

PÓS CERÂMICOS À BASE DE ZIRCÔNIA E TERRAS RARAS COM CARACTERÍSTICAS FÍSICAS CONTROLADAS

Valter Ussui, Dolores R. R. Lazar, Júlia S. M. Nobre, Sandra M. Cunha,
Regina B. Ticianelli, Fredner Leitão, José Octavio A. Paschoal
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Comissão Nacional de Energia Nuclear
Caixa Postal 11049 - Pinheiros - 05422-970 - São Paulo - SP

RESUMO

As etapas de preparação de pós cerâmicos tem influência significativa na definição das propriedades e desempenho dos produtos sinterizados, uma vez que existe uma correlação entre as características da matéria prima e o seu comportamento durante a compactação e sinterização. Apresenta-se, no presente trabalho, alguns exemplos de aplicação da técnica de precipitação na preparação de pós de zircônia estabilizada e de óxidos de terras raras, tendo sido avaliada a influência dos parâmetros tempo e temperatura de calcinação.

INTRODUÇÃO

O processo de obtenção de zircônia estabilizada por precipitação tem sido utilizado industrialmente para a produção de pós cerâmicos, destacando-se a rota baseada na co-precipitação de hidróxidos em meio amoniacal [1,2].

Com relação aos óxidos de terras raras, a técnica de precipitação é empregada para obtenção de hidróxidos, oxalatos ou carbonatos, a partir de soluções desses elementos. Nessa linha de desenvolvimento, a uréia tem sido indicada como agente precipitante por possibilitar uma reação homogênea, ou seja o precipitante é distribuído uniformemente em todo o sistema [3,4].

Os resultados experimentais apresentados neste trabalho visam avaliar a influência do tempo e temperatura de calcinação nas características físicas de pós de zircônia-íttria e de carbonatos/óxidos de neodímio e de samário.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação das amostras

Obtenção de óxidos de neodímio e de samário

O procedimento de precipitação adotado consistiu em se adicionar soluções clorídricas de terras raras de concentração 0,02 M à solução de uréia 0,8 M previamente aquecida a 90-95°C. A mistura foi mantida sob aquecimento e agitação vigorosa por 1 hora. Após resfriamento do sistema a temperatura ambiente, o precipitado foi filtrado a vácuo, sendo então lavado e repolpado com água deionizada e acetona. A seguir, foi

submetido a secagem em estufa a 80°C por 24 horas e a calcinação em temperaturas de 600, 800 e 900°C por 1 e 3 horas.

Obtenção de zircônia estabilizada

O processo adotado consistiu na preparação de soluções de zircônio e ítrio, de concentração 0,25 M e 0,18 M respectivamente, sua mistura na relação $ZrO_2/3 \text{ mol\% } Y_2O_3$, e a precipitação com solução de hidróxido de amônio 7,5 M sob forte agitação. O precipitado formado foi então filtrado a vácuo, lavado com água deionizada e a seguir com etanol e acetona. Posteriormente foi submetido a secagem a 80°C por 24 horas e a calcinação a temperatura de 600, 700, 800 e 900°C por 1 hora.

Caracterização das amostras

A caracterização dos produtos obtidos foi realizada empregando-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (M.E.V.), difração de raios X e análise de superfície específica (BET).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Obtenção de óxidos de neodímio e de samário

A influência das condições de calcinação na definição da estrutura cristalina dos pós obtidos pode ser observada na figura 1, onde são apresentados os difratogramas dos pós calcinados por 3 horas. Os pós calcinados por 1 hora apresentaram comportamento semelhante.

Após calcinação a 600°C, notou-se que, tanto para os pós de neodímio como para os de samário, o oxicarbonato do tipo $(TR)_2CO_5$ é a

fase predominante, enquanto que a 800°C predominam os picos referentes a óxidos desses elementos. A 900°C os pós de samário apresentaram-se também na forma de óxido de estruturas cúbica e monoclinica. Nessa temperatura, foi identificada nos pós de neodímio a fase hexagonal, referente ao hidróxido desse elemento. A presença desse composto deve-se, provavelmente, à grande reatividade do óxido, provocando a absorção de água durante seu armazenamento. A partir da análise do material recém calcinado, constata-se que a estrutura inicialmente formada é a correspondente ao óxido de neodímio de estrutura hexagonal.

As micrografias obtidas por M.E.V., apresentadas na figura 2, mostram que os pós de samário apresentam uma morfologia mais uniforme que os pós de neodímio. Este aspecto, também observado por AKINC e colaboradores [4], indica que os vários elementos de terras raras apresentam processos distintos de nucleação, ainda que tenham sido obtidos nas mesmas condições de precipitação.

Um outro aspecto importante, observado nas micrografias da figura 2, é a redução do tamanho dos aglomerados de samário e a formação de porosidade nos pós de neodímio, quando os precipitados secos são calcinados.

Obtenção de zircônia estabilizada

Os pós obtidos na faixa de temperatura estudada apresentam-se na fase tetragonal, como pode ser observado na figura 4. Com relação à área superficial desses óxidos, verificou-se, de acordo com a figura 3, uma diminuição desse parâmetro com o aumento da temperatura. Os pós produzidos apresentam-se na forma de aglomerados constituídos por partículas de tamanho reduzido, como mostra a micrografia da figura 5. Os resultados das análises granulométricas por sedimentação indicaram valores de tamanho médio de partículas da ordem de 0,20µm, próximos ao limite de detecção da técnica.

CONCLUSÕES

Os resultados relativos ao processo de obtenção de compostos de terras raras permitiram verificar a importância das condições de calcinação no tipo e estrutura cristalina dos produtos obtidos. Um outro aspecto relevante é o fato de que cada elemento de terra rara apresenta diferenças no comportamento de nucleação das

partículas durante a etapa de precipitação, provocando, desta forma, a formação de pós com morfologias distintas.

No que se refere aos estudos de zircônia estabilizada, a influência da etapa de calcinação, embora pequena na definição da estrutura cristalina, foi significativa na superfície específica dos pós. Esse comportamento deve ser considerado nas etapas de preparação desses materiais, em função do seu efeito nas características do produto sinterizado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FINEP-PADCT pelos recursos financeiros concedidos e aos colegas Celso V. Morais e Marilene M. Serna pela caracterização dos produtos.

REFERÊNCIAS

- [1] PASCHOAL, J.O.A.; USSUI, V.; LAZAR, D.R.R.; NOBRE, J.S.M; SEO, E. S. M. Relatório de progresso do projeto insumos especiais para novos materiais. (Convênio FINEP-PADCT nº 54.91.0297.00). São Paulo, IPEN-CNEN/SP, 1993.
- [2] STEVENS, R. Zirconia and zirconia ceramics. U.K., Magnesium Elektron, 1986.
- [3] HER, Y.S.; MATIJEVIC, E.; WILCOX, W.R. Continuous precipitation of monodispersed yttrium basic carbonate powder. Part III : Kinetics. J. Mater. Res., 7 (8); 2269-72,1992.
- [4] AKINC, M.; SODELET, D.J.; MUNSON, M. Formation, structure, and decomposition of lanthanide basic carbonates. Adv. Ceram. Mat., 3 (3):221-16,1988.

SUMMARY

The steps of ceramic powders preparation have significant influence on the definition of the properties and performance of the sintered products, since there is a correlation between the precursor characteristics and their behaviour during the pressing and sintering operations. This paper presents some examples of application of the precipitation technique for preparation of stabilized zirconia and rare earth oxides powders, where the influence of time and temperature of calcination has been evaluated.

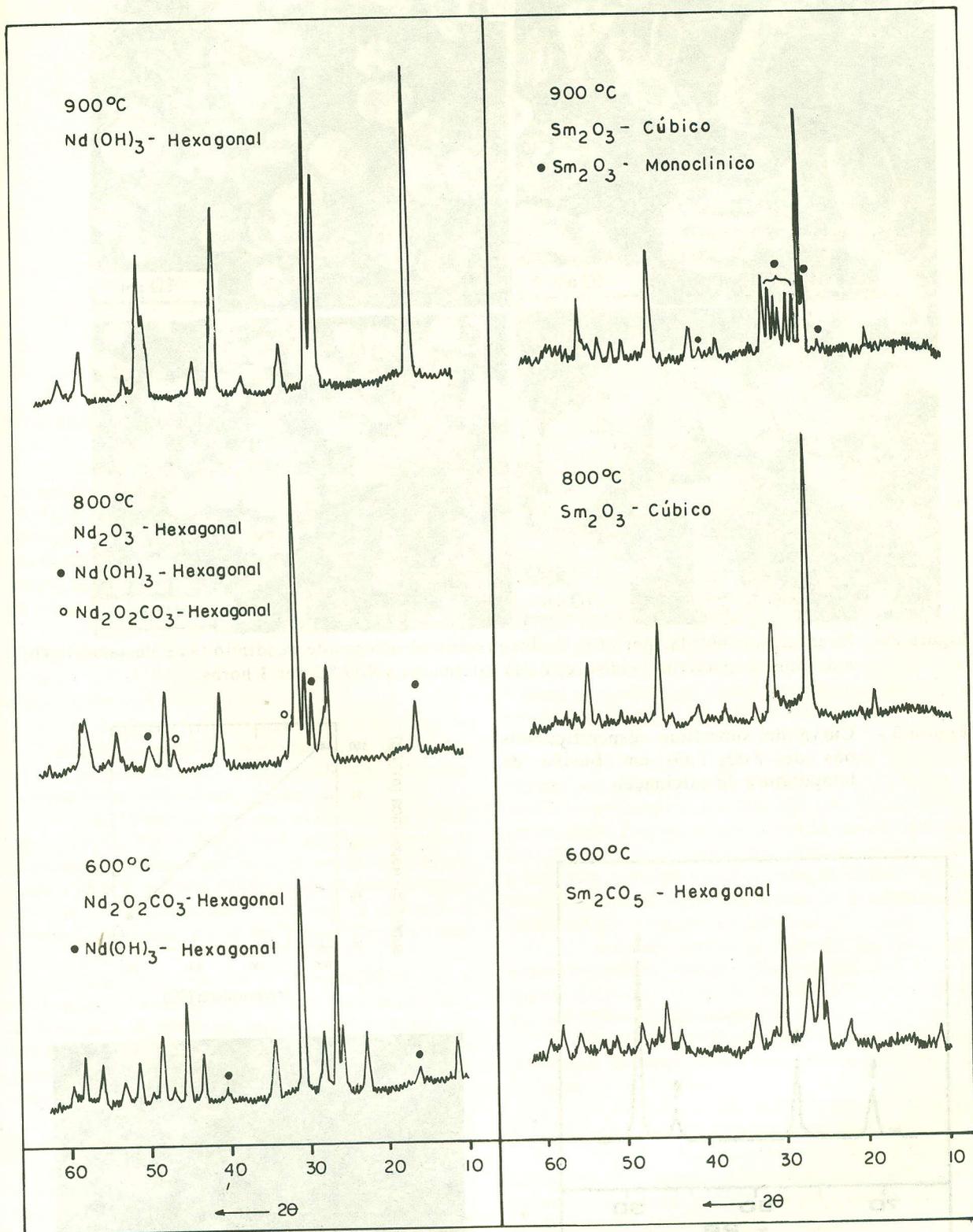


Figura 1- Difractogramas dos compostos de neodímio e de samário obtidos pela calcinação por 3 horas dos pós preparados via precipitação com uréia

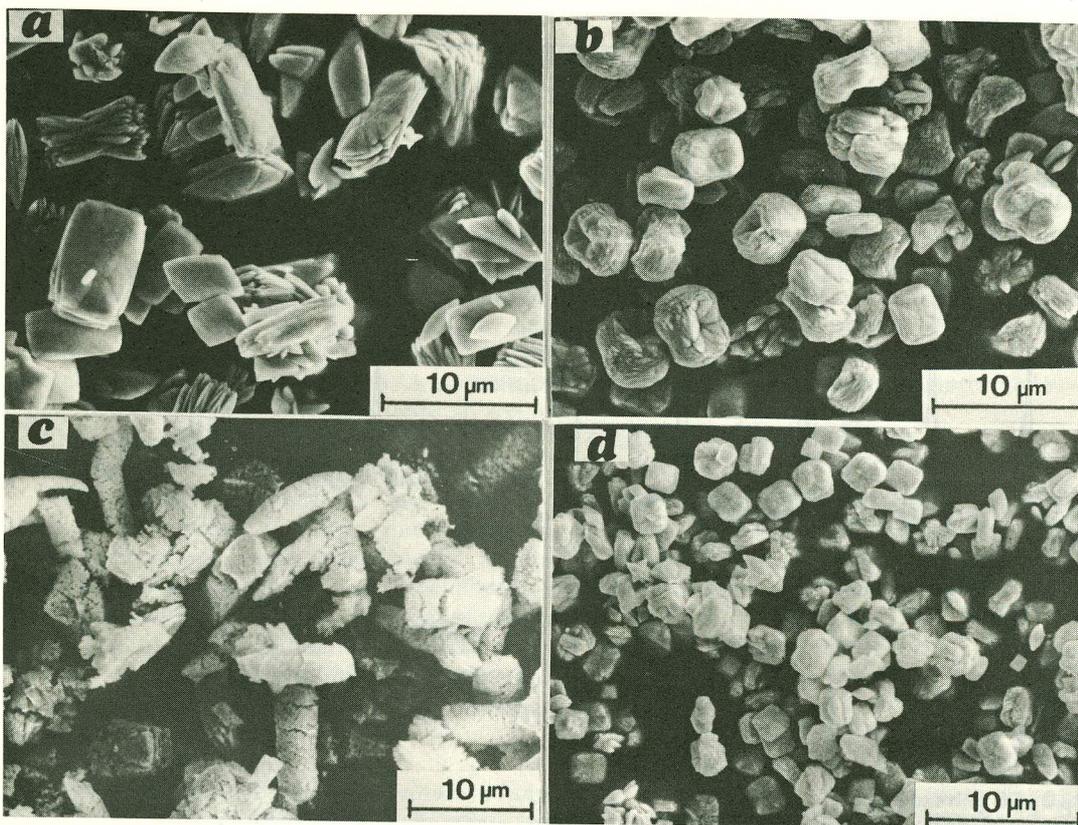


Figura 2 - Micrografias obtidas por M.E.V. dos precipitados secos de neodímio (a) e de samário (b) e de seus respectivos óxidos (c) e (d) calcinados a 900 °C por 3 horas

Figura 3 - Curva de superfície específica dos pós de $ZrO_2.Y_2O_3$ em função da temperatura de calcinação

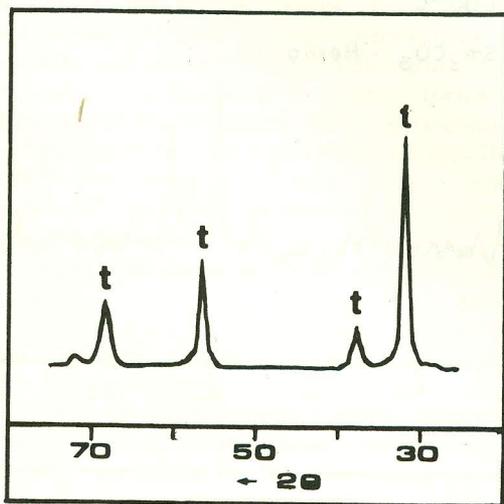
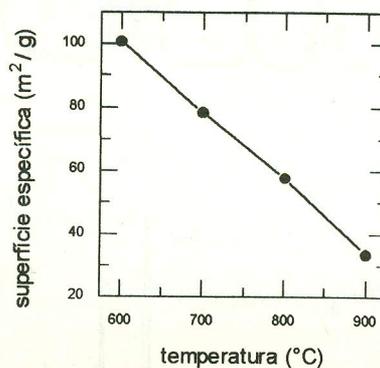


Figura 4 - Difratograma esquemático do pó de zircônia estabilizada

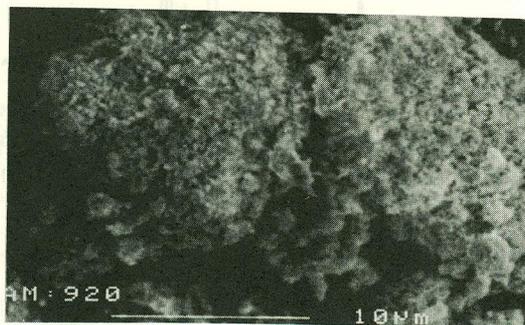


Figura 5 - Micrografia obtida por M.E.V. do pó de zircônia estabilizada