

## **ESTUDO COMPARATIVO DE MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE PÓS DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTIRA**

R. E. P. Salem; M. Mariucci; A. L. Chinelatto; A. S. A. Chinelatto  
Av. Carlos Cavalcanti, 4748 – Ponta Grossa – PR CEP 84030-900  
raphaelprestes@uol.com.br  
Departamento de Engenharia de Materiais  
Universidade Estadual de Ponta Grossa

### **RESUMO**

*Recentes estudos sobre a zircônia têm melhorado as expectativas para sua crescente aplicação industrial em função das suas propriedades elétricas e mecânicas. A microestrutura da cerâmica e o comportamento do pó durante o processamento são fortemente dependentes das características físicas e químicas dos pós precursores. Dentre os diversos meios de obtenção de pós, os métodos químicos são interessantes, pois permitem a manipulação da matéria a nível molecular, levando à obtenção de pós com alta reatividade e homogeneidade química, por meio de mudança das características do meio reacional. Este trabalho estudou as características dos pós de zircônia estabilizada com ítria produzidos por meio de três métodos químicos. Estes métodos mostraram diferenças na coordenação dos íons metálicos, o que resultou em diferenças no comportamento térmico, na reatividade e no tamanho e forma das partículas dos pós obtidos.*

Palavras-chave: síntese de pós, zircônia, pós ultrafinos.

### **INTRODUÇÃO**

O desempenho prático de um componente cerâmico, a microestrutura da cerâmica e o comportamento do pó durante o processamento são fortemente dependentes das características físicas e químicas dos pós precursores.

Dentre os diversos meios de obtenção de pós, os métodos químicos são uma

importante contribuição da química à ciência dos materiais, pois permitem a manipulação da matéria em nível molecular. Dessa forma, tem sido cada vez mais importante e necessária uma maior versatilidade no projeto e na síntese de novos materiais, ou na melhoria da síntese de materiais já conhecidos, cujas propriedades permitam melhor desempenho nas suas aplicações finais <sup>(1)</sup>. Estes métodos de obtenção de pós cerâmicos são muito eficientes para obtenção de pós com alta reatividade e homogeneidade química, portanto, são os métodos mais utilizados para desenvolvimento de pós ultrafinos ou nanocristalinos.

A zircônia é um material cerâmico de alta refratariedade e de excelente resistência mecânica, além de boas propriedades como condutor iônico, o que permite sua utilização em sensores de oxigênio ou como eletrólito de células a combustível, entre outras aplicações <sup>(2-5)</sup>.

A estabilização total da zircônia na fase cúbica é o que permite um bom desempenho do material como condutor iônico <sup>(2,3,5)</sup>, fato que tem motivado muitos pesquisadores a estudarem o aprimoramento da estabilização e desenvolverem novas rotas de obtenção dos pós já estabilizados, em conjunto com a otimização de processos cuja eficiência já é comprovada <sup>(6-9)</sup>.

Neste trabalho foram comparados os pós de zircônia estabilizada com ítria produzidos por meio de três rotas químicas.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### **Preparação das resinas**

A fim de se obter 25 mmol de  $Zr_{0,92}Y_{0,08}O_2$ , as resinas foram preparadas pelas seguintes rotas:

Rota 1 – Método Pechini (IPC - In situ *Polymerizable Complex*): Oxicloreto de zircônio octa-hidratado ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) [23 mmol] e nitrato de ítrio penta-hidratado ( $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ) [2 mmol] foram dissolvidos em 625 mmol de etilenoglicol ( $\approx 38,8$  g), sendo adicionados 125 mmol de ácido cítrico anidro ( $\approx 24$  g), obtendo-se uma razão molar de 1:5 entre etilenoglicol e ácido cítrico. A mistura foi agitada por cerca de 30 minutos, sob aquecimento de  $80^\circ C$ , a fim de promover a poliesterificação. A resina resultante foi mantida em estufa a  $105^\circ C$  por 24 horas e sofreu um pré-tratamento a  $300^\circ C$  por 90 minutos em mufla ao ar, retornando, após, à estufa.

Rota 2 – Método PCS (*Polymer Complex Solution*): Oxidoreto de zircônio octa-hidratado ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) [23 mmol] e nitrato de ítrio penta-hidratado ( $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ) [2 mmol] foram dissolvidos em água e adicionaram-se 10 g de álcool polivinílico (PVA,  $M_w \approx 7200$  g/mol) sob constante agitação a 80°C. Após completa dissolução do polímero, a mistura permaneceu sob agitação por cerca de 30 minutos. A resina resultante foi mantida em estufa a 105°C.

Rota 3 – Método PEG/AF (Polietileno Glicol + Ácido Fórmico): Oxidoreto de zircônio octa-hidratado ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) [23 mmol] e nitrato de ítrio penta-hidratado ( $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ) [2 mmol] foram dissolvidos em 72 mmol de ácido fórmico ( $\approx 3,3$  g). A seguir, foram adicionados 20 g de polietilenoglicol ( $M_w \approx 3000$  g/mol). Após completa dissolução do polímero, a mistura permaneceu sob agitação por cerca de 30 minutos. A resina resultante foi mantida em estufa a 105°C.

Os géis, após a secagem em estufa, foram reduzidos a pó utilizando-se um almofariz e um pistilo de ágata, e então foram calcinados por 5 horas à temperatura de 500°C (com taxa de aquecimento de 4°C/min) em mufla, ao ar.

### **Métodos de caracterização**

Amostras das resinas, antes de serem armazenadas em estufa, foram analisadas por análise térmica diferencial e termogravimetria (ATD/TG) (equipamento Netzsch, STA409), da temperatura ambiente a 1200°C, com taxa de aquecimento de 4°C/min. Foi também realizada espectroscopia no infravermelho (espectrômetro marca Nicolet), na faixa de número de onda de 400  $cm^{-1}$  a 4000  $cm^{-1}$ .

Os pós resultantes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (Shimadzu SSX-550), análise granulométrica a laser (granulômetro CILAS), difração de raios-X (difratômetro marca Shimadzu) com radiação de Cu ( $\lambda = 1,54$  Å), em varredura contínua de  $2\theta = 5^\circ$  a  $110^\circ$ . Os pós compactados foram caracterizados por análise dilatométrica (dilatômetro marca Netzsch), da temperatura ambiente até 1380°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros de infravermelho das resinas (figura 1) comprovam que houve coordenação dos íons metálicos com o meio polimérico de três formas diferentes, dependendo da rota e dos reagentes utilizados. Na resina PCS, os picos mais intensos abaixo de  $2000\text{ cm}^{-1}$  acusam a presença de grupos carboxílicos derivados da oxidação das hidroxilas do PVA pelo meio ácido e da posterior coordenação das carboxilas com os íons metálicos. Na resina PEG/AF, alguns picos na mesma região podem ser atribuídos a estiramentos de complexos bidentados, formados pela coordenação do ácido fórmico com os íons metálicos. Na resina IPC, os picos na mesma região denotam a presença de ésteres no gel, mostrando que houve a reação de esterificação entre o ácido cítrico e o etilenoglicol, gerando complexos dos polímeros com os íons metálicos. Na banda desta resina, a ausência de picos de grupos carboxílicos a  $1728\text{ cm}^{-1}$  sugere a imobilização desses complexos metálicos no meio polimérico, acarretando uma maior homogeneidade catiônica.

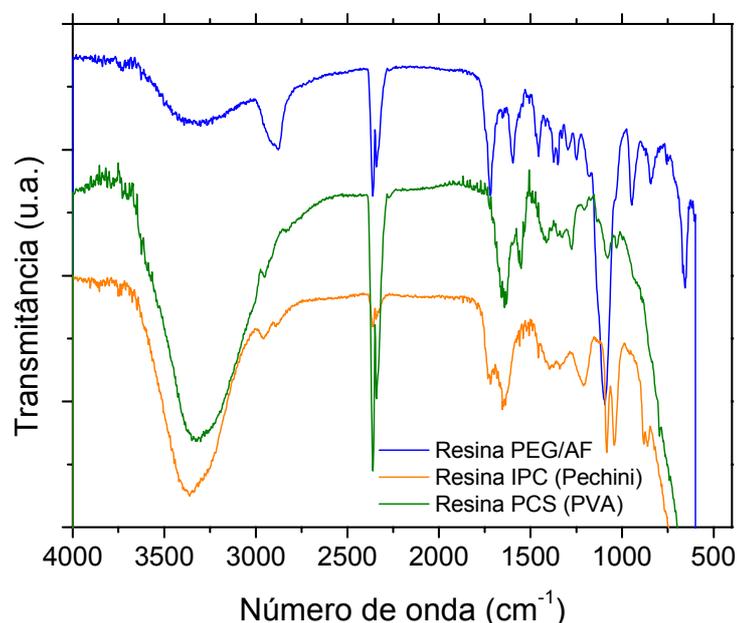


Figura 1 – Espectros de infravermelho das três resinas.

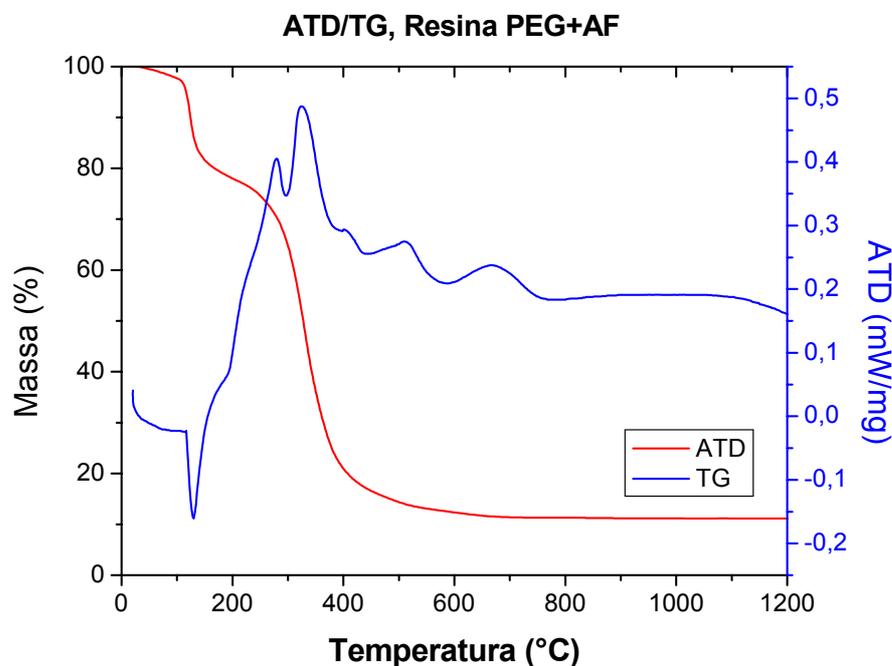
A análise térmica diferencial (ATD) da resina PEG/AF (figura 2a) pode ser basicamente dividida em três etapas. A primeira etapa corresponde à eliminação do meio ácido residual, resultando em um pequeno pico a cerca de  $200^{\circ}\text{C}$ . A segunda

etapa refere-se à clivagem dos complexos e à eliminação de matéria orgânica livre, acompanhada de dois picos exotérmicos grandes numa faixa de temperatura entre 220°C e 320°C. A última etapa, com dois picos exotérmicos menores, pode corresponder à cristalização da estrutura. Entretanto, a largura do segundo pico exotérmico pode ter mascarado transições indicadoras do início da passagem da fase amorfa para a cristalina.

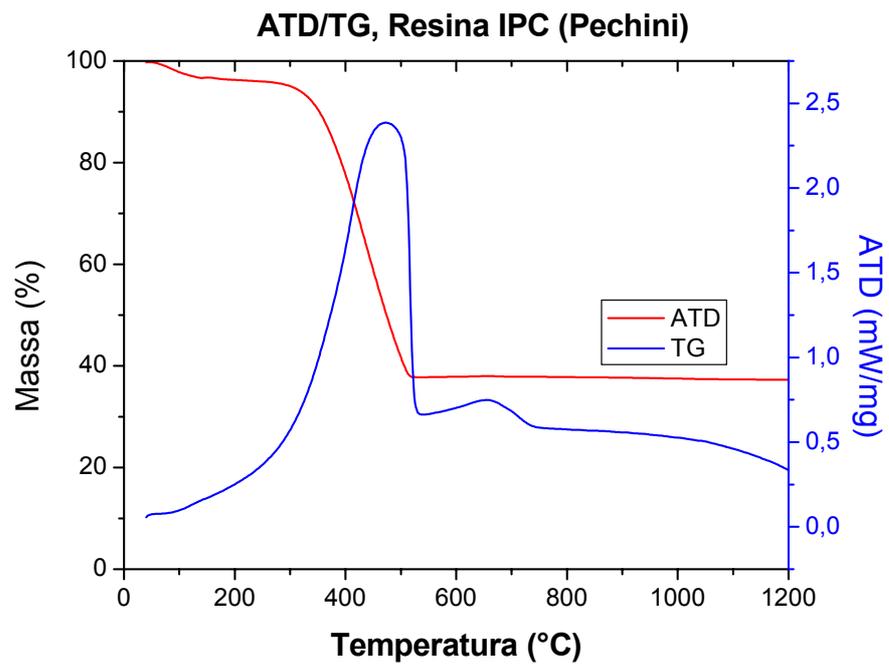
Na resina IPC (figura 2b) e na resina PCS (figura 2c) observa-se apenas as duas últimas etapas, com um pico exotérmico grande entre 300 e 500°C referente à eliminação de matéria orgânica e um pico menor possivelmente referente à cristalização da estrutura.

Nas resinas PEG/AF e PCS observam-se um pico endotérmico por volta de 110°C, o qual está associado à perda de água devido a umidade remanescente nas resinas.

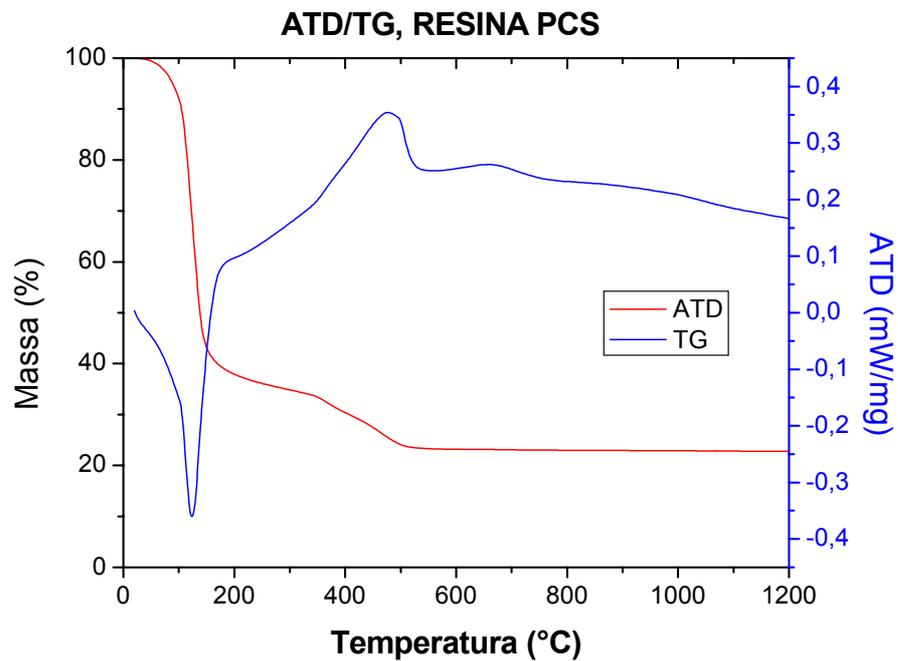
A medida de termogravimetria mostra, para as três resinas, duas perdas de massa: a primeira devida à água remanescente da síntese e a segunda devida à matéria orgânica que está sendo eliminada.



(a)



(b)



(c)

Figura 2 – Análise térmica diferencial / Termogravimetria das resinas: (a) Resina PEG-AF; (b) Resina Pechini; (c). Resina PCS.

Na microscopia eletrônica de varredura (figura 3), observa-se que os cristais de  $ZrO_2$  têm tamanhos diferentes em relação à rota de obtenção, sendo na sua maioria submicrométricos. O pó obtido pelo método PCS apresentou a formação de aglomerados que demonstram sinais de sinterização já na temperatura de eliminação de orgânicos ( $500^\circ C$ ), como pode ser observado na figura 3b. O pó obtido pelo método IPC apresentou partículas com forma esférica e uma distribuição de tamanho de partículas aparentemente estreita, apresentando também, o menor tamanho de partícula dos três métodos (figura 3d), tendo um tamanho médio inferior a  $1\mu m$ . O método PEG/AF também apresentou pós esféricos e com estreita distribuição de tamanhos de partículas, porém com tamanho médio de partícula superior ao encontrado para o método IPC. Tanto o método IPC quanto o método PEG/AF mostraram a formação de aglomerados, nos quais aparecem partículas com o início da formação de pescoço.

Os resultados de análise granulométrica a laser (figura 4) mostraram que os aglomerados de pós obtidos pelas três rotas possuem diferentes granulometrias. O pó obtido pela resina PEG/AF apresentou a distribuição de tamanho de aglomerados mais larga, porém de menor diâmetro esférico equivalente médio ( $D_{50} = 10,57 \mu m$ ). Os demais pós apresentaram aglomerados maiores (PCS  $D_{50} = 54,84 \mu m$ ; IPC  $D_{50} = 40,63 \mu m$ ), com distribuições de tamanho de aglomerados mais estreitas, que o apresentado pelo método PEG/AF.

A difração de raios-X (figura 5) indica apenas a presença da fase cúbica da zircônia nos três pós. Os difratogramas dos três métodos apresentaram diferenças entre si, na intensidade e largura dos picos, denotando diferente comportamento relacionado a cristalização destes pós. O pó PCS é o pó mais cristalino sob o mesmo tratamento térmico, enquanto o pó PEG/AF apresentou a cristalinidade relativamente menor. Alguns picos atípicos de baixa intensidade que não puderam ser identificados, provavelmente estão associados à presença de alguma contaminação na síntese ou na manipulação dos pós.

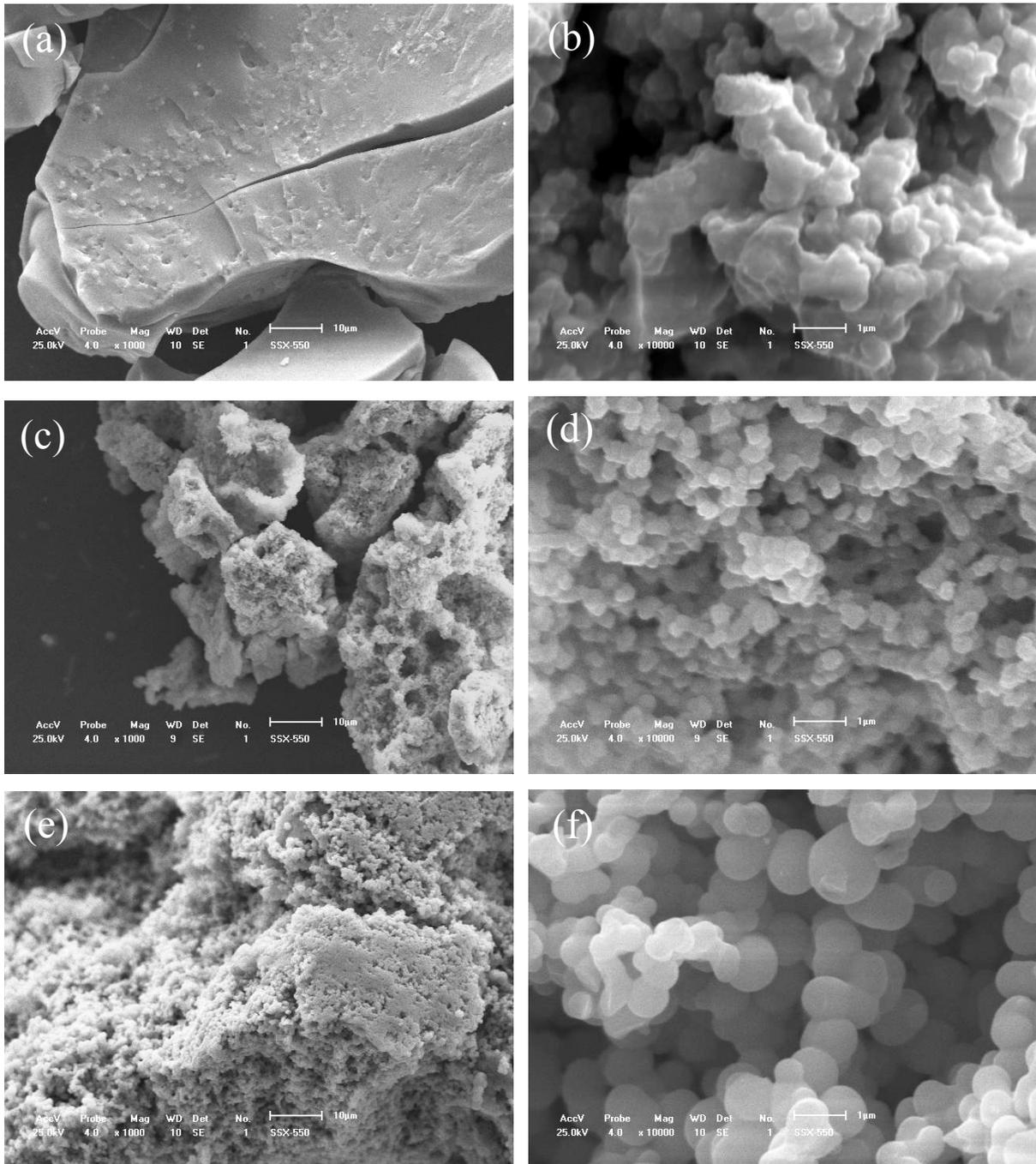


Figura 3 – MEV dos pós de solução sólida zircônia-ítria: (a) e (b) obtido pelo método PCS; (c) e (d) obtido pelo método IPC; (e) e (f) obtido pelo método PEG/AF. As barras de aumento das figuras (a), (c) e (d) possuem um comprimento de 10 µm, enquanto as figuras (b), (d) e (f) possuem um comprimento de 1 µm.

A dilatometria dos pós compactados (figura 6) mostra uma retração de aproximadamente 8% para os pós PEG/AF e PCS, e de 16% para o pó IPC. Observa-se que a retração no pó PEG/AF começa a temperatura mais baixa e é

mais lenta que no pó PCS. O pó PCS foi o que começou a retrair em temperatura mais alta, devido aos aglomerados já apresentarem sinais de sinterização, diminuindo a reatividade deste pó.

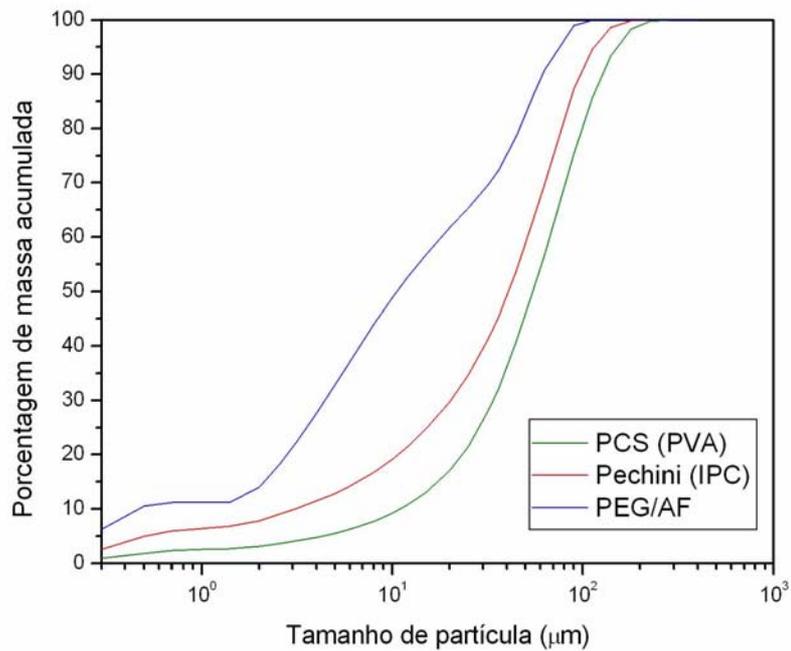


Figura 4 – Análise granulométrica dos pós aglomerados

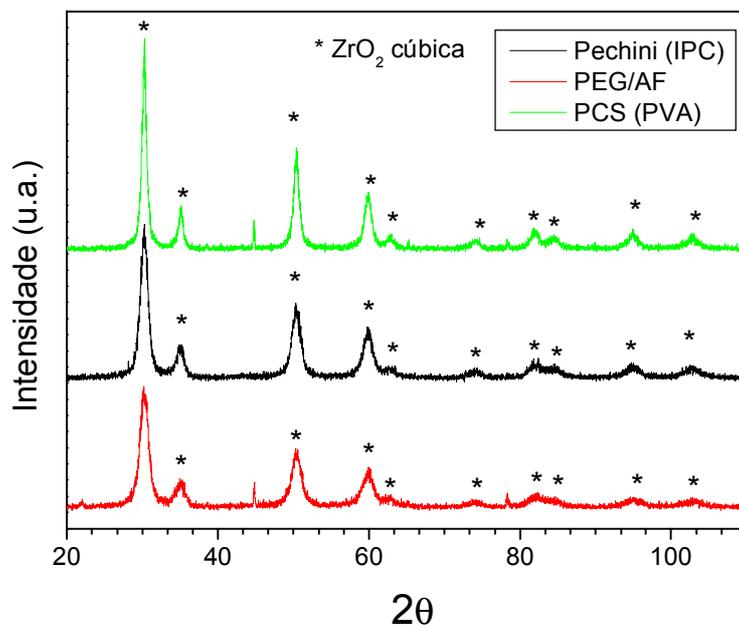


Figura 5 – Difratogramas de raios-X dos pós obtidos pelos diferentes métodos

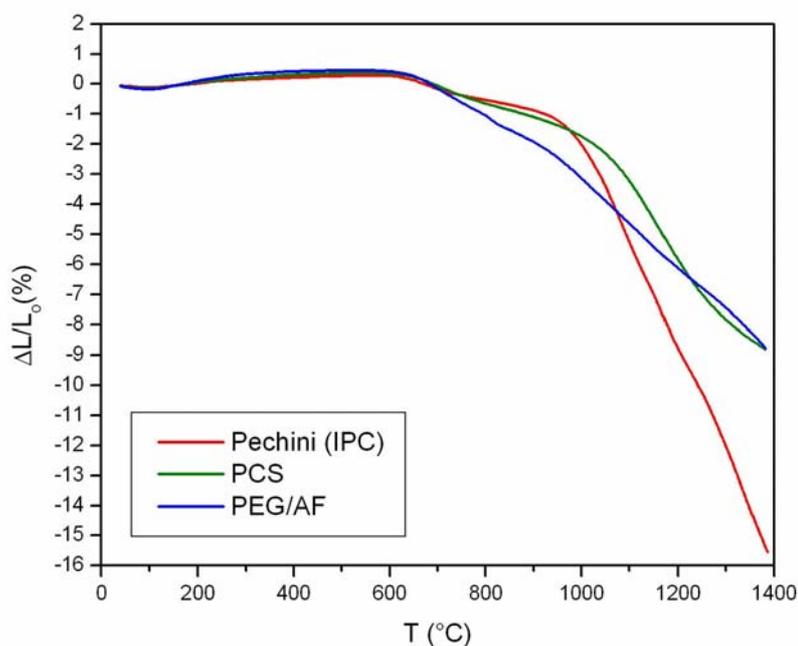


Figura 6 – Análise dilatométrica (retração à queima) dos compactos.

Comparando-se as quantidades de substâncias orgânicas utilizadas nas diferentes rotas, o método PCS foi aquele que requereu a menor quantidade de substância orgânica para a obtenção da mesma quantidade de zircônia estabilizada. Isso se mostrou como uma vantagem tanto em relação ao gasto de matéria-prima, como no desenvolvimento dos cristais do pó. O método IPC foi o que requereu maior quantidade de matéria orgânica, e o método PEG/AF requereu uma quantidade intermediária.

## CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos pode-se concluir que, nas três rotas, a coordenação dos íons metálicos com o meio polimérico acontece de formas significativamente distinta. Isto influenciou fortemente as características do pó resultante, levando a grandes diferenças no comportamento térmico, reatividade do pó e ao tamanho e forma das partículas. Mesmo apresentando diferentes características os pós obtidos pelos três métodos químicos possibilitaram a obtenção da fase pura da zircônia estabilizada. O tamanho médio das partículas variou com o método utilizado, sendo que o menor tamanho foi obtido pelo método IPC, o qual está abaixo de 1  $\mu\text{m}$ . O método PCS mostrou uma reatividade muito forte dos pós e já na temperatura de eliminação dos

orgânicos demonstrou um avançado estado de sinterização, o que levou a um início de sinterização em temperatura mais elevada que os demais métodos.

## REFERÊNCIAS

1. CHOW, G. M.; GONSALVES, K. E. Particle synthesis by chemical routes. In: EDELSTEIN, A. S.; CAMMARATA, R. C. **Nanomaterials: synthesis, properties and applications**. Bristol: Institute of Physics Publishing, cap. 7. p. 55-56 2002.
2. CHIANG, Y.; BIRNIE III, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering**. John Wiley and Sons: New York, 1997.
3. KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2 ed. John Wiley and Sons: New York, 2004.
4. CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução**. 5 ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda: São Paulo, 2002.
5. CHINELATTO, A. L. **Efeito de Terras Raras na Característica Elétrica Microestrutural de Zircônia Estabilizada com Ítria**, 1992, 112p. (Dissertação de mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos: São Carlos.
6. ZHANG, Y.; ANG, L.; YAN, Z.; XU, G.; LIAO, C.; YAN, C., (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.85</sub>(REO<sub>1.5</sub>)<sub>0.15</sub> (RE=Sc, Y) solid solutions prepared via three Pechini-type gel routes: 1 - gel formation and calcination behaviors, **Journal of Solid State Chemistry** n. 171, p. 434-438, 2003.
7. ZHANG, Y.; ANG, L.; YAN, Z.; XU, G.; LIAO, C.; YAN, C., (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.85</sub>(REO<sub>1.5</sub>)<sub>0.15</sub> (RE=Sc, Y) solid solutions prepared via three Pechini-type gel routes: 2 - sintering and electrical properties, **Journal of Solid State Chemistry** n. 171, p. 439-443, 2003.
8. Laberty-Robert, Ch.; Ansart, F.; Deloget, C.; Gaudon, M.; Rousset A. Powder synthesis of nanocrystalline ZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via apolymerization route , **Materials Research Bulletin**, n.36, p. 2083-2101, 2001.
9. YAMAMOTO, S.; KAKIHANA, M., KATO, S. A polymer complex solution route to the low-temperature synthesis of tetragonal Zr<sub>0,88</sub>Ce<sub>0,12</sub>O<sub>2</sub> with a reduced amount of organic substance, **Journal of Alloys and Compounds** n. 297, p. 81– 86 2000.

## **COMPARATIVE STUDY OF METHODS FOR OBTAINING YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA POWDERS**

### **ABSTRACT**

Recent researches about zirconia have been improving the expectative of its crescent industrial application in function of their electric and mechanical properties. The ceramic microstructure and powder processing behaviour are powerfully dependent of physical and chemical characteristics of the precursory powders. Along with the several processes of powders obtaining the chemical methods are interesting, because they allow the manipulation of matter at molecular level, taking obtaining of powders with high reactivity and chemical homogeneity, through change of the characteristics of the reactional environment. This work studied the characteristics of the zirconia powders stabilized with yttria produced through three chemical methods. These methods showed differences in the coordination of the metallic ions, what resulted in differences in the thermal behaviour, in the reactivity and in the size and form of the particles of the obtained powders.

Key-words: powder synthesis, zirconia, ultrafine powders