

## ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASES PARA O SISTEMA ZIRCÔNIA-ÍTRIA-NIÓBIA

N. M. Guimarães <sup>(1)</sup>, D. A. P. Reis <sup>(1)</sup>, C. Moura Neto <sup>(1)</sup>, F. J. Piorino <sup>(2)</sup>, J. M. K. Assis <sup>(2)</sup> e P. A. Suzuki <sup>(3)</sup>

(1) Departamento de Tecnologia Mecânica, Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA, BRASIL.

(2) Instituto de Aeronáutica e Espaço, Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA, BRASIL.

(3) Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP, BRASIL.

E-mail : naraguimma@hotmail.com

### RESUMO

*O presente trabalho visa analisar os difratogramas para o composto cerâmico constituído de zircônia, ítria e nióbia, empregado como barreira térmica (TBC) no setor aeronáutico. Foram confeccionadas cinco composições molares de 1,5%  $Y_2O_3$  e 13,5%  $Nb_2O_5$ ; de 3%  $Y_2O_3$  e 12%  $Nb_2O_5$ ; de 4,5%  $Y_2O_3$  e 10,5%  $Nb_2O_5$ ; de 6%  $Y_2O_3$  e 9%  $Nb_2O_5$  e de 9%  $Y_2O_3$  e 6%  $Nb_2O_5$ . Foi preparada uma amostra constituída de zircônia monoclinica utilizada como referência. As amostras foram divididas em dois grupos, um utilizando pó de zircônia monoclinica como precursor, e outro com pó de zircônia tetragonal previamente estabilizada com 3% de  $Y_2O_3$ . As peças foram prensadas uniaxial e isostaticamente, e em seguida sinterizadas a 1550°C por uma hora. Observou-se que a amostra preparadas a partir da zircônia monoclinica, com composição igual 9%  $Y_2O_3$  e 6%  $Nb_2O_5$ , apresentaram maior intensidade e distinção dos picos difratados, principalmente os de baixo ângulo. Àquelas processadas via zircônia tetragonal apresentam exclusivamente fases tetragonal e cúbica, enquanto que as processadas com zircônia monoclinica tiveram o percentual destas fases aumentado gradativamente com o incremento dos dopantes utilizados.*

**Tópico: Tópico 4: Materiais Cerâmicos**

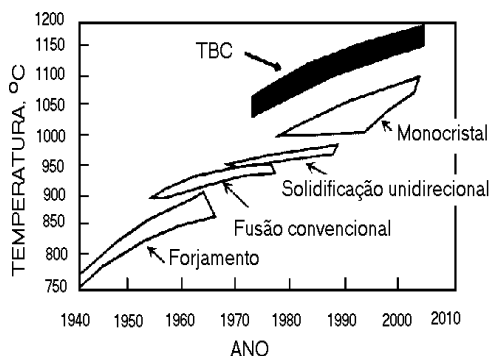
**Palavras chave:** TBC, zircônia estabilizada, difração de raios X.

### 1. INTRODUÇÃO

Paredes internas da câmara de combustão e palhetas de turbinas operam em atmosferas agressivas e em elevadas temperaturas e pressões, o que compromete sua integridade estrutural. Uma técnica para aumentar a vida útil ou mesmo a temperatura de trabalho é a utilização de revestimentos especiais depositados por diversos processos [1]. Este tipo de revestimento é chamado de barreira térmica (*Thermal Barrier Coating – TBC*), devido a sua função específica. Os revestimentos são efetivos para aumentar a temperatura de operação das ligas metálicas usadas em máquinas térmicas. O material mais utilizado para aplicação como revestimento é a zircônia estabilizada com ítria. Apesar de ser um material largamente utilizado, ele apresenta uma série de deficiências que limita o aprimoramento dos revestimentos. Justamente devido às deficiências desses materiais, busca-se estudar novas formulações na expectativa de otimização, tanto das características microestruturais, como propriedades térmicas e mecânicas dos revestimentos. Para uma melhor compreensão dos componentes, o trabalho compreende a análise de difratogramas do composto ternário  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $Nb_2O_5$ .

### 1.1. Revestimentos Cerâmicos ou TBCs

Também denominados de barreira térmica (*Thermal Barrier Coating - TBC*), os revestimentos cerâmicos possuem funções específicas, além de serem um recurso efetivo e de baixo custo cuja eficiência é dependente principalmente dos seus materiais constituintes. Utilizados para aumentar a vida útil ou mesmo a temperatura de trabalho dos substratos metálicos, apresentam, assim, melhor desempenho, durabilidade e confiabilidade [2]. Os materiais empregados para este fim incluem um número de formulações de revestimento à base principalmente de zircônia. O revestimento cerâmico apresenta uma estabilidade de alta temperatura; é igualmente resistente à corrosão, ao desgaste, à erosão e a oxidação, e durável. Fornece os benefícios ambientais e econômicos substanciais, incluindo uma baixa manutenção e custos de operação diminuídos [3]. A baixa condutividade térmica, o alto ponto de fusão e a resistência à oxidação e aos meios corrosivos são requisitos básicos dos revestimentos cerâmicos para aplicação como componentes de máquinas térmicas de alto desempenho. Além disso, o outro requisito necessário aos revestimentos cerâmicos é que sejam efetivos na preservação das propriedades mecânicas, na manutenção da resistência aos ciclos térmicos e na redução da fadiga de superligas à base de níquel [2]. Na figura 1, é possível comparar a evolução da temperatura de trabalho das ligas e revestimentos em função do ano de início de uso de novas tecnologias em materiais.



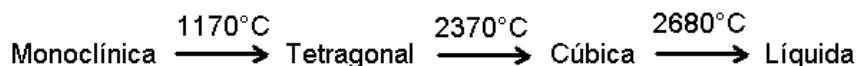
**Figura 1.** Evolução dos materiais com a temperatura de trabalho [3].

### 1.2. Componentes do TBC

#### 1.2.1. Zircônia

A zircônia, ou óxido de zircônio, é um material cerâmico excepcional devido principalmente ao grande número de possíveis aplicações. O zircônio é um elemento químico abundante na crosta terrestre, extraído comercialmente da zirconita ou zircão ( $ZrSiO_4$ ) e da badeleíta ( $ZrO_2$ ), sendo que no Brasil encontra-se principalmente a badeleíta [3,4].

A zircônia pura é polimórfica na pressão ambiente, passando por transformações de fases até seu ponto de fusão, apresentando-se em três fases cristalinas [5]:



As fases cristalinas, tetragonal e cúbica são obtidas em temperaturas altas e podem ser estabilizadas em baixas temperaturas quando esta é dopada com cátions que possuem números de valência pequenos, por exemplo, os cátions alcalinos terrosos  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  e os cátions de terras raras  $TR^{3+}$  e  $Y^{3+}$ , os quais se incorporam a sua estrutura cristalina [5].

Dependendo da quantidade de óxidos estabilizantes de fase que são adicionados à matriz de zircônia, sua estabilização pode acontecer parcial ou totalmente. Esta estabilização é interessante, principalmente do ponto de vista tecnológico e científico, pois permite a obtenção de propriedades mecânicas diferenciadas [3,5].

### 1.2.2. Zircônia-Ítria

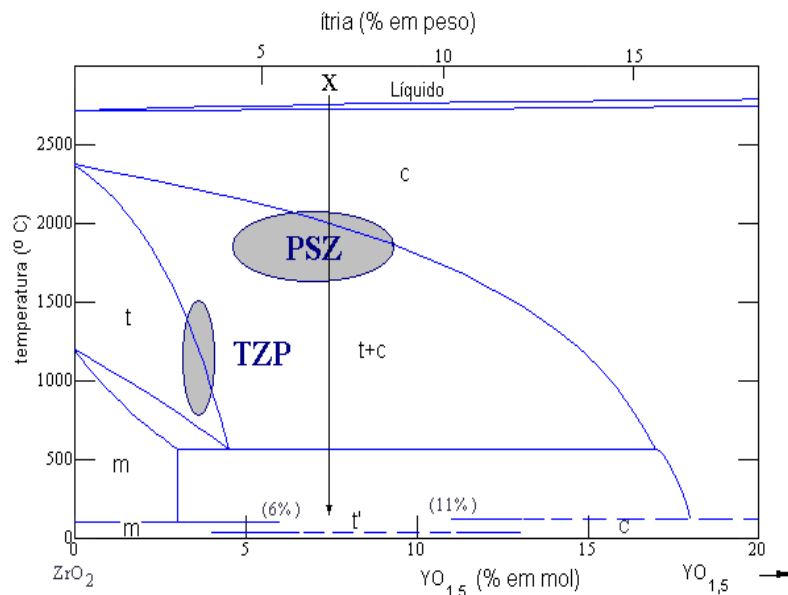
A zircônia estabilizada com 8% mol de itria (ZEI8) é um material que apresenta boa condutividade iônica e estabilidade química em atmosferas oxidante e redutora. Este composto possui estrutura cristalina tipo fluorita e devido à substituição do  $Zr^{+4}$  por  $Y^{+3}$  vacâncias de oxigênio (VÖ) são criadas de acordo com a equação (1), empregando a notação de Kroger-Vink [6]:



sendo VÖ o defeito cristalino responsável pela elevada condutividade iônica da ZEI8 em altas temperaturas [6].

A zircônia pode ser dividida em duas categorias:

- i - zircônia parcialmente estabilizada (*Partially Stabilized Zirconia - PSZ*), que contém aditivos estabilizantes suficientes para permitir a formação de precipitados de zircônia tetragonal em uma matriz cúbica, consistindo em quantidades maiores de 4% em mol de  $Y_2O_3$ ;
- ii - zircônia tetragonal policristalina (*Tetragonal Zirconia Polycrystalline - TZP*), com quantidade próxima de 100% da fase cristalina tetragonal na temperatura ambiente, com teores de  $Y_2O_3$  comumente estabelecidos com 3% em mol [8]. A figura 2 apresenta o diagrama de fases do sistema  $ZrO_2 - Y_2O_3$  [3].

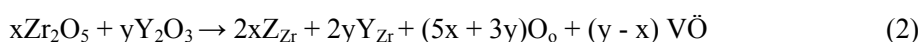


**Figura 2.** Diagrama de equilíbrio de fases do sistema  $ZrO_2 - YO_{1,5}$  [3,4].

### 1.2.3. Zircônias codopadas

Quando um óxido trivalente, por exemplo,  $Y_2O_3$ , é adicionado ao  $ZrO_2$  como estabilizador, certa quantidade de vacâncias de íons de oxigênio e solutos carregados negativamente é introduzida na rede cristalina da  $ZrO_2$  para que ocorra o balanço das cargas de valências. A adição dos óxidos pentavalentes no  $ZrO_2$  estabilizado irá afetar a estrutura original dos defeitos e, em consequência, as propriedades da cerâmica. A tântala ( $Ta_2O_5$ ) diminui a estabilidade da fase tetragonal e as propriedades elétricas e a nióbia ( $Nb_2O_5$ ) diminui a concentração e mobilidade das vacâncias de oxigênio; conseqüentemente, a resistividade aumenta, assim como a probabilidade de defeitos associados. Além disso, com a adição destes óxidos pentavalentes no sistema binário ítria-zircônia ocorre a supressão da formação de vacâncias de íons de oxigênio devido à substituição de  $Zr^{+4}$  por  $Ta^{+5}$  ou  $Nb^{+5}$  [3].

Os defeitos químicos devido a codopagem podem ser quantificados pela equação 2 [3]:



em que:

$x, y$ : frações molares;

$Z$  = Ta ou Nb;

$V\ddot{O}$ : vacâncias de oxigênio e

$O_o$ : átomos de oxigênio.

Pela equação 2 verifica-se que, quando os dopantes Y e Nb ou Ta são adicionados em quantidades iguais ( $x = y$ ), é possível produzir uma solução sólida sem vacâncias de oxigênio. Alternativamente, regulando a adição dos dois óxidos é possível controlar as concentrações de vacâncias de oxigênio e de defeitos substanciais independentemente uns dos outros, levando à obtenção de zircônias que contenham ambos os tipos de defeitos e que apresente menor condutividade térmica que a zircônia dopada com ítria. A codopagem com ítria tende a aumentar o campo da solução sólida rica em zircônia no diagrama de equilíbrio de fases [3,5].

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para a confecção das amostras foram utilizados zircônia, ítria e nióbia sob a forma de pós nanoparticulados, sendo que a zircônia encontrava-se para algumas composições na fase monoclinica com alta pureza e para outras já estabilizada na fase tetragonal policristalina com 3 % mol de ítria (3Y-TZP). Em cada conjunto, adicionou-se nióbia ( $Nb_2O_5$ ) e ítria ( $Y_2O_3$ ) na proporção total de 13%. Para a ítria ( $YO_{1,5}$ ) foi adicionada a quantidade necessária para completar a proporção de 26 % dos óxidos dopantes. A Tabela 1 apresenta as composições utilizadas para a preparação das amostras.

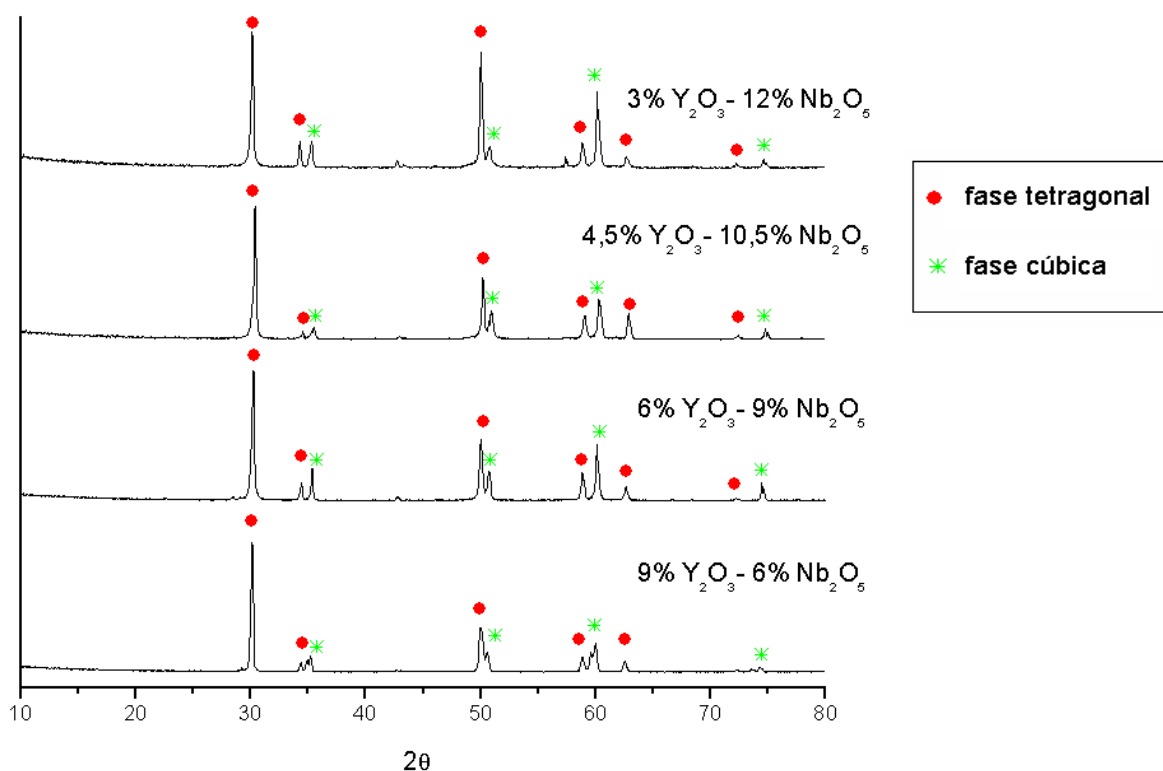
**Tabela 1:** Composições utilizadas na preparação das amostras.

Amostras	% molar de $Y_2O_3$	% molar de $Nb_2O_5$
$Zr_M Y_{2,5} Nb_{23,5}$	1,5	13,5
$Zr_T Y_5 Nb_{21}$ e $Zr_M Y_5 Nb_{21}$	3	12
$Zr_T Y_8 Nb_{18}$	4,5	10,5
$Zr_T Y_{10,5} Nb_{15,5}$ e $Zr_M Y_{10,5} Nb_{15,5}$	6	9
$Zr_T Y_{15,5} Nb_{10,5}$ e $Zr_M Y_{15,5} Nb_{10,5}$	9	6

Os pós foram moídos e misturados durante 10 minutos em moinho de alta energia. A mistura foi levada à sinterização na temperatura de 1550°C por uma hora em um forno mufla. O corpo cerâmico resultante foi seccionado ao meio, e parte deste foi moído em um almofariz e submetido à difração de raio X. A radiação utilizada foi de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$ ), com tensão de 40kV e corrente de 30 mA. A varredura angular foi feita de 10 a 80°, com um passo angular de 0,05° e tempo de contagem de 1s. A quantificação das fases foi feita com o uso do software de domínio público Powder Cell, além da comparação com as fichas cristalográficas JCPDS, também denominadas fichas PDF.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

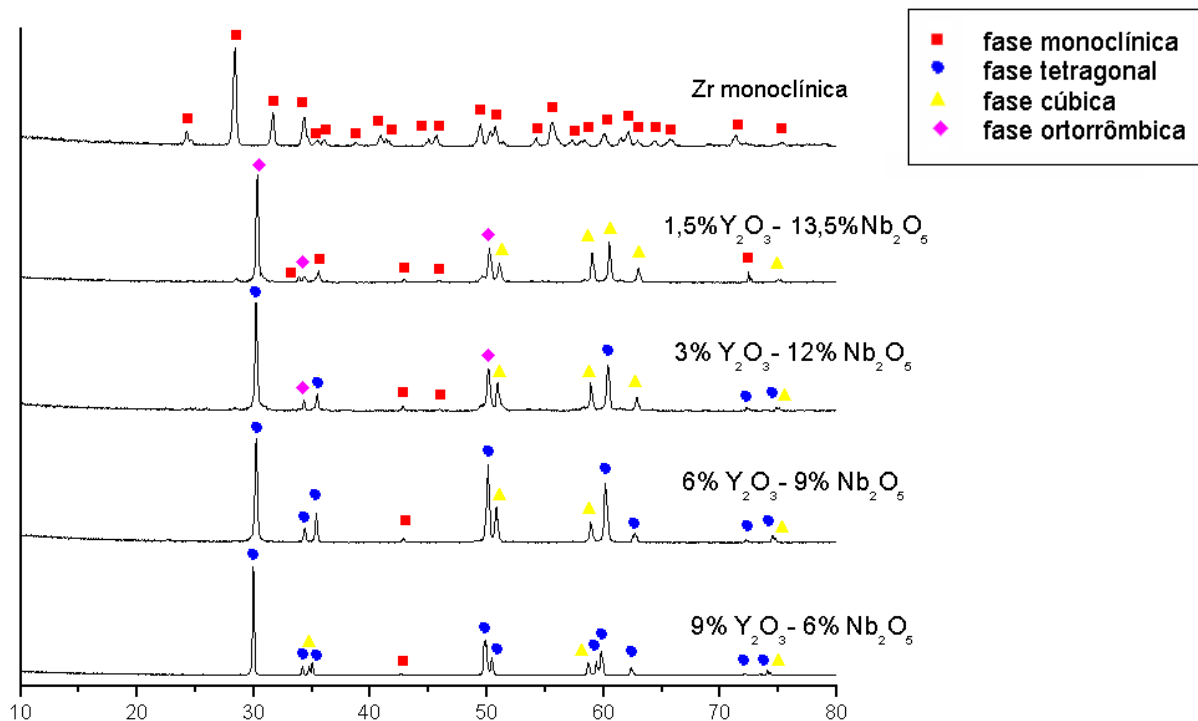
Na figura 4 encontram-se plotados os gráficos obtidos com a análise por difração de raio X. É possível perceber a nitidez nos picos de baixa intensidade para amostras cujo acréscimo de ítria foi menor.



**Figura 4.** : Difratomogramas realizados para as composições ternárias a partir da zircônia tetragonal com identificação das fases presentes.

Observou-se que à medida que os picos estão menos acentuados, há também uma redução da quantidade das fases presentes, porém a característica tetragonal de origem do pó de zircônia, não é alterada. Em todas as amostras houve equivalência dos picos difratados para as fases tetragonal e cúbica presentes e identificadas. A fase cúbica apresentou-se menos acentuada na amostra  $\text{Zr}_7\text{Y}_9\text{Nb}_6$ .

A Figura 5 apresenta os difratogramas obtidos para composições a partir dos pós de zircônia monoclinica.



**Figura 5.** : Difratogramas obtidos para composições a partir dos pós de zircônia monoclinica.

Com o aumento das concentrações dos dopantes há uma menor a quantidade de fase monoclinica. A fase cúbica apresenta uma redução de intensidade gradativa.

A amostra de 1,5%  $Y_2O_3$  - 13,5%  $Nb_2O_5$  não apresentou fase tetragonal, uma vez que seria necessária uma quantidade mínima de ítria, geralmente em torno de 3% em mol de  $YO_{1,5}$  (equivalente a 1,75% em mol de  $Y_2O_3$ ) conforme apresentado na Figura 2. Os picos correspondentes a fase ortorrômbica são aproximadamente equivalentes as fases tetragonal e monoclinica, contudo dependendo da concentração dos dopantes na amostra há preponderância de uma das fases. A fase monoclinica é estabilizada conforme o aumento percentual dos dopantes, transformando-se principalmente na fase tetragonal. A amostra de composição 9%  $Y_2O_3$  - 6%  $Nb_2O_5$  foi a que apresentou maior intensidade dos picos difratados principalmente os de baixo ângulo, e uma maior concentração e estabilização da fase tetragonal.

#### 4. CONCLUSÕES

Conclui-se que o sistema zircônia e ítria, utilizado como revestimento térmico, pode ser acrescido de outros elementos como a nióbia a fim de garantir uma estabilidade mais efetiva da fase tetragonal, de interesse em uma ampla faixa de temperatura, sem que haja qualquer transformação. Desta forma, escolheu-se a nióbia como terceiro constituinte do sistema, uma vez que o Brasil é o país com a maior mina de nióbio do mundo, sendo vantajoso economicamente sua utilização e emprego nos materiais.

Com as quatro porcentagens do ternário selecionadas para análise, foi possível compará-las por difração de raios-X e verificar que a amostra de  $Zr_TY_{15,5}Nb_{10,5}$  apresentou maior quantidade de fase tetragonal em comparação com as demais. Quanto às amostras processadas via pó de zircônia

monoclínica, pôde-se concluir que conforme aumento da concentração de dopantes, maior intensificação dos picos difratados, em especial os de baixo ângulo. Notou-se a preponderância da fase tetragonal conforme incremento da composição dos dopantes. A fase tetragonal só conseguiu se estabilizar a partir de uma porcentagem mínima de ítria, e o binário zircônia-nióbia sob o domínio da fase presente, que será preferencialmente monoclínica.

## REFERENCIAS

1. Osyka, A. S.; Rybnikov, A.; Leontiev, S. A.; Nikitin, N. V.; Malashenko, I. S. *Experience with metal/ceramic coating in stationary gas turbines*. Surface and Coatings Technology, v. 76-77, p. 86-94, 1995.
2. Almeida, D.S.de. *Estudo de revestimentos cerâmicos sobre substrato metálico, obtidos por deposição física de vapores por feixe de elétrons para aplicação como barreira térmica*. Tese de Doutorado, INPE, 2005
3. Disponível em: <http://www.etoxtr.com/pt/3712.html>
4. Fabrichnaya, O. *et al. Phase Equilibria and Thermodynamic Properties of the ZrO<sub>2</sub>-GdO<sub>1.5</sub>-YO<sub>1.5</sub> System*. Journal of Phase Equilibria and Difusion, v.26, n.6, 2005.
5. GARCIA, R.H.L. Síntese e processamento de compósitos de zircônia-alumina para aplicação como eletrólito em células a combustível de óxido sólido. Dissertação de Mestrado, USP, São Paulo, 2007.
6. MINEIRO, S.L. Processamento e caracterização física e mecânica de cerâmicas de zircônia-ítria total e parcialmente nanoestruturadas. Tese de Doutorado, INPE, 2007.
7. CROCHEMORE, G.B.; ANTUNES, F.C.; SOUZA, D.P.F.de. Propriedades elétricas e microestruturais de Céria dopada com Gd<sup>+3</sup> e Y<sup>+3</sup> para aplicação como eletrólitos em pilhas a combustível. Revista Matéria, v.13, n.3, pp. 495-511, 2008. Disponível em: <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo11028>
8. TANG, F.; NAKAZAWA, S.; HAGIWARA; Transient creep of Ti-Al-Nb alloys. *Mater. Sci. Eng. A*, v. 325, p.194, 2002.