



OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SOLUÇÕES SÓLIDAS DE ZIRCÔNIA-NEODÍMIA

E. N. S. Muccillo, R. A. Rocha, E. C. C. Souza, R. Muccillo

Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Caixa Postal 11049 05422-970 São Paulo – SP - Brasil
enavarro@usp.br

Resumo

Soluções sólidas cerâmicas de zircônia-x% mol neodímia (x = 3, 5 e 8) foram preparadas pela técnica de sol-gel. O principal objetivo é o emprego de uma técnica relativamente simples no preparo de soluções sólidas reativas e com homogeneidade estrutural. Os pós preparados foram caracterizados por análise térmica diferencial para o estudo da decomposição térmica do precursor, por espalhamento laser para a obtenção da curva de distribuição granulométrica, por microscopia eletrônica de varredura para a observação da forma e do tamanho das partículas, por difração de raios X para a verificação das fases e por dilatometria para verificação da retração linear.

Palavras-chave: zircônia, análises térmicas, difração de raios X.

INTRODUÇÃO

Partículas finas de soluções sólidas do tipo ZrO_2 - TR_2O_3 (TR: terra rara) são componentes de materiais catalíticos tais como suportes e “promoters” utilizados na síntese química e nas reações de controle de poluição^(1, 2), além de possuírem potencial de aplicação no campo de cerâmicas condutoras ou com alta tenacidade.

Analogamente ao que ocorre com adições de Y_2O_3 , os íons de terras raras também promovem a formação e estabilização de fases na zircônia. O tipo e a concentração das fases formadas dependem do cátion dopante, especificamente do



raio catiônico e de sua concentração, da técnica de síntese da solução sólida e dos tratamentos térmicos. Além das fases monoclinica, tetragonal e cúbica, pode ocorrer também a formação da fase pirocloro. No caso das terras raras pesadas (do Gd até o Lu), na região do diagrama de fases rico em zircônio, há a formação da fase t' , tetragonal não-transformável, analogamente ao que ocorre com o ítrio. Para as terras raras leves (La até Eu) é verificada a formação da fase pirocloro.

As soluções sólidas $ZrO_2:TR_2O_3$ têm sido preparadas principalmente pela técnica da co-precipitação que, em geral, dá origem a pós sintetizados com baixa cristalinidade. Estudos recentes têm se concentrado na metaestabilidade da fase tetragonal em função do raio catiônico e dos tratamentos térmicos⁽³⁻⁶⁾.

O sistema $ZrO_2:Nd_2O_3$ já foi utilizado como suporte de catalisadores de óxido de ferro para a remoção de monóxido de carbono a baixas temperaturas⁽⁷⁾. A performance otimizada deste material foi relacionada com a absorção de moléculas de oxigênio e monóxido de carbono em sítios ativados⁽⁸⁾. Para este tipo de aplicação, é muito importante o conhecimento dos diversos aspectos cristalográficos da solução sólida, para o entendimento da química de superfície associada a esses sítios ativos.

Em trabalho recente⁽⁹⁾ os parâmetros de rede das fases monoclinica, tetragonal e cúbica foram determinados por meio da difração de raios X do pó e difração de nêutrons utilizando o refinamento de Rietveld em $ZrO_2: 5\% \text{ mol } Nd_2O_3$. Os pós foram preparados pela técnica da co-precipitação e calcinados a 500, 600 e 800 °C. A temperatura de cristalização para composições contendo 2% mol de neodímia é de 500°C⁽¹⁰⁾.

Para composições contendo de 1 a 3% em mol de neodímia são observadas as fases monoclinica e tetragonal, enquanto que para composições contendo até ~27% em mol de neodímia são observadas as fases tetragonal e pirocloro. A fase tetragonal, durante o resfriamento, transforma-se em monoclinica e pirocloro à temperatura de 880 °C⁽³⁾.

Neste trabalho, soluções sólidas de $ZrO_2:x\% \text{ mol } Nd_2O_3$, onde $x = 3, 5$ e 8 , foram preparadas pela técnica de sol-gel sugerida por Marcilly⁽¹¹⁾. Os principais objetivos são a utilização desta técnica de síntese para a obtenção de pós reativos e o estudo das características físicas e estruturais das soluções sólidas.



MATERIAIS E MÉTODOS

Como materiais de partida foram utilizados o óxido hidratado de zircônio (> 99%, IPEN), óxido de neodímio (> 99,9%, IPEN), ácido nítrico e ácido cítrico ambos de grau PA.

Foram preparadas soluções nítricas de zircônio e de neodímio. Estas soluções foram misturadas nas proporções adequadas para resultar em 3, 5 e 8% em mol de Nd_2O_3 .

A técnica de sol-gel sugerida por Marcilly⁽¹¹⁾ consiste em misturar os íons na forma de nitrato em solução e, em seguida, é adicionado o ácido cítrico como agente complexante. A solução é mantida sob aquecimento e agitação até a formação de um gel, com a evaporação do excesso de água, saída de NO_2 na forma de vapores de coloração laranja, e aumento da viscosidade. Em seguida, mantendo o gel sob aquecimento e agitação, inicia-se a formação da resina com a saída do NO_2 restante no gel. No caso da solução sólida de zircônia-neodímia a resina formada tem coloração branca. A resina obtida é pré-calcinada a 250 °C por 1 h para a queima inicial do material, e a 700 °C por 1 h para a eliminação total do material orgânico e transformação da resina em óxido. O processo descrito é esquematicamente apresentado na Figura 1.

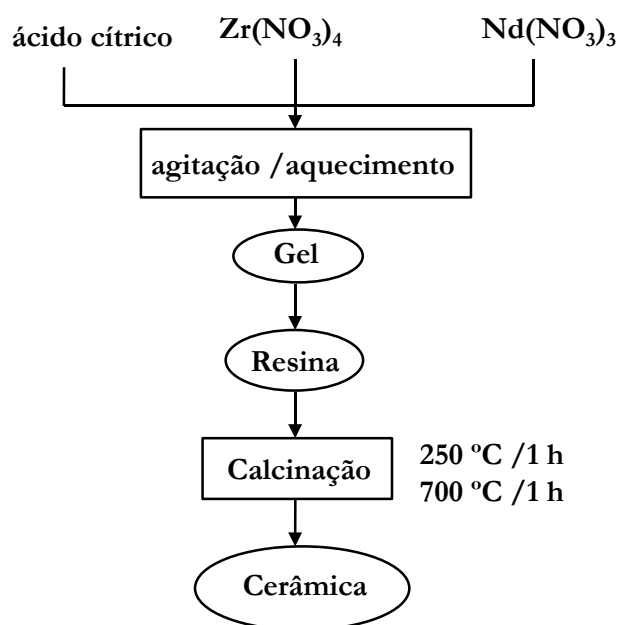


Figura 1: Seqüência experimental da técnica de síntese da solução sólida de ZrO_2 : Nd_2O_3 .



Durante a síntese da solução sólida, foram realizadas algumas análises para observar o comportamento do pó cerâmico produzido. A decomposição térmica da resina foi acompanhada por análise térmica diferencial (STA 409, Netzsch), em atmosfera de ar sintético e com taxa de aquecimento igual a 5 °C/min até 1200 °C. Foi utilizada alumina como material de referência. Os pós calcinados foram caracterizados quanto ao teor de fases cristalinas por difratometria de raios X (D8 Advance, Bruker-AXS), utilizando a radiação K_{α} do Cu. A distribuição de tamanho de partículas foi determinada por espalhamento laser (modelo 1064, Cilas) utilizando o pirofosfato de sódio como agente dispersante. Os pós calcinados foram observados em microscópio eletrônico de varredura (XL30, Philips), para verificação da forma e tamanho das partículas e/ou aglomerados. A retração linear foi analisada por dilatometria (DIL 402 E/7, Netzsch) com taxa de aquecimento igual a 8 °C/min até 1650 °C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

São apresentados resultados obtidos para a solução sólida contendo 5% em mol de Nd_2O_3 . Para as demais amostras os resultados são similares, exceto aqueles de difratometria de raios X obtidos após a sinterização.

Todas as resinas obtidas apresentam coloração branca, mas o material após a calcinação apresenta-se levemente lilás, que é a coloração característica do neodímio.

Na Figura 2 é mostrado o resultado obtido na decomposição térmica da resina. Podem ser observados dois picos endotérmicos a temperaturas inferiores a 200 °C resultantes da liberação de água do sistema. Para temperaturas superiores ocorrem picos exotérmicos devidos à eliminação dos componentes orgânicos.

Na Figura 3 é mostrado o gráfico da decomposição da resina pré-calcinada a 250 °C onde se verificam somente picos exotérmicos decorrentes da liberação de NO_x da resina. Entre ~ 600 °C e 700 °C há um pico exotérmico de menor intensidade relativa e para temperaturas superiores a 700 °C, não são observados quaisquer outros eventos térmicos. A partir destes resultados decidiu-se realizar a calcinação final a 700°C. Durante as duas etapas de calcinação observa-se a liberação de materiais orgânicos. Esta, entretanto, não é tão significativa quanto aquela que



ocorre quando se utiliza métodos de síntese similares como, por exemplo, na técnica de Pechini⁽¹²⁾.

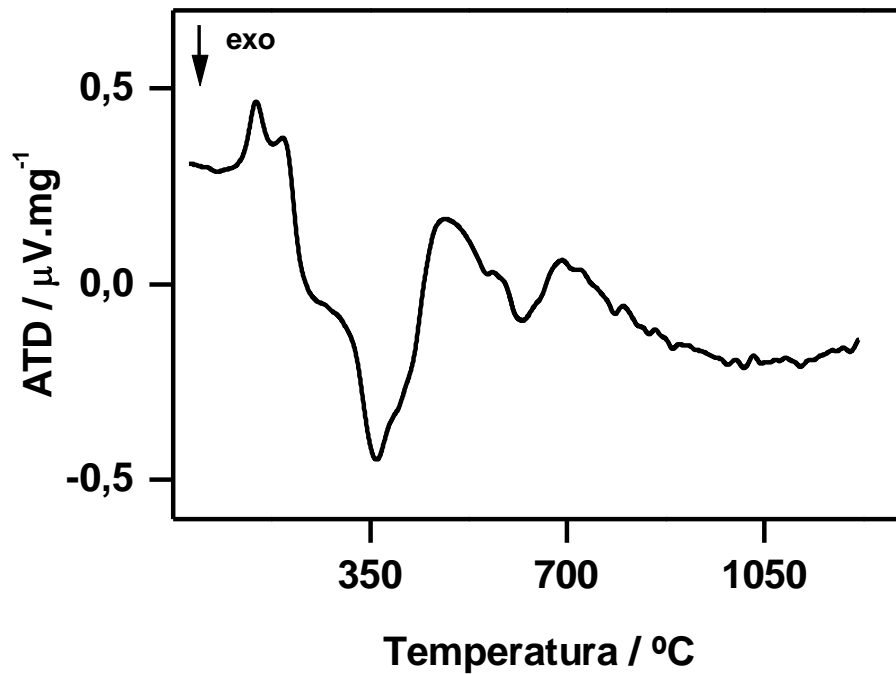


Figura 2: Curva de análise térmica diferencial da resina.

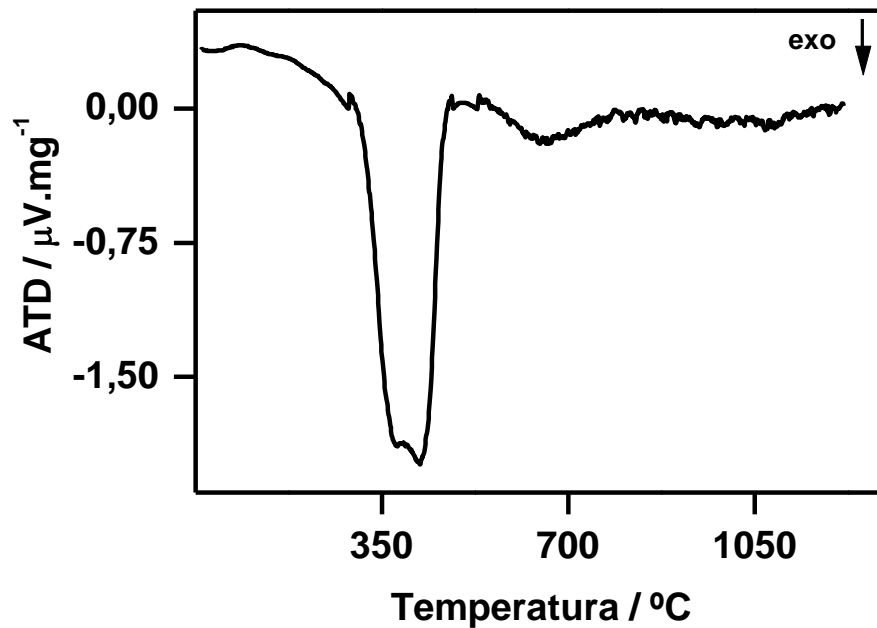


Figura 3: Curva de análise térmica diferencial da resina pré-calcinada a 250 $^{\circ}\text{C}$.



A distribuição de tamanho de partículas do material calcinado pode ser vista na Figura 4. A forma da curva de distribuição sugere que o material calcinado obtido está na forma aglomerada, com tamanho máximo de 11 μm . O tamanho médio de partículas/aglomerados determinado é de 3 μm .

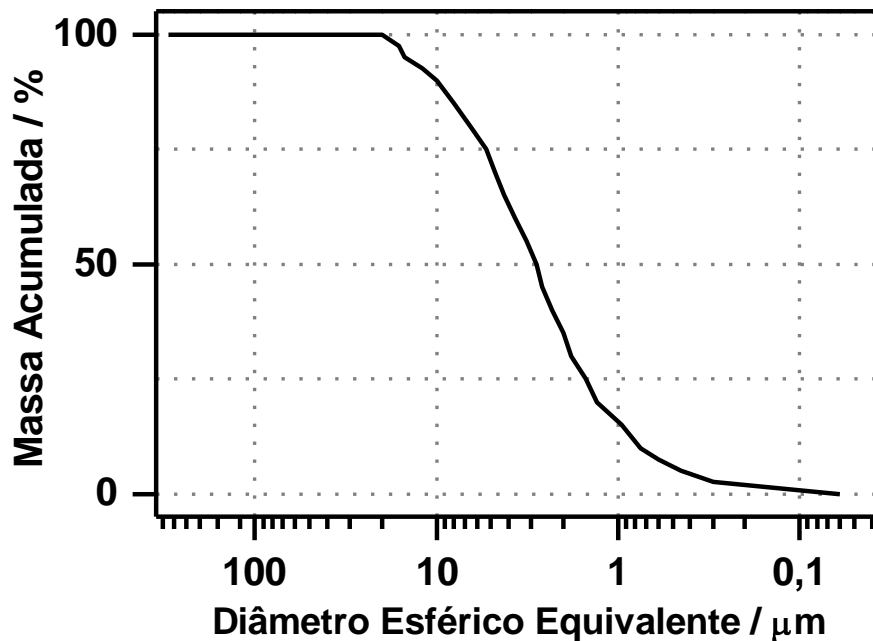


Figura 4: Curva de distribuição granulométrica do material calcinado.

A forma e o tamanho das partículas/aglomerados podem ser observados na micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura mostrada na Figura 5. As partículas estão na forma de aglomerados porosos, concordando com o esperado. Dependendo da resistência desses aglomerados a densificação do compacto pode ser prejudicada.

A retração linear de um compacto é mostrada na Figura 6. A retração total é de, aproximadamente, 30% e inicia em temperaturas próximas a 800 $^{\circ}\text{C}$. A taxa de retração é maior entre 1100 $^{\circ}\text{C}$ e 1500 $^{\circ}\text{C}$, com máximo em 1210 $^{\circ}\text{C}$. Acima desta última temperatura a taxa de retração diminui e predomina o mecanismo de crescimento de grãos. Durante o resfriamento, pode ser observada uma pequena expansão, em temperatura inferior a 750 $^{\circ}\text{C}$ que deve estar relacionada com a transformação da fase tetragonal em monoclinica e pirocloro.

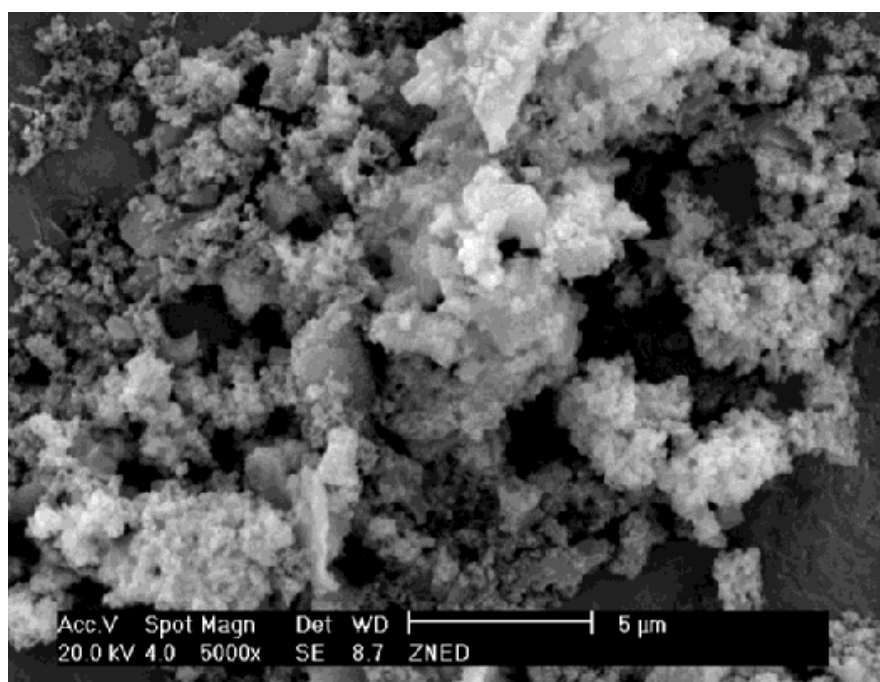


Figura 5: Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura do material calcinado.

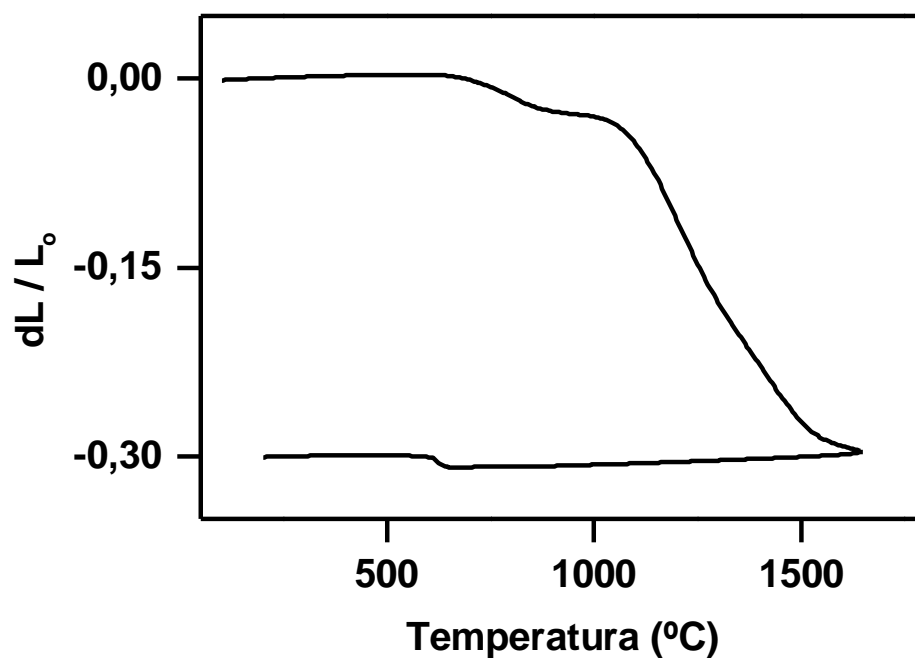


Figura 6: Curva de retração linear do compacto de $ZrO_2: Nd_2O_3$.



O difratograma de raios X do compacto sinterizado é mostrado na Figura 7. O perfil de difração apresenta picos característicos, confirmando a formação das fases monoclinica e pirocloro durante o resfriamento da cerâmica.

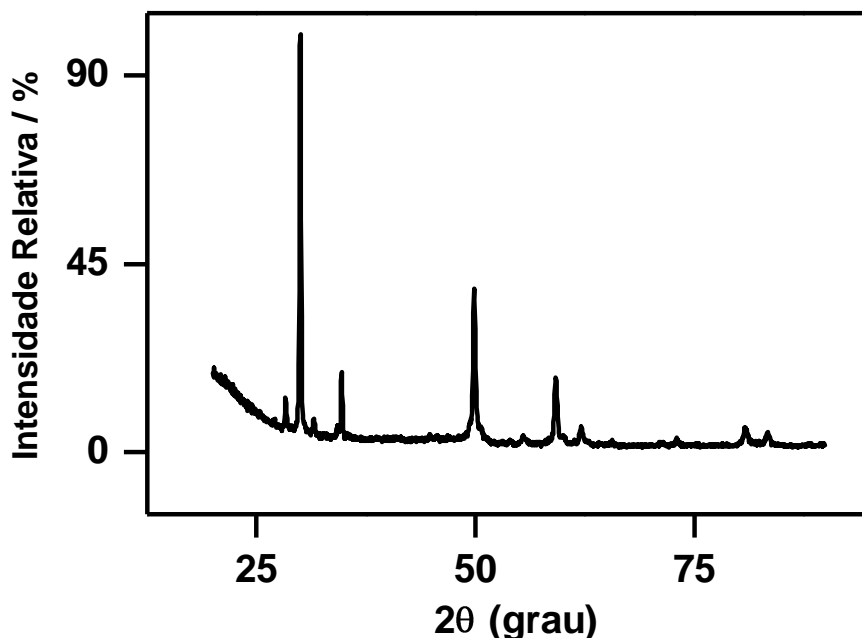


Figura 7: Difratograma de raios X do compacto sinterizado de $ZrO_2: Nd_2O_3$.

CONCLUSÕES

Soluções sólidas de $ZrO_2:x\%$ mol Nd_2O_3 foram preparadas por técnica de sol-gel. Os pós obtidos apresentam características físicas comparáveis ou melhores do que aqueles obtidos usando a técnica de co-precipitação. A densificação de compactos é elevada atingindo uma retração linear igual a 30%. Durante o resfriamento é formada a fase pirocloro.

AGRADECIMENTOS

A FAPESP (95/05172-4, 96/09604-9 e 99/10798-0), CNPq, CNEN e FINEP/PRONEX. A R. M. R. Pasotti pelo auxílio na dilatométrica.



REFERÊNCIAS

- [1] M.-Y. He, J. G. Ekerdt, J. Catal. 90 (1984) 17.
- [2] M. Ozawa, M. Kimura, A. Isogai, J. Alloys Compounds 193 (1993) 73.
- [3] E. R. Andrievskaya, L. M. Lopato, J. Mat. Sci. 30 (1995) 2591.
- [4] W.-K. Chang, A. A. Wang, Y.-H. Lee, J. Alloys Compounds 249 (1997) 251.
- [5] T. Log, R. A. Cutler, J. F. Jue, A. V. Virkar, J. Mat. Sci. 28 (1993) 4503.
- [6] M. Yashima, T. Hirose, M. Kakihana, Y. Suzuki, M. Yoshimura, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 171.
- [7] M. Ozawa, M. Kimura, J. Less-Common Met. 171 (1991) 195.
- [8] R. G. Siliver, C. J. Hou, J. G. Ekerdt, J. Catal. 119 (1989) 400.
- [9] M. Ozawa, S. Suzuki, T. Noritake, C.-K. Loong, J. Mat. Sci. Lett. 14 (1995) 796.
- [10] T. H. Etsell, S. N. Flengas, Chem. Rev. 70 (1970) 339.
- [11] P. Courty, B. Delmon, C. Marcilly, A. Sugier, Patente Francesa nº 1.604.707, 1968.
- [12] M. Pechini, Patente Americana nº 3.330.967, 1967.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ZIRCONIA-NEODIMIA SOLID SOLUTIONS

ABSTRACT

Zirconia-x mol% neodimia ($x = 3, 5$ and 8) solid solutions have been prepared by the sol-gel technique. The aim of this work is to obtain reactive ceramic powders with high structural homogeneity using a non-complex method of solid solution synthesis. Powder characterization comprises: differential thermal analysis to study the decomposition behavior of the precursor; laser scattering was used to obtain the particle size distribution; scanning electron microscopy was carried out to observe shape and size of the agglomerated particles; X-ray diffraction experiments on sintered specimens were performed for phase characterization, and dilatometric experiments were done to obtain the linear shrinkage of a powder compact.

Keywords: zirconia, thermal analyses, X-ray diffraction.