



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL  
Ministério da Indústria, do Comércio e do Turismo  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) (21) **PI 9102212 A**

(22) Data de Depósito: 29/05/91

(43) Data de Publicação: 05/01/93 (RPI 1163)

(51) Int Cl<sup>4</sup>:  
C01G 25/02



(54) Título: Processo de preparação de zirconia dopada e não dopada pela rota sol-gel usando nitrato de zirconila como material de partida

(71) Depositante(s): Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho (BR/SP)

(72) Inventor(es): José Arana Varela

(74) Procurador: Remarca Registro de Marcas e Patentes S/C Ltda

(57) Resumo: "PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE ZIRCO-

NIA DOPADA E NÃO DOPADA PELA ROTA SOL-GEL USANDO NITRATO DE ZIRCONILA COMO MATERIAL DE PARTIDA", compreendendo as etapas de preparação de uma solução de nitratos de zirconila e outros nitratos metálicos em solução aquosa com composto orgânico de etanol metanol ou acetona, através do controle de molaridade. Embora não limitantes, valores ideais para molaridade das soluções são: entre 1,00 e 0,29 para obtenção de pó entre 0,29 e 0,18 para obtenção de superfície recoberta e entre 0,18 e 0,13 para obtenção de filmes finos. Manter a solução a 0°C para formação de filmes finos por imersão do substrato ou monocristal com velocidade constante ("dip-coating") ou por rotação a velocidade constante ("spinning"), ou para recobrimento de superfícies metálicas através de imersões sucessivas do substrato metálico a velocidade constante ("dip-coating"). Elevar a solução a 50°C para hidrólise e formação de um gel em forma de pó, secagem de pó ou liofilização, calcinação e moagem dos aglomerados.

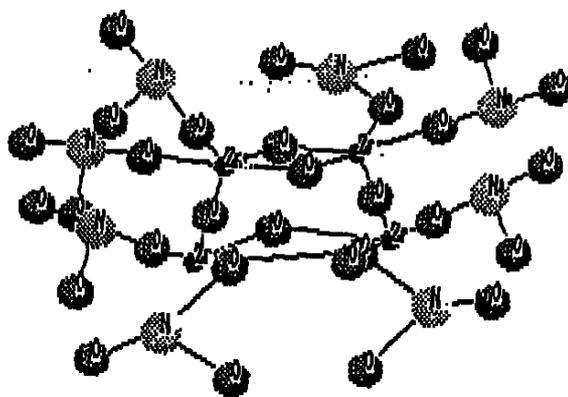


FIG. 1

Relatório descritivo da Patente de Invenção "PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE ZIRCONIA DOPADA E NÃO DOPADA PELA ROTA SOL-GEL USANDO NITRATO DE ZIRCONILA COMO MATERIAL DE PARTIDA".

05- Esta invenção refere-se ao processo sol-gel de zircônia através de soluções de nitrato. Mais particularmente, refere-se ao processo de fazer pós, filmes e recobrimentos de zirconia dopada e não dopada, através do controle da hidrólise de nitrato de zirconila,  $ZrO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ .

15- De uma maneira mais abrangente, esta invenção refere-se ao método de preparação do zircônia dopada e não dopada de sais intermediários, via processo sol-gel. Através da calcinação do gel seco, a temperaturas relativamente baixas, os nitratos são retirados deixando uma composição selecionada de óxidos mistos, combinados quimicamente, puro, uniforme e em estado finalmente dividido. A composição selecionada apresenta um estado desejado para a sinterização em um corpo denso. Da mesma forma o sol intermediário, sendo de natureza polimérica, pode ser depositado como um filme e um substrato. Calcinação subsequente leva a um recobrimento de um filme aderente de uma composição selecionada.

25- Este processo de obtenção de cerâmicas de zircônia dopadas e não dopadas com cátions metálicos difere do processo sol-gel convencional pela natureza dos precursores tanto da zircônia como dos cátions metálicos (alcóxidos). O processo difere daquele conhecido na literatura<sup>1,2</sup> pelo uso combinado de solventes orgânicos (etanol ou acetona ou metanol) com água na

30-

proporção ideal para a preparação de filmes e pós, ou seja, no controle da molaridade e da hidrólise da zircônia com ou sem aditivos.

O uso de zirconia é bem conhecido

- 05- do em cerâmica. Cerâmicas resistentes e tenazes são fabricadas a partir de zirconia estabilizada parcialmente e são presentemente testadas e usadas em aplicações de engenharia, particularmente onde se requer boas propriedades de resistência ao uso. Utiliza-se este material como
- 10- guia-fios, moldes para extrusão, cabeças para ciclos de separadores de material, e como válvulas de imersão para lingotamento contínuo de aço, entre outros. Por apresentar um ponto de fusão alto e ser inerte quimicamente, a zirconia estabilizada é extensivamente usada como
- 15- refratários. A condutividade iônica controlada em certas zircônias estabilizadas tornam-na úteis para serem usadas em vários dispositivos a saber: a) como sensores de oxigênio para controle de emissão de gases em automóveis, controle de oxigênio em aços, controle de combustão em fornos (para fusão de vidros tratamentos térmicos
- 20- usinas de termo-elétrica, etc); b) bombas de oxigênio para eletroquímica; c) células combustíveis de alta temperatura; d) elementos de resistência elétrica; e) eletrodos para geração de potência através de magneto hidrodinâmica, etc. Zircônia em forma pura ou estabilizada tem um índice de refração alto. Um dos grandes usos da zircônia é em vidrados cerâmicos como opacificante; este é baseado no alto índice de refração da zircônia. Por apresentar um índice de refração próximo ao do diamante ( $n = 2,42$ ), monocristais de zircônia cúbica substitui o diamante como peças decorativas. A habilidade de produzir cristais grandes, de grande qualidade ótica abrem a possibilidade de se produzir bastões de lasers, compostos de zircônia estabilizada com ítria e dopada com terras raras (Nd).
- 35-

Esta invenção utiliza a habilidade



	Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	s.al.
	Fe (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 9H <sub>2</sub> O	s.al.
	La (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O	v.s.al.
	Li (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	s.al.
05-	Mg (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 3H <sub>2</sub> O	s.al.
	Mn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O	v.s.al
	Ni (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	s.al.
	Pb (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	43% al.
	Sr (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s.al.
10-	Y (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O	v.s.al.
	Zn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	v.s.al

15- A estrutura molecular dos compostos não são conhecidos com precisão. Desta forma pode ser definido em termos empíricos. Propomos a estrutura conforme mostrado na Figura 1 anexa, na qual é vista a estrutura molecular dos compostos de zircônio obtido.

20- O precursor solúvel para sol-gel tem que ser solúvel no meio de reação e tem que ser suficientemente reativo para participar na formação do processo de gel. Desta maneira os componentes formadores da cadeia (monômeros ou colóides) tem que ser reativos em formas ativas após a precipitação da solução.

25- Existem dois meios de preparar o sol-gel nesta invenção: a) um componente orgânico como etanol, metanol ou acetona é adicionado em uma solução aquosa de nitrato de zirconila; b) água é adicionada em uma solução de etanol, metanol ou acetona de nitrato de zirconila. Ambos os métodos, a e b, formam o sol que leva a um gel em condições apropriadas de temperatura e tempo. Após secagem em ar ou liofilização, o composto resultante é um sólido branco amorfo, e é altamente solúvel em água. Análises de TG e DTA foram conduzidas em material liofilizado. Através dos resultados, não mostrados nesta descrição, foi confirmado que a decomposição térmica começou a 60°C e foi completa a 450°C quando ZrO<sub>2</sub> foi obtido como produto final. Concentração molar ótima de nitrato de zirconila - água - composto orgânico

depende do uso final do produto tais como processamento de pós, filmes ou recobrimentos. Na tabela 2 são mostrados faixas de concentrações nitrato de zirconila - água etanol preferíveis para a preparação dos vários produtos.

05-

Tabela 2 - Concentrações preparadas de nitrato de zirconila-água-etanol para fabricação de pós, recobrimentos e filmes.

10-	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (gramas)	Água (ml)	Etanol (ml)	Molaridade Final de nitrato de zirconila	Uso Preferido
	44,4	100	100-600	1,00-0,29	pó
15-	44,4	100	600-1000	0,29-0,18	recobrimento
	44,4	100	1000-1500	0,18-0,13	filme

20- Outras concentrações podem ser usadas para obter os produtos sol e gel.

Um sol coloidal claro e homogêneo é necessário para fabricação de filmes. Filmes homogêneos não são obtidos através de recobrimentos de substratos quando existe uma turbidez na solução ou precipitação. Em razão da taxa de hidrólise aumentar com a temperatura é possível evitar a formação de heterogeneidades pelo controle de temperatura. À temperatura de 0°C o ponto de gelação ou turbidez são evitados mesmo para um período de 3 meses. Então a fabricação de filmes altamente homogêneos pelo processo "dip coating", são utilizados sóis coloidais mantidos a 0°C.

35- A invenção pode ser mais ilustrada através dos seguintes exemplos. É entendido que os exemplos são dados somente a título de ilustração e não constitui limitações desta invenção. Muitas variações são possíveis sem afastar do escopo da presente invenção.

EXEMPLO 1

9102212

Formação de filmes de zircônia dopada (ZrO<sub>2</sub>+12mol%CeO<sub>2</sub>)

05- Para a preparação de filme de zircônia dopada com ceria, 4,44 gramas de ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O e 1,18 gramas de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O foram dissolvidos em 20 ml de água destilada, mantendo-se a agitação 300 ml de etanol foi adicionada até obter uma solução clara e homogênea. Este líquido foi colocado em um frasco fechado de 500 ml e resfriado a 0°C. Esta solução diluída forneceu 0,01 gramas de zircônia dopada com ceria por ml. Como substrato foi utilizado uma lâmina de vidro com a superfície plana e limpa. Imediatamente após a preparação e resfriamento da solução foi preparado o filme através da imersão da lâmina de vidro na solução e retirada à velocidade constante ("dip-coating") de 0,01 m/min. Os substratos, após secagem, foram então tratados termicamente em um forno elétrico à 500°C em ar por 1 hora.

20- Foi verificada a estabilidade do filme através do seguinte teste: foi fixada uma fita dux na superfície do filme e retirada bruscamente sem que houvesse qualquer danificação. Nenhum dos filmes puderam ser riscados por atrito com papel. Mesmo para uma ponta dura de aço foi necessário certa pressão para que houvesse algum dano no filme. Foram feitas microscopia eletrônica de varredura da superfície do filme com aumentos de 5000 e 10000 vezes. A superfície tem uma estrutura fina, uniforme, similar a da superfície não recoberta do substrato.

EXEMPLO 2

Síntese de pó cerâmico (ZrO<sub>2</sub>+3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

35- Para preparação de 3YZrO<sub>2</sub> (ZrO<sub>2</sub>+3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), uma solução de nitrato de zircônia foi preparada pela dissolução de 44,40 gramas de ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O e 2,27 gramas de Y<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O em 200 ml de água desti

lada com adição de 600 ml de etanol sob agitação até a obtenção de uma solução homogênea e clara. Este líquido foi colocado em um frasco fechado de 1 litro e aquecido a 50°C por 3 horas para a formação de um gel sólido. O gel branco amorfo foi liofilizado, seco a 100°C por 3 horas, moído a seco por um período de 24 horas, calcinado a 500°C por 1,4 horas, e moído em meio líquido por 24 horas. Após calcinação a zircônia foi totalmente estabilizada na fase tetragonal. Pó de zircônia estabilizado com ítria obtido apresentou tamanho de partículas 100% menores que 1 um livre de aglomerados e análise de raios-X mostrou pouca flutuação composicional para cada partícula.

## EXEMPLO 3

15-

Recobrimento de zircônia em aço inoxidável.

Para a preparação de recobrimento de zircônia em aço inoxidável, 44,4 gramas de  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  foi dissolvido em 100 ml de água destilada e 900 ml de etanol foi adicionado em constante agitação até a formação de uma solução homogênea. Lâminas de aço inoxidável (0,4 mm de espessura) foram limpas ultrasonicamente em acetona e usadas como substrato. Imediatamente após a preparação da solução, a lâmina foi imersa na solução e retirada desta a uma taxa de 0,1 m/min. O procedimento preciso de recobrimento e queima necessita ser acompanhado com cuidado. Antes da queima, a camada de sol deve ser adicionada através de sucessivas aplicações de imersões na solução de nitrato de zirconila. Após a secagem, o substrato foi tratado termicamente em um forno elétrico a 500°C em ar por 1 hora. A queima pode ser obtida através do aumento gradual da temperatura do forno.

15-

Resistência ao calor das lâminas de aço inoxidável foi aumentada pelo recobrimento com fil

9102212

-8-

9102212

mes de  $ZrO_2$ .

05- É entendido que nos exemplos precedentes (1 e 3) o etanol age induzindo hidrólises de  $ZrO(OH)NO_3$  e também como um solvente volátil empregado para permitir a formação de filmes extremamente finos. Está também dentro do escopo desta invenção o emprego de soluções não diluídas para formação de certos filmes.

10- É evidente que esta invenção não está limitada nos exemplos específicos descritos acima. Modificações e variações, bem como a substituição de equivalentes pode ser feito sem fugir do espírito desta invenção como definido nas reivindicações.

9102212

9102212

#### REIVINDICAÇÕES

1 - "PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE ZIRCONIA DOPADA E NÃO DOPADA PELA ROTA SOL-GEL USANDO NITRATO DE ZIRCONILA COMO MATERIAL DE PARTIDA", caracterizado por uma solução de nitrato de zirconila obtida pela dissolução de 0,17 moles  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  em 1 parte em volume de água para 1 a 6 partes em volume de etanol ou acetona ou metanol, determinando uma molaridade da solução entre 1,00 e 0,29, pela formação do gel a  $50^{\circ}C$  durante 3 horas, pela secagem em ar ou liofilização do gel até obter um sólido branco amorfo e pelo aquecimento até  $450^{\circ}C$  para obter um pó agregado de zircônia e pela moagem desses agregados obter um pó fino.

2 - "PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE ZIRCONIA DOPADA E NÃO DOPADA PELA ROTA SOL-GEL USANDO NITRATO DE ZIRCONILA COMO MATERIAL DE PARTIDA", caracterizado por uma solução de nitrato de zirconila obtida pela dissolução de 0,17 moles de  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  em 1 parte em volume de água para 1 a 6 partes em volume de etanol ou acetona ou metanol, determinando uma molaridade entre 1,00 e 0,29 pela adição à essa solução de 1 a 10 mol% de  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  ou de 1 a 6 mol% de  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  ou de 10 a 20 mol% de  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  ou de 10 a 20 mol% de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  ou de 1 a 10 mol% de  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  para obter zircônia estabilizada, pela formação de gel a  $50^{\circ}C$  durante 3 horas, pela secagem em ar ou liofilização do gel para obter um pó branco amorfo e pelo aquecimento até  $450^{\circ}C$  para obter um pó fino de zirconia estabilizada com céria, ou calcia, ou magnésia, ou ítria, ou lantânia ou mistura de dois ou mais dopantes mencionados acima e pela moagem dos agrega

dos para obter um pó muito fino.

05- 3 - "PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE ZIRCONIA DOPADA E NÃO DOPADA PELA ROTA SOL-GEL USANDO NITRATO DE ZIRCONILA COMO MATERIAL DE PARTIDA", caracterizado por uma solução de nitrato de zirconila obtida pela dissolução de 0,17 moles de  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  em 1 parte em volume de água para 1 a 6 partes de etanol ou acetona ou metanol, determinando uma molaridade de 1,00 a 0,29, pela adição a essa solução de quantidades apropriadas de 10-  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  ou de  $Be(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  ou de  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  ou de  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ou de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ou de  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  ou de  $Li(NO_3) \cdot 3H_2O$  ou de  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  ou de  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ou de  $Pb(NO_3)_2$  ou de  $Sr(NO_3)_2$  ou de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ou da combinação de dois ou mais dopantes (dentro do limite de solução 15- sólida desses cátions em zircônia), pela formação de um gel a  $50^\circ C$  durante 3 horas, pela secagem do gel em ar ou liofilização do gel até obter um sólido amorfo e pelo aquecimento à  $450-600^\circ C$  para obter um pó agregado de zircônia dopado com cátions metálicos ou compostos desses cátions com 20- a zircônia e pela moagem desses agregados até obter um pó muito fino.

25- 4 - "PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE ZIRCONIA DOPADA E NÃO DOPADA PELA ROTA SOL-GEL USANDO NITRATO DE ZIRCONILA COMO MATERIAL DE PARTIDA", caracterizado por uma solução de nitrato de zirconila obtida pela dissolução de 0,17 moles de  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  em uma parte em volume de água para 10 a 15 partes em volume de etanol ou acetona ou metanol, determinando uma molaridade de 0,18 a 0,13, pela adição a essa solução de quantidades apropriadas de um ou mais dos nitratos mencionados 30- nas reivindicações 2 e 3 (dentro do limite de solução sólida desses cátions em zircônia), pela manutenção da solução à  $0^\circ C$ ; pelo uso de uma superfície plana e limpa de vidro ou monocristal como substrato, pela imersão com velocidade constante ("dip-coating") ou rotação com velocidade constante ("spinning") do sol na superfície do substrato para obter um filme fino, pela secagem do sol em ar 35-

9102212

9102212

à 100°C, e pelo aquecimento do filme a 500°C em ar por 1 hora.

- 5 - "PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE ZIRCONIA DOPADA E NÃO DOPADA PELA ROTA SOL-GEL USANDO NITRATO DE ZIRCONILA COMO MATERIAL DE PARTIDA", caracterizado por uma solução de nitrato de zirconila, obtida pela dissolução de 0,17 moles de  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  em 1 parte em volume de água para 6 a 10 partes de etanol ou acetona ou metanol, determinando uma molaridade de 0,29 a 0,18, pela adição a essa solução de quantidades apropriadas de um dos nitratos mencionados nas reivindicações 2 e 3 (dentro do limite de solução sólida desses cátions em zircônia), pela manutenção da solução a 0°C, pelo uso de uma lâmina de aço inoxidável ou de outro metal, com superfície limpa e plana, através de imersão repetitiva com velocidade constante ("dip-coating") até obter a espessura do recobrimento desejado, pela secagem do recobrimento em ar a 100°C, pela calcinação do recobrimento a 500°C por uma hora.

9102212

9102212

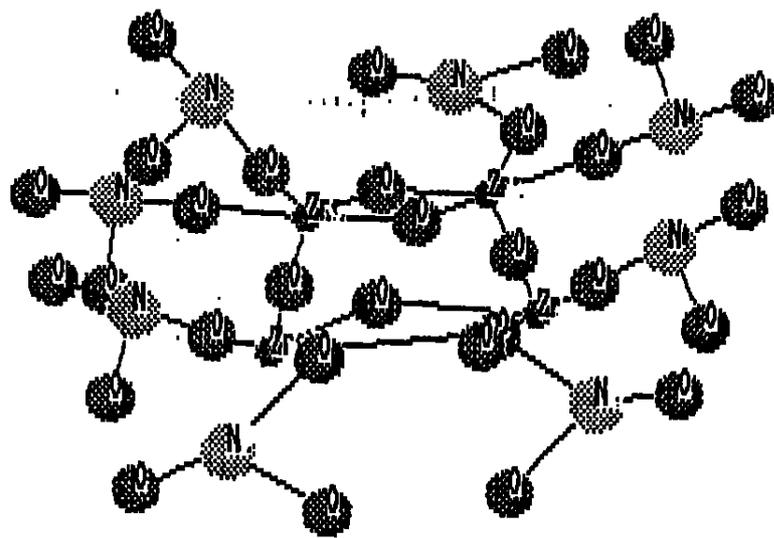


FIG. 1

9102212

9102212

#### RESUMO

Patente de Invenção "PROCESSO DE PRERARAÇÃO DE ZIRCONIA DOPADA E NÃO DOPADA PELA "ROTA SOL-GEL USANDO NITRATO DE ZIRCONILA COMO MATERIAL DE PARTIDA", compreendendo as etapas de preparação de uma solução de nitratos de zirconila e outros nitratos metálicos em solução aquosa com composto orgânico de etanol metanol ou acetona, através do controle de molaridade. Embora não limitantes, valores ideais para molaridade das soluções são: entre 1,00 e 0,29 para obtenção de pó entre 0,29 e 0,18 para obtenção de superfície recoberta e entre 0,18 e 0,13 para obtenção de filmes finos. Manter a solução a 0°C para formação de filmes finos por imersão do substrato ou monocristal com velocidade constante ("dip-coating") ou por rotação a velocidade constante ("spinning"), ou para recobrimento de superfícies metálicas através de imersões sucessivas do substrato metálico a velocidade constante ("dip-coating"). Elevar a solução à 50°C para hidrolização e formação de um gel em forma de pó, secagem do pó ou liofilização, calcinação e moagem dos aglomerados.