



CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA OU CONCENTRADO DESTE

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@ipen.br
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

RESUMO

A microestrutura de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria de elevada pureza ou com concentrado, contendo 85% em massa deste óxido, é avaliada neste trabalho. A concentração de dopante foi fixada em 3 e 9 mol %, visando aplicações estruturais e eletroeletrônicas, respectivamente. Os insumos cerâmicos foram preparados pela rota de co-precipitação de hidróxidos, a partir de soluções resultantes do processamento químico dos minerais zirconita e monazita e da dissolução do óxido de ítria purificado. As amostras cerâmicas foram conformadas por prensagem uniaxial e sinterizadas a 1500 °C, por 1 hora. A caracterização dos produtos sinterizados incluiu medidas de densidade aparente, pelo princípio de Archimedes, análises de difração de raios X e avaliação da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. Os resultados obtidos mostram que a presença de óxidos de terras raras pesadas, no concentrado de ítria, não exerce influência considerável nas propriedades avaliadas.

Palavras – chaves: zircônia-ítria; terras raras pesadas; microestrutura.



INTRODUÇÃO

As cerâmicas à base de zircônia, tradicionalmente empregadas como refratários, pigmentos e abrasivos na indústria cerâmica convencional, também são utilizadas como material estrutural, biomateriais e eletrólitos sólidos em sensores de oxigênio e em células a combustível de alta temperatura. Esta vasta gama de aplicações é alcançada pela adição de óxidos que estabilizam as fases tetragonal e cúbica da zircônia, evitando a expansão volumétrica que acompanha a transformação martensítica tetragonal \rightarrow monoclinica ⁽¹⁻⁴⁾.

A ítria, uma das terras raras mais efetivas para a estabilização da zircônia, geralmente encontra-se associada aos óxidos de térbio, disprósio, hólmio, érbio e itérbio, em produtos intermediários dos processos de purificação dos minerais bastnaesita, monazita e xenotima ⁽⁵⁾. A dificuldade de separação química desses elementos, conhecidos como terras raras pesadas, deve-se à proximidade dos valores de raio iônico das espécies trivalentes (0,985 a 1,04 Å), decorrente da configuração eletrônica peculiar desta série de elementos ⁽⁶⁾.

Considerando-se que a redução dos custos das matérias-primas representa um avanço tecnológico nos diversos setores industriais, a substituição da ítria de elevada pureza por concentrados deste óxido tem sido considerada. Alguns estudos indicam que o efeito das terras raras pesadas está correlacionado com a presença de sílica e alumina no sistema ^(7, 8). Neste caso, os íons de terras raras de raio iônico menor que o do ítrio apresentam tendência de segregação para os contornos de grão e pontos triplos ⁽⁷⁾. Por outro lado, na ausência de fase vítrea, as espécies tetravalentes de terras raras podem diminuir a concentração de vacâncias aniônicas na solução sólida ⁽⁸⁾.

Neste trabalho foi avaliada a influência de óxidos de terras raras pesadas na microestrutura e na concentração de fases de cerâmicas de zircônia estabilizada com 3 e 9 mol% de ítria, que são adequadas para aplicações estruturais e eletroeletrônicas, respectivamente. O concentrado contendo 85% em massa de ítria foi obtido a partir do beneficiamento da monazita e processamento por extração com solventes ⁽⁵⁾. Esta rota, quando associada com o emprego de agentes complexantes e a técnica de troca iônica, também tem sido adotada em plantas industriais para obtenção de óxidos purificados de terras raras ^(9, 10).



PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os pós de zircônia estabilizada com 3 e 9 mol% de ítria de elevada pureza (P) e com concentrado de ítria (M1) foram preparados pela rota de co-precipitação de hidróxidos, em meio amoniacal, empregando-se as seguintes matérias-primas:

- solução de oxiclreto de zircônio, obtida pela dissolução do hidróxido de zircônio com pureza 99,5% em massa de $ZrO_2 + HfO_2$, produzido na Usina Piloto de Produção de Zircônio do IPEN, pelo processo de decomposição da zirconita por fusão alcalina, seguido de purificação por precipitação do sulfato básico de zircônio;
- cloreto de ítrio obtido por dissolução do respectivo óxido, com pureza superior a 99,9% em massa, de procedência Aldrich; e
- concentrado de ítria, obtido por extração com solventes em meio clorídrico ⁽⁵⁾, contendo, em massa, 85% de Y_2O_3 , 8,5% de Dy_2O_3 , 4,2% de Er_2O_3 , 1,8% de Ho_2O_3 , 0,3% de Yb_2O_3 e 0,2% de Tb_4O_7 .

Os precipitados obtidos foram submetidos a duas etapas de lavagem: com água para eliminação de íons cloreto (teste realizado com $AgNO_3$) e com etanol para eliminação de aglomerados fortes. Para esta última finalidade foi realizado também um tratamento por destilação azeotrópica, utilizando butanol como solvente orgânico.

Após secagem a 80 °C por 24 horas e calcinação a 800 °C por 1 hora, os pós foram submetidos à moagem em etanol por 16 horas, em moinho de bolas, e secagem em estufa a 80 °C por 24 horas.

O processamento dos pós consistiu na conformação de pastilhas, por prensagem uniaxial (100 MPa) e sinterização 1500 °C, por 1 hora. Para caracterização das peças cerâmicas foram realizadas medidas de densidade aparente, baseadas no princípio de Arquimedes, análises por difração de raios X, pelo método de Rietveld ⁽¹¹⁾, e avaliação microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (XL30, Philips) e de transmissão (200-C, JEOL).

A preparação das amostras cerâmicas para microscopia eletrônica de varredura (MEV) compreendeu etapas de corte das pastilhas no eixo longitudinal, embutimento, desbaste em carbeta de silício, polimento com suspensões de



diamante de granulometria 15, 6 e 1 μm , ataque térmico a 1450 °C, por 30 minutos, e recobrimento com ouro. O tamanho médio de grãos foi determinado com o auxílio do programa *Quantikov* de processamento de imagens ⁽¹²⁾.

As análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas em amostras preparadas de acordo com o seguinte procedimento: obtenção de discos de aproximadamente 400 μm de espessura e 3 mm de diâmetro, por meio de corte com disco adiamantado e cortador abrasivo; redução da espessura para cerca de 30 μm utilizando-se o equipamento “Dimpler”; obtenção de área fina por bombardeamento com feixe de íons de argônio; tratamento térmico (1450 °C por 10 minutos) para reverter a transformação tetragonal \rightarrow monoclinica ocorrida durante as etapas de desbaste; e recobrimento com carbono para evitar a presença de cargas eletrostáticas.

A observação por MET foi realizada com o emprego das técnicas de campo claro, campo escuro e difração eletrônica da área selecionada ^(13 – 15). As estruturas cristalinas e orientações cristalográficas das fases presentes foram identificadas com o auxílio do programa DIFPAT, desenvolvido por Graham Carpenter e Laris Benkins no Metalurgical Laboratory – CANMET (Ottawa, Canadá). O programa DIFPAT fornece os padrões de difração, com base nas informações sobre a estrutura cristalina do material e constantes de câmera do microscópio, permitindo a determinação da direção do feixe incidente, por comparação com os dados experimentais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de quantificação de fases e os valores de densidade teórica e aparente das amostras sinterizadas são apresentados na Tabela I. Observa-se que as cerâmicas contendo 3 mol% de dopante apresentam estrutura cristalina predominantemente tetragonal, com presença de cerca de 3% de fase monoclinica, provavelmente decorrente da transformação martensítica durante o resfriamento da peça sinterizada ou etapas de corte. O emprego de 9 mol% de dopante, por sua vez, permite a completa estabilização da fase cúbica. A relação percentual entre densidade aparente e teórica mostra que a densificação das amostras é superior a 95% e 97% para amostras contendo 9 e 3 mol% de dopante, respectivamente.

Tabela I: Concentração de fases e densidade teórica e aparente das cerâmicas de zircônia estabilizada.

Código	Concentração de fases (% em massa)			ρ teórica (g.cm ⁻³)	ρ aparente (g.cm ⁻³)	ρ relativa (%)
	tetragonal	monoclínica	cúbica			
3P	96	4	—	6,07	5,92 ± 0,03	97,5 ± 0,5
3M1	96	4	—	6,11	5,96 ± 0,03	97,6 ± 0,5
9P	—	—	100	6,01	5,73 ± 0,02	95,3 ± 0,3
9M1	—	—	100	6,11	5,84 ± 0,03	95,6 ± 0,5

A análise de imagens obtidas por MEV (figura 1) indica que, para uma mesma concentração de dopante, não ocorrem diferenças significativas na microestrutura das cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria ou concentrado deste óxido.

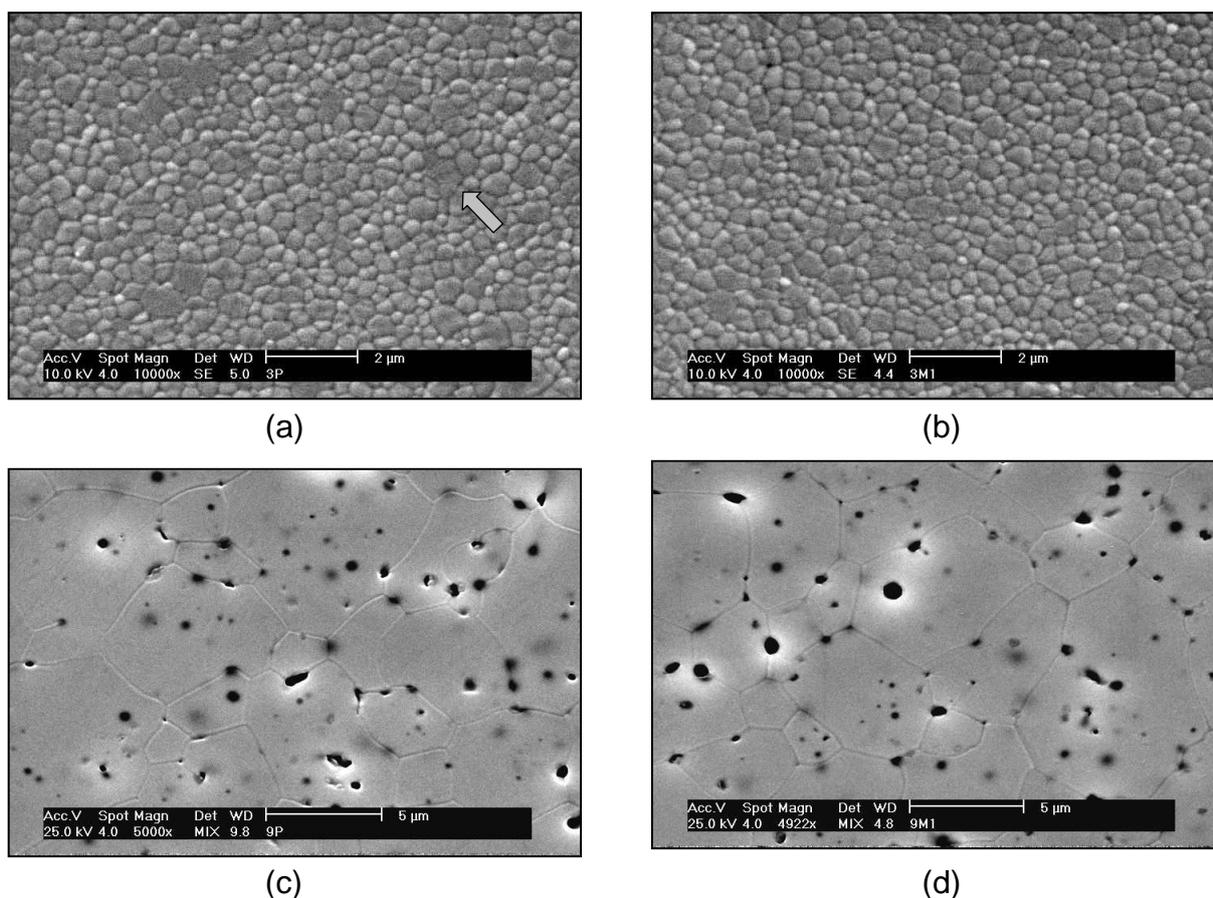


Figura 1: Micrografias, obtidas por MEV, de superfícies, polidas e atacadas termicamente, de amostras cerâmicas de zircônia estabilizada: (a) 3P, (b) 3M1, (c) 9P e (d) 9 M1.



As amostras contendo com 3 mol% de dopante apresentam boa homogeneidade, sendo constituídas por grãos com tamanho da ordem de 0,3 μm . A presença de pequena quantidade de fase monoclinica, indicada na figura 1a, é evidenciada pela formação de maclas nos grãos de maior tamanho ⁽²⁾. As cerâmicas de zircônia preparadas com 9 mol% de estabilizante são formadas por grãos com tamanho médio de grão em torno de 4 μm , contendo porosidade intra e intergranular. A presença de precipitados ou fases secundárias e alterações na concentração de dopante não foram observadas por análises químicas, realizadas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Micrografias, obtidas por MET, típicas das cerâmicas Y-TZP preparadas neste trabalho, são apresentadas na figura 2. Conforme mencionado anteriormente, a ocorrência de fase monoclinica nesses materiais, caracterizada pela formação de maclas, é consequência da transformação martensítica após a etapa de tratamento térmico. A transformação tetragonal \rightarrow monoclinica pode ocorrer também durante a observação em MET, devido à ação do feixe eletrônico do microscópio de transmissão ^(16, 17). Outro aspecto relevante refere-se à não observação de fase amorfa nos contornos de grão e pontos triplos das amostras TZP, com as técnicas utilizadas. O padrão de difração eletrônica e as respectivas indexações por DIFPAT, que identificam a estrutura tetragonal, são apresentados na figura 3.

As micrografias MET, características das cerâmicas Y-CSZ avaliadas, encontram-se na figura 4. Nota-se que os grãos contém pequenos precipitados de tamanho inferior a 20 nm. Neste caso, as fases tetragonal e cúbica da zircônia foram identificadas pela análise, por DIFPAT, do padrão de difração eletrônica obtido experimentalmente (figura 5). As reflexões possíveis da estrutura cúbica de face centrada são relativas aos planos de índices todos pares ou todos ímpares, ao passo que os da estrutura tetragonal podem ser pares e ímpares ^(16, 18). Valendo-se desta informação, verifica-se que as reflexões menos intensas referem-se à fase tetragonal e as de maior intensidade são coincidentes para as fases tetragonal e cúbica. É importante mencionar que a fase tetragonal, presente nos grãos cúbicos, não foi detectada por difração de raios X. Na região de contorno de grão das amostras em questão, não foi verificada a presença de fase amorfa, com o emprego das técnicas de defocalização e campo escuro a partir de elétrons espalhados difusamente e microscópio 200-C (JEOL).

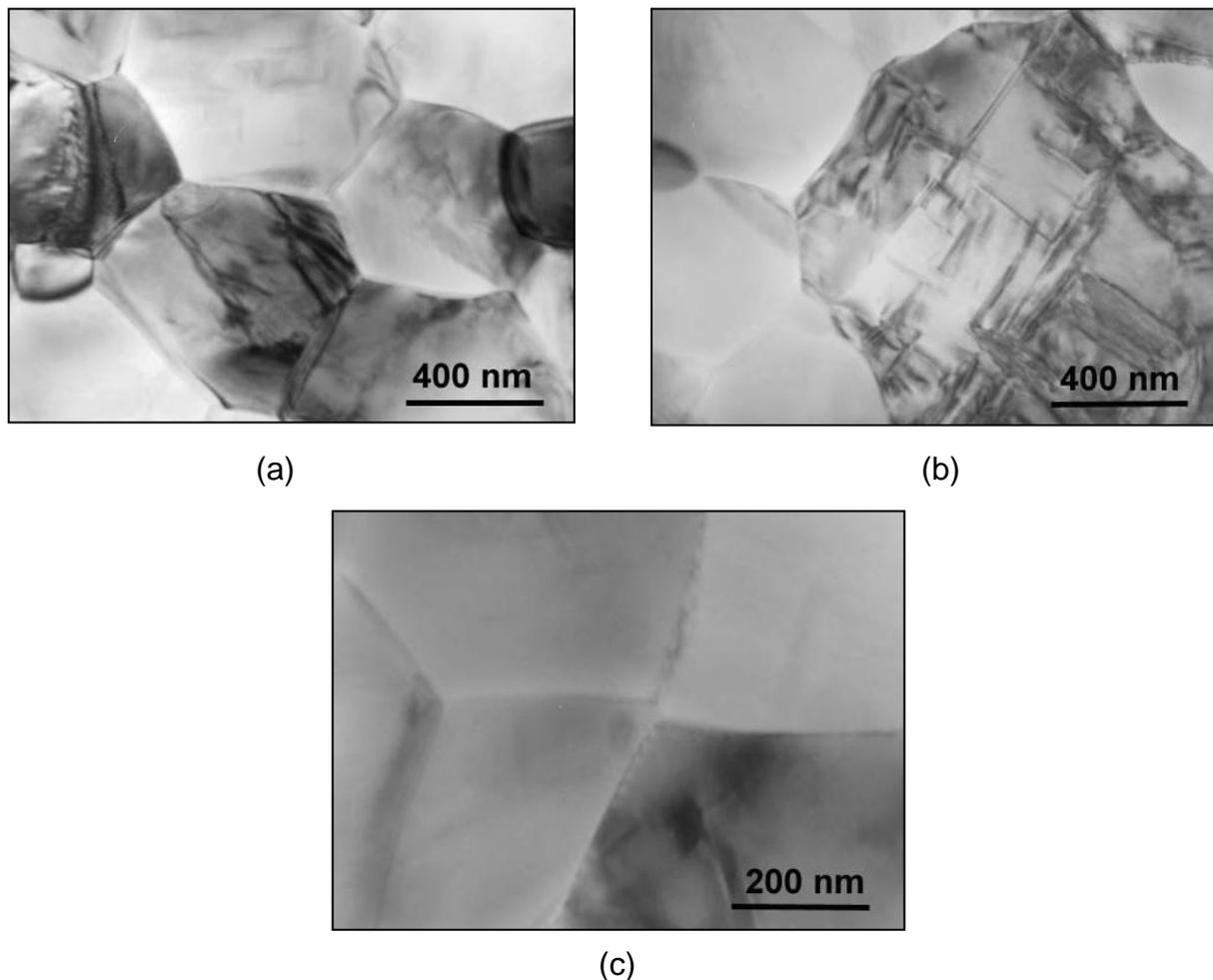


Figura 2: Micrografias, obtidas por MET, de cerâmicas Y-TZP (3P e 3M1), mostrando grãos de estrutura tetragonal (a), maclas que caracterizam os grãos de estrutura monoclinica (b) e região de contorno de grão (c).



Figura 3: Padrão de difração eletrônico e indexação por DIFPAT de um grão de estrutura tetragonal, presente em cerâmicas de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria ou concentrado deste óxido ($B = [-1, 1, -1]$).

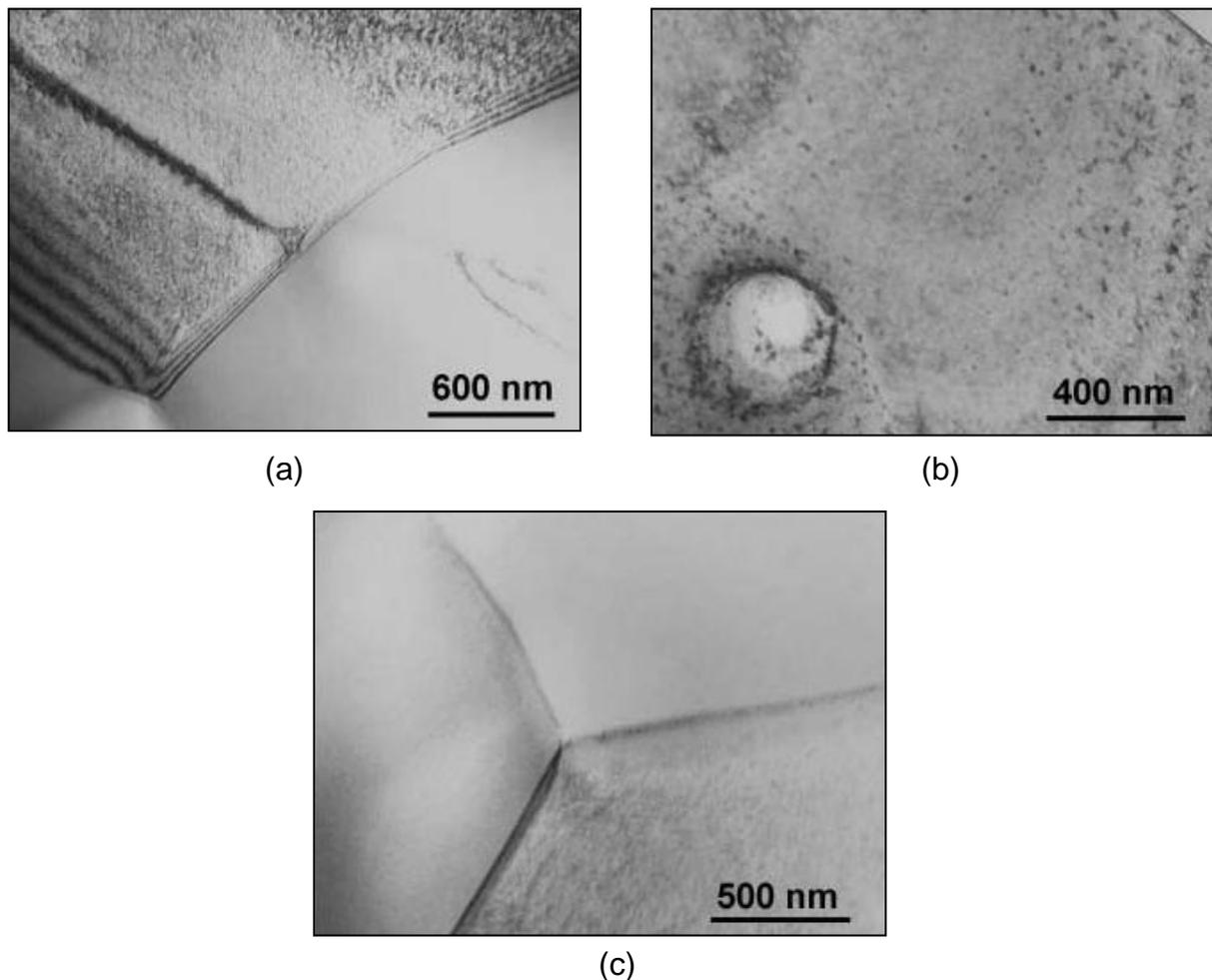


Figura 4: Micrografias, obtidas por MET, de cerâmicas Y-CSZ (9P e 9 M1), mostrando a nucleação de precipitados de estrutura tetragonal em grãos de estrutura cúbica (a, b) e região de contorno de grão (c).

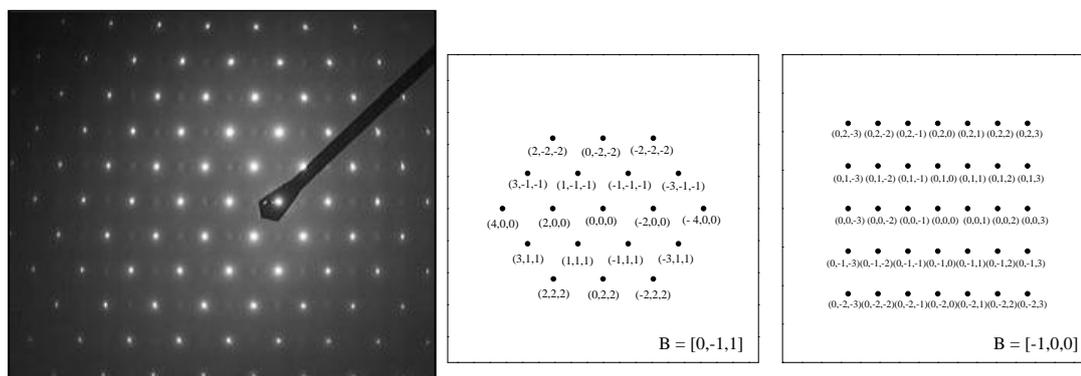


Figura 5: Padrão de difração eletrônico e indexação por DIFPAT de um grão de estrutura cúbica ($B = [0,-1,1]$), contendo precipitados de estrutura tetragonal ($B = [-1,0,0]$), presentes em cerâmicas de zircônia estabilizada com 9 mol% de ítria ou concentrado deste óxido.



A literatura reporta que precipitados de estrutura tetragonal em grãos cúbicos são nucleados, após sinterização, durante a etapa de resfriamento. Devido à baixa velocidade de difusão catiônica em cerâmicas CSZ, a cinética deste processo é lenta, evitando o crescimento dos precipitados. Esta dimensão reduzida evita a transformação martensítica tetragonal \rightarrow monoclinica, à temperatura ambiente, normalmente observada em cerâmicas PSZ, em que os precipitados de estrutura tetragonal apresentam formato elipsoidal e tamanho em torno de 200 nm ^(16, 18).

A semelhança na microestrutura das cerâmicas de zircônia estabilizada, estudadas neste trabalho, pode ser atribuída à proximidade de raio iônico dos íons trivalentes de terras raras pesadas: 1,019 Å para o Y ³⁺ e na faixa de 0,98 a 1,04 Å para os íons Tb ³⁺, Dy ³⁺, Ho ³⁺, Er ³⁺ e Yb ³⁺. Outro aspecto relevante, refere-se à influência do tamanho do íon dopante na definição do mecanismo de estabilização. Íons maiores que o Zr ⁴⁺ (0,84 Å) introduzem vacâncias que se associam ao zircônio, de forma que as ligações entre o oxigênio e o íon dopante apresentem número de coordenação oito, favorecendo a formação das fases tetragonal ou cúbica. No caso do estabilizante ser uma mistura de íons trivalentes e tetravalentes, como por exemplo Tb ³⁺ (1,04 Å) e Tb ⁴⁺ (0,88 Å), a coordenação 8 também é observada, embora ocorra uma diminuição do número de vacâncias de oxigênio ^(5, 19, 20).

CONCLUSÕES

A substituição de ítria de elevada pureza por concentrado contendo 85% em massa de ítria e 15% dos demais óxidos de terras raras pesadas, não exerce influência considerável na definição da densidade, estrutura cristalina e microestrutura das cerâmicas de zircônia estabilizada. O emprego de 3 mol% de dopantes mostrou-se adequado para obtenção de materiais de estrutura predominantemente tetragonal e tamanho de grão em torno de 0,3 μ m. A estabilização com 9 mol% de óxidos de terras raras pesadas permite a obtenção de cerâmicas constituídas por grão de estrutura cúbica, com tamanho de grão da ordem de 4 μ m, onde se observa a nucleação de precipitados nanométricos de estrutura tetragonal.

AGRADECIMENTOS



Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro, aos colegas Celso V. de Moraes, Nildemar A. Messias e Rene R. de Oliveira pelo auxílio na caracterização microestrutural e ao Dr. Nelson B. de Lima, MSc. Marilene M. Serna e MSc. Elizabeth Fancio pelas análises de difração de raios X.

REFERÊNCIAS

1. R. Stevens, Zirconia and zirconia ceramics, Magnesium Elektron, London. U.K, (1986).
2. R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, B. C. Muddle, J. Am. Ceram. Soc. 83, 3 (2000) 461.
3. C. Piconi, G. Maccauro, Biomaterials 20 (1999)1.
4. E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbstritt, J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001)1805.
5. D. R. Ricci; S. M. Cunha, S. Silva, A. C. Mindrisz, L. M. Zarpelon, J. S. M. Nobre; J. O. A. Paschoal, Anais do 35º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Caxambu, M.G., junho de 1992, Vol.1, p. 133.
6. T. Moeller, The Chemistry of Lanthanides, Pergamon, New York, USA, 1975.
7. D. P. F. de Souza, A. L. Chinelatto, M. F. de Souza, J. Mater. Sci. 30 (1995) 4355.
8. A. P. Santos, Caracterização Microestrutural de Soluções Sólidas de Zircônia por Espectroscopia de Impedância, Tese de Doutorado, UFMG, Belo Horizonte, Brasil (1998).
9. D. R. Ricci, S. Silva, J. S. M. Nobre, J. O. A. Paschoal, Anais do XV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, São Lourenço, M.G., setembro de 1992, Vol.B, p. 178.
10. A. Abrão, Química e Tecnologia das Terras Raras, Série Tecnologia Mineral nº 66, CTEM/CNPq, Rio de Janeiro, Brasil (1994).
11. E. Fancio, Aplicação do Método de Rietveld para Análise Quantitativa das Fases dos Polimorfos da Zircônia por Difração de Raios X, Dissertação de Mestrado, IPEN, São Paulo, Brasil (1999).
12. L. C. M. Pinto, V. Vasconcelos, W. L. Vasconcelos, J. C. Bressiani, Acta Microscopica 5 (1996) 168.
13. A. H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc. 62, 5-6 (1979) 226.



14. A. H. Bressiani, *Cerâmica* 35, 236 (1989) 25A.
15. A. H. A. Bressiani, J. C. Bressiani, *Cerâmica* 36, 246 (1990) 133.
16. M. Rühle, N. Claussen, A. H. Heuer, in *Advances in Ceramics*, Vol.12, Eds. N. Claussen, M. Rühle, A. H. Heuer, The American Ceramic Society, Columbus, 1984, pp. 352-370.
17. S. Wens, L. Ma, J. Guo, T. Yen, *J. Am. Ceram. Soc.* 69, 7 (1986) 570.
18. R. Chaim, M. Rühle, A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.* 68, 8 (1985) 427.
19. P. Li, I.-W. Chen, J. E. Penner-Hahn, *J. Am. Ceram. Soc.* 77, 1 (1994) 118.
20. P. Li, I.-W. Chen, J. E. Penner-Hahn, *J. Am. Ceram. Soc.* 77, 5 (1994) 1281.

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF ZIRCONIA CERAMICS DOPED WITH YTTRIA OR YTTRIA CONCENTRATE

ABSTRACT

The microstructure of zirconia ceramics doped with high purity yttria or with a concentrate containing 85 wt% of yttria was evaluated in this work. The dopant content was 3 and 9 mol%, aiming to structural and electro electronics applications, respectively. The raw materials were prepared by the hydroxide coprecipitation route, using solutions from the chemical processing of zircon and monazite ores and obtained by dissolution of high purity yttria. Ceramic samples were obtained by uniaxial pressing and sintering at 1500 °C for 1 hour. The characterization of as-sintered pellets was performed by the apparent density measurement (Archimedes method), X-ray diffraction and microstructure analysis by scanning and transmission electron microscopy. It was observed that the presence of heavy rare earths in an yttria concentrate has no significant influence on the properties evaluated in this work.

Keywords: zirconia-yttria; heavy rare earths, microstructure.