



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**OBTENÇÃO DE PÓS DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM  
ÍTRIA COM DIFERENTES TEORES DE SÍLICA**

**FREDNER LEITÃO**

**Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

**Orientador.  
Prof. Dr. Reginaldo Muccillo**

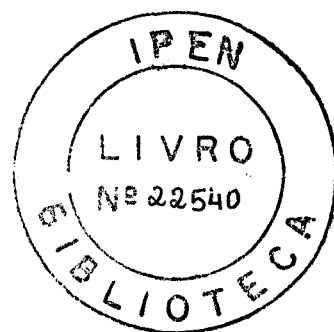
**São Paulo  
2002**

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

“Obtenção de pós de zircônia estabilizada com ítria  
com diferentes teores de sílica”

Fredner Leitão



Dissertação apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do grau de Mestre em Ciências na  
área de Tecnologia Nuclear Materiais.

Orientador: Dr. Reginaldo Muccillo

SÃO PAULO

2002

## Agradecimentos

Agradeço:

Ao prof. Dr. Reginaldo Muccillo não só pelos ensinamentos em ciência, mas como trabalhar com seriedade e disciplina.

A minha esposa Dori, meus filhos Maicon e Thiago, pela força espiritual para a realização dessa jornada.

Aos meus pais Wladmir e Maria de Loudès, pelo incentivo profissional

## ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS - - - - -	3
LISTA DE TABELAS- - - - -	4
RESUMO - - - - -	5
ABSTRACT- - - - -	6
CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO - - - - -	7
I.1 <i>Estabilização da Zircônia</i> - - - - -	8
I.2 <i>Técnicas de obtenção</i> - - - - -	9
I.3 <i>Coprecipitação</i> - - - - -	12
I.4 <i>Influência de Segunda Fase na Zircônia</i> - - - - -	13
I.5 <i>Propriedades Elétricas</i> - - - - -	15
I.6 <i>Sensor de Oxigênio</i> - - - - -	17
I.7 <i>Aplicações da Zircônia em Células a Combustível</i> - - - - -	19
CAPÍTULO II: OBJETIVOS DO TRABALHO - - - - -	22
CAPÍTULO III: EXPERIMENTAL - - - - -	23
III.1 <i>Descrição do processo de preparação</i> - - - - -	23
III.2 <i>Técnicas empregadas para caracterização dos pós</i> - - - - -	27
III.3 <i>Técnicas empregadas para caracterização dos corpos de prova</i> - - - - -	30
CAPÍTULO IV: RESULTADOS E DISCUSSÃO- - - - -	32
CAPÍTULO V: CONCLUSÕES - - - - -	50
REFERÊNCIAS - - - - -	51

## Lista de Figuras

Figura 1:	Esquema simplificado do diagrama de impedância de uma cerâmica policristalina de zircônia:íttria.-----	19
Figura 2:	Fluxograma esquemático do processo de obtenção de pós de zircônia:íttria por coprecipitação.-----	25
Figura 3:	Resultados de análises por difração de raios X dos pós de $ZrO_2:Y_2O_3$ .--	30
Figura 4:	Curva de distribuição granulométrica por sedimentação das amostras de zircônia:íttria.-----	36
Figura 5:	Resultados de análises por difração de raios X de pastilhas de $ZrO_2:Y_2O_3$ . - -----	39
Figura 6:	Esquema da microestrutura da zircônia.-----	43
Figuras 7 a 10:	Diagramas de impedância das amostras de $ZrO_2:Y_2O_3$ .-----	44
Figura 11:	Esquema do Diagrama de Impedância das Amostras de $ZrO_2:Y_2O_3$ .---	48

## Lista de Tabelas

Tabela I:	Resultados das análises espectrográficas das amostras de zircônia. - - - -	32
Tabela II:	Valores de concentração de $Y_2O_3$ adicionado na coprecipitação e determinado por fluorescência de raios X nos óxidos obtidos. - - - - -	33
Tabela III:	Área de superfície específica e tamanho médio partícula. - - - - -	37
Tabela IV:	Resultados das análises por espectrografia de emissão dos pós de zircônia:ítria. - - - - -	38
Tabela V:	Valores de densidade aparente das amostras de zircônia estabilizada. - - -	41

## **Obtenção de pós de zircônia estabilizada com ítria com diferentes teores de sílica**

Fredner Leitão

### **RESUMO**

Cerâmicas de zircônia estabilizada com 8 mol% de ítria foram preparadas por meio da técnica de coprecipitação. Adições de sílica e alumina foram feitas para verificar o efeito desses compostos nas propriedades elétricas. Foi desenvolvido um processo para diminuir o teor de silício na zircônia, tratando-se a solução de partida (sulfato de zirconilo) com ácido fluorídrico em presença de ácido sulfúrico, obtendo-se pós de zircônia estabilizada com ítria contendo 150 ppm de silício. Foram feitas medidas elétricas por meio da técnica de espectroscopia de impedância. Essas análises, feitas em corpos sinterizados partindo de pós com baixo teor de silício, mostraram a dependência da condutividade elétrica com o teor de sílica e alumina nas cerâmicas de zircônia estabilizada com 8 mol% de ítria.

## **“Preparation of yttria-stabilized zirconia powders with different silica content”**

Fredner Leitão

### **ABSTRACT**

Zirconia-8 mol% yttria ceramics powders were prepared by the coprecipitation technique. The effect of silica was studied in specimens prepared with different silica additions. A process for preparing zirconia:yttria powders with low silica content has been established based on the reaction of the zirconium sulfate plus sulfuric acid solution with fluoridric acid. Stabilized zirconia:yttria powders with 150 ppm of silica have been obtained. Impedance spectroscopy measurements of sintered pellets prepared with powders with different silica contents show the main effects of silica on the ionic conduction.



## I. INTRODUÇÃO

As cerâmicas de zircônia têm atraído o interesse de um grande número de pesquisadores devido as suas propriedades. O uso da zircônia em sensores de oxigênio possui vantagens econômicas, especialmente em controle de combustão em motores de combustão interna. Para aplicações de óxidos cerâmicos à base de zircônia, o óxido é modificado pela adição de estabilizantes da fase cúbica, os quais são adicionados em quantidades suficientes para formar a zircônia parcialmente estabilizada (PSZ) ou a zircônia totalmente estabilizada (FSZ) que tem a estrutura cúbica estável desde a temperatura ambiente até próxima do seu ponto de fusão <sup>1</sup>.

Normalmente, óxidos como MgO, CaO e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são utilizados como agentes estabilizantes da zircônia. Adições de óxidos de terras raras, particularmente o óxido de cério, têm mostrado que a estabilização da zircônia favorece a formação de um material de alta tenacidade, tendo grande influência no projeto das cerâmicas para uso industrial<sup>1</sup>.

O desenvolvimento das cerâmicas à base de zircônia avançou de tal modo que o controle da composição, rota de fabricação, tratamento térmico e usinagem, determinam a microestrutura final.

O zircônio em sua forma natural ocorre de duas formas: 1<sup>a</sup> na badeleíta que contém 80 a 90% de ZrO<sub>2</sub> com TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>49</sup> como impurezas majoritárias, e 2<sup>a</sup> na zirconita, mineral presente no Brasil, composto de aproximadamente 67% de ZrO<sub>2</sub>, 23% de SiO<sub>2</sub> e 0,5% de HfO<sub>2</sub>. Para a separação do ZrO<sub>2</sub> do SiO<sub>2</sub> são necessários processos químicos, como fusão alcalina, cloração, entre outros. O zircônio na forma metálica possui aplicações nucleares devido a sua baixa seção de choque para absorção de nêutrons, compondo as varetas que encapsulam as pastilhas de UO<sub>2</sub> formando o elemento combustível. A presença

de háfnio é prejudicial, pois esse elemento possui elevada seção de choque para absorção de nêutrons. Zircônio contendo menos de 50 ppm de háfnio é denominado zircônio grau nuclear. Pastilhas cerâmicas de óxido de zircônio estabilizado contendo háfnio são colocadas nas pontas das varetas para dar estabilidade ao elemento combustível. Zircônio e háfnio possuem propriedades químicas muito semelhantes; a separação desses elementos é muito difícil e por isso são necessários processos químicos complexos e de custos elevados, como a extração por solvente. Para fins cerâmicos, zircônia com teor de háfnio 0,5 % de háfnio não interfere nas propriedades da zircônia, sendo esse material considerado zircônia grau cerâmico.

### *1.1 Estabilização da Zircônia*

O óxido de zircônio apresenta estrutura monoclinica à temperatura ambiente. A fase monoclinica é estável até 1170 °C, transformando-se em tetragonal, que é estável até 2370 °C, quando se torna cúbica até próximo da fusão a 2680 °C.

A transformação tetragonal → monoclinica é acompanhada por uma variação de volume (3-5%). Como consequência, não é possível a fabricação de componentes de zircônia pura, devido à falha espontânea que ocorre no resfriamento pós-sinterização passando pela temperatura de transformação.

A adição de óxidos estabilizantes com estrutura cúbica como MgO, CaO e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permite a estabilidade cristalográfica da forma cúbica da zircônia desde a temperatura ambiente até próximo ao ponto de fusão. Isso, conseqüentemente, evita a expansão de volume que ocorre na mudança de fase tetragonal → monoclinica, que é prejudicial na fabricação de peças de zircônia.

No entanto, a expansão de volume da transformação tetragonal → monoclinica pode ser usada como vantagem para aumentar tanto a tenacidade à fratura, quanto a resistência mecânica das cerâmicas<sup>1</sup>.

A solubilidade do íon estabilizante na matriz, em conjunto com valores adequados de raios iônicos, são pré-requisitos para o desenvolvimento das fases tetragonal e cúbica. Existem muitos elementos na tabela periódica que preenchem o critério do raio iônico, mas em relação à zircônia isto não é simples, devido à cristalografia irregular e ao número de coordenação envolvido. Portanto, a série de elementos estabilizantes da zircônia parece estar limitada às terras raras. Razões econômicas sugerem que, enquanto terras raras podem ser adicionadas em cerâmicas de alto custo, as aplicações em larga escala de mercado serão baseadas em materiais estabilizantes de menor custo, como MgO e CaO. Se uma quantidade insuficiente de óxido estabilizante é adicionada, é então produzida uma zircônia parcialmente estabilizada (PSZ: Partially Stabilized Zirconia) em vez da totalmente estabilizada. A PSZ é normalmente produzida pela mistura íntima de duas ou mais fases.

## *1.2 Técnicas de obtenção*

Para obtenção de cerâmicas avançadas é necessário um rígido controle da composição e estrutura que as diferencie das cerâmicas convencionais, e assim possibilitar várias aplicações em dispositivos.

Algumas técnicas podem ser utilizadas para a preparação de óxidos mistos, tais como, por via sólida, por via úmida e por via vapor. A técnica por via sólida é uma rota convencional baseada na reação em estado sólido, envolve múltiplos passos de preparação, tais como mistura, moagem e sinterização, sendo difícil atingir a homogeneidade e completar a reação. Além disso, reações em estado sólido requerem temperaturas elevadas.

Por sua vez, na síntese via vapor, compostos químicos são depositados seletivamente na forma de partículas nanométricas de alta pureza. Essas técnicas apresentam alto custo do equipamento e escassez de materiais voláteis de partida. A rota por via úmida possibilita a produção de materiais homogêneos em formas complexas, ou como compostos de baixa temperatura de calcinação, fornecendo fácil controle estequiométrico dos metais envolvidos. Além disso, a rota por via úmida pode oferecer uma alternativa prática para rotas convencionais de síntese de misturas de óxidos metálicos<sup>2,3</sup>.

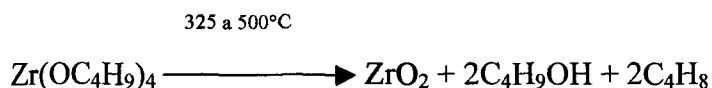
### I.2.a Sol-Gel

A técnica sol-gel é utilizada para se obter materiais de composição de alta pureza e homogeneidade a nível molecular<sup>52</sup>. O processo inclui os seguintes passos :

1. Obter uma dispersão estável (sol) de partículas menor que 0,1  $\mu\text{m}$  em um líquido.
2. Obter o gel por formação de ligações tridimensionais como em polímeros, pela mudança de concentração (evaporação da porção do líquido), envelhecimento, ou adição de eletrólito adequado.
3. Evaporar o líquido residual do gel
4. Aumentar a temperatura para converter o gel desidratado na composição da cerâmica.

A estrutura do gel previne a migração ou segregação dos átomos durante a secagem, assegurando homogeneidade a nível molecular. Partículas obtidas dessa forma possuem tamanho na região de 20 a 50  $\mu\text{m}$  e área de superfície específica 500  $\text{m}^2/\text{g}$ . Esse material assim obtido pode ser densificado a uma temperatura menor do que os pós preparados por métodos convencionais.

Como exemplo do método sol-gel tem-se os alcóxidos metálicos de fórmula geral  $M(OR)_n$ , onde  $n$  é a valência do metal  $M$  e  $R$  é um grupo alquil  $C_xH_{2x-1}$ . O alcóxido é convertido a óxido puro pela degradação térmica ou pela hidrólise e posterior degradação térmica. Essa reação é ilustrada para o  $ZrO_2$ .



### I.2.b Processo Pechini

O processo se inicia a partir de uma solução homogênea contendo os cátions com aditivos, que é evaporado para converter o líquido homogêneo em um polímero de óxidos homogêneos na forma de pó.

Para obtenção dos pós seque-se os seguintes passos:

1. Uma solução aquosa é preparada com alcóxido metálico, óxido, hidróxido, ou carbonato formado em meio ácido cítrico; a relação entre os íons metálicos deve ser precisamente controlada. O íon metálico complexado com o ácido forma um quelato de ácido polibásico.
2. Um álcool polihidróxido, tal como etilenoglicol, é adicionado e o líquido é aquecido de 150 a 250 °C para permitir a poliesterificação.
3. Continua-se o aquecimento para remover o excesso de líquido, resultando numa resina polimérica sólida.
5. Posteriormente, a temperatura é aumentada de 500 a 900 °C para formar cristalitos da mistura de óxidos. Os cristalitos possuem tamanho de 20 a 50 nm e geralmente formam aglomerados.

Uma variedade de modificações do processo Pechini tem sido desenvolvida. Uma envolve o uso de nitratos metálicos. Em outra é feita a troca de ácido cítrico por ácido poliacrílico. Um outro processo, chamado processo nitrato-glicina, adiciona amino ácido glicina<sup>53</sup>. A glicina tem duas funções; primeiro, ela forma um complexo com os cátions metálicos e aumenta a solubilidade, prevenindo a precipitação seletiva e a segregação durante a evaporação; segundo, a glicina serve como combustível durante a queima, especialmente quando nitratos metálico são combinados com glicina em água e evaporados até formar um líquido homogêneo viscoso. O líquido é aquecido a 180 °C para iniciar a auto-ignição, a temperatura rapidamente atinge de 1100 a 1450 °C, e instantaneamente converte o material em cristalitos compostos de mistura de óxidos relativamente aglomerados.

### *1.3 Coprecipitação*

O processo de coprecipitação utilizado para a produção de pós de zircônia estabilizada com ítria consiste na precipitação simultânea dos hidróxidos de zircônio e de ítrio. Para isso é necessário que os pH inicial e final estejam acima dos pH de formação dos hidróxidos de zircônio e de ítrio, portanto acima de 7. O processo dos cloretos foi desenvolvido por Haberko<sup>4</sup> para produzir  $ZrO_2$  estabilizado com  $Y_2O_3$  envolvendo a coprecipitação dos hidróxidos de Zr e Y a partir de soluções aquosas de  $ZrOCl_2$ ,  $YCl_3$  e  $NH_4OH$ . Embora o processo de coprecipitação permita produzir pós ultra finos, o estado de aglomeração é um parâmetro crítico que afeta a densidade final da cerâmica. O meio de lavagem influencia bastante o estado de aglomeração dos pós e, portanto, a densidade final. Pós aglomerados fracamente são produzidos quando o gel é lavado com etanol<sup>4</sup>.

Pós sinterizáveis e ativos são produzidos comercialmente, por alguns fabricantes, normalmente pela hidrólise de uma mistura de  $ZrOCl_2$  e  $YCl_3$  para precipitar a mistura dos hidróxidos. O controle de cada estágio do processo é essencial durante a precipitação, para obter a distribuição e quantidade correta do ítrio. Na etapa de calcinação, que normalmente ocorre na região de 850-950 °C, controla-se o tamanho médio de cristalito do pó. A moagem é feita para se obter um pó disperso que é então aglomerado fracamente, com ou sem ligantes, durante o processo de “spray drying”.

#### *I.4 Influência de Segunda Fase na Zircônia*

Cerâmicas policristalinas apresentam uma segunda fase distribuída entre os grãos, formando um filme vítreo entre eles<sup>5</sup>. Dois motivos são discutidos sobre o equilíbrio do filme intergranular: um com base na energia interfacial e outro no balanço de força normal ao contorno<sup>26</sup>. Eles indicam que existe uma espessura estável para o filme intergranular que deve ser da ordem de 1 nm. A origem da espessura em equilíbrio é resultado da competição entre duas interações, uma atrativa causada pela dispersão das forças de van der Waals entre os grãos dos lados do contorno, e uma repulsiva devido a estrutura do líquido intergranular, opondo-se à atração. A técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução mostrou que alguns desses materiais contêm um filme intergranular, composto de fase vítrea (geralmente silicatos)<sup>27-32</sup>. A espessura da fase intergranular pode ser da ordem de ~0,5 a ~2 nm em alguns nitretos de silício e cerâmicas de zircônia, e de ~5 nm em alguns materiais à base de alumina. Na maioria dos materiais a fase intergranular é contínua através da microestrutura e localizada nas junções de dois grãos. A fase intergranular pode ser obtida por diferentes processos. Em algumas cerâmicas, a fase é

resultado do processo de sinterização por fase líquida usado para densificá-las; como exemplo temos os nitretos de silício, materiais varistores de óxido de zinco, e substratos de alumina. Os filmes intergranulares podem estar presentes em materiais preparados pela cristalização controlada mas incompleta do vidro (vitro-cerâmicas). Uma terceira categoria é formada por materiais que contêm a fase intergranular formada a partir das impurezas contidas no material de partida, como certas cerâmicas policristalinas de zircônia<sup>31</sup>.

Cerâmicas de Y-TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystal)<sup>33</sup> sinterizadas a altas temperaturas possuem um filme intergranular formado por uma fase vítrea de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>34-40</sup>. Essa fase promove a sinterização, o crescimento de grão durante o processo de queima, e afeta as propriedades elétricas e mecânicas das cerâmicas de zircônia:ítria.

No equilíbrio a espessura do filme é limitada entre 1 e 2 nm<sup>37,42,43</sup>, e o excesso de quantidade de fase vítrea segrega para as junções triplas, poros, e para a superfície da amostra<sup>37,38,41</sup>. A fase vítrea pode migrar parcialmente do contorno de grão para o ponto triplo pela aplicação de tensão compressiva. Em amostras de Y-TZP tratadas por prensagem a quente a 1550 °C alguns contornos de grão não apresentam fase intergranular detectável<sup>44</sup>.

A fase vítrea presente no contorno de grão da microestrutura do ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indica o aumento de densificação por sinterização por fase líquida. A fase líquida pode auxiliar a densificação por dois processos<sup>48</sup>. No estágio inicial da sinterização a fase líquida exerce uma pressão capilar capaz de atrair as partículas, e em casos onde a fase líquida molha completamente as partículas, pode envolver e colapsar os poros. Se o sólido é extensamente solúvel no líquido então a fase líquida também pode auxiliar a densificação formando rapidamente um caminho difusional entre as partículas, no qual ocorre transferência de



massa pelo mecanismo de dissolução-reprecipitação. No entanto, se o líquido não molha o sólido ou o sólido não é solúvel no líquido então a presença da fase líquida durante a sinterização não tem efeito ou pode inibir a sinterização.

A fase líquida presente em  $ZrO_2$  durante a sinterização é formada pela reação do óxido estabilizante e  $SiO_2$  (e  $Al_2O_3$ ) com impurezas alcalinas que agem como fundentes. Na composição dessa fase líquida estão os óxidos estabilizantes como  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Y_2O_3$ , e impurezas típicas como  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$  e  $K_2O$ .

A fase intergranular formada pela sílica, presente na zircônia policristalina parcialmente estabilizada com  $CaO$  ou  $MgO$ , pode melhorar significativamente a sinterabilidade do material<sup>25</sup>. Aumentando-se o teor de sílica de 0 até 2% em massa na  $ZrO_2:7,5$  mol%  $CaO$ , a retração aumenta de 12 a 26%, e a densidade de 3,45 a 4,85 g/cm<sup>3</sup>. O comportamento da  $ZrO_2:6$  mol%  $MgO$  é similar ao da  $ZrO_2:7,5$  mol%  $CaO$ . A sinterização da zircônia totalmente estabilizada (com mais de 10,5 mol%  $CaO$  ou 10 mol%  $MgO$ ) é menos afetada pela sílica. O mecanismo responsável pela melhora da sinterização da zircônia parcialmente estabilizada é atribuído à fase líquida formada, devido a fusão do silicato resultante da reação entre a sílica e o estabilizante, na temperatura de sinterização.

### *1.5 Propriedades Elétricas*

Materiais como a zircônia totalmente estabilizada na fase cúbica são muito utilizados como eletrólito sólido em sensor de oxigênio. No entanto, suas resistências mecânica e ao choque térmico são baixas. Vacâncias móveis de íons de oxigênio são geradas pela substituição de  $Zr^{4+}$  por cátions dopantes, e a máxima condutividade ocorre quando o nível de soluto corresponde à quantidade mínima necessária para atingir a total

estabilização. A condutividade máxima atingida com diferentes dopantes na zircônia decresce na seqüência:  $\text{Sc}_2\text{O}_3 > \text{Yb}_2\text{O}_3 > \text{Y}_2\text{O}_3 > \text{CaO} > \text{MgO}$ .

A zircônia parcialmente estabilizada, com baixa concentração de dopante, tem melhor resistência mecânica, tenacidade à fratura e resistência ao choque térmico, mas possui baixa condutividade iônica. Ótimas propriedades mecânicas são atingidas pela sinterização a altas temperaturas criando uma microestrutura que contém uma dispersão de finas partículas tetragonais metaestáveis em uma matriz cúbica.

Para a caracterização dos eletrólitos sólidos à base de zircônia estabilizada, a aplicação da técnica de espectroscopia de impedância primeiramente utilizada por Bauerle,<sup>6</sup> feita a temperaturas relativamente baixas ( $\cong 300^\circ\text{C}$ ), permite separar as contribuições dos grãos, dos contornos de grão, e dos eletrodos. O envelhecimento de amostras de PSZ resulta em aumento de resistividade do interior do grão, devido a transformação tetragonal  $\rightarrow$  monoclínica; por isso a fase monoclínica não é desejável. Sabe-se também que a fase tetragonal é menos condutora que a fase cúbica em altas temperaturas. Análises de impedância são muito sensíveis à presença de fase intergranular; aplicações desta técnica em cerâmicas de zircônia mostraram que há um forte efeito de bloqueio nos contornos de grão devido a impurezas de sílica<sup>7</sup>. Na Y-FSZ (Fully Stabilized Zirconia), a sílica tem um efeito prejudicial na condutividade, fazendo com que ela decresça tanto no contorno como no interior do grão. Ocorre decréscimo menos pronunciado na condutividade com adições de  $\text{TiO}_2$  em Ca-FSZ,<sup>8</sup> e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  em Y-FSZ<sup>9,10</sup>.

A adição de 0,2% em massa de sílica é suficiente para diminuir de um fator  $>15$  a condutividade do contorno de grão da YSZ<sup>11</sup>. Adição de alumina na Y-FSZ<sup>11</sup> aumenta a condutividade, mas de acordo com outros pesquisadores<sup>10,24</sup> a condutividade decresce tanto

no contorno como no interior do grão. Foi sugerido que a alumina<sup>15</sup> pode interagir com a sílica durante a sinterização e aumentar a condutividade nos contornos de grão evidenciando o efeito “scavenging” (retirada da sílica dos contornos de grãos)<sup>14</sup>, mas somente nos materiais com pequenas quantidades de sílica. Pequenas partículas de segunda fase de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contribuem para melhorar a sinterabilidade devido a habilidade de segurar os contornos e reduzir o crescimento de grãos no estágio final da sinterização.<sup>10,12</sup> A fase líquida formada, rica em sílica, molha os grãos de zircônia na temperatura de sinterização.<sup>13</sup> Ocorrem interações químicas entre as partículas da segunda fase de alumina e as camadas ricas em sílica. No estágio final da sinterização o movimento dos contornos é lento e as partículas de alumina são eficientes para segurar esse movimento.

Medidas de resistividade elétrica e densidade de contornos de grão<sup>45</sup> sugerem que na  $\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$  (8YSZ), sinterizada a 1700 °C e resfriada a uma taxa de 220 °C/h, até 0,4% em massa de alumina é dissolvida. Adições de alumina abaixo do limite de solubilidade aumentam a resistividade do grão e do contorno, e promovem o crescimento do grão. Adições acima do limite de solubilidade diminuem a resistividade do contorno de grão e o crescimento do grão é inibido.

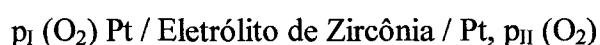
Em materiais à base de zircônia de pureza convencional, o diagrama de impedância mostra que as resistividades do grão e do contorno são da mesma ordem de grandeza. No entanto, em materiais menos puros ou dopados com sílica a contribuição do contorno de grão é predominante. Estudos realizados em YSZ de alta pureza (80 ppm de  $\text{SiO}_2$ ), demonstram que a resistividade do grão se mantém praticamente constante com variação do tamanho de grão, e a resistividade do contorno diminui com o aumento do tamanho de grão<sup>16</sup>.

## I.6 Sensor de Oxigênio<sup>[1]</sup>

As propriedades elétricas da zircônia tem sido de grande interesse desde quando Nernst investigou a condutividade iônica do material estabilizado com ítria. No entanto, só após 1965 foi possível a demonstração de um dispositivo comercial para monitoração de oxigênio. Posteriormente houve desenvolvimento intenso em alguns laboratórios ao redor do mundo.

A estrutura fluorita na zircônia estabilizada é limitada por faixas de composições específicas, e tais faixas são dependentes da temperatura. Além disso, reações de decomposição podem ocorrer. A estabilidade do  $ZrO_2:XO$  ( $X= Mg$  ou  $Ca$ ) para longos tempos é questionável, ocorrem reações de decomposição produzindo compostos complexos, e a presença desses compostos afeta as propriedades elétricas. Nos dias atuais o uso da zircônia como sensor de oxigênio é difundido, principalmente em aplicações tais como controle de combustão, controle de atmosfera em fornos de tratamento térmico e determinação teor de oxigênio na produção do aço.

A célula eletroquímica idealizada é baseada no sistema



Uma força eletromotriz (f.e.m.) é gerada através do eletrólito pela passagem dos íons oxigênio. O valor obtido é reportado como pressão parcial de oxigênio nos eletrodos dado pela equação

$$E = (RT)/(4F) \cdot \ln [p_{II}(O_2)/p_I(O_2)]$$

Onde:

R = constante dos gases (8,314 J/mol.K)

F = constante de Faraday ( $9,65 \times 10^4$  C/mol)

T = temperatura absoluta (K)

$p_I$  e  $p_{II}$  = pressões parciais nos dois meios

A relação é obtida, assumindo-se que existe equilíbrio termodinâmico e que a cinética da reação na interface do eletrodo seja rápida o suficiente para que obtenha medidas representativas. Pela equação pode-se ver que a f.e.m. é também proporcional à temperatura.

A análise leva em conta o material como sendo um monocristal. Comercialmente eletrólitos de zircônia tem uma segunda fase presente na microestrutura, em particular precipitados contendo  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que podem estar presentes como impurezas contidas na matéria-prima, introduzidas na formulação da preparação dos pós ou adicionadas intencionalmente para melhorar a densificação durante a sinterização.

O processo real de condução é no entanto mais complicado e foi modificado por Bauerle, que considerou um conjunto constituído de uma impedância do eletrodo, uma do contorno de grão e a resistência do interior do grão de zircônia, O sistema é representado pelo digrama dado pela figura (1).

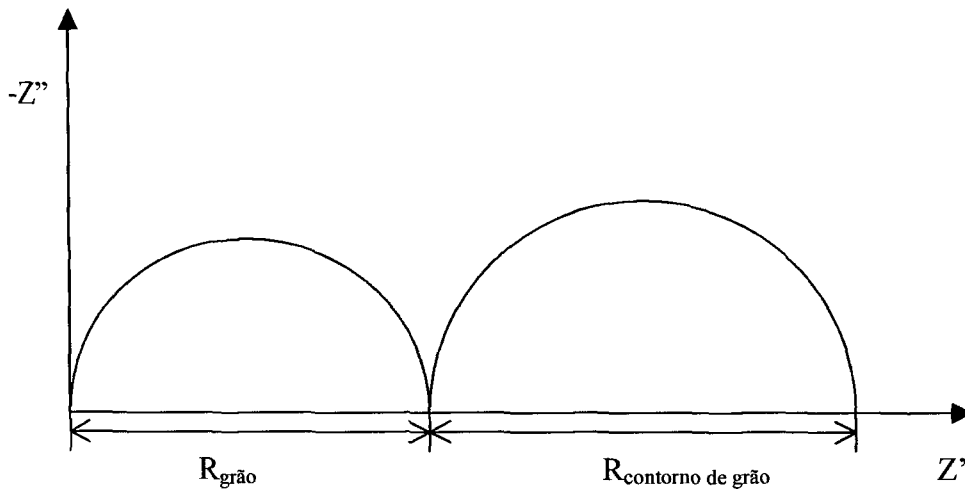


Figura 1: Esquema simplificado do diagrama de impedância de uma cerâmica policristalina de zircônia:íttria.

### *1.7 Aplicações da Zircônia em Células a Combustível*

Cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria são fortes candidatas ao uso em células a combustível de óxidos sólidos, porque possuem alta condução iônica a altas temperaturas. Especialmente a zircônia estabilizada com 8 mol% de ítria (8YSZ), que apresenta um máximo de condutividade iônica igual a  $2,0 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  e estabilidade química em uma ampla região de temperaturas<sup>6</sup>. No entanto, ela possui baixa resistência mecânica. Vários estudos têm sido realizados com a finalidade de aumentar a resistência mecânica da 8YSZ<sup>18,19</sup>. O compósito alumina/8YSZ, por exemplo, mostrou uma favorável resistência mecânica comparada a 8YSZ convencional.

A adição de alumina aos condutores predominantemente aniônicos, tais como  $\text{CaF}_2$  ou  $\text{SrCl}_2$ , aumenta a condutividade iônica no compósito alumina/condutor iônico. Este fenômeno é explicado pela formação de uma camada condutora de íons na interface alumina/condutor iônico<sup>20</sup>; no caso do compósito alumina/8YSZ há a possibilidade de ocorrer o mesmo efeito. Na 8YSZ sabe-se que a condutividade do grão é maior que a condutividade do contorno de grão, por causa da existência de um tipo de camada de alta resistência para condução de íons devido as impurezas de sílica<sup>21-22</sup>.

Menos de 1% em massa de alumina é dissolvida na estrutura fluorita do eletrólito 8YSZ da Tosoh (material comercial produzido no Japão) na sinterização a  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h com taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ <sup>46</sup>. Este limite pode ser detectado por estudos de condutividade em baixa temperatura ( $\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Adições de  $\sim 1\%$  em massa de alumina também aumentam substancialmente a condutividade do contorno de grão devido a interação com as impurezas de sílica. A condutividade a alta temperatura aumenta para adições de  $\sim 1\%$  em massa. Adições de 1 até 10% em massa de alumina não só aumentam a

condutividade do contorno de grão, como também a quantidade de contornos, por causa da segunda fase de alumina que inibe o crescimento de grão<sup>23</sup>. Para adições acima de 10% a condutividade decresce rapidamente, devido ao efeito isolante superar o efeito scavenging, e a capacitância aumenta, devido ao aumento da quantidade de trincas e poros. A sensibilidade da 8YSZ ao envelhecimento térmico detectado pela redução da condutividade a altas temperaturas, é reduzida pela adição de 5% em massa de alumina. Adições entre 5 a 10% em massa de alumina a 8YSZ (Tosoh) resultam em melhores propriedades elétricas e mecânicas<sup>46</sup>.

## II. OBJETIVOS DO TRABALHO

Estudar o processo de coprecipitação de hidróxidos de zircônio e ítrio, visando a definição de um processo reprodutível de obtenção de pós cerâmicos de zircônia estabilizada com ítria.

Desenvolver um processo para a preparação de pós cerâmicos de  $ZrO_2:Y_2O_3$  com diferentes teores de sílica.

Analisar o efeito da sílica e da alumina nas propriedades elétricas da zircônia:ítria.



### III. EXPERIMENTAL

#### III.1 *Descrição do processo de preparação dos pós de zircônia estabilizada com ítria:*

A partir do hidróxido de zircônio, produzido na Usina de Zircônio do IPEN, e do óxido de ítrio com teor 99,99% (Aldrich) obteve-se, pela adição de ácido sulfúrico, soluções de sulfato de zirconilo e sulfato de ítrio; utilizou-se soluções de sulfato por produzirem aglomerados fracos ao final do processo de obtenção de pós, provavelmente devido a formação dos flocos de hidróxido durante a precipitação. Os flocos são envolvidos por íons sulfato que possuem cargas repulsivas<sup>50</sup> maiores que as de outros íons, como por exemplo cloretos ou nitratos. A solução de sulfato de zirconilo foi analisada por método gravimétrico para determinação do teor de óxido de zircônio. A partir do teor de óxido de zircônio na solução calculou-se a quantidade de óxido de ítrio necessária para fornecer a proporção em mol% de óxido de ítrio. As duas soluções foram misturadas para iniciar a coprecipitação, fixando-se um valor de concentração final de  $ZrO_2$  desta solução de 30 g/L (0,24 N).

A coprecipitação foi efetuada de maneira a produzir a precipitação simultânea dos hidróxidos de zircônio e de ítrio com adição de hidróxido de amônio 6 M para estabelecer o pH inicial em torno de 10,5; a concentração de  $ZrO_2$  como estabelecida acima fornece pH final acima de 7, obtendo-se os hidróxidos. Sendo os hidróxidos de zircônio e de ítrio insolúveis neste pH, pode-se afirmar que ocorre a precipitação simultânea dos hidróxidos de zircônio e de ítrio. O gel dos hidróxidos foi lavado com água destilada até eliminação dos íons sulfato, confirmada pelo teste feito com cloreto de bário. Posteriormente foi feita a lavagem com etanol para prevenir a formação de aglomerados fortes, e com acetona para facilitar a secagem, que é feita a 100 °C por 8 horas. O gel foi calcinado a 600 °C<sup>51</sup> por 1 hora para obter o óxido de zircônio estabilizado com óxido de ítrio.

Visando o estudo da influência da sílica nas propriedades das cerâmicas de zircônia estabilizada, foram produzidas, neste trabalho, cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria, com diferentes teores de silício (Si): 150, 600 e 2338 ppm, que correspondem a 320, 1282, e 5000 (0,5%) ppm de sílica( $\text{SiO}_2$ ).

Foi desenvolvido um processo para diminuir o teor de sílica na zircônia estabilizada com ítria. O processo consiste na adição de ácido fluorídrico em presença de ácido sulfúrico ao sulfato de zirconilo, sendo a reação conduzida em um recipiente de plástico mantido em banho-maria a 50 °C. Desta forma o HF reage com a sílica, formando  $\text{SiF}_4$ , que é volátil a 40 °C. Após a eliminação da sílica é adicionado ácido sulfúrico em excesso com aquecimento a aproximadamente 80 °C, para eliminar o ácido fluorídrico. A partir da solução com baixo teor de sílica foi efetuada a coprecipitação, e ao final do processo, foram obtidos pós com 150 ppm de silício.

Os pós obtidos com teor de 600 ppm de silício foram fornecidos pela Usina de Zircônio do IPEN na forma de hidróxido.

Concentrado de ítrio fornecido pela INB (Indústrias Nucleares Brasileiras) na forma de carbonato com teor de óxido de ítrio 75% em massa também foi utilizado para verificar a viabilidade deste produto para uso em cerâmicas de zircônia.

Para otimizar o processo de coprecipitação foi feito um estudo para estabelecer a relação entre os teores de ítrio, reais e adicionados. Os teores foram determinados por fluorescência de raios X em amostras com adições de 7, 8, 9 e 10 mol% de ítria na zircônia. Com estes dados pode-se estabelecer um padrão a seguir na coprecipitação, quando for necessário um certo teor de ítria para estabilizar a zircônia na fase desejada.

Um fluxograma esquemático do processo de obtenção de pós de zircônia:ítria está apresentado na Figura 2.

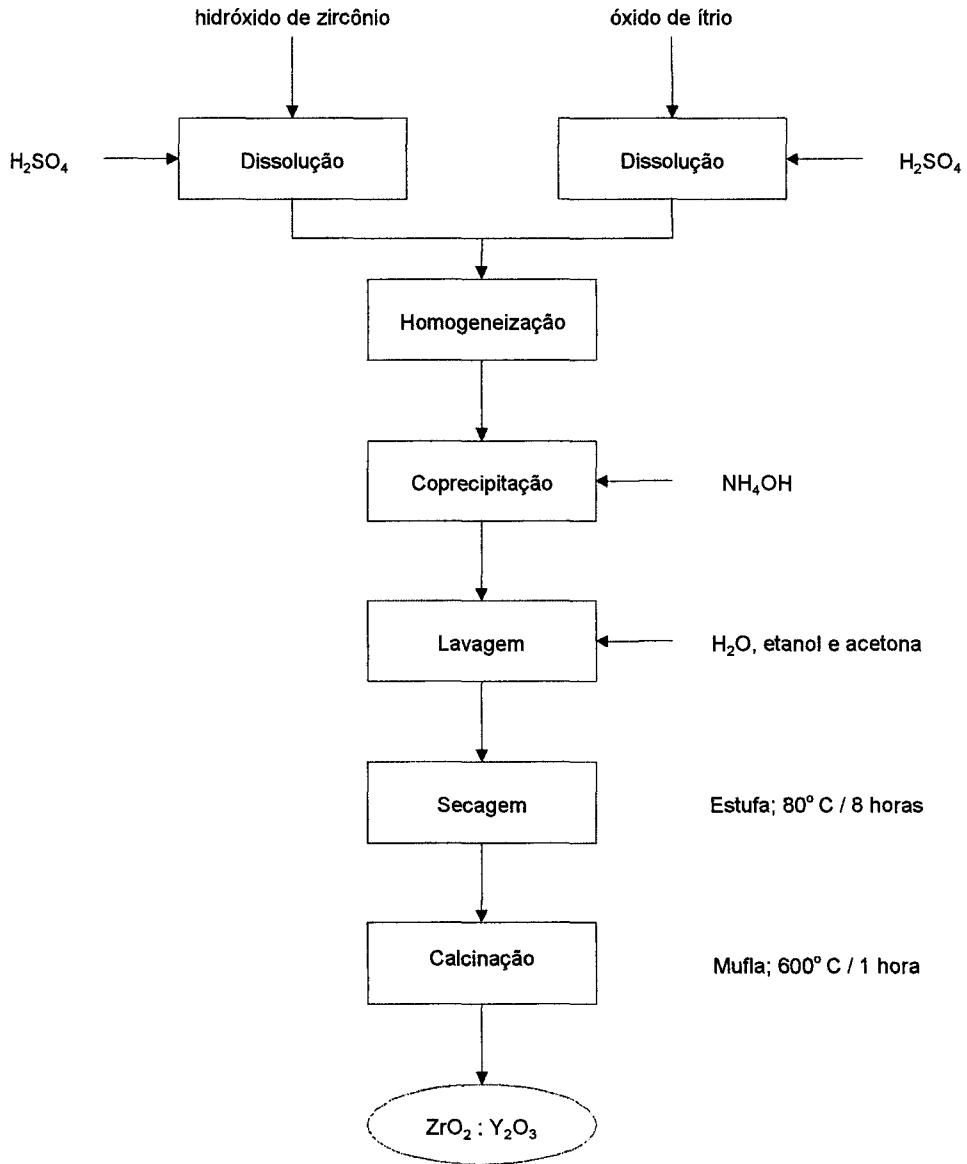


Figura 2: Fluxograma esquemático do processo de obtenção de pós de zircônia:ítria por coprecipitação

Conhecendo o comportamento da cerâmica de zircônia com teor de silício 600 ppm (valor próximo do encontrado em zircônia comercial de várias origens), foram preparadas amostras com teores elevados de sílica, por meio de mistura mecânica com auxílio de moinho de atrição por 2 horas, em solução de álcool isopropílico, com a finalidade de evidenciar os fenômenos na superfície dos grãos. A partir da amostra com teor de 600 ppm de silício de código P<sub>100</sub> foi adicionado 0,5% em massa de óxido de silício; uma segunda amostra foi preparada a partir da P<sub>100</sub> com adição de 0,5% em massa de óxido de alumínio; uma terceira amostra foi preparada a partir da P<sub>100</sub> com adição de 0,5% em massa de óxido de silício mais 0,5% em massa de óxido de alumínio; uma quarta amostra foi preparada a partir da P<sub>100</sub> com adição de 0,25% em massa de óxido de silício mais 0,25% em massa de óxido de alumínio.

#### Identificações das amostras:

P<sub>10</sub>: corresponde à amostra preparada a partir do sulfato de zirconilo tratado com HF, com adição de sulfato de ítrio proveniente do óxido de ítrio com teor de pureza 99,99%.

P<sub>100</sub>: preparada a partir do sulfato de zirconilo com teor de silício 100 ppm com adição de sulfato de ítrio proveniente do óxido de ítrio com teor de pureza 99,99%.

C<sub>10</sub>: preparada a partir do sulfato de zirconilo tratado com HF, com adição de sulfato de ítrio proveniente do óxido de ítrio com teor de pureza 75%.

C<sub>100</sub>: preparada a partir do sulfato de zirconilo com teor de silício de 100 ppm, com adição de sulfato de ítrio proveniente do óxido de ítrio com teor pureza 75%.

C<sub>400</sub>: preparada a partir do sulfato de zirconilo com teor de silício 400 ppm, com adição de sulfato de ítrio proveniente do óxido de ítrio com teor de pureza 75%.

Si50: preparada em moinho de atrição a partir da P<sub>10</sub> com adição de 0,5% em massa de SiO<sub>2</sub>.

Al50: preparada em moinho de atrição a partir da P<sub>10</sub> com adição de 0,5% em massa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

SiAl 0: preparada em moinho de atrição a partir da P<sub>10</sub> com adição de 0,5% em massa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais 0,5% em massa de SiO<sub>2</sub>.

SiAl25: preparada em moinho de atrição a partir da P<sub>10</sub> com adição de 0,25% em massa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais 0,25% em massa de SiO<sub>2</sub>.

SiAl00: preparada em moinho de atrição a partir da P<sub>10</sub> sem adição de sílica e alumina.

### *III.2 Técnicas empregadas para caracterização dos pós:*

- Difração de raios X

Análises de difração de raios X foram feitas para determinação das fases da zircônia, utilizando difratômetro Bruker-AXS modelo D8 Advance, com radiação CuK $\alpha$ , com  $2\theta$  variando de 20 ° a 40 ° e de 72 ° a 76 °. Esta técnica consiste na incidência de um feixe de raios X sobre a amostra formando um ângulo  $\theta$ , e o feixe é difratado pelos átomos posicionados na rede cristalina desde que satisfaça a lei de Bragg. As análises foram feitas nessas faixas de  $2\theta$  pois nelas se encontram as principais raias de difração das fases monoclinica e cúbica (1ª faixa) e das fases cúbica e tetragonal (2ª faixa).

- Fluorescência de raios X

O teor de ítrio foi determinado pela técnica de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda utilizando aparelho Rigaku Denki mod B-3.

- Espectrografia de Emissão

As determinações de teor de sílica, alumina, e de impurezas foram feitas por espectrografia de emissão utilizando aparelho Jarrell Ash.

Na técnica de espectrografia de emissão a substância é excitada, emitindo radiações de frequências fixas características. Para identificar um espectro de radiação é necessário a resolução em seus componentes segundo as frequências. Isso é possível usando-se um dispositivo de dispersão adequado. A radiação complexa emitida, após atravessar uma fenda, incide no dispositivo de dispersão e sai já separada em seus componentes, produzindo uma seqüência de raias. Esse resultado é o espectro da substância emissora. No caso de substância não condutora, a fonte de excitação é um arco voltaico utilizando-se eletrodo de grafita. É feita uma escavação no anodo onde se coloca a substância em estudo na forma de pó.

- Área de Superfície Específica

As medidas de área de superfície específica foram feitas pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller), que se baseia na adsorção de moléculas de gás na superfície dos sólidos. A área de superfície específica é obtida pelo produto do número de moléculas de gás adsorvidas em uma monocamada na superfície da partícula pela área ocupada por uma única molécula do gás. Assumindo que as partículas possuem uma forma aproximadamente esférica pode-se determinar o diâmetro médio das partículas pela equação (II.1):

$$D = 6 / (\rho.S) \quad (II.1)$$

onde:

D é o diâmetro médio da partícula,

$\rho$  é a densidade teórica do material ( $6,008 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$ ), e

S é a área de superfície específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

Para esse tipo de análise foi utilizado aparelho Micromeritics modelo ASAP 2000.

- Distribuição granulométrica por espalhamento Laser

A análise de distribuição granulométrica e a determinação de tamanho médio de partículas na faixa de 0,1 a 500  $\mu\text{m}$  foram feitas por espalhamento laser. A luz coerente de um laser de baixa potência, emitido em um comprimento de onda de 830 nm, atravessa a célula contendo a amostra do pó em suspensão em um líquido apropriado; como resultado o feixe de luz é difratado. A distribuição de energia da luz na figura de difração depende do tamanho das partículas; quanto menor a partícula, maior o ângulo de difração.

A dispersão do pó foi feita em água destilada utilizando 0,05 % de hexametáfosfato de sódio em ultrassom por 3 minutos. As análises foram feitas em aparelho Cilas 1064.

### Conformação

A partir dos pós obtidos e calcinados a 600 °C, foram preparados corpos de prova por meio de prensagem uniaxial utilizando matriz de 10 mm de diâmetro com pressão de 100 MPa. Após a prensagem uniaxial foi feita prensagem isostática com pressão de 200 MPa.

### Sinterização

A sinterização foi conduzida ao ar com taxa de aquecimento de 10° C/min até 1400 °C com patamar de 2 horas e resfriamento ao forno.

### III.3 Técnicas empregadas para caracterização dos corpos de prova:

- Difração de raios X

As análises de difração de raios X foram feitas em uma das faces planas das amostras sinterizadas utilizando difratômetro Bruker-AXS modelo D8 Advance, com  $2\theta$  variando de  $20^\circ$  a  $40^\circ$  e de  $72^\circ$  a  $76^\circ$  para determinação das fases da zircônia estabilizada.

- Densidade aparente

Para as medidas de densidade aparente das amostras foi utilizado o método de Arquimedes, que se baseia no princípio de que um corpo imerso num fluido recebe do fluido um empuxo igual e contrário ao peso da porção de fluido deslocado, e aplicado no centro de gravidade deste corpo. A densidade  $\rho$  da amostra é determinada pela equação (II.2):

$$\rho = m_s \cdot \rho_a / (m_u - m_i) \quad (\text{II.2})$$

onde

$m_s$  = massa seca da amostra.

$m_i$  = massa da amostra imersa em água.

$m_u$  = massa úmida da amostra.

$\rho_a$  = densidade da água na temperatura em que foi feita a medida.

As medidas de densidade aparente foram feitas após as amostras serem secas a  $110^\circ\text{C}$  e pesadas; após serem secas e pesadas, as amostras são colocadas em um recipiente contendo água destilada onde são aquecidas até a ebulição por duas horas para que os poros abertos sejam preenchidos. É determinada a massa da amostra ( $m_i$ ) imersa em água, mantendo-a suspensa pelo método da balança hidrostática, utilizando-se balança analítica Mettler com precisão de  $10^{-4}\text{g}$ . A massa da amostra úmida é obtida após a retirada do excesso de água da superfície por meio de um pano úmido.<sup>(47)</sup>



#### •Espectroscopia de impedância

Um analisador de impedância Hewlett Packart 4192A conectado a um controlador HP série 900 foi utilizado para as medidas de espectroscopia de impedância na faixa de frequências 5 Hz – 13 MHz, entre 250 °C e 550 °C. As medidas foram feitas em uma câmara (de inconel 600 e alumina) para três amostras.

As amostras foram recobertas nas faces paralelas com prata coloidal Degussa e tratadas termicamente a 550 °C, para eliminação da resina e fixação das partículas metálicas nas amostras.

#### IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram analisados, por espectrografia de emissão, os óxidos de zircônio provenientes dos hidróxidos recebidos da Usina de Zircônio do IPEN (amostras Si-100 e Si-400), e o óxido com baixo teor de silício (amostra Si-10) processado em laboratório, fornecendo os resultados apresentados na tabela I.

Tabela I : Resultados das análises espectrográficas das amostras de zircônia.

Elemento	amostras		
	Si-400	Si-100	Si-10
Na	30	<30	130
Fe	10	<10	<10
Cr	<10	<10	<10
Ni	<2	<2	<2
Zn	<20	<20	<20
Si	400	100	<10
Al	40	<20	400
Pb	30	3	7

A amostra Si-10 corresponde à preparada a partir do sulfato de zircônio tratado com HF na tentativa de diminuir o teor de silício. As análises mostram que o processo de redução da sílica foi eficiente até essa etapa, obtendo-se um material com teor de 10 ppm, que é considerado baixo. Para a amostra Si-10 o teor de alumínio é elevado devido provavelmente à contaminação ocorrida durante o processo de redução da sílica.

Para aferir os teores de óxido de ítrio dos pós de zircônia estabilizada, obtidos por coprecipitação, uma seqüência de amostras foi preparada, adicionando-se 7, 8, 9 e 10 mol% de  $Y_2O_3$ . Essas amostras, ao fim do processo de coprecipitação, foram analisadas quanto ao teor de ítrio. Os resultados são apresentados na Tabela II.

Tabela II: Valores de teor de  $Y_2O_3$  adicionado na coprecipitação e determinado por fluorescência de raios X nos óxidos obtidos.

Teor adicionado (mol%)	Teor determinado (mol%)
7	6,6
8	7,5
9	8,4
10	9,3

Os valores determinados por fluorescência de raios X estão próximos dos valores adicionados mostrando um desvio sistemático no processo de coprecipitação devido as perdas. Esses resultados possibilitaram a construção de uma reta de calibração para a adição de óxido de ítrio no processo de coprecipitação, dependendo do teor desejado para a cerâmica de zircônia:ítria.

As análises por difração de raios X foram feitas na faixa de  $2\theta$  entre 20 e 40° com passo de 0,05° por 5 segundos para identificar as fases monoclinica e tetragonal (ou

cúbica), e posteriormente na faixa de  $2\theta$  entre  $72$  e  $76^\circ$  com passo de  $0,02^\circ$  por 10 segundos para uma melhor separação dos picos correspondentes às fases tetragonal e cúbica.

As principais raias de difração para a identificação da zircônia, utilizando-se os padrões JCPDS são:

Para estrutura cúbica:

em  $2\theta = 30,509^\circ$ , intensidade 100%,  $[hkl] = 111$

para alto ângulo em  $2\theta = 74,747^\circ$ , intensidade 5 %,  $[hkl] = 400$

Para estrutura tetragonal:

Em  $2\theta = 29,807^\circ$ , intensidade 100%,  $[hkl] = 101$

para alto ângulo em  $2\theta = 73,526^\circ$ , intensidade 8 %,  $[hkl] = 220$

Para estrutura monoclinica:

Em  $2\theta = 28,174^\circ$ , intensidade 100%,  $[hkl] = -111$

Para os pós a observação dos resultados de difração de raios X, na faixa de  $2\theta$  entre  $20$  e  $40^\circ$ , nota-se que nas amostras  $C_{100}$  e  $C_{10}$  ocorre uma raia de pequena intensidade de fase monoclinica, situada em  $2\theta \approx 28,15$ . Na faixa entre  $72$  e  $76^\circ$ , nota-se que todas as amostras estão estabilizadas na fase cúbica. Na raia de difração de maior intensidade em  $2\theta \approx 30,1$  nota-se um alargamento do pico nas amostras que foram preparadas com teor de ítrio 75%, mostrando que essas amostras possuem tamanho médio de cristalito menor em relação a outras amostras. Eventuais deslocamentos em  $2\theta$  não foram levados em conta pois as análises foram feitas sem padrão.

A figura 3 mostra os resultados de difração de raios X dos diferentes pós de  $ZrO_2:Y_2O_3$

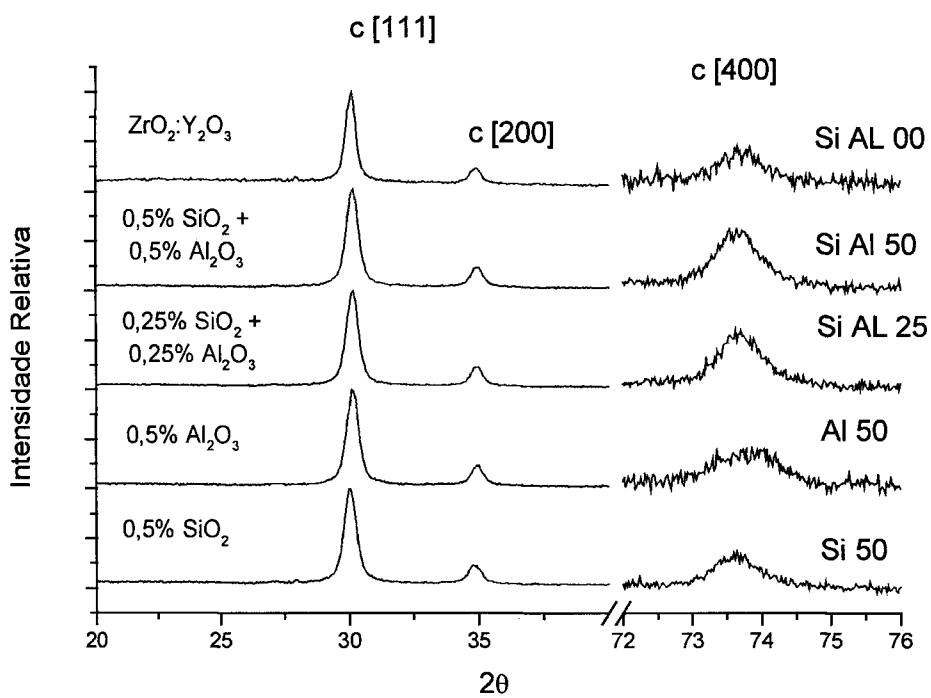
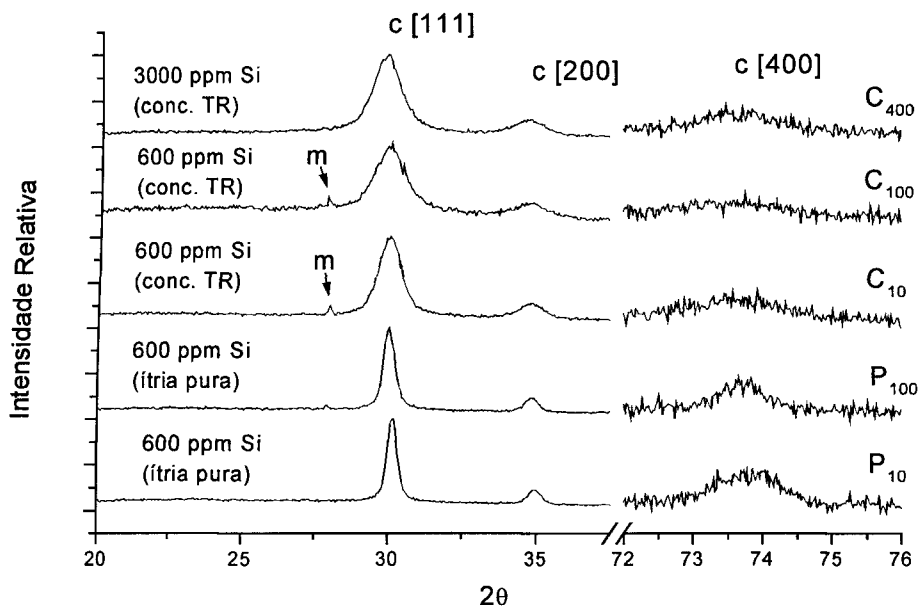


Figura 3 : Resultados de análises por difração de raios X dos pós de  $ZrO_2:Y_2O_3$ .

Curva de distribuição granulométrica por sedimentação. A Figura 5 relaciona a massa acumulada de partículas com o tamanho médio de partícula, admitindo que as partículas têm forma esférica.

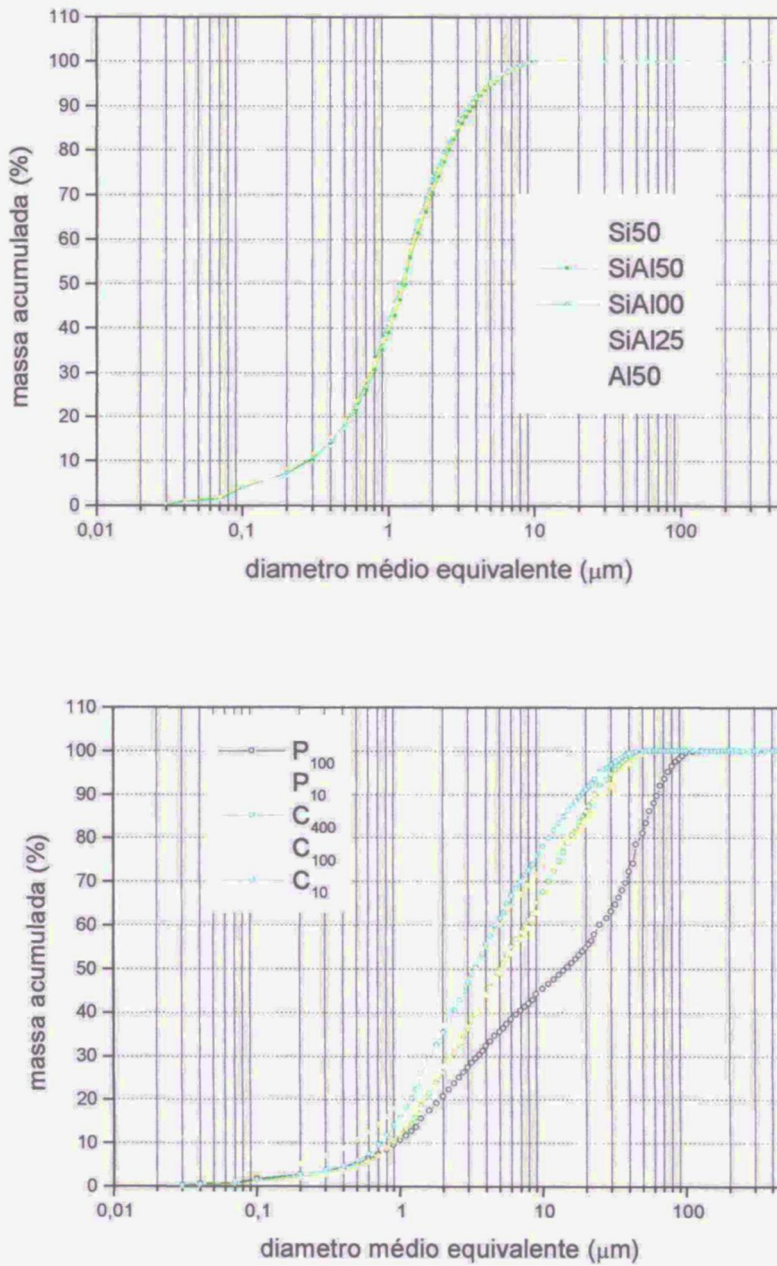


Figura 5: Curvas de distribuição granulométrica por espalhamento de laser das amostras de zircônia:ítria.

Na figura 5 observa-se que os tamanhos de partícula calculados a 50 % nas curvas de distribuição granulométrica para as amostras são: 15,46  $\mu\text{m}$  na P<sub>100</sub>; 1,84  $\mu\text{m}$  na P<sub>10</sub>; 5,34  $\mu\text{m}$  na C<sub>400</sub>; 5,54  $\mu\text{m}$  na C<sub>100</sub>; e 3,56  $\mu\text{m}$  na C<sub>10</sub>. As diferenças nos valores de tamanho de partícula das diferentes amostras se devem à não reprodutibilidade do processo de moagem que foi feito manualmente em almofariz de ágata.

Para a série de amostras Si-50, Al-50, AlSi-50, AlSi-25, e AlSi-00 os tamanhos de partículas calculados a 50% nas curvas de distribuição granulométrica para todas as amostras estão próximos de 1,80  $\mu\text{m}$ , evidenciando que o processo de moagem com auxílio de moinho de atrição foi eficiente.

Os resultados de área de superfície específica das amostras e o tamanho médio de partícula calculado por meio da equação II.1, são mostrados na tabela III.

Tabela III: Área de superfície específica e tamanho médio de partículas das amostras de zircônia:íttria com diferentes teores de sílica.

Amostra	Área de Superfície Específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Tamanho Médio de Partículas (nm)
SiAl00	49,86	20
SiAl50	35,20	28
C <sub>10</sub>	61,64	16
C <sub>400</sub>	123,40	8

Pelas determinações de área de superfície específica e tamanho médio de partículas, pode-se verificar que as amostras preparadas a partir do concentrado de terras raras, apresentam um menor tamanho médio de partículas e entre elas a amostra que tem maior teor de sílica possui menor tamanho médio de partículas, provavelmente devido a presença de outros elementos de terras raras e sílica inibirem o crescimento de grão.

A caracterização dos pós após o processo de coprecipitação foi feita por espectrografia de emissão, fornecendo os resultados apresentados na tabela V.

Tabela V: Resultados das análises por espectrografia de emissão dos pós de zircônia:íttria.

Elemento	Teor ppm				
	P <sub>10</sub>	P <sub>100</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>100</sub>	C <sub>400</sub>
Si	150	600	600	600	3000
Al	60	60	60	60	4000

Nota-se pelas análises espectrográficas que a amostra correspondente ao pós P<sub>100</sub>, que foi processado a partir do sulfato de zircônio com teor de 100 ppm de silício ao final do processo de coprecipitação, foi contaminada com silício. O mesmo acontece com a amostra P<sub>10</sub>, que foi processada a partir do sulfato de zirconilo tratado com HF com 10 ppm de silício, que ao final do processo de coprecipitação resultou em um teor de 150 ppm de silício.



A figura 4 mostra os resultados de difração de raios X das pastilhas de  $ZrO_2:Y_2O_3$ .

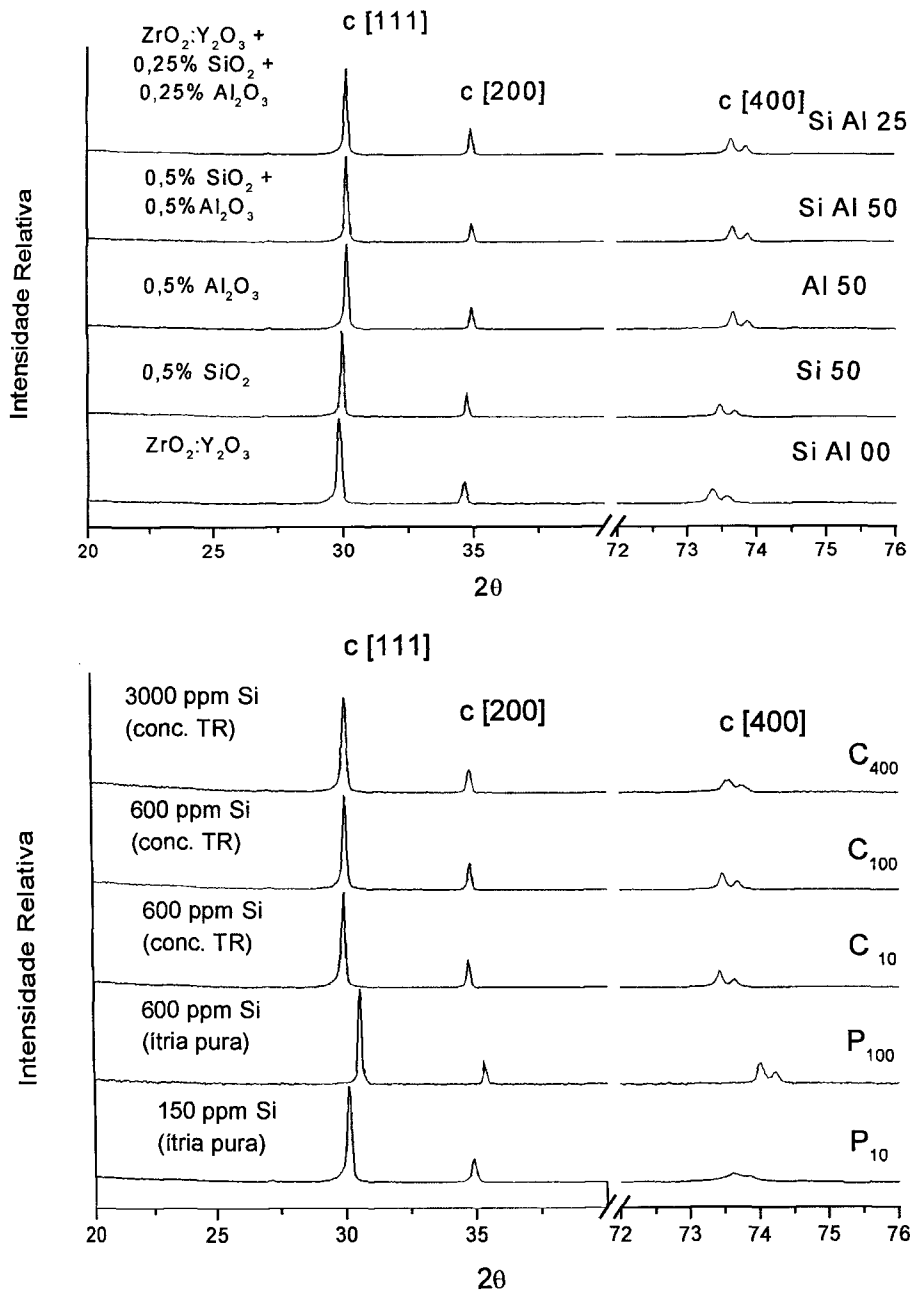


Figura 4: Resultados de análises por difração de raios X das pastilhas de  $ZrO_2:Y_2O_3$ .

Nas análises de difração de raios X em amostras na forma de pastilhas, o posicionamento incorreto da pastilha no porta amostra leva ao deslocamento em  $2\theta$ , como por exemplo no resultado de difração de raios X da amostra P<sub>100</sub> com 600 ppm de Si (íttria pura)

Para as pastilhas, nos resultados de difração de raios X, nota-se a eliminação da fase monoclinica correspondente à raia situada em  $2\theta \approx 28,15^\circ$  confirmando a estabilização da zircônia

Para identificação das fases cúbica e tetragonal em alto ângulo, após feitas as correções observa-se que:

Considerando fase cúbica:

Em  $2\theta = 30,509^\circ$ , intensidade 100%.

Para a amostra, a raia de intensidade 100% corresponde a  $2\theta = 29,95^\circ$ ; feita a correção para alto ângulo, a raia correspondente à fase cúbica será  $74,039^\circ$ , que pode ser comparada com o valor  $74,747^\circ$  do padrão JPDS.

Considerando fase tetragonal:

Para a amostra o ângulo de intensidade 100% foi  $29,95^\circ$ ; feita a correção para alto ângulo, a raia correspondente à fase tetragonal será  $73,337^\circ$ , em boa concordância com o padrão,  $73,527^\circ$ .

Pode-se concluir, portanto, que as amostras estão estabilizadas na forma cúbica.

Os resultados de densidade aparente determinados pelo método de Arquimedes são mostrados na tabela IV.

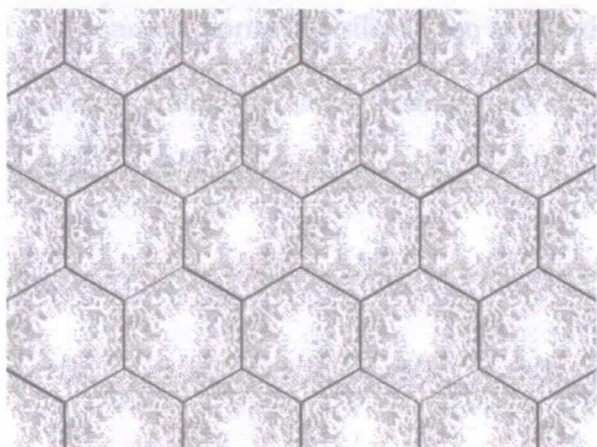
Tabela IV: Valores de densidade aparente das amostras de zircônia:ítria contendo diferentes teores de sílica.

Amostra	densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Porcentagem da densidade teórica (% dt)
P <sub>10</sub>	5,76	95,7
P <sub>100</sub>	5,88	97,7
C <sub>10</sub>	4,68	77,7
C <sub>100</sub>	5,60	93,0
C <sub>400</sub>	5,62	93,3
Si50	5,77	95,9
Ai50	5,78	96,0
SiAl50	5,65	93,8
SiAl25	5,79	96,2

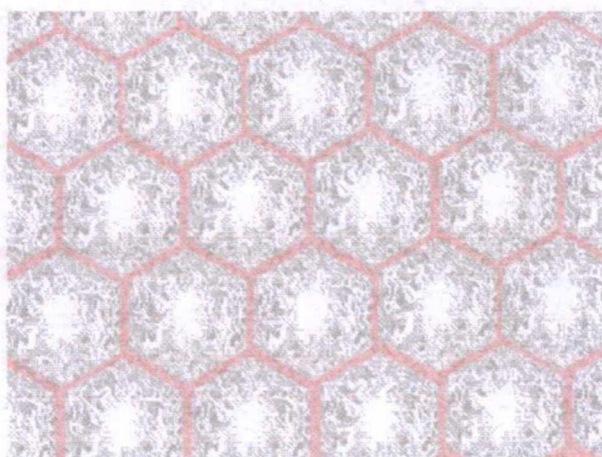
A eliminação de sílica é benéfica para as propriedades elétricas dos eletrólitos sólidos à base de zircônia aumentando a condutividade do contorno de grão. Entretanto a presença de sílica é útil para a formação de fase líquida, que propicia o aumento da densificação durante a sinterização

Por esse motivo, a densidade da amostra C<sub>10</sub> é a menor de todas as determinadas (conforme tabela IV).

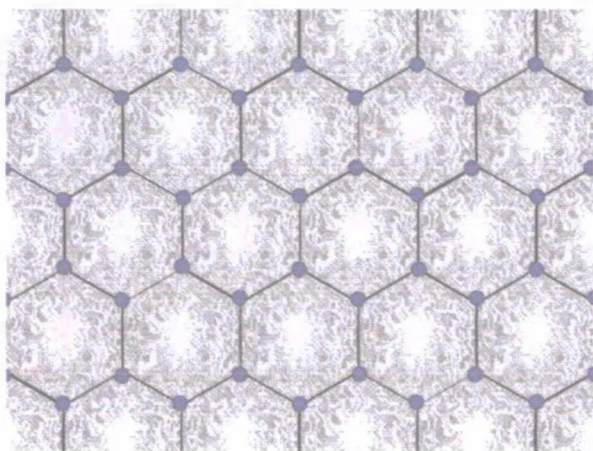
A Figura 6 mostra o esquema da microestrutura da zircônia onde é evidenciado o contorno de grão com teor normal de sílica, contorno de grão com excesso de sílica (de coloração vermelha), e adição de alumina reagindo com a sílica, retirando-a do contorno de grão, o silicato de alumínio é alojado nos pontos triplos. Este é o efeito scavenging que melhora a condutividade do eletrólito sólido de zircônia pois os contornos de grão tem grande influência na condutividade total de íons oxigênio.



Zircônia com Baixo Teor de Sílica.



Zircônia com Elevado Teor de Sílica.



Efeito scavenging, formação de Silicato de Alumínio nos Pontos Triplos.

Figura 6: Esquema da microestrutura da zircônia

As figuras 7, 8, 9, e 10 mostram os diagramas de impedância das amostras de  $ZrO_2:Y_2O_3$ , com teor normal de sílica, com adição de 0,5 % de sílica, com adição de 0,5 % de alumina, com adição de 0,5 % de sílica mais 0,5 % de alumina, e a amostra tratada com ácido fluorídrico, com baixo teor de sílica.

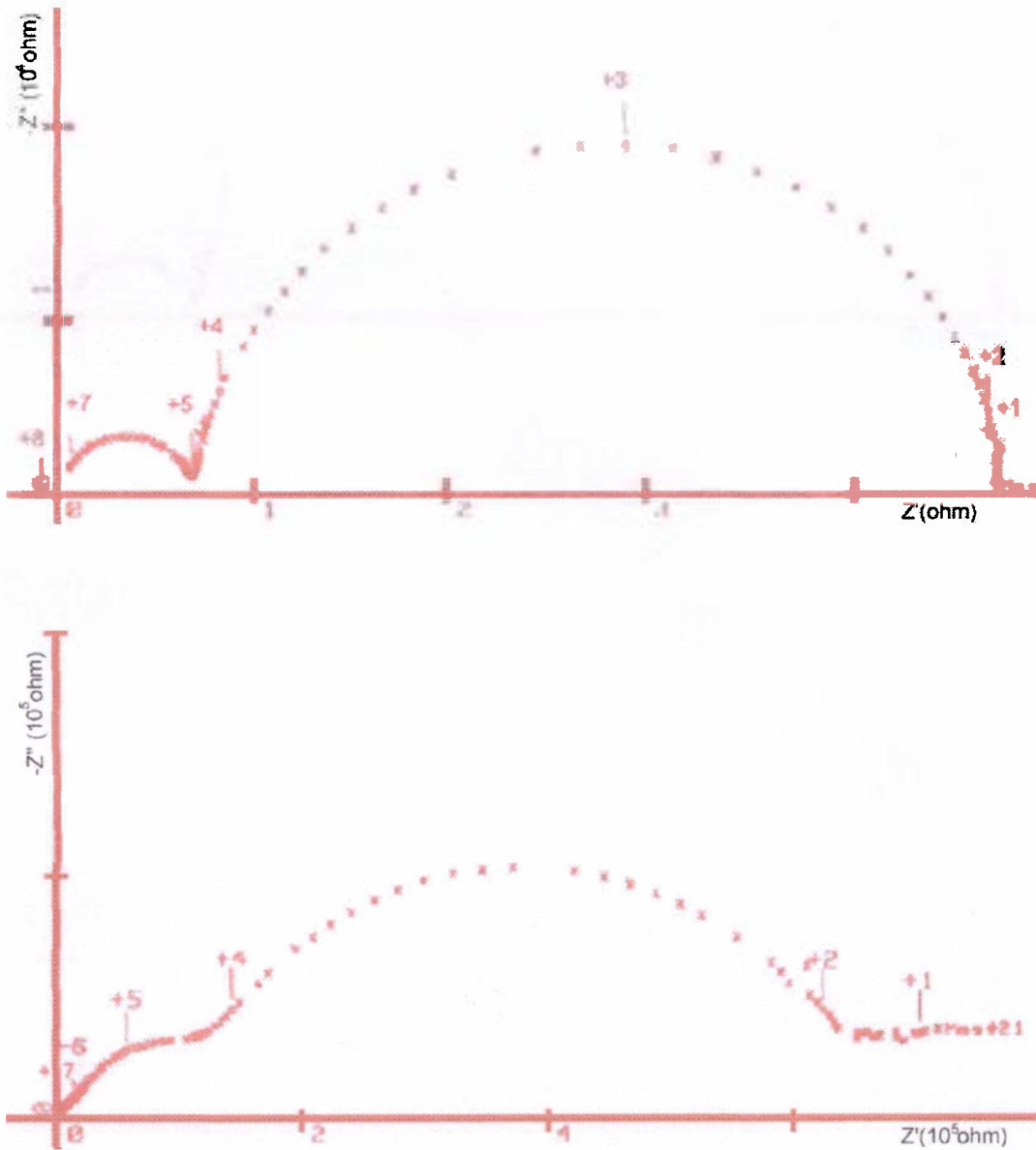


Figura 7: Diagramas de impedância das amostras de  $ZrO_2:Y_2O_3$ . Acima teor normal de sílica (600 ppm); abaixo mesma amostra com adição de 0,5 % de sílica.

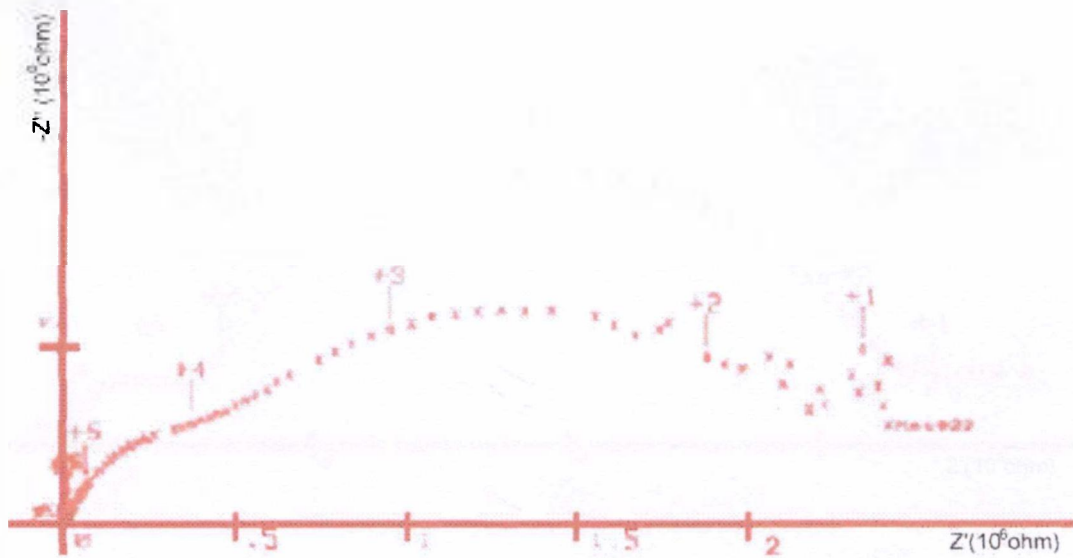
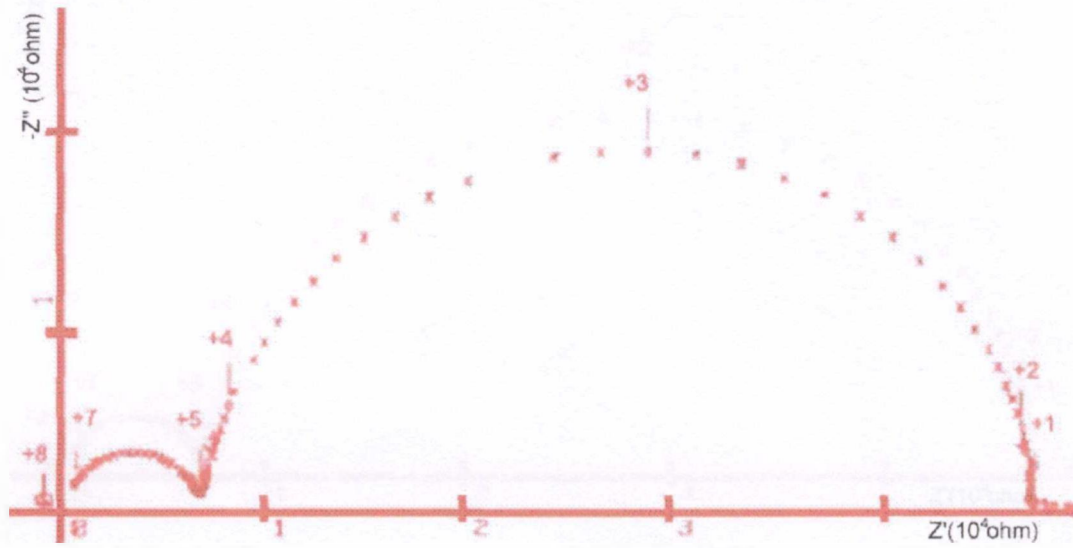


Figura 8: Diagramas de impedância das amostras de  $ZrO_2:Y_2O_3$ . Acima teor normal de sílica (600 ppm); abaixo mesma amostra com adição de 0,5 % de alumina .

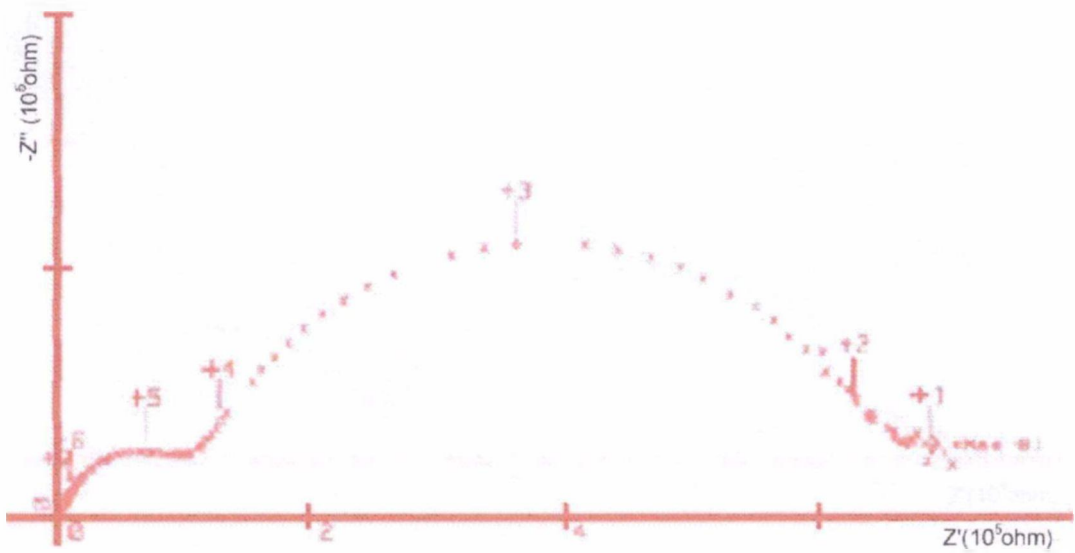
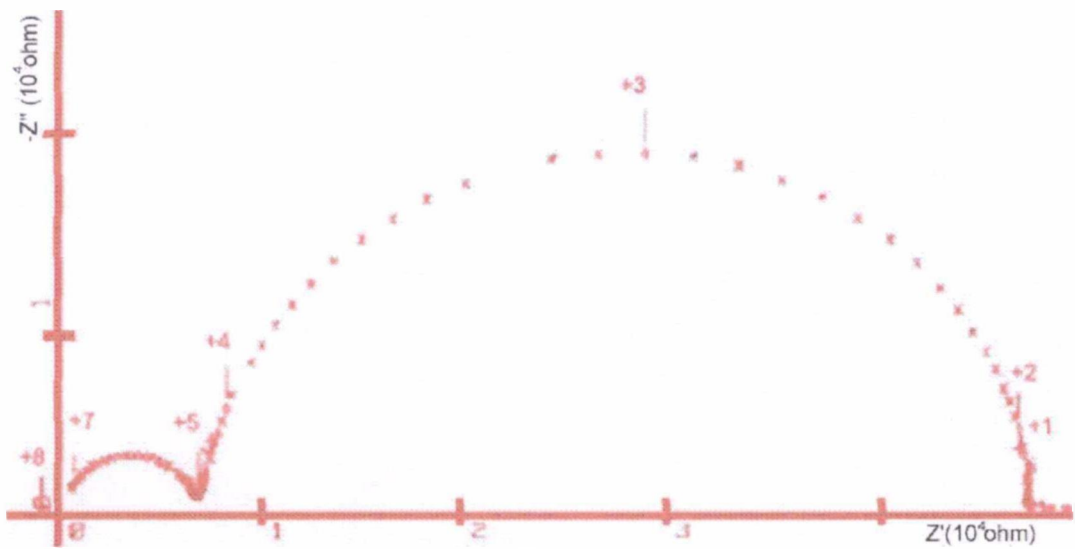


Figura 9: Diagramas de impedância das amostras de  $ZrO_2:Y_2O_3$ . Acima teor normal de sílica (600 ppm); abaixo mesma amostra com adição de 0,5 % de sílica, mais 0,5 % de alumina .



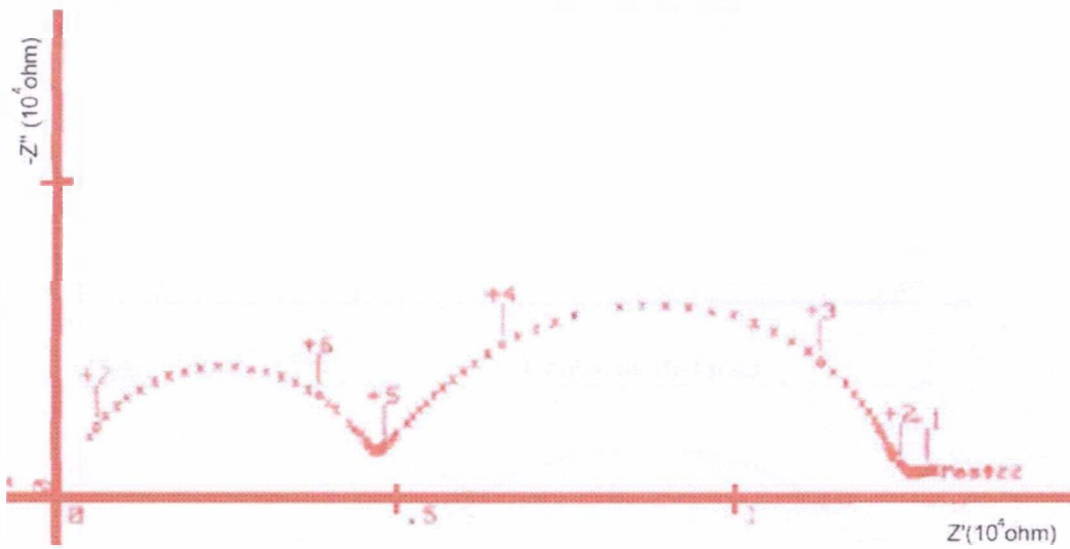
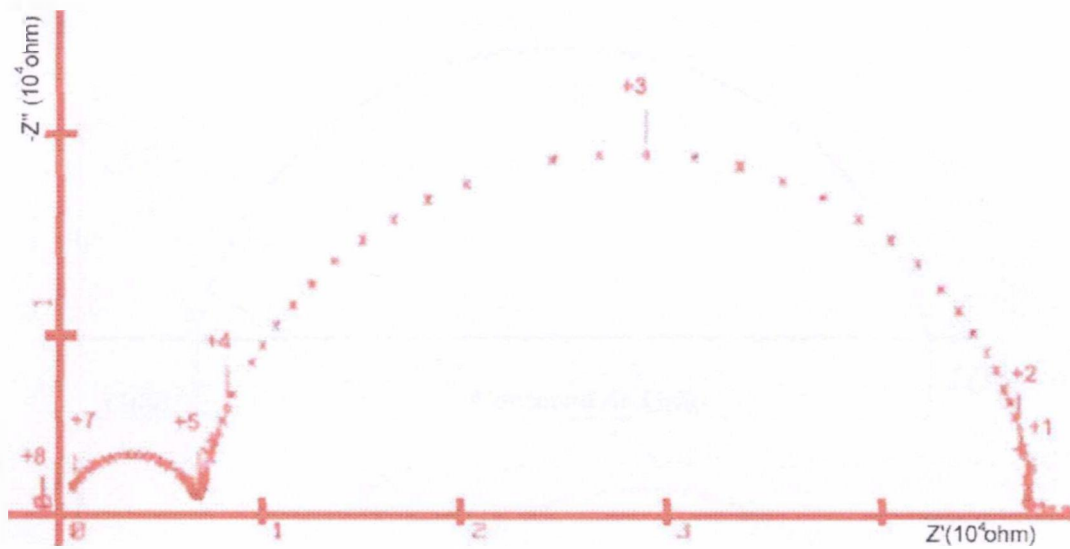


Figura 10: Diagramas de impedância das amostras de  $ZrO_2:Y_2O_3$ . Acima teor normal de sílica (600 ppm); abaixo amostra tratada com ácido fluorídrico, com baixo teor de sílica.

A Figura 11 mostra uma visão esquemática dos diagramas de impedância das amostras de  $ZrO_2:Y_2O_3$  sem e com aditivos.

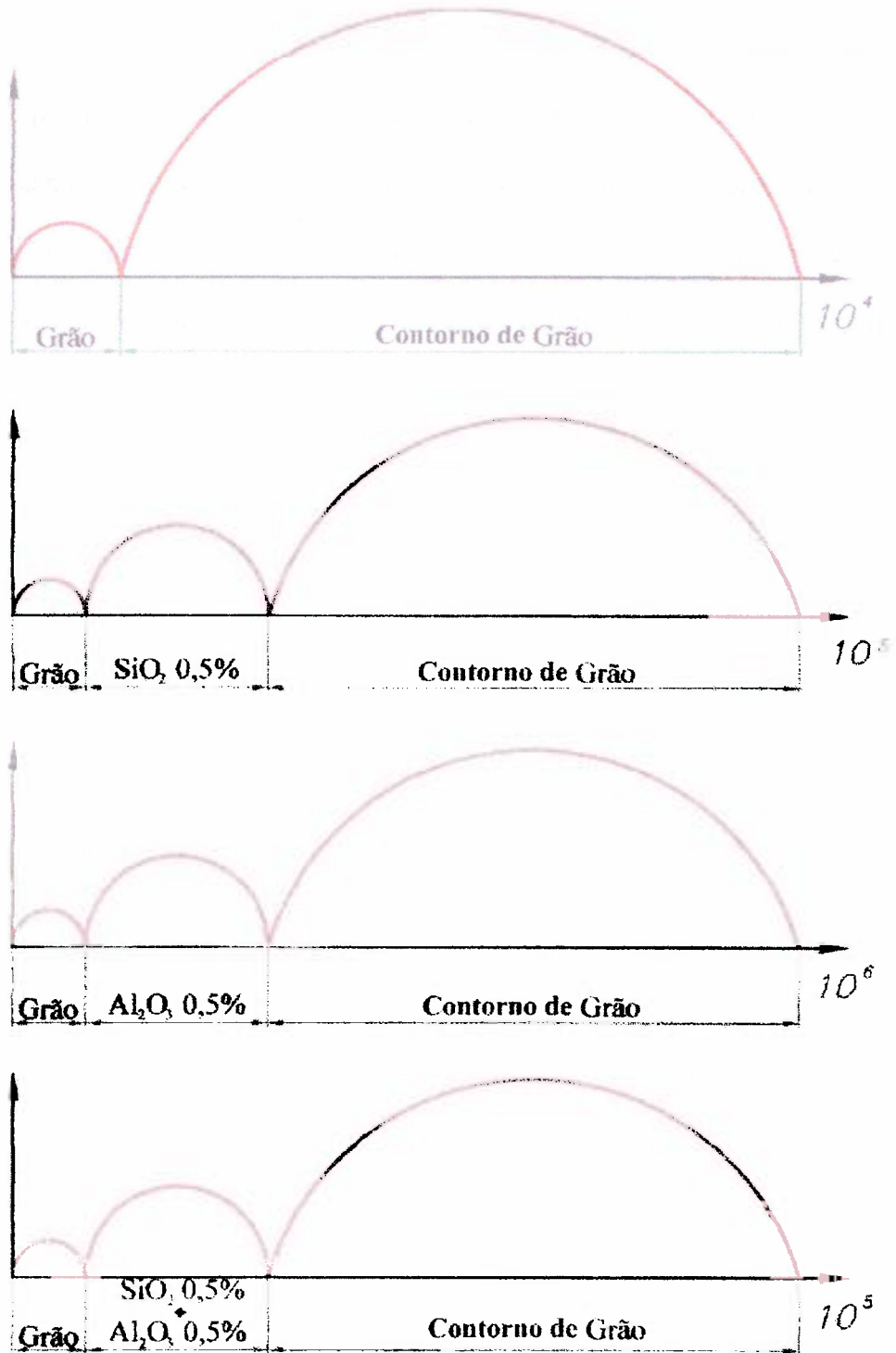


Figura 11: Esquemas do diagramas de impedância das amostras de  $ZrO_2:Y_2O_3$

Os diagramas de impedância mostram que a adição de sílica ou alumina aumenta significativamente a resistência total da  $ZrO_2:Y_2O_3$ . O esquema dos diagramas de impedância possibilitou a visualização de um componente de resistência devido ao excesso da fase isolante presente no contorno de grão. Nota-se que a amostra com excesso de alumina possui resistência maior que a com excesso de sílica. A amostra de  $ZrO_2:Y_2O_3$  contendo excesso de sílica e alumina possui menor resistência elétrica que a com excesso de alumina. A amostra de  $ZrO_2:Y_2O_3$  com baixo teor de sílica resultado do tratamento com HF é a que apresentou a menor resistência elétrica com características de eletrólito sólido de pureza considerável, evidenciando que o tratamento com HF foi eficiente. Uma análise mais detalhada necessitaria observações em amostras polidas ou fraturadas em microscópio eletrônico de varredura. Por meio dessa técnica seria possível verificar a presença de segunda fase (alumina ou sílica) nos contornos de grão.

## V. CONCLUSÕES

Foi otimizado o processo de coprecipitação para a obtenção de cerâmicas de zircônia-ítria.

Foi desenvolvido um processo para diminuir o teor de silício de 600 ppm para 150 ppm.

Foi verificado que a amostra com menor teor de silício possui menor resistividade elétrica (para a condução de íons oxigênio) que as amostras com teor de silício normal, evidenciando que o tratamento com HF é eficiente para melhorar o comportamento de eletrólito sólido da zircônia:ítria.

### SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DESTE TRABALHO.

Modificação no equipamento para o processo de tratamento do sulfato de zirconilo com HF, para evitar a contaminação com sílica.

Utilização de reagentes de alta pureza (com baixo teor de sílica) para a coprecipitação.

Modificação no teste de pequenas quantidades de  $\text{SO}_4^{2-}$ : dissolver o gel de hidróxidos de zircônio e ítrio em HCl, passar em uma coluna contendo resina catiônica para retenção dos íons  $\text{ZrO}^{2+}$ ; o efluente da coluna deve ser concentrado e deve ser feito o teste com cloreto de bário. (Agradecemos ao Dr. A. Abrão pela sugestão).

## REFERÊNCIAS

- (1) R. Stevens, "An Introduction to Zirconia", Magnesium Elektron Ltd. (1986).
- 2) M. J. Readey, R.-R. Lee, J. W. Holloran, A. H. Heuer.", J. Am. Ceram. Soc. 73, 1499 (1990).
- (3) L. M. Gan, L. H. Zhang, H. S. O. Chan, C. H. Chew, B. H. Loo, J. Mat. Sci. 31, 1071 (1996).
- (4) K. Haberko, Ceramurgia Int. 5, 148 (1979).
- (5) P. Travorniti, Y. Ikurara, T. Sakuma, J. Am. Ceram. Soc. 81, 2927 (1998).
- 6) J. E. Bauerle, J. Phys. Chem. Solids 30, 2657 (1969).
- (7) N. M. Beekmans, L. Heyne, Elettrochim. Acta 21, 303 (1973).
- (8) K. C. Radford, R. J. Bratton, J. Mater. Sci. 14, 66 (1979).
- (9) K. Keizer, A. J. Burgraaf, G. DeWith, J. Mater. Sci. 17, 1095 (1982).
- (10) M. J. Verkerk, A. J. A. Winnubst, A. J. Burgraaf, J. Mater. Sci. 17, 3113 (1982).
- (11) S. P. P. Badwal, J. Drennan, J. Mater. Sci., 22, 3231 (1987).
- (12) H. Bernard, Report CEA-R-5090, Commissariat a l'Energie Atomique, CEN-Saclay, France, (1891).
- (13) M. Kleitz, H. Bernard, E. Fernandes, E. Schouler. Em. Advances in Ceramics, Vol. 3, editado por A. H. Heuer e L. W. Hobbs. The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1981, pp 310-36.
- (14) E. P. Butler, J. Drennan, J. Am. Ceram. Soc. 65, 474, (1982).
- (15) E. P. Butler, R. K. Slotwinski, N. Bonanos, J. Drennan, B.C.H. Steele, em Advances in Ceramics, Vol 3. Editado por A. H. Heuer e L.W. Hobbs. The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1981.
- (16) M. Aoki, Y. M. Chiang, I. Kosacki, J. R. Lee, H. Tuller, Y. Liu, J. Am. Ceram. Soc. 79, 1169 (1996).
- (17) H. G. Scotto, J. Mater. Sci. 10, 1527 (1975).
- (18) D. Susnik, J. Holk, M. Hrovat, S Zupancic, J. Mater. Sci. Lett. 16, 1118 (1997).
- (19) M. Mon, T. Abe, H. Itoh, O. Yamamoto, Y. Takeda, T. Kawahara, Solid State Ionics 74, 157 (1994).
- (20) S. Fujitsu, M. Miyayama, K. Koumoto, H. Yanagida, T. Kanazawa, J. Mater. Sci. 20, 2103 (1985).

- (21) S. Rajandran, J. Drennan, S. P. S. Badwal, *J. Mater. Sci. Lett.* 6, 1431 (1997).
- (22) X. Guo, *Solid State Ionics* 96, 247 (1997).
- (23) A. Yuzaki, A. Kishimoto, *Solide State Ionics* 116, 47 (1999).
- (24) M. V. Inozentsev, M. V. Perfil'ev, *Elektrokhimiya* 11, 1031 (1975).
- (25) J. F. Shackelford, P. S. Nicholson, W. W. Smeltzer, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 53, 865 (1974).
- (26) D. R. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.* 70, 15 (1987).
- (27) D. R. Clarke, G. Thomas, *J. Am. Ceram. Soc.* 60, 491 (1977).
- (28) L. K. V. Lou, T. E. Mitchell, A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.* 61, 392 (1978).
- (29) D. R. Clarke, *Ultramicroscopy* 4, 33 (1979).
- (30) P. E. D. Morgan, D. R. Clarke, C. M. Jantzen, A. B. Harker, *J. Am. Ceram. Soc.* 64, 249 (1981).
- (31) M. Rühle, N. Claussen, A. H. Heuer. Em *Advances in Ceramics*, vol 1, *Science and Technology of Zirconia II.*, editado por N. Clausen, M. Rühle, e A.H. Heuer. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984, p 352.
- (32) M. P. Harmer. Em *Advances in Ceramics*, vol 10, *Structure and Properties of MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics*, editado por W. D. Kingery, Am. Ceram. Soc., Columbus, Oh, (1984), p. 679.
- (33) M. Gödickemeier, B. Michel, A. Orliukas, P. Bohac, K. Sasaki, L. Gauckler, *J. Mater. Res.* 9, 1228 (1994).
- (34) A. J. A. Winnubst, P. J. M. Kroot, A. J. Burggraf, *J. Phys. Chem. Solids* 44, 955 (1983).
- (35) A. J. A. Winnubst, M. J. Verkerk, A. J. Burggraf. Em *Advances in Ceramics*, vol 7, editado por M. F. Yan e A. H. Heuer (American Ceramic Society, Inc., Westerville, OH, pg 177 (1983).
- (36) H. Schubert, N. Clausen, M. Rühle, em *Advances in Ceramics: vol. 12*, Editado por N. Clausen, M. Rühle e A. H. Heuer (American Ceramic Society, Inc., OH, (1984) p. 766.
- (37) A. J. Burggraaf, M. Van Hemert, D. Scholten, A. J. A. Winnubst, *Mater. Sci. Monogr.* 28B, 797 (1985).
- (38) R. Chaim, D. G. Brandon, A. H. Heuer, *Acta Metall.* 34, 1933 (1986).
- (39) R. K. Slotwinski, N. Bonanos, E. P. Butler, *J. Mat. Lett.* 4, 641 (1985).

- (40) M. L. Mecartney, *J. Am. Ceram. Soc.* 70, 54 (1987).
- (41) S. P. S. Badwal, A. E. Hughes, em *Proc. 2nd Int. Symp.*, editado por F. Grosz, P. Zegers, S. C. Singhal, Yamamoto (Commission of European Communities Rep. EUR 13546 EN, Luxembourg, Belgium, (1991) p. 445.
- (42) D. R. Clarke, *Mat. Sci. Res.*, 21, Editado por J. A. Pask e A. G. Evans (Plenum Press, New York e London), (1987) p. 569.
- (43) S. P. S. Badwal, J. Drennan, *J. Mater. Sci.* 22, 3231 (1987).
- (44) T. Stoto, M. Nauer, C. Carry, *J. Am. Ceram. Soc.* 74, 2615 (1991)
- (45) M. Miyayama, H. Yanagida, A. Asada, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 64, 660 (1985).
- (46) A. J. Feighery, J. T. S. Irvine, *Solid State Ionics* 121, 209 (1999).
- (47) Norma ABNT-MB-67-1962 (1962).
- (48) O. C. Standad, C. C. Sorrell, *Key Eng. Mater.* 153-154, 272 (1998).
- (49) E. C. Subbarao, *Advanced in Ceramics V. 3, Science and Technology of Zirconia I*, editado por A. H. Heuer, L. W. Hobbs, The American Ceramic Society, Columbus Ohio, (1981) p.1.
- (50) D. Gouvêa, B. B. S. Murad, *Cerâmica* 47, 51 (2201).
- (51) S. K. Tadokoro, E. N. S. Muccillo, *Cerâmica* 46, 230 (2000).
- (52) D. W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering*. Marcel Dekker, Inc. (1992)p.399.
- (53) L. A Chick, L. R. Pederson, G. D. Maupin, J. L. Bates, L. E. Thomas, G. J. Exarhos, *Mater. Let.* 10,1 (1990).