

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE PÓS DE ÓXIDO DE ÍTRIO

S.C. Santos, S.R.H. Mello-Castanho

CCTM- Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais
IPEN/SP - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Laboratórios de
Processamento Cerâmico de Resíduos.
Av. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, CEP 05508-900, São Paulo, SP,
Brasil

silascs@ipen.br, srmello@ipen.br

RESUMO

A ítria (Y_2O_3) é utilizada em diversas aplicações tecnológicas, tais como fósforos para displays, lasers de estado sólido, televisores de alta definição, displays de plasma, tubos de raios catódicos, também como estabilizante estrutural da zircônia (ZrO_2) e aditivo de sinterização para diversos materiais cerâmicos covalentes. O conhecimento de suas características físico-químicas e propriedades microestruturais fornecem importantes subsídios para um adequado processamento e controle dos produtos finais à base de óxido de ítrio. Este trabalho avalia as características físico-químicas dos pós de ítria comercial, comparando-se as características antes e após moagem em moinho atritor, utilizando-se as técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), determinação da área de superfície específica (BET), entre outras. Os pós moídos por 3 horas apresentaram os melhores resultados.

Palavras – chave: óxido de ítrio, processamento cerâmico, moagem .

INTRODUÇÃO

O ítrio e seus compostos são originados do processamento químico de minérios, nos quais a presença de elementos lantanídeos é grande. Os elementos lantanídeos são conhecidos também como elementos de terras raras ⁽¹⁾.

Nos últimos anos o óxido de ítrio (íttria) vem ganhando espaço em diversas aplicações tecnológicas, devido tanto a evolução dos processos de purificação de óxidos cerâmicos, como também às suas características químicas e físicas, como: estrutura cristalina cúbica, elevado índice de refração ($\cong 1,9$), alta condutividade térmica em seu estado de alta pureza, elevado ponto de fusão ($2400^{\circ}C$), entre outros ^(2,3). Com a zircônia (ZrO_2) pode formar solução sólida estabilizando-a parcialmente (zircônia tetragonal parcialmente estabilizada), ou ainda totalmente (zircônia cúbica) ^(4,5). O Y_2O_3 é considerado matriz para íons de terras raras ⁽⁶⁾. Quando dopado com Eu torna-se um fósforo emissor de luz vermelha. ⁽⁷⁾

Este trabalho estuda a caracterização dos pós da ítria comercial a fim de adequá-la para posterior processamento cerâmico.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Como matéria-prima utilizou-se o óxido de ítrio (Aldrich, Gmb).

O pó de partida foi caracterizado para determinar suas propriedades químicas e físicas, tais como: densidade (picnômetro, Helio/ar, *Micromeritics*, mod.1330,US); distribuição granulométrica (granulômetro *Cilas*, mod. 1064); área de superfície específica, BET (*Micromeritics*, mod.ASAP2010, US); difração de Raios X (difratômetro *Rigaku*, mod. *Multiflex*) e *Microscopia eletrônica de varredura, MEV* (*Microscópio eletrônico Philips*, modelo XL30).

Os pós de Y_2O_3 foram submetidos ao processo de moagem a fim de desaglomerar e reduzir o tamanho médio de partículas e, desta maneira, adequar o material para posterior processamento. A moagem foi realizada utilizando-se álcool iso-propílico, P.A (Cinética Química), em moinho atritor ($\eta=1600$ rpm). Como meios de moagem foram selecionadas esferas de zircônia, ($\phi_{esfera} = 2,16\text{mm} \pm 0,005$). Os tempos de moagem estudados foram respectivamente: 1, 3 e 5 horas. Para a pesagem dos pós de partida foi utilizada uma balança analítica (*Mettler Toledo*, modelo AG204). A quantidade em massa de Y_2O_3 utilizada em cada operação de

moagem foi de 25g. A secagem dos pós após a moagem ocorreu em estufa, à temperatura de 60°C por 24 horas.

A conformação do material estudado ocorreu por prensagem uniaxial (prensa *Somar*, modelo 01098). A pressão de trabalho utilizada foi de 30 MPa. Os pós de Y_2O_3 foram conformados em pastilhas cilíndricas ($\phi_{matriz} = 10\text{mm}$).

Para o cálculo das densidades geométricas das pastilhas à verde foram utilizados um micrômetro analógico (marca *Mitutoyo*) e uma balança analítica (*Mettler Toledo*, modelo AG204).

A sinterização ocorreu a temperatura de 1450°C por 2 horas, em forno elétrico tipo mufla (marca *LINDBERG*, mod. *BLUE M*), velocidade de aquecimento 20°C/min até 850 °C e 3 °C/min até a temperatura de sinterização. O resfriamento ocorreu a 10 °C/min.

As densidades hidrostáticas, após a sinterização, foram obtidas em uma balança analítica (*Mettler*, modelo AG204).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 1 são apresentadas a concentração de ítrio e as principais impurezas determinadas por FRX, para o Y_2O_3 como recebido. Como se observa o óxido de ítrio apresenta um nível de pureza superior a 99,98% e sua principal impureza é a sílica (<14ppm).

Tabela 1. Análise química do material de partida (Y_2O_3)		
Pureza (%)		>99,98
Principais impurezas	Si (ppm)	14
	Na (ppm)	-
	Fe (ppm)	<5
	Ca (ppm)	<5
	C (%p.)	-
	O (%p.)	-
	Outras	80

A tabela 2 apresenta as demais características apresentadas pelo óxido de ítrio como recebido tais como a densidade, superfície específica e diâmetro médio de partícula.

Tabela 2. Valores de densidade, superfície específica e diâmetro médio de partícula do óxido de ítrio como recebido.

Densidade (g/cm ³)	(4,84 ± 0,002)
Superfície específica (m ² /g)	(8,52 ± 0,04)
Tamanho médio de partícula (d ₅₀ , μm)	6,51
Diâmetro médio de partícula teórico (μm)	0,141

A densidade determinada corresponde 96,61 % da densidade teórica do Y₂O₃ (Powder Diffraction File, n°. 25-1200) .

Comparando-se o valor de tamanho médio de partícula determinado com o Cilas com o valor calculado (0,141 μm) a partir da área de superfície específica, segundo a equação de BET⁽⁸⁾, observa-se que o valor calculado é inferior ao apresentado na tabela 2. Este resultado pode estar relacionado ao fato do pó de ítria se encontrar em estado aglomerado como pode se observar pelas curvas de distribuição de tamanho de partículas em função do tempo de moagem apresentado na figura 1.

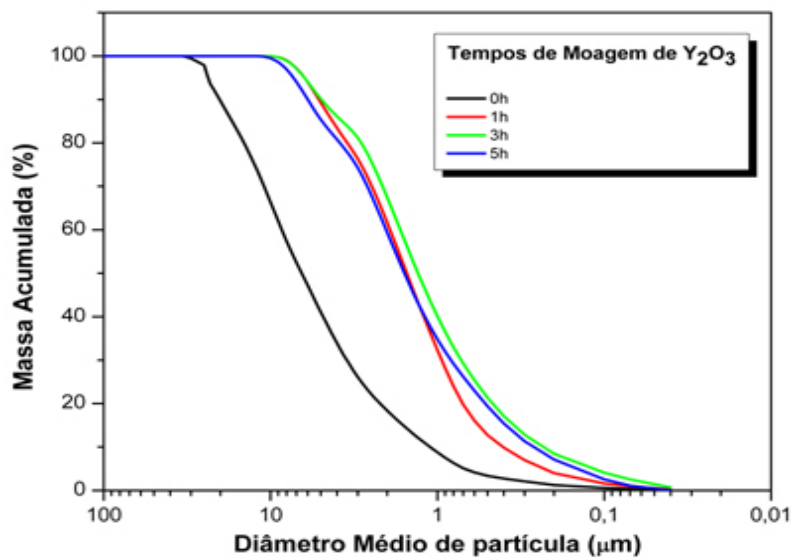


Figura 1. Curvas de distribuição de tamanho de partículas em função do tempo de moagem.

De acordo com o gráfico da figura 1, observa-se que três horas de moagem nas condições estudadas, são suficientes para reduzir os agregados de dimensões maiores do pó. Para tempos superiores a três horas a redução de tamanho de partículas superiores a 5 μm não ocorre por este processo de moagem.

A figura 2 mostra a eficiência da moagem na redução do tamanho médio de partículas e agregados em função do tempo. Os resultados indicam que na primeira hora de moagem ocorre grande redução no tamanho das partículas e aglomerados (d_{90}).

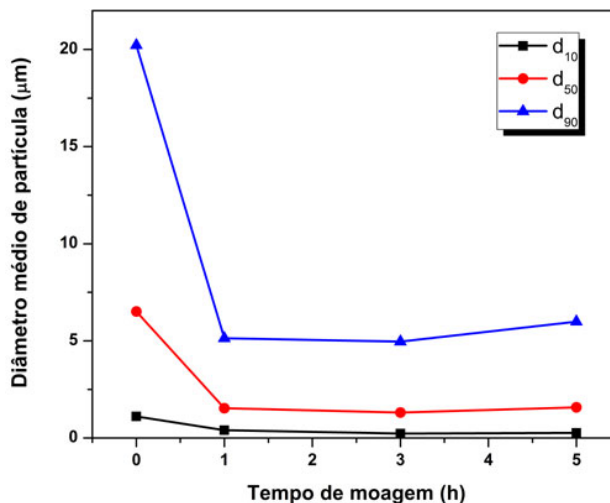


Figura 2. Curvas de eficiência de moagem na redução do tamanho médio de partículas e agregados em função do tempo de moagem.

A figura 3 mostra os espectros de difração de raios X obtidos a partir de amostras do pó de Y_2O_3 como recebido e após 5 horas de moagem. Por esta técnica, observa-se apenas a presença dos picos relativos ao Y_2O_3 , de estrutura cúbica (Powder Diffraction File, nº. 25-1200).

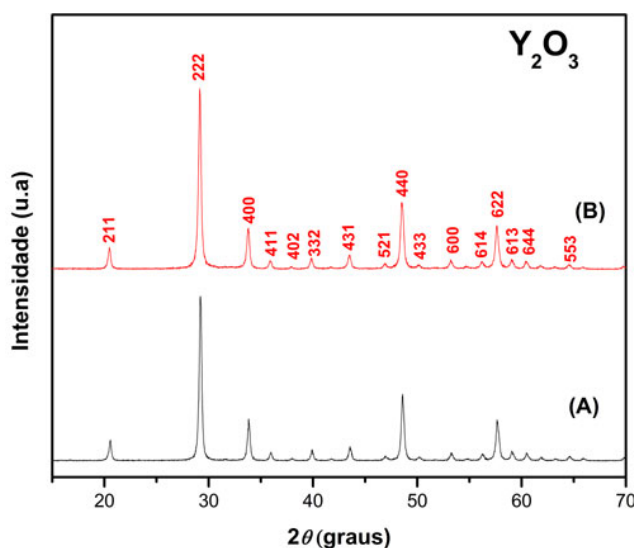


Figura 3. Difratograma dos pós de Y_2O_3 . Em (A) como recebido e (B) após a etapa de moagem por 5 horas.

As morfologias dos pós de Y_2O_3 sem processamento e após moagem por 1h, 3h e 5h foram observadas a partir de amostras por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias apresentadas (figura 4) mostram a redução ocorrida no do tamanho das partículas de Y_2O_3 . Sendo mais acentuada para tempos maiores de moagem.

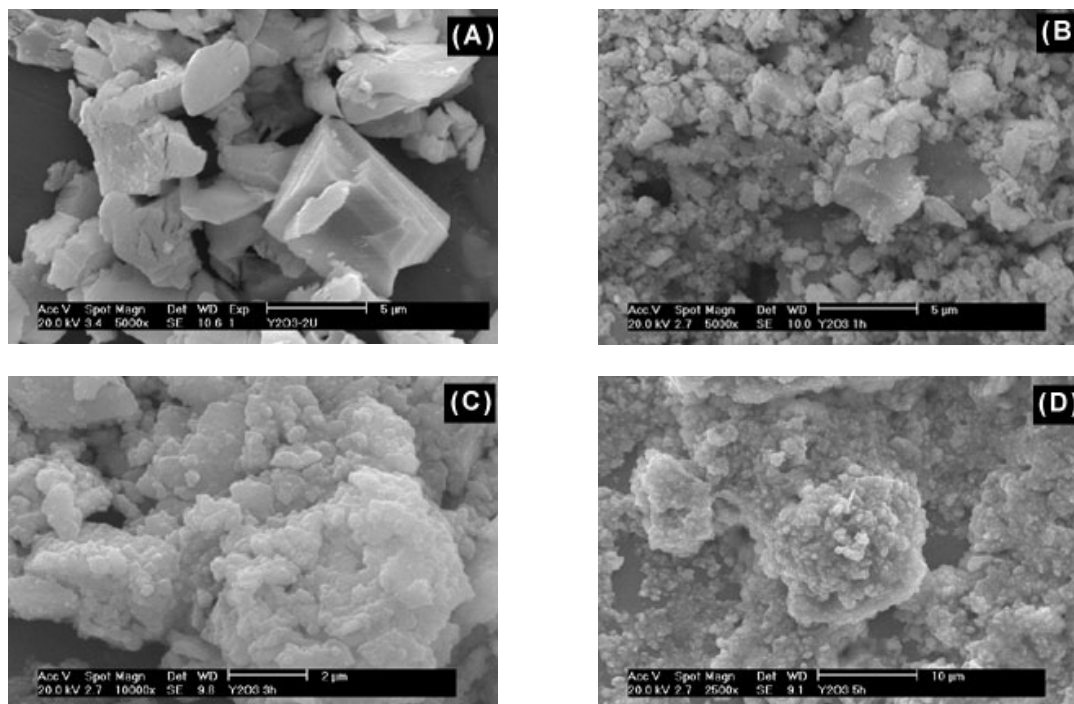


Figura 4. Micrografias dos pós de Y_2O_3 . Em (A) Y_2O_3 como recebido; (B), (C) e (D) após respectivamente 1h, 3h e 5 horas de moagem.

A tabela 3 mostra os valores de densidade à verde das pastilhas compactadas. A pastilha A apresentou a menor densidade, devido a grande presença de aglomerados superiores a $5\mu m$ e de morfologia não uniforme, como indicam, respectivamente, as curvas de distribuição de tamanho médio de partículas (figura 1) e as micrografias dos pós (figura 3a). As pastilhas B e C apresentaram o mesmo valor de densidade a verde. Isto pode ser resultado da similaridade dos valores de tamanho médio de partículas (figura 1) e da morfologia dos pós (figura 3b e figura 3c).

Tabela 3. Valores das densidades geométricas das pastilhas a verde.

Pastilha	Densidade a verde (g/cm ³)
A	2,35(± 0,02)
B	2,48(± 0,01)
C	2,48(± 0,01)

A = sem moagem; B = 1h de moagem; C = 3h de moagem.

A tabela 4 apresenta os valores de densidade geométrica das pastilhas sinterizadas. Como esperado, a pastilha C apresentou a maior densidade. Este resultado está associado ao menor tamanho médio de partícula e homogeneidades dos pós.

Tabela 4. Valores das densidades geométricas das pastilhas sinterizadas.

Pastilha	Densidade a verde (g/cm ³)
A	2,42(± 0,01)
B	2,88(± 0,02)
C	3,07(± 0,01)

A = sem moagem; B = 1h de moagem; C = 3h de moagem.

A figura 5 mostra a influência do tempo de moagem na densidade aparente e no grau de porosidade das pastilhas sinterizadas.

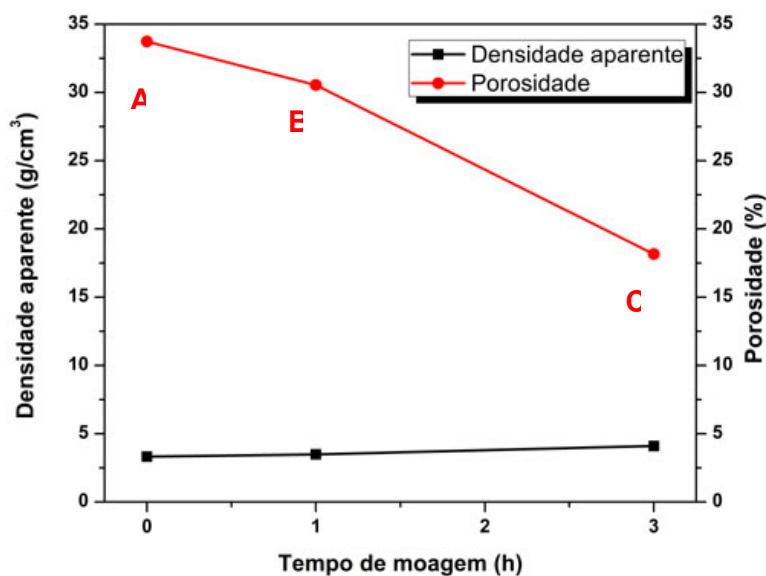


Figura 5. Influência do tempo de moagem na densidade aparente e no grau de porosidade das pastilhas sinterizadas.

De acordo com os resultados indicados na figura 4, como esperado, partículas menores proporcionam maior densificação e conseqüentemente menor grau de porosidade.

CONCLUSÕES

Alguns aspectos físico-químicos do óxido de ítrio foram avaliados. Nas condições estabelecidas para condicionamento dos pós foi constatado que três horas de moagem são suficientes para reduzir os agregados de dimensões maiores do pó. Para tempos superiores a três horas, a redução de tamanho médio de partículas maiores que 5 μm não ocorre por este processo de moagem. Por difração de Raios X observa-se apenas a presença dos picos relativos ao Y_2O_3 cúbico cristalizado. A densidade das pastilhas antes e após a sinterização, como também a porosidade foram analisadas. A pastilha constituída pelos pós moídos por 3 horas apresentou os melhores resultados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fapesp e ao CNPq. Em particular à Capes pela bolsa de mestrado do aluno Silas Cardoso dos Santos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VASCONCELOS, M. **Aproveitamento de ítrio e lantânio de um carbonato de terras raras de baixo teor em cério, de um carbonato de ítrio e de um óxido de terras raras ítricas**. 2006, 96 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.
2. KAWABE, Y.; YAMANAKA, A.; HORIUCHI, H.; TAKASHIMA, H.; HANAMURA, E. Luminescence of color centers formed in alkali-earth-doped yttrium orthoaluminate crystals. **Journal of Luminescence**, v. 121, p. 517-526, 2006.
3. WANG, W.; WIDIYASTUTI, W.; OGI, T.; LENGGORO, I.W.; OKUYAMA, K. Correlations between Crystallite/Particle Size and Photoluminescence Properties of Submicrometer Phosphors. **Chemical Materials**, v.19, p.1723-1730, 2007.
4. KAMEL, N.; AMAR, H.; TAOUINET, M.; BENZAOUZ, C.; KAMEL, Z.; FODIL-CHERIF, H.; TELMOUNE, S.; SLIMANI, R.; ZAHRI, A.; SAHEL, D. Comparative study of simulated zirconia inert matrix fuel stabilized with yttrium, lanthanum or praseodymium: Synthesis and leaching tests. **Progress in Nuclear Energy**. v.48, p. 70-84, 2004.

-
5. BELOUS, A.G.;PASHKOVA,E. G.; V'YUNOV, O. I. Effect of combined doping ($Y^{3+}+Fe^{3+}$) on structural features of nanodispersed zirconium oxide. *Journal of Materials Science*.v.40, p. 5273-5280, 2005.
- 6 . RAUKASA, M.;KONRADB,A.; MISHRAA, K. C. *Journal of Luminescence*.v.122, p.773-775, 2007.
7. WEI, G.C. Transparent ceramic lamp envelope materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*. v.38, p. 3057-3065, 2005.
- 8 . BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemistry Society*. v. 60, p. 309-319, 1938.

PHYSICAL CHEMISTRY CHARACTERIZATION OF YTTRIUM OXIDE POWDERS

ABSTRACT

Yttria is used in many technology applications such as phosphors for displays, lasers, high definition televisions, plasma displays, cathode ray tubes, structural stabilizing of zirconia and sintering additive for covalent ceramic materials. The knowledge of its physical chemistry characteristics and microstructures proprieties supplies important subsidies to an adequate processing and control of the final products. This work looks for evaluating physical chemistry of commercial yttria comparing the proprieties before and after comminution in attritor milling, using techniques as X Ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), specific surface area (BET), and others. Milled Powders for three hours presented the best results.

Key – words: yttrium oxide, ceramic processing and milling.