

SÍNTESE DE DISSILICATO DE ÍTRIO PELO PROCESSO HIDROTÉRMICO

C. YAMAGATA, S. MELLO CASTANHO

IPEN-CNEN/SP- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- São Paulo
Travessa R , 400-Campus USP-CEP05508-900,São Paulo/SP- Brasil

yamagata@net.ipen.br srmello@net.ipen.br

Resumo

Este trabalho apresenta um método de síntese de dissilicato de ítrio, $Y_2Si_2O_7$, utilizando a precipitação de ítrio e silício, a partir de TEOS [$Si(OC_2H_5)_4$, tetraetil ortossilicato] e nitrato de ítrio tetra hidratado. No método proposto ambas as espécies de Y e Si são precipitadas por NH_4OH em pH 10. Obteve-se um gel precursor de $Y_2Si_2O_7$ após tratar o precipitado por 6 horas a $80^{\circ}C$ sob pressão normal. O gel seco e calcinado resultou em partículas finas de α e β $Y_2Si_2O_7$, cristalino, em função das temperaturas de calcinação.

Introdução

O dissilicato de ítrio ($Y_2Si_2O_7$) ocorre na natureza no minério itrialita, que é uma mistura de silicatos de terras raras¹. Os silicatos de terras raras formam um grupo de compostos complexos que são utilizados em aplicações específicas tais como materiais para laser, ferroelétricos e ferromagnéticos. Dentre estes silicatos, o $Y_2Si_2O_7$ apresenta um grande potencial para aplicações como material estrutural em altas temperaturas devido à sua refratariedade (PF. $1775^{\circ}C$) e estabilidade em ambientes oxidantes. O $Y_2Si_2O_7$ também é encontrado nos contornos de grão do nitrato de silício, quando o óxido de ítrio é utilizado como aditivo de sinterização. Estudos realizados por Cinibulk e Thomas² revelaram que a presença de $Y_2Si_2O_7$ contribui para o aumento das propriedades mecânicas do nitrato de silício em altas temperaturas.

Os estudos realizados por Ito e colaboradores³ estabeleceram para o $Y_2Si_2O_7$, 5 formas cristalinas alotrópicas cujas transformações ocorrem a $1225^{\circ}C$ (α), $1445^{\circ}C$ (β), $1535^{\circ}C$ (γ) e $1775^{\circ}C$ (δ).

Devido às dificuldades em se obter o $Y_2Si_2O_7$ com uma única fase, isento de sílica amorfa ou óxido de ítrio, o número de fases e as temperaturas de transformação continuam

sendo objeto de estudo e discussão. Várias rotas de síntese têm sido propostas visando sintetizar o puro e cristalino. Entre estas as mais estudadas são sol-gel, mistura de óxidos, coprecipitação etc..

Estudos anteriormente realizados⁴, sobre a síntese de $Y_2Si_2O_7$ pelo método sol gel a partir de gel-oxalato obteve-se α - $Y_2Si_2O_7$ nanocristalino. Entretanto, observou-se que por esta rota, o controle da concentração de ácido oxálico é um fator crítico no processo, pois pequenas variações deste complexante são suficientes para mudar a estequiometria ou a composição do produto final.

Giesche⁵ utilizou o método da precipitação para preparar o precursor de $Y_2Si_2O_7$. Em seus estudos utilizou o recobrindo das partículas de sílica com ítria e vice-versa. Entretanto, mesmo utilizando temperaturas da ordem de 1600 °C e, precursores com dimensões nanométricas, revela, em seus resultados, a presença de cristobalita e de ítria não reagida.

A reação em fase sólida, que se baseia no método convencional de mistura dos óxidos requer tempo da ordem de 100 horas e temperaturas entre 900 e 1800 °C⁶.

Trusty e colaboradores⁷, utilizaram o método hidrotérmico para obtenção de $Y_2Si_2O_7$. Segundo Dawson⁸, a síntese hidrotérmica para produzir materiais inorgânicos, consiste de uma precipitação a partir de soluções aquosas em temperaturas acima de seu ponto de ebulição e pressões maiores que a ambiente. Em seus estudos, Trusty obteve o precursor a partir de uma solução aquosa à base de acetato de ítrio e de TEOS, com pH rigorosamente controlado e, mantida em autoclave, a uma temperatura de 170 °C.

Este trabalho propõe um método alternativo para os processos via sol gel e processamento hidrotérmico. De forma análoga ao caso anteriormente citado, o gel precursor de $Y_2Si_2O_7$, foi obtido a partir de uma solução aquosa da mistura de nitrato de ítrio e TEOS, controlando-se adequadamente o pH, com adições de NH_4OH . Segundo a literatura^{9, 10}, este gel consiste de um coprecipitado de hidróxido de ítrio e de gel de silício do alcoóxido de origem (TEOS), obtido por hidrólise e polimerização.

Procedimento Experimental

Os reagentes utilizados neste estudo foram: nitrato de ítrio tetra hidratado [$Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$] (Aldrich), TEOS [$Si(OC_2H_5)_4$, tetraetil ortossilicato] de pureza 99% (Aldrich), NH_4OH e etanol.

O nitrato de ítrio tetra hidratado foi dissolvido em água destilada, e o TEOS, em etanol na proporção volumétrica de 1:5. As soluções de ítrio e de TEOS foram misturadas na relação estequiométrica de Y:Si visando à obtenção de $Y_2Si_2O_7$. Em seguida, o pH desta mistura foi condicionado em 10 pela adição de NH_4OH , 6N. Esta condição de pH é a adequada tanto para a precipitação de hidróxido de ítrio como para a formação de gel de silício de alcoóxido. Após o acerto de pH, a suspensão foi mantida a 80 °C (temperatura de ebulição do meio precursor), por 6 horas e pressão atmosférica. O volume da suspensão foi mantido constante utilizando-se o refluxo do líquido condensado. Após este tratamento, o produto resultante foi seco em estufa a 60 °C por 12 horas, obtendo-se assim o precursor de $Y_2Si_2O_7$.

A formação do dissilicato de ítrio foi estudada com análises térmica gravimétrica e diferencial, utilizando velocidade de aquecimento de 5 °C/min., e atmosfera de ar estático. Com o objetivo de eliminar as espécies voláteis e orgânicas, algumas amostras foram calcinadas a 600°C antes de serem submetidas a tratamentos térmicos para a formação de $Y_2Si_2O_7$.

O precursor foi submetido a tratamentos térmicos de calcinação nas temperaturas de 1000, 1100, 1200 e 1300 °C. As fases formadas após os tratamentos térmicos foram identificadas utilizando-se a técnica de difração de raios-X. A morfologia e o tamanho de partículas dos pós foram observados em microscópio eletrônico de varredura (MEV) e a área de superfície específica foi determinada pelo método BET.

Resultados e Discussão

Na Fig. 1 são apresentadas as curvas obtidas nas análises de ATD/ATG. Observa-se que inicialmente, ocorre uma rápida perda de massa ~15% até a temperatura de 200 °C. Esta variação é atribuída possivelmente a eliminação de água e álcool etílico. No intervalo de temperatura entre 200 e 273 °C, ocorre uma perda de massa de ~ 8,5 %, possivelmente devido à decomposição de NH_4^+ e NO_3^- . Até 600 °C a perda de massa continua, com eliminação de espécies carboxílicas de ~11,5%. Acima de 600 °C, a variação de massa é muito pequena ~1%. Na curva resultante da ATD (Análise Térmica Diferencial), apresenta a formação um pico exotérmico na temperatura de ~1120 °C, indicando cristalização de um composto.

Os difratogramas obtidos por DRX, correspondentes ao precursor de $Y_2Si_2O_7$ calcinados a 600, 1100, 1200 e 1300 °C, são apresentados na Fig. 2. O difratograma obtido a 600 °C não revela nenhum pico relativo a algum composto cristalino. Por outro lado, os difratogramas obtidos a 1100 e 1200 °C os picos apresentados são identificados como a fase α - $Y_2Si_2O_7$ ¹¹. Comparando com a temperatura correspondente ao pico exotérmico observado na Fig.1, temos que certamente este pico corresponde ao processo de cristalização do α - $Y_2Si_2O_7$. A 1300 °C, o difratograma apresentado é típico da fase β - $Y_2Si_2O_7$ ¹². É interessante observar, que nos os espectros resultantes após tratamentos a 1100 e 1200 °C não aparecem os halos ou as “bandas de difração” de curto alcance que indicariam a presença de alguma fase amorfa.

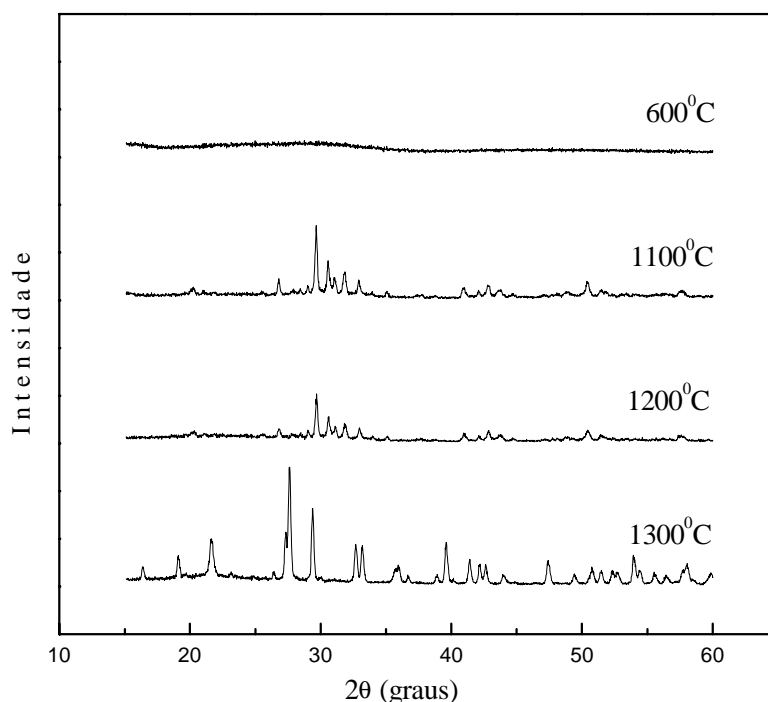


Fig.2- Gráficos de difração de Raios-X obtidos a partir de amostras do precursor de dissilicato após tratamentos térmicos realizados a 600, 1100, 1200 e 1300 °C, -por 1 hora. As fases cristalinas identificadas foram: α $Y_2Si_2O_7$ a 1100 e 1200 °C e β $Y_2Si_2O_7$ a 1300 °C.

As micrografias realizadas nas amostras calcinadas, utilizando-se microscopia eletrônica de varredura (MEV), são apresentadas na Fig.3. A Fig.3a., indica que, após o tratamento a 600 °C, o precursor é constituído de aglomerados de partículas muito finas, com dimensões nanométricas. A Fig. 3b, apresenta uma micrografia do mesmo após

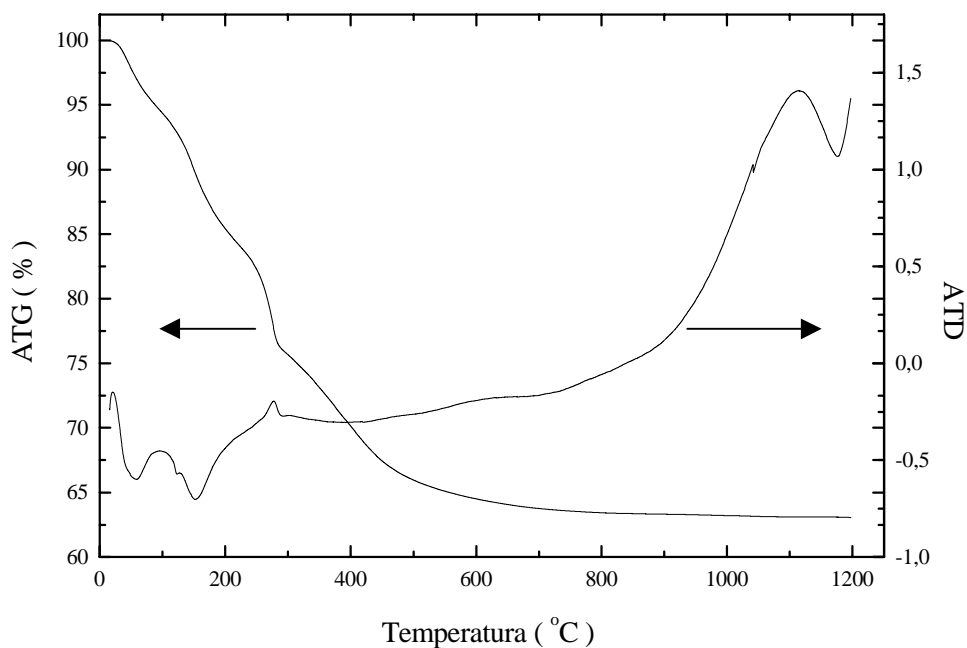
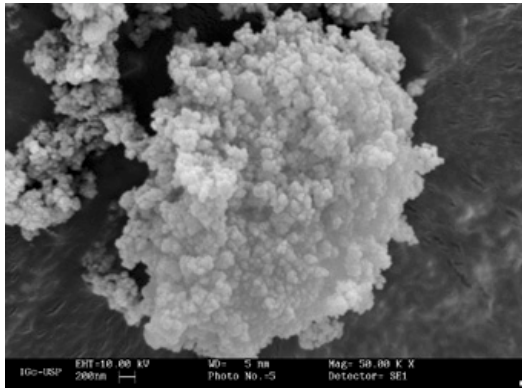


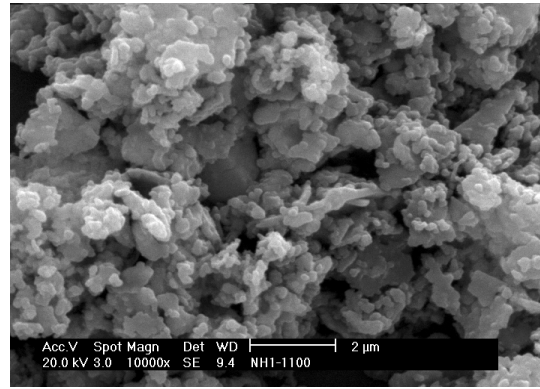
Fig.1- Curvas de ATG e ATD até 1200⁰C , relativas ao precursor de Y₂Si₂O₇.

calcinação a 1100⁰C, onde se observam partículas maiores, quando comparadas com a Fig3a. A 1200⁰C, na Fig.3c , ocorre um acentuado crescimento dos aglomerados e, um indício de sinterização, que é melhor verificado na amostra resultante do tratamento térmico a 1300 °C (Fig. 3d).

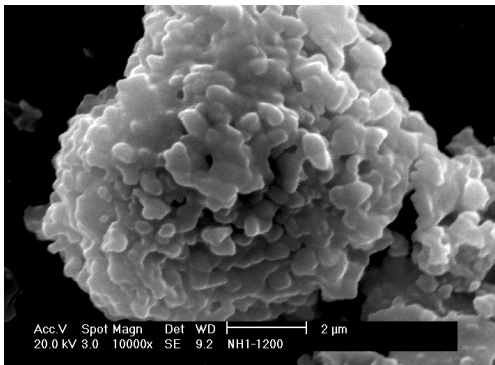
A homogeneidade dos pós obtidos foi analisada utilizando-se microscopia eletrônica de varredura de elétrons retro-espalhados. Fig.4 ilustra a micrografia obtida por esta técnica, a partir da superfície de uma pastilha compactada uniaxialmente a 150 MPa, tratada a 1300 °C por 1 hora. Verifica-se que a imagem apresenta coloração cinza, uniforme, indicando a homogeneidade química do material. Nesta análise, não se observam regiões de segregação de ítria que, devido à sua alta densidade eletrônica, se apresentariam como regiões ou pontos claros ou brancos na superfície analisada, mesmo em concentrações muito pequenas. Também não se observam pontos escuros os quais indicariam a presença de óxido de silício. A homogeneidade observada nestas análises, confirma os resultados obtidos por DRX apresentados na Fig. 2, onde não aparecem os picos relativos a presença de SiO₂ e Y₂O₃. Desta forma o método hidrotérmico proposto se mostrou bastante eficaz para obtenção de Y₂Si₂O₇. cristalino.



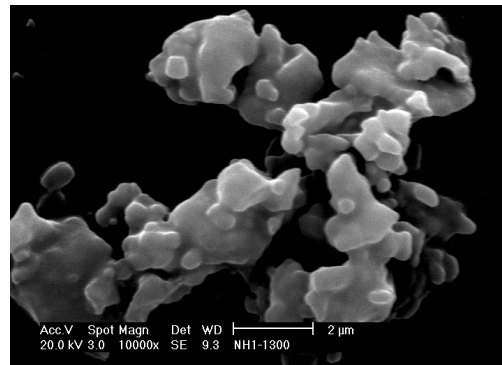
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.3- Micrografias de MEV do precursor de $Y_2Si_2O_7$ calcinado a $600^{\circ}C$ (a), $1100^{\circ}C$ (b), $1200^{\circ}C$ (c) e $1300^{\circ}C$ (d).

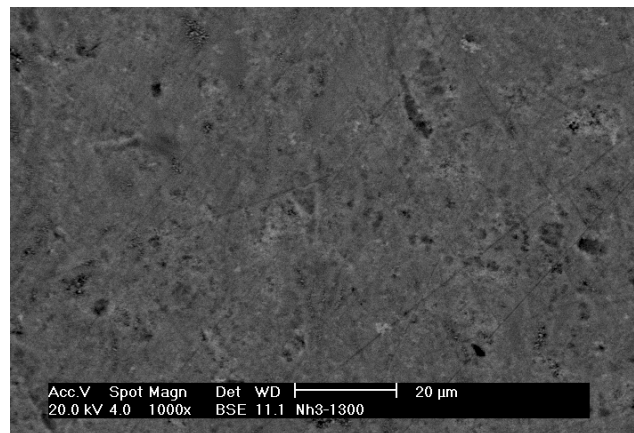


Fig.4- Micrografia obtida por MEV, com elétrons retro-espalhados da superfície uma pastilha de $Y_2Si_2O_7$ compactada e sinterizada a $1300^{\circ}C$ por 1 hora.

A área de superfície específica dos pós sintetizados são apresentados na Tabela 1. Observa-se, comparando-se os valores apresentados, que a área de superfície específica diminui com o aumento da temperatura, comportamento este revelado também nas micrografias da Fig.3, confirmando a tendência à aglomeração e crescimento de tamanho de partícula com o aumento da temperatura.

Tabela 1. Área de superfície específica do precursor de $Y_2Si_2O_7$ calcinado à $600^{\circ}C$, por 2 horas e após tratamento à 1100, 1200 e $1300^{\circ}C$, por 1 hora.

Temperatura ($^{\circ}C$) /tempo (h)	Área de superfície específica (m^2/g)
600/2	86,18
1100/1	58,29
1200/1	36,05
1300/1	31,07

Conclusões

O dissilicato de ítrio ($Y_2Si_2O_7$) foi obtido utilizando-se um método alternativo aos já estudados que consiste em um processo hidrotérmico sem pressão assistida, utilizando-se porém o refluxo dos vapores liberados/condensados.

Por este processo, foi obtido um precursor, com partículas de dimensões nanométricas, que possibilitou a formação de dissilicato de ítrio puro, cristalino, cujas fases finais irão depender das temperaturas correspondentes de transformação.

Após tratamento térmico a $1100^{\circ}C$ por 1 hora foi possível obter o alfa dissilicato de ítrio, com partículas nanométricas ($< 1 \mu m$), e com área de superfície específica de $58 m^2/g$. Após tratamento térmico a $1300^{\circ}C$ obteve-se o dissilicato na forma β - $Y_2Si_2O_7$ com área de superfície de $31 m^2/g$.

Agradecimentos

À FAPESP, projeto n. 97/12770-0, ao Laboratório de Análises Térmicas da Divisão de Cerâmica do IPEN (projeto FAPESP n. 95/05172-4), Dr. J.R.Martinelli, Dr. A.C.V. Coelho, Srta. D. M. Ferreira e Dr. J. S. Moya.

Referências Bibliográficas

- 1- M. Leskela and L. Niinisto, pp. 203-337 in Handbook of Rare Earth, North-Holland, Amsterdam, 1986.
- 2- M. K. Cinibulk, G. Thomas, J. Am. Ceram. Soc. 75(8), 2051-55, 1992.
- 3- J. Ito, H. Johnson, The American Mineralogist, 53, 1940-1952 .November – December,1968
- 4- S. Moya , M. Diaz, C. Sena and S. Mello Castanho, J. Eur. Ceram. Soc.18(8), 1381-1384, 1998.
- 5- H. Giesch, E. Matijevic, J. Mat. Res. 9, 436-450, 1994.
- 6- I. Ya Nekrasov and G. A. Kashirtseva, Doklady Akad. Nauk SSSR 231, 166-169, 1976, apud J. Mater. Res., 13 (11), 3135-3143, 1998
- 7- P. A.Trusty, A.R. Boccaccini, E. G. Ponton, Mater. Manuf. Process. 10, 1215, 1995.
- 8- W. Dawson, Ceram. Bul., 67(10), 1673-1678, 1988.
- 9- K. Haberko, Ceram. Int., 5 (4), 148-154, 1979.
- 10- J. Y. Ying, B. Benziger, J. Am. Ceram. Soc., 76(10), 2571-82, 1993.
- 11- JCPDS- International Center for Diffraction Data, 21-1457 and 22-0994.
- 12- JCPDS- International Center for Diffraction Data, 21-1454.

SYNTHESIS OF YTTRIUM DISSILICATE FOR HIDROTHERMIC PROCESS

Abstract

A method of synthesis of yttrium dissilicate, $Y_2Si_2O_7$, using the yttrium nitrate and TEOS [$Si(OC_2H_5)_4$, tetraetilortossilicate] by precipitation is presented. The proposed method both species, Y and Si are precipitate at 10 pH. A precursor gel of $Y_2Si_2O_7$ after treating the precipitate for 6 hours for 800C under normal pressure was obtained. From gel heat treated fine particles of crystalline $Y_2Si_2O_7$ were obtained.