

# EFEITO DA PRESENÇA DE TERRAS RARAS PESADAS NA ESTABILIZAÇÃO DAS FASES DE CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA – ÍTRIA

D. R. R. Lazar; E. Fancio; C. A. B. Menezes; V. Ussui;

A. H. A. Bressiani; N. B. Lima; J. O. A. Paschoal

IPEN – CNEN/SP

Caixa Postal 11049 – CEP 05422-970 – Pinheiros / SP

E-mail: drlazar@net.ipen.br

## RESUMO

*O emprego de concentrados de ítrio tem sido proposto para a estabilização da zircônia em substituição à ítria de elevada pureza. Os elementos térbio, disprosio, holmio, érbio e itérbio, classificados como terras raras pesadas, são as principais impurezas presentes nesses concentrados pois estão associados ao ítrio nos respectivos minérios, requerendo a utilização de técnicas complexas de purificação. Considerando-se a importância do tipo de dopante empregado, na definição da estrutura cristalina da zircônia, este trabalho apresenta o estudo de quantificação de fases presentes em pós e cerâmicas de zircônia estabilizada com 3 e 9 mol% de ítria de elevada pureza e com concentrados contendo 85% em massa deste óxido. Para esta finalidade adotou-se a análise de Rietveld dos dados de difração de raios X. Os pós de partida foram sintetizados pela rota de co-precipitação de hidróxidos, a qual também engloba etapas de tratamento dos precipitados com etanol e butanol, secagem em estufa, calcinação a 800 °C por 1 hora e moagem em moinhos de bolas e de alta energia. As peças cerâmicas, na forma de pastilhas, foram conformadas por prensagem uniaxial e sinterizadas a 1550 °C por 1 hora. A caracterização dos pós e das pastilhas sinterizadas foi complementada utilizando técnicas de fluorescência de raios X, difração a laser, adsorção gasosa (B.E.T.), microscopia eletrônica de varredura e determinação da densidade aparente pelo princípio de Archimedes. No que se refere à estabilização da zircônia, os resultados obtidos indicam a semelhança de comportamento entre os materiais obtidos com ítria de elevada pureza e com concentrado deste óxido. Verificou-se também que é predominante a formação das fases tetragonal e cúbica nas cerâmicas sinterizadas, quando a concentração de estabilizante é 3 e 9 mol%, respectivamente.*

*Palavras-chaves: zircônia-ítria; co-precipitação; sinterização; difração de raios X; Rietveld.*

## ABSTRACT

*The use of yttria concentrates has been proposed to substitute the high purity yttria in the zirconia stabilization. The elements terbium, dysprosium, holmium, erbium and ytterbium, classified as heavy rare earths, are the main impurities in these concentrates, due to their presence in yttrium ores. Besides that, the chemical similarities of these elements need the utilization of complex purification techniques. Considering the importance of the employed dopant on zirconia crystallization, this work shows the quantitative phases analysis of powders and ceramics of stabilized zirconia doped with 3 and 9 mol% of high purity yttria and with a 85 wt % yttria concentrate. This determination was performed using the Rietveld refinement of the X-ray diffraction data. The powders were synthesized by the hydroxides coprecipitation route, which includes treatments with ethanol and butanol, drying, calcination at 800 °C for 1 hour and milling in a ball mill and in an attrition mill. The ceramics pellets were pressed uniaxially and sintered at 1550 °C for 1 hour. The powders and sintered pellets were also characterized by X-ray fluorescence analysis, laser diffraction, gas adsorption (B.E.T.), scanning electron microscopy and determination of apparent density by the Archimedes method. The results showed the same stabilization behavior when it was employed high purity yttria and a concentrate of this oxide. It was also observed the predominating formation of tetragonal and cubic phases when the dopant concentration is 3 and 9 mol%, respectively.*

*Keywords: yttria stabilized zircônia; coprecipitation; sintering; X-ray diffraction; Rietveld.*

## INTRODUÇÃO

A estabilização da zircônia com concentrados de terras raras, em substituição aos óxidos de elevada pureza, é uma possibilidade que tem sido considerada em diversos trabalhos <sup>[1-6]</sup>. Este interesse deve-se a dois aspectos: similaridade entre os valores de raio iônico das terras raras do mesmo grupo <sup>[7]</sup> e redução do custo de fabricação do produto final, uma vez que os concentrados de terras raras são obtidos em etapas intermediárias dos processos de purificação desses elementos <sup>[8,9]</sup>.

Tendo em vista que o polimorfismo é uma das principais características das cerâmicas à base de zircônia, um dos aspectos que deve ser considerado, para demonstrar a viabilidade de utilização desses concentrados, é a influência das impurezas de terras raras na formação das fases cristalinas que podem constituir esses materiais (monoclínica, tetragonal ou cúbica). Esta análise, geralmente realizada por difração de raios X ou difração de nêutrons, é

relativamente simples quando está presente somente a fase monoclinica. Entretanto, dificuldades ocorrem quando há necessidade de distinção entre as fases tetragonal e cúbica, devido à superposição dos picos mais relevantes, correspondentes às reflexões {111}, situadas em valores de  $2\theta$  próximos a  $30^\circ$ . Nesta situação, é recomendável a observação das reflexões {200}, localizadas em  $2\theta$  em torno de  $35^\circ$ , ou {400}, nas proximidades de  $73^\circ$ . Esses últimos picos, embora de menor intensidade, são preferidos devido à melhor resolução propiciada pelos altos ângulos de difração [10, 11].

Para quantificação das fases das cerâmicas de zircônia, a análise de Rietveld, dos dados obtidos por difração de raios X ou de nêutrons, tem-se mostrado adequada, pois permite que as estruturas cristalinas e os parâmetros do perfil de difração sejam refinados de forma iterativa e dinâmica, incluindo todas as reflexões [11 - 16]. Esta análise consiste no ajuste do padrão de difração calculado, a partir de dados cristalográficos, ao padrão observado experimentalmente. Este refinamento é conduzido pela minimização das somas das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas, a cada passo angular do padrão de difração, empregando-se o método de mínimos quadrados. As variáveis incluem parâmetros estruturais (posições atômicas, fatores de ocupação e fator de escala) e parâmetros do perfil (parâmetros da largura à meia altura, assimetria, parâmetros da célula unitária,  $2\theta$  inicial, orientação preferencial e coeficientes de radiação de fundo). A escolha da função matemática que ajusta adequadamente a forma, a largura e as posições das reflexões de Bragg também é fundamental na determinação do padrão calculado. O arquivo de saída contém os valores dos parâmetros de rede e de densidade da célula unitária, a quantificação das fases presentes e os índices, ou resíduos, que definem a qualidade do refinamento [17, 18].

Do ponto de vista matemático, o índice  $R_{wp}$  ( “*weighted pattern index*” ) é o indicador estatístico que melhor representa a aproximação, já que o numerador é o resíduo minimizado no procedimento dos mínimos quadrados. Valores típicos para este resíduo variam entre 10 e 20%. Outros índices de interesse referem-se ao valor estatisticamente esperado para o  $R_{wp}$ , denominado  $R_e$ , e o indicador S da qualidade do refinamento ( “*goodness-of-fit indicator*” ), dado pela relação  $R_{wp} / R_e$  e que deve ser 1 para um refinamento ideal [17, 18].

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A preparação dos pós de zircônia estabilizada foi realizada empregando-se a técnica de co-precipitação de hidróxidos, partindo-se das seguintes soluções: (a) oxiclreto de zircônio

de pureza superior a 99,5% em massa de  $ZrO_2$  e  $HfO_2$ , produzido na Usina Piloto de Zircônio do IPEN; (b) cloreto de ítrio, preparado pela dissolução do respectivo óxido de pureza 99,9% em massa, procedência Aldrich, e (c) concentrado de ítria contendo 85% em massa deste óxido, obtido por extração com solventes em meio clorídrico<sup>[8]</sup>. A concentração de ítria de elevada pureza (P) e de concentrado de ítria (M1) foi de 3 e 9 mol%, obtendo-se amostras de zircônia estabilizada designadas 3P, 9P, 3M1 e 9M1, respectivamente.

Após secagem a 80 °C por 24h, os pós foram calcinados a 800 °C por 1h, sendo em seguida submetidos à moagem em moinho de bolas por 16h e em moinho de alta energia por 4h. A etapa de conformação, na forma de pastilhas, foi realizada por prensagem uniaxial (U), utilizando-se pressão de 100 MPa. A sinterização foi conduzida a 1550 °C por 1 hora, fixando-se a velocidade de aquecimento do forno em 10 °C/min.

As análises de difração de raios X dos pós e das superfícies das pastilhas, criteriosamente polidas, foram realizadas utilizando-se um difratômetro de marca RIGAKU modelo DMAX 2000, com radiação de  $Cu-K\alpha$ . Os dados foram coletados na faixa de  $2\theta$  entre 10 e 140°, com passo de 0,02°, tempo de contagem de 8 segundos por passo, fenda de divergência 0,5° e fenda de recepção de 0,3 mm. A função utilizada para os refinamentos foi a pseudo-Voigt, tendo sido ajustados 17 parâmetros para cada ciclo.

Os pós também foram caracterizados por fluorescência de raios X, difração a laser, adsorção gasosa (B.E.T.) e microscopia eletrônica de varredura. No caso dos produtos sinterizados foram observadas as superfícies de fratura por microscopia eletrônica de varredura e determinados os valores de densidade aparente pelo princípio de Arquimedes.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela I apresenta os resultados das análises químicas dos pós de zircônia estabilizada sintetizadas neste trabalho. Verificou-se que os pós preparados com concentrado de ítria M1 apresentam em sua composição os óxidos de disprósio, holmio, lutécio, érbio e térbio, pertencentes à classe das terras raras pesadas. Observou-se ainda que a estabilização com 3 mol% de óxidos de terras raras corresponde à composição real de 2,8 e 2,7 mol% (amostras 3P e 3M1, respectivamente). Para a concentração nominal de estabilizante de 9 mol% foi observada a presença de 8,1 mol% de ítria na amostra 9P e 8,0 mol% de óxidos de terras raras na amostra 9M1. Essas diferenças, no entanto, podem ser consideradas aceitáveis, no contexto deste estudo, pois os valores de concentração de óxidos de terras raras

estão localizados no campo de estabilização das fases tetragonal e cúbica, respectivamente <sup>[10]</sup>.

Tabela I – Resultados, das análises químicas dos pós de zircônia estabilizada, realizadas por fluorescência de raios X.

Óxido	Composição das amostras ( % )							
	3 P		3 M1		9 P		9 M1	
	massa	molar	massa	molar	massa	molar	massa	molar
ZrO <sub>2</sub>	92,6	95,0	92,7	95,3	83,9	89,7	83,5	90,0
HfO <sub>2</sub>	1,8	1,1	1,8	1,1	1,7	1,1	1,7	1,1
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0	2,8	4,5	2,5	13,9	8,1	12,5	7,4
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,001	<0,01	0,30	0,10	<0,001	<0,01	0,85	0,31
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,001	<0,01	0,09	0,03	<0,001	<0,01	0,26	0,09
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,001	<0,01	0,063	0,03	<0,001	<0,01	<0,001	<0,01
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,001	<0,01	<0,001	<0,01	<0,001	<0,01	0,65	0,23
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	<0,001	<0,01	0,005	<0,01	<0,001	<0,01	0,02	<0,01
SiO <sub>2</sub>	0,13	0,28	0,09	0,18	0,10	0,22	0,07	0,15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,05	0,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	<0,01
outros	< 0,42	< 0,78	< 0,40	< 0,72	< 0,35	< 0,84	< 0,39	< 0,68

NA = não analisado devido à superposição de linhas no espectro quando se utiliza o cristal LiF (200).

As figuras 1 e 2 e a tabela II mostram as características físicas dos pós de zircônia estabilizada, submetidos às etapas de moagem descritas anteriormente. Observa-se que todos os pós são similares quanto à distribuição granulométrica, sendo 0,5 µm o tamanho médio dos aglomerados. Semelhança de tamanho e forma dos pós também foi notada nas análises realizadas por microscopia eletrônica de varredura. A figura 2 apresenta micrografias das amostras 3P e 9P, representativas de todos os pós produzidos. A boa reatividade dos pós também é comprovada pelos valores elevados de área de superfície específica, que se situam na faixa de 46 a 66 m<sup>2</sup>/g (tabela II).

A tabela II também apresenta a concentração de fases cristalinas dos pós, determinada pela análise de Rietveld dos dados obtidos por difração de raios X. Nota-se que a proporção

das fases é função da concentração do estabilizante e independente do seu grau de pureza. Verificou-se que as amostras de zircônia contendo 3 mol% de estabilizante são constituídas pelas fases tetragonal e monoclinica, enquanto que a estabilização com 9 mol% de óxidos de terras raras propicia a formação das fases cúbica e tetragonal. Conforme demonstrado em trabalho anteriormente realizado, a presença da estrutura monoclinica, nos pós 3P e 3M1, e tetragonal, nos pós 9P e 9M1, é decorrente da transformação de fases durante as etapas de moagem [ 19 ]. Nas pastilhas sinterizadas observa-se a retenção predominante das fases tetragonal e cúbica ( tabela III ). Os padrões de difração observados e calculados, ilustrativos dessas amostras estão apresentados nas figuras 3 e 4.

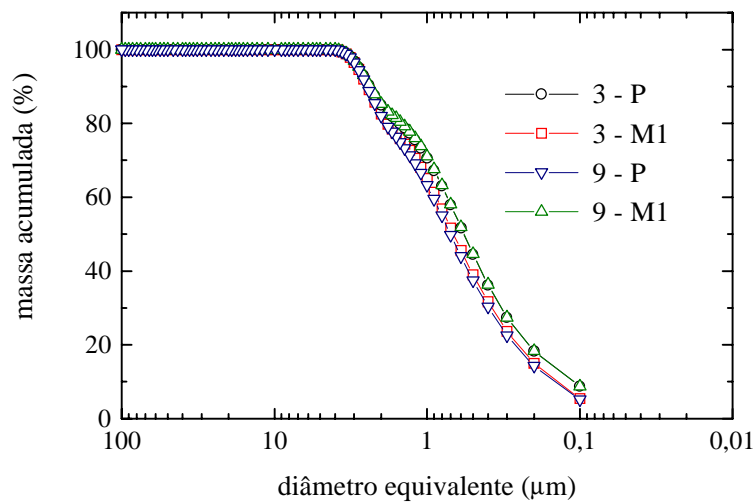
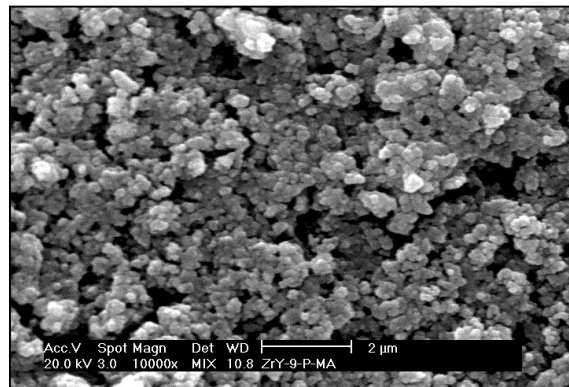
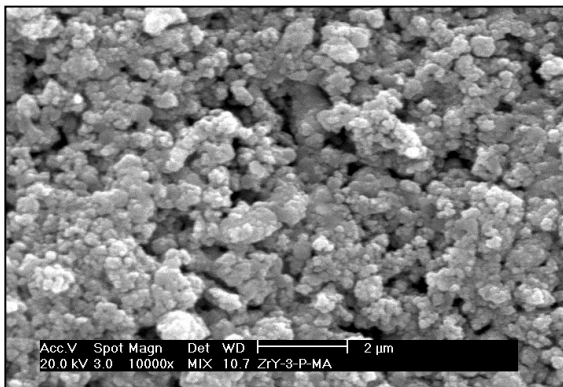


Figura 1: Curvas de distribuição granulométrica dos pós de zircônia estabilizada.



(a)

(b)

Figura 2: Micrografias, obtidas por M.E.V., dos pós de zircônia estabilizada 3P (a) e 9P (b).

Tabela II: Área de superfície específica dos pós de zircônia estabilizada e concentração das fases identificadas por difração de raios X e quantificadas pelo refinamento de Rietveld.

Amostra	S.E. ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Fases identificadas (% em massa)		
		tetragonal	monoclínica	cúbica
3P	59,5	47	53	—
3M1	45,8	48	52	—
9P	66,0	11	—	89
9M1	58,2	10	—	90

Tabela III: Concentração de fases e valores de densidade teórica das amostras sinterizadas de zircônia estabilizada, determinados pelo refinamento de Rietveld dos dados adquiridos por difração de raios X.

Amostra	$\rho$ teórica ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	Fases identificadas (% em massa)		
		tetragonal	monoclínica	cúbica
3P	6,1	98	2	—
3M1	6,1	96	4	—
9P	6,0	—	—	100
9M1	6,0	—	—	100

Os resultados obtidos nos refinamentos de Rietveld, foram avaliados pela comparação dos padrões de difração, observados experimentalmente e calculados matematicamente (figuras 3 e 4), e pela análise dos indicadores estatísticos  $R_{wp}$  (“*weighted pattern index*”),  $R_e$  (“*expected index*”) e  $S$  (“*goodness-of-fit indicator*”), apresentados na tabela IV. Nota-se uma boa concordância entre os perfis observados e calculados, assim como resultados satisfatórios dos índices de qualidade do refinamento.

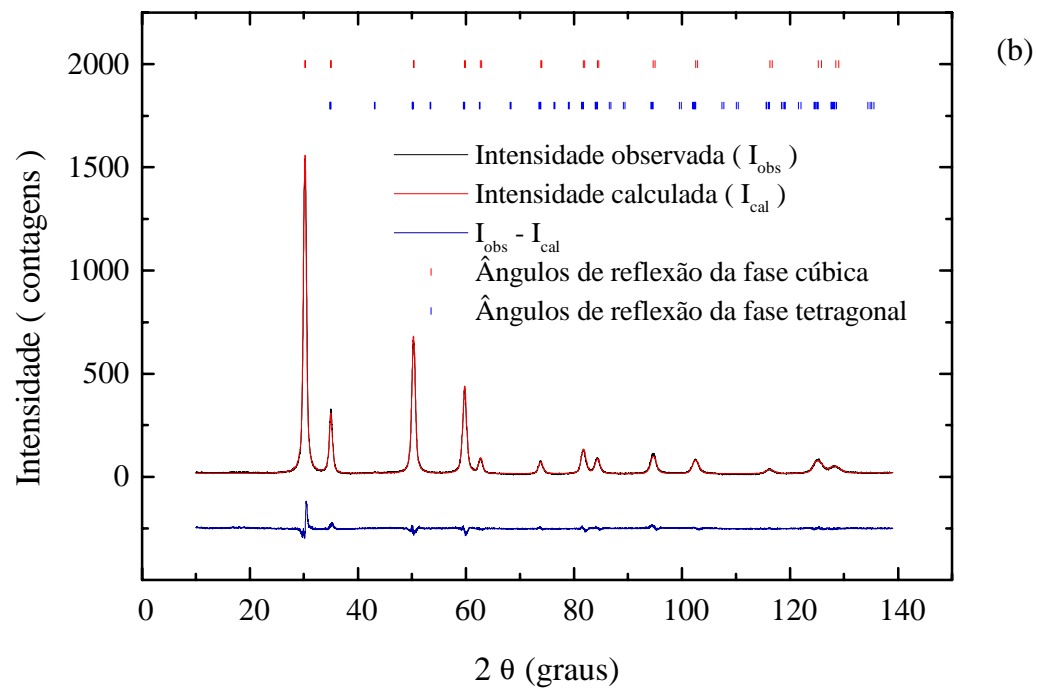
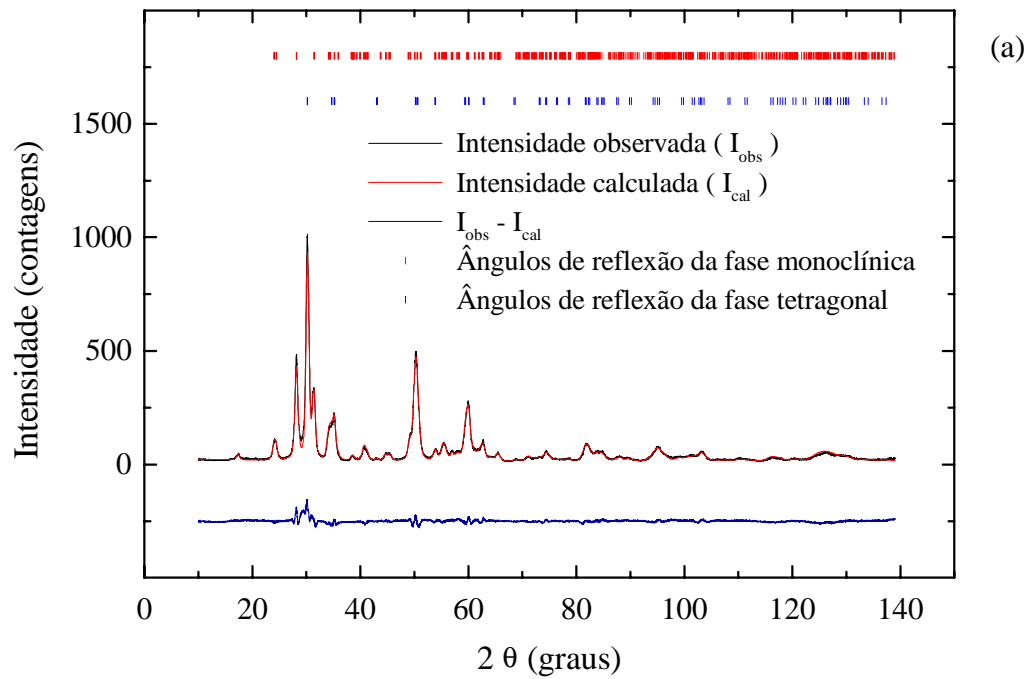
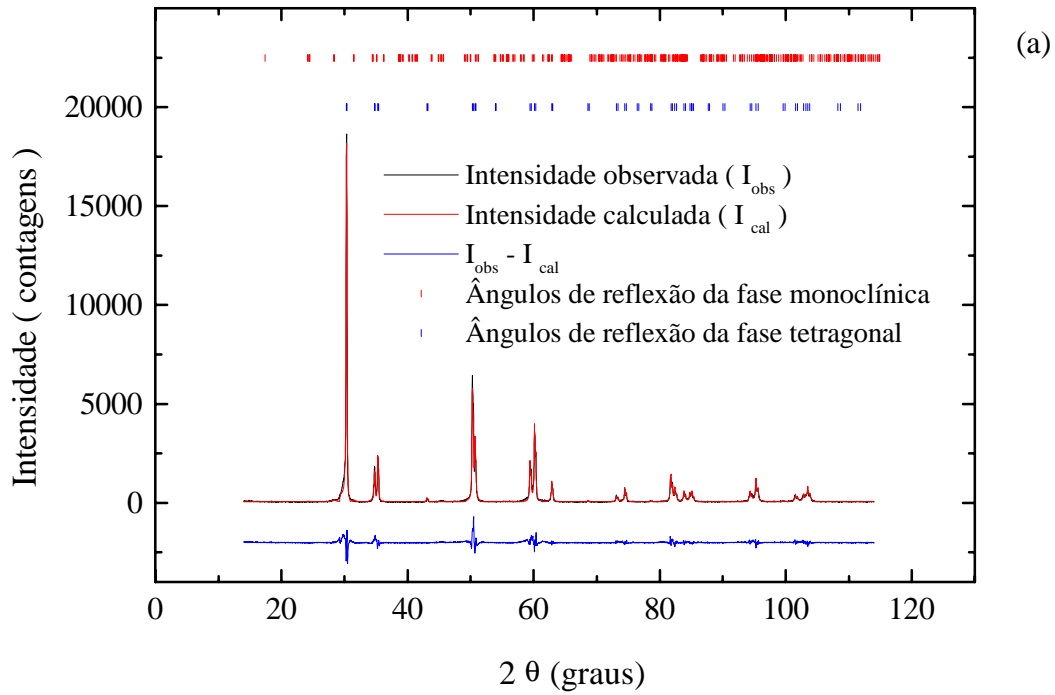




Figura 3: Padrões de difração, observados experimentalmente e calculados pelo refinamento de Rietveld, dos pós de zircônia estabilizada 3P (a) e 9P (b).



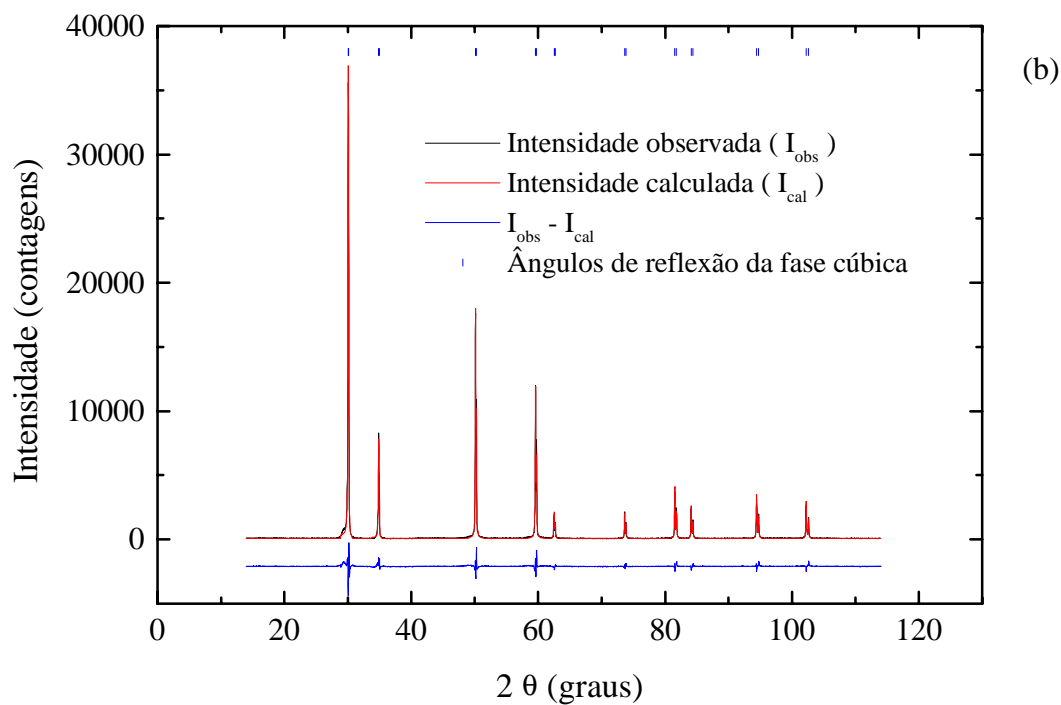


Figura 4: Padrões de difração, observados experimentalmente e calculados pelo refinamento de Rietveld, das pastilhas de zircônia estabilizada 3P (a) e 9P (b).

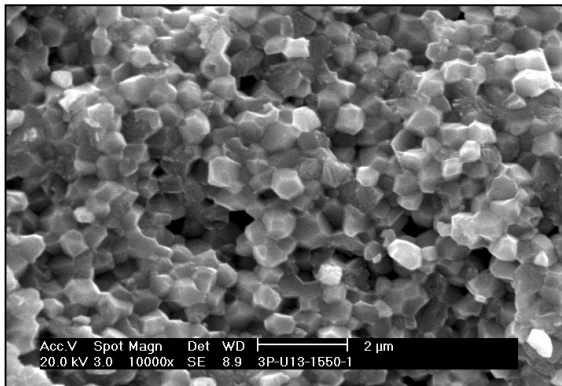
Tabela IV: Indicadores de qualidade dos refinamentos, realizados pelo método de Rietveld, para as amostras de pós e pastilhas de zircônia estabilizada.

Amostra	Indicadores de qualidade do refinamento		
	$R_{wp}$ (%)	$R_e$ (%)	S
<u>pós</u>			
3P	10,17	13,89	0,73
3M1	9,99	13,92	0,72
9P	8,02	14,48	0,55
9M1	6,99	14,39	0,49
<u>pastilhas</u>			
3P	17,38	6,82	2,55
3M1	7,33	2,79	2,63
9P	13,70	5,89	2,33
9M1	7,84	2,96	2,65

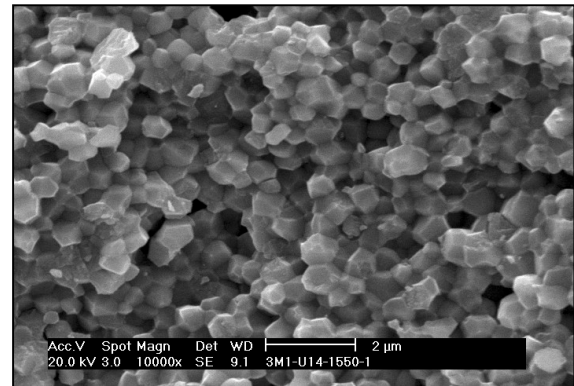
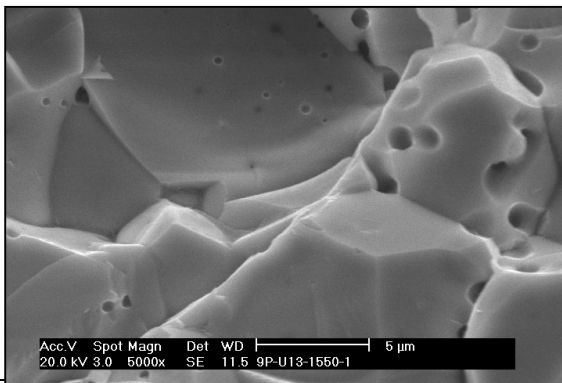
A observação das superfícies de fratura das pastilhas sinterizadas confirma a presença das fases quantificadas pelo refinamento de Rietveld. Pode-se observar, na figura 5, que as cerâmicas de zircônia estabilizada com 3 mol% de óxidos de terras raras são constituídas por grãos submicrométricos, enquanto que o emprego de 9 mol% de estabilizante propicia a formação de grãos de tamanho superior a 1  $\mu\text{m}$ , microestruturas estas, características das fases tetragonal e cúbica, respectivamente <sup>[10]</sup>. Os valores de densidade aparente dessas amostras são mostrados na tabela V. Os dados de densidade teórica utilizados para comparação são aqueles apresentados na tabela III.

Tabela V: Valores de densidade aparente, determinados pelo princípio de Archimedes, das cerâmicas de zircônia estabilizada.

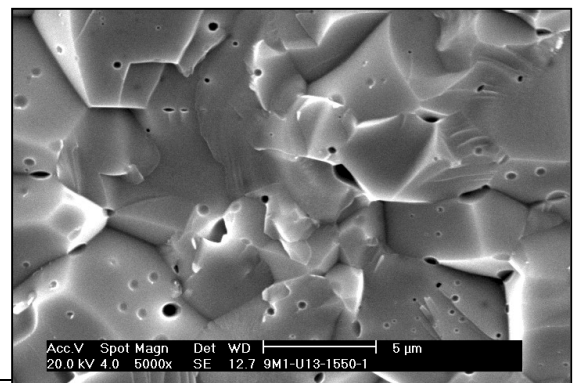
Amostra	$\rho_{\text{aparente}} \text{ ( g.cm}^{-3} \text{ )}$	% $\rho_{\text{teórica}}$
3P	$5,86 \pm 0,01$	$96,1 \pm 0,2$
3M1	$5,86 \pm 0,01$	$96,1 \pm 0,2$
9P	$5,85 \pm 0,04$	$97,5 \pm 0,7$
9M1	$5,88 \pm 0,01$	$98,0 \pm 0,2$



(a)



(b)



(c)

(d)

Figura 5: Micrografias, obtidas por M.E.V., de superfícies de fratura das amostras cerâmicas de zircônia estabilizada com 3 e 9 mol% de ítria de elevada pureza (P) e com concentrado de ítria (M1): (a) 3P, (b) 3M1, (c) 9P e (d) 9M1.

## CONCLUSÕES

O refinamento de Rietveld, dos dados obtidos por difração de raios X, mostrou-se adequado para quantificação das fases das amostras de zircônia estabilizada preparadas neste trabalho. Observou-se que a rota adotada para síntese dos pós promove a formação das fases tetragonal e monoclinica, quando se utiliza 3 mol% de ítria ou concentrado de ítria como estabilizante, e das fases cúbica e tetragonal no caso desta concentração ser 9 mol%. Contudo, nas cerâmicas sinterizadas prevalece a retenção das fases tetragonal e cúbica, respectivamente. Verificou-se, ainda, que fixando a concentração de estabilizante, os valores de concentração das fases em questão são muito próximos, indicando a viabilidade de utilização de concentrados de ítria para estabilização da zircônia. Para aplicação dessas cerâmicas, no entanto, também deve ser avaliada a influência da presença das terras raras pesadas nas propriedades mecânicas e elétricas dos produtos sinterizados.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (convênio 99/07398-0) pelo suporte financeiro e aos colegas Joana D. Andrade, Daniela M. Ferreira, Marilene M. Serna, Vera L. Salvador, Wilson Scapin, Marcos Scapin, Celso V. de Moraes e Daniela M. Ávila pelo apoio na execução do trabalho experimental.

## REFERÊNCIAS

- [1] W. Pyda, K. Haberko, K. Zurek, J. Eur. Ceram. Soc. 10 (1992), p.453.
- [2] A. P. Santos, R.Z.D. Fernandes, Proceedings of Mat. Res. Symp. 346 (1994), p.303.
- [3] D. P. F. de Souza, A. L. Chinelatto, M. F. de Souza, J. Mater. Sci. 30 (1995), p.4355.
- [4] V. Ussui, F. Leitão, J. O. A. Paschoal, Proceedings of 38<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica 3 (1994), p.1151.

- [5] C. A. B. Menezes, D. R. R. Lazar, V. Ussui, J. O. A. Paschoal, Proceedings of 13<sup>o</sup> CBECIMAT (1998), File Cesp 244 (CD-Rom).
- [6] D. Freitas, C. Kuranaga, J. S. Machado, M. C. A. Nono, *Cerâmica* 45 (1999), p.29.
- [7] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 (1976), p.751.
- [8] D. R. Ricci, S. M. Cunha, S. Silva, A. C. Mindrisz, L. M. C. Zarpelon, J. S. M. Nobre, J. O. A. Paschoal, Proceedings of 35<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica 1 (1992), p.133.
- [9] M. L. P. Reddy, T. Prasada Rao, A. D. Damodaran, *Miner. Process. Extr. Metall.* 12 (1995), p.91.
- [10] W. E. Lee, W. M. Rainforth, *Ceramic Microstructure – Property Control by Processing*, 1<sup>st</sup> Edition, Chapman & Hall, London, U.K. (1994), p. 317-387.
- [11] C. J. Howard, R. J. Hill, *J. Mater. Sci.* 26 (1991), p. 127.
- [12] J. Málek, L. Benes, T. Mitsuhashi, *Powder Diffr.* 12 (1997), p.96.
- [13] D. G. Lamas, N. E. Walsøe de Reça, *Mater. Lett.* 41 (1999), p. 204.
- [14] S. Enzo, R. Frattini, F. Delogu, A. Primavera, A. Trovarelli, *Nanostruct. Mater.* 12 (1999), p. 673.
- [15] X. Bokhimi, A. Morales, A. García-Ruiz, T. D. Xiao, H. Chen, P. R. Strutt, *J. Solid State Chem.* 42 (1999), p. 409.
- [16] J. Ilavsky, J. K. Stalick, *Surf. Coat. Technol.* 127 (2000), p.120.
- [17] R. A. Young, A. Sakthivel, T. C. Moss, C. O. Paiva Santos, User's guide to program DBWS-9411- Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns. Scholl of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, EUA (1995).
- [18] R. A. Young, *The Rietveld Method*, 1<sup>st</sup> Edition, Oxford University, New York, EUA (1995), p.21.
- [19] D. R. R. Lazar, C. A. B. Menezes, V. Ussui, N. B. Lima, A. H. A. Bressiani, J. O. A. Paschoal, Proceedings of 44<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica (2000), em fase de publicação.