

666.3/7 C749c 94 1,2,3

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

IPEN-DOC-  
5210

Magali de Campos e José Octávio Armani Paschoal

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
CAIXA POSTAL 11049 - PINHEIROS  
05422 - 970 - SÃO PAULO - BRASIL

### RESUMO

Neste trabalho utilizou-se a técnica de precipitação simultânea para obtenção da zircônia, nas fases cúbica e tetragonal, estabilizada com ítria. Os metais Zr e Y, em meio nítrico e peróxido de hidrogênio, foram precipitados na forma de seus respectivos hidróxidos com hidróxido de amônio. Nesta etapa, os parâmetros estudados foram: concentração de ítria (2, 3 e 5 mol%) e pH de precipitação (8, 9 e 10). Utilizou-se filtração a vácuo para separação do gel resultante e os precipitados foram lavados com água, álcool etílico e isopropílico. Na etapa seguinte, o material foi seco em estufa a 50°C por 24 horas, calcinado em três temperaturas distintas (500, 700 e 900°C) e sinterizado a 1500°C por 1 hora. Os resultados indicaram que, sob determinadas condições experimentais, foi possível obter a zircônia preponderantemente cúbica ou tetragonal. Igualmente, após a sinterização obtiveram-se pastilhas com densidade relativa superior a 92% e tamanho de grão inferior a 1µm.

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

### ABSTRACT

In this work the preparation of cubic or tetragonal partially stabilized zirconia with yttria by simultaneous precipitation was studied. The metals Zr and Y, in nitric acid and hydrogen peroxide medium, were precipitated with ammonia solution. The variables studied were: pH of the aqueous medium (8, 9 and 10) and yttrium concentration (2, 3 and 5 mol%). The precipitate was washed with water, ethanol and isopropanol and dried at 50°C by 24 hours, the resulting oxide samples were divided and calcined at 500, 700 and 900°C, separately. After that, all samples were sintered at 1500°C by 1 hour. The results showed that using this approach predominant cubic and/or tetragonal phases can be reached with theoretical density over 92% and grain size lower than 1µm.

### INTRODUÇÃO

Dentre os materiais cerâmicos de alta tecnologia, a zircônia tem despertado grande interesse devido ao seu conjunto de propriedades térmicas, mecânicas, químicas e elétricas, que proporcionam sua utilização tanto para fins estruturais como funcionais na fabricação de ferramentas de corte, matrizes de extrusão de metais, selos mecânicos, meios de moagem e componentes de máquinas e motores, capacitores e isoladores cerâmicos, elementos de resistência etc. /2, 3/.

A zircônia pura apresenta três formas polimórficas bem definidas: monoclinica, tetragonal e cúbica em condições normais de pressão. A fase monoclinica é estável até 1170°C, quando se transforma em tetragonal, que por sua vez é estável até 2370°C, vindo a seguir a fase cúbica, estável até o ponto de fusão da zircônia, próximo de 2680°C. O polimorfismo apresentado pela zircônia contribuiu para aumentar o potencial de aplicação industrial desse material, em virtude das faixas de estabilidade das fases cristalinas e dos mecanismos de transformação, aumentando dessa forma a tenacidade desse material /2, 3, 6/.

A transformação tetragonal é acompanhada por um aumento de volume de 3 a 6%, induzindo a formação de trincas e fraturas nos corpos cerâmicos. Dessa forma, o emprego da zircônia pura, na maior parte das aplicações, seria inviável. Entretanto, a adição de certos estabilizantes como MgO, CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc., forma durante a sinterização, uma solução sólida com a zircônia que altera o comportamento mecânico desse material, proporcionando a estabilização das fases cúbica e tetragonal à temperatura ambiente. A ítria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é um dos aditivos que apresenta os melhores resultados para a obtenção da zircônia tetragonal policristalina, devido a baixa temperatura de transformação eutetóide no sistema ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que é de 550°C quando comparados aos sistemas ZrO<sub>2</sub>-CaO e ZrO<sub>2</sub>-MgO com temperaturas superiores /1, 2/.

Contudo, para atingir as propriedades desejadas é fundamental, além do controle das quantidades das fases cristalinas cúbica, tetragonal e monoclinica à temperatura ambiente, o controle da microestrutura, distribuição uniforme das partículas e tamanhos de grãos, os quais devem ser inferiores a um tamanho crítico para evitar a transformação espontânea da fase tetragonal para monoclinica, garantindo a homogeneidade das propriedades finais nos materiais sinterizados. Esses requisitos não são satisfatoriamente atingidos por processos de mistura mecânica de pós já que altas temperaturas são necessárias para promover a homogeneização do corpo cerâmico. Dentre os vários processos químicos de obtenção de pós cerâmicos, a precipitação simultânea vem despertando grande interesse devido a sua simplicidade e emprego de reagentes de baixo custo, sendo por isso a mais utilizada, tanto em escala de laboratório quanto industrial. O principal objetivo do presente trabalho foi obter zircônia estabilizada utilizando a técnica de precipitação simultânea /3, 4 e 6/.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Para o sistema zircônia/ítria a precipitação simultânea, pode ser conseguida a partir de um meio com pH superior ou igual a 8, já que os hidróxidos desses metais são precipitados nas faixas de pH 1,5 a 2,0 e 6,5 a 8,0, respectivamente /4, 6/.

A partir de soluções dos metais Zr e Y, em meio nítrico (4 molar), contendo peróxido de hidrogênio (35% em peso), foram obtidos os hidróxidos utilizando-se hidróxido de amônio como agente precipitante.

Nesta etapa procurou-se avaliar as características dos pós obtidos nos pHs de precipitação 8, 9 e 10. Com a finalidade de se manter o pH constante, durante a etapa de precipitação, foram levantadas curvas de titulação para cada razão molar de ítria estudada de 2, 3 e 5%.

O gel obtido foi filtrado em funil de buchner, lavado com água, até a eliminação de íons OH<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, seguido de lavagem em álcool etílico e isopropílico, com repouso de 12 horas, com a finalidade de eliminar aglomerados fortes provenientes da formação de pontes de hidrogênio.

As amostras foram secas a 50°C por 24 horas e calcinadas a 900°C por 1 hora, compactadas na forma de pastilhas e sinterizadas a 1500°C por 1 hora.

#### DISCUSSÃO E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Para o controle da etapa de precipitação simultânea analisou-se o precipitado e o filtrado por espectrometria de fluorescência de raios X e espectroscopia de emissão com fonte de plasma induzido, respectivamente em todas as condições testadas. No precipitado a relação molar zircônia/ítria foi quantitativa em todas as condições apresentando valores próximos a 2, 3 e 5 mol % de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enquanto no filtrado detectou-se no máximo traços dos elementos Zr, Y e Hf constatando

que o processo de precipitação simultânea adotado foi efetivo.

A partir dos resultados obtidos por difração de raios X constatou-se a eficiência do processo de precipitação simultânea, para a estabilização das fases cúbica e tetragonal da zircônia, uma vez que, nas condições tratadas, a fase estável da zircônia pura a 900°C seria a monoclinica. Como pode-se observar, as amostras com 2 e 3 mol% de  $Y_2O_3$  apresentam fase tetragonal, devido a existência de dubletos na região de  $2\theta$  próximo a 35 e 74°, enquanto que as amostras com 5 mol% apresentam a fase cúbica como assinalado na FIGURA 1.

Por outro lado, a obtenção da fase cúbica à temperatura de 500 e 700°C, caracterizada pela ausência de dubleto, é de natureza metaestável e se transforma na fase tetragonal em temperaturas superiores a 800°C. Segundo alguns autores, a presença da fase cúbica metaestável sugere que o pó possui alta homogeneidade química referente a distribuição da ítria na matriz de zircônia /6/. Este comportamento foi observado independente do pH e da concentração de ítria estudada como apresentado na FIGURA 2.

A área superficial dos pós foi determinada pela técnica de adsorção gasosa (método B.E.T.), para os pós de zircônia. Os resultados são apresentados na FIGURA 3. Observou-se que, em relação as temperaturas de calcinação estudadas (500, 700 e 900°C), houve um decréscimo na área superficial com o aumento da temperatura, independente do pH de precipitação e relação molar. Quando comparados os valores da área superficial em relação ao pH de precipitação observou-se que os pós obtidos em pH 9 apresentaram os melhores resultados independente da temperatura de calcinação e concentração molar.

Os ensaios de compactação e de sinterização foram realizados para avaliar o potencial de sinterabilidade dos pós de zircônia estabilizada. Com essa finalidade, as amostras não foram submetidas a processos de moagem, nem utilizou-se aditivos de qualquer natureza. As amostras foram compactadas uniaxialmente com carga de 1 tonelada em uma matriz de 12 mm de diâmetro. As amostras preparadas em pH 8 apresentaram maior densificação a verde como pode ser observado na FIGURA 5. Por outro lado, após a sinterização a 1500°C por 1 hora, as amostras preparadas em pH 8 apresentaram a mais baixa densificação entre todas as condições testadas. É interessante notar que as amostras preparadas em pH 9 apresentaram uma maior densificação, principalmente com 2 mol % de  $Y_2O_3$ , que, mesmo sem uma preparação rigorosa, foi possível atingir densidades superiores a 92% da densidade teórica. Com o aumento do teor de ítria, observou-se uma tendência à diminuição da densificação.

A partir dos resultados de difração de raios X, referentes às amostras sinterizadas a 1500°C por 1 hora, determinou-se as concentrações da fase tetragonal. As amostras obtidas em pH 9 e com 2 mol% de  $Y_2O_3$  apresentaram a menor concentração de fase monoclinica ( ou seja 97% da fase tetragonal da zircônia) quando comparadas às obtidas em pH 8 e 10. Em relação às concentrações molares de 3 e 5 mol% de ítria, determinou-se uma concentração de fase tetragonal ou cúbica superior a 97% para todas as condições de pH e temperatura de calcinação

Na FIGURA 4 são apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras com 2, 3 e 5 mol% de ítria, preparadas na condição de pH de precipitação 9, calcinadas a 900°C por 1 hora e sinterizadas a 1500°C por 1 hora. As amostras com 2 e 3 mol% de ítria apresentaram tamanhos de grãos inferiores a 1µm. A amostra com 5 mol% de ítria apresentou tamanhos de grãos da ordem de 1µm ou superior. É importante ressaltar que, com 5 mol% de ítria, os resultados das análises por difração de raios X sugerem predominância da fase cúbica (ausência de dubleto para ângulos  $2\theta \cong 35^\circ$ ). As amostras preparadas em pH 9 apresentam maior densificação com a diminuição da concentração de ítria.

Os resultados das análises de difração de raios X e de microscopia eletrônica de varredura, bem como da densidade após sinterização, sugerem que um aumento da concentração da fase cúbica para concentrações crescentes de ítria com, conseqüente, aumento no tamanho de grão e diminuição da densificação.

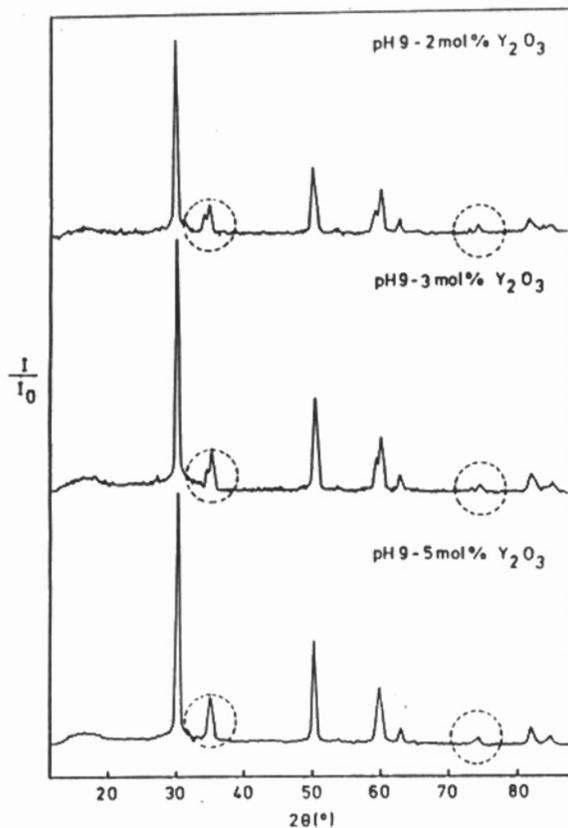


FIGURA 1 : Resultados de análise de difração de raios X das amostras preparadas em pH 9, com 2, 3 e 5 mol% de  $Y_2O_3$  e calcinadas a  $900^\circ C$  por 1 hora

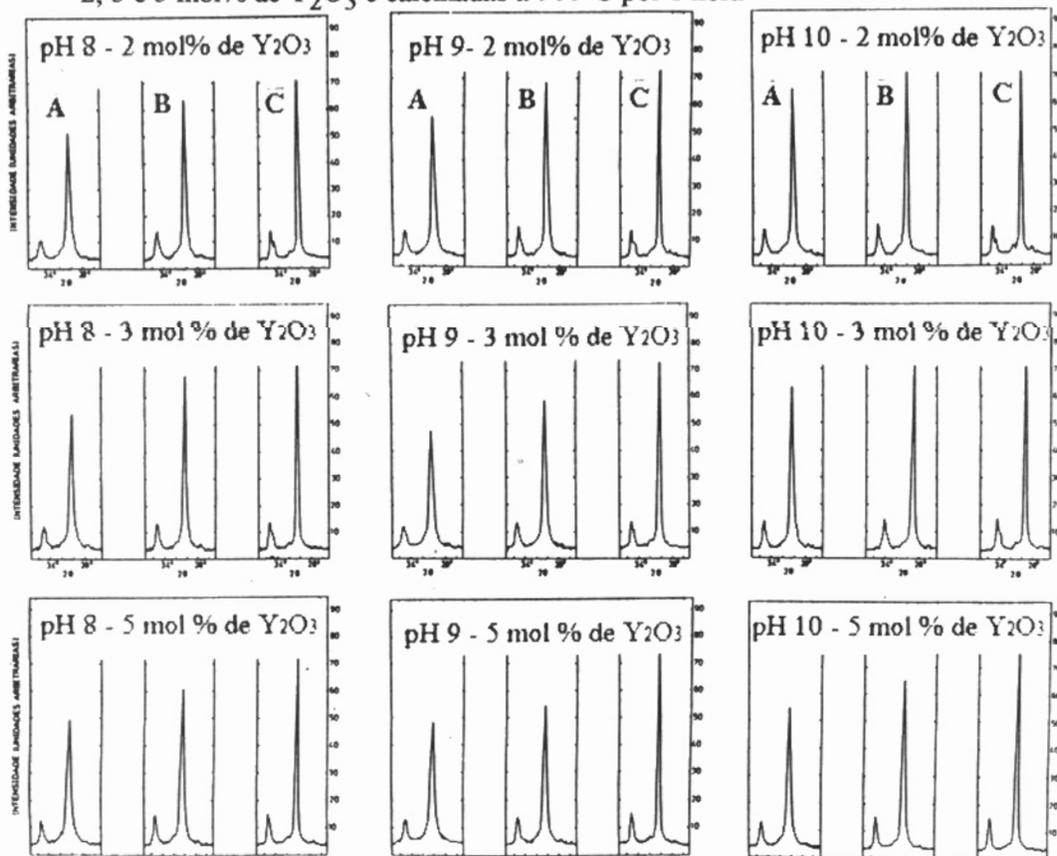


FIGURA 2: Resultados de análise de difração de raios X de pós calcinados por 1 hora.

a)  $500^\circ C$

b)  $700^\circ C$

c)  $900^\circ C$

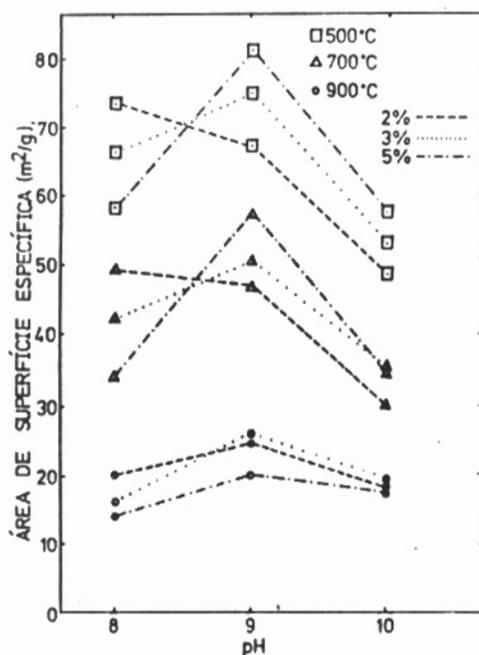


FIGURA 3 : Área de superfície específica (pelo método BET) dos pós calcinados sob diferentes temperaturas por pH de precipitação.

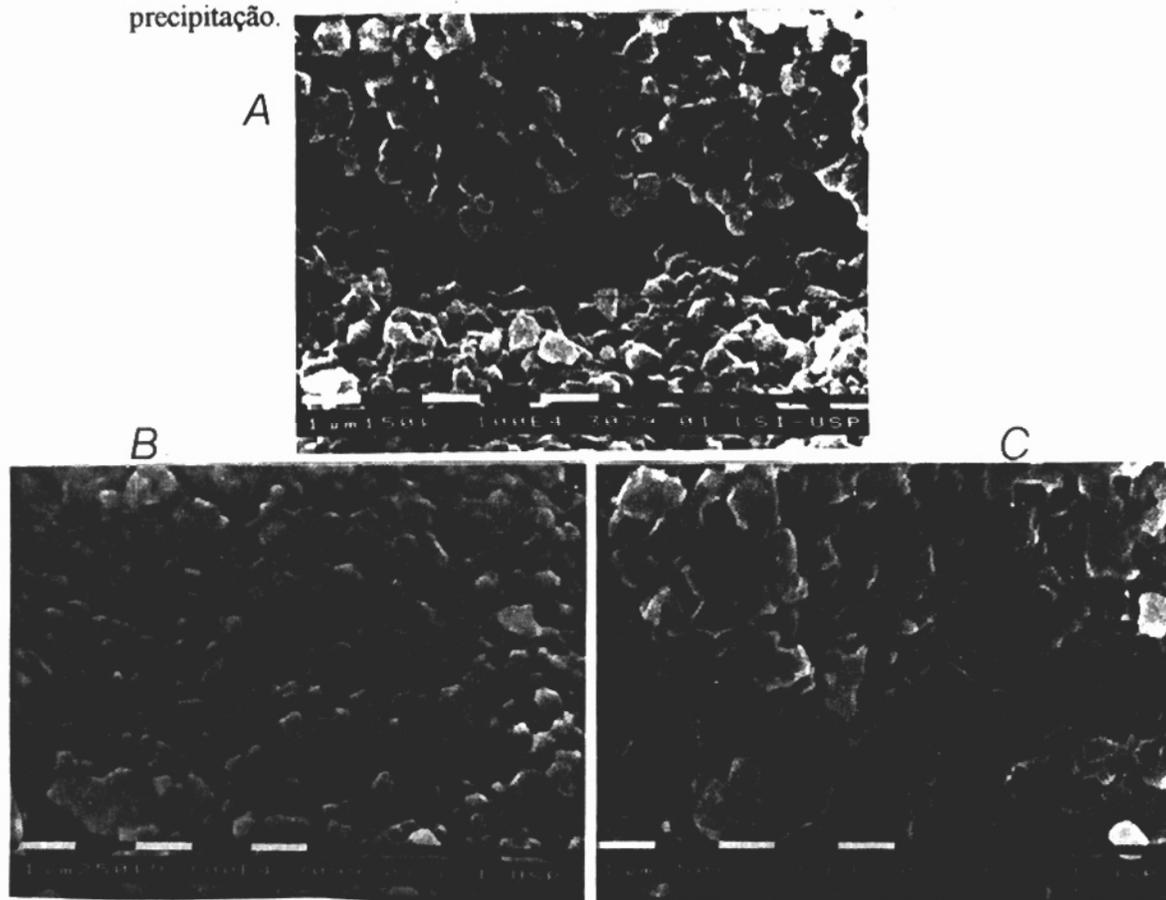


FIGURA 4: Micrografias eletrônicas de varredura de pastilhas sinterizadas a 1500° C/ 1 hora a partir dos pós obtidos em pH 9, calcinados nas concentrações de:

a) 2 mol% de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>    a) 3 mol% de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>    a) 5 mol% de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

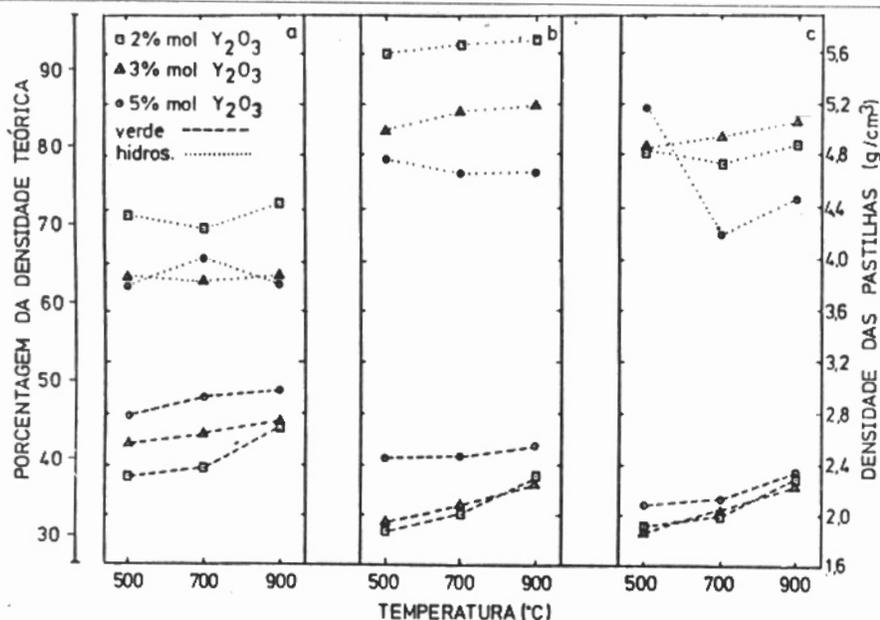


FIGURA 5: Densidade geométrica a verde e hidrostática de pastilhas sinterizadas a 1500°C/1 hora.

a) pH 8

b) pH 9

c) pH 10

### COMENTÁRIOS FINAIS

No estudo da estabilização da zircônia com ítria via precipitação simultânea pode-se concluir que o processo de precipitação simultânea de zircônio e ítrio na faixa de pH entre 8 e 10 foi bastante efetivo para promover a estabilização das fases tetragonal e cúbica da zircônia. A determinação da concentração do hidróxido de amônio através das curvas de titulação foi importante para manutenção do pH durante os experimentos.

Os maiores valores do tamanho de cristalito e os maiores valores da área de superfície específica foram obtidos na condição de pH de precipitação igual a 9. Igualmente, os melhores resultados em termos de densificação foram obtidos com pós precipitados em pH igual a 9 e na relação molar de ítria de 2 mol%.

### BIBLIOGRAFIA

- 1-ARUNACHALAM, L.M.; GOKULARATHNAM, C.V.; BUCHANANMR.C. Study of tetragonal phase ZrO<sub>2</sub> and presente state of art of transformation toughening. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 40 (6): 521-527, 1987.
- 2-BASANI, H. *Influência da microestrutura na tenacidade à fratura e resistência à flexão da zircônia tetragonal policristalina com adições de ítria*. São Paulo, 1992, (Dissertação de mestrado, IPEN-CNEN), Universidade de São Paulo.
- 3-BLUMENTAL, W.B. *The chemical behaviour of zirconium*, D. van Nostrand Co., Princeton, Inc., N.Y, 1958
- 4-HABERKO, K. Characteristics and sintering behaviour of yttria-stabilized zirconia powders prepared from gels. *Ceramurgia International*, 1 (3): 111-116, 1975.
- 5-HABERSO, K.; CIESLA, A.; PRON, A. Sintering behaviour of yttria- stabilized zirconia powders prepared from gels. *Ceramurgia International*, 1 (3): 111-116, 1975.
- 6-HIHINUMA, K.; KUMAKI, T.; NAKAI, Z. Characterization of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> powders synthesized under hydrothermal conditions; Somiya, S.; Yamamoto, N.; Yanagida, H.; in Science and Technology of zirconia, III - Advances in ceramics, vol. 24A, *American Ceramic Society*, 201-209, EUA, 1988.