

Estudo da influência do teor de terras raras leves nas cerâmicas de zircônia–céria-ítria

Menezes, C.A.B.; Lazar, D.R.R.; Ussui, V.; Paschoal, J.O.A.
IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Travessa R, 400 – Cidade Universitária
CEP: 05508-900 São Paulo – SP
cmenezes@net.ipen.br

Resumo

Neste trabalho são descritos experimentos visando a síntese de pós por co-precipitação, o processamento cerâmico e a caracterização das amostras de zircônia – céria – ítria. Com o objetivo de avaliar o efeito de impurezas de lantânio, neodímio e praseodímio individualmente, cerâmicas de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria e 9 mol% de óxidos de terras raras leves foram preparadas.

Para a caracterização dos pós foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (M.E.V.), determinação da distribuição granulométrica por sedimentação e da área específica por adsorção gasosa (B.E.T.).

As peças cerâmicas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e determinação da densidade aparente pelo princípio de Archimedes. Adicionalmente, avaliou-se as propriedades mecânicas das pastilhas sinterizadas quanto aos valores de dureza e de tenacidade à fratura, calculados a partir de dados de ensaios de impressão Vickers.

Os resultados obtidos indicaram que a presença de terras raras leves não exerce influência significativa nas características dos pós ou dos produtos sinterizados.

Palavras-chave: zircônia - céria – ítria, impurezas de terras raras leves, co-precipitação, microestrutura, propriedades mecânicas.

Abstract

This paper describes the powder synthesis by coprecipitation, the ceramic processing and the characterization of $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$ samples. The objective of this work is to evaluate the individual influence of light rare earth impurities such as praseodymium, lanthanum and neodymium on $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$ ceramics. With this purpose zirconia doped with 3 mol% of yttria and 9 mol% of light rare earth oxides was prepared.

Powder characterization was performed by scanning electron microscopy (SEM). Particle size distribution and surface area were determined by sedimentation and gas adsorption, respectively.

The microstructure of as-sintered pellets was examined by scanning electron microscopy. Bulk density was measured by Archimedes method. Mechanical properties were evaluated by using Vickers indentation technique that allows the determination of hardness and fracture toughness values.

Results indicate that the rare earth presence exerts no influence on $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$ samples.

Keywords: zirconia – ceria – yttria, light rare earth, coprecipitation, microstructure, mechanical properties.

Introdução

As cerâmicas de zircônia – céria – ítria começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de melhorar a estabilidade térmica da zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria. Embora a Y – TZP apresente boas propriedades mecânicas em elevadas temperaturas, este tipo de cerâmica sofre degradação em uma faixa de temperatura de 100 a 300 °C. A adição da céria, por sua vez, evita a transformação da fase tetragonal para a monoclínica, responsável por este comportamento. Para explicar o envelhecimento das cerâmicas de Y-TZP, vários modelos químicos e mecânicos têm sido propostos, não havendo ainda um consenso geral ¹⁻⁷. Inicialmente foi sugerido que a degradação ocorre apenas em ambiente úmido. No entanto, estudos mostraram que a presença de água, na verdade, não é um pré-requisito. Neste caso o fenômeno pode ser explicado como resultado da difusão termicamente ativada das vacâncias de oxigênio, que conduz à transformação tetragonal → monoclínica como um meio de relaxação do retículo internamente deformado ^{5,6}.

Vários estudos sobre o sistema $ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3$ foram realizados, verificando a eficiência da adição de céria no controle da degradação térmica da zircônia – ítria ⁸⁻¹⁶. Foram obtidas peças cerâmicas que apresentavam boas propriedades mecânicas, quanto aos valores de densidade, de dureza e de tenacidade à fratura, mesmo após os testes de envelhecimento em ambiente úmido e em baixas temperaturas. Entretanto, estes estudos empregaram para a preparação de pós cerâmicos à base de zircônia, soluções de partida obtidas a partir de matérias primas de elevada pureza. Deste modo, considerou-se importante o estudo da influência da presença de impurezas de lantânio, neodímio e praseodímio, que são elementos de terras raras leves que permanecem associados à céria durante os processos prévios de purificação desses óxidos. A utilização de concentrados de terras raras reduziria o número de etapas de purificação destes elementos, resultando em menor custo das matérias primas.

Neste contexto o presente trabalho visa avaliar o efeito individual das impurezas de terras raras leves na obtenção de cerâmicas de zircônia – céria - ítria.

Parte experimental

Para preparação dos pós e pastilhas cerâmicas adotou-se, com base em estudos anteriores¹⁷, a seguinte composição: $3 \text{ mol\% } Y_2O_3 - 9 \text{ mol\% } (CeO_2 + \text{óxido de TR}) - ZrO_2$.

As matérias primas utilizadas foram:

- solução de oxicloreto de zircônio de pureza superior a 99,5% em massa de ZrO_2 e HfO_2 ;
- solução de cloreto de ítrio, contendo 99,9% em massa de Y_2O_3 ;
- soluções de cloreto de cério, contendo 99 e 90% em massa de CeO_2 , formando *sistemas ternários* zircônia – céria – ítria; e
- soluções contendo cada um dos elementos de terras raras leves envolvidos, resultando nos seguintes *sistemas quaternários*: zircônia – céria – ítria – praseodímia, zircônia – céria – ítria – lantânia e zircônia – céria – ítria – neodímia.

A Tabela I mostra a relação de amostras preparadas, seu código e composição molar.

Tabela I: Código e composição molar dos pós obtidos.

amostra	procedência do concentrado de CeO_2	composição (mol%)		
		ZrO_2	Y_2O_3	CeO_2 + óxido de TR
3Y9Ce-99	Aldrich, 99% em massa de CeO_2	88	3	9
3Y9Ce-90	precipitação fracionada, contendo 90% em massa de CeO_2	88	3	9
3Y9Ce-Pr	mistura sintética	88	3	9
3Y9Ce-La	mistura sintética	88	3	9
3Y9Ce-Nd	mistura sintética	88	3	9

As misturas sintéticas citadas acima foram produzidas com a finalidade de avaliar a influência das impurezas individualmente. Foram preparadas três diferentes misturas, cada uma delas contendo 90% em massa de céria, sendo o restante representado por praseodímia, lantânia e neodímia, respectivamente. Na Tabela II são apresentadas as composições molares dos óxidos de terras raras leves nas amostras preparadas.

Tabela II: Composição molar dos óxidos de terras raras leves nos pós cerâmicos de zircônia – (céria + óxido de TR) – ítria, obtidos a partir das misturas sintéticas.

amostra	composição (mol%)			
	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃
3Y9Ce-Pr	8,8	0,2	-	-
3Y9Ce-La	8,5	-	0,5	-
3Y9Ce-Nd	8,5	-	-	0,5

A preparação dos pós cerâmicos compreendeu as etapas de co-precipitação, filtração, lavagens, tratamento dos precipitados por destilação azeotrópica e calcinação a 800°C por 1 hora. Os óxidos obtidos foram submetidos à moagem em meio alcoólico por aproximadamente 15 horas. Por sua vez, o processamento dos pós em questão envolveu a conformação por prensagem uniaxial, utilizando-se pressão de 100 MPa. Posteriormente, as pastilhas obtidas foram sinterizadas a 1500°C por 1 hora.

Os pós calcinados foram caracterizados determinando-se a distribuição granulométrica por sedimentação e a área específica pela técnica de adsorção gasosa (B.E.T.) e por microscopia eletrônica de varredura.

A caracterização das peças sinterizadas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura e polidas das amostras e determinação da densidade aparente pelo princípio de Arquimedes. Para avaliação das propriedades mecânicas foi utilizado o método de dureza Vickers, empregando-se cargas de aproximadamente 60 N.

A dureza da amostra foi calculada pela razão entre a carga e a área resultante da impressão ^{18, 19} :

$$H_v = 1,8544 \times \frac{P}{d^2}$$

onde, H_v é a dureza Vickers (GPa);

P é a carga (N) e

d é a diagonal da impressão de base quadrada obtida (m).

Neste estudo os valores de tenacidade à fratura foram calculados empregando-se a equação desenvolvida por SHETTY, WRIGHT, MINCER E CLAUER ²⁰, adequada à indentação com trincas do tipo *Palmqvist*, comuns em cerâmicas à base de zircônia.

$$K_{IC} = 0,0319 \times \frac{P}{(a \times l)^{\frac{1}{2}}}$$

onde, K_{IC} é a tenacidade à fratura (MPa);

P é a carga (N);

a é o comprimento da semi-diagonal da impressão (m) e

l é o comprimento da trinca (m).

Resultados e discussão

As curvas de distribuição granulométrica dos pós, apresentadas na figura 1, mostram que todas as amostras são constituídas por aglomerados na faixa de 10 a 1 μm , sendo o tamanho médio da ordem de 2 μm , exceto para a amostra 3Y9Ce-90, que possui aglomerados ligeiramente maiores.

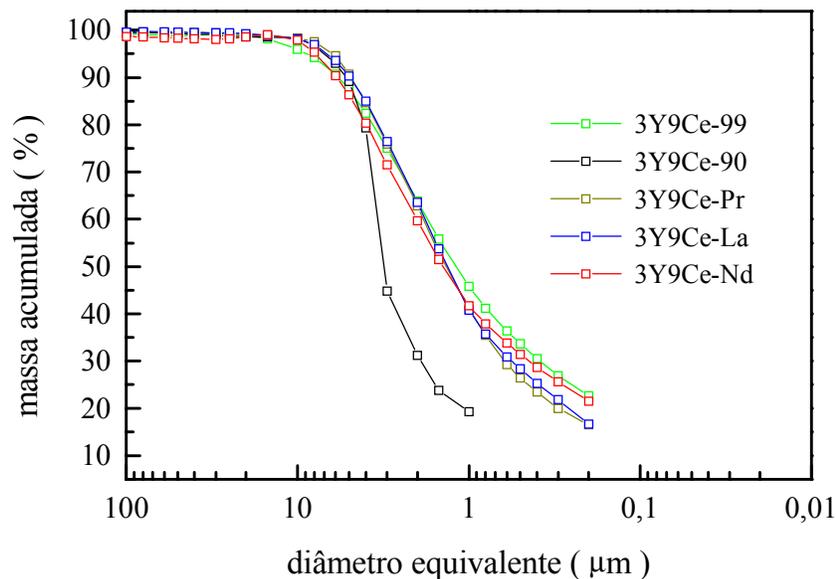
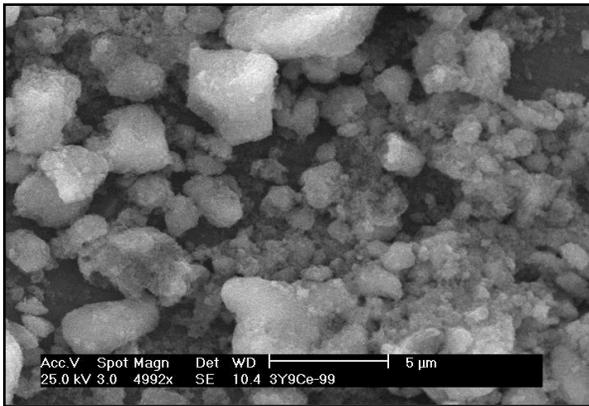
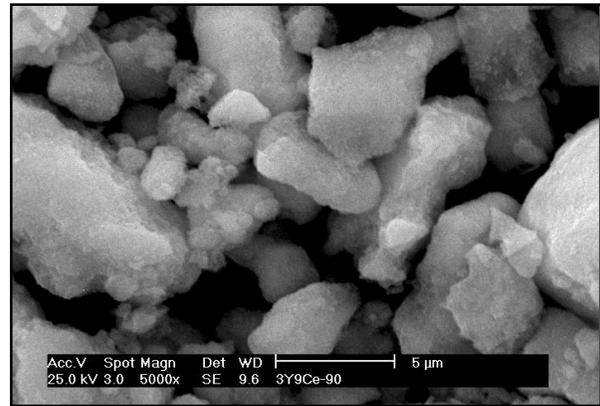


Figura 1: Curvas de distribuição granulométrica, determinadas por sedimentação, dos pós cerâmicos de zircônia – ítria – óxidos de terras raras leves.

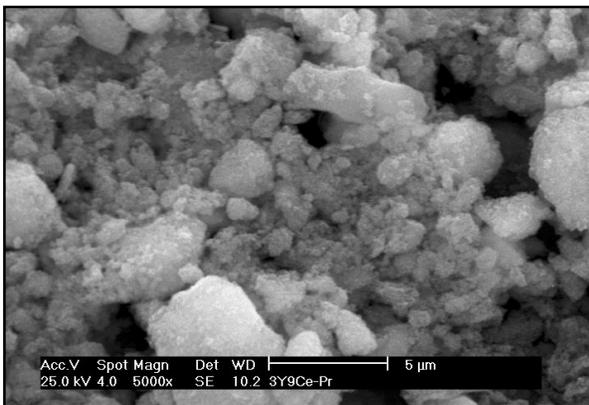
A presença de aglomerados, constituídos por partículas submicrométricas, nos pós pode ser verificada nas micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (figura 2). Nota-se também que há uma larga distribuição de tamanho de aglomerados.



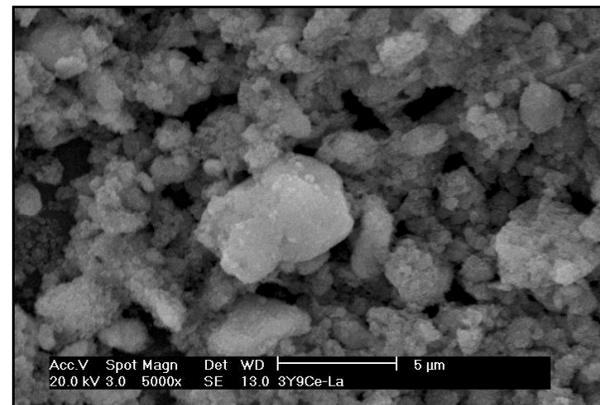
(a)



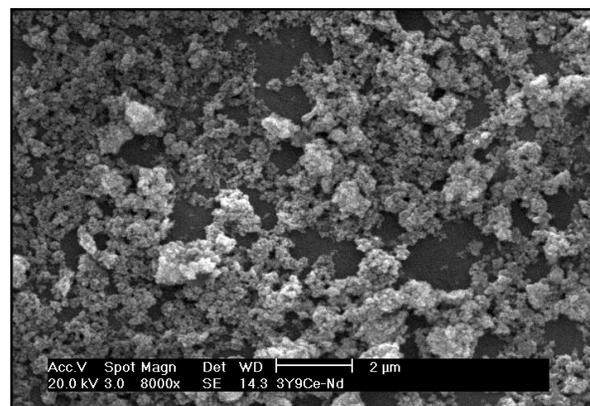
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 2: Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, dos pós produzidos: 3Y9Ce-99 (a), 3Y9Ce-90 (b), 3Y9Ce-Pr (c), 3Y9Ce-La (d) e 3Y9Ce-Nd (e).

A tabela III apresenta os valores de área específica dos pós. Pode ser observado que as amostras possuem boa reatividade, demonstrada pelos valores elevados de área específica obtidos, na faixa de 60-70 m²/g.

Tabela III: Valores de área específica dos pós cerâmicos, determinados por análise de adsorção gasosa (B.E.T.).

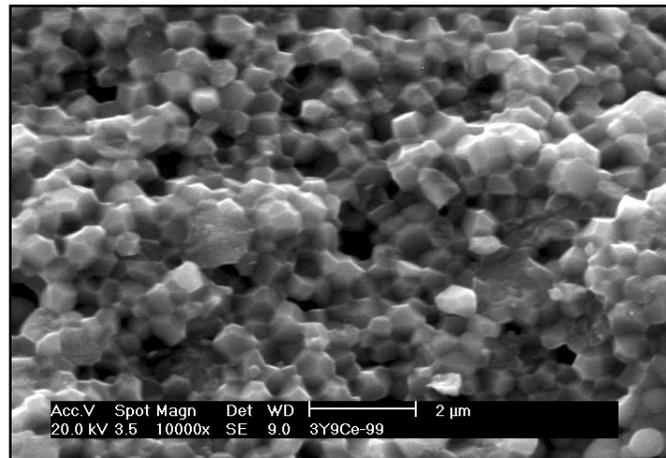
amostra	área específica (m² / g)
3Y9Ce-99	71,0
3Y9Ce-90	68,7
3Y9Ce-Pr	66,6
3Y9Ce-La	63,9
3Y9Ce-Nd	68,6

Na tabela IV são apresentados os dados relativos às propriedades mecânicas (dureza e tenacidade à fratura) e valores de densidade aparente das cerâmicas produzidas. Observou-se que as amostras apresentam valores elevados de densidade aparente, de dureza e de tenacidade à fratura. Valores elevados de densidade confirmam a presença de aglomerados fracos, capazes de serem desagregados durante a compactação, não prejudicando, portanto, a densificação.

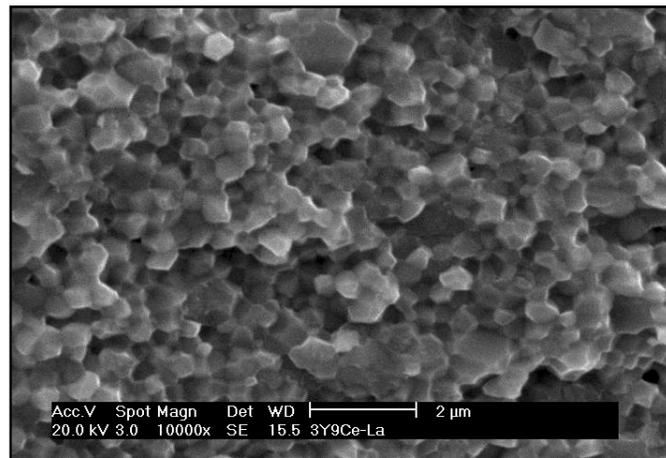
Tabela IV: Valores de densidade aparente, de dureza e de tenacidade à fratura das cerâmicas de zircônia – ítria – óxidos de terras raras leves.

amostra	ρ_{aparente} (g/cm³)	%$\rho_{\text{teórica}}$	H_v (GPa)	K_{IC} (MPa)
3Y9Ce-99	6,05 ± 0,04	99,3 ± 0,7	10,0 ± 0,1	4,9 ± 0,1
3Y9Ce-90	6,06 ± 0,01	99,3 ± 0,1	10,9 ± 0,2	4,2 ± 0,1
3Y9Ce-Pr	6,08 ± 0,02	99,6 ± 0,4	12,0 ± 0,3	4,8 ± 0,2
3Y9Ce-La	6,05 ± 0,01	99,2 ± 0,2	11,3 ± 0,1	4,6 ± 0,1
3Y9Ce-Nd	6,01 ± 0,06	98,5 ± 0,5	11,3 ± 0,4	4,7 ± 0,1

No que se refere à caracterização microestrutural das peças cerâmicas, a partir das análises das superfícies de fratura, observou-se que a fratura ocorreu de maneira intergranular. Além disso, as pastilhas apresentam baixa porosidade, o que pode ser confirmado pelos elevados valores de densidade aparente. Ainda é importante mencionar que a microestrutura das amostras de composição zircônia - 3 mol% de ítria – 9 mol% óxidos de terras raras leves é constituída por alguns grãos maiores dispersos na matriz tetragonal. Sugere-se que esses grãos sejam da fase cúbica. Na figura 3 são apresentadas micrografias típicas deste comportamento.



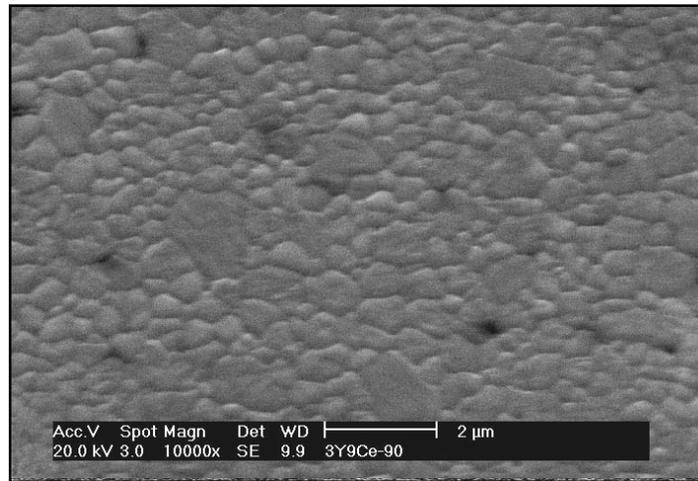
(a)



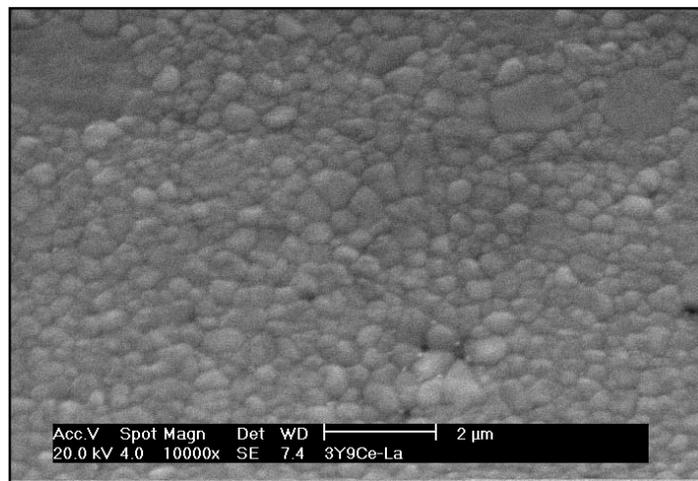
(b)

Figura 3: Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das superfícies de fratura das amostras 3Y9Ce-99 (a) e 3Y9Ce-La (b), que caracterizam o comportamento de todas as cerâmicas produzidas.

A indicação da presença dos grãos cúbicos também pode ser notada nas micrografias das superfícies polidas das amostras 3Y9Ce-90 e 3Y9Ce-La, apresentadas na figura 4, que ilustram este comportamento. Verificou-se que a co-dopagem da zircônia com 3 mol% de ítria e 9 mol% de óxidos de terras raras leves resulta em cerâmicas constituídas por microestrutura homogênea, contendo grãos submicrométricos com tamanho da ordem de 0,5 μm .



(a)



(b)

Figura 4: Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das superfícies polidas das amostras 3Y9Ce-90 (a) e 3Y9Ce-La (b).

Conclusões

Verificou-se, a partir dos resultados obtidos, que os elementos de terras raras leves, tais como praseodímio, lantânio e neodímio, não exercem influência significativa na microestrutura e nas propriedades mecânicas das peças sinterizadas de zircônia – céria – ítria.

Sob estes aspectos verificou-se a viabilidade do emprego de concentrados de terras raras em substituição a óxidos de elevada pureza, como soluções de partida para síntese de cerâmicas à base de zircônia e de terras raras. No entanto, ainda é necessário a avaliação da resistência à degradação térmica a baixas temperaturas e em ambiente úmido, propriedade importante para as cerâmicas à base de zircônia com aplicação estrutural.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio financeiro fornecido pelo CNPq e FAPESP (convênio nº 99/07398-0) e aos colegas Daniela Moraes Ávila, Celso V. Morais, Rene R. Oliveira, Nildemar A.M. Ferreira, Glauson A.F. Machado e Carlos Eduardo Teixeira (CTMSP).

Referências bibliográficas

- [1] K. Kobayashi, H. Kuwajima, T. Masaki, Solid State Ionics 3 (1981), p. 489.
- [2] M. Yoshimura, T. Noma, K. Kawabata, S. Somiya, J. Mater.Sci.Lett. 6 (1987), p.465.
- [3] S. Lawson, J.Eur.Ceram.Soc. 15 (1995), p.485.
- [4] T. Sato, M. Shimada, J.Am.Ceram.Soc. 68 (1985), p.356.
- [5] D.J. Kim, J.Eur.Ceram.Soc. 17 (1987), p.897.
- [6] P. Kontouros, G. Petzoe In: S.P.S. Badwal, M.J. Bannister, R.H.J. Hannink, Science and Technology of Zirconia V. Lancaster-Basel: Technomic (1993), p.30-48.
- [7] X. Guo, J.Phys.Chem.Sol. 60 (1999), p.539.

- [8] J.G. Duh, H.T. Dai, B.S. Chiou, J.Am.Ceram.Soc. 71 (1988), p.813.
- [9] J.G. Duh, M.Y. Lee, J.Mater.Sci 24 (1989), p.4467.
- [10] J.G. Duh, Y.S. Wu, J.Mater.Sci.Lett. 10 (1991), p.1003.
- [11] J.G. Duh, J.U. Wan, J.Mater.Sci. 27 (1992), p.6197.
- [12] J.U. Wan, J.G. Duh, J.Mater.Sci.Lett. 12 (1993), p. 575.
- [13] J.D. Lin, J.G. Duh, J.Am.Ceram.Soc. 80 (1997), p.92.
- [14] M.T. Hernandez, J.R. Jurado, P. Duran, J.Am.Ceram.Soc. 74 (1991), p.1254.
- [15] M.M.R. Boutz, A. J. A. Winnubst, B. van Lagerak, R.J.M. Olde Scholtenhuis, K. Kreuwel, A.J. Burggraaf, J.Mater.Sci. 30 (1995), p.1854.
- [16] S.R. Jansen, A.J.A. Winnubst, Y.J. He, H. Verweij, P.G.T. van der Varst, G. de With, J.Eur.Ceram.Soc. 18 (1998), p.557.
- [17] C.A.B. Menezes, D.R.R. Lazar, V. Ussui, J.O.A. Paschoal, Proceedings of 13^o CBECIMAT (1998), file CESP 244 (CD-ROM), p. 3524.
- [18] A. Iost, R. Bigot, J.Mater.Sci. 31 (1996), p.3573.
- [19] R.J. Anton, G. Subhash, Wear 239 (2000), p.27.
- [20] D.K. Shetty, P. Wright, A.H. Mincer, A.H. Clauer, J. Mater. Sci. 5 (1989), p. 1873 apud C.B. Ponton, R.D. Rawlings, Mater.Sci.Technol. 5(1989), p.865.