

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Y_2O_3 NA MICROESTRUTURA DAS CERÂMICAS À BASE DE ZrO_2 - MgO

C. Yamagata, S.R.H. M. Castanho, J. O. A. Paschoal

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN / CNEN - SP

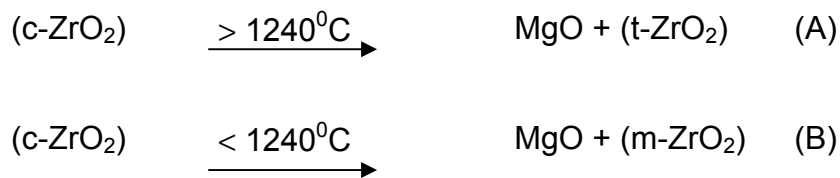
RESUMO

Os materiais comerciais à base de $ZrO_2 - MgO$, geralmente contem de 8 a 10 % mol em MgO . Um problema inerente às cerâmicas do tipo Mg -PSZ (zircônia parcialmente estabilizada com MgO) é a decomposição, em altas temperaturas, das fases tetragonal e cúbica em monoclinica e magnésia. A adição de ítria inibe esta decomposição e promove uma melhoria nas propriedades mecânica e elétrica da cerâmica. No presente trabalho foram preparados pós de Mg -PSZ com adição de Y_2O_3 , pelo método da coprecipitação, para estudar a influência da ítria na microestrutura das cerâmicas resultantes. A análise de fases cristalinas, por DRX mostrou que a adição de ítria auxilia na estabilização da fase cúbica. A presença de ítria superior a 1,3 % mol no sistema ZrO_2 - MgO - Y_2O_3 estabilizou totalmente a fase cúbica.

Palavras-chave: MgO - Y_2O_3 - ZrO_2 , coprecipitação, cerâmica, microestrutura.

INTRODUÇÃO

A microestrutura das cerâmicas de zircônia estabilizada com MgO consiste em pequenos precipitados elipsoidais de fase tetragonal em matriz cúbica. 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. Entretanto estas cerâmicas podem sofrer uma decomposição eutectóide ^(1, 2, 3) em temperaturas entre 1100 a 1300 °C, resultando em MgO e zircônia tetragonal (t - ZrO_2) e/ou zircônia monoclinica (m - ZrO_2), conforme o esquema:



Esta decomposição poderia consistir em uma desvantagem das cerâmicas de zircônia estabilizada com MgO. Porém a adição de um segundo dopante ^(4, 5) como o Y₂O₃, pode evitar esta decomposição e ainda melhorar as propriedades do material.

Para o vasto campo de aplicações da zircônia estabilizada, é fundamental o controle da microestrutura e fases cristalinas da zircônia no corpo cerâmico, principalmente a estabilização das fases tetragonal e/ou cúbica. A estabilização destas fases resulta da obtenção de uma solução sólida da zircônia com os dopantes. Para isso, é necessário que o pó cerâmico precursor apresente principalmente partículas finas e composição química homogênea. Dentre os vários processos de síntese de pós precursores, os métodos químicos via úmida são os mais utilizados ⁽⁶⁾, tendo como destaque o da precipitação. Neste trabalho preparou-se pós precursores de ZrO₂-MgO-Y₂O₃. Utilizou-se o método da coprecipitação, seguindo o procedimento já estabelecido num trabalho anterior ⁽⁷⁾, no qual as condições de coprecipitação dos hidróxidos de magnésio e zircônio foram otimizadas. Os pós preparados de ZrO₂-MgO-Y₂O₃ foram compactados e sinterizados para o estudo da influência da adição de Y₂O₃ na sua microestrutura.

MATERIAIS E MÉTODOS

As soluções iniciais utilizadas foram: cloreto de magnésio, obtido por dissolução do sal MgCl₂.6H₂O de alta pureza em água destilada; oxiclreto de zircônio, obtido por dissolução de hidróxido de zircônio (IPEN-Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares) em HCl 6M; cloreto de ítrio obtido por dissolução do óxido de ítrio da Johnson Matthey Co. de 99,99% de pureza, em HCl 6M. A solução do precipitante hidróxido de amônio (grau P.A.) foi obtido a partir da diluição do seu concentrado.

A solução precursora da precipitação foi preparada misturando-se as soluções de oxiclreto de zircônio, cloreto de magnésio e cloreto de ítrio na proporção de ZrO₂ : MgO : Y₂O₃, previamente definida. Esta solução foi gotejada em solução de hidróxido

de amônio. A solução amoniaca 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 até a completa eliminação de íons cloreto, que foi verificado pelo teste do cloreto de prata. Após a lavagem com água, o precipitado foi colocado em butanol, seco em roto-evaporador e calcinado em mufla a 500 °C por 1 hora. Após a calcinação, o produto foi submetido à moagem em etanol em moinho de alta energia por 4 horas. As técnicas de MEV, DRX (D-8 Advanced, Bruker-AXS), difração a laser (*CILAS 1064 Liquid*) e método BET (Nova-1000) foram utilizados para a caracterização dos pós. Os pós de ZrO₂-MgO-Y₂O₃ resultantes foram conformados em forma de pastilhas por prensagem uniaxial, utilizando-se pressão de 98 MPa em matriz cilíndrica de diâmetro de 10mm. As pastilhas foram sinterizadas a 1500 °C por 1 hora, em um forno elétrico tipo caixa (*Lindberg-BLUE*) e as fases cristalinas determinadas por DRX.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição molar de MgO e Y₂O₃, nas amostras coprecipitadas, encontra-se relacionada na Tab.1.

Tabela 1 – Composição molar das amostras de ZrO₂- MgO-Y₂O₃ coprecipitadas

Amostra	[Y ₂ O ₃]	[MgO]
	[MgO] + [Y ₂ O ₃] + [ZrO ₂] (mol %)	[MgO] + [Y ₂ O ₃] + [ZrO ₂] (mol %)
Y-00	0	7,8
Y-10	0,9	7,7
Y-14	1,3	7,4
Y-18	1,7	7,2
Y-22	2,0	7,0

Os resultados de análise granulométrica, obtidos pela técnica de difração a laser das amostras calcinadas a 550 °C e moídas, estão na Fig. 1.

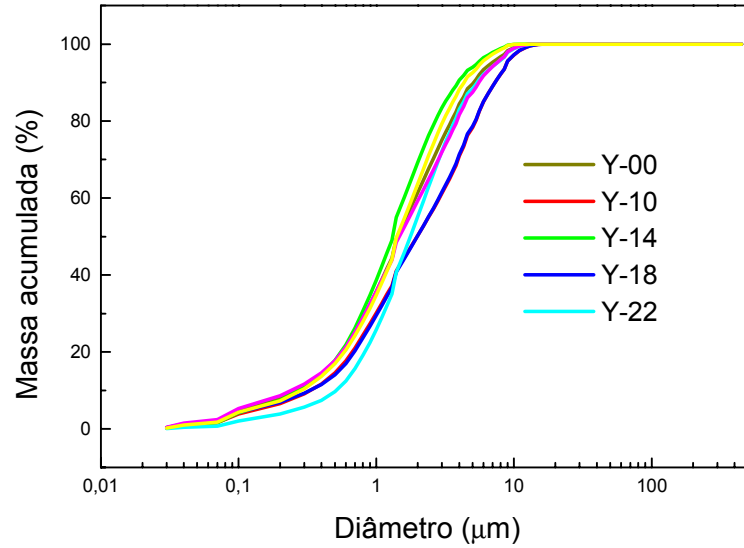


Figura 1 - Distribuição granulométrica, obtida pela técnica de difração a laser, das amostras calcinadas a 550 °C e moídas em moinho de alta energia por 4 horas.

Na Fig.1 verifica-se que o tamanho médio dos aglomerados está na faixa de 1,3 a 2,2 μm para todas as amostras. As curvas mostram que as amostras são constituídas de aglomerados, numa distribuição mono-modal em uma ampla faixa de tamanho, de 0,05 a 10 μm.

A micrografia obtida por MEV da amostra (Y-00) sem adição de Y_2O_3 calcinada a 550°C está na Fig. 2.

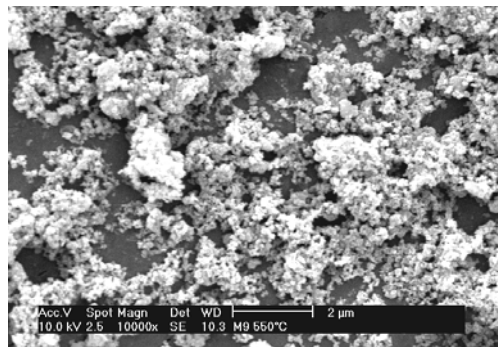


Figura 2- Micrografia, obtida por MEV, da amostra Y-00 calcinada a 550 °C por 1h.

As amostras nas quais foi adicionado Y_2O_3 estão mostrados na Fig. 3. Nas micrografias apresentadas na Fig. 2 e Fig. 3 observam-se aglomerados de morfologia arredondada com partículas finas (submicrométricas) e de aparência não rígida.

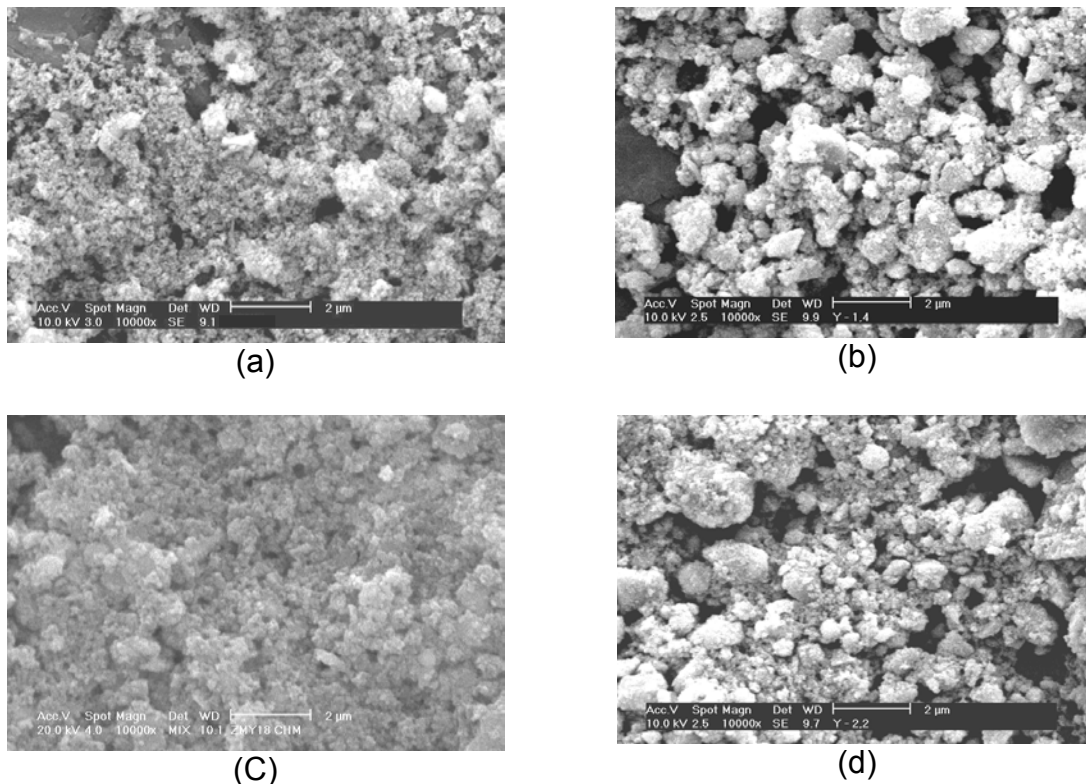


Figura 3: Micrografias, obtidas por MEV, das amostras Y-10 (a), Y-14 (b), Y-18 (c) e Y-22 (d), calcinadas a 550 °C por 1h.

Os valores de área superficial específica, obtidos pelo método BET, estão relacionados na Tab.2.

Tabela 2—Área superficial específica determinada por BET, das amostras calcinadas a 550°C por 1 h.

Amostra	Área superficial específica ($m^2 g^{-1}$)
Y-00	64,8
Y-10	72,6
Y-14	60,1
Y-18	80,1
Y-22	63,3

Na Tab. 2 são observados altos valores de área superficial específica, na faixa de 60 a 80 m² g⁻¹, indicando que os pós preparados apresentam boa reatividade.

Na Fig. 4 é mostrada a micrografia da amostra Y-00 sinterizada. Uma microestrutura típica das cerâmicas do tipo Mg-PSZ é observada, apresentando uma distribuição bi-modal de tamanho de grão. Os grãos maiores (c-ZrO₂) são circundados por grãos menores (m-ZrO₂).

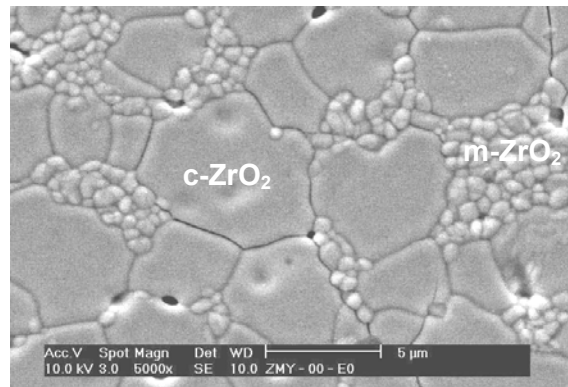


Figura 4 - Micrografia obtida por MEV da superfície polida da amostra Y-00 sinterizada a 1500 °C por 1h e submetida ao ataque térmico, indicando os grãos de c-ZrO₂ e m-ZrO₂.

Na Fig. 5a e Fig. 5b também são observados os grãos de c-ZrO₂ (maiores) e m-ZrO₂ (menores). Para cerâmicas do tipo Mg-PSZ, o tamanho médio dos grãos de c-ZrO₂ é de aproximadamente 5,5 µm em torno de 1,5 µm para m-ZrO₂ ⁽⁸⁾. Os tamanhos dos grãos observados na Fig. 5 se encontram em boa concordância com estes valores. Comparando-se as micrografias da Fig.5 e Fig. 4, nota-se que a amostra Y-00 (Fig. 4) apresenta uma proporção maior de m-ZrO₂ em relação a Y-10 e Y-14, mostrados na Fig.5(a) e Fig. 5(b), respectivamente. Este resultado é esperado, pois as amostras Y-10 e Y-14 possuem Y₂O₃, na sua composição, que inibe a transformação de t-ZrO₂ em m-ZrO₂. Na Fig. 5(c) e Fig. 5(d) observa-se as amostras apresentam uma microestrutura, com grãos facetados, que é típica da c-ZrO₂. Praticamente não se observa a presença de m-ZrO₂.

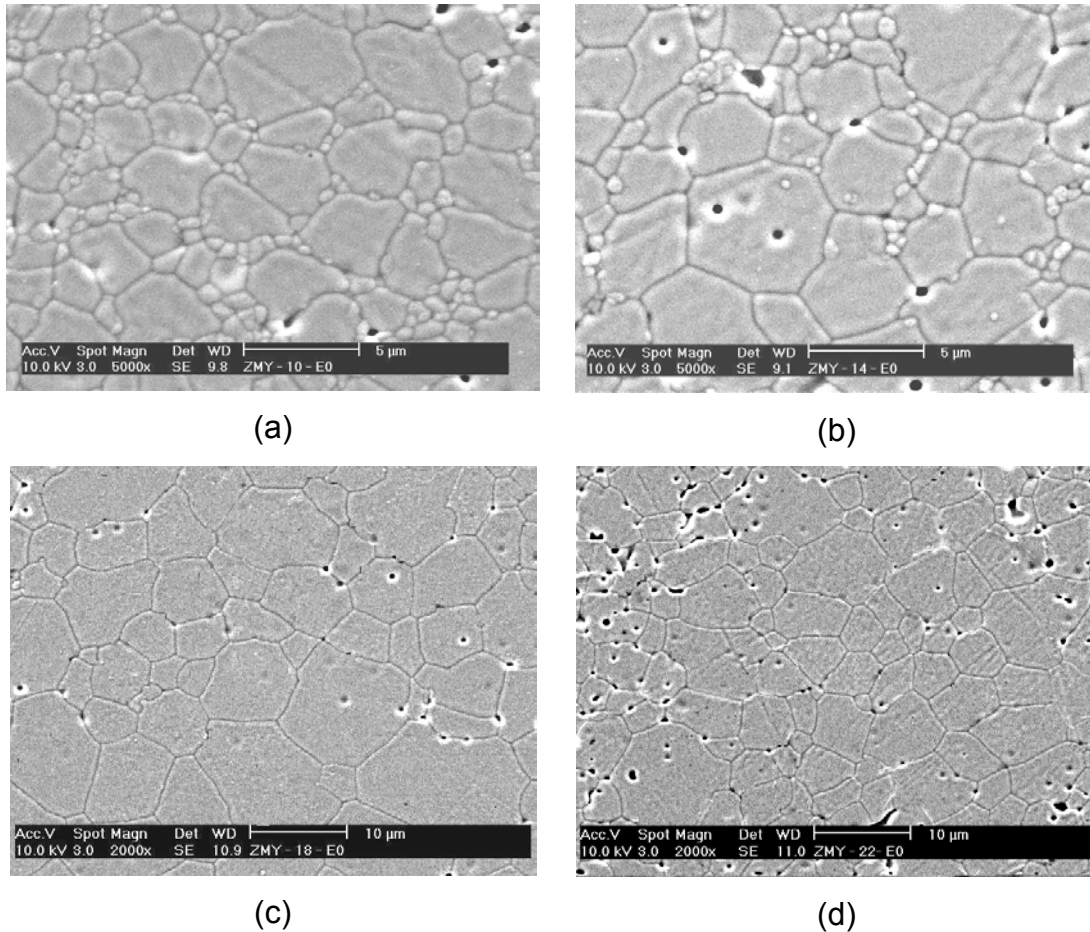


Figura 5 – Micrografias, obtidas por MEV, das superfícies polidas e submetidas ao ataque térmico, da amostra Y-10 (a), Y-14 (b), Y-18 (c), Y-22 (d), sinterizadas a 1500 °C por 1h.

Os padrões de difração de raios X das amostras sinterizadas são apresentados na Fig.6. Nas amostras Y-00 e Y-10 observa-se presença predominante da $c\text{-ZrO}_2$ e traços de $m\text{-ZrO}_2$, verificados pelas reflexões dos planos $m(-111)$ e $m(111)$. Comparando-se estas duas amostras, observa-se que na Y-00 os picos da fase monoclinica são mais intensos. Estes resultados estão coerentes com as micrografias apresentadas anteriormente (Fig.4 e Fig.5(a)) nas quais observou-se grão cúbico circundado por grãos monoclinicos. A intensidade maior dos picos da fase monoclinica apresentada pela amostra Y-00 em relação à amostra Y-10 pode justificar a presença maior da fase monoclinica observada na micrografia da primeira amostra. Na amostra Y-14, os picos de DRX da $m\text{-ZrO}_2$ são muito atenuados. (A fase cúbica $c\text{-ZrO}_2$ é

predominante nesta amostra concordado com a micrografia apresentada na (Fig. 5b)), onde foi verificada uma presença pequena da $m\text{-ZrO}_2$. A Fig. 6 mostra que nas amostras, Y-18 e Y-22 não foi observada presença significativa da $m\text{-ZrO}_2$.

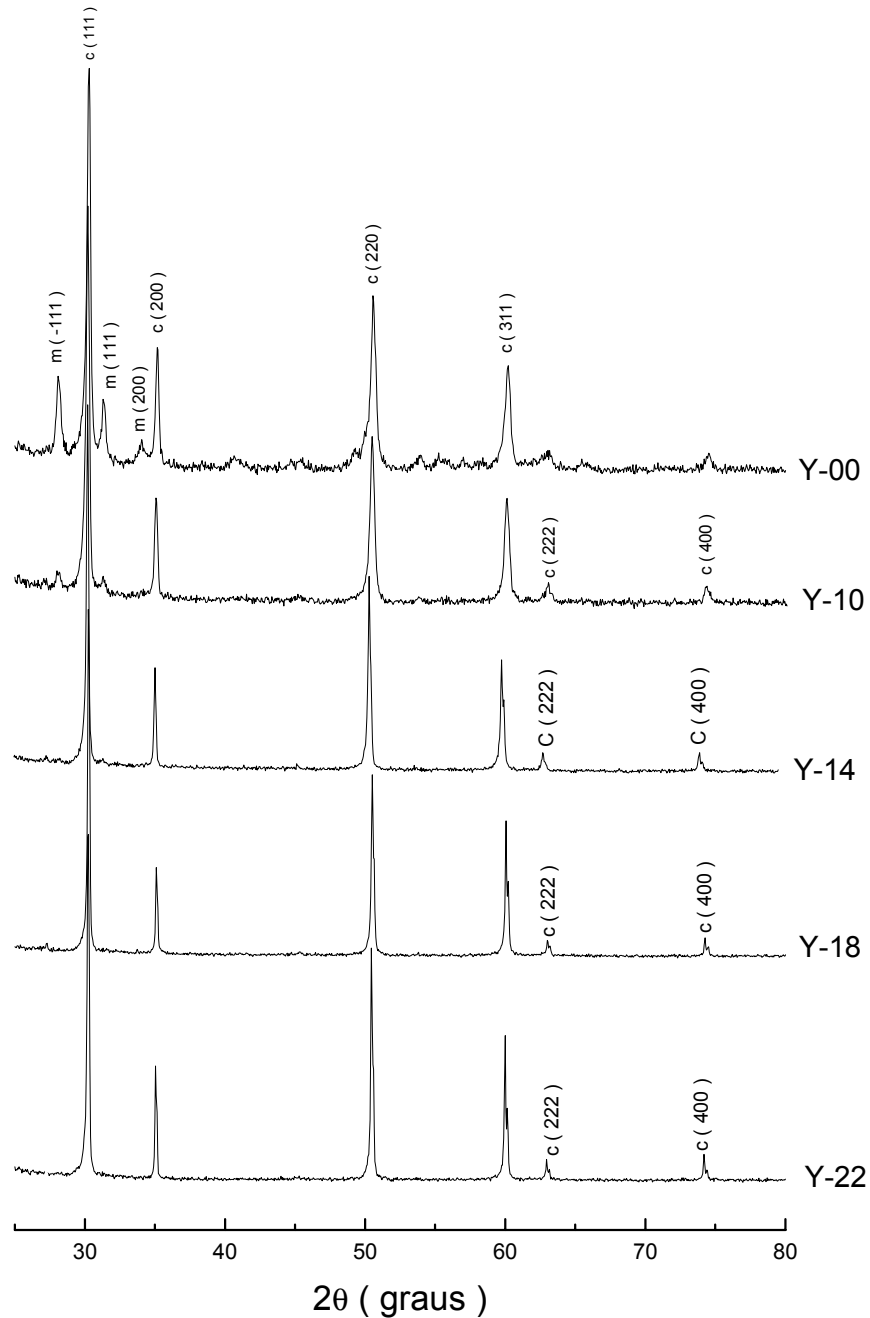


Figura 5- Difratomogramas obtidas por DRX das amostras sinterizadas a 1500°C por 1h.

CONCLUSÕES

Cerâmicas à base de Y_2O_3 -MgO-ZrO₂ foram obtidas pelo método da coprecipitação. Os pós precursores apresentaram após calcinação a 550 °C, tamanhos de aglomerados na faixa de 1,3 a 2,2 μ m. Após a moagem estes pós apresentaram valores da área superficial específica de 60 a 80 m² g⁻¹, indicando que os pós preparados apresentam boa reatividade.

A análise por DRX revelou que em todas as cerâmicas a fase cristalina cúbica é a predominante. Para aquelas com teor de Y_2O_3 inferior a 1,3 % mol, foram observados também a fase monoclinica.

A adição de ítria no sistema MgO-ZrO₂ foi eficaz na estabilização da fase cúbica para teores de Y_2O_3 superiores a 1,3% mol.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos colegas do CCTM: Dr. José Roberto Martinelli, Dr. Reginaldo Muccillo, René R. de Oliveira, Nildemar A. M. Ferreira, Celso V. de Moraes, Glauson A. Machado, Joana D. Andrade e W. Kenji Yoshito.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SERENE, C. F.; HEUER, A. H., Eutectoid decomposition of MgO-partially –stabilized, **J. Am. Ceram. Soc.**, 70 (6), p.431-440, (1987).
2. TOMASZ, C.; ZIEBA, P. ; PAWLOWSKI, A., Crystallographic and micro chemical characterization of the early stages of eutectoid decomposition in MgO-partially stabilized ZrO₂, **J. Eur. Ceram. Soc.**, 22, p. 1389-1394, (2002).
3. CZEPEPE, T.; ZIEBA, P.; BALIGA, W.; DOBREV, E.; PAWLOWSKI, A., Microstructure and phase composition of ZrO₂-MgO structural ceramic after high-temperature deformation, **Mat. Chem. Phys.**, v.81, 2-3, p. 312-314, Aug., (2003).
4. MOROZOVA, L. V.; IVASHKIN, V. V.; VASIL' EVA, E. A.; GLUSHKOVA, V. B., Fluorite-like solid solutions and their eutectoid decomposition in the ZrO₂- Y₂O₃- MgO- Al₂O₃ system, **Inorg. Mat.** , v. 30, no. 1, p. 86-88, (1994).

5. MOROZOVA, L. V.; IVASHKIN, V. V. ; DROZDOVA, I. A. ; LAPSHIN, A. E., Ceramic compositions based on zirconium dioxide in the system ZrO_2 - Y_2O_3 -MgO-($Y_2O_3 = 1,5$ mol%), *Russ. J. Appl. Chem.*, v. 69, no. 4, p.513-1516, (1996).
6. SOMIYA,S.; AKIBA,T., A high potential material – zirconia, *Bull. Mater. Sci.*, V.22,3, May,207-214, (1999).
7. YAMAGATA, C.; CONTRIN, M. E.; DANTAS, E. S. K. ; Paschoal, J. O. A., Estudo da Precipitação Simultânea de Hidróxido de Magnésio e Zircônio para Obtenção de Pós Precusores de Zircônia estabilizada com MgO. In: 16^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Porto Alegre, 2004.
8. FUE, J. F.; VIRKAR, A. V., Fabrication, microstructural characterization, and mechanical properties of polycrystalline t'-zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* , 73, p. 3650, (1990).

INFLUENCE OF Y_2O_3 ADDITION ON MICROSTRUCTURE OF MgO- ZrO_2 CERAMICS BASED

ABSTRACT

The contents of MgO in MgO- ZrO_2 based ceramics are usually 8 –10 % mol. The decomposition of tetragonal and cubic phases into monoclinic phase and magnesia, at high temperatures, is an inherent problem in Mg-PSZ (partially stabilized zirconia with MgO) ceramics. Ytria addition inhibits this decomposition and improves the mechanical and electrical properties. In the present work Mg-PSZ powders were prepared with Y_2O_3 addition by co precipitation method, to study the influence of yttria on microstructure of resulted ceramics. The analysis of crystalline phases showed that the addition of yttria assists in stabilization of cubic phase. Cubic phase was totally stabilized with presence of 1.3 mol % ytria in MgO- Y_2O_3 - ZrO_2 system.

Key-words: MgO- Y_2O_3 - ZrO_2 , co precipitation, ceramic, microstructure.