

DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE FASES EM ZrO_2 (MgO) (Y_2O_3) UTILIZANDO O MÉTODO DE RIETVELD

A.C. CASTRO, C. YAMAGATA, N.B. de LIMA

Av. Prof. Lineu Prestes 2242 - Cidade Universitária; cep 05508-000 -São Paulo –
email: nblima@ipen.br
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP

RESUMO

A quantidade relativa de polimorfos cúbico, tetragonal e monoclinico de ZrO_2 , presentes em amostras de dopadas com 8 mol % de MgO e 1 mol % de Y_2O_3 e 9 mol % de MgO e 0 mol% de Y_2O_3 foram determinadas por difração R-X, utilizando o método de Rietveld. As amostras foram calcinadas a $550^{\circ}C$, sinterizadas a $1550^{\circ}C$ e caracterizadas pelo método de Rietveld usando dados obtidos por difração de raios x. A variação no parâmetro de rede, a composição das fases e a microestrutura são discutidas. A análise de Rietveld utilizando dados obtidos por difração de raios x, revelou em todas as amostras que não houve indicação da formação da fase tetragonal, apresentando predominância das fases cristalinas cúbica e menor quantidade a fase monoclinica.

Palavras-chave: polimorfos de zircônia, difração de raios x, método de Rietveld.

INTRODUÇÃO

Cerâmicas à base de zircônia (ZrO_2) têm sido objeto de numerosas investigações devido as suas excelentes propriedades de resistência química, caráter refratário e condutividade iônica¹. Algumas das mais desejáveis propriedades de cerâmicas à base de zircônia são encontradas nas ligas conhecidas como Zircônia Parcialmente Estabilizada (PSZ)^{2,3}.

Geralmente, os materiais comerciais à base de $ZrO_2 - MgO$ são preparados no intervalo de 8 a 10% mol em MgO. Uma das vantagens da Mg-PSZ é o fato de que, controlando o processamento cerâmico, é possível obter a microestrutura necessária para uma aplicação específica.

À pressão ambiente, a zircônia apresenta a estrutura monoclinica, que é estável a temperaturas de até 1170 °C, quando se transforma em tetragonal, estável até 2370 °C, que, por sua vez, assume a fase cúbica a partir desta temperatura até o ponto de fusão a 2680 °C⁴. No processo de resfriamento, ocorre a transformação tetragonal → monoclinica, com variação de 3 a 5% em volume. Esta variação é o suficiente para provocar um colapso na estrutura da cerâmica, impedindo a obtenção de sua integridade estrutural. A adição controlada de certos óxidos denominados dopantes ou estabilizantes, possibilitam a estabilização das fases tetragonal e cúbica em temperatura ambiente.

O vasto campo de aplicação das cerâmicas à base de zircônia se deve à estabilização, a temperatura ambiente, das estruturas tetragonal e cúbica, por adição controlada de dopantes como ítria e magnésia.

Um problema inerente às cerâmicas do tipo Mg-PSZ é a decomposição (degradação subeutetóide) das fases tetragonal e cúbica em monoclinica e magnésia, em altas temperaturas⁵.

Ma, Ya Lu e Jia-Qi,Y⁶ em seus estudos, revelaram que a co-dopagem do sistema $MgO-ZrO_2$ com Y_2O_3 inibe a reação de decomposição subeutetóide e favorece a nucleação e o crescimento de precipitados de zircônia tetragonal (t - ZrO_2) em matriz de zircônia cúbica (c- ZrO_2) e promove melhoria nas propriedades mecânica e elétrica da cerâmica.

Embora outros métodos, como microscopia eletrônica, têm contribuído largamente para o entendimento da relação entre microestrutura e propriedades de cerâmicas à base de zircônia, difração de raios X é ainda o meio mais comum de

obtenção quantitativa de fases^{7,8}. Entretanto, os estudos através da difração de raios X são complicados em função dos seguintes aspectos:

- 1) os resultados são representativos somente a pouco micrometros da superfície do material, visto que as propriedades do “bulk” que determinam muitas das características da cerâmica;
- 2) procedimentos de preparação da amostra (ex: moagem, polimento) modificam a composição da superfície iniciando transformações de fases, especificamente, tetragonal para monoclinica e tetragonal para ortorrômbica;
- 3) misturas das três fases apresentam sobreposição substancial de picos (especialmente formas cúbica e tetragonal);
- 4) os modelos de difração podem ser severamente afetados pela orientação preferencial da ZrO₂ monoclinica⁸.

Estas e outras dificuldades com o método de difração de raios X foram discutidas e sumarizadas em vários trabalhos^{8,9,10}.

Nos últimos anos, melhorias significativas foram feitas nos métodos de análise para a difração de pós, em particular, no método de Rietveld para refinamento de estruturas cristalinas e perfil de picos¹¹. Esta melhoria resolveu muita dos problemas de difração de R-X listados, permitindo a extração de valores precisos para dimensões de células unitárias, parâmetros de estruturas cristalinas, quantidade de fases, tamanho médio de cristalito e propriedades de deformação^{12,13}.

Neste estudo, foram preparados pós precursores de cerâmicas do sistema ZrO₂ – MgO – Y₂O₃. Os pós preparados foram sinterizados para o estudo da influência da adição de Y₂O₃ na microestrutura e propriedades mecânicas da cerâmica do sistema ZrO₂ – MgO.

No presente trabalho, os dados da análise de pós (Rietveld de difração de raios X) forma usados para determinar a quantidade de fases em PSZ obtidos por co-precipitação e submetidos a diferentes tratamentos térmicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

As duas amostras de Mg – PSZ escolhidas para o estudo são materiais cerâmicos comerciais à base de ZrO₂ – MgO - Y₂O₃ e foram preparados no intervalo de 8 a 9% mol em MgO e 1% mol de Y₂O₃. Uma das vantagens do sistema MgO-ZrO₂ é o fato de que, controlando o processamento cerâmico, é possível obter a

microestrutura necessária para uma aplicação específica^{14,15}. A solução precursora da precipitação foi preparada misturando-se as soluções de cloreto de zirconilo ($ZrO_2 = 161,30 \text{ g/L}$), cloreto de magnésio ($MgO = 162,46 \text{ g/L}$) e cloreto de ítrio ($Y_2O_3 = 132,3 \text{ g/L}$) na proporção de $ZrO_2 : MgO : Y_2O_3$, previamente definida. As amostras de zircônia foram dopadas com 9 e 8% mol de MgO, respectivamente e, apenas a que continha 8% mol de MgO foi co-dopada com 1% mol de Y_2O_3 .

As amostras foram codificadas da seguinte forma: ZMY-18, contendo 8 mol% de magnésia e 1 mol% de ítria; ZMY-09, contendo apenas 9 mol% de magnésia. Esta solução precursora foi gotejada em solução de hidróxido de amônio, num volume previamente calculado obedecendo à relação $[OH^-]/[Cl^-] = 4,4$. A solução amoniacal foi vigorosamente agitada durante todo o processo de precipitação.

O coprecipitado obtido (zircônia hidrosa e hidróxidos de magnésio e ítrio) foi separado por filtração a vácuo, lavado com água destilada para eliminação de íons cloreto, que foi verificado pelo teste do cloreto de prata. Após a lavagem com água, o precipitado foi lavado com álcool (etanol, isopropanol ou butanol), separado por filtração a vácuo, seco (em estufa ou evaporador) e calcinado em mufla a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (definada por análise termogravimétrica) por 1 hora gerando as amostras ZMY-18C e ZMY-08C. Após a calcinação, o produto foi submetido à moagem em etanol em moinho de alta energia por 4 horas.

Os pós cerâmicos foram conformados em forma de pastilhas por prensagem uniaxial, utilizando-se pressões entre 30 a 150 MPa em matriz cilíndrica de diâmetro 10 mm.

A sinterização das pastilhas foi realizada em um forno elétrico tipo caixa (Lindberg – BLUE) programável nas seguintes condições:

- taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $850 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, com patamar de 1 hora nesta temperatura;
- taxa de aquecimento de $3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de $850 \text{ }^\circ\text{C}$ até a temperatura de sinterização, $1500 \text{ }^\circ\text{C}$, definida pela análise dilatométrica, com patamar de 1 hora; resfriado lentamente no forno até a temperatura ambiente.

A sinterização dos pastilhas geraram as amostras ZMY-18S e ZMY-08S.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O tamanho médio dos aglomerados obtido por difração a laser está na faixa de 1,3 a 2,2 μm , para ambas as amostras.

As micrografias apresentadas na Fig 1 mostram aglomerados de morfologia arredondada com partículas finas (submicrométricas) e de aparência não rígida.

Na figura 2 é mostrada a micrografia da amostra ZMY-09S sinterizada. É observado uma microestrutura típica de cerâmicas do tipo Mg-PSZ , apresentado uma distribuição bi-modal de tamanho de grão. Os grãos maiores ($c\text{-ZrO}_2$) são circundados por grãos menores ($m\text{-ZrO}_2$).

Os grãos menores de $m\text{-ZrO}_2$ na microestrutura da Mg-PSZ apresentam características de fase tetragonal transformada ($t \rightarrow m$), onde pode ser observada a superfície (banded structure)¹⁷ típica devido a formação de maclas¹⁶ no processo de resfriamento, após a sinterização.

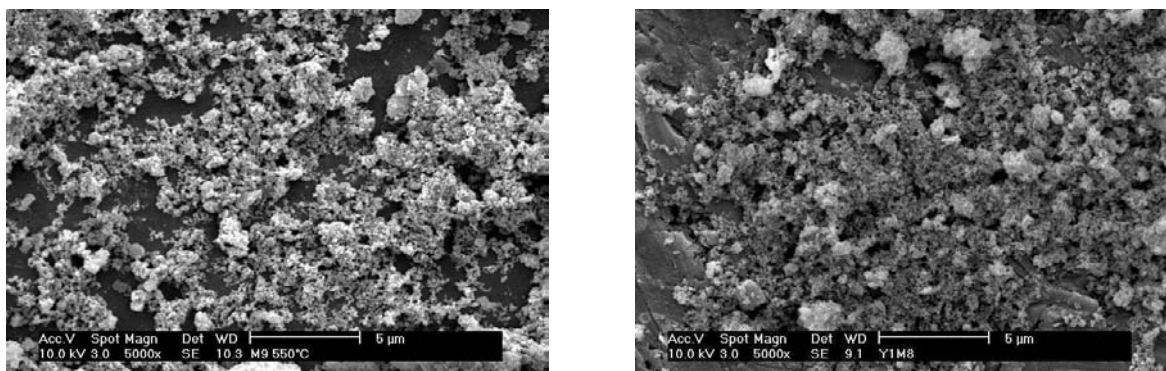


Figura 1- Micrografia obtida por MEV dos pós calcinados a 550°C por 1h das amostras ZMY-09C (a) e ZMY-18C (b).

Grãos de $c\text{-ZrO}_2$ contendo precipitados alongados de fase tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$) também são característicos da microestrutura das cerâmicas do tipo Mg-PSZ. A microestrutura da ZMY-09S não apresentou esta característica, como pode ser observada na Fig. 2

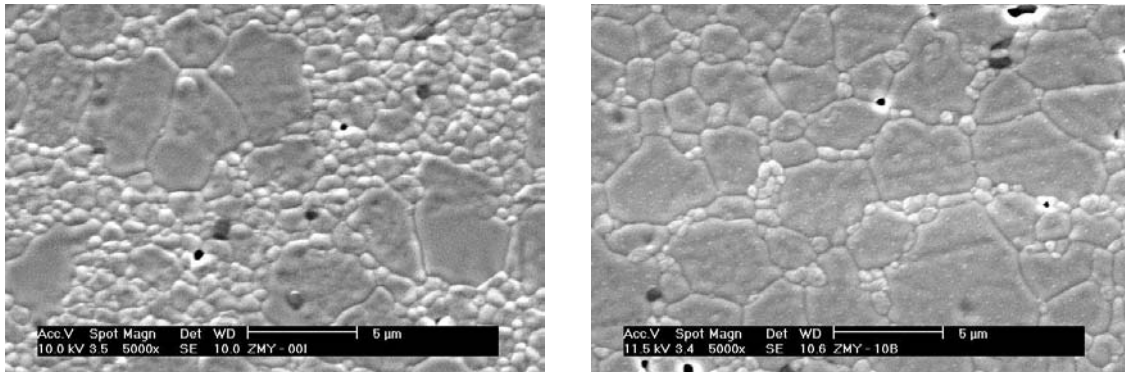


Figura 2 - Micrografia obtida por MEV da superfície polida e submetida ao ataque térmico, das amostras ZMY-09S (a) e ZMY-18S (b) sinterizadas a 1500°C por 1h, mostrando a diferença na morfologia dos grãos de c-ZrO₂ (grãos maiores) e m-ZrO₂ (grãos menores).

Os refinamentos foram conduzidos incluindo para todas as amostras as fases cúbica, tetragonal e monoclinica, além das fases ortorrômbica da zircônia e delta (Mg₂Zr₅O₁₂) que são reportadas na literatura em materiais PSZ envelhecidos em temperaturas sub-eutetóides.

As amostras calcinadas são umas misturas de fase tetragonal e monoclinica, enquanto que as amostras sinterizadas são mistura de fases cúbica e monoclinica.

Para o refinamento pelo método de Rietveld foi utilizada os dados a disponíveis no ICSD n^o 85322 para a estrutura tetragonal da zircônia, 89426 para a estrutura monoclinica e 89429 para a estrutura cúbica. A Figura 1 apresenta o espectro de difração de raios x das amostras calcinadas denominadas ZMY-18C e ZMY-09C e a figura 2 apresenta o espectro de difração de raios x das amostras sinterizadas ZMY-18S e ZMY-09S. Os resultados dos refinamentos são apresentados na tabela 1.

Não foi detectada por difração de raios x a presença das fases ortorrômbica e delta em nenhuma das amostras.

Não foi detectado pelo método de Rietveld a presença das fase tetragonal nas amostras sinterizadas da mesma forma que não foi possível identificar precipitados de zircônia tetragonal nas micrografias. Quando ocorrem estes precipitados, eles são de forma alongada e se situam no interior do grão cúbico e dependendo da concentração é possível sua detecção por difração de raios x. Os grão da fase monoclinica estão nos contornos dos grãos cúbico e tem tamanho ao redor de 1 µm, sendo possível de ser detectado por DRX.

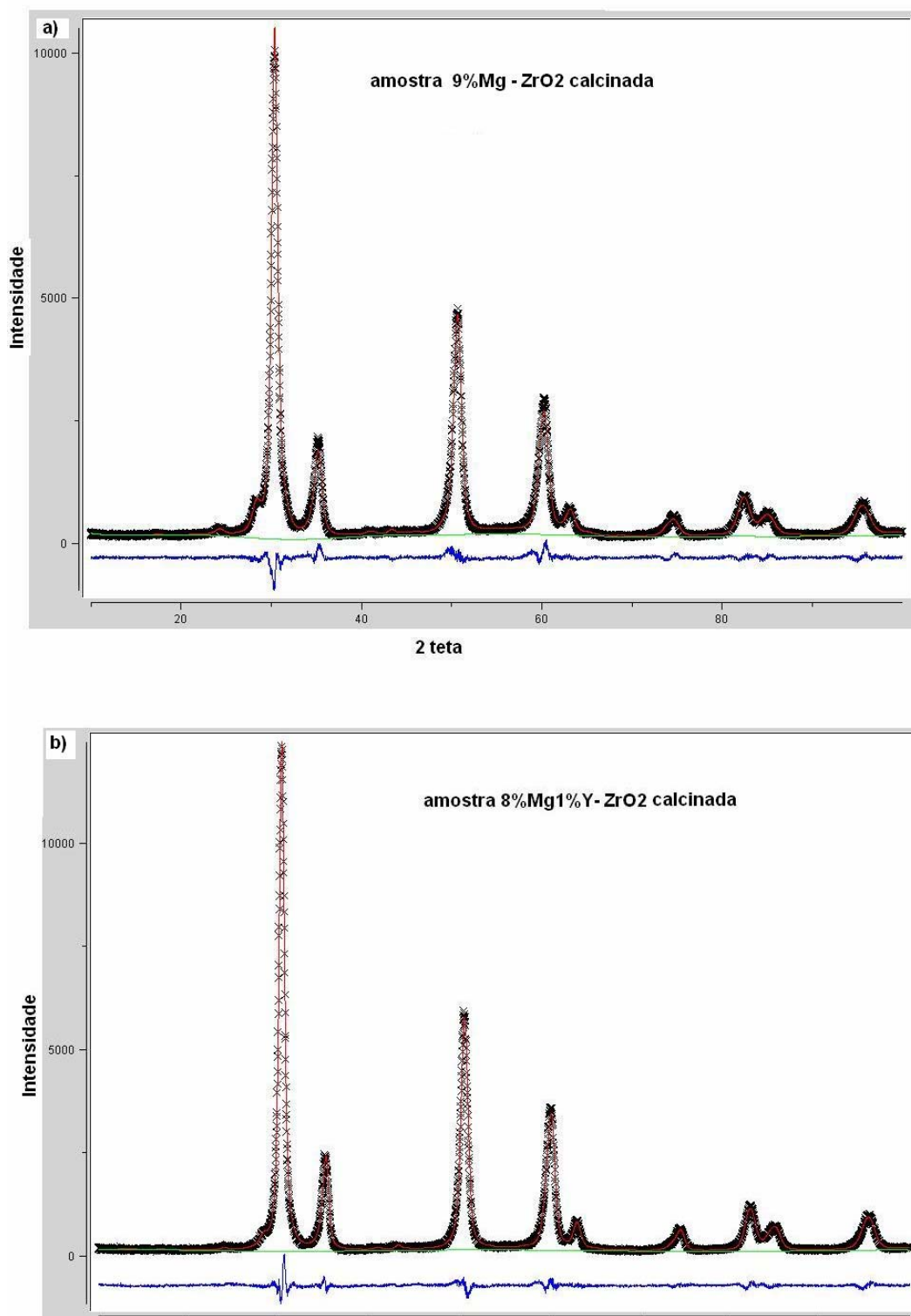


Figura 1- Padrão de difração calculado e observado para as amostras ZMY09 (a) e ZMY18 (b) calcinadas a 550°C

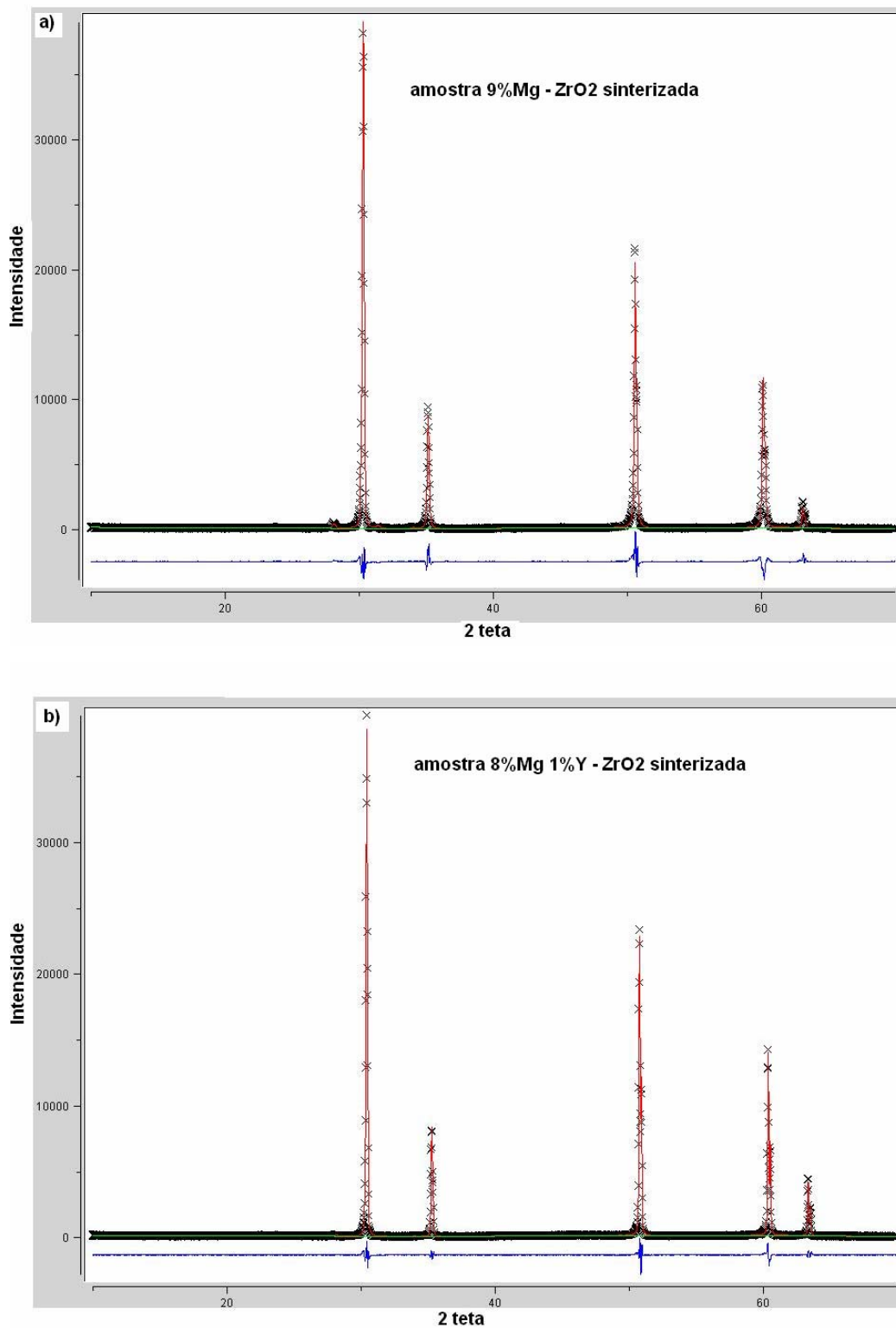


Figura 2- Padrão de difração calculado e observado para as amostras ZMY09 (a) e ZMY18 (b) sinterizadas a 1500°C por 1h.

Tabela1- Fração em peso e resíduos obtidos no refinamento das amostras sinterizadas e calcinadas.

material	Chi**2	F**2	fração da fase tetragonal (% em peso)	fração da fase cúbica (% em peso)	fração da fase monoclinica (% em peso)
ZMY-18C	2,352	0,0198	93,9	ND	6,1
ZMY-09C	2,571	0,0352	87,3	ND	12,7
ZMY-18S	5.415	0,2891	ND	98,9	1,1
ZMY-09S	2,665	0,0922	ND	96,7	3,3

Tabela2- Parâmetro de rede obtido no refinamento das amostras sinterizadas e calcinadas-

material	Parâmetro de rede fase tetragonal	Parâmetro de rede fase cúbica	Parâmetro de rede fase monoclinica
ZMY-18C	$a_0=3,605$ $b_0=5,153$	ND	$a_0=5,139$ $b_0=5,245$ $c_0=5,218$ $\beta=97,52$
ZMY-08C	$a_0=3,600$ $b_0=5,142$	ND	$a_0=5,201$ $b_0=5,298$ $c_0=5,299$ $\beta=98,423$
ZMY-18S	ND	$a_0=5,121$	$a_0=5,162$ $b_0=5,216$ $c_0=5,338$ $\beta=99,24$
ZMY-09S	ND	$a_0=5,081$	$a_0=5,123$ $b_0=5,181$ $c_0=5,347$ $\beta=99,68$

Por outro lado, o ítrio provoca uma expansão maior da rede cúbica do que o magnésio, reduzindo a formação da fase monoclinica que ocorre com expansão em volume. Os valores obtidos para o parâmetro de rede das duas amostras sinterizadas mostram que o ítrio formou solução sólida junto com o magnésio para estabilizar a estrutura cúbica da zircônia.

As frações das fases variam com o teor dos dopantes Mg e Y, de modo que a redução de magnésio acarretou no aumento da fase monoclinica. De acordo com o diagrama de fase Zr-Mg, o aumento de magnésio favorece o aparecimento de fase cúbica a partir de 1400⁰C. A formação da fase cúbica consome o Mg, criando regiões pobres em Mg, onde se forma a zircônia monoclinica que é a fase estável sem a presença de dopante

CONCLUSÕES

Amostras obtidas pelo processo de co-precipitação estabilizam a fase cúbica da zircônia como sendo a matriz e pequenas frações da fase monoclinica tanto após a calcinação quanto após a sinterização, sendo que a amostra com ítrio apresenta menor quantidade de fase monoclinica.

Este nível de concentração (9% em mol) de dopantes não estabiliza a fase tetragonal da zircônia.

O refinamento pelo método de Rietveld mostrou-se efetivo na medida da variação do parâmetro de rede da fase cúbica devido à dopagem com 1% em mol de ítrio

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ R. Reathcote, Am. Ceram. Soc. Bull, 72, (6), p.123-124, (1993).
- ² G.Fisher, "Zirconia: Ceramic Engineering's Toughness Challenge", Am. Ceram. Soc. Bull, 65 (10), 1355-60, (1986).
- ³ R.R. Hughan; R.H.J. Hannink; J.Am.Ceram. Soc, 69, (7) p.556-563, (1986).
- ⁴ Heuer, A.H.; Lenz, L.K., J. Am.Ceram. Soc., p.192, (1982).
- ⁵ P. Duwez et F. Odell, J. Am. Ceram. Soc., 32 (5), 180-83 (1949).
- ⁶ H. K. Schmid, J. Am. Ceram. Soc., 70 (5), 367-76, (1987).
- ⁷ P. A. Evans; R. Stevens: J. G. P. Bimer, Br. Ceram. Trans. J., 83, 39-43 (1984).
- ⁸ H. Toraya, J. Appl. Crystallogr., 19, 440-47 (1986).
- ⁹ H. M. Rietveld, 2, 65-71 (1969).
- ¹⁰ a) R. J. Hill, C. J. Howard, J. Appl. Crystallogr., 20, 467-74, (1987). b) Howard, C. J.; Hill, R. J., Mat. Sci., v.26, p. 127-134 (1991).

- ¹¹ R. J. Hill; C. J. Howard; B. E. Reichert, *Mater Sci. Forum*, 34-36, 159-63, (1988).
- ¹² R. H. J. Hannink; M. V. Swain, *J. Aust. Ceram. Soc.*, 18 (2), p. 53-62, (1982).
- ¹³ R. H. J. Hannink, *Mat. Sci*, 18 (2), p. 457-470, (1983).
- ¹⁴ D. Vechnicki; V.S. Stubican, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48 (6), p. 292-297, (1965).
- ¹⁵ Ma Ya Lu; Jia-Qi Y., *J. of Rare Earths*, v. 18, #2, p. 105-109, (2000).
- ¹⁶ M.V. Swain; R. C. Garvie; H.J. Annink, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66, p. 3558, (1983).
- ¹⁷ H. Basani, “Influência da microestrutura na tenacidade à fratura e resistência à flexão da zircônia tetragonal policristalina com adição de ítria”, *Dissertação de Mestrado, IPEN*, (1992).

ABSTRACT

ZrO₂ powders doped with 8 mol% of MgO and 1 mol% of Y₂O₃, and 9 mol% of MgO and 0 mol% of Y₂O₃ have been prepared by chemical route using the co-precipitation method. These samples have been calcinated at 550 °C, sintered at 1500⁰C and characterized by the Rietveld method using the X-ray diffraction data. The variation of the lattice parameter, changes in the phase composition and their microstructures are discussed. The application of the Rietveld method for quantitative phase analysis of zircon polymorphs (zircon tetragonal and cubic) reveals no formation of tetragonal phase and indicating that the matrix is the cubic phase with low concentration of monoclinic phase.

Key words: zircon polymorphs; x-ray diffraction; Rietveld method