



## DENSIFICAÇÃO DE ZIRCÔNIA – ÍTRIA PREPARADA A PARTIR DE INSUMOS CONTENDO CARBONO E ENXOFRE RESIDUAIS

D. R. R. Lazar; C. A. B. de Menezes; V. Ussui; A. H. A. Bressiani; J. O. A. Paschoal  
Caixa Postal 11049 – CEP 05422-970 – Pinheiros / SP  
E-mail: drlazar@net.ipen.br  
IPEN-CNEN/SP

### RESUMO

*O emprego de sulfato de amônio e etanol nos processos de purificação e síntese de insumos à base de zircônio pode ocasionar a presença de impurezas de carbono e enxofre nesses materiais. Neste trabalho avaliou-se o efeito dessa contaminação, na densificação e microestrutura de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria. Os pós, preparados pela rota de co-precipitação, foram calcinados em temperaturas entre 600 e 1100 °C, submetidos à moagem em moinho de alta energia e à secagem na faixa de 80 a 300 °C. As pastilhas foram conformadas por prensagem uniaxial ou associação de prensagem uniaxial e isostática e sinterizadas a 1350 e 1550 °C, por 1 hora. Os resultados obtidos mostram que a presença de carbono não afeta a densificação, enquanto que a contaminação com enxofre pode ser prejudicial para as amostras de zircônia tetragonal policristalina, sobretudo quando estas são conformadas sob pressões elevadas e sinterizadas a 1550 °C.*

*Palavras – chaves: zircônia-ítria, impurezas, co-precipitação, densificação, microestrutura.*



## INTRODUÇÃO

A utilização de zirconita ( $ZrSiO_4$ ) como matéria prima de partida para obtenção de pós cerâmicos à base de zircônia requer, além da etapa de abertura deste ortossilicato, a realização de etapas de purificação química para eliminação de impurezas de ferro, titânio e alumínio. Uma das rotas adotadas comercialmente para esta finalidade é a precipitação do sulfato básico de zircônio, a partir de soluções ácidas produzidas na etapa de decomposição do mineral. Neste caso, a adição controlada de ácido sulfúrico ou sulfato de amônio, à solução de oxicloreto de zircônio, promove a precipitação do sulfato de zircônio, enquanto que as impurezas metálicas acima citadas permanecem em solução. Além do baixo custo operacional e da boa eficiência de purificação, a importância deste processo também está relacionada ao fato deste precipitado ser um produto intermediário para obtenção de diversos compostos químicos de zircônio de interesse industrial, dentre os quais destacam-se os hidróxidos, carbonatos, fosfatos e acetatos de zircônio <sup>(1 - 3)</sup>.

A preparação de soluções de zircônio, necessárias à síntese de pós de zircônia estabilizada, é realizada pela reação do sulfato básico de zircônio com solução de hidróxido de amônio, onde ocorre a troca de íons sulfatos por íons hidroxilas, originando o precipitado de hidróxido de zircônio, solúvel em meio ácido. Esta substituição, caso incompleta, pode ocasionar a presença de enxofre residual na zircônia estabilizada preparada pela rota de co-precipitação. Este fato pode prejudicar a densificação da peça cerâmica, devido à liberação e aprisionamento de  $SO_3$  durante o processo de sinterização <sup>(4)</sup>. Cloro e carbono residuais são outras impurezas, decorrentes dos reagentes empregados nos processos de síntese dos pós, que provocam a liberação de produtos gasosos. A contaminação com carbono ocorre na etapa de moagem dos pós em meio alcoólico ou devido à adição de aditivos de compactação, enquanto que o cloro é remanescente das soluções de oxicloreto de zircônio <sup>(5 - 7)</sup>.

Neste trabalho, o efeito da presença de enxofre e carbono residuais, nos pós de zircônia estabilizada com 3 e 9 mol% de ítria, foi correlacionado com a densidade e microestrutura das cerâmicas obtidas. Amostras contendo diferentes teores de carbono e enxofre foram obtidas variando-se a temperatura de calcinação e de secagem dos pós submetidos à moagem em álcool etílico. Como esses parâmetros



também estão diretamente relacionados à definição das características físicas dos pós e, portanto, à sinterabilidade do material, foram definidas condições de calcinação e de processamento que minimizam o aprisionamento dos gases, não prejudicando a densificação.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós de zircônia estabilizada com ítria foram preparados pela rota de co-precipitação de hidróxidos, em meio amoniacal, partindo-se das seguintes matérias primas:

- (a) solução de oxiclreto de zircônio, produzida na Usina Piloto de Produção de Zircônio do IPEN, empregando-se os processos de decomposição da zirconita por fusão alcalina e purificação por precipitação do sulfato básico de zircônio;
- (b) solução de cloreto de ítrio, preparada por dissolução do respectivo óxido de pureza 99,9%, em massa, procedência Aldrich.

Os precipitados formados foram submetidos a duas etapas de lavagem: com água para eliminação de íons cloreto (teste realizado com  $\text{AgNO}_3$ ) e com etanol para eliminação de aglomerados fortes. Para esta última finalidade realizou-se também um tratamento por destilação azeotrópica, utilizando-se butanol como solvente orgânico.

Após secagem a 80 °C por 24 horas e calcinação na faixa de temperatura entre 600 e 1100 °C por 1 e 2 horas, os pós foram submetidos à moagem em etanol por 4 horas, em moinho de alta energia, e secagem em estufa a 80 e 300 °C por 24 e 8 horas, respectivamente. A concentração de carbono e enxofre das amostras foi determinada pela detecção da radiação infravermelho desses elementos e a caracterização física dos pós foi realizada empregando-se técnicas de difração a laser, adsorção gasosa (BET) e microscopia eletrônica de varredura.

O processamento dos pós consistiu na conformação de pastilhas, por prensagem uniaxial (U) ou associação de prensagem uniaxial e isostática (U/I), utilizando-se pressões de 100 e 200 MPa, respectivamente. A sinterização foi conduzida a 1350 e 1550 °C, por 1 hora. Para caracterização das peças cerâmicas foram realizadas



medidas de densidade aparente, baseadas no princípio de Arquimedes, e análises de microscopia eletrônica de varredura para observação das superfícies de fratura.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização dos pós

As tabelas I e II apresentam os resultados das análises de carbono e enxofre dos pós de zircônia estabilizada, obtidos em diferentes condições de calcinação e de secagem, após moagem em meio alcoólico. Observa-se que a eliminação de enxofre ocorre em temperaturas superiores a 1000 °C enquanto que o teor de carbono pode ser reduzido por secagem a 300 °C. Por sua vez, os valores de área específica, apresentados na tabela III, mostram que a reatividade dos pós diminui drasticamente com o aumento da temperatura de calcinação, mesmo após moagem em moinho de alta energia por 4 horas.

Tabela I: Análise de carbono e enxofre, realizada por detecção da radiação infravermelho, em função das condições de calcinação dos pós de zircônia estabilizada com 3 e 9 mol% de ítria (3P e 9P).

Amostra	Condições de calcinação	Concentração ( % em massa )	
		C	S
3P	800 °C / 1h	ND	0,52
	900 °C / 1h		0,22
	900 °C / 2h		0,15
	1000 °C / 1h		0,01
	1000 °C / 2h		< 0,01
	1100 °C / 1h		< 0,01
9P	800 °C / 1h	ND	0,34
	900 °C / 1h		0,31
	900 °C / 2h		0,21
	1000 °C / 1h		0,03
	1000 °C / 2h		0,01
	1100 °C / 1h		< 0,01

ND = não detectado.



Tabela II: Análise de carbono e enxofre, realizada por detecção da radiação infravermelho, em função das condições de secagem dos pós de zircônia estabilizada com 3 e 9 mol% de ítria (3P e 9P), calcinados a 800 °C / 1 hora e moídos em meio alcoólico em moinho de alta energia.

Amostra	Condições de secagem	Concentração ( % em massa )	
		C	S
3P	80 °C / 24h	0,31	0,51
	120 °C / 8h	0,30	0,53
	200 °C / 8h	0,19	0,35
	300 °C / 8h	0,05	0,52
9P	80 °C / 24h	0,37	0,38
	120 °C / 8h	0,28	0,35
	200 °C / 8h	0,21	0,26
	300 °C / 8h	0,08	0,34

Tabela III: Área específica dos pós de zircônia estabilizada com 3 e 9 mol% de ítria (3P e 9P), calcinados em diferentes temperaturas e submetidos à moagem em moinho de alta energia.

Condições de calcinação	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	
	3P	9P
600 °C / 1h	104,51	129,23
800 °C / 1h	59,54	65,99
1000 °C / 1h	27,10	23,64
1100 °C / 1h	10,91	13,71

Não é possível concluir a partir das curvas de distribuição granulométrica da figura 1 que houve diminuição da reatividade dos pós, uma vez que os aglomerados encontram-se numa faixa de tamanho médio relativamente estreita (0,1 a 1 µm). A semelhança de tamanho de aglomerados também foi verificada nas observações realizadas por microscopia eletrônica de varredura (figura 2). As amostras calcinadas a 1100 °C, no entanto, diferenciam-se das demais quanto à forma e tamanho das partículas, devido ao início do processo de sinterização que causa crescimento dessas partículas.

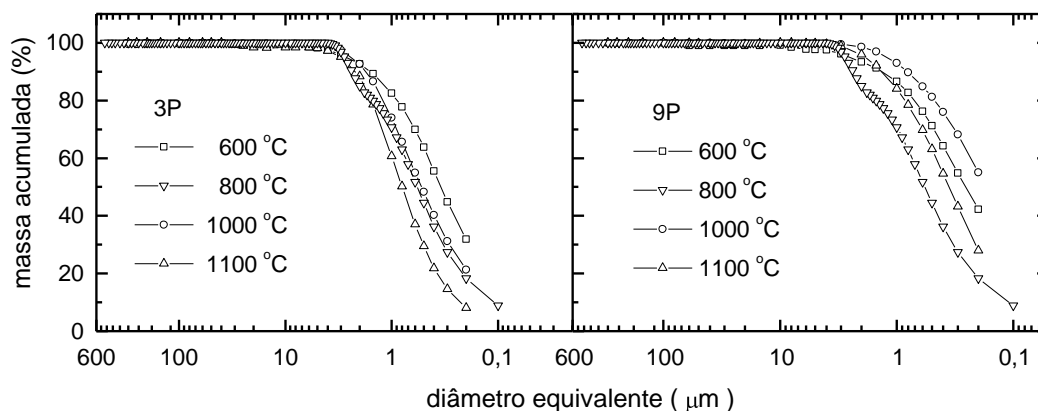
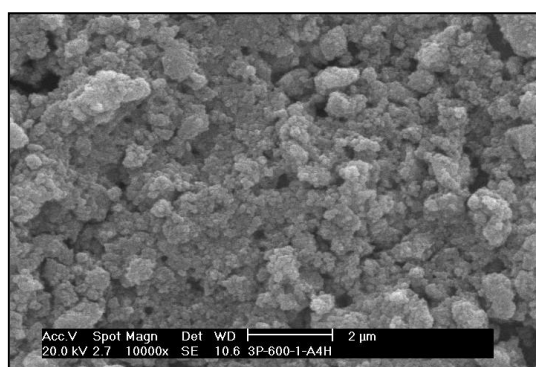


Figura 1- Curvas de distribuição granulométrica dos pós de zircônia estabilizada com 3 e 9 mol% de ítria (3P e 9P), calcinados em diferentes temperaturas e submetidos à moagem em moinho de alta energia.

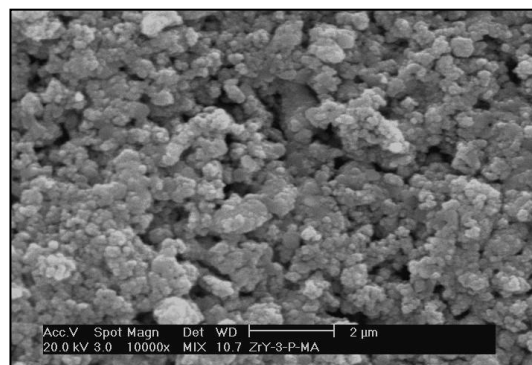
### Processamento cerâmico

A tabela IV mostra os valores de densidade geométrica e relativa das pastilhas a verde. Foi adotado, para cálculo de densidade relativa, os valores de densidade teórica determinados pela análise de Rietveld dos dados obtidos por difração de raios X ( $6,1 \text{ g.cm}^{-3}$  para as amostras da série 3P e  $6,0 \text{ g.cm}^{-3}$  para a série 9P) <sup>(8)</sup>. Esses resultados indicam que o aumento da temperatura de calcinação dos pós contribui para o aumento dos valores de densidade a verde, provavelmente devido ao melhor empacotamento causado pela distribuição granulométrica dos pós. O emprego de prensagem isostática, associada à prensagem uniaxial, também contribui para o aumento desses valores.

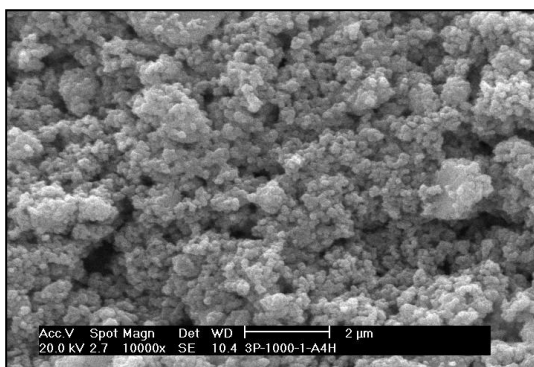
Os valores de densidade relativa das amostras sinterizadas são apresentados na figura 3. Os resultados, obtidos a  $1350 \text{ °C}$ , mostram que, apesar da eliminação do enxofre com o aumento da temperatura de calcinação, a diminuição da reatividade dos pós faz com que diminuam os valores de densidade do produto sinterizado. Assim, os pós calcinados a  $600$  e  $800 \text{ °C}$  geram peças cerâmicas com densidade relativa superior a 95%.



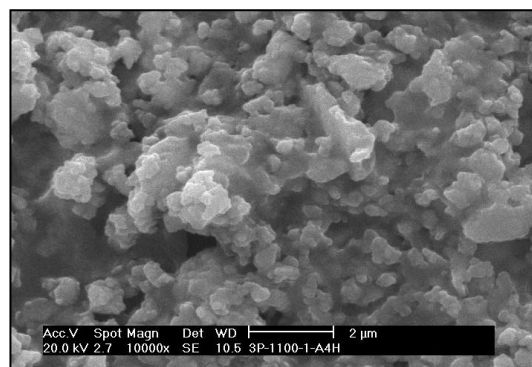
(a)



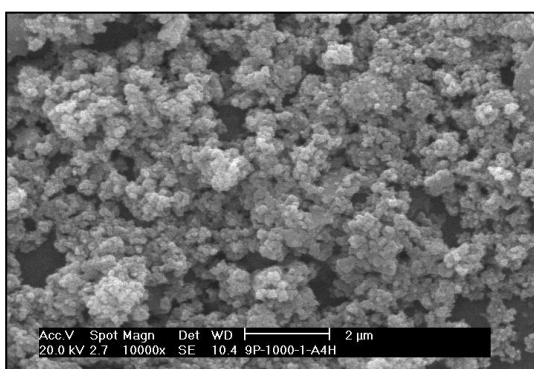
(b)



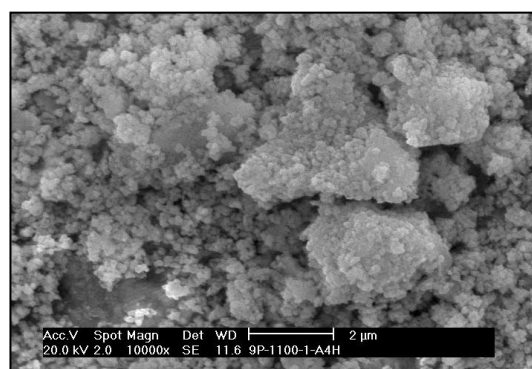
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 2 - Micrografias, obtidas por MEV, dos pós de zircônia estabilizada com ítria calcinados em diferentes temperaturas e submetidos à moagem em moinho de alta energia: (a) 3P - 600 °C, (b) 3P - 800 °C, (c) 3P - 1000°C, (d) 3P - 1100 °C, (e) 9P - 1000 °C e (f) 9P - 1100 °C.



Tabela IV: Densidades geométrica e relativa das amostras a verde de zircônia estabilizada com 3 e 9 mol% de ítria (3P e 9P), conformadas por prensagem uniaxial (U) e associação de prensagem uniaxial e isostática (U/I), em função da temperatura de calcinação dos pós de partida.

Condições de calcinação	$\rho_{\text{verde}} \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$	$\rho_{\text{relativa}} \text{ (\%)}$	$\rho_{\text{verde}} \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$	$\rho_{\text{relativa}} \text{ (\%)}$
	3P – U		3P – U / I	
600 °C / 1h	2,25 ± 0,02	39,1 ± 0,3	2,82 ± 0,03	46,2 ± 0,5
800 °C / 1h	2,52 ± 0,03	41,3 ± 0,5	2,96 ± 0,05	48,5 ± 0,8
1000 °C / 1h	2,77 ± 0,02	45,4 ± 0,3	3,12 ± 0,01	51,2 ± 0,2
1100 °C / 1h	3,24 ± 0,04	53,1 ± 0,7	3,53 ± 0,01	57,9 ± 0,2
	9P – U		9P – U / I	
600 °C / 1h	2,14 ± 0,03	35,7 ± 0,5	2,75 ± 0,01	45,8 ± 0,2
800 °C / 1h	2,38 ± 0,04	39,7 ± 0,7	2,82 ± 0,03	47,0 ± 0,5
1000 °C / 1h	2,65 ± 0,02	44,2 ± 0,3	2,93 ± 0,03	48,8 ± 0,5
1100 °C / 1h	2,92 ± 0,02	48,7 ± 0,3	3,19 ± 0,01	53,2 ± 0,2

Comportamentos distintos de densificação são observados quando a sinterização é realizada a 1550 °C. O resultado mais marcante da série 3P é o baixo valor de densidade da cerâmica obtida a partir do pó calcinado a 800 °C, cuja conformação foi realizada por associação de prensagem uniaxial e isostática. Este fato pode ser consequência da liberação de SO<sub>3</sub> durante o processo de densificação. Densidade a verde elevada e favorecimento da cinética de sinterização, devido à boa reatividade dos pós e o emprego de altas temperaturas, contribuem para o aprisionamento desse gás e, portanto, para o aumento da porosidade. Desta forma, relaciona-se a melhor densificação das peças que apresentam menores valores de densidade a verde (caso da amostra conformada por prensagem uniaxial) à maior facilidade de liberação do gás gerado. Este efeito não é tão acentuado nas amostras da série 9P, possivelmente devido à cinética diferenciada de sinterização da estrutura cúbica.



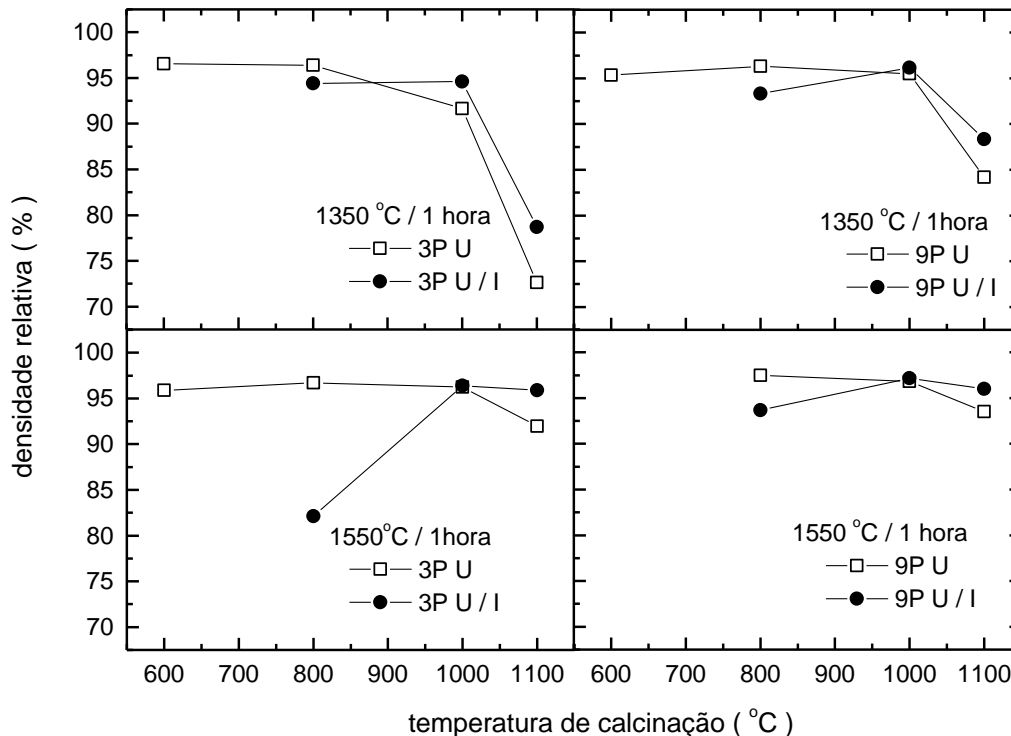


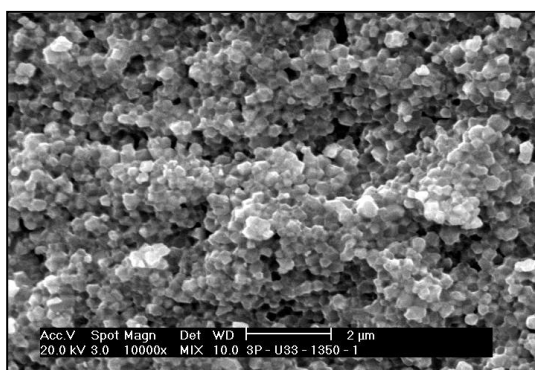
Figura 3 - Densidade relativa das cerâmicas de zircônia estabilizada com 3 e 9 mol% de ítria (3P e 9P), processadas por prensagem uniaxial (U), associação de prensagem uniaxial e isostática (U/I) e sinterização a 1350 e 1550 °C por 1 hora, em função da temperatura de calcinação dos pós de partida.

Na série de experimentos relativa à influência das condições de calcinação dos pós, verificou-se que as pastilhas obtidas a partir de pós calcinados a 600 °C, conformadas por prensagem uniaxial e isostática, desintegram durante a sinterização. O efeito da liberação de  $\text{SO}_3$  é provavelmente maior neste caso, pois a elevada velocidade de densificação, ocasionada pelos altos valores de área específica dos pós, gera grande pressão no interior dos poros.

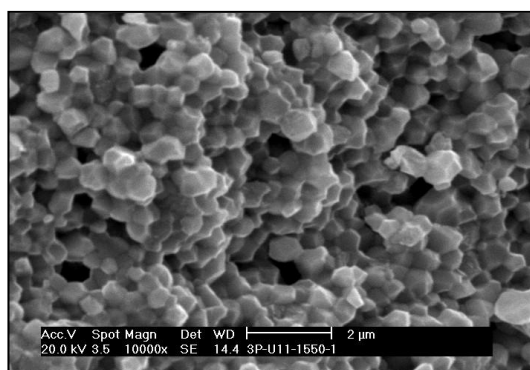
A figura 4 apresenta superfícies de fratura de algumas pastilhas de zircônia estabilizada, preparadas a partir de pós calcinados a 800 °C, que atingiram valores elevados de densidade. Verificou-se que a estabilização com 3 mol% de ítria permite



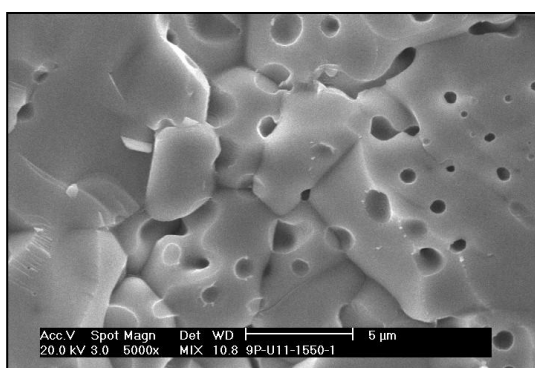
a obtenção de cerâmicas constituídas por grãos submicrométricos, cujo tamanho aumenta com o aumento da temperatura de sinterização. As amostras contendo 9 mol% de estabilizante, apresentadas nas figuras 4c e 4d, são formadas por grãos maiores, contendo porosidade intragranular, quando conformadas apenas por prensagem uniaxial.



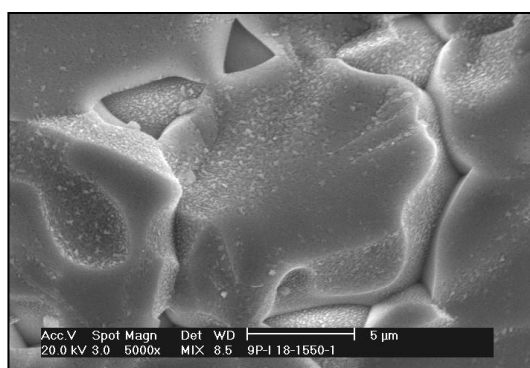
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4 - Micrografias, obtidas por MEV, de superfícies de fratura de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria: (a) 3P – U sinterizada a 1350 °C; (b) 3P – U sinterizada a 1550 °C ; (c) 9P - U sinterizada a 1550 °C e (d) 9P - U/I sinterizada a 1550 °C.

Observa-se, pelos resultados da tabela V, que o carbono não constitui um fator inibidor da densificação já que o aumento da temperatura de secagem dos pós, após moagem em meio alcoólico, não resulta em maiores valores de densidade.



Tabela V: Densidade relativa das cerâmicas de zircônia estabilizada com 3 e 9 mol% de ítria (3P e 9P), sinterizadas a 1550 °C / 1 hora, em função das condições de secagem dos pós calcinados a 800 °C / 1 hora e moídos em meio alcoólico.

Condições de secagem	$\rho$ relativa (%)	
	3P – U	9P – U
80 °C / 24h	96,7	97,5
300 °C / 8h	96,2	96,8

## CONCLUSÕES

Os resultados, apresentados neste trabalho, mostram que a presença de carbono não afeta a densificação, enquanto que o enxofre é prejudicial para as cerâmicas de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria, quando esta possui elevada densidade a verde e é sinterizada em altas temperaturas. As contaminações de enxofre e carbono podem ser eliminadas na forma de SO<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub>, nas etapas de calcinação e secagem, respectivamente. A eliminação do enxofre é a mais crítica pois requer o emprego de temperaturas elevadas (>1000 °C), comprometendo a reatividade dos pós. Contudo, foi confirmada a possibilidade de obtenção de cerâmicas densas utilizando-se pós contendo essas impurezas, em condições otimizadas de processamento.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (convênio 99/07398-0) pelo suporte financeiro e aos colegas Joana D. Andrade, Daniela M. Ferreira, Daniela M. Ávila, José Oscar Bustillos, Sérgio Moura, Celso V. de Moraes e Rene R. de Oliveira pelo apoio na execução do trabalho experimental.

## REFERÊNCIAS

1. R. Stevens, Zirconia and Zirconia Ceramics, Magnesium Elektron, London, U.K. (1986).



2. F. Farnworth, S.L. Jones, I. McAlpine, The production, properties and uses of zirconium chemicals, in Speciality Inorganic Chemicals, Royal Society of Chemistry, London, 1980, pp.248-284.
3. D. R. Ricci, J. O. A. Paschoal, Cerâmica 34, 221 (1988) 89.
4. A. Smith, J-F. Baumard, Am. Ceram. Soc. Bull. 66, 7 (1987) 1144.
5. M. Taha, J. Paletto, Y. Jorand, G. Fantozzi, A. Samdi, M. Jebrouni, B. Durand, J. Eur. Ceram. Soc. 15 (1995) 759.
6. C. E. Scott, J. S. Reed, Am.Ceram.Soc.Bull. 58, 6 (1979) 587.
7. D.-H. Kim, C. H. Kim, J.Am.Ceram.Soc. 75, 3 (1992) 716.
8. D. R. R. Lazar, E. Fancio, C. A. B. Menezes, V. Ussui, A. H. A. Bressiani, J. O. A. Paschoal, Anais do 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, São Pedro, S.P., Dezembro de 2000, referência TC101-002 (em fase de publicação).

## DENSIFICATION OF ZIRCONIA-YTTRIA OBTAINED FROM RAW MATERIALS CONTAINING CARBON AND SULPHUR RESIDUES

### ABSTRACT

*The use of ammonium sulphate and ethanol in purification and synthesis processes of zirconium based raw materials can cause the presence of carbon and sulphur impurities in the final products. In this work, it was evaluated the effect of this contamination, on the densification and microstructure of stabilized zirconia–yttria ceramics. The powders, obtained by the coprecipitation route, were calcined at temperatures between 600 and 1100 °C, milled in an attrition mill and dried in a temperature range from 80 to 300 °C. The pellets were prepared by uniaxial or uniaxial/isostatic pressing and sintered at 1350 and 1550 °C for 1 hour. The results show that the presence of carbon has no influence on densification behaviour, whereas sulphur contamination can damage the tetragonal polycrystalline zirconia, especially when the samples are pressed at high pressures and sintered at 1550 °C.*

*Keywords: zirconia – yttria, impurities, coprecipitation, densification, microstructure.*