

Outra aplicação comercial da zircônia, de importância crescente, é na fabricação de gemas artificiais, imitando o diamante /14, 24/.

II.4 - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DO ZIRCÔNIO E SEUS COMPOSTOS

- Zircônio

O zircônio é um elemento do grupo 4 da tabela periódica de número atômico 40. As valências do zircônio podem ser 2, 3 ou 4. A estabilidade de seus compostos aumenta com a valência. Os compostos bivalentes e trivalentes só existem em estado sólido e possuem alto poder redutor. Em solução aquosa, o estado de oxidação característico é o 4+ /14, 26/.

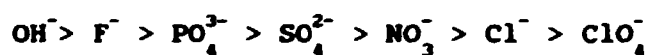
O zircônio não manifesta preferência estereoquímica e, por apresentar uma alta razão carga/raio iônico, exibe número de coordenação elevado (6, 7 ou 8), assumindo grande variedade de poliedros de coordenação. Como consequência da elevada razão entre carga e raio, a química das soluções aquosas de zircônio é caracterizada pela hidrólise e pela formação das espécies polimerizadas. O aquecimento da solução, o tempo de armazenamento, bem como o aumento da acidez e da concentração de zircônio contribuem consideravelmente para a ocorrência dessas reações /14, 33, 42/.

Os estados de hidrólise e polimerização indicam a existência de monômeros, trímeros ou tetrâmeros $[\text{Zr}(\text{OH})_n]^{4-}$, onde n é igual a 2, 3 ou 4. A predominância das espécies depende do pH da solução, da temperatura, da concentração do metal e do ânion presente /9, 43/.

Os sulfatos, nitratos, percloratos e haletos de zircônio dissolvidos em água formam soluções e em pH acima de 2, hidrolizam-se formando polímeros. Em meio alcalino, precipitam na

forma de hidróxidos. Não há uma forma estável definida que corresponda à fórmula $Zr(OH)_4$. Na realidade, os hidróxidos são óxidos hidratados $ZrO_2 \cdot nH_2O$ /26, 46/.

Outro aspecto importante da química do zircônio é de formar um grande número de íons complexos. Alguns ligantes inorgânicos podem ser classificados conforme a tendência de formar complexos na seguinte ordem /14, 26/:



- Dióxido de Zircônio (Zircônia)

O dióxido de zircônio é um sólido branco, cristalino, altamente refratário, com ponto de fusão próximo de 2680°C. Ocorre na natureza na forma do mineral baddeleyita /26/.

Industrialmente, pode ser preparado pela decomposição da zirconita na queima com o carbono, a 1400 °C em forno elétrico, pela fusão alcalina ou por cloração. O hidróxido de zircônio é convertido a dióxido acima de 500 °C /14/.

- Hidróxidos de Zircônio

O hidróxido de zircônio pode ser obtido a partir da adição de uma base, como por exemplo hidróxido de amônio a uma solução de sais de zircônio, resultando em um precipitado branco gelatinoso. A precipitação é inibida na presença de íons complexos como o tartarato ou citrato.

Alguns pesquisadores tem denominado este composto como "zircônia hidrosa" ou "óxido de zircônio hidroso" onde o adjetivo hidroso(a) indica que a água está ligada em proporções não estequiométricas, sendo representado pela fórmula $ZrO_2 \cdot nH_2O$. Este composto, quando seco ao ar, apresenta as características do dióxido de zircônio amorfo. Através das análises por difração de raios X e termodiferencial observa-se, com o aquecimento, um pico exotérmico, que ocorre a $470^\circ C$, atribuído à cristalização do óxido de zircônio amorfo na fase monoclínica ou tetragonal /5, 15, 42, 43, 26/.

- Nitratos de Zircônio

O nitrato de zirconila de composição $ZrO(NO_3)_2$ é o composto mais comum obtido a partir de soluções aquosas contendo íons de zircônio e nitrato. As soluções de nitrato de zirconila podem ser preparadas a partir da mistura de cloretos ou de hidroxidos de zircônio com ácido nítrico. O nitrato de zircônio (IV) pentahidratado é obtido em soluções concentradas de ácido nítrico, cristaliza-se em baixas temperaturas, e produz nitrato de zirconila acima de $15^\circ C$ /26, 43/.

II.5 - ESTRUTURAS CRISTALINAS DA ZIRCÔNIA

Dentre as várias formas polimórficas do dióxido de zircônio, a monoclínica é, sem dúvida, a mais bem estudada. Esta estrutura corresponde à forma mais estável à pressão e temperatura ambiente. É também a única forma do dióxido de zircônio encontrada na natureza, constituindo o mineral baddeleyita /15/.

Em 1959, por difração de raios X, McCULLOUGH e TRUEBLOOD, determinaram a estrutura monoclínica da zircônia, utilizando cristais de baddeleyita /15/.

Os parâmetros cristalinos encontrados foram : $a = 5,169 \text{ \AA}$, $b = 5,232 \text{ \AA}$, $c = 5,341 \text{ \AA}$, $\text{Beta} = 80^\circ 45'$. Os resultados confirmaram pertencer ao grupo espacial $P2_{1/c}$, como proposto por YARDLEY /15/.

Nessa estrutura, o íon de zircônio aparece com número de coordenação 7. As distâncias Zr-O estão entre 2,04 e 2,26 \AA . Tem-se a combinação de camadas tipo fluorita, paralelas ao plano (100), nas quais os átomos de oxigênio estão tetracoordenados /15/.

A estrutura tetragonal foi observada pela primeira vez por RUFF e EBERT (1929), que publicaram os resultados de suas investigações acerca da influência da temperatura na estrutura cristalina do dióxido de zircônio por meio da difração de raios X em temperaturas elevadas (transição rápida ao redor de 1000°C com contração de 4 a 6 % do volume) /15/.

Em 1932, TEUFER, utilizando a DRX, pelo método do pó,

realizou um estudo em temperaturas que variaram entre 900 e 1250 °C. Os dados indicaram uma célula tetragonal primitiva de parâmetros $a = 5,14 \text{ \AA}$ e $c = 5,27 \text{ \AA}$ a 1250 °C. O grupo espacial calculado foi $D_2^{15}h - P4_2/nmc$, havendo duas moléculas de zircônio por célula unitária. Os átomos de zircônio e de oxigênio ocupam posições semelhantes às do cálcio e do fluor no reticulado cristalino distorcido da fluorita. Foi determinado que cada átomo de zircônio é cercado por 8 átomos de oxigênio, 4 à distância de $2,065 \text{ \AA}$, formando um tetraedro achatado e os outros 4 a $2,455 \text{ \AA}$, formando um tetraedro alongado girado de 90° em relação ao anterior. Esta combinação de 2 tetraedros distorcidos é semelhante à encontrada no silicato de zircônio /15, 53/.

Os valores para o parâmetro cristalino da forma cúbica foram obtidos por DRX em alta temperatura pelo método do pó, por vários autores, a saber :

- SMITH E CLINE	- $5,272 \text{ \AA}$ (2400 °C)	} grupo espacial $F_{m\bar{3}m}$
- BOGANOVETAL	- $5,256 \text{ \AA}$ (2330 °C)	
- GRAIN	- $5,273 \text{ \AA}$ (2400 °C)	

Em 1967, BEN DELIANI e colaboradores identificaram a estrutura ortorrômbica, a qual se formaria em temperaturas superiores a 1700 °C e sob alta pressão (40 a 110 kilobárias). Os parâmetros cristalinos dessa nova forma seriam :

$a = 5,110 \pm 0,008 \text{ \AA}$	} grupo espacial $D_2^4 - P2_12_12_1$
$b = 5,073 \pm 0,008 \text{ \AA}$	
$c = 5,267 \pm 0,008 \text{ \AA}$	

com 4 moléculas de ZrO_2 por célula unitária /15/.

II.6 - ESTABILIZAÇÃO DAS FASES TETRAGONAL E CÚBICA

Em condições normais de pressão, a zircônia pura apresenta três formas polimórficas bem definidas: monoclinica, tetragonal e cúbica. A fase monoclinica é estável até 1170°C, quando se transforma em tetragonal, que por sua vez é estável até 2370°C, vindo a seguir a fase cúbica, estável até o ponto de fusão da zircônia, próximo de 2680°C /53, 54/.

O polimorfismo apresentado pela zircônia contribuiu para aumentar o potencial de aplicação industrial desse material. Em virtude das faixas de estabilidade das várias estruturas cristalinas e dos mecanismos de transformação de fase, o polimorfismo tem influência crítica em muitas propriedades importantes da zircônia /3/.

A transformação tetragonal para monoclinica, durante o resfriamento, é acompanhada de um aumento de volume de aproximadamente de 3 a 6%, induzindo à trincas e fraturas nos corpos cerâmicos. Dessa forma, a utilização da zircônia pura, na maior parte das aplicações, seria inviável. Entretanto, a adição de certos aditivos estabilizantes como MgO, CaO, Y₂O₃, CeO₂ etc., forma, durante a sinterização, uma solução sólida com a zircônia que altera o comportamento mecânico desse material. As fases cúbica e tetragonal podem ser estabilizadas à temperatura ambiente com auxílio dos aditivos, inibindo a transformação espontânea da fase tetragonal para monoclinica /3/.

A ítria (Y_2O_3) é um dos aditivos que apresenta melhores resultados para a obtenção da zircônia tetragonal policristalina /2, 12, 13, 21, 24/.

Dentre os vários diagramas de fases propostos para o sistema $ZrO_2-Y_2O_3$, o mais aceito é o apresentado parcialmente na FIGURA 1 /53, 54/.

O detalhe mais importante nesse diagrama é o aumento do campo de homogeneidade de fase tetragonal com adição de ítria. Além disso, a temperatura da transformação eutetóide ($t = m + c$), nesse diagrama, é $550^\circ C$, enquanto que para os dos sistemas ZrO_2-CaO e ZrO_2-MgO , situam-se em $1000^\circ C$ e $1240^\circ C$, respectivamente. A baixa temperatura de reação eutetóide ($550^\circ C$) no sistema $ZrO_2-Y_2O_3$ facilita a retenção da fase tetragonal à temperatura ambiente /1, 54/.

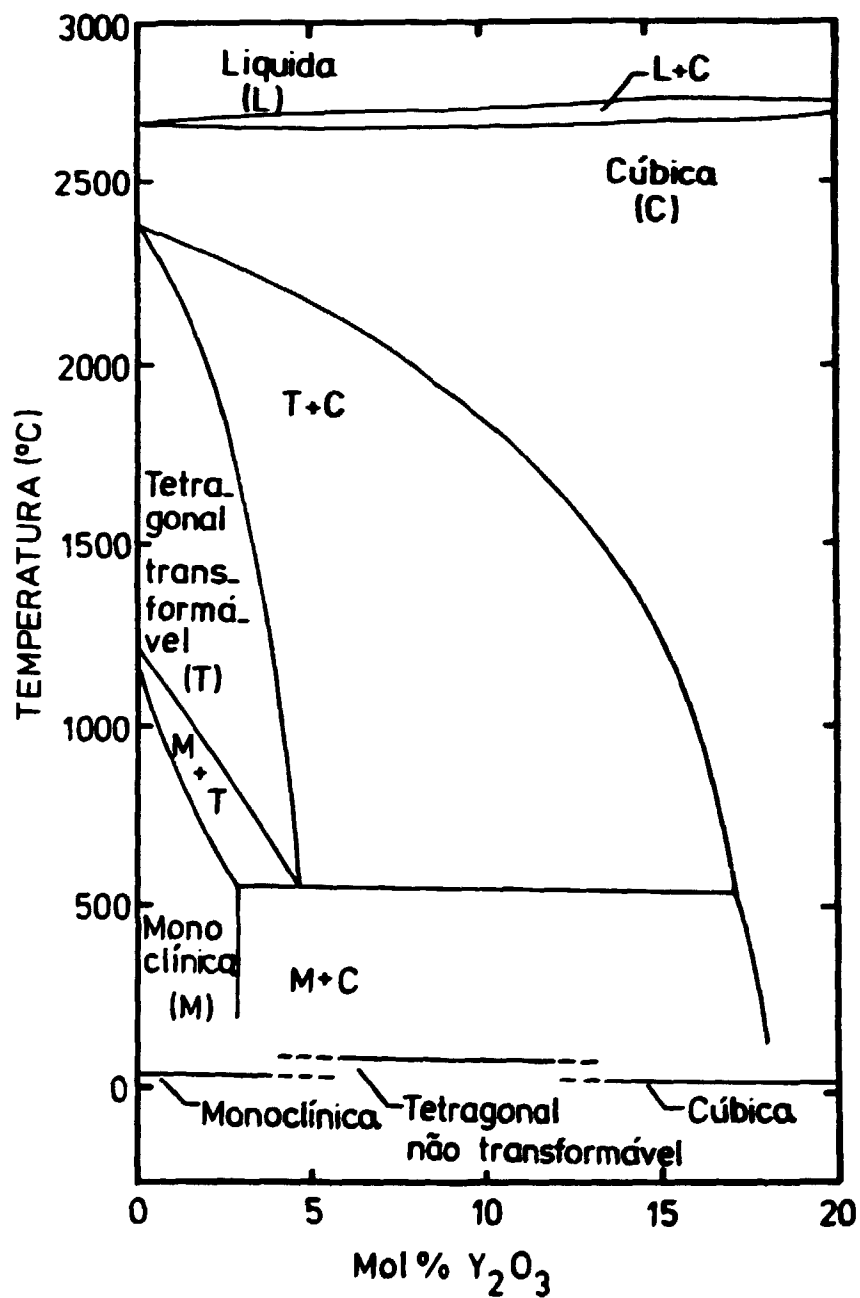


FIGURA 1 : Diagrama parcial de fases do sistema ZrO_2 - Y_2O_3 , na região de baixa concentração de ítria (Y_2O_3) /53/.

II.7 - PRECIPITAÇÃO SIMULTÂNEA

Em relação ao pó de zircônia estabilizada, há um consenso na literatura de que este deve possuir composição e homogeneidade química adequadas, ou seja, uma perfeita distribuição do óxido estabilizante nas partículas de zircônia. Igualmente, o pó deve possuir uma estreita distribuição de tamanho de partículas, com tamanho médio inferior a 1 μm , morfologia esférica, baixa porosidade e partículas não aglomeradas, o que proporciona uma alta densificação após sinterização. O processamento cerâmico (prensagem, sinterização, acabamento etc.) também deve ser controlado para se obter a microestrutura adequada e, conseqüentemente, atingir as propriedades e desempenho desejados /10, 31/.

A obtenção da zircônia estabilizada com ítria é geralmente, conseguida por meio de duas linhas distintas, a saber: mistura mecânica dos pós e processamentos que envolvam tratamento químico /34, 45/.

Os processos de mistura mecânica não permitem a obtenção de produtos com características químicas e físicas (homogeneidade, tamanho de partículas etc.) satisfatórias /34,45/.

Os processos químicos de obtenção de pós cerâmicos não são recentes, contudo o recente avanço do conhecimento nessa área proporcionou o desenvolvimento de novos procedimentos, com aplicação de técnicas mais refinadas. Dessa forma, tanto as matérias-primas como os produtos finais puderam se adequar às especificações químicas e físicas mais rigorosas.

Dentre as técnicas de síntese por via úmida, a precipitação, também denominada precipitação simultânea ou co-precipitação para sistemas multicomponentes, é a mais utilizada tanto em escala de laboratório quanto industrial. O procedimento básico consiste na mistura de uma solução homogênea, contendo os cátions desejados, com a adição do agente precipitante, de maneira a ultrapassar o produto de solubilidade das espécies. O precipitado obtido é separado do líquido sobrenadante (geralmente por filtração) e, então, é submetido às etapas de secagem e calcinação. Esta técnica, embora conceitualmente simples, requer a otimização das variáveis de processo, de tal forma que a nucleação e o crescimento das partículas sejam controlados. As principais variáveis de processo de precipitação são pH e temperatura de precipitação, concentração e tipo dos reagentes, seqüência das misturas e velocidade de reação e envelhecimento do precipitado /12,37,38,57/.

São vários os processos de obtenção de zircônia estabilizada, comumente citados na literatura /45/.

A precipitação é a rota industrialmente mais utilizada para produção de pós de zircônia estabilizada, seja com ítria, cálcia ou magnésia. Esta rota se baseia na precipitação de hidróxidos com amônia, por exemplo partindo-se de uma mistura de soluções aquosas contendo íons zircônio e o agente estabilizante.

Para o sistema zircônia/ítria, a precipitação simultânea pode ser conseguida a partir de um meio com pH igual ou superior a 8, já que os hidróxidos de zircônio e ítrio são precipitados nas faixas de pH 1,5 à 2,0 e 6,5 à 8,0, respectivamente.

A etapa de remoção de água no precipitado é crítica devido à presença de forças capilares que induzem a formação de aglomerados fortes, que geralmente são eliminados pelo processo de moagem. No caso do hidróxido de zircônio, este aspecto é agravado pela formação de pontes de hidrogênio entre as partículas. A utilização de solventes orgânicos como álcoois, acetona, tolueno etc, na etapa de lavagem do precipitado, podem ser utilizados para minimizar o efeito capilar e a formação das pontes de hidrogênio /20, 21, 29, 30, 35/.

III- MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho procurou-se obter a zircônia estabilizada com ítria, por precipitação simultânea a partir das soluções de nitrato de zirconila e nitrato de ítrio.

A seguir são apresentadas as condições e metodologias utilizadas durante a execução do trabalho experimental.

III.1. MATERIAIS DE PARTIDA E REAGENTES

Os materiais de partida utilizados neste trabalho foram hidróxido de zircônio hidratado ($Zr(OH)_4 \cdot nH_2O$), preparado no IPEN/SP, e óxido de ítrio (Y_2O_3) de alto grau de pureza, fornecido pela Johnson Matthey Company. Os demais reagentes usados neste trabalho, tais como, ácido nítrico, hidróxido de amônio, peróxido de hidrogênio e álcool etílico e isopropílico, eram todos de grau P.A.

III.2. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

As soluções de zircônio foram preparadas a partir da solubilização do hidróxido de zircônio em ácido nítrico.

Primeiramente lavou-se o hidróxido de zircônio com água destilada até a eliminação de íons sulfato (SO_4^{2-}), proveniente da etapa de precipitação do sulfato básico de zircônio (método de purificação de zircônio).

Uma vez eliminado o íon sulfato, as amostras de hidróxidos de zircônio foram filtradas a vácuo. Nesta etapa, o hidróxido de zircônio apresenta um teor de umidade que varia de 40 a 60% .

A solubilização propriamente dita foi atingida adicionando-se o hidróxido, ainda úmido, a um béquer contendo ácido nítrico concentrado e aquecido acima de 90 °C sob agitação. Até tornar-se límpida, a solução era mantida sob aquecimento e agitação, retirando-se, então, imediatamente do aquecimento. A seguir, adicionou-se uma solução de peróxido de hidrogênio para completar a solubilização. As variáveis estudadas nesta etapa foram: concentração das soluções de ácido nítrico, concentração do hidróxido de zircônio hidratado (analisado sob a forma de óxidos totais) e a utilização do peróxido de hidrogênio.

As soluções de ítrio, preparadas a partir do óxido foram obtidas com a dissolução inicial em ácido nítrico concentrado a quente e posterior adição de água destilada até alcançar a concentração de 4 M. Foram preparadas duas soluções com

concentração de Y_2O_3 igual a 28,3 e 29,3 g/L, respectivamente.

As soluções de hidróxido de amônio foram preparadas a partir do reagente concentrado, diluindo-se a 6,2 M.

III.3 PRECIPITAÇÃO DE ZIRCÔNIA E ÍTRIA

A mistura íntima dos hidróxidos de zircônio e ítrio foi conseguida mediante adição simultânea da solução ácida dos metais (Zr e Y), previamente misturados na razão molar desejada, com a solução de hidróxido de amônio. A mistura das soluções (de metais e hidróxido de amônio) foi realizada por meio de uma bomba peristáltica de dois canais de mesma vazão. Dessa forma, para que as mesmas fossem adicionadas concomitantemente, até o final da experiência, foram utilizados volumes iguais.

A mistura das soluções foi realizada em um recipiente que continha 1 litro de água destilada com uma concentração mínima de hidróxido de amônio, com a finalidade de ajustar-se o pH desejado para receber as primeiras gotas das soluções de metais e o agente precipitante, de forma a manter o pH constante.

O processo de precipitação tinha duração média de cerca de 2 horas, com uma vazão de aproximadamente 8,3 mL/min, sob agitação constante. As medições de pH foram realizadas a cada 5 minutos, utilizando-se um pHmetro. Em cada experimento, foram realizados cálculos para obtenção de 65 g de óxidos totais ($ZrO_2 + Y_2O_3$).

As duas variáveis estudadas nessa etapa foram: pH de precipitação e a relação molar ítria/zircônia (Y_2O_3/ZrO_2).

Realizaram-se experimentos com pH igual a 8, 9 e 10, e concentração molar de ítria igual a 2, 3 e 5 mol %, mantendo-se constante as seguintes condições: temperatura de precipitação

(25 ± 3 °C), vazão das soluções, agitação e volume das soluções.

Da combinação dessas duas variáveis, pH e relação molar, foram realizadas várias precipitações. A cada mudança da relação molar entre os metais (Y/Zr) mudava-se também a concentração ácida, o que exigiu a preparação de uma nova solução de hidróxido de amônio para cada ensaio realizado. A concentração das soluções de hidróxido de amônio foi estabelecida a partir das curvas obtidas pela titulação de uma alíquota da solução dos metais com solução de hidróxido de amônio de concentração conhecida /21/.

III.6 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

A seguir são apresentadas algumas das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

- *Espectrometria de Fluorescência de raios X (EFRX)*

Utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios X da Rigaku Denki, modelo semi-automático com gerador Geigerflex.

- *Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Induzido (ICP-AES)*

Utilizou-se a técnica de espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido (ICP-AES) na determinação dos teores de Y, Zr e Hf no filtrado das amostras.

O equipamento utilizado foi um espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma induzido da Jarrel-Ash, modelo AtomComp 800.

- *Espectrografia de Emissão (EE)*

A técnica de espectrografia de emissão foi utilizada para determinar as impurezas da matéria prima. O equipamento utilizado foi um espectrógrafo de emissão da Jarrel-Ash com 3,4 m de comprimento de caminho óptico.

- Difractometria de raios X (DRX)

Utilizou-se a difratometria de raios X para identificar as fases cristalinas presentes nos materiais processados (pós de zircônia-ítria calcinados e pastilhas sinterizadas).

A identificação das fases cristalinas nos difratogramas das amostras foi realizada segundo o procedimento da Joint Committed on Powder Diffraction Standards (JCPDS) /32/.

A porcentagem da fase tetragonal, presente nas pastilhas sinterizadas (1500°C/ 1 h), foi avaliada pela relação de intensidade relativa dos picos de difração, utilizando-se os picos (111) da estrutura tetragonal e (11 $\bar{1}$) e (111) da estrutura monoclinica, respectivamente. A relação de intensidade foi expressa em porcentagem, considerando-se intensidade do pico como sendo sua altura, descontado o valor da linha de fundo /3/.

Para esse cálculo foram utilizadas 02 equações, apresentadas na literatura, que relacionam a intensidade relativa dos picos difratados /11/.

$$a) \%T = \frac{I_{t(111)}}{I_{t(111)} + I_{m(111)}} \cdot 100$$

$$b) \%T = \frac{I_{t(111)}}{I_{t(111)} + I_{m(111)} + I_{m(11\bar{1})}} \cdot 100$$

sendo:

$I_{t(111)}$ = a intensidade do pico (111) da estrutura tetragonal

$I_{m(111)}$ = a intensidade do pico (111) da estrutura monoclinica.

$I_{m(11\bar{1})}$ = a intensidade do pico (11 $\bar{1}$) da estrutura monoclinica.

O tamanho médio dos cristalitos foi calculado a partir da largura do perfil do pico de difração (111) da estrutura tetragonal ou cúbica. O cálculo baseia-se no alargamento do perfil com o aumento do tamanho das partículas. Embora haja outras interferências no alargamento do pico (tensão interna e defeitos na rede), que são desconsideradas nos cálculos, considera-se a largura do perfil do pico de difração devido somente ao tamanho médio dos cristalitos. Esse método tem sido extensivamente aplicado /36, 50/.

O tamanho médio dos cristalitos foi calculado para amostras na forma de pós calcinados, a partir do pico (111) da estrutura tetragonal. Utilizou-se a equação de Scherrer, dada pela relação /32, 36, 52/:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta}$$

onde: D = tamanho médio dos cristalitos

K = constante (0,91)

λ = comprimento de onda do feixe incidente

$\beta_{1/2}$ = largura do perfil de difração à meia altura

θ = ângulo de Bragg

As análises foram realizadas em um difratômetro da Rigaku-Denki, modelo Geiger Flex, com goniômetro modelo SG-8. Utilizou-se tubo de cobre como fonte de radiação ($\text{CuK}\alpha = 1,5418\text{\AA}$).

- Distribuição Granulométrica por Sedimentometria

Determinou-se a distribuição do tamanho de aglomerados dos pós de zircônia-ítria, após calcinação, utilizando-se o analisador de tamanho de partículas modelo Sedigraph 5100 V203. Na preparação das suspensões utilizou-se uma mistura de defloculantes com água. Os ensaios foram realizados mediante utilização dos valores da densidade real obtidas por picnometria gasosa.

- Densidade Geométrica, Hidrostática e Relativa

Para determinação da densidade geométrica, as amostras compactadas (a verde e/ou sinterizadas) permaneceram, inicialmente, em uma estufa a 100°C por 1 hora, seguidas de pesagem numa balança da Mettler (com aproximação de 0,001 g). As dimensões das pastilhas foram determinadas com o auxílio de um paquímetro, efetuando-se 9 medidas de diâmetro e 10 da espessura (uma no centro e as demais nas bordas). O volume foi calculado utilizando a média destas medidas.

A partir dos valores de volume, determinados para as pastilhas a verde e após sinterização, calculou-se a retração volumétrica, expressa em porcentagem.

A densidade hidrostática aparente das pastilhas sinterizadas foi medida pelo método de empuxo, utilizando água

destilada a temperatura de 21°C como meio líquido.

Para a determinação da densidade relativa considerou-se a densidade teórica da TZP (zircônia tetragonal policristalina) com 2 mol % de ítria como sendo $\rho_t = 6,107 \text{ g/cm}^3$; com 3 mol % de ítria como sendo $\rho_t = 6,083 \text{ g/cm}^3$ e com 5 mol % como sendo $\rho_t = 6,037 \text{ g/cm}^3$ /27/.

- Área de Superfície Específica por Adsorção Gasosa (BET)

Determinou-se a área de superfície específica dos pós das amostras calcinadas a 500, 700 e 900°C. O equipamento utilizado foi o Area Meter II (método B.E.T.).

Este método também foi aplicado para calcular o tamanho médio das partículas dos pós a partir da equação de Johnson /20, 38, 61/:

$$D^* = \frac{6}{S \cdot \rho}$$

onde: D^* = tamanho médio das partículas
 ρ = densidade da fase tetragonal (6,1 g/cm³)
 S = área de superfície específica

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para avaliação da morfologia das partículas e/ou aglomerados (amostras na forma de pós calcinados e desaglomerados e na forma de pastilhas sinterizadas), utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura num equipamento Cambridge, modelo Stereoscan S4. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro utilizando-se um evaporador tipo Sputtering Balzers Union SCD.040.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1 - CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

O hidróxido de zircônio fornecido pelo IPEN foi caracterizado quimicamente e os resultados das análises químicas por espectrografia de emissão e por espectrometria de fluorescência de raios X são apresentados na TABELA 1. Pode-se observar que o material preparado no IPEN é de alto grau de pureza, sendo que os teores de Fe, Si e Al, que são os mais críticos para a contribuição de efeitos negativos nas propriedades mecânicas e elétricas no produto final, não ultrapassam 200 µg/g.

Os teores de Hf e Ti, igual a 1,9 e 0,18 %, respectivamente, foram determinados por espectrometria de fluorescência de raios X e confirmam o valor esperado a partir do minério, já que esses elementos não foram separados do zircônio.

O óxido de ítrio fornecido pela Johnson Matthey Co. foi também analisado pela espectrometria de fluorescência de raios X e espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido (ICP-AES), sendo confirmado o alto grau de pureza, estando presente no máximo 100 µg/g de impurezas.

TABELA 1 - Resultados das análises químicas das impurezas do hidróxido de zircônio fornecido pelo IPFN.

Elemento	Concentração (a) ($\mu\text{g/g}$)	Concentração (b) ($\mu\text{g/g}$)
B	< 0,4	-
P	< 100	-
Fe	150	< 100
Cr	< 10	< 100
Ni	< 2	< 100
Zn	< 20	-
Si	100	< 500
Al	< 20	< 500
Mn	< 2	-
Mg	1	-
Pb	< 2,5	-
Sn	< 2,5	-
Bi	< 2,5	-
Cu	2,5	< 100
Na	< 3	-
Ti	-	1 800
Hf	-	18 400

obs.: Concentração em relação a ZrO_2

- a) Análise semiquantitativa por espectrografia de emissão óptica
- b) Análise quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X

IV.2 - PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DOS METAIS

No estudo da preparação das soluções de zircônio, procurou-se avaliar o comportamento da dissolução do hidróxido de zircônio em meio nítrico. Em particular, o objetivo desse estudo foi o de se obter um meio com menor acidez e maior concentração de metal possível do metal.

Após vários estudos de dissolução, observou-se que o grau de hidratação do hidróxido de zircônio contribuía como um parâmetro importante, este quando superior a 50 % em massa, dificultava a dissolução, ou quando esta ocorria, a solução apresentava-se turva, decorrente provavelmente da hidrólise do zircônio.

Igualmente, observou-se que foi necessário um aquecimento acima de 90 °C e forte agitação para que a dissolução ocorresse. Outra variável fundamental à dissolução foi a concentração inicial do ácido nítrico utilizado, que necessitou ser concentrada. Foi observado também que, após a dissolução do hidróxido, o aquecimento deveria ser interrompido imediatamente, mantendo-se a agitação, para evitar a hidrólise do zircônio na solução. É recomendável a diluição da solução com água, já nesta etapa, até atingir a concentração pré-determinada.

O resultado mais importante obtido nessa etapa do trabalho foi observar a ação do peróxido de hidrogênio (pelo menos ainda não foi encontrada bibliografia a respeito) tanto auxiliando na dissolução total do hidróxido de zircônio como permitindo a manutenção de uma alta concentração de metais em

solução. Na TABELA 2 observa-se porém, que a ação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) não foi suficiente para a solubilização total do material em concentração ácida da ordem de 3 M. Neste caso, as soluções não foram analisadas quimicamente porque não havia indícios de dissolução. Com a concentração ácida igual a 4 M e sem adição de H_2O_2 foi possível dissolver todo o material de partida; porém, para concentrações superiores a 30 g/L observava-se uma forte tendência à ocorrência de hidrólise. Com a adição de H_2O_2 numa concentração mínima de 250 mL de H_2O_2 (135 v) observou-se que, mesmo para uma concentração de metais de 200 g/L, ocorreu a dissolução sem a ocorrência de hidrólise. Entretanto, para a realização dos estudos de precipitação, optou-se pela preparação de soluções com concentração de zircônio de 120 g/L, já que a mesma manteve-se estável por um período superior a 6 meses.

Com uma concentração ácida igual a 7 M, observou-se também grande facilidade na dissolução e estabilização da solução. Porém, esta condição foi evitada nos estudos de precipitação por necessitar de maior quantidade do agente precipitante (solução de NH_4OH).

TABELA 2: Concentração de óxidos totais (g/L) após dissolução do hidróxido de zircônio.

	Concentração teórica de HNO ₃ (molar)					
	3		4		7	
	Óxidos totais (g/L)					
	cal.	exp.	cal.	exp.	cal.	exp.
SEM	20	a	20	25	20	23
H ₂ O ₂	30	a	30	33	30	30
	-	-	40	35 ^c	40	36
	-	-	50	56 ^c	50	55
	-	-	60	63 ^c	60	66
	-	-	100	116 ^c	100	130
	60	b	60	72	-	-
	-	-	100	93	-	-
	-	-	100	109	-	-
COM	-	-	130	116	-	-
H ₂ O ₂	-	-	150	182	-	-
	-	-	150	179	-	-
	-	-	180	198	-	-
	-	-	180	195	-	-
	-	-	200	234	-	-

Obs.: a- não apresentaram sinais de dissolução

b- solução coloidal

c- apresentaram hidrólise (turbamento)

cal.- valor calculado

exp.- valor obtido experimentalmente

Com a finalidade de se observar o teor de impurezas em relação ao zircônio na faixa de concentração de 120g/L de ZrO_2 foram feitas análises por espectrometria por fluorescência de raios X, espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido e óxidos totais (análise gravimétrica - erro inferior a 3%).

A composição química da solução de zircônio para estudo preparada é apresentada na TABELA 3, como os teores de impurezas encontrados não oferecem efeitos negativos ao futuro corpo cerâmico optou-se por preparar uma nova solução de nitrato de zirconila nas mesmas condições. A análise gravimétrica dos óxidos totais dessa nova solução foi de 127,6 g/L.

TABELA 3: Resultados das análises químicas da solução de Zr, em meio nítrico.

Elemento	Concentração (g/L)	Óxidos a	Concentração do óxido (g/L)
Ti ^b	0,12	TiO ₂	0,20
Y ^b	0,23	Y ₂ O ₃	0,29
Fe ^b	0,30	Fe ₂ O ₃	0,56
Hf ^b	1,40	HfO ₂	1,65
Zr ^b	87,20	ZrO ₂	117,79
Zr ^c	91,60	ZrO ₂	123,74

Obs.: a - Supondo-se que todos os elementos encontram-se na forma de óxido após a secagem.

b - Análise por espectrometria de fluorescência de raios X.

c - Análise por espectrometria de emissão com fonte de plasma induzido.

IV.3 - PRECIPITAÇÃO DE ZIRCÔNIO E ÍTRIO

Como já foi descrito no item III.3, para o estudo da precipitação simultânea de hidróxido de zircônio e de ítrio, foi necessário determinar o volume do agente precipitante.

No presente trabalho utilizou-se uma solução de hidróxido de amônio como agente precipitante. Para determinar o volume do agente precipitante necessário à precipitação e à manutenção do pH da solução foram determinadas duas séries de curvas de titulação a partir de duas soluções de ítrio para as relações molares Y_2O_3/ZrO_2 igual a 2, 3 e 5. As curvas de titulação foram determinadas para 6 soluções de zircônia-íttria, a partir de duas soluções de ítrio, conforme mencionado no item III.2. Os resultados são apresentados na FIGURA 2. Na TABELA 4 são apresentados os resultados da concentração molar do agente precipitante para as diferentes condições de pH e relação molar Y_2O_3/ZrO_2 . Durante a realização de todas as experiências de precipitação, o valor de pH manteve-se constante igual a 8, 9 e 10, monitorado por um pHmetro.

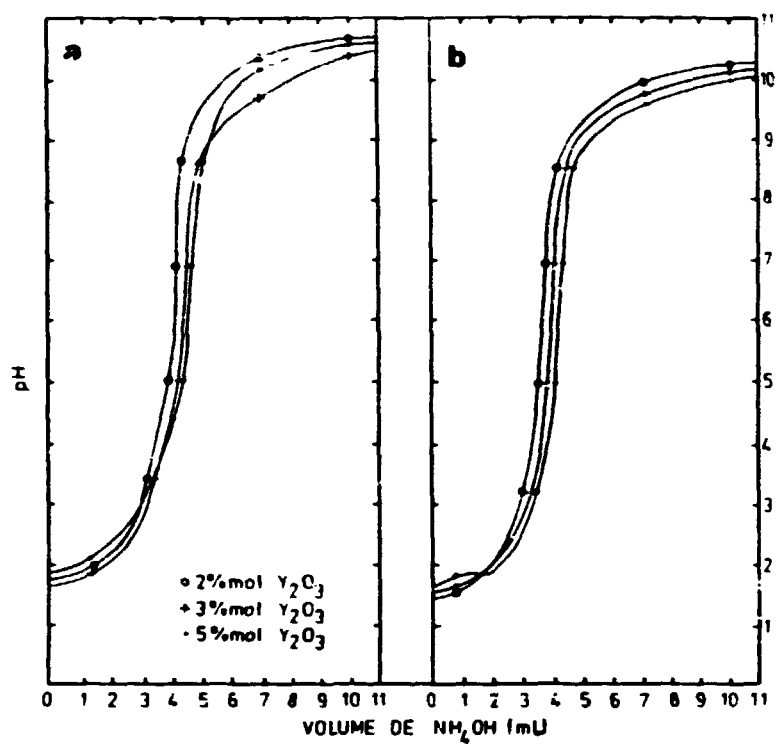


FIGURA 2 - Curva de titulação pH (solução dos metais contendo Y e Zr 4% v/v) em função do volume de NH₄OH (2,24 M).

TABELA 4: Condições estabelecidas na etapa de precipitação.

Ensaio	pH	Conc. Molar Y_2O_3 (%) ^a	Volume sol. ZrO_2 (mL) ^b	Volume sol. Y_2O_3 (mL)	Volume H_2O (mL)	Volume NH_4OH (mL)	Conc. NH_4OH (M) ^c
1	8	2 _d	491	83	426	340	2,3
2	8	3 _d	482	123	394	357	2,4
3	8	5 _d	465	202	333	382	2,5
4	9	2 _e	489	80	430	383	2,5
5	9	3 _e	480	119	400	458	3,0
6	9	5 _e	463	195	342	450	3,0
7	10	2 _e	489	79	430	465	3,1
8	10	3 _e	480	119	400	681	4,5
9	10	5 _e	463	195	342	564	3,7

Obs.: a - Cálculo teórico

b - O cálculo do volume de ZrO_2 baseou-se na análise feita por óxidos totais (127,6 g/L)

c - Concentração expressa em molaridade

d - Concentração da solução de ítrio 28,3 g/L

e - Concentração da solução de ítrio 29,3 g/L

Para o controle da etapa de precipitação, analisou-se o filtrado, em todas as condições testadas. Os resultados são apresentados na TABELA 5. Nota-se que o processo de precipitação simultânea adotado foi efetivo, mesmo em condições de pH 8, uma vez que no máximo detectaram-se apenas traços dos elementos Zr, Hf e Y nos filtrados.

TABELA 5 : Resultados das análises de Zr, Hf e Y dos filtrados por espectrometria de emissão com fonte de plasma induzido.

Ensaio	pH	Y ₂ O ₃ Molar	Zr μg/mL	Hf μg/mL	Y μg/mL
1		2%	nd	nd	nd
2	8	3%	1,41	nd	0,12
3		5%	0,11	nd	0,38
4		2%	nd	0,62	nd
5	9	3%	0,83	0,43	nd
6		5%	nd	nd	nd
7	10	2%	0,68	nd	nd
8		3%	0,75	nd	nd
9		5%	2,43	nd	nd

nd - Não detectado

IV.4 - ANÁLISE DOS PRODUTOS DA ETAPA DE PRECIPITAÇÃO

Os precipitados foram filtrados em funil tipo büchner, a vácuo. A etapa de filtração é essencial e ao mesmo tempo difícil de ser controlada na tecnologia de preparação do óxido de zircônio. A dificuldade nesta operação é devido principalmente às propriedades coloidais do hidróxido precipitado. Essa dificuldade foi maior para valores de pH superiores a 8.

O gel precipitado foi lavado com água destilada até a que a mesma saísse com pH 7. Esta lavagem tem a finalidade de eliminar os íons OH^- , NH_4^+ , NO_3^- , que são facilmente adsorvidos nas micelas do gel precipitado. Os íons nitratos foram detectados pelo teste do anel marron com sulfato de ferro (II) e ácido sulfúrico. De uma forma geral, são utilizados 50 mL de H_2O destilada para cada grama de óxido formado. Os filtrados e as águas de lavagem foram concentrados e analisados por ICP-AES e os resultados apresentados na TABELA 5.

Como é sabido, a presença de aglomerados fortes é altamente prejudicial anulando os benefícios das partículas finas no processamento cerâmico dos pós. Com a finalidade de eliminar esses aglomerados fortes o gel resultante foi lavado com álcool etílico com repouso de 12 horas, seguidos por filtração e adição de álcool isopropílico com repouso de 12 horas /20, 29, 30, 41, 59/.

O material obtido foi seco em estufa a 50 °C por 24 horas e desaglomerado, em seguida, em almofariz de ágata, seguido de uma classificação em peneira de malha de 100 mesh. Os pós foram calcinados nas temperaturas de 500, 700 e 900°C por 1 hora.

IV.4.1 - CONTROLE ANALÍTICO

Utilizou-se a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X para caracterização química das amostras resultantes da precipitação simultânea, após calcinação a 900°C por 1 hora. Foram determinados os teores de ítrio e háfnio, enquanto que os teores de zircônio foram calculados pela diferença. Pode-se observar, a partir dos resultados apresentados na TABELA 6 , que a precipitação simultânea de ítrio e zircônio é praticamente quantitativa em todas as condições testadas de pH e relação molar Y_2O_3/ZrO_2 , onde os teores de ítrio experimentais são próximos daqueles pré-estabelecidos.

TABELA 6: Resultados das análises químicas por EFRX dos óxidos obtidos por precipitação simultânea calcinados a 900°C.

Ensaio	pH	Y ₂ O ₃ mol%	ZrO ₂ ^a mol%	Y ₂ O ₃ mol%	HfO ₂ mol%
1	8	2%	96,7	2,1	1,2
2		3%	95,6	3,2	1,2
3		5%	94,0	4,9	1,1
4	9	2%	96,3	2,4	1,3
5		3%	95,3	3,4	1,3
6		5%	93,8	5,0	1,2
7	10	2%	96,7	2,1	1,2
8		3%	96,1	2,8	1,1
9		5%	94,6	4,4	1,0

Obs.: a - Valor calculado.

IV.4.2 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os resultados de análise por difratometria de raios X são representados nas FIGURAS de 3 a 11. Procurou-se identificar as fases presentes nos pós calcinados a 500, 700 e 900°C por 1 hora. Esses pós foram preparados em meio básico (pH 8, 9 e 10), apresentando concentrações de 2, 3 e 5 mol % em Y₂O₃.

Na FIGURA 3 são apresentados os difratogramas correspondentes às amostras obtidas em pH 9, numa relação igual a 2, 3 e 5 mol % de Y₂O₃, e calcinados a 900 °C por 1 hora. Como pode-se observar, as amostras com 2 e 3 mol % de Y₂O₃ apresentam fase tetragonal, devido a existência de dubletos na região de 2θ próximo a 35° e 74°, como assinalado na FIGURA 3. É conhecido pela literatura a semelhança existente no padrão de difração de

raios X das fases tetragonal e cúbica da zircônia. Desta forma, para diferenciá-las, é necessário a avaliação em duas regiões distintas de 2θ , entre 27° e 37° e entre 72° e 75° , onde a presença das três fases (monoclínica, tetragonal e cúbica) podem ser identificadas /11, 47/.

Na amostra com 5 mol %, representada na FIGURA 3, a fase tetragonal não foi observada, indicando uma predominância da fase cúbica.

Pode-se observar também na FIGURA 3, próximos aos ângulos 28° e 32° , dois pequenos picos que sugerem a presença, embora em pequena concentração, da fase monoclínica.

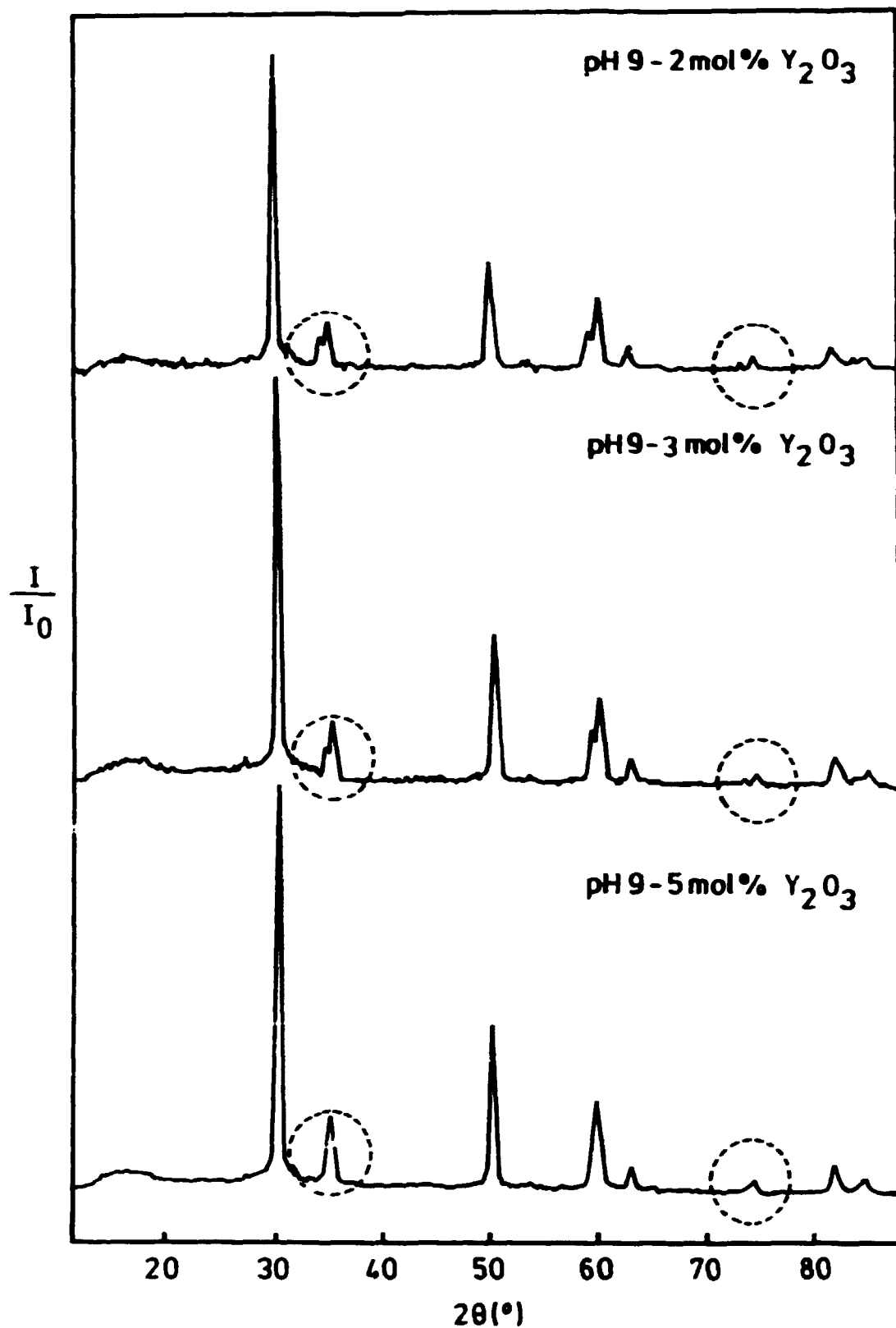


FIGURA 3 - Resultados de análise de difração de raios X das amostras preparadas em pH 9, com 2, 3 e 5 mol % de Y_2O_3 , e calcinados a 900 °C por 1 hora.

Para facilitar a análise comparativa dos produtos obtidos optou-se por avaliar os resultados de difração de raios X na região 2θ de baixo ângulo, compreendida de 27° a 37° , como apresentado nas FIGURAS de 4 a 12.

Na FIGURA 4 apresenta-se os resultados de difração de raios X referentes às amostras com 2 mol % de Y_2O_3 preparadas em pH 8 e calcinadas a 500, 700 e $900^\circ C$. Nota-se que, quando calcinadas a 500 e $700^\circ C$, os difratogramas não apresentam o dubleto, como observados a $900^\circ C$. Esse comportamento é notado quando as amostras contém 2 e 3 mol % de Y_2O_3 . (FIGURAS 4, 5, 7, 8, 10 e 11). Este comportamento também foi observado por GARVIE /17/ quando trabalhava com a zircônia, mesmo sem o emprego de dopantes. A ocorrência do dubleto é mais acentuada em pH 8 e 10 quando comparado ao pH 9 e com 2 mol % de Y_2O_3 enquanto que, a 5 mol % de Y_2O_3 , observa-se um único pico (FIGURAS 6, 9 e 12). A presença da fase cúbica, caracterizada por um único pico nestas condições é de natureza metaestável se transformando na fase tetragonal em temperaturas superiores a $800^\circ C$. Segundo alguns autores a presença da fase cúbica metaestável sugere que o pó possui alta homogeneidade química. Para melhor visualizar a influência do pH e da relação molar Y_2O_3/ZrO_2 na ocorrência de dubletos apresenta-se, na FIGURA 13, os resultados de difração de raios X das amostras precipitadas e pH 8, 9 e 10 e $Y_2O_3/ZrO_2 = 2, 3$ e 5 mol % e calcinadas a $900^\circ C$. Nota-se que o dubleto tende a desaparecer com o aumento da relação Y_2O_3/ZrO_2 , podendo sugerir uma maior predominância da fase cúbica /17, 25, 47/.

A partir dos resultados de difração de raios X pode-se constatar a eficiência do processo de precipitação simultânea para estabilização das fases tetragonal e cúbica da zircônia, uma vez que, nas condições tratadas, a fase estável a 900°C seria a monoclinica, se a ítria não estivesse incorporada à zircônia /25/.

INTENSIDADE (UNIDADES ARBITRÁRIAS)

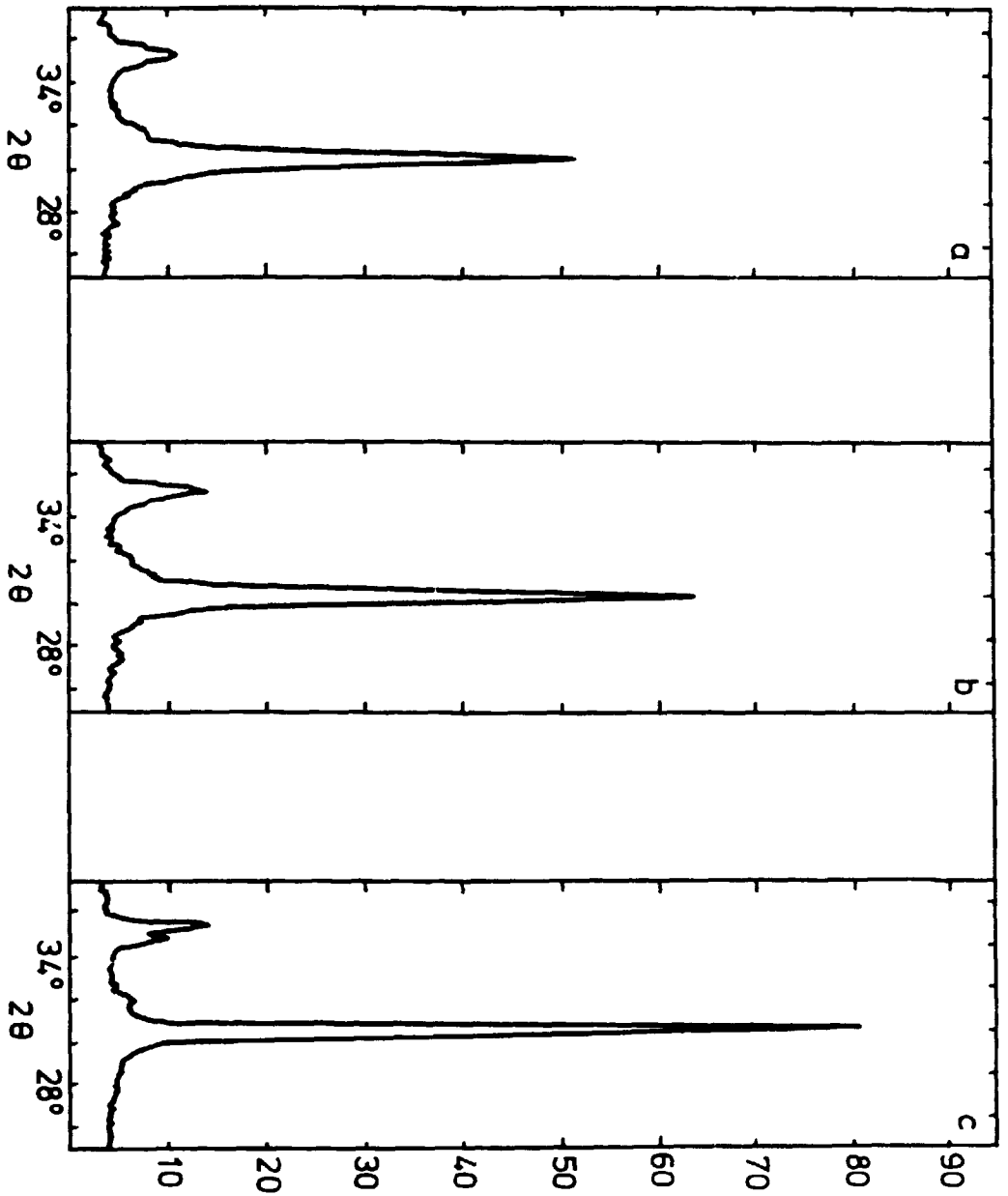


FIGURA 4 - Difractogramas de raios X de pós com 2 mol % de Y_2O_3 obtidos em pH 8 calcinados:
a) 500°C - 1h ; b) 700°C - 1h ; c) 900°C - 1h

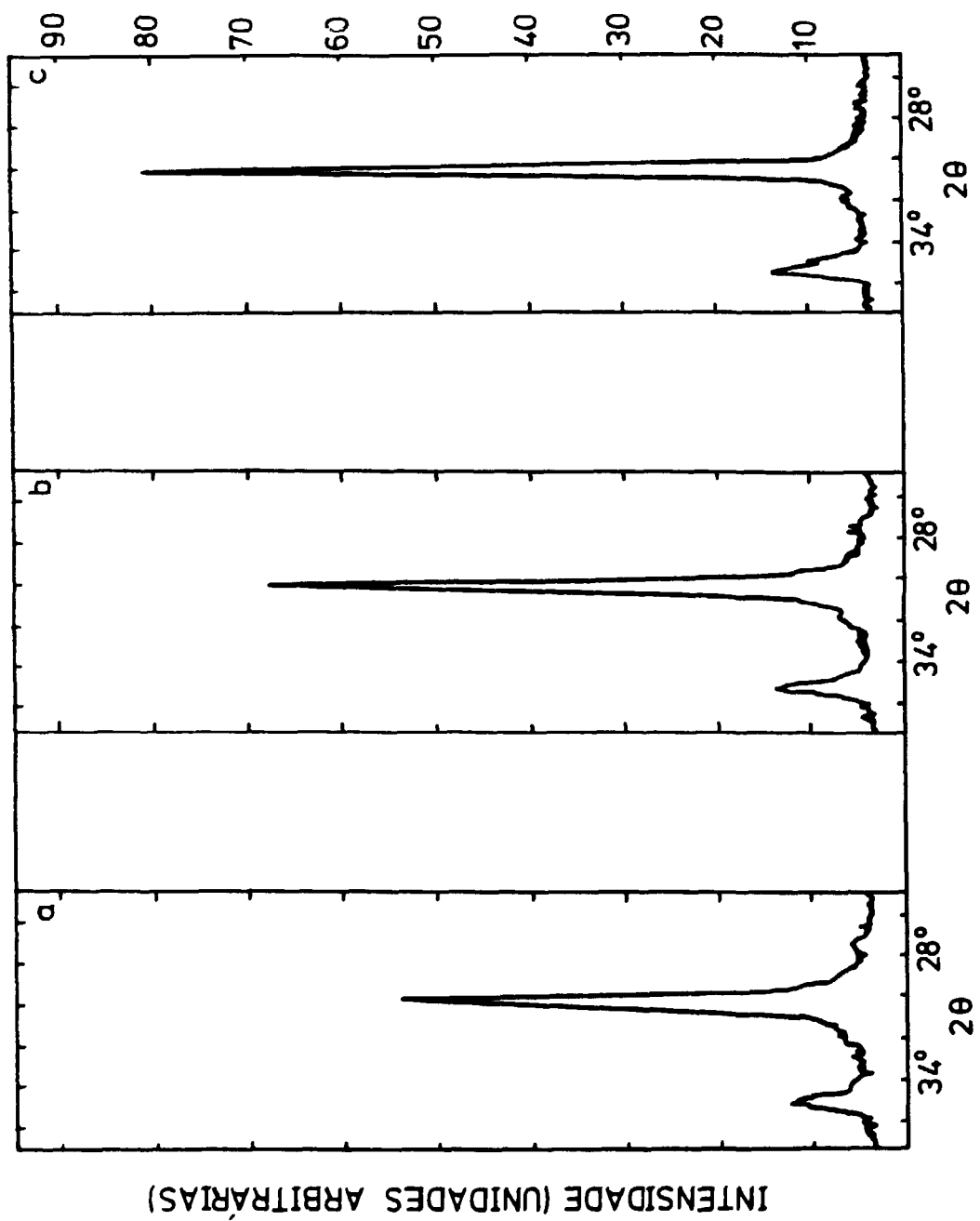


FIGURA 5 - Difratoogramas de raios X de pós com 3 mol % de Y_2O_3 obtidos em pH 8 calcinados:
 a) 500°C - 1h ; b) 700°C - 1h ; c) 900°C - 1h

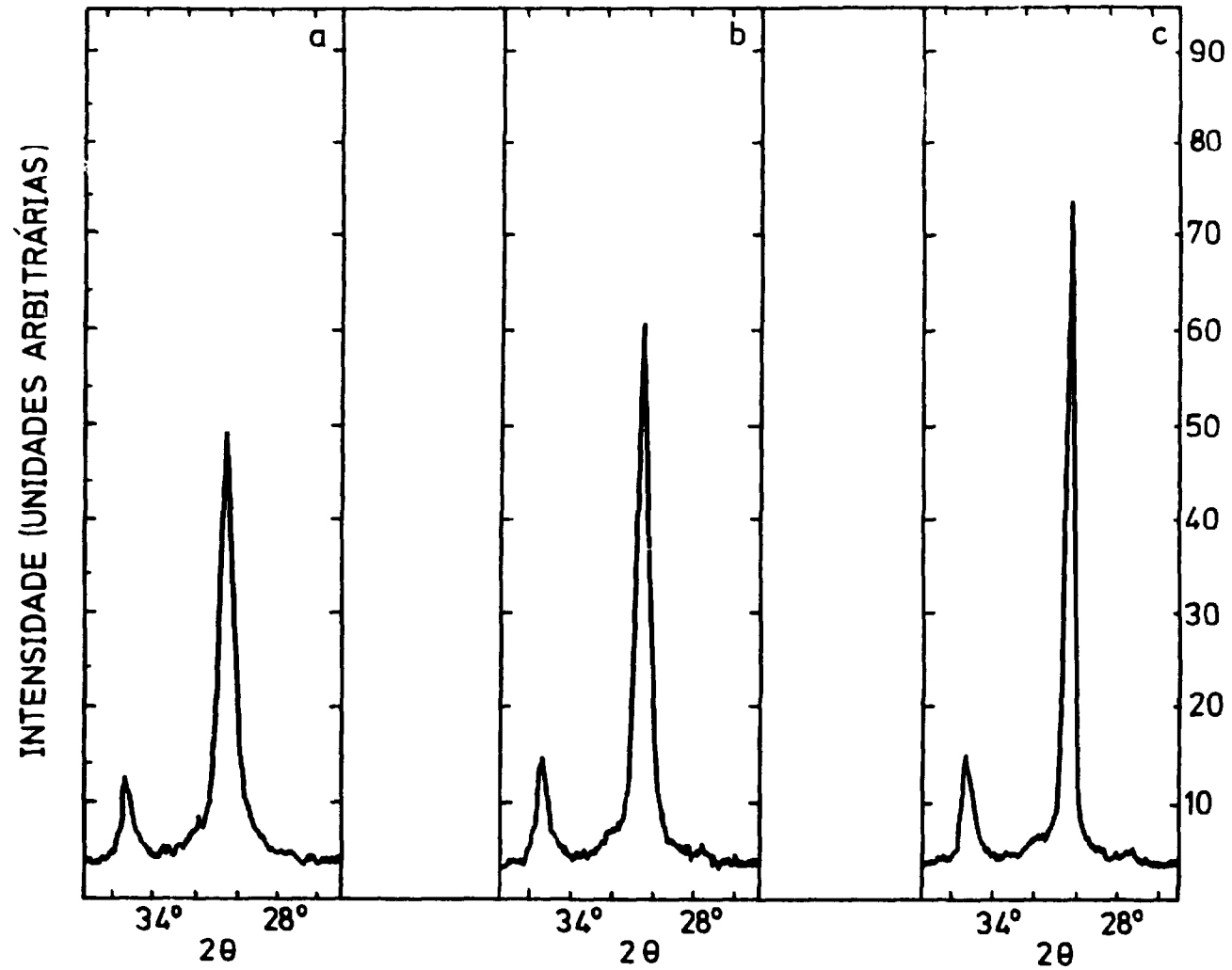


FIGURA 6 - Difratoogramas de raios X de pós com 5 mol % de Y_2O_3 obtidos em pH 8 calcinados:
 a) $500^\circ C - 1h$; b) $700^\circ C - 1h$; c) $900^\circ C - 1h$

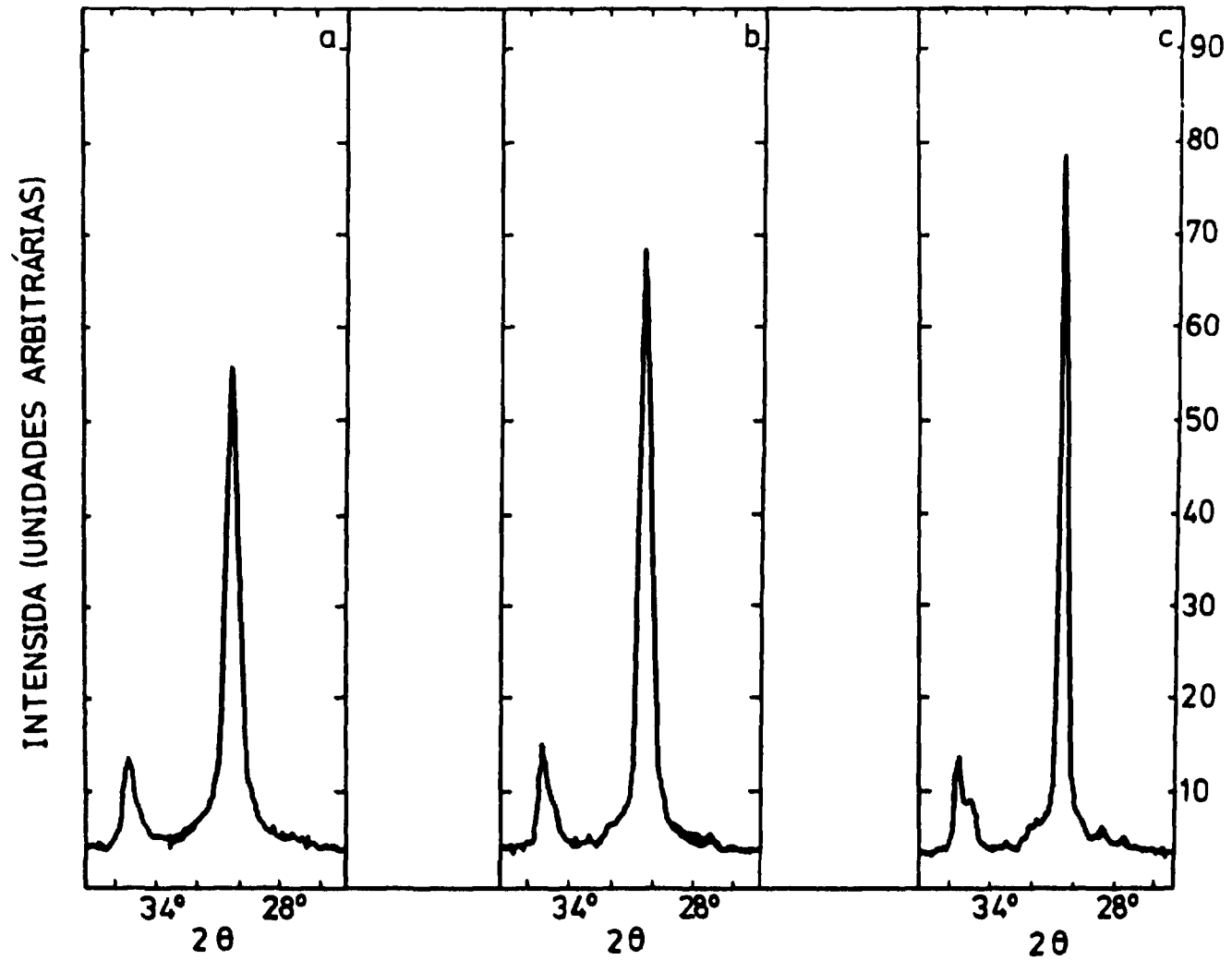


FIGURA 7 - Difratoqramas de raios X de pós com 2 mol % de Y_2O_3 obtidos em pH 9 calcinados:
a) 500°C - 1h ; b) 700°C - 1h ; c) 900°C - 1h

INTENSIDADE (UNIDADES ARBITRÁRIAS)

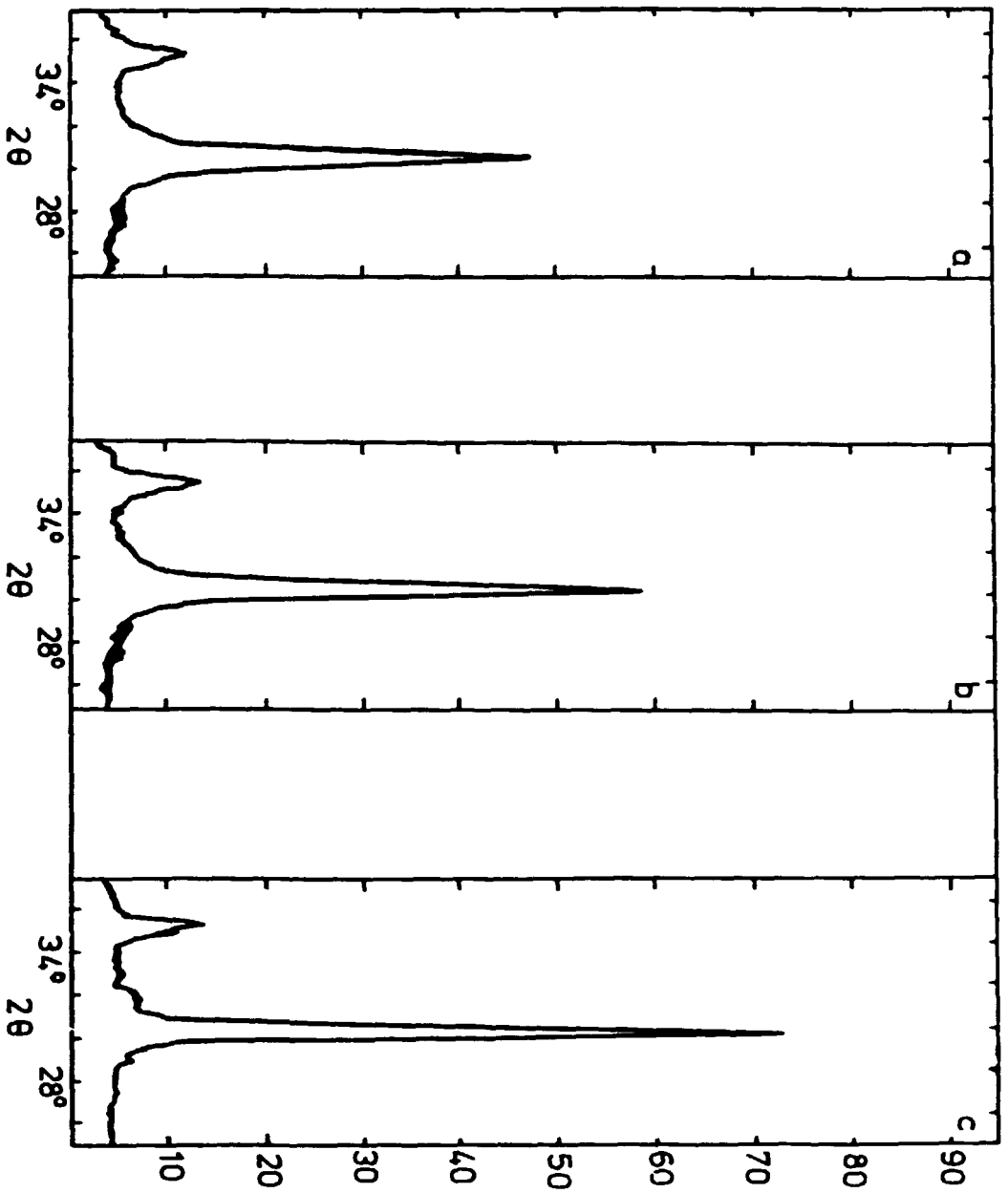


FIGURA 8 - Difractogramas de raios X de pós com 3 mol % de Y_2O_3 obtidos em pH 9 calcinados:

a) 500°C - 1h ; b) 700°C - 1h ; c) 900°C - 1h

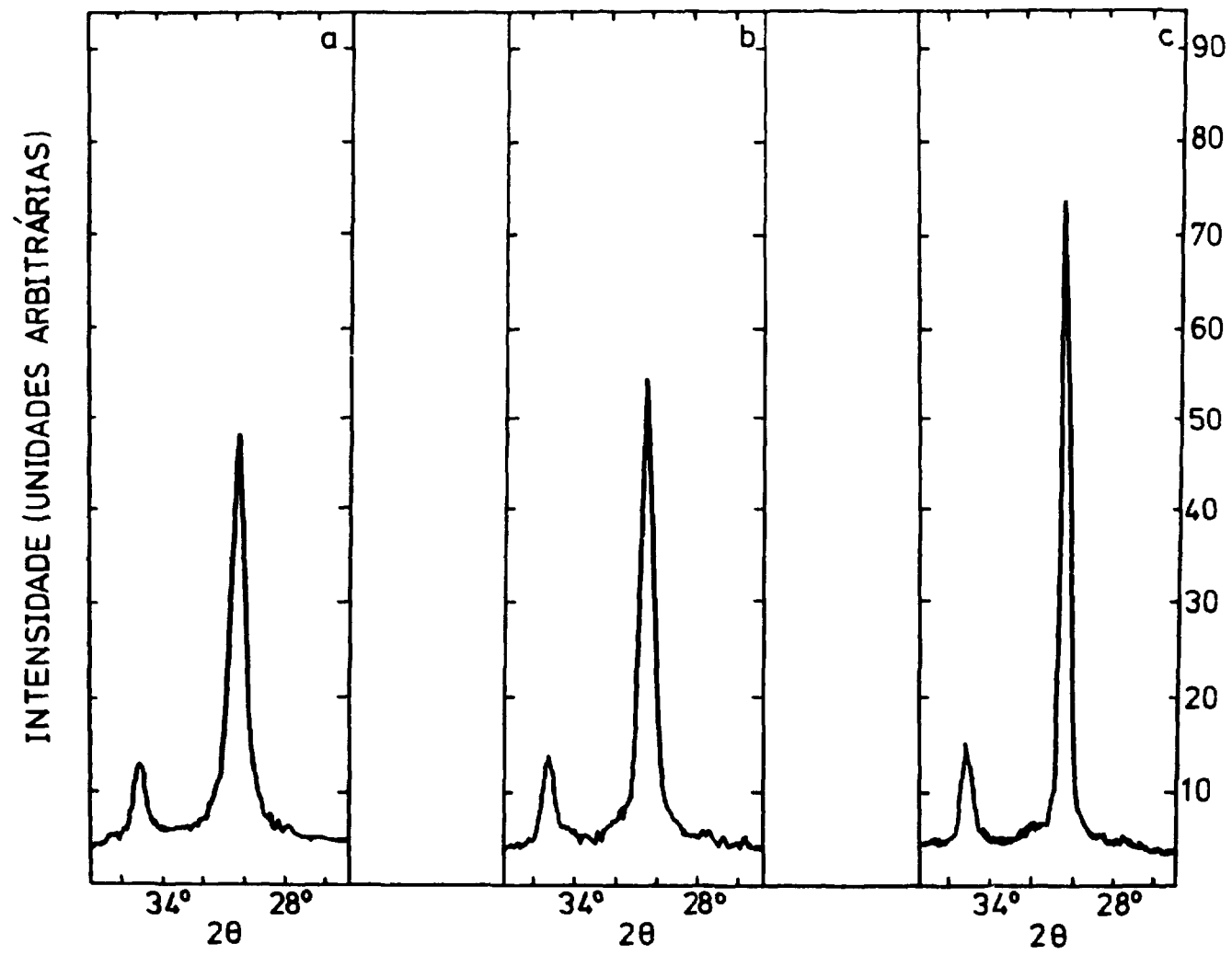


FIGURA 9 - Difratoogramas de raios X de pós com 5 mol % de Y_2O_3 obtidos em pH 9 calcinados:
 a) 500°C - 1h ; b) 700°C - 1h ; c) 900°C - 1h

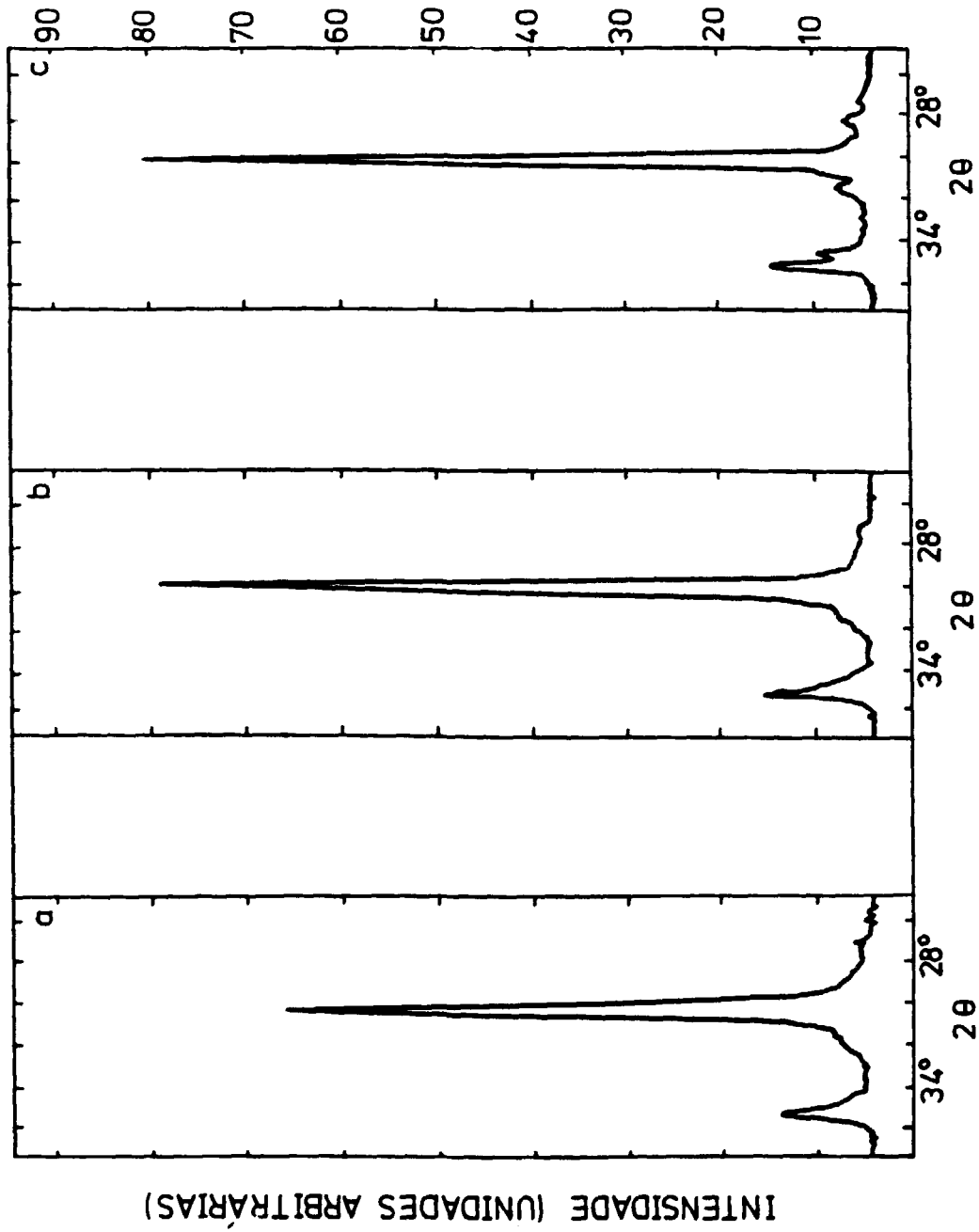


FIGURA 10- Difractogramas de raios X de pós com 2 mol % de Y_2O_3 obtidos em pH 10 calcinados:

a) 500°C - 1h ; b) 700°C - 1h ; c) 900°C - 1h

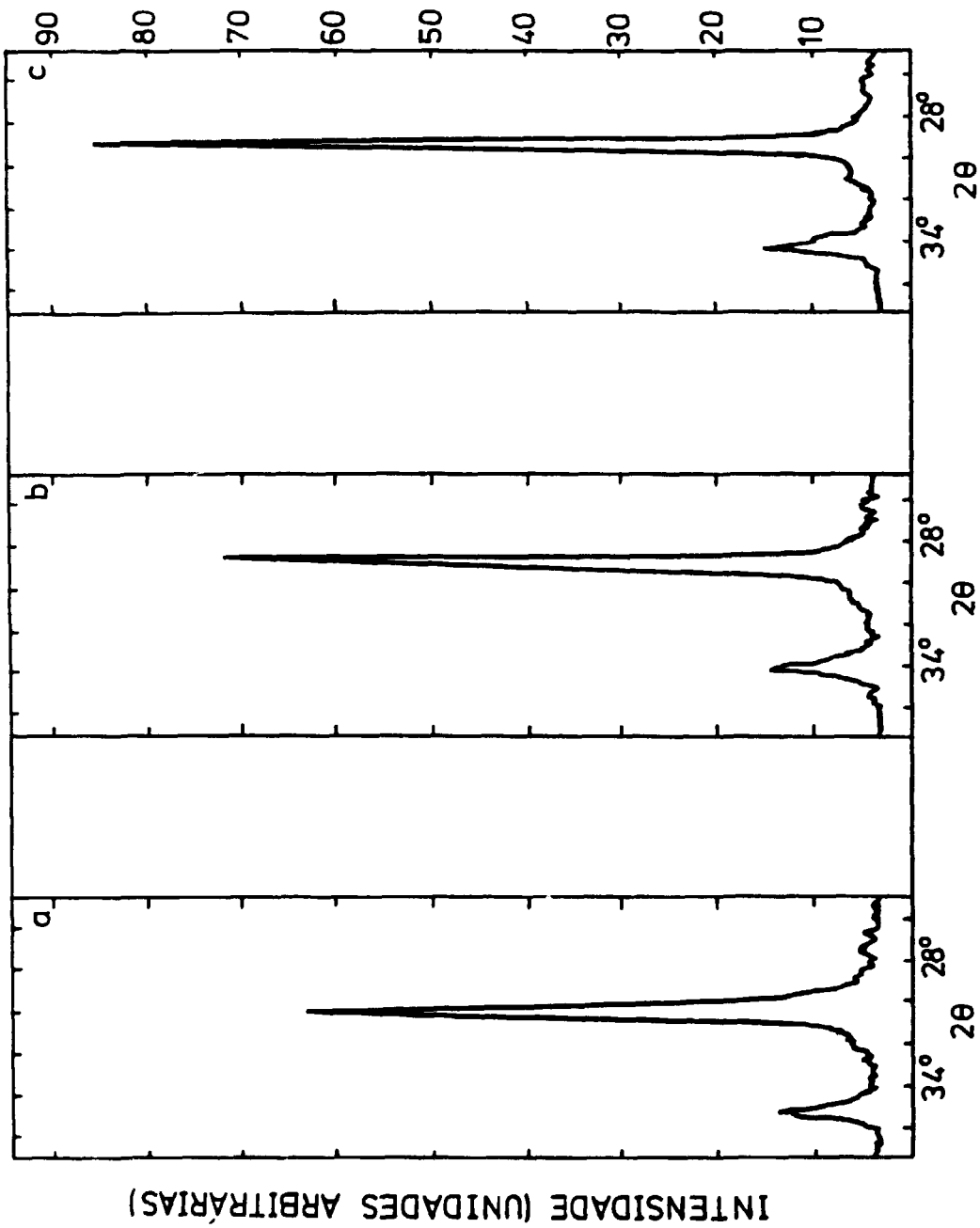


FIGURA 11- Difractogramas de raios X de pós com 3 mol % de Y_2O_3 obtidos em pH 10 calcirados:
 a) $500^\circ C - 1h$; b) $700^\circ C - 1h$; c) $900^\circ C - 1h$

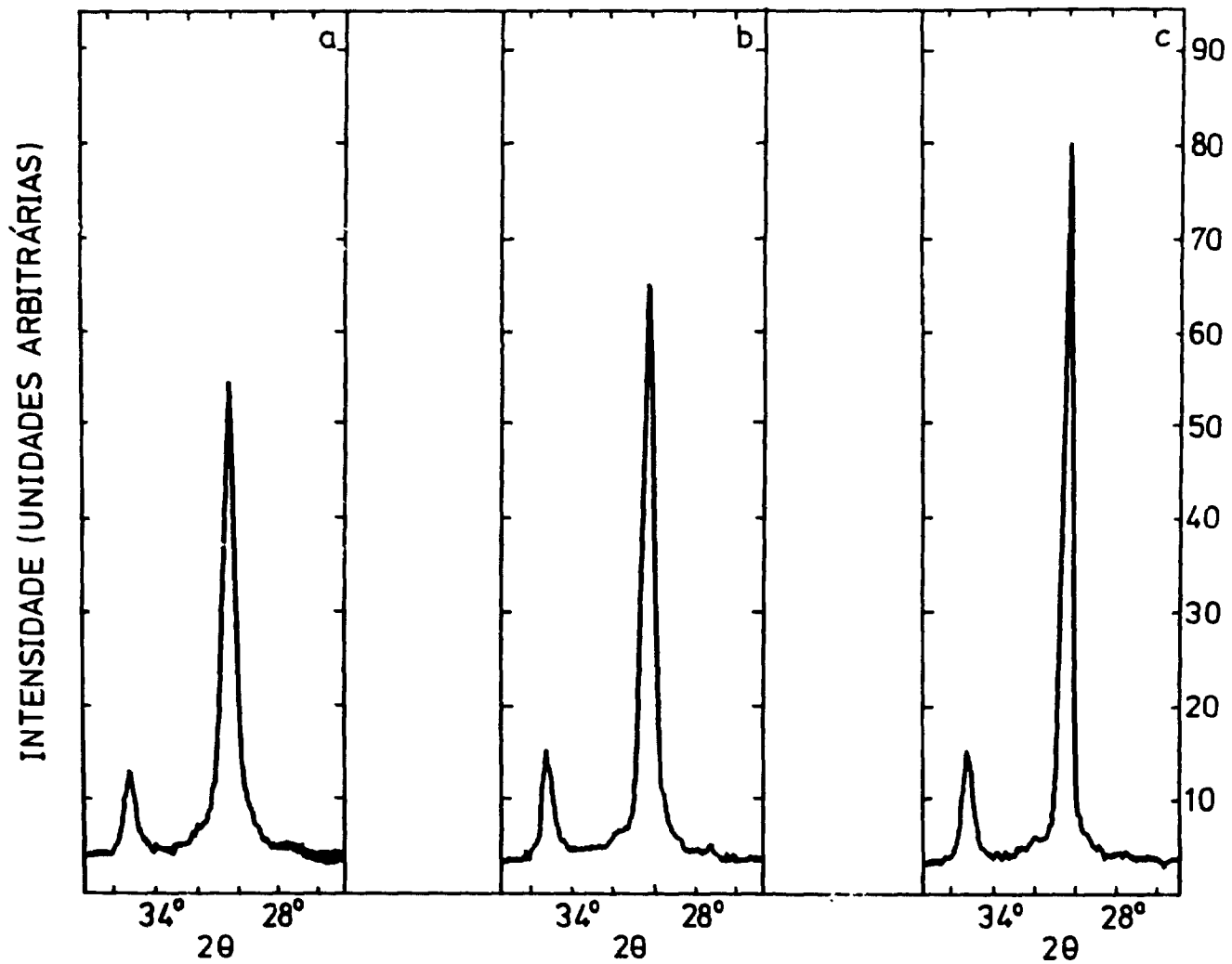


FIGURA 12- Difratoogramas de raios X de pós com 5 mol % de Y_2O_3 obtidos em pH 10 calcinados:
 a) $500^\circ C - 1h$; b) $700^\circ C - 1h$; c) $900^\circ C - 1h$

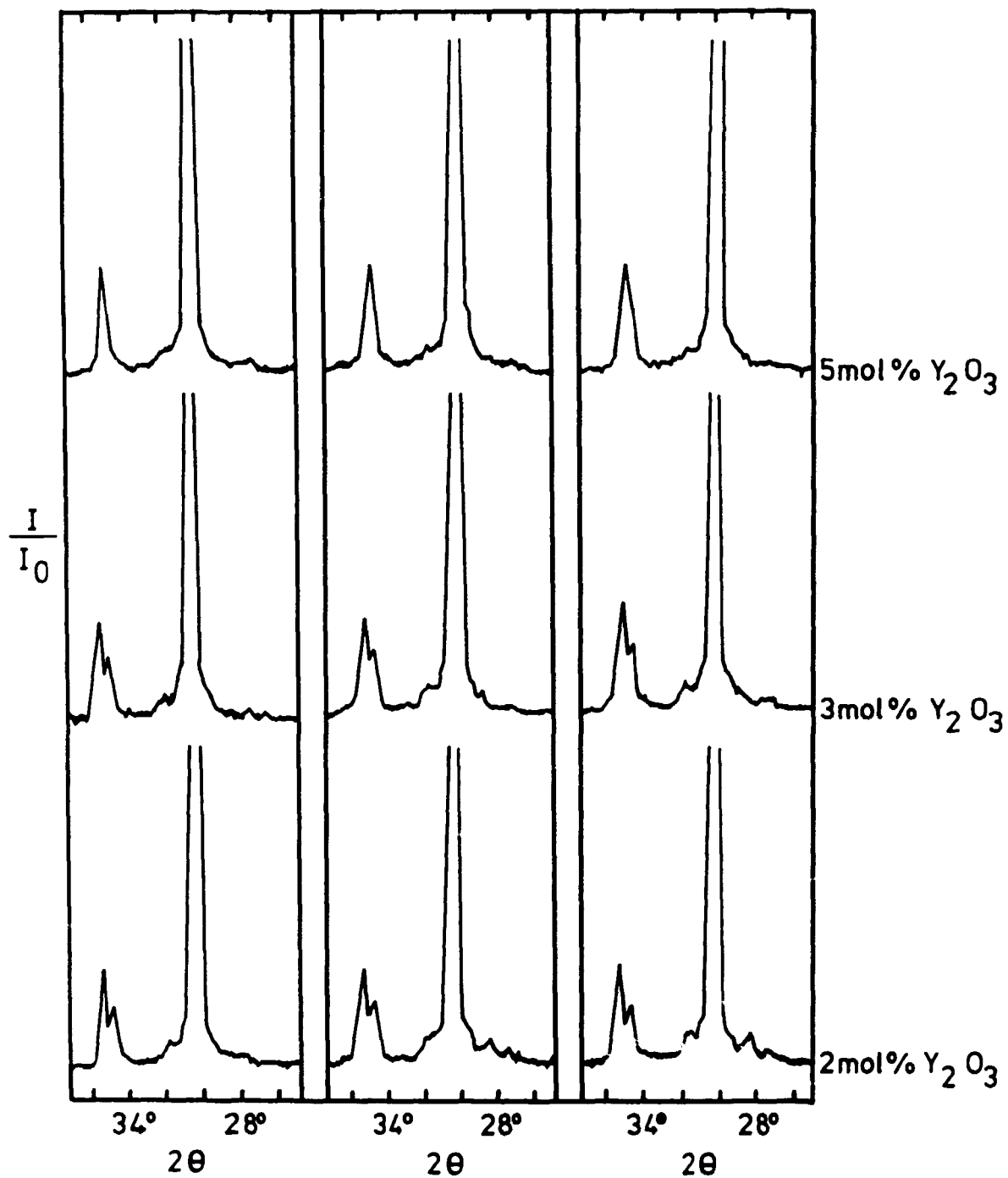


FIGURA 13: Difratoqramas de raios X para amostras com 2, 3 e 5 mol % de Y_2O_3 calcinadas a $900^\circ C$ por 1 hora.

Os tamanhos médios das partículas da zircônia estabilizada foram avaliados principalmente para prever o potencial de aplicação tecnológica do produto obtido. Nesse sentido, utilizou-se a técnica de difração de raios X e a equação de Scherrer para determinar o tamanho médio dos cristalitos (D) a partir das amostras preparadas neste trabalho. Os resultados são apresentados na FIGURA 14 e TABELA 7. Notam-se que os valores de D aumentam com o aumento da temperatura de calcinação, independentemente do pH de precipitação e da relação Y_2O_3/ZrO_2 . Observou-se, também, um maior crescimento dos cristalitos para pH 10, quando comparado com os valores de pH 8 e 9 /28/.

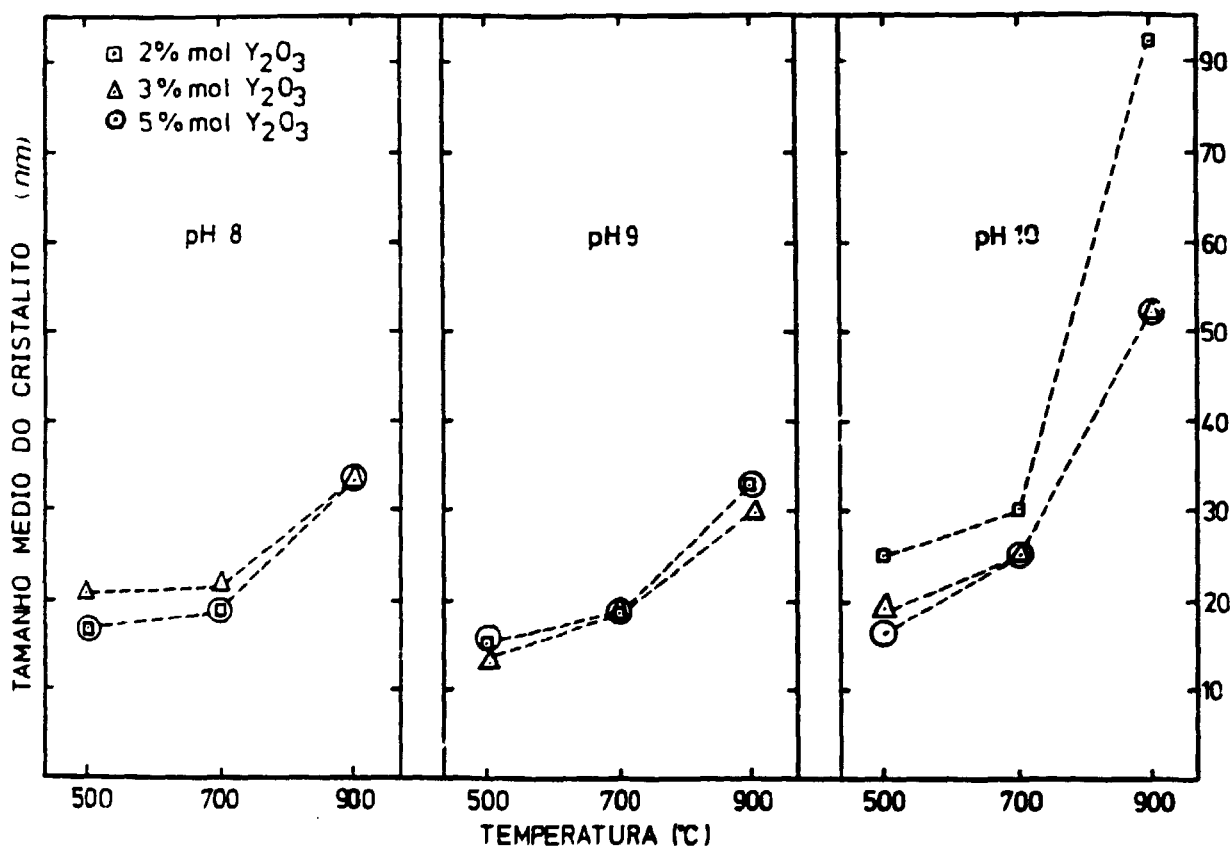


FIGURA 14 - Tamanho médio de cristalito (por DRX) em função da temperatura de calcinação por 1 hora de pós de Y_2O_3 / ZrO_2 .

TABELA 7: Tamanhos médios das partículas e cristallitos determinados pelas técnicas de Adsorção Gasosa e Difração de raios X dos pós calcinados.

pH de precipitação	Y ₂ O ₃ (% molar)	T (°C)	D (nm)	D* (nm)	S (m ² /g)
8	2	500	16,8	13,3	74
		700	18,8	20,0	49
		900	-	48,9	20
	3	500	20,9	14,8	67
		700	21,5	23,3	42
		900	33,0	60,3	16
	5	500	16,8	16,9	58
		700	18,8	29,0	34
		900	38,0	71,4	14
9	2	500	15,2	14,6	67
		700	18,8	20,9	47
		900	38,0	39,3	25
	3	500	13,8	13,1	75
		700	18,8	19,4	51
		900	30,1	37,5	26
	5	500	15,2	12,2	81
		700	18,8	17,1	57
		900	38,0	48,3	20
10	2	500	25,0	20,1	49
		700	30,1	32,7	30
		900	90,5	52,9	19
	3	500	18,8	18,5	53
		700	25,0	27,5	36
		900	52,6	49,4	20
	5	500	16,8	17,1	58
		700	25,0	27,7	35
		900	52,6	51,0	19

Obs.: T - Temperatura de calcinação

D - Tamanho médio de cristallito calculado a partir da análise de difração de raios X

D* - Tamanho médio das partículas calculado a partir da análise de adsorção gasosa (método BET)

S - Área de superfície específica (método BET)

IV.4.3 - ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA

A área de superfície específica foi determinada pela técnica de adsorção gasosa (método B.E.T.) para os pós de zircônia obtidos neste trabalho. Os resultados são apresentados na TABELA 7 e FIGURA 15. Observou-se que, em relação às temperaturas de calcinação estudadas (500, 700 e 900°C), houve um decréscimo na área superficial com o aumento da temperatura, independentemente do pH de precipitação e relação molar /25/.

Quando comparados os valores da área superficial em relação ao pH de precipitação foi observado que os mesmos são maiores para pH 9, como apresentados na FIGURA 16.

A partir dos valores de área de superfície específica método B.E.T. foram calculados o tamanho médio das partículas (equação de Johnson). Embora os valores do tamanho de cristalito por DRX apresentem uma melhor precisão (equação de Scherrer), quando comparados a obtenção do tamanho médio de partículas são menos utilizados devido as facilidades operacionais do método B.E.T. conforme confirma a literatura. /20, 21, 31/.

É interessante notar que houve boa aproximação entre os valores do tamanho das partículas determinados a partir da área de superfície específica (D^*) e da análise por difração de raios X (D), como apresentado na TABELA 7 /50/.

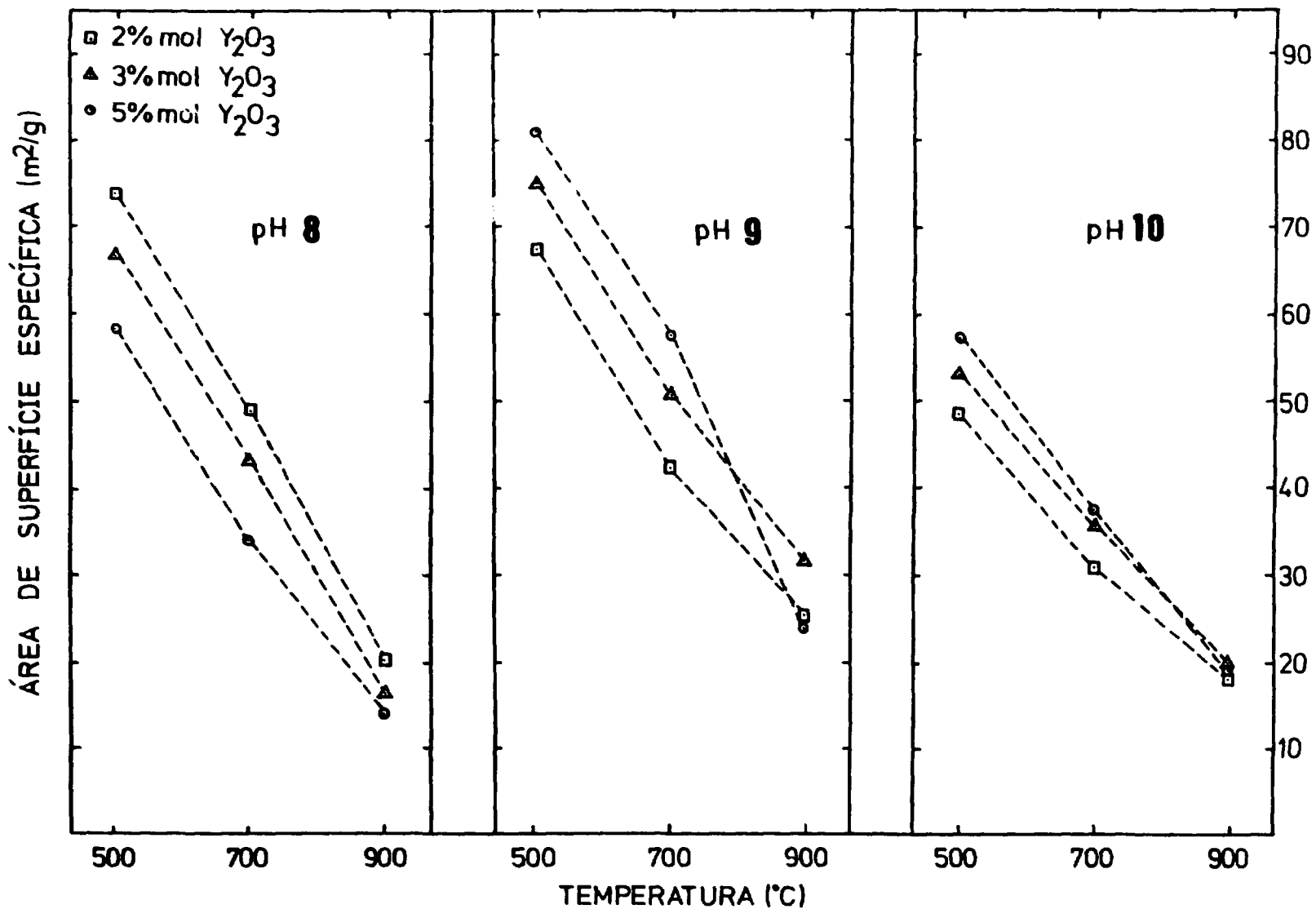


FIGURA 15 - Área de superfície específica (pelo método BET) dos pós de Y₂O₃ / ZrO₂ em função da temperatura de calcinação por 1 hora.

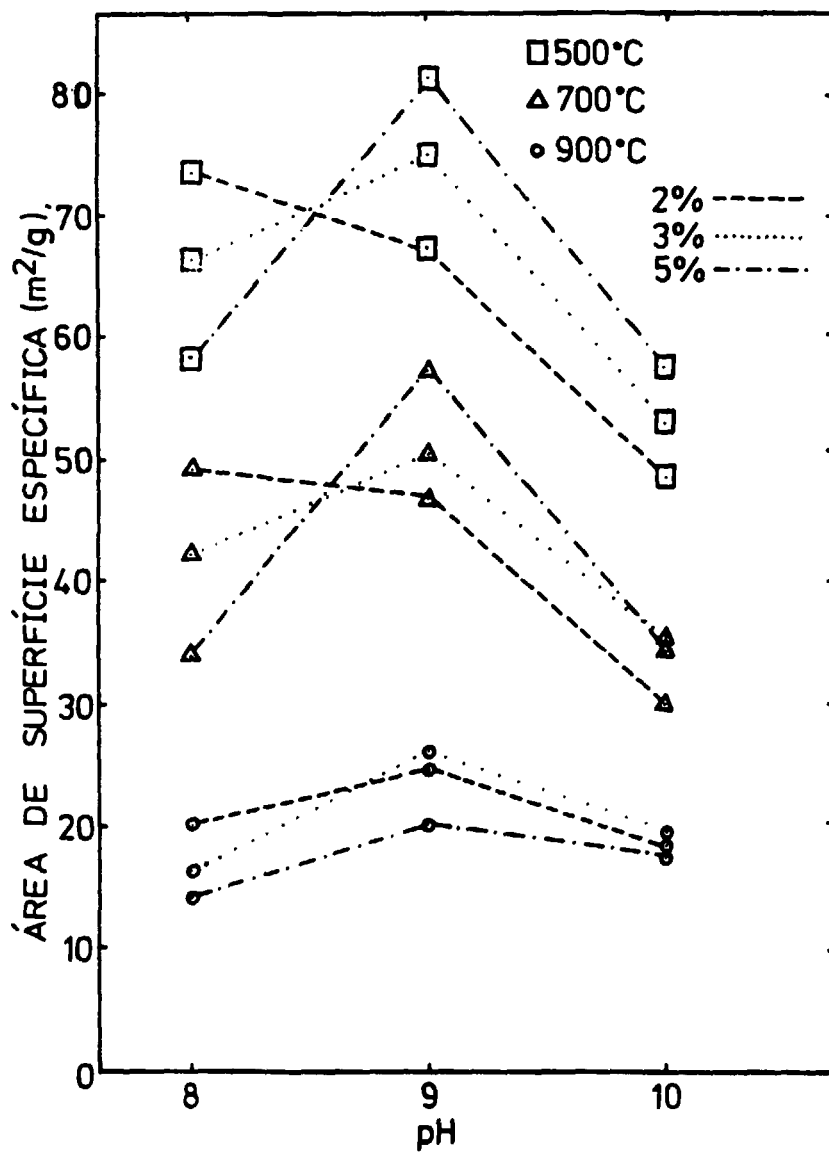


FIGURA 16 - Área de superfície específica (pelo método BET) do pó calcinado sob diferentes temperaturas por pH de precipitação.

IV.4.4 - DENSIDADE DOS PÓS CALCINADOS

Para a determinação da densidade real das partículas, após calcinação, utilizou-se a técnica de picnometria de hélio.

Os resultados obtidos são apresentados na TABELA 8. Pode-se observar grande dispersão nos resultados em comparação com o valor teórico ($\approx 6,0 \text{ g/cm}^3$). Cada valor de densidade representa uma média entre 10 medidas experimentais.

TABELA 8 - Resultados dos pós calcinados (ρ), a verde dos compactados (ρ_1), geométrica (ρ_2) e hidrostática (ρ_3) das amostras sinterizadas, densidade relativa após sinterização ($\% \rho_t$) e porcentagem de retração linear ($\% R$).

pH de precipitação	[Y ₂ O ₃] (mol %)	T (°C)	ρ	ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_t (%)	% R
			(g/cm ³)					
8	2	500	5,8	2,29	4,23	4,33	70,9	51,5
		700	5,7	2,36	4,17	4,22	69,1	46,6
		900	6,4	2,67	4,35	4,41	72,2	39,8
	3	500	6,1	2,55	3,76	3,85	63,3	32,8
		700	6,3	2,62	3,71	3,81	62,6	32,8
		900	7,3	2,72	3,50	3,85	63,3	29,2
	5	500	5,6	2,77	3,67	3,79	62,8	32,3
		700	6,5	2,91	3,88	3,99	66,1	30,3
		900	6,2	2,97	3,64	3,79	62,8	19,3
9	2	500	5,5	1,86	5,34	5,58	91,4	67,1
		700	5,6	2,00	5,52	5,65	92,5	65,0
		900	6,3	2,27	5,60	5,69	93,2	63,8
	3	500	5,9	1,93	4,93	4,98	81,9	63,8
		700	5,9	2,06	5,02	5,12	84,2	61,7
		900	6,4	2,23	5,06	5,16	84,8	57,0
	5	500	5,8	2,41	4,64	4,75	78,7	54,5
		700	6,2	2,43	4,56	4,64	76,9	50,5
		900	6,0	2,53	4,54	4,65	77,0	45,3
10	2	500	5,1	1,91	4,70	4,82	78,9	61,5
		700	6,2	2,01	4,72	4,73	77,5	58,7
		900	6,2	2,29	4,83	4,88	79,9	53,5
	3	500	6,0	1,90	4,82	4,84	79,6	62,6
		700	6,0	2,03	3,88	4,95	81,4	49,6
		900	7,4	2,23	4,91	5,07	83,3	55,7
	5	500	5,5	2,08	4,21	5,18	85,8	54,2
		700	6,7	2,13	4,12	4,19	69,4	50,7
		900	7,0	2,33	4,34	4,46	73,9	47,5

- ρ - Densidade real dos pós calcinados (picnometria de hélio)
 ρ_1 - Densidade geométrica a verde das pastilhas
 ρ_2 - Densidade geométrica das pastilhas sinterizadas
 ρ_3 - Densidade hidrostática das pastilhas sinterizadas
 $\% \rho_t$ - Densidade relativa após sinterização
 $\% R$ - Porcentagem de retração após a sinterização
 obs. - Ao invés da apresentação dos resultados com o desvio padrão, optaram-se pelos resultados com algarismos significativos.

IV.4.5 - DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE PARTÍCULAS

Foram realizados ensaios para determinação de tamanhos de partículas em todas as amostras preparadas neste trabalho. Com o objetivo de diminuir tempo e custo operacional além de se verificar o método da precipitação simultânea as amostras não sofreram o processo de moagem convencional com períodos geralmente superiores a 70 horas, dessa forma optou-se por verificar o comportamento do pó apenas com a desaglomeração manual por 20 minutos em almofariz de ágata na presença de álcool etílico e isopropílico.

De modo geral, as curvas de distribuição de tamanhos de partículas, determinadas para todas as amostras, eram muito semelhantes. A título de comparação, apresentam-se na FIGURA 17 as curvas de distribuição de tamanhos de partículas para amostras obtidas na relação molar igual a 2% e pH a 8, 9 e 10 calcinados a 500, 700 e 900 °C. Como pode-se observar, não foi notada nenhuma diferença significativa entre os resultados, o que indica que o material de partida era constituído de aglomerados. Essa observação foi confirmada a partir da análise por microscopia eletrônica de varredura, apresentada no item a seguir.

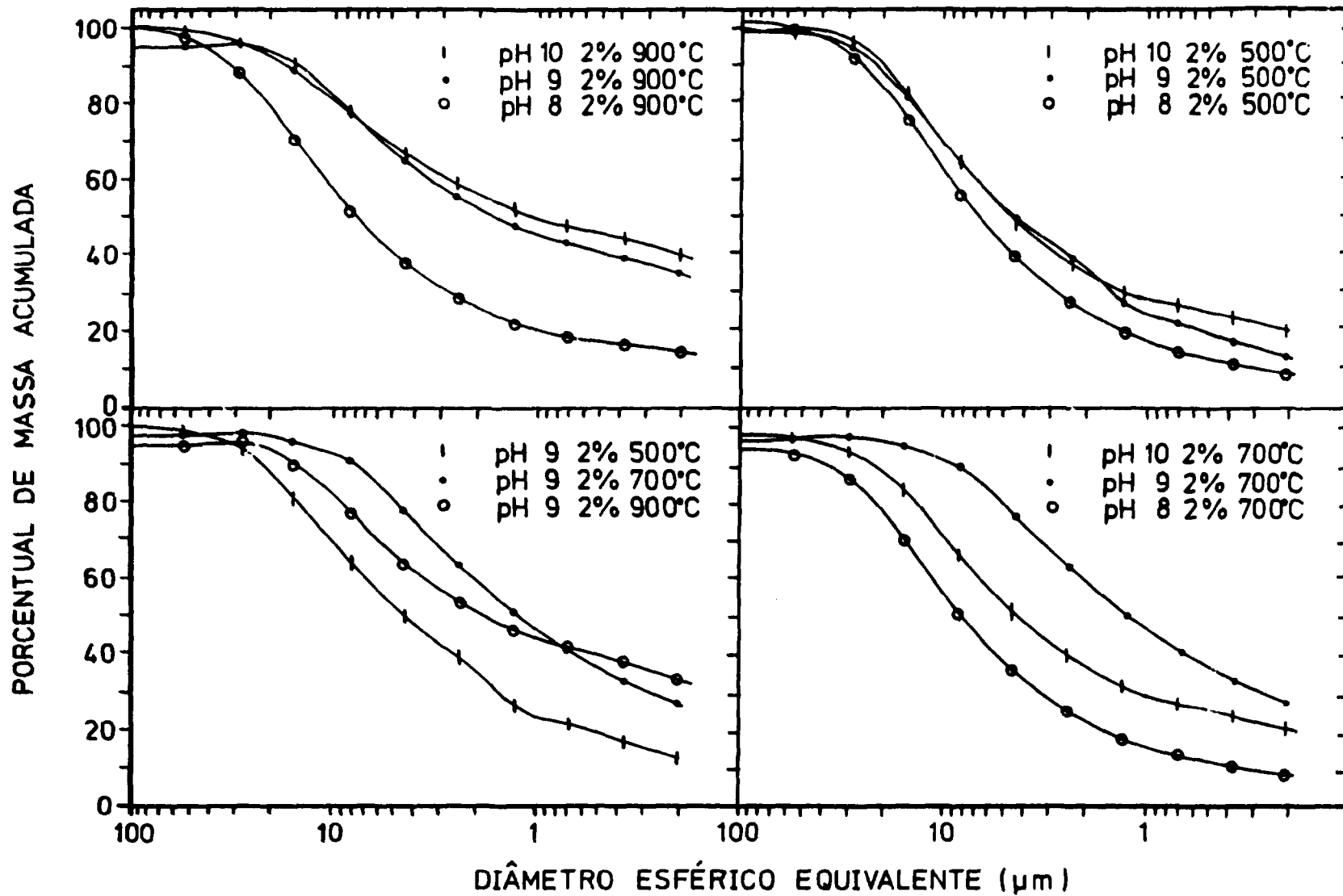


FIGURA 17 - Curvas de distribuição de tamanhos de partículas obtidas de pós com 2 mol % de Y_2O_3 em função do pH e temperatura de calcinação.

IV.4.6 - ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Conforme já mencionado, os resultados da análise por microscopia eletrônica de varredura confirmam a presença de aglomerados em todas as amostras após a calcinação, como mostrado nas FIGURAS 18, 19 e 20. Pode-se observar que as amostras obtidas em pH 8 apresentam aglomerados relativamente maiores que em pH 9 e 10. A micrografia da FIGURA 21, com maior aumento, evidencia a formação de aglomerados por partículas sub-micrométricas.

Estes resultados mostram que o processo de precipitação simultânea, não somente proporciona a estabilização da zircônia, como também permite a obtenção de tamanhos de partículas pequenas, necessários não somente à estabilização das fases como também à uma adequada densificação durante a sinterização desse material. Contudo, é necessário um controle mais rígido, principalmente na etapa de desidratação do hidróxido precipitado, para evitar formação de aglomerados fortes /30, 41, 57/.

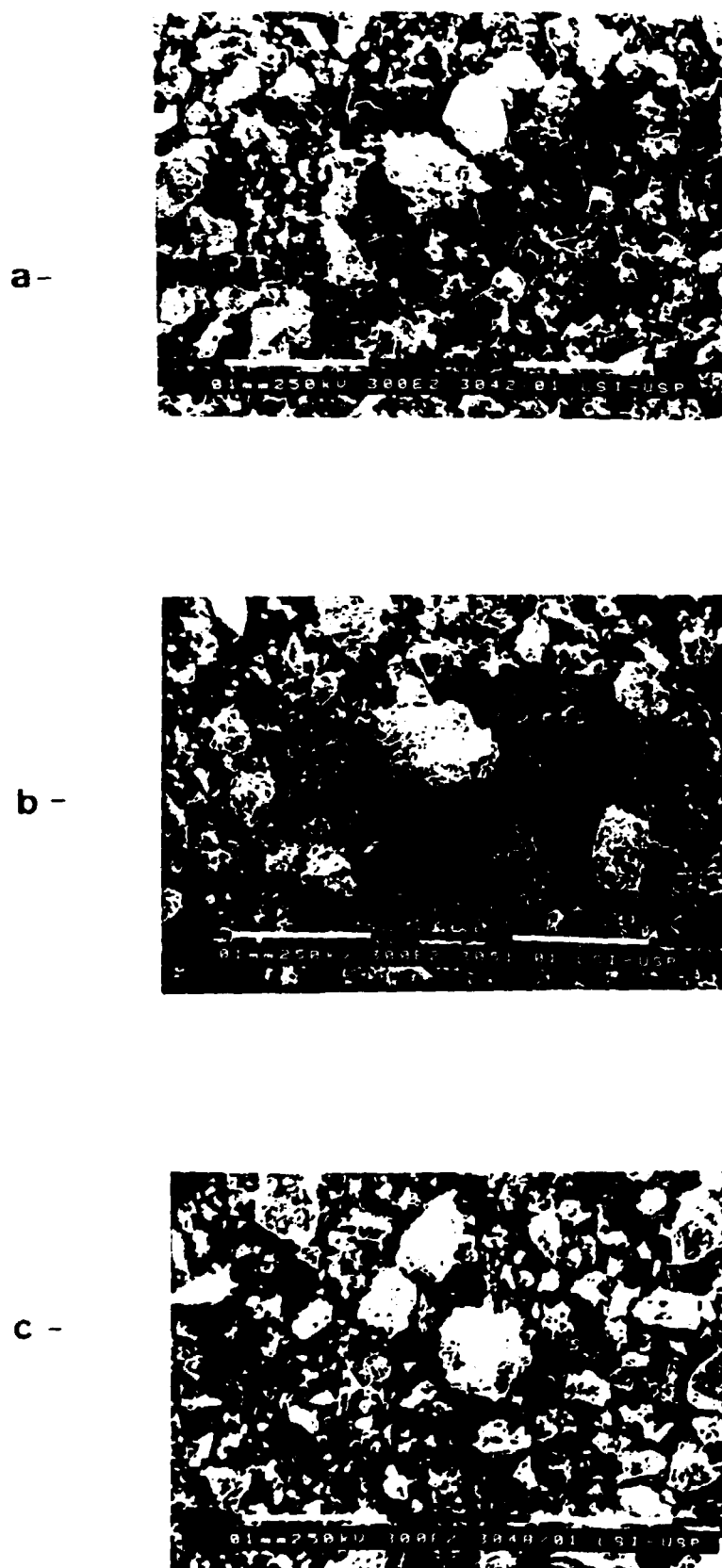


FIGURA 18 - Micrografias das amostras de zircônia estabilizadas obtidas em pH 8 com 2 mol % de Y_2O_3 calcinadas:

a) $500^\circ C - 1h$; b) $700^\circ C - 1h$; c) $900^\circ C - 1h$

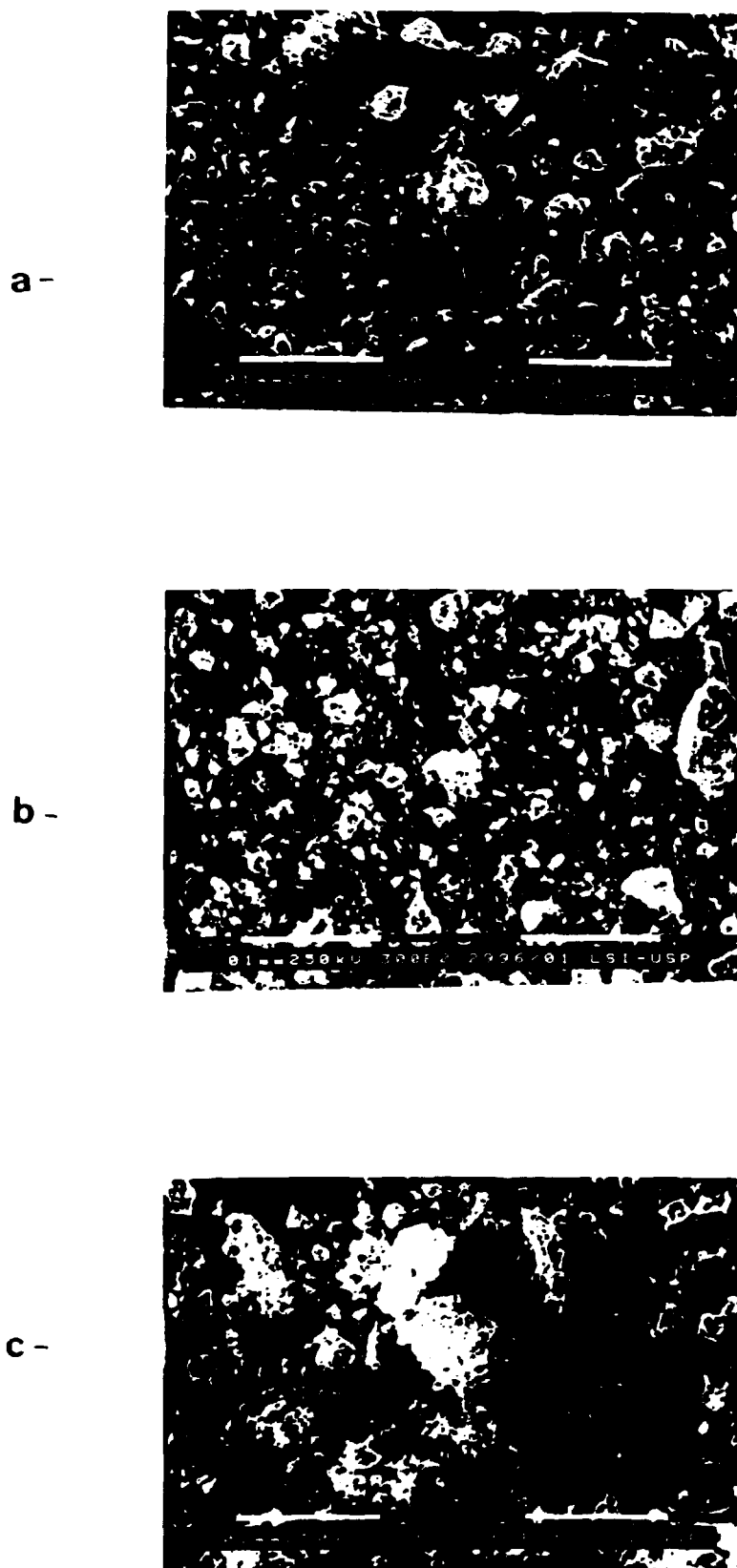


FIGURA 20 - Micrografias das amostras de zircônia estabilizadas obtidas em pH 10 com 2 mol % de Y_2O_3 calcinadas:

a) $500^\circ C - 1h$; b) $700^\circ C - 1h$; c) $900^\circ C - 1h$

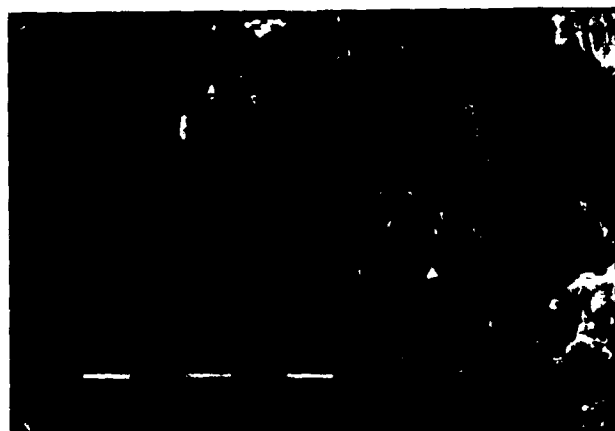


FIGURA 21 - Micrografia da amostra de zircônia estabilizada com 3 mol % de Y_2O_3 obtida em pH 9 calcinada a $700^\circ C$ por 1 hora.

IV.5 - COMPACTAÇÃO E SINTERIZAÇÃO

Os ensaios de compactação e sinterização foram realizados apenas para avaliar o potencial de sinterabilidade dos pós de zircônia estabilizada, preparada nas condições já descritas neste trabalho /31, 41/.

As amostras foram compactadas uniaxialmente com carga de uma tonelada numa matriz de 12 mm de diâmetro.

IV.5.1 - DENSIDADE GEOMÉTRICA E HIDROSTÁTICA

Na TABELA 8 são apresentados os valores de densidade geométrica das pastilhas a verde (ρ_1). Como pode ser observado na FIGURA 22, as amostras preparadas em pH 8 apresentaram maior densificação a verde. Por outro lado, após a sinterização a 1500°C por 1 hora, as amostras preparadas em pH 8 apresentaram a mais baixa densificação entre todas as condições testadas.

É interessante notar que as amostras preparadas em pH 9 apresentaram uma maior densificação, principalmente com 2 mol % de Y_2O_3 , que, sem uma preparação rigorosa das amostras, isto é, sem estudo de moagem, compactação e sinterização, foi possível atingir uma densidade superior a 90 % da densidade teórica. Com o aumento do teor de ítria, observou-se uma tendência à diminuição da densificação.

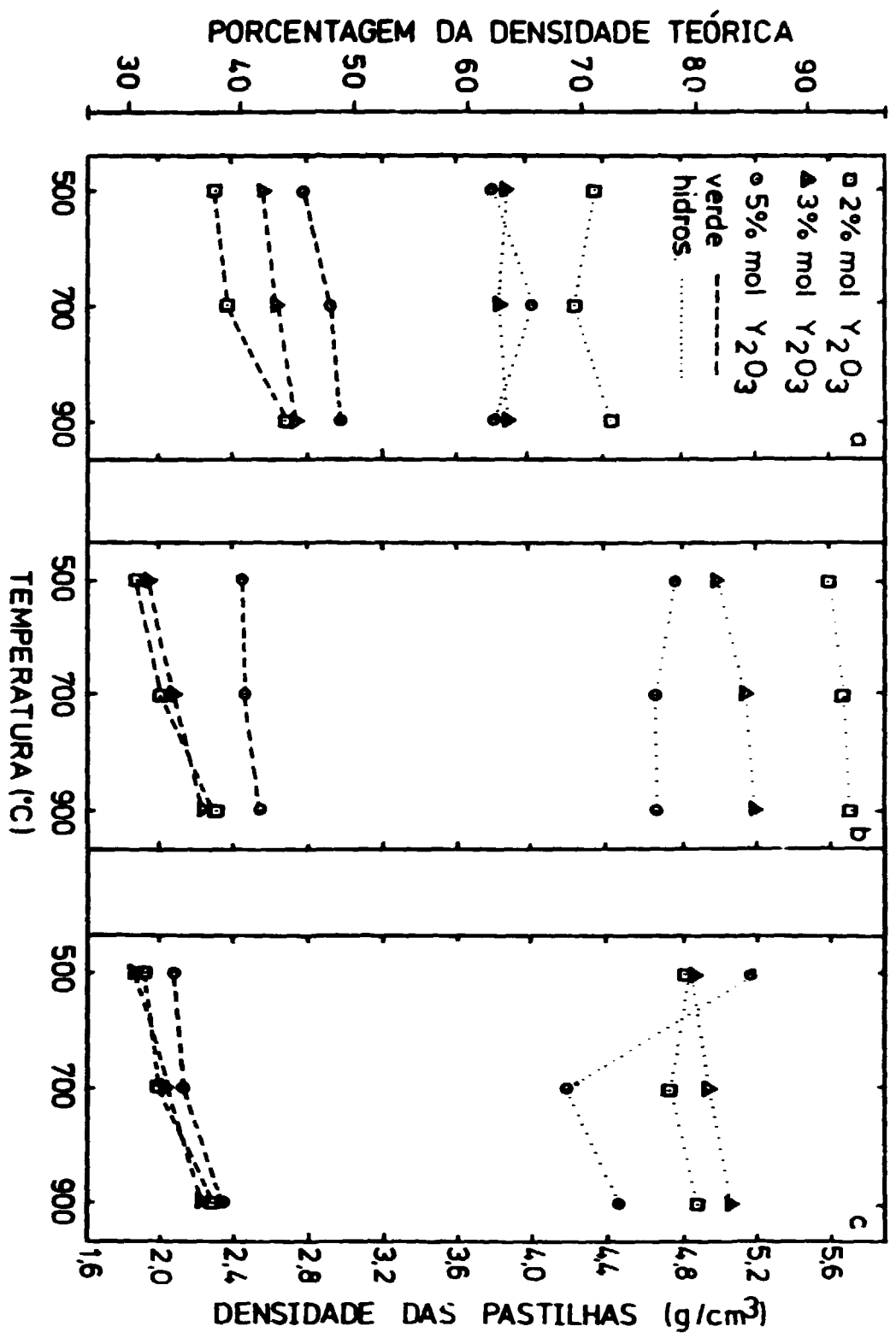


FIGURA 2 - Densidade geométrica a verde e hidrostática de pastilhas sinterizadas a 1500°C/1 hora.
 a) pH 8 ; pH 9 ; pH 10

IV.5.2 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os resultados de difração de raios X referentes às amostras sinterizadas a 1500°C por 1 hora são apresentados nas FIGURAS de 23 a 31. A partir dos resultados de difração de raios X determinou-se, conforme mencionado no item III.6, as concentrações da fase tetragonal e os resultados são apresentados na TABELA 09.

A FIGURA 23 apresenta os resultados para as amostras preparadas em pH 8, relação molar de 2 % de ítria e calcinação a 500, 700 e 900°C por 1 hora, observando a existência das fases tetragonal e monoclinica. Como nas condições de sinterização das amostras com 2 e 3 mol % de Y_2O_3 , apenas a fase tetragonal é estável, os resultados, principalmente nas FIGURAS 23 e 29 de difração de raios X sugerem a ocorrência de transformação da fase tetragonal para monoclinica. Isto é de se esperar quando o tamanho das partículas e/ou grãos de zircônia são superiores ao tamanho crítico (em geral maiores que 1 μm). Nessas condições, ocorre a transformação espontânea tetragonal para monoclinica /3, 17/.

As amostras obtidas em pH 9 e com 2 mol % de Y_2O_3 (FIGURA-26) apresentaram a menor concentração da fase monoclinica (ou seja 97% da fase t- ZrO_2), quando comparadas às obtidas em pH 8 e 10 (FIGURAS 23 e 29) como pode ser observado na TABELA 9. Em relação às concentrações molares de 3 e 5 mol % de Y_2O_3 determinou-se uma concentração da fase tetragonal (ou cúbica) superior a 97% para todas as condições de pH e temperatura de calcinação (FIGURAS 24, 25, 27, 28, 30 e 31).

A presença do dubleto na região de 2θ próximo a 35° foi observada para pH 9, nas concentrações de 2 e 3 mol %, e pH 8 e 10, na concentração de 3 mol %, independente da temperatura de calcinação (FIGURAS 24, 26, 27 e 30). Com 5 mol % de Y_2O_3 apenas um único pico foi observado na região de 35° (FIGURAS 25, 28 e 31), independente do pH e temperatura de calcinação /48/.

É interessante observar na TABELA 9 que a presença da fase monoclínica foi mais acentuada para valores de pH 8 e 10, na relação Y_2O_3/ZrO_2 igual a 2.

TABELA 9 - Resultados de porcentagem de fase tetragonal para as pastilhas sinterizadas a 1500°C por 1 hora.

Ensaio pH	Y ₂ O ₃ %molar	Temp. de calcinação°C	% t ₁	% t ₂
8	2	500	55,7	33,9
		700	53,6	31,4
		900	68,7	43,5
	3	500	98,7	97,4
		700	98,0	96,6
		900	98,7	97,8
	5	500	100,0	98,2
		700	98,5	96,6
		900	97,6	95,8
9	2	500	97,6	92,6
		700	98,1	93,0
		900	98,9	95,7
	3	500	97,6	95,8
		700	98,9	97,3
		900	100,0	100,0
	5	500	100,0	99,8
		700	100,0	100,0
		900	100,0	99,5
10	2	500	57,8	28,2
		700	42,3	19,3
		900	85,9	62,1
	3	500	98,6	97,2
		700	100,0	99,0
		900	98,9	96,8
	5	500	98,2	98,2
		700	98,8	97,6
		900	98,0	96,6

Obs.: $t_1 = \frac{t(111)}{t(111) + m(111)} \cdot 100$

$t_2 = \frac{t(111)}{t(111) + m(11\bar{1}) + m(111)} \cdot 100$

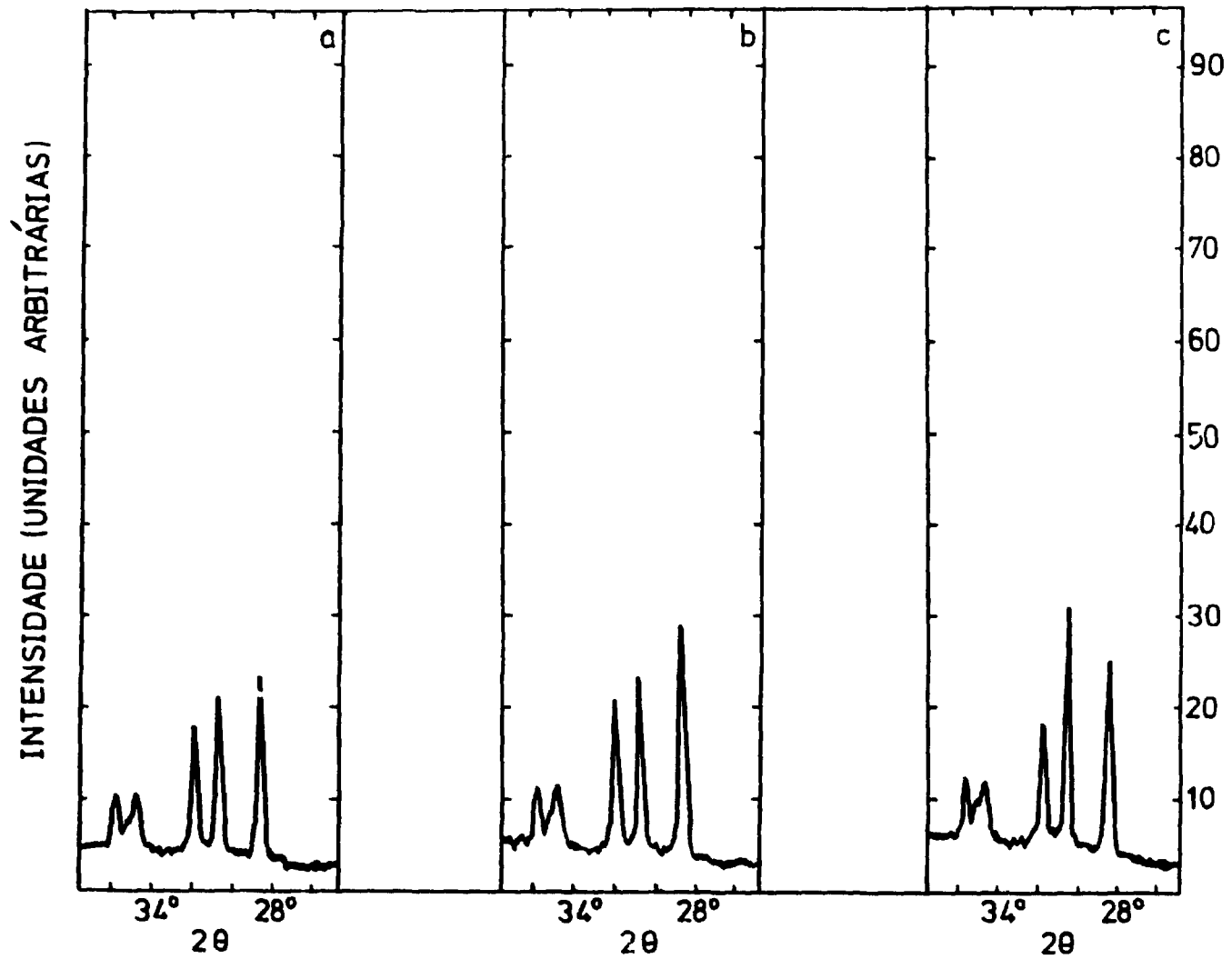


FIGURA 23- Difratoogramas de raios X de pastilhas com 2 mol % de

Y₂O₃ obtidos em pH 8 calcinados:

a) 500°C - 1h ; b) 700°C - 1h ; c) 900°C - 1h

INTENSIDADE (UNIDADES ARBITRÁRIAS)

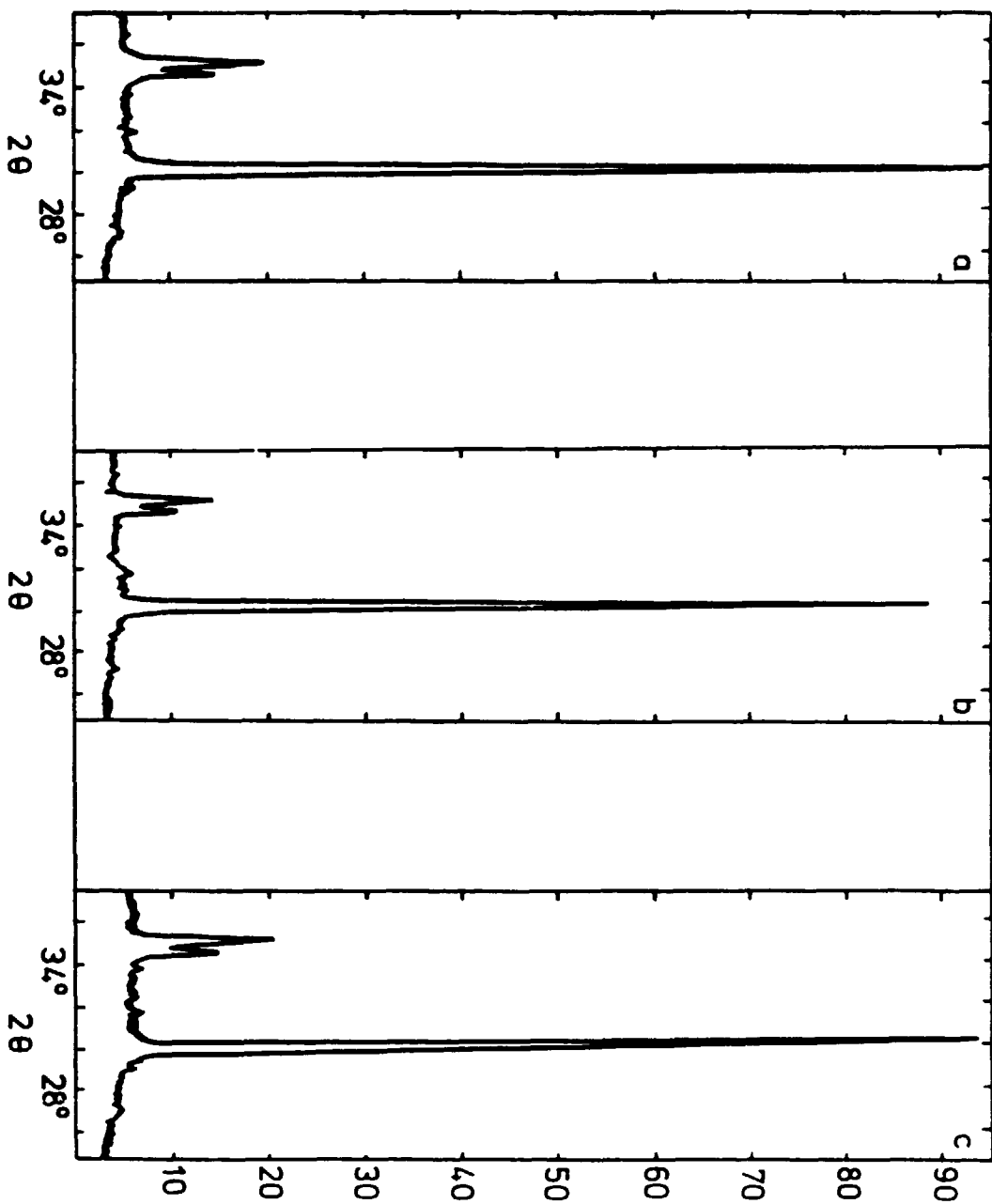


FIGURA 24 - Difractogramas de raios X de pastilhas com 3 mol % de Y_2O_3 obtidos em pH 8 calcinados:
a) 500°C - 1h ; b) 700°C - 1h ; c) 900°C - 1h

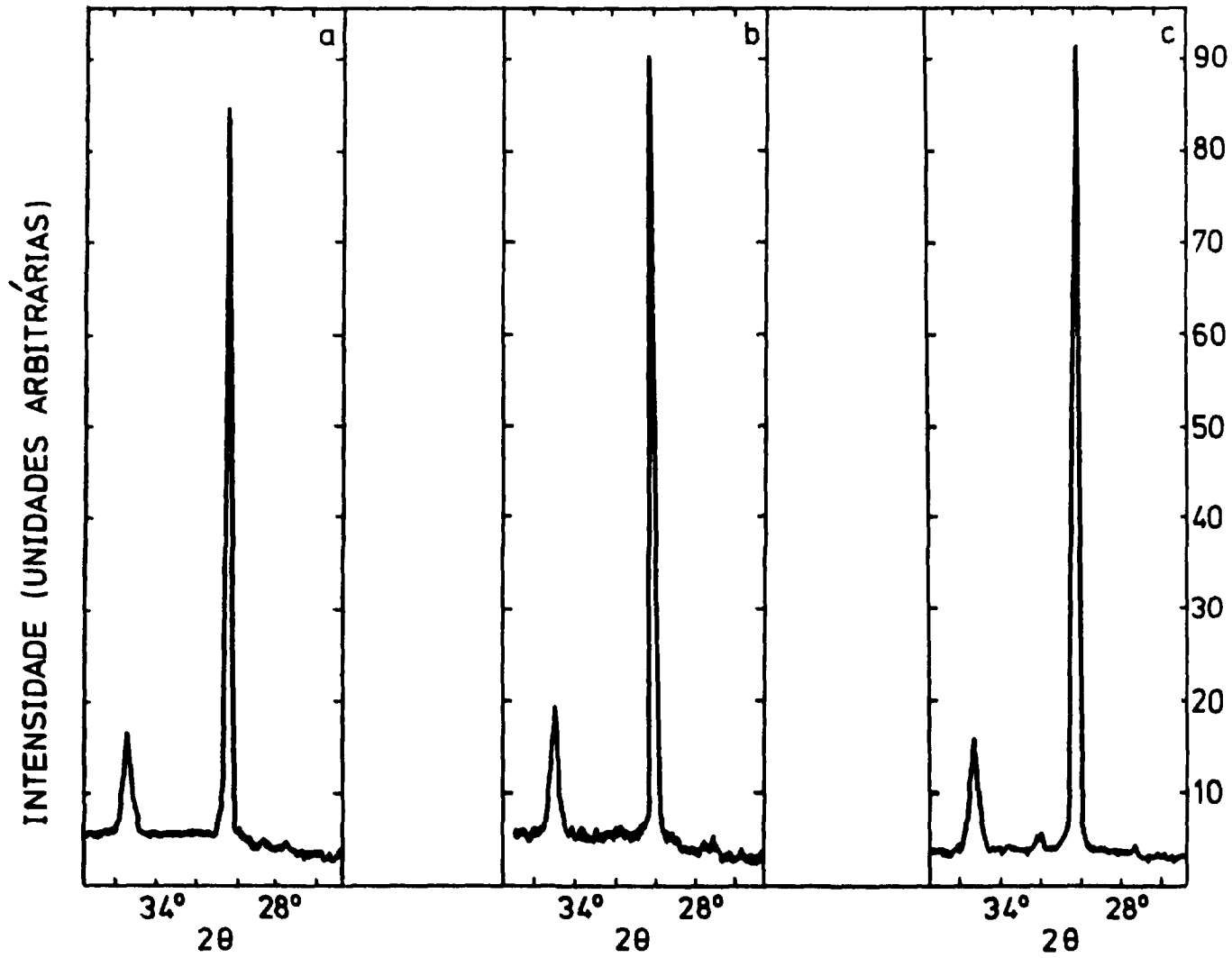


FIGURA 25- Difrátogramas de raios X de pastilhas com 5 mol % de Y_2O_3 obtidos em pH 8 calcinados:
 a) $500^\circ C - 1h$; b) $700^\circ C - 1h$; c) $900^\circ C - 1h$

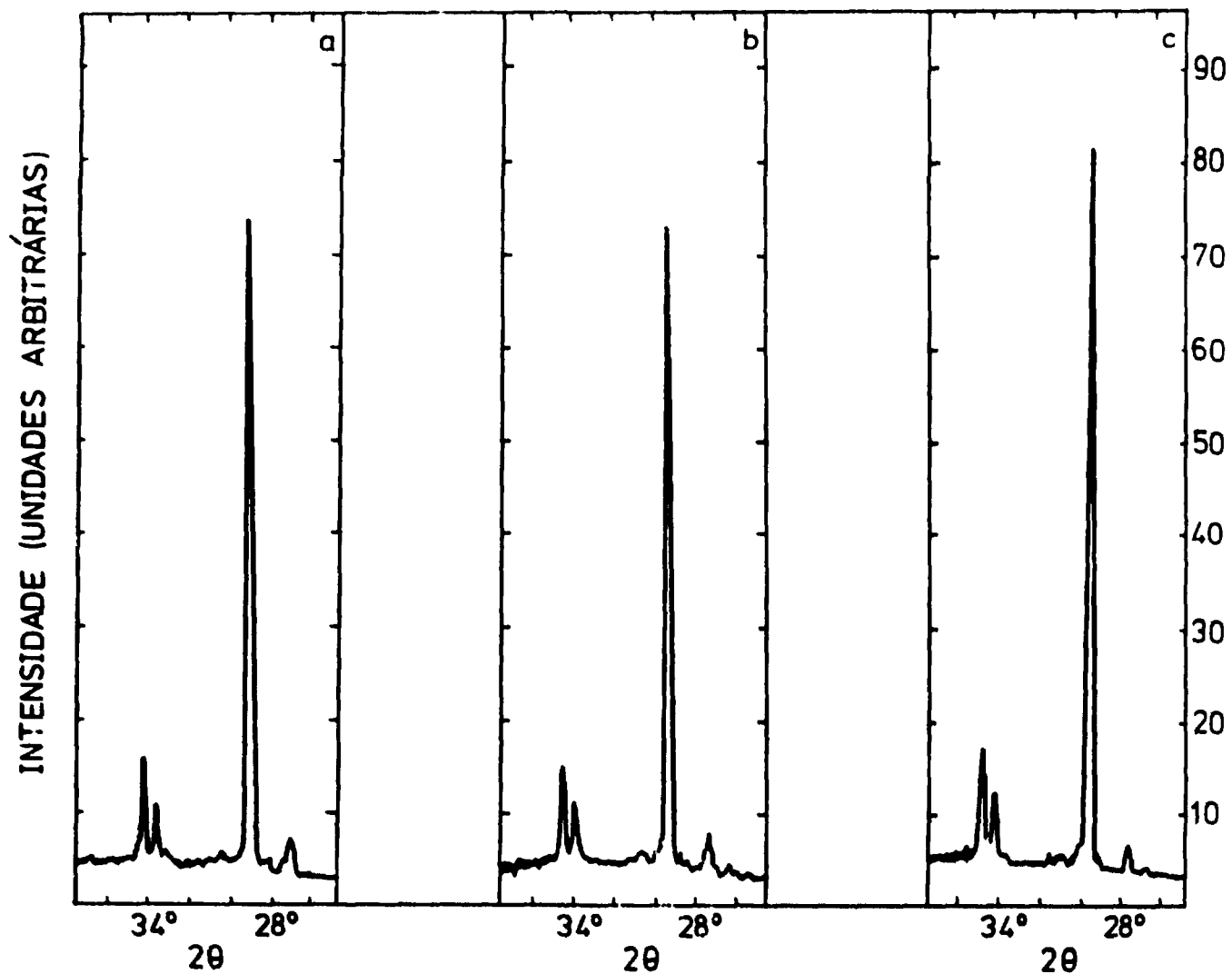


FIGURA 26- Difratoogramas de raios X de pastilhas com 2 mol % de Y_2O_3 obtidos em pH 9 calcinados:
 a) $500^\circ C - 1h$; b) $700^\circ C - 1h$; c) $900^\circ C - 1h$

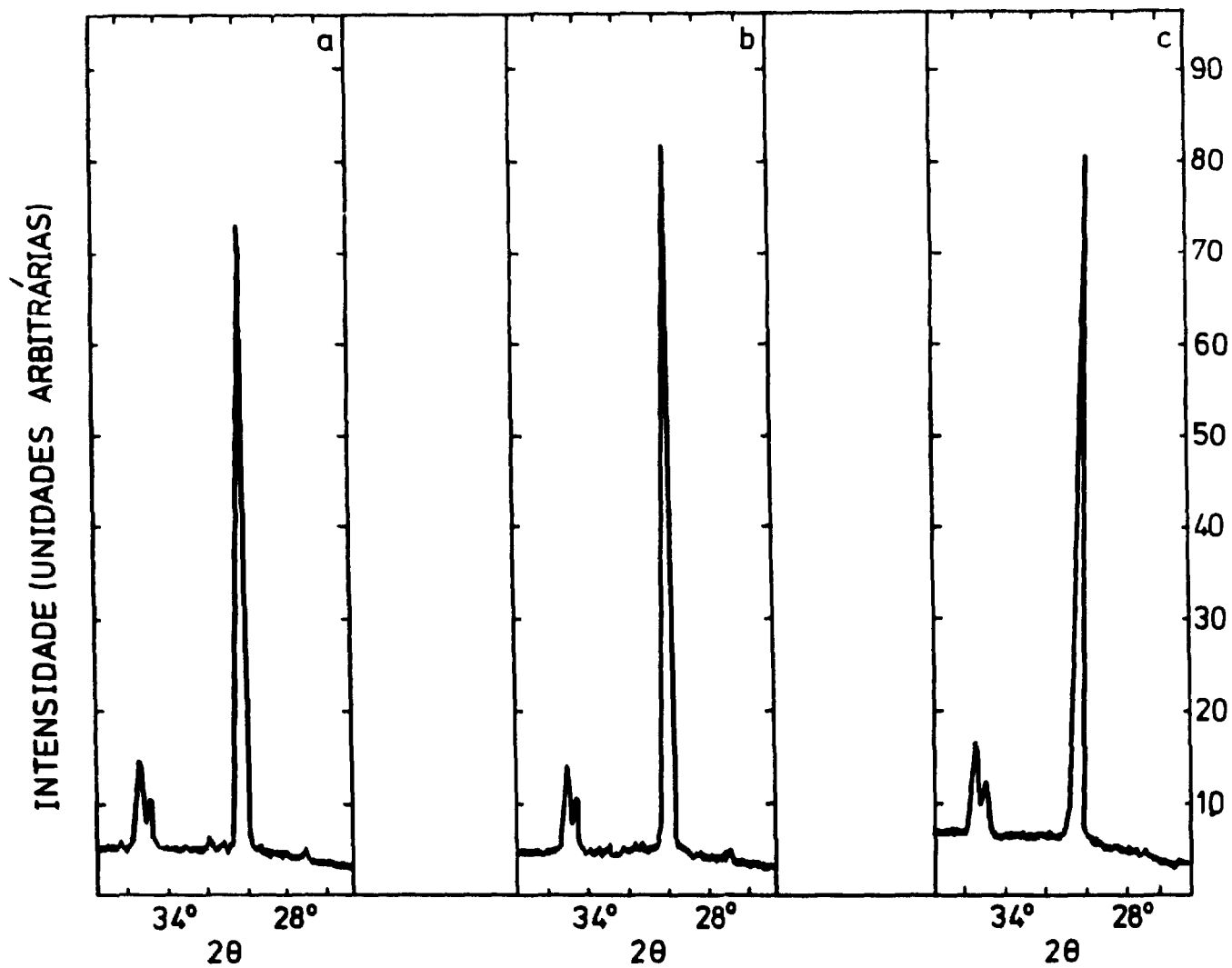


FIGURA 27- Difrátogramas de raios X de pastilhas com 3 mol % de Y_2O_3 obtidos em pH 9 calcinados:
 a) $500^\circ C - 1h$; b) $700^\circ C - 1h$; c) $900^\circ C - 1h$

INTENSIDADE (UNIDADES ARBITRÁRIAS)

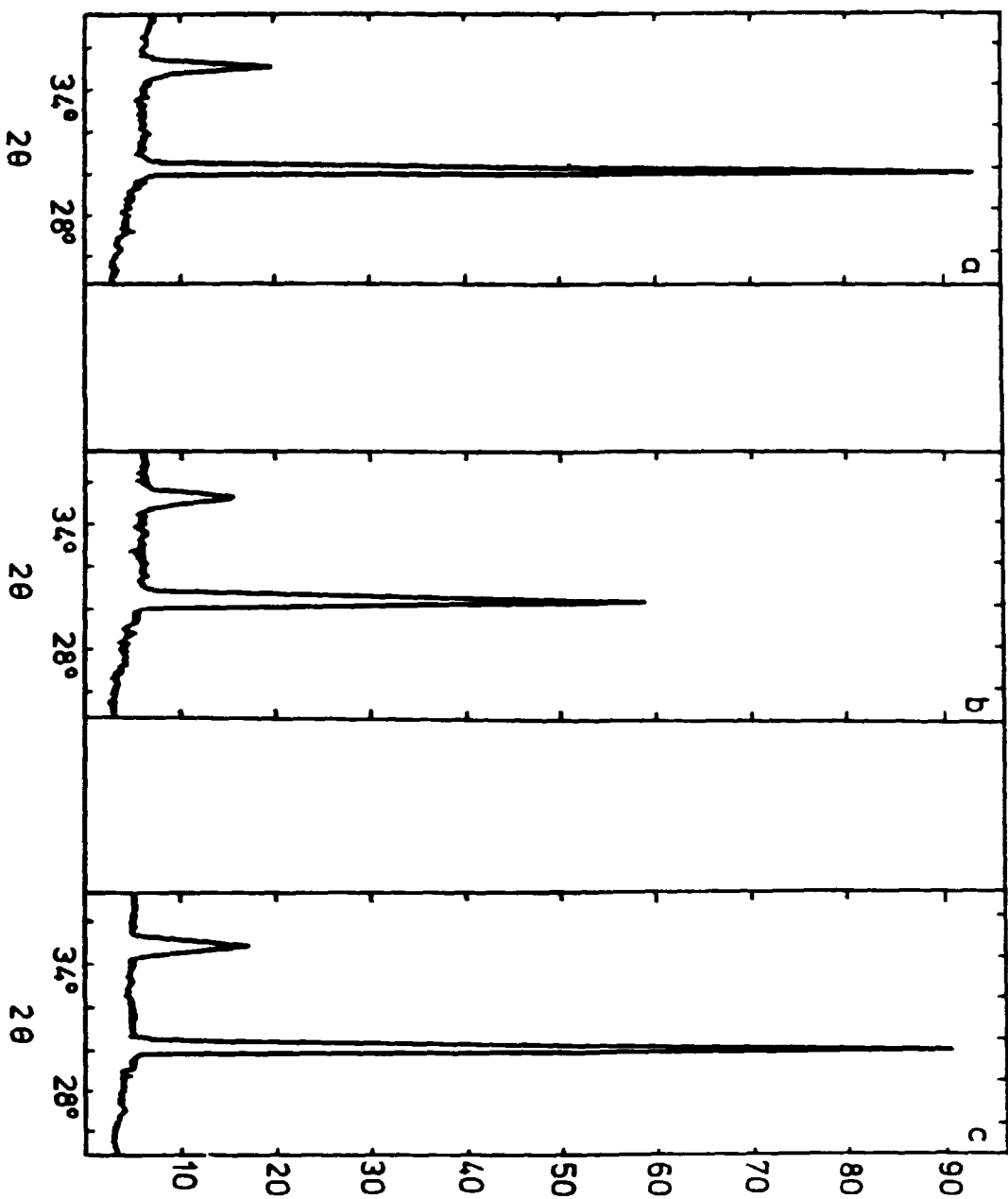


FIGURA 28 - Difractogramas de raios X de pastilhas com 5 mol % de

Y_2O_3 obtidos em pH 9 calcinados:

a) 500°C - 1h ; b) 700°C - 1h ; c) 900°C - 1h

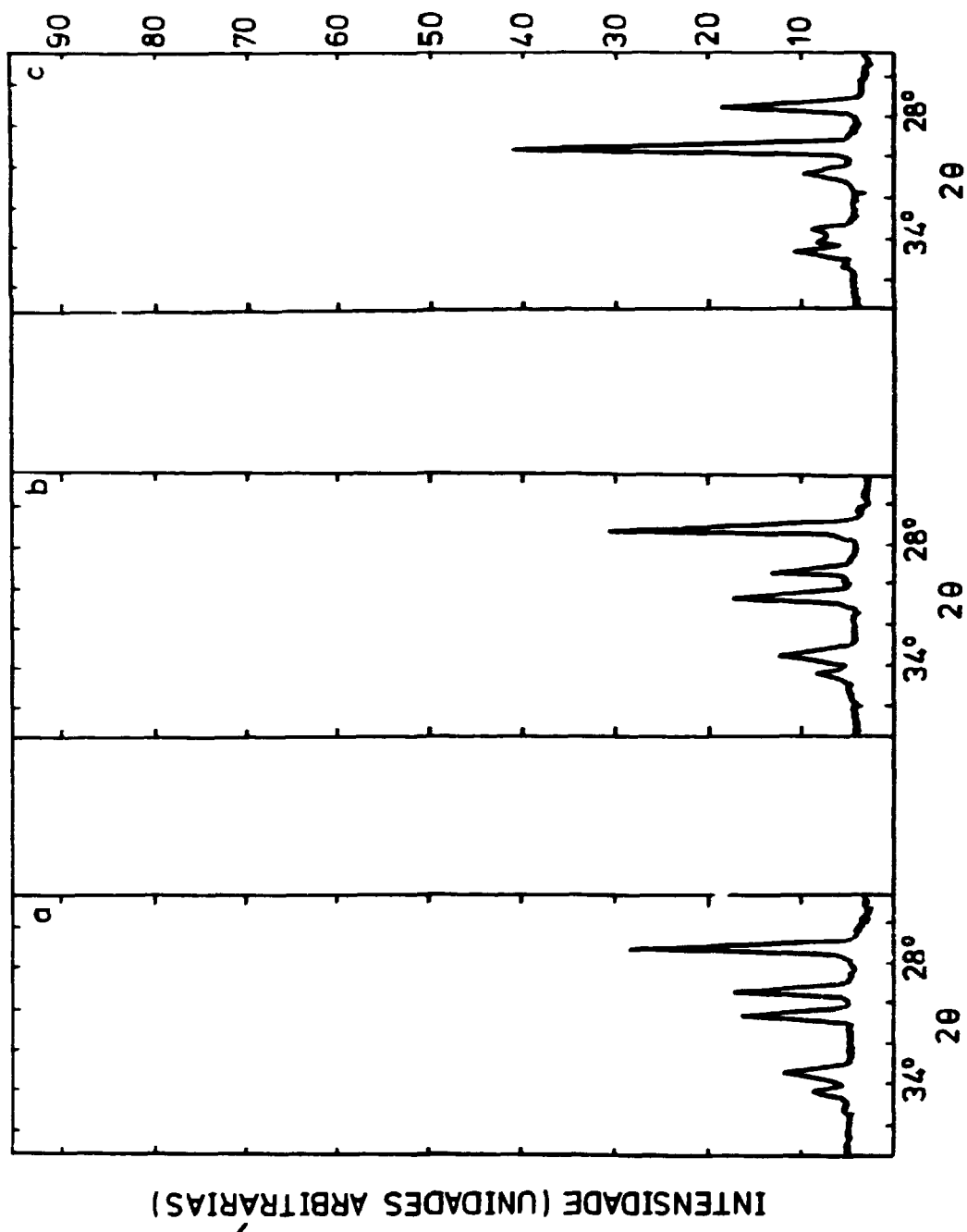


FIGURA 29- Difratoogramas de raios X de pastilhas com 2 mol % de

Y_2O_3 obtidos em pH 10 calcinados:

a) $500^\circ C - 1h$; b) $700^\circ C - 1h$; c) $900^\circ C - 1h$

INTENSIDADE (UNIDADES ARBITRÁRIAS)

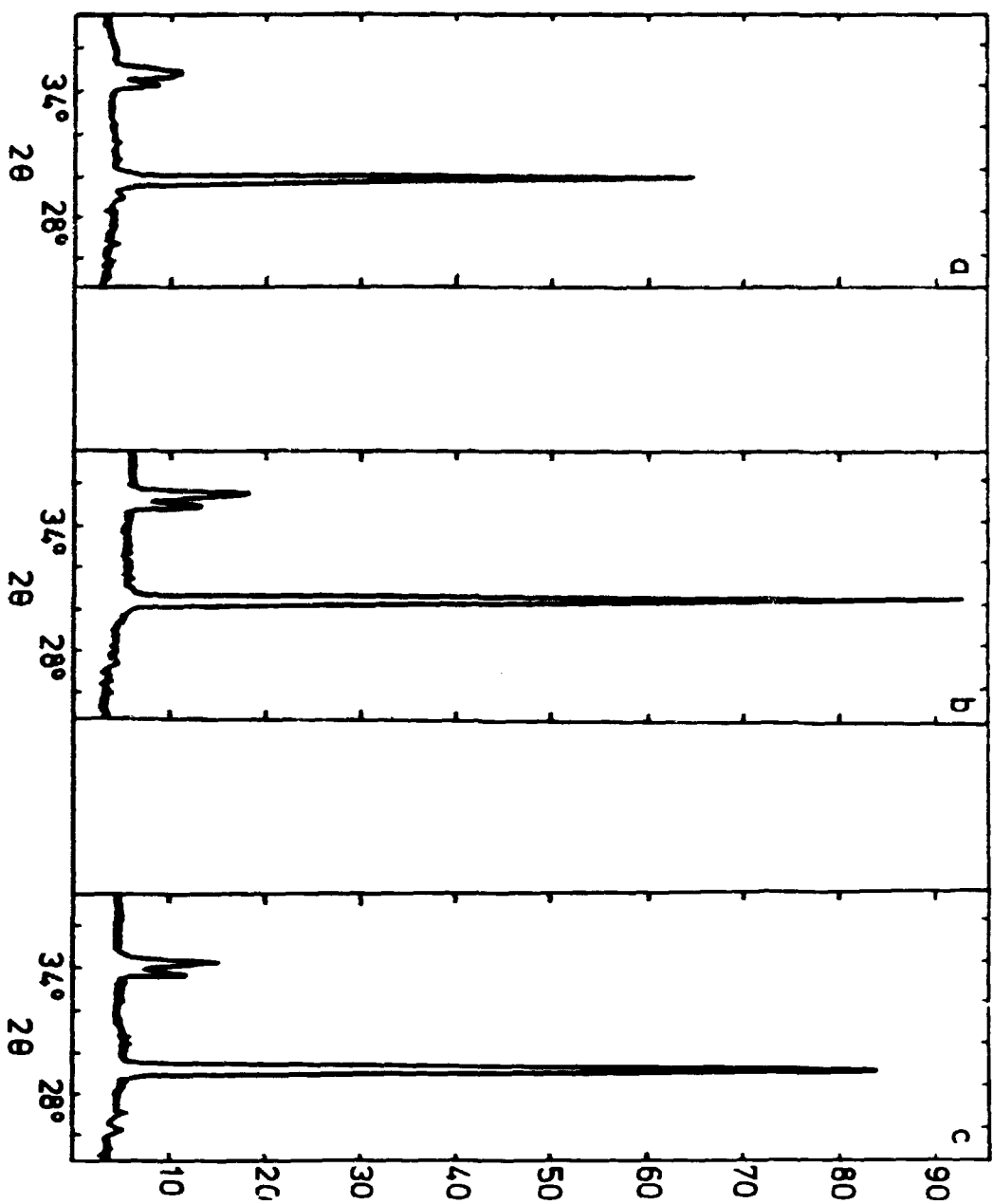


FIGURA 30- Difratogramas de raios X de pastilhas com 3 mol % de Y_2O_3 obtidos em pH 10 calcinados:
a) 500°C - 1h ; b) 700°C - 1h ; c) 900°C - 1h

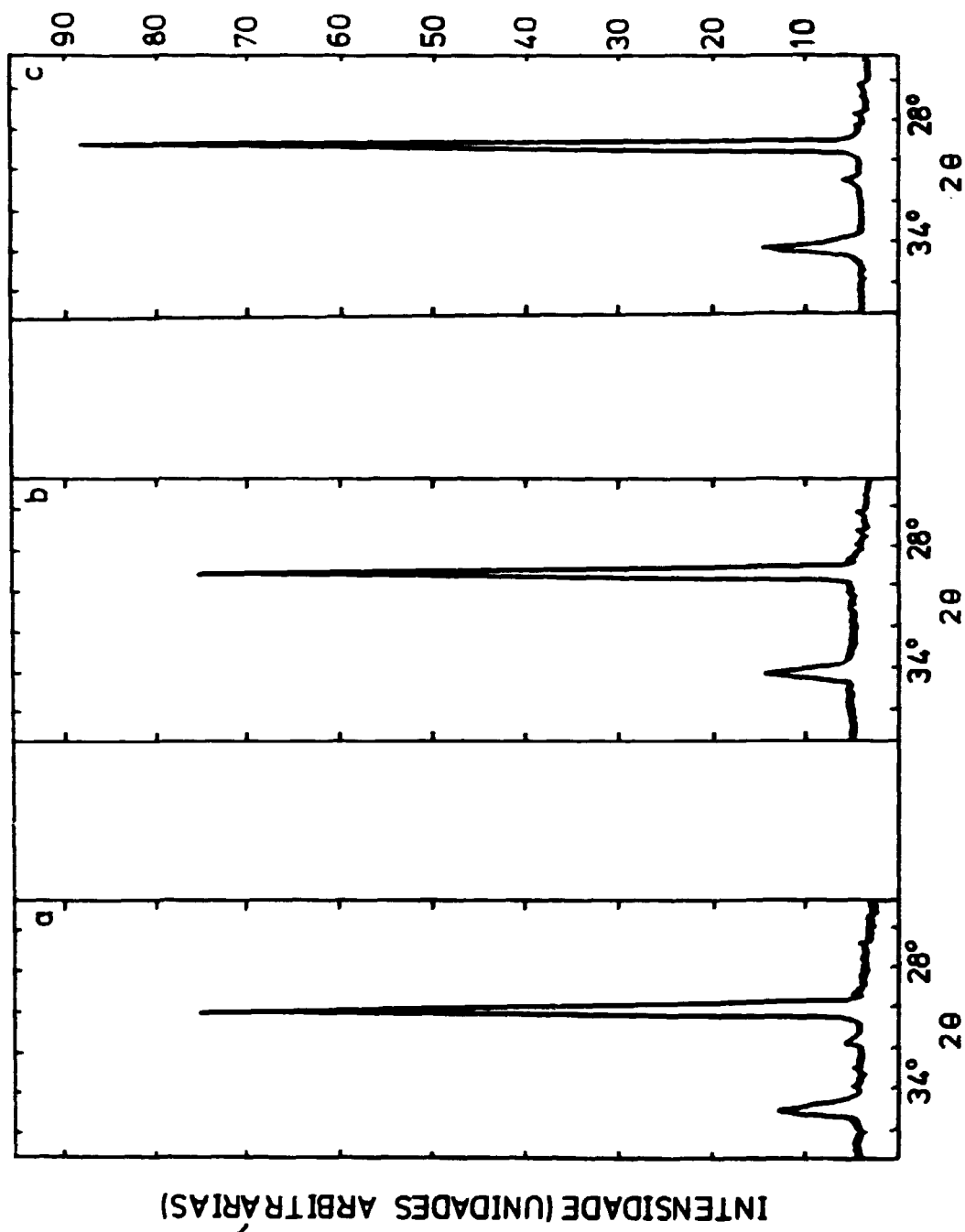


FIGURA 31- Difractogramas de raios X de pastilhas com 5 mol % de

Y₂O₃ obtidos em pH 10 calcinados:

a) 500°C - 1h ; b) 700°C - 1h ; c) 900°C - 1h

IV.5.3 - ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO MATERIAL SINTERIZADO

Na FIGURA 32 são apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras com 2, 3 e 5 mol % de ítria preparadas na condição de precipitação de pH 9, e calcinadas a 900°C por 1 hora e sinterizadas a 1500°C por 1 hora.

As amostras com 2 e 3 mol % de Y_2O_3 apresentaram tamanhos de grãos inferiores a 1 μm . A amostra com 5 mol % de Y_2O_3 apresenta tamanhos de partículas da ordem de 1 μm ou superior. É importante ressaltar que, com 5 mol % de Y_2O_3 , os resultados das análises de difração de raios X sugerem predominância da fase cúbica (ausência de dubleto para ângulos $2\theta \approx 35^\circ$). As amostras preparadas em pH 9 (FIGURA 22) apresentaram maior densificação com a diminuição da concentração de Y_2O_3 .

Os resultados das análises de difração de raios X e de microscopia eletrônica, bem como de densidade após sinterização sugere que, com o aumento do teor de Y_2O_3 , aumenta a concentração da fase cúbica, com conseqüente aumento no tamanho de grão e diminuição da densificação.

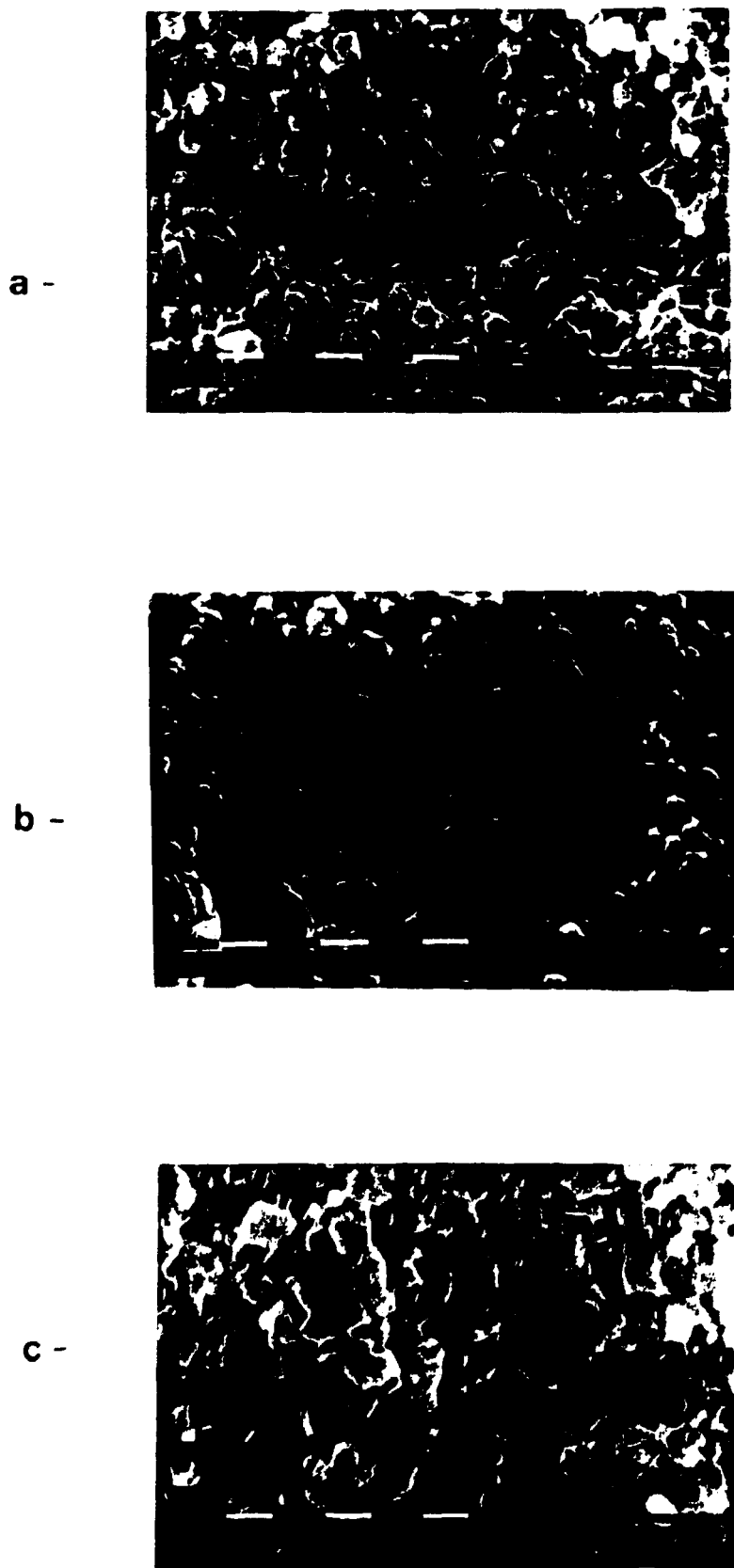


FIGURA 32 - Micrografias eletrônicas de varredura de pastilhas sinterizadas a 1500°C/ 1 hora a partir dos pós obtidos em pH 9, calcinados nas concentrações de:

a) 2 mol % de Y_2O_3

b) 3 mol % de Y_2O_3

~~c) 5 mol % de Y_2O_3~~

V - CONCLUSÕES

No estudo ja estabilização da zircônia com ítria via precipitação silmultânea pode-se concluir que:

- 1 - Na dissolução do hidróxido de zircônio a melhor condição foi obtida em meio nítrico, na concentração de 4 molar.
- 2 - Constatou-se que o uso do peróxido de hidrogênio (250 mL - 135 v) não só auxilia efetivamente na dissolução do $Zr(OH)_4$ de até 200 g/L de ZrO_2 como também mantém alta taxa do metal em solução.
- 3 - A determinação da concentração do hidróxido de amônio através das curvas de titulação foi importante para a manutenção do pH constante durante a etapa de precipitação. O processo de precipitação simultânea de zircônio e ítrio na faixa de pH entre 8 e 10 foi bastante efetivo para promover a estabilização das fases tetragonal e cúbica da zircônia.
- 4 - Os menores valores do tamanho de cristalito e os maiores valores da área de superfície específica foram obtidos na condição de pH de precipitação igual a 9.
- 5 - Os melhores resultados em termos de densificação, foram obtidos com pós precipitados em pH igual a 9 e na relação Y_2O_3/ZrO_2 igual a 2 mol %.

VI - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1 - Como observado no presente trabalho, as etapas de tratamento e secagem do hidróxido gelatinoso são fundamentais para a qualidade do pó de zircônia. Dessa forma, sugere-se um estudo aprofundado do assunto, tendo em vista a densificação do produto final.

2 - Um estudo e otimização do processamento cerâmico da zircônia (moagem, prensagem, sinterização etc.) é também importante, não apenas para o desenvolvimento de produtos como também para ser usado como processo padronizado para testes de novas rotas de obtenção de pós.

3 - Sugere-se estudos de precipitação simultânea utilizando-se outros meios de precipitação e/ou outros agentes estabilizantes.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARUNACHALAM, L.M.; GOKULARATHNAM, C.V.; BUCHANAN, R.C.
Study of tetragonal phase ZrO_2 and the presente state of art of transformation toughening. *Transactions of the indian Institute of Metals*, 40 (6): 521-527, 1987.
2. BADWAL, S.P.S. Effect of dopant concentration on the grain boundary and volume resistivity of yttria-zirconia. *J. of Materials Science Letters*, 6: 1419-1421, 1987.
3. BASANI, H. Influência da microestrutura na tenacidade à fratura e resistência à flexão da zircônia tetragonal policristalina com adições de ítria. São Paulo, 1992, (Dissertação de Mestrado, IPEN-CTN), Universidade de São Paulo.
4. BENEDETTI, A.; FAGHERAZZI, G.; PINNA, F. Preparation and structural characterization of ultrafine zirconia powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (3): 467-469, 1989.
5. BLUMENTAL, W.B. *The Chemical behaviour of Zirconium*, D. Van Nostrand Co., Princeton, Inc., N.Y., 1958.
6. BRADLEY, D.C. & THORNTON, P. *The chemistry of zirconium and hafnium*. Pergamon Press, 1973.
7. CLARC, R.J.H.; BRADLELY, D.C.; THORNTON, P. *The chemistry of titanium, zirconium and hafnium*. Oxford, Pergamon, 1973.

8. DAS, P.; CHOUDHURY, R. Formation of peripheral porosity regions around urania in zirconia-urania mixed oxide powder compact sintering. *Journal of Nuclear Materials*, 187: 272-277, 1992.
9. ELINSON, S.V. & PETROV, K.I. *The Analytical Chemistry of Zirconium and Hafnium*, Moscow, Izd.Nauka, 1965.
10. ESTADOS UNIDOS. US. Patente 4.419.091. Preparation of mono-sized zirconia powders by forced hydrolysis. WUSIRIKA, R.R. Jan. 12, 1988.
11. EVANS, P.A. ; STEVENS, R.; BINNER, J.G.P. Quantitative x-ray diffraction analysis of polymorphic mixes of pure zirconia. *Br. Ceram. Trans. J.*, 83: 39-43, 1984.
12. EZHOVA, Z.A.; RODICHEVA, G.V.; KOVAL', E.M.; ORLOVSKII, V.P. Conditions for the simultaneous precipitation of yttrium and zirconium hydroxides from aqueous solution by ammonia. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 36 (10): 1402-1403, 1991.
13. FARINAS, J.C.; MORENO, R.; REQUENA, J.; MOYA, J.S. Acid basic stability of Y-TZP ceramics. *Materials Science and Engineering*, A 109: 97-99, 1989.
14. FARNWORTH, F.; JONES, S.L.; McALPINE, I. *The production, properties and uses of zirconium chemicals*. U.K., Magnesium Elektron. (Special publication n° 40), 1984.

15. FERRÃO, L.P.C. Contribuição à química do zircônio-estrutura polimórficas da zircônia formadas a partir da decomposição térmica do hidróxido de zircônio, São Paulo, 1969. (Dissertação de Mestrado), Universidade de São Paulo.
16. FISCHER, G. Zirconia: Ceramic engineering's toughness Challenge. *Ceramic Bulletin*, 65 (10): 1355-1360, 1986.
17. GARVIE, R.C. The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect. *J. Physical Chemistry*, 69 (4): 1238-1243, 1965.
18. GREENFIELD, P. *Zirconium in Nuclear Technology*, Mulls & Boom Limited, London, 1972.
19. GORORUKHINA, O.A.; BRUSENTOVA, V.N.; VASIL'EVA, T. N.; MILKHAILOVA, N. L.; NIKITINA, S.D; SHCHEGOLEVA, R.I.; MASLOBOEV, V.A. The $ZrO_2-HNO_3-H_2O$ system at 20 and 100°C. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 34 (12): 1807-1809, 1989.
20. HABERKO, K. Characteristics and sintering behaviour of zirconia ultrafine powders. *Ceramurgia International*, 5 (4): 148-154, 1979.
21. HABERKO, K.; CIESLA, A.; PRON, A. Sintering behaviour of yttria-stabilized zirconia powders prepared from gels. *Ceramurgia International*, 1 (3): 111-116, 1975.

22. HAHN, R.B. Zirconium and Hafnium. In: KULTHOFF, I.M. & ELVING, P., *Treatise on analytical chemistry*. Part II, 5, *Analytical Chemistry of the elements*. New York, Interscience, 61-138, 1961.
23. HANNINK, R.H.J. Growth morphology of the tetragonal phase in partially stabilized zirconia. *J. of Materials Science*, 13: 2487-2496, 1978.
24. HEUER, A.H. ; LANTARI, V.; RODRIGUES, A.D. High-temperature precipitation hardening of Y_2O_3 partially-stabilized ZrO_2 (Y-PSZ) single crystals. 37 (2): 559-567, 1989.
25. HISHINUMA, K.; KUMAKI, T.; NAKAI, Z. Characterization of Y_2O_3 - ZrO_2 powders synthesized under hydrothermal conditions; Somiya, S.; Yamamoto, N.; Yanagida, H.; in *Science and Technology of Zirconia , III - Advances in Ceramics*, vol. 24 A, *American Ceramic Society*, 201-209, EUA, 1988.
26. IHA, C. Controle analítico dos processos de separação de zircônio e háfnio. São Paulo, 1982 (Dissertação de Mestrado, IPEN-CTN), Universidade de São Paulo.
27. INGEL, R.P.; LEWIS III, D. Lattice parameters and density for Y_2O_3 - stabilized ZrO_2 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (4): 325-332, 1986.

28. ITOH, T. Particle and crystallite sizes of ZrO_2 powder obtained by the calcination of hydrous zirconia. *J. of Materials Science Letters*, 4: 431-433, 1985.
29. JONES, L.S.; NORMAN, C.J. Dehydration of hydrous zirconia with methanol. *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (4): C190-191, 1988.
30. KALISZEWSKI, M.S.; HEUER, A.H. Alcohol interaction with zirconia powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (6): 1504-1509, 1990.
31. KENDALL, K. Influence of powder structure on processing and properties of advanced ceramics. *Powder Technology*, 58: 151-161, 1989.
32. KLUG, H.P. & ALEXANDER, L.E. *X-Ray diffraction procedures*, John Wiley, Inc, EUA, 1974.
33. KONUNOYA, T.B.; KACHAKAR, L.S.; SEROVA, G.F. The reaction of zirconium and hafnium with the anions of mineral acids in acidic media. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 35 (1): 13-16, 1990.
34. KULWICKI, B.M. Ceramic sensors and transducers. *J. Physics. Chemistry of Solids*, 45 (10): 1015-1031, 1984.
35. LANGE, F.F. Powder processing science and technology for increased reliability. *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (1): 3-15, 1989.

36. LIMA, N.B. *Estudo da formação de solução sólida de $(U,Th)O_2$ por difração de Raios X.* São Paulo, 1982. (Dissertação de mestrado, IPEN-CTN), Universidade de São Paulo.
37. MATIJEVIC, E. *Colloid science of ceramic powders. Pure & Appl. Chem.*, 60 (10): 1479-1491, 1988.
38. MOROZOVA, L.V.; TIKHONOV, P.A.; GLUSHKOVA, V.B. *Simultaneous precipitation in the ZrO_2 - In_2O_3 - Nd_2O_3 and ZrO_2 - In_2O_3 - Y_2O_3 systems.* *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 34 (11): 1705-1706, 1989.
39. MOYER, J.R.; PRUNIER, A. R.; HUGHES, N.N.; WINTERTON, R.C. *Synthesis of oxide ceramic powders by aqueous coprecipitation.* *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 73: 117-122, 1986.
40. PIETRENKO, B.K.; LICHDZIJEWKA, B.R. *The influence of physico-chemical and operating parameters on the filtration of the precipitate hydrate Zr (IV) oxide.* *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 35 (A): 426-430, 1985.
41. READEY, M.J.; LEE, R.R.; HALLORAN, J.W.; HEUER, A.H. *Processing and sintering of ultrafine Mg - O - ZrO_2 and (MgO, Y_2O_3) - ZrO_2 powders.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (6): 1499-1503, 1990.

42. RICCI, D.R. *Otimização do processo de obtenção de zircônia via precipitação do sulfato básico de zircônio*. São Paulo, 1989 (Dissertação de mestrado, IPEN-CTN), Universidade de São Paulo.
43. RIJNTEN, H.T. *Formation, preparation and properties of hydrous zirconia*. In: Linsen, B.G., *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and catalysts*. Chapter 7, London & New York correta, 314- 371, 1970.
44. ROY, R. *New ceramic materials produced by novel processing techniques*. *Powder Metallurgy International*, 6 (1): 25-28, 1974.
45. SATO, T.; OHTAKI, S.; SHIMADA, M. *Transformation of yttria partially stabilized zirconia by low temperature annealing in air*. *Journal of materials science*, 20: 1466-1470, 1985.
46. SAZHINA, V.A.; KOLENKOVA, M.A.; SAFUANOVA, N.A.; POPOV, A.I. *Solid phases in the $ZrO_2-HNO_3-H_2O$ system*. *Russian Journal of Inorganic chemistry*. 27 (1): 124-126, 1982.
47. SCHIMID, H.K. *Quantitative analysis of polymorphic mixes of zirconia by x-ray diffraction*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 (5): 367-376, 1987.

48. SEGAL, D. Related chemical themes in the synthesis of advanced ceramic materials. *Materials Science and Engineering*, A 109: 261-264, 1989.
49. Production of Zirconium and Hafnium. In.: FINNISTON, H.M.; HOME, J.P. *Progress in Nuclear Energy Metallurgy and Fuels*. Series V, California, 305-351, 1956.
50. SRINIVASAN, R.; ANGELIS, R.D.; DAVIS, B.H. Factors influencing the stability of the tetragonal form of zirconia. *J. Mat. Res.*, 1 (4): 583-588, 1986.
51. SRINIVASAN, R.; HARRIS, M.B.; SIMPSON, S.F.; ANGELIS, R.J.; DAVIS, B.H. Zirconium oxide crystals phase: the role of the pH for precipitation of hydrous oxide. *J. Mater. Res.*, 3 (4): 787-797, 1988.
52. SRIVASTAVA, A.; DONGARE, M.K.L. Low temperature preparation of tetragonal zirconia. *Materials Letters*, 5(3): 111-115, 1987.
53. STEVENS, R. Zirconia and zirconia ceramics. Magnesium Elektron Ltd., 2nd edition. Magnesium Elektron Publication n°113, Twickenham, U.K., July, 1986.
54. SUBBARAO, E.C. Zirconia- an Overview; Heuer, A.H. and Hobbs, L.W. eds, in *Science and Technology of zirconia - Advances in Ceramics*, vol. 3, Amer. Ceram. Soc., 1-24, EUA, 1981.

55. THÜMLER, F. Engineering Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 6: 139-151, 1990.
56. VAN DE GRAAF, M.A.C.G. & BURGRAAF, A.J. Wet-Chemical preparation of zirconia powders: Their microstructure and behaviour. In: Claussen, N., Ruhle, M. Heuer, A.H. Science and Technology of Zirconia II: Proceedings of the 2nd international conference on. held in Stuttgart, 21-23 June, 1983, 12: *Advances in Ceramics*. Columbus, The American Ceramic Society, 744-765, 1984.
57. VAN DE GRAAF, M.A.C.G.; TER MAAT, J.H.H.; BURGGRAAF, A.J. Microstructure and sintering kinetics of highly reactive $ZrO_2 - Y_2O_3$ ceramics. *J. of Materials Science*, 20: 1407-1418, 1985.
58. YOSHIDA, T.; HOSHINA, T.; MUKAIZAWA, I.; SAKURADA, S. Properties of partially stabilized zirconia fuel cell, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (9): 2604-2606, 1989.
59. YOSHIKAWA, N.; IKEDA, S. High-strength partially stabilized zirconia compact obtained by centrifugal consolidation. *Journal of Materials Science Letters*, 5: 849-851, 1986.
60. WINNUBST, A.J.A.; ZEVERT, W.F.M.G.; THEUNISSEN, G.S.A.M.; BURGGRAAF, A.J. Microstructure characteristics of ultra-fine $ZrO_2 - Y_2O_3$ ceramic powders. *Materials Science and Engineering*, A 109: 215-219, 1989.