



**CNEN/SP**

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

# **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SOLUÇÕES SÓLIDAS DE $ZrO_2:CeO_2$**

**DANIELA MORAES ÁVILA**

**Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear.**

**Orientador:  
Dra. Eliana N. S. Muccillo**

**São Paulo  
1997**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

*Síntese e Caracterização de Soluções Sólidas  
de  $ZrO_2$ :  $CeO_2$*

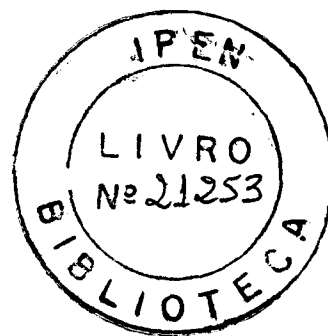
*Daniela Moraes Ávila*

Dissertação apresentada como  
parte dos requisitos para obtenção  
do Grau de Mestre em Ciências  
na Área de Tecnologia Nuclear.

Orientadora: Dra. Eliana N. S. Muccillo

São Paulo

1997



*Ao meu falecido pai, Leopoldo, que foi o primeiro  
a plantar em mim o gosto pela Ciência.*

*À minha querida mãe, Conceição, mulher  
batalhadora e meu espelho.*

*Aos meus queridos irmãos, Betina,  
Vanessa e Juliano.*

## *Agradecimentos*

À Dra. Eliana N. S. Muccillo pela dedicação, incentivo, apoio e carinho na orientação e desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Reginaldo Muccillo pelo incentivo, apoio, e proveitosas discussões.

Ao Dr. Carlos A. S. Queiroz pela orientação na etapa de purificação do óxido de cério. Ao técnico Carlos A. Silva, pelo auxílio no laboratório de Troca Iônica.

À Zirconia Sales pelo óxido de zircônio.

Ao pesquisador Adriano Giardino pelo fornecimento do óxido hidratado de zircônio da Usina Piloto de Produção Experimental de Óxido de Zircônio do IPEN.

Ao Dr. Lúcio C. M. Pinto pela utilização do programa Quantikov de análise microestrutural.

À Dra. Ana Helena A. Bressiani pelas proveitosas discussões sobre análise microestrutural.

A todos os pesquisadores e técnicos envolvidos na etapa de caracterização: Dra. Ana Maria G. Figueiredo e Regina ; Solange da Silva; Ana Lúcia E. Godoy; Celso V. Moraes; à Coordenadoria de Caracterização de Materiais.

A todos do Grupo de Materiais Cerâmicos pela ajuda e apoio: Sr. Donis Perini, Yone V. França, Rosa M. R. Pasotti, Ivana C. Cosentino, Fábio C. Fonseca, Daniel Moraes, Izabel R. Ruiz, Vanderlei Ferreira, Luis A. Gênova e Valter Ussui. A todos os amigos da “Metalurgia”.

À FAPESP (processo nº 92/2962-6), à FINEP (PADCT- Terras Raras), ao IPEN e à CNEN pelo suporte financeiro.

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SOLUÇÕES SÓLIDAS DE $ZrO_2: CeO_2$

*Daniela Moraes Ávila*

## RESUMO

Cerâmicas de zircônia contendo 11% mol de céria foram preparadas pela técnica da coprecipitação dos hidróxidos. O principal objetivo deste estudo foi obter pós com elevada sinterabilidade, utilizando esta técnica na sua forma mais simples, isto é, sem as etapas de moagem, classificação granulométrica, cristalização e procedimentos especiais de secagem do precipitado. Para isto, algumas das variáveis de processamento foram estudadas e otimizadas. Para fins comparativos foram também preparadas soluções sólidas contendo de 8 a 20% mol  $CeO_2$  pela técnica de mistura de pós. Os principais objetivos do estudo das propriedades elétricas destas cerâmicas foram verificar o comportamento da resistividade com a composição e se a introdução de  $Ce^{3+}$ , durante a síntese por coprecipitação, produz mudanças consideráveis na resistividade elétrica da cerâmica sinterizada.

Os principais resultados mostram que: 1- a densificação das cerâmicas sintetizadas por coprecipitação independe do material precursor, embora este influencie o tamanho médio de grãos; 2- com a otimização da síntese por coprecipitação e da escolha do precursor, foi possível obter cerâmicas com 98% da densidade teórica e tamanho médio de grão igual a 500 nm; 3- a resistividade elétrica da zircônia-céria aumenta com o teor de céria e 4- a introdução do  $Ce^{3+}$  não produz alterações significativas na resistividade elétrica.

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $\text{ZrO}_2$ : $\text{CeO}_2$ SOLID SOLUTIONS

*Daniela Moraes Ávila*

## ABSTRACT

$\text{ZrO}_2$ : 11 mol%  $\text{CeO}_2$  ceramic specimens have been prepared by the technique of coprecipitation of hydroxides. The main purpose was to obtain high sinterable powders by means of that technique in its simplest route, namely, without powder milling and sieving, crystallization and special procedures for precipitate drying. To accomplish that, some processing variables have been studied and optimized.  $\text{ZrO}_2$ : 8 to 20 mol%  $\text{CeO}_2$  solid solutions have also been prepared by the powder mixture technique for comparison purposes. Electrical properties of sintered pellets have been studied for determining the dependence on composition and on  $\text{Ce}^{3+}$  content.

The main results show that: 1- the densification of the sintered zirconia-ceria pellets does not depend on the starting materials, but the average grain size does; 2- zirconia-ceria sintered pellets having 98% of the theoretical density and 500 nm of average grain size have been obtained after optimizing the coprecipitation synthesis procedures and the choice of the starting materials; 3- the electrical resistivity of zirconia-ceria pellets increases with the increase in cerium content; and 4-  $\text{Ce}^{3+}$  content does not lead to changes in electrical resistivity of zirconia-ceria pellets.

# *Sumário*

<b>1- Introdução</b> .....	1
<b>2- O sistema Zircônia-Céria: Técnicas de Síntese e Caracterização Elétrica</b>	
2.1- O Sistema Zircônia-Céria.....	3
2.2- Técnicas de Síntese.....	7
2.3- Condutividade Elétrica.....	19
2.4- Revisão Bibliográfica.....	24
2.4.1- Síntese por Mistura dos Pós e Coprecipitação.....	24
2.4.2- Medidas Elétricas.....	28
<b>3- Materiais e Métodos</b>	
3.1- Preparação dos Pós.....	32
3.1.1- Precursores.....	32
3.1.2- Síntese dos Pós.....	32
3.2- Elaboração dos Corpos de Prova.....	34
3.3- Caracterizações Física, Química e Microestrutural.....	36
3.3.1- Pós Cerâmicos.....	36
3.3.2- Cerâmica à Verde.....	39
3.3.3- Cerâmica Sinterizada.....	40
3.4- Medidas Elétricas.....	41
<b>4- Resultados e Discussão</b>	
4.1- Mistura de Pós.....	42
4.1.1- Caracterização dos Pós.....	42
4.1.2- Caracterização das Pastilhas.....	47
4.1.3- Medidas Elétricas.....	48
4.2- Coprecipitação dos Hidróxidos.....	57
4.2.1- Otimização das Variáveis.....	57

4.2.2.1- Caracterização dos Pós.....	65
4.2.2.2- Caracterização dos Corpos de Prova.....	68
4.2.2.3- Medidas Elétricas.....	73
<b>5- Conclusões.....</b>	<b>82</b>
<b>Anexo I: Preparação do Nitrato de Cério de Alta Pureza.....</b>	<b>83</b>
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>89</b>

## *1- Introdução*

As cerâmicas à base de zircônia ( $ZrO_2$ ) têm um leque de aplicações bastante grande, baseado na combinação das suas singulares propriedades, como alto ponto de fusão, altos valores de resistência à corrosão, tenacidade à fratura e resistência mecânica, boa resistência ao choque térmico e alto índice de refração. A sua utilização em meios de moagem, sensores de oxigênio e ferramentas de corte, tem sido possível devido ao bom entendimento das transformações de fases e do desenvolvimento da microestrutura destes materiais [1].

A zircônia pura apresenta, desde a temperatura ambiente até a temperatura de fusão ( $\sim 2680$  °C), três tipos de fases polimórficas: monoclinica (até  $\sim 1170$  °C), tetragonal (entre  $\sim 1170$  e  $\sim 2370$  °C) e cúbica (acima de  $\sim 2370$  °C). Durante o resfriamento, a transformação de fase tetragonal para monoclinica ( $t \rightarrow m$ ) exibe uma expansão volumétrica de 3 a 5%, que gera microtrincas ao redor das partículas transformadas, tornando o corpo cerâmico sinterizado extremamente frágil, o que inviabiliza a utilização da zircônia pura. Contudo, com a adição de certos cátions (como, por exemplo,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Y^{3+}$  e íons de terras raras), as fases tetragonal e cúbica podem ser parcial (PSZ) ou totalmente (FSZ) estabilizadas à temperatura ambiente, dependendo da quantidade adicionada de cátion estabilizante e/ou dos tratamentos térmicos utilizados. As cerâmicas de zircônia policristalina estabilizadas totalmente na fase tetragonal (TZP) são densas e possuem microestrutura homogênea, necessitando de temperaturas de sinterização não muito elevadas (1300-1500 °C). Os grãos são inferiores a um tamanho crítico e exercem compressão entre eles para evitar a transformação martensítica espontânea da fase  $t \rightarrow m$ . Essa transformação depende não apenas da quantidade e do tipo de estabilizante, mas também da densidade do material após a sinterização [1].

O óxido de ítrio ( $Y_2O_3$ ) é um dos aditivos que apresenta os melhores resultados para a obtenção da zircônia estabilizada, devido a baixa temperatura de transformação eutectóide no sistema  $ZrO_2: Y_2O_3$  quando comparada àquelas dos sistemas  $ZrO_2: CaO$  e  $ZrO_2: MgO$  [2]. Além disso, essas cerâmicas apresentam altos valores de resistência mecânica (10-12 GPa) e tenacidade à fratura (6-15  $MPa \cdot m^{1/2}$ ) [3]. No entanto, suas propriedades se degradam em atmosferas úmidas, provocando a desestabilização da fase

tetragonal. O sistema  $ZrO_2$ :  $CeO_2$  é alternativo por ter vantagens, como menor preço, larga faixa de solubilidade da céria na zircônia [4], melhor performance em ambientes úmidos [5] e boas propriedades mecânicas (resistência mecânica de 7-10 GPa e tenacidade à fratura de 6-30  $MPa \cdot m^{1/2}$ ) [3]. As principais desvantagens deste sistema são associadas aos baixos valores de condutividade iônica, a possibilidade de apresentar condutividade parcialmente eletrônica em atmosferas redutoras e a dificuldade de sinterização [6]. Entretanto, considerando suas boas propriedades mecânicas, essas cerâmicas têm alto potencial de aplicação para fins estruturais e como membrana semipermeável ao oxigênio, devido à possibilidade de condução mista.

Para se atingir as propriedades desejadas nas cerâmicas é fundamental o controle das fases cristalinas presentes na temperatura de trabalho e de sua microestrutura, para garantir a homogeneidade das propriedades finais nos materiais sinterizados. Várias técnicas têm sido usadas para a preparação de cerâmicas densas via reações nas fases sólida e em solução. Dentre elas destacam-se as de mistura de óxidos, que é uma síntese convencional na preparação desses materiais, e a de coprecipitação dos hidróxidos, que é uma das técnicas não-convencionais mais comuns e antigas.

O objetivo deste trabalho é preparar e caracterizar cerâmicas densas de zircônia-céria obtidas pela técnica de coprecipitação. Com a finalidade de se evitar o procedimento de moagem, algumas variáveis envolvidas no processamento químico foram sistematicamente estudadas e otimizadas. Para fins comparativos, foram também preparadas amostras por mistura de pós. Foi feito também o estudo da condutividade elétrica pela técnica de espectroscopia de impedância, a fim de se verificar se a introdução do cátion estabilizante na forma  $Ce^{3+}$  [7] permite uma melhoria nesta propriedade.

No capítulo 2 serão abordados os aspectos mais relevantes do sistema zircônia-céria, os parâmetros envolvidos na otimização da síntese pela técnica de coprecipitação, e uma breve introdução à técnica de espectroscopia de impedância. No capítulo 3 serão apresentados os materiais utilizados e os métodos de caracterização empregados nos pós e corpos de prova. No capítulo 4 serão apresentados e discutidos os principais resultados, e no capítulo 5 serão apresentadas as conclusões. No anexo I será descrita a etapa de preparação do nitrato de cério de alta pureza utilizado neste trabalho.

## *2- O Sistema Zircônia-Céria: Técnicas de Síntese e Caracterização Elétrica*

### *2.1- O Sistema Zircônia-Céria*

O sistema zircônia-céria vem sendo estudado como uma alternativa à  $ZrO_2: Y_2O_3$ , pois esta cerâmica apresenta degradação a baixa temperatura em presença de umidade. Micro e macrotrincas são formadas entre 200 e 300 °C ao ar, resultando na perda completa da resistência mecânica desta cerâmica [8-11].

As relações de fase do sistema zircônia-céria foram estudadas por vários pesquisadores [12-19] e ainda existem muitas divergências entre os diagramas sugeridos, principalmente em temperaturas inferiores a 1400 °C, quanto a posição do ponto eutectóide e a existência ou não da solução sólida  $Ce_2Zr_3O_{10}$ .

Os primeiros estudos [12] foram feitos através da difração de raios X. Amostras contendo de 0 a 100% mol de céria foram sinterizadas a 2000 °C por 2 horas, submetidas a três tipos de tratamentos térmicos: resfriamento dentro do forno, 1375 °C por 336 horas ou 1100 °C por 1000 horas. As principais conclusões tiradas neste trabalho foram que (curvas A na Figura 2.1):

- a adição de céria à zircônia reduz a temperatura de transformação  $t \rightarrow m$  e, que nenhuma transformação é observada até a temperatura ambiente quando o teor de céria é superior a 13% mol;

- até ~ 10% mol a solução sólida tetragonal se transforma em monoclinica ao longo de uma linha deduzida de medidas dilatométricas da temperatura ambiente a 1200 °C;

- à 2000 °C, zircônia e céria são completamente solúveis e formam uma extensa região de solução sólida cúbica do tipo fluorita acima de 24% mol de céria; e

- à 1375 °C, entre 20 e 65% mol de céria, existe uma região de duas fases (tetragonal e cúbica) que aumenta com a redução da temperatura, pois à 1100 °C esta região de duas fases se estende entre 20 e 85% mol de céria.

Posteriormente [13], foi mostrado que a zircônia foi retida completamente na fase tetragonal para composições contendo  $\geq 12\%$  mol de céria, preparadas pela técnica de mistura de pós.

Uma coletânea dos estudos de diversos autores sobre este sistema é mostrada na Figura 2.1 [14].

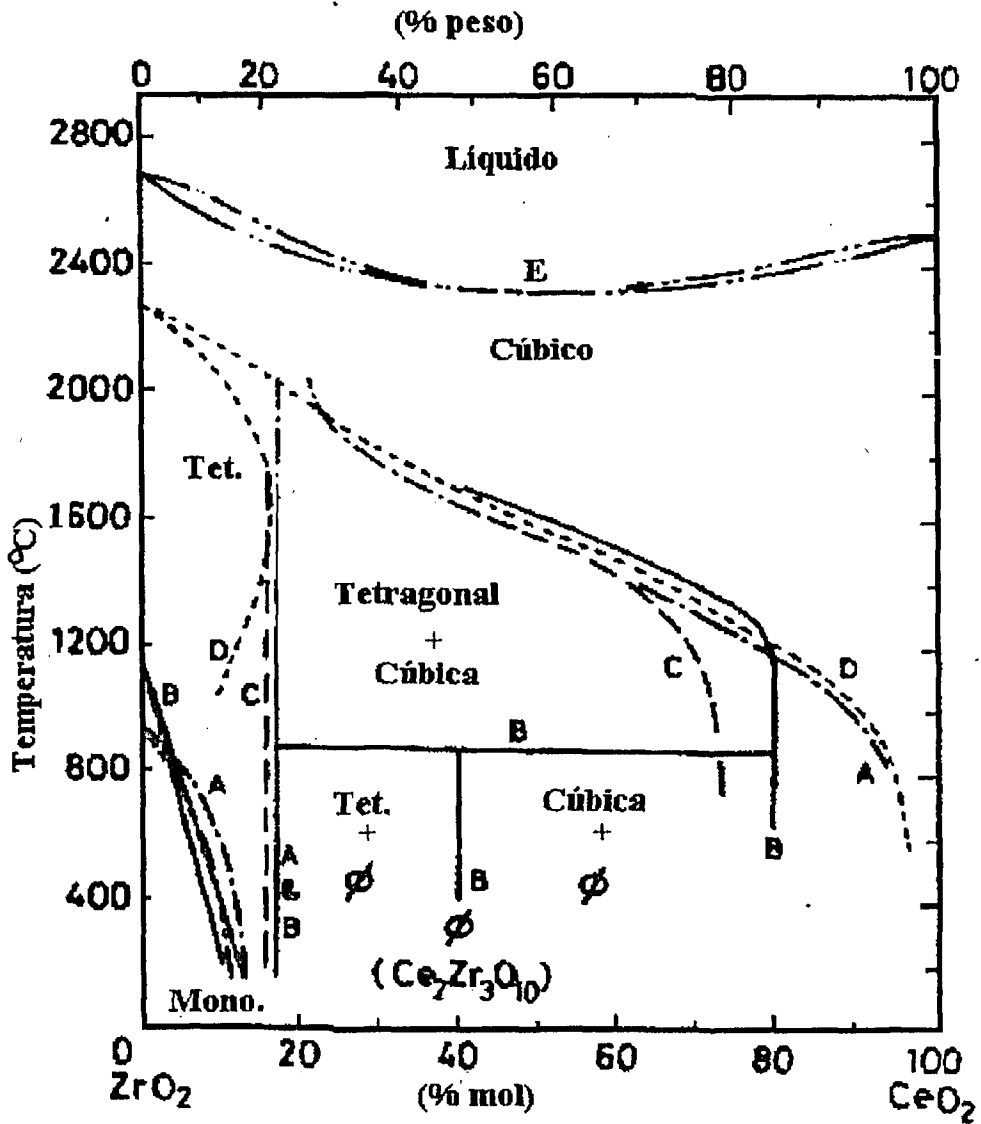


Figura 2.1: Diagrama de fases do sistema  $ZrO_2:CeO_2$  [14]. Curvas A [12], curvas B [15], curvas C [16], curvas D [17] e curva E [18].

As curvas B da Figura 2.1 foram obtidas com amostras sinterizadas a 1400 °C [15]. Foram feitas medidas de condutividade elétrica, nas quais se verificou a existência do composto  $Ce_2Zr_3O_{10}$  como uma fase estável abaixo de 870 °C. As curvas mostram que a redução parcial de  $Ce^{4+}$  para  $Ce^{3+}$  pode ocorrer a alta temperatura ao ar. No entanto, a quantidade de  $Ce^{3+}$  é muito pequena abaixo de 1600 °C. Assim, o sistema ternário  $ZrO_2-CeO_2-Ce_2O_3$  pode ser representado por um pseudo-sistema  $ZrO_2-CeO_2$  abaixo desta temperatura ao ar. As curvas D foram obtidas a partir de cálculos termodinâmicos, com base em um modelo de solução regular, usando-se dados termoquímicos estimados [17]. Estas curvas mostram que os limites das fases tetragonal e cúbica abaixo de 1400 °C são menores que os resultados experimentais.

Estudos com amostras preparadas pela técnica hidrotérmica abaixo de 1400 °C [14] resultaram no diagrama de fases da Figura 2.2. Foram obtidas amostras com 100% de fase tetragonal com concentrações de céria inferiores a 18% mol. A fase tetragonal se decompõe por uma reação eutectóide entre 1000 e 1100 °C em monoclinica e cúbica. A 1400 °C e com concentrações superiores a 18% mol de céria, forma-se uma mistura de fases tetragonal e cúbica.

Recentemente, este sistema foi estudado através de análise térmica diferencial (DTA), expansão térmica e determinação da tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) pela técnica de microindentação [19]. As amostras foram tratadas termicamente a várias temperaturas (720 a 2000 °C) por tempos suficientemente longos para se estabelecer o equilíbrio termodinâmico. Verificou-se que a adição de céria diminui a temperatura de transformação  $t \rightarrow m$  da zircônia de 990 °C para  $150 \pm 50$  °C, na qual existiria um ponto eutectóide à ~ 15% mol de céria. Além disso, foi observada a presença do composto binário  $Ce_2Zr_3O_{10}$  estável abaixo de 800 °C. Estes resultados concordam com os de outros pesquisadores [13, 14] quanto à existência do ponto eutectóide, embora as temperaturas sejam diferentes. Estes não verificaram a existência da fase  $Ce_2Zr_3O_{10}$ .

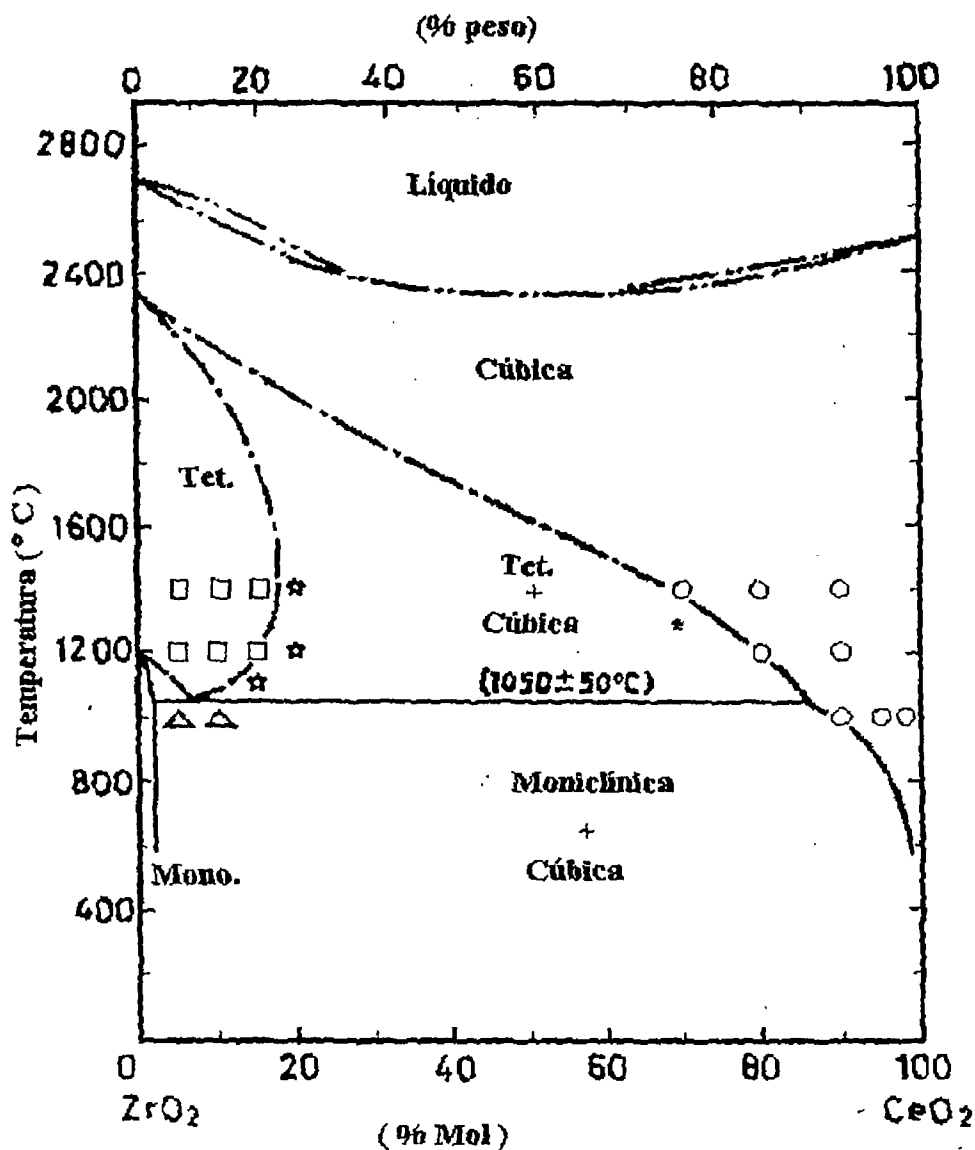


Figura 2.2: Diagrama de fases do sistema ZrO<sub>2</sub>: CeO<sub>2</sub> obtido com amostras preparadas pela técnica hidrotérmica abaixo de 1400 °C [14].

Como características mais relevantes deste sistema pode-se ressaltar:

- extensa formação de solução sólida substitucional entre a céria e a zircônia;
- para composições entre 12 e 18% mol de céria, a solução sólida apresenta a estrutura tetragonal nas temperaturas que são normalmente empregadas nos tratamentos térmicos de sinterização; e
- para concentrações superiores a 18% mol de céria, há formação das fases tetragonal e cúbica.

## *2.2- Técnicas de Pintese*

O aprimoramento das técnicas de processamento cerâmico tem como objetivo atingir uma densidade máxima do pó compactado durante a sinterização, para minimizar a quantidade e o tamanho de defeitos estruturais na cerâmica final [20].

A zircônia estabilizada pode ser obtida por mistura mecânica de pós e por processamento químico, cujas técnicas mais utilizadas são a coprecipitação dos hidróxidos e o sol-gel.

A técnica denominada mistura de pós envolve a mistura dos materiais de partida, normalmente óxidos e carbonatos, seguida de homogeneização ou moagem. Os pós são então calcinados e a seqüência de tratamentos térmicos pode ser repetida várias vezes com estágios intermediários de desaglomeração. A moagem é feita para se produzir um material com tamanho de partículas mais uniforme, utilizando-se meios de moagem de zircônia ou alumina, à seco ou em meio líquido, sem ou com a adição de agentes defloculantes. A grande desvantagem é que esta etapa pode introduzir impurezas indesejáveis presentes nos meios de moagem [7], embora tenha se mostrado necessária tanto na preparação por mistura mecânica de pós como pela técnica química de coprecipitação para o sistema zircônia-céria [21-26]. O tamanho médio das partículas deve ser consideravelmente pequeno para que, após a sinterização, a estrutura tetragonal possa ser retida à temperatura ambiente.

Esta técnica apresenta como principal vantagem a facilidade de preparação. No entanto, apresenta desvantagens, tais como pouca homogeneidade química, possibilidade de formação de aglomerados densos, altas temperaturas de sinterização e tamanhos grandes de grão.

A técnica de coprecipitação dos hidróxidos ou precipitação simultânea pode ser feita com equipamentos comuns de laboratório em pequena escala, embora também seja usada em escala industrial. Esta técnica envolve a preparação de uma solução homogênea contendo os cátions de interesse e a mistura com um agente precipitante, normalmente outra solução, para exceder o produto de solubilidade de algumas espécies contendo os cátions desejados. O precipitado é separado da solução por filtração e freqüentemente decomposto termicamente no produto cerâmico final. Embora

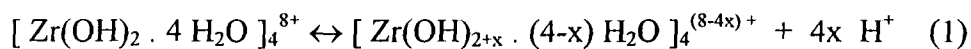
conceitualmente simples, as variáveis do processamento devem ser controladas para se obter resultados satisfatórios [27]. As principais vantagens são o controle da composição, obtenção de um grau elevado de homogeneidade, alta sinterabilidade (densificação em temperaturas não muito elevadas), possibilidade de se obter fases metaestáveis na temperatura ambiente, e aumento da velocidade de formação de solução sólida [28].

Para que sejam obtidos corpos densos pela técnica de coprecipitação, um grande número de variáveis deve ser estudado e otimizado. Abaixo será apresentada uma breve revisão dos principais parâmetros envolvidos nesta técnica: concentrações da solução dos cátions e do agente precipitante; forma, pH e temperatura de coprecipitação, envelhecimento ou digestão do precipitado, lavagem, secagem, temperatura de calcinação, pressão de compactação e sinterização.

*Forma de Coprecipitação*: A coprecipitação pode ser desenvolvida de forma direta, adicionando-se o agente precipitante sobre a solução contendo os sais precursores. No entanto, foi mostrado que a precipitação inversa (sais precursores sobre o agente precipitante) tem a vantagem de evitar problemas de segregação [29].

A velocidade da adição das soluções dos cátions sobre o agente precipitante também é um fator relevante na preparação destas cerâmicas.

As soluções de cloreto ou oxiclreto de zircônio são altamente ácidas, e isto se deve à hidrólise descrita na equação (1):



A adição de uma base acelera o processo deslocando o equilíbrio para a direita. Foi demonstrado [30] que a adição rápida do agente precipitante aumenta o número de hidroxilas de tal forma que a polimerização ocorre rapidamente e em várias direções de uma só vez. Não há tempo para formar um arranjo ordenado de tetraedros e, portanto, forma-se um gel amorfo, que após aquecimento mantém a estrutura monoclinica. Para valores de pH entre 7 e 11, quanto mais longo o processo de precipitação, maior é a quantidade de fase tetragonal formada [30].

Os aspectos de formação da fase tetragonal em função do pH e da velocidade de precipitação, e a possibilidade de transformação t→m, são bastante complicados e devem

ser considerados em termos de vários fatores, como tempo, temperatura, atmosfera e procedimento de preparação [31].

*Concentração da Solução dos Cátions* : A concentração da solução contendo os cátions a serem coprecipitados governa a morfologia do precipitado e do composto resultante. Pirohafnatos de terras raras coprecipitados com soluções de concentração entre 10 e 25 g/L resultaram em materiais de densidade superior aos coprecipitados com soluções mais concentradas (entre 100 e 150 g/L) [32].

*Concentração da Solução do Agente Precipitante* : Para amostras de zircônia-magnésia, quanto maior a concentração da solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (15 a 0,2 N), menores são a temperatura de cristalização, a temperatura inicial de transformação  $t \rightarrow m$  e o conteúdo de íons cloreto provenientes dos materiais de partida [33].

*Temperatura de Coprecipitação* : Geralmente, a solubilidade das substâncias aumenta com a temperatura [34]. No entanto, existem compostos que apresentam comportamento oposto. O óxido hidratado de zircônio, por exemplo, é insolúvel em água quente, mas apresenta uma solubilidade de  $\sim 0,02$  g/mL em água fria. Neste caso, as etapas de precipitação, filtração e lavagem devem ser realizadas preferencialmente acima da temperatura ambiente [35].

A formação dos precipitados é governada por dois efeitos: nucleação e crescimento dos cristais [36]. Nucleação é o processo que gera dentro de uma fase “mãe” metaestável os fragmentos iniciais de uma fase nova e mais estável, capaz de desenvolver espontaneamente fragmentos maiores.

A teoria proposta para explicar o mecanismo de crescimento dos cristais assume que as partículas são pequenos cubos. Quando uma partícula é adsorvida numa das faces do cristal, ela perde uma pequena quantidade de energia, mas retém a liberdade de movimento relativo na superfície. Eventualmente, ela pode recuperar energia e escapar para a solução e se difundir até ser atraída novamente por outras partículas. Neste caso, ela perde a energia extra e começa a fazer parte de uma das faces. Desta forma, são formadas as faces completas do cristal. O crescimento continua até que a supersaturação

do material precipitante seja eliminada. Geralmente, os cristais maiores crescem às custas dos menores, pois estes têm uma solubilidade maior. Como resultado, a solução fica supersaturada dos cristais maiores. A velocidade de crescimento das partículas depende dos seguintes fatores:

- da quantidade de material disponível;
- da viscosidade do meio, que controla a velocidade de difusão do material para a superfície da partícula;
- da facilidade com que o material é corretamente orientado e incorporado ao retículo cristalino da partícula;
- da adsorção de impurezas na superfície, que inibem ou promovem o crescimento; e
- da agregação partícula-partícula.

Portanto, a nucleação controla o número, o tamanho, a estrutura, a morfologia e a pureza dos cristais precipitados; e a velocidade de crescimento determina o tamanho das partículas do precipitado. Desta forma, um elevado grau de dispersão é obtido quando a velocidade de nucleação é alta e a velocidade de crescimento das partículas é baixa [36].

No caso da precipitação da zircônia, para um mesmo valor de pH, quanto maior a temperatura, maior a fração de fase monoclinica e menor o tamanho médio de cristalitos [37].

Apesar da temperatura de coprecipitação ser uma variável de processo importante, é pouco estudada. A coprecipitação da zircônia-céria é feita normalmente a temperatura ambiente [38, 39].

pH: O pH da solução onde a zircônia é precipitada define a fase cristalina após a calcinação dos materiais entre 400 e 600 °C. Para a zircônia pura, valores de pH entre 6,5 e 10,4 produzem a fase monoclinica e, entre 3-4 e 13-14, a fase tetragonal [33, 39, 40]. Quanto maior o pH, maior o volume total de poros, influenciado pela etapa de desidratação do óxido hidratado [41]. Além disso, o pH pode influenciar no equilíbrio de adsorção de ânions na superfície da zircônia e na distribuição do tamanho de poros [38, 42]. A eliminação de íons cloreto é dificultada devido a variação de pH durante a precipitação, porque pode ocorrer interação entre esses íons e a superfície das partículas, ou formar uma estrutura de microporos no material.

Para os sistemas  $ZrO_2-CeO_2$  e  $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$ , o melhor pH é  $\sim 10$ , pois maiores quantidades de céria e ítria entram em solução sólida, maiores são os valores de densidade relativa, área de superfície específica, dureza e tenacidade à fratura [38, 39, 40].

Os hidróxidos de zircônio e cério ( $Ce^{4+}$  e  $Ce^{3+}$ ) começam a precipitar em valores de pH iguais a 2; 2,7 e 7,4, respectivamente [36].

*Envelhecimento ou Digestão da Solução de Precipitação* : Esta etapa consiste em manter o precipitado em repouso na solução de precipitação por um tempo longo a temperatura ambiente após o término da precipitação. O objetivo é obter uma precipitação completa para permitir uma filtração rápida. Durante o processo de digestão as partículas muito pequenas, cuja solubilidade é maior, tendem após a precipitação, a passar à solução, e se depositar sobre as maiores. Os cristais formados têm provavelmente formas irregulares e possuem superfícies relativamente grandes. Após a digestão, os cristais tendem a se tornar mais regulares e densos, resultando em um decréscimo da área superficial. O resultado líquido da digestão é normalmente a redução da extensão de contaminação e o aumento do tamanho das partículas [35].

*Lavagem*: A lavagem do precipitado é necessária para remover compostos solúveis presentes na solução de precipitação. Deve-se usar o mínimo volume possível de líquidos de lavagem, pois nenhum precipitado é absolutamente insolúvel. Além disso, é sempre melhor lavar com pequenas porções do líquido, deixando drenar bem cada lavagem, do que com uma ou duas grandes porções. O líquido ideal deve estar, tanto quanto possível, de acordo com as seguintes condições: não deve ter ação solvente ou dispersiva sobre o precipitado, mas dissolver facilmente as substâncias estranhas; não deve formar um produto volátil ou insolúvel com o precipitado; deve ser volatilizado facilmente à temperatura de secagem; e não deve conter qualquer substância que possa interferir com as determinações subseqüentes no filtrado [34]. Em geral, não se deve utilizar água pura, a não ser que se tenha absoluta certeza de que ela não dissolverá quantidades apreciáveis do precipitado nem o peptizará. Se o precipitado é apreciavelmente solúvel em água, usualmente se adiciona um íon comum, porque todos

os eletrólitos são menos solúveis em uma solução diluída contendo um dos seus íons do que em água pura.

A lavagem é uma etapa importante para se evitar o crescimento indesejável dos cristais e a formação de pós aglomerados [43]. Existem basicamente dois tipos de aglomerados [24]:

- os fracos, que se desintegram durante a compactação do corpo de prova à verde, não impedindo a densificação; e
- os densos, que por não se desintegrarem mesmo quando sujeitos a altas pressões de compactação, podem resultar em densificação incompleta.

Cristalitos grandes e elevado grau de aglomeração afetam a distribuição do tamanho de poros após a compactação [44], resultando em baixa sinterabilidade, no caso dos aglomerados serem densos [43]. Além disso, a estabilidade térmica da fase tetragonal formada é reduzida drasticamente pelos efeitos relacionados à natureza do solvente usado na lavagem do precipitado [38, 41]. Pós finos sinterizam melhor, isto é, mais rápido e/ ou a temperaturas mais baixas que os pós com aglomerados densos, porque há maior área de superfície específica por unidade de volume e as distâncias de transporte são menores. Vários líquidos têm sido utilizados para a lavagem de cerâmicas à base de zircônia: água e etanol [22-24, 45], água e metanol [38, 46], água, seguido de acetona-tolueno-acetona (ATA) [43, 46], e água e isopropanol [46].

O material lavado apenas com água apresenta duas populações distintas de poros, inter e intra-aglomerados, que diferem em tamanho (de uma a duas ordens de grandeza). No material lavado com etanol, a variação é muito estreita. A flutuação no tamanho de poros provoca uma variação local de densificação, porque os poros pequenos localizados dentro dos aglomerados retraem muito mais rápido que os poros interaglomerados. Por isso, o material lavado com água é composto de áreas bem densas separadas por buracos relativamente grandes. Já o material lavado com álcool sinteriza uniformemente, pois é constituído de aglomerados fracos e tem poros de tamanhos mais uniformes [45].

Foi sugerido que a tensão superficial maior da água comparada à do álcool provoque forças de capilaridade mais altas e, portanto, a formação de aglomerados densos nos pós lavados com água [47, 48]. No entanto, em ambos os casos, a pressão de capilaridade é extremamente alta, o que não explica a diferença de comportamento.

A melhor explicação se encontra no estudo da química de superfície dos pós. A interação do etanol com o óxido hidratado de zircônio durante a lavagem resulta na troca de grupos hidroxila por grupos etóxi. A formação destes grupos etóxi é a base do controle de aglomeração dos pós de zircônia, como descreve o modelo de LEE e READEY [25, 49] na Figura 2.3.

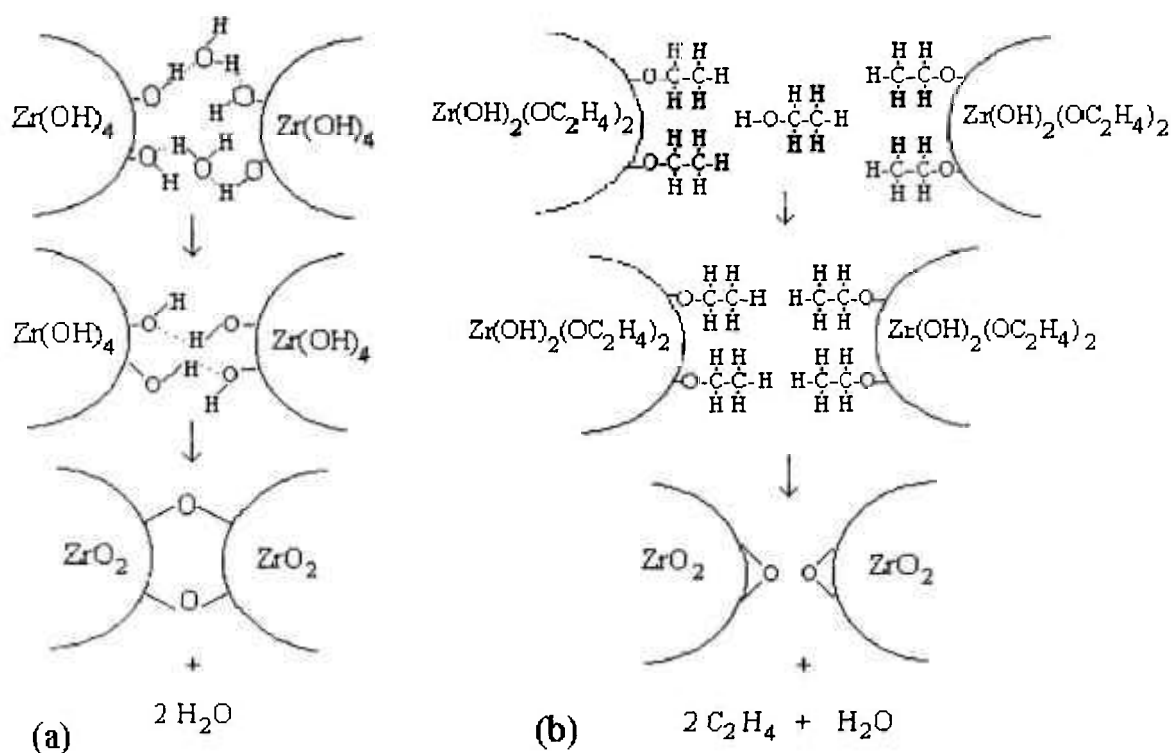


Figura 2.3: Estruturas que mostram as reações para a formação de aglomerados nos pós lavados com (a) água e (b) etanol [25, 49]. As linhas pontilhadas indicam pontes de hidrogênio.

Os hidrogênios das moléculas de água em excesso se ligam aos grupos hidroxila terminais do gel hidratado. Nos casos onde as partículas do pó estão em contato, as partículas se ligam por pontes de hidrogênio a dois grupos hidroxila terminais. Quando a secagem do pó começa, estas moléculas de água são perdidas, mas as partículas estão tão próximas que são formadas pontes de hidrogênio entre os grupos hidroxila terminais de partículas diferentes. Por causa da proximidade acentuada dos grupos hidroxila, a continuação da desidratação leva preferencialmente à formação de ligações químicas entre as partículas dos pós, produzindo aglomerados densos.

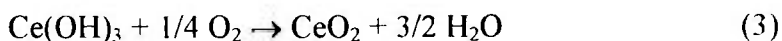
A lavagem dos pós com etanol apresenta um comportamento diferente. O excesso de etanol não pode formar pontes de hidrogênio entre os grupos etóxi na superfície e ligações entre as partículas. Além disso, na remoção contínua do solvente, as pontes de hidrogênio não podem ocorrer entre os grupos etóxi terminais de partículas diferentes. Os efeitos estéricos também previnem a aproximação das partículas. Durante a secagem, dois grupos etóxi reagem para formar éter dietílico, que rapidamente se decompõe em duas moléculas de etileno e água. Como a aproximação das partículas é inibida, a remoção dos grupos etóxi ocorre preferencialmente entre os grupos vizinhos das partículas do mesmo pó. Desta forma, não se formam ligações químicas entre as partículas e, portanto, é evitada a formação de aglomerados densos.

É importante ressaltar que a transição de fase  $t \rightarrow m$  começa na superfície das partículas e progride em direção ao centro do cristal [50]. Portanto, os fenômenos superficiais podem ter uma importância muito grande em todos os processos, visto que eles afetam cada uma das etapas de preparação dos materiais [42].

Secagem: A secagem dos pós tem uma importância muito grande na obtenção destes materiais. Quando os elementos coprecipitados possuem densidades muito diferentes, a secagem deve ser rápida para evitar efeitos de segregação. Mas, de forma geral, é importante que seja efetuada de maneira a não favorecer a formação e/ou densificação dos aglomerados. Embora a secagem ao ar e em estufa a 100 °C seja a mais simples, outras formas são utilizadas, como por desaglomeração a quente em almofariz de ágata [22, 23], microondas [26], lâmpadas infravermelho [21-23], liofilização [20] e secagem por spray [50].

Temperatura de Calcinação: A calcinação dos sais ou óxido hidratado de zircônio a temperaturas relativamente baixas (420-1000 °C) pode promover a formação da fase tetragonal metaestável, que se transforma a monoclinica em temperaturas superiores a 1000 °C [51]. Mostrou-se que, quanto maior a temperatura de calcinação, maior o volume de fase monoclinica [32, 36] e maior o tamanho das partículas [52]. Resultados de termogravimetria (TG) e DTA em amostras de zircônia-céria [39] apresentaram perdas significantes de massa da temperatura ambiente a 500 °C, com um

pico endotérmico de 50 a 300 °C. A perda de massa até 500 °C foi de aproximadamente 18%, que concorda com o valor calculado de acordo com as seguintes reações:



O pico exotérmico agudo observado próximo a 420 °C se deve ao início da cristalização.

*Pressão de Compactação:* A pressão de compactação é um fator importante no controle da microestrutura e propriedades mecânicas das amostras, pois afeta o empacotamento e a aglomeração no corpo à verde, resultando em evoluções de diferentes morfologias durante a sinterização. Para o sistema  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , baixas pressões de compactação (entre 38 e 76 MPa) favoreceram a formação de fase monoclinica e induzem à alta porosidade nos corpos de prova [38].

*Sinterização:* Um material cerâmico na forma de pó, ao ser conformado, torna-se um compacto de partículas, usualmente conhecido como corpo à verde. Este pode ser então transformado em um produto denso através de um tratamento térmico denominado sinterização [53, 54]. Embora a sinterização seja um processo de uso muito antigo na confecção de cerâmicas tradicionais e na metalurgia do pó, os modelos teóricos para descrevê-los tanto cinética como termodinamicamente são relativamente recentes. Os primeiros modelos datam da década de 40 e desde então muitos autores vêm contribuindo significativamente para a compreensão do processo, embora não se tenha ainda uma teoria definitiva [55].

A condição básica para que as melhores propriedades de um produto cerâmico sejam obtidas é o desenvolvimento de uma microestrutura adequada durante o processamento. As principais características microestruturais dos materiais cerâmicos incluem o grão individual, sua forma, tamanho e orientação; o número de fases presentes e suas distribuições relativas; as interfaces entre grãos e fases; e os poros, que por afetarem as propriedades, são considerados como uma fase adicional, sob o ponto de vista microscópico [55].

Ao ser conformado, o corpo à verde apresenta entre 25 e 60% de porosidade, dependendo do material usado e do método de processamento [53]. Para que as propriedades dos materiais sejam as melhores possíveis, é desejável se eliminar a porosidade tanto quanto possível. Isto pode ser obtido na sinterização a uma temperatura adequada, pelo transporte de material de uma parte da estrutura para outra e com a redução da área de superfície específica.

As variáveis durante a sinterização são: a temperatura escolhida; o tempo em que esta temperatura é mantida; as velocidades de aquecimento e de resfriamento; o tamanho inicial das partículas do pó cerâmico; a composição do sistema, incluindo o uso de aditivos e atmosferas controladas; e, no caso do uso da compactação à quente, a pressão aplicada.

Existem três formas de ocorrer a densificação de um material [54]:

1) Sinterização no estado sólido, na qual nenhuma fase líquida é produzida na temperatura do tratamento térmico. Portanto, a densificação total é atingida pela mudança na forma do grão;

2) Sinterização por fase líquida, onde a composição e a temperatura do tratamento térmico são tais que uma certa quantidade de líquido se forma, mas em quantidade insuficiente para remover a porosidade. Desta forma, é necessário que ocorra mudanças na forma dos grãos para que a densificação total aconteça; e

3) Vitrificação, onde a composição e a temperatura do tratamento térmico são tais que se forma líquido suficiente para eliminar a porosidade entre os grãos do pó.

A sinterização por fase líquida (Figura 2.4) é de grande importância quando os coeficientes de difusão no estado sólido são tão baixos que a densificação só se torna possível a temperaturas elevadas [54]. Neste caso é utilizado um aditivo, que produz um líquido na temperatura de sinterização. Este líquido deve “molhar” os grãos. O mecanismo de densificação é do tipo solução-difusão e reprecipitação.

O modelo clássico que explica este tipo de sinterização foi desenvolvido em 1959 [53]. O processo foi dividido em três estágios: rearranjo das partículas; solução-difusão-reprecipitação; e coalescência. Como as partículas estão cercadas por uma camada fina de líquido, os pontos de contato estão sob pressão. Os átomos que estão nos pontos de contato dos grãos sofrem uma diferença de pressão entre a sua localização e os pontos fora dos contatos. A presença do líquido permite então a difusão dos átomos dos pontos

de contato pela dissolução no líquido, difusão, e reprecipitação em regiões livres de tensão (próximo de poros). A coalescência é um estágio de crescimento de grão seguido de densificação.

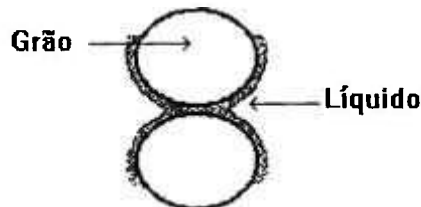


Figura 2.4: Representação de dois grãos com uma fase líquida.

Posteriormente, um mecanismo alternativo foi proposto a partir de evidências microscópicas de sistemas metálicos [55]. O processo de sinterização foi dividido em três estágios:

- desintegração das partículas quando o líquido passa dos contornos de grão para dentro das partículas;
- crescimento direcional do grão entre as partículas de uma forma rápida, para promover uma distribuição uniforme dos componentes no líquido; e
- crescimento normal do grão, no qual partículas pequenas se dissolvem (permitindo a retração), e a formação de partículas grandes de formatos diferentes (Figura 2.5).

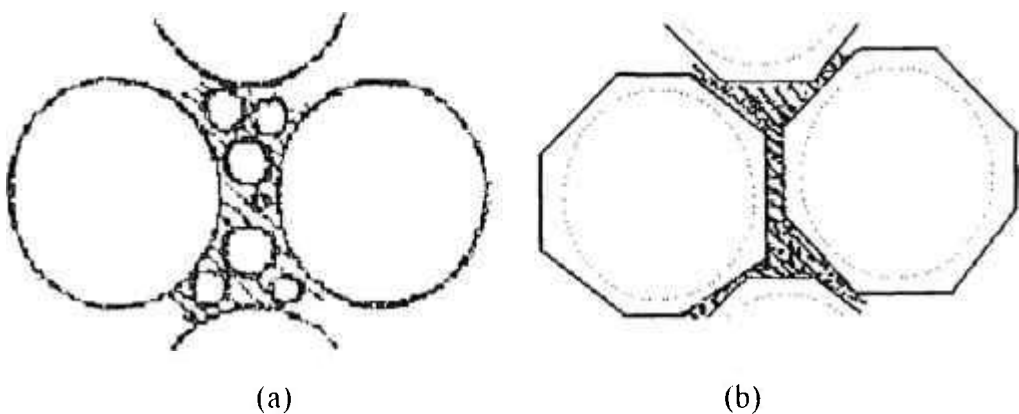


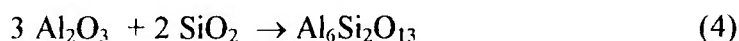
Figura 2.5: Representação do modelo de sinterização [55], mostrando (a) o início e (b) o final da sinterização.

Estes dois modelos têm apoio em provas evidentes e parecem ter circunstâncias onde cada um é válido. O segundo modelo requer que a variação do tamanho das partículas do pó seja grande o suficiente para que o mecanismo responsável pelo crescimento de partículas maiores à custa das menores possa ser efetivo. Já o primeiro modelo é válido quando as partículas são de tamanhos similares e particularmente quando é aplicada pressão.

A sinterização das cerâmicas de zircônia-céria ocorre via formação de fase líquida de forma similar às cerâmicas de zircônia-ítria [3].

Para a zircônia-céria não é necessário o uso de aditivos que formam uma fase líquida na temperatura de sinterização. A sílica ( $\text{SiO}_2$ ), bem como cálcia ( $\text{CaO}$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), são impurezas encontradas normalmente neste sistema. Elas se localizam preferencialmente nos contornos de grão e, durante a sinterização, formam um filme líquido. Foi mostrado [56] que a sílica é responsável por um aumento na resistividade elétrica deste sistema.

No entanto, ao se adicionar pequenas quantidades de alumina, observou-se que a sílica foi removida dos contornos de grão e ficou localizada nos pontos triplos (efeito “scavenger”). Como resultado, observou-se uma redução na resistividade elétrica destas cerâmicas. Dependendo das concentrações iniciais de sílica e alumina, pode ocorrer a formação da mulita (72% peso  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 28% peso  $\text{SiO}_2$ ) em temperaturas superiores a 1000 °C:



Observa-se uma melhora aparente nas propriedades mecânicas dessas amostras devido à diminuição da temperatura de transformação autocatalítica  $t \rightarrow m$ , como resultado da substituição nos contornos de grão da fase vítrea rica em sílica pela fase cristalina do tipo mulita [57].

## 2.3- Condutividade Elétrica

Os óxidos de zircônio e cério apresentam a estrutura fluorita. Do ponto de vista de propriedades elétricas, a zircônia nominalmente pura é um semicondutor para temperaturas  $\geq 600$  °C. Para temperaturas inferiores, a condução é majoritariamente iônica, devido a baixa concentração de portadores de carga eletrônicos intrínsecos. Este fato aliado às impurezas presentes tornam a maioria das zircônias “puras” comercializadas condutores iônicos.

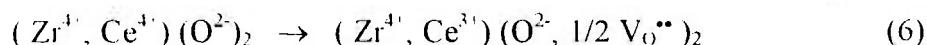
A céria nominalmente pura é preferencialmente um condutor eletrônico, principalmente em altas temperaturas ( $T > 1400$  °C) e em atmosferas redutoras, onde a condutividade é devida a desvios de estequiometria, gerando o movimento de elétrons entre os íons  $\text{Ce}^{4+}$  e  $\text{Ce}^{3+}$  [58]:



Quando íons estabilizantes, como  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Y}^{3+}$ , substituem o íon  $\text{Zr}^{4+}$  na estrutura cristalina, para manter o equilíbrio de cargas, são geradas vacâncias de oxigênio, as quais aumentam a condutividade elétrica do sistema [59]. Em princípio, o  $\text{Ce}^{4+}$  também substitui o  $\text{Zr}^{4+}$ , porém não gera vacâncias de oxigênio. Por isso, a condutividade elétrica deste sistema é inferior a de outros, por exemplo  $\text{ZrO}_2: \text{Y}_2\text{O}_3$ .

Para composições onde a céria é o constituinte majoritário, mais de 50% da condutividade é eletrônica em temperaturas superiores a 800 °C. Para composições próximas ou superiores a 75% mol de céria, a condução é totalmente eletrônica, e soluções sólidas contendo até  $\sim 20\%$  mol de céria são condutores iônicos [60, 61].

Foi mostrado [62] que, quando ocorre a reação  $\text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3$ , parte dos íons cério são reduzidos, introduzindo uma certa quantidade de vacâncias de oxigênio ( $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ ):



A redução dos íons cério pode ocorrer durante o tratamento térmico de sinterização [63]. Embora não se saiba qual a quantidade de íons  $\text{Ce}^{4+}$  que se transforma a  $\text{Ce}^{3+}$ , pode-se assumir que uma certa fração de cada mol de  $\text{Ce}^{4+}$

acrescentado na rede cristalina de  $ZrO_2$  é reduzido a  $Ce^{3+}$ . A concentração destes cátions aumenta com o aumento do teor de  $CeO_2$ . Foi proposto [63] que a razão pela qual a zircônia tetragonal não pode ser estabilizada à temperatura ambiente com teores menores que ~ 9% mol de céria e a uma certa temperatura de sinterização, é que a quantidade total de cátions reduzidos não é suficiente para introduzir o número mínimo de vacâncias de oxigênio (mínimo crítico), que é essencial para a metaestabilidade.

Neste trabalho foram feitas medidas de resistividade elétrica para verificar o efeito produzido por adições de céria à zircônia.

A medida da condutividade elétrica constitui um dos meios mais versáteis e sensíveis na caracterização de defeitos e de mecanismos de mobilidade em sólidos.

A técnica ac de espectroscopia de impedância foi introduzida em 1969 [64] para a determinação precisa da condutividade em eletrólitos sólidos e, atualmente [65], já é utilizada como uma técnica padrão para a caracterização elétrica de materiais.

As medidas de impedância permitem, em muitos casos, separar as contribuições individuais das várias polarizações, de volume e de interface, que ocorrem no eletrólito, pois essas contribuições podem, em geral, ser separadas no domínio de frequências.

Essas medidas são feitas numa célula simétrica contendo uma pastilha do eletrólito sólido, recoberta nas duas faces opostas por um metal (platina, por exemplo), que constitui o material do eletrodo:



Quando um eletrólito sólido é submetido a uma diferença de potencial  $U$ , ele é atravessado por uma corrente  $I$ , e estes dois valores estão relacionados pela lei de Ohm:

$$U = Z I \quad (7)$$

onde  $Z$  representa a impedância deste material e é dada pela fórmula:

$$Z = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z) \quad (8)$$

onde  $j = \sqrt{-1}$ ;

$\text{Re}(Z)$  = parte real; e

$\text{Im}(Z)$  = parte imaginária da impedância.

Em coordenadas cartesianas pode-se representar graficamente a impedância, no plano complexo, utilizando-se a representação de Fresnel:

$$Z(\omega) = Z' + j Z'' \quad (9)$$

Um diagrama de impedância típico de um material policristalino, condutor preferencialmente iônico, contém três semicírculos, como mostra a Figura 2.6.

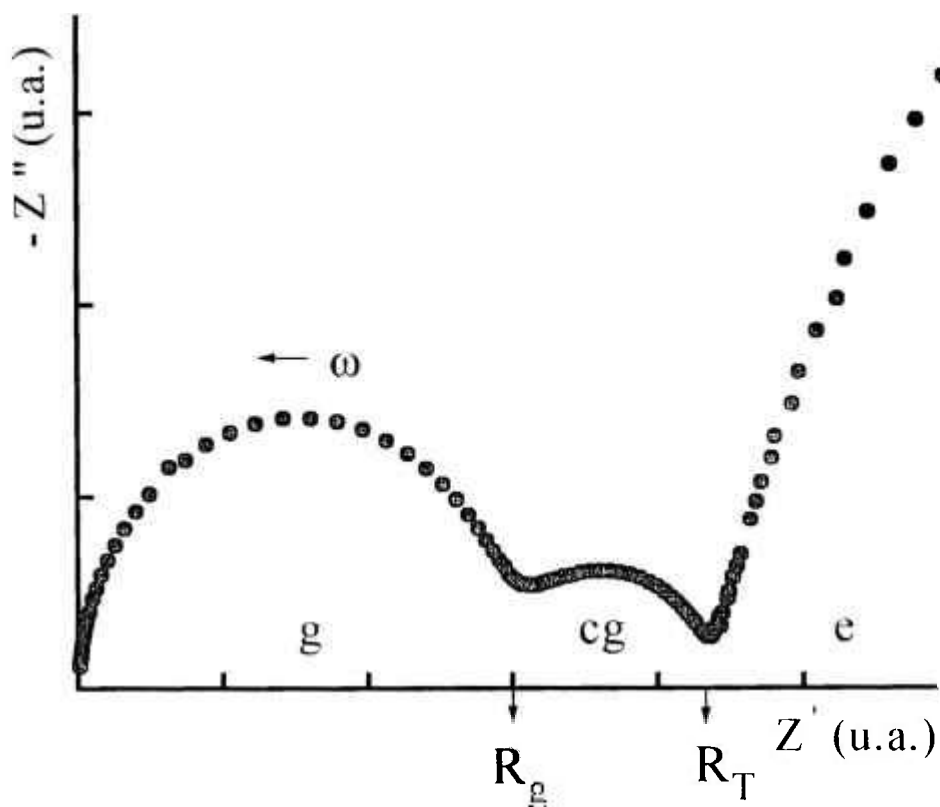


Figura 2.6: Diagrama de impedância típico de um material policristalino e condutor iônico.

No ponto máximo dos semicírculos, pode-se obter os valores de capacitância e frequência de relaxação, utilizando-se a seguinte equação:

$$\omega.R.C = 1 \quad (10)$$

onde  $\omega$  = frequência angular =  $2\pi.f$ ;

$f$  = frequência de relaxação (Hz);

$R$  = resistência elétrica (Ohm); e

$C$  = capacitância (F).

Em seguida, a partir dos valores de capacitância e das dimensões da amostra ( $k = 1/S$ ), é calculada a constante dielétrica ( $\epsilon_r$ ):

$$C = (\epsilon_0 \cdot \epsilon_r) \cdot S / l \quad (11)$$

onde  $\epsilon_0$  = constante dielétrica do vácuo =  $8,854 \times 10^{-14}$  F/ cm;

$S$  = área seccional da amostra ( $\text{cm}^2$ ); e

$l$  = espessura (cm).

Ao se estudar eletrólitos sólidos de  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ , relacionou-se um destes semicírculos com a resistência devido à polarização nos eletrodos (e) e, os outros dois, ocorrendo a frequências mais altas, às características do eletrólito, especificamente, às resistências devidas aos grãos (g) e aos contornos de grão (cg), como mostrado na Figura 2.6 [64].

Então o intercepto do semicírculo de frequência mais elevada com o eixo real fornece a resistência intragranular ( $R_g$ ), a partir da qual é calculada a respectiva condutividade. A condutividade elétrica ( $\sigma$ ) é o inverso da resistividade elétrica ( $\rho$ ):

$$R_g = (1 / \sigma_g) \cdot l / S = \rho_g \cdot l / S \quad (12)$$

A resistência medida na intersecção do semicírculo de frequência intermediária, com o eixo real, fornece a resistência total do eletrólito ( $R_T$ ). Portanto:

$$R_T = R_g + R_{cg} \quad (13)$$

onde  $R_{cg}$  = resistência devida aos contornos de grão.

Analogamente, pode-se escrever uma equação similar a (12) para o componente intergranular.

O semicírculo de frequência mais baixa representa as reações que ocorrem na interface eletrólito-eletrólito, genericamente denominadas polarização do eletrodo.

No caso de monocristais, os diagramas de impedância apresentam apenas os semicírculos atribuídos ao processo de relaxação de volume ( $R_g$ ) e a interface eletrólito-eletrólito (e). No entanto, todas as descontinuidades macroscópicas das propriedades de um material policristalino se traduzem no aparecimento de um processo de relaxação complementar na forma de um segundo arco, observado a frequências intermediárias.

A associação de uma resistência e uma capacitância traduz a existência de um efeito de bloqueio parcial dos íons na região de contorno de grão. A espectroscopia de impedância é uma ferramenta perfeitamente adaptável tanto à medida precisa das características intrínsecas dos eletrólitos (condutividade e constante dielétrica), quanto ao estudo dos efeitos da microestrutura responsáveis pelos fenômenos de relaxação adicionais.

A condutividade elétrica é função da temperatura e essa dependência pode ser descrita da seguinte forma:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp^{-E/KT} \quad (14)$$

onde  $\sigma$  = condutividade elétrica ( $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ );

$\sigma_0$  = fator pré-exponencial ( $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ );

$E$  = energia de ativação do processo de condução (eV);

$k$  = constante de Boltzmann =  $8,617 \times 10^{-5}$  eV/ K; e

$T$  = temperatura absoluta (K).

Transformando-se essa relação à escala logarítmica, obtém-se:

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - A.b/ T \quad (15)$$

onde  $A = 2,3026$ ; e

$$b = E/ k$$

Desta forma, são construídos os gráficos de Arrhenius ( $\log \rho$ ) x ( $1/T$ ) obtendo-se segmentos de reta, nos quais a energia de ativação do processo de condução pode ser obtida.

## *2.4- Revisão Bibliográfica*

### *2.4.1- Técnicas de Síntese*

Dentre as técnicas utilizadas na preparação das amostras de zircônia-céria destacam-se a mistura mecânica, a coprecipitação dos hidróxidos, por sol-gel [66, 67] e o método dos citratos [68]. As duas primeiras são as mais comuns. Serão apresentados em ordem cronológica alguns trabalhos que utilizaram estas duas técnicas.

#### *Mistura de Óxidos*

Em 1990, utilizando a  $ZrO_2$  tipo DK-1 da Zirconia Sales (a mesma empregada neste trabalho) e  $CeO_2$  com pureza de 99,9%, foram preparadas pastilhas contendo 12% mol céria [69]. Os óxidos foram moídos em etanol por 24 h com meios de moagem de zircônia e, após secagem ao ar, foram tratados termicamente a  $950\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$ . Os corpos de prova foram preparados por compactações uniaxial e isostática com pressões de 35 e 210 MPa, respectivamente. A sinterização foi feita ao ar a  $1550\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ . Foram obtidos materiais com densidades aparentes superiores a 98% da densidade teórica (DT), com tamanho médio de partículas de  $2,93\text{ }\mu\text{m}$  e 100% de fase tetragonal.

Em 1992, partindo-se de óxidos com tamanhos de partículas submicrométricas, foram preparadas cerâmicas com 12% mol de céria da seguinte forma: moagem em meio aquoso, secagem, tratamento térmico, peneiramento e sinterização ao ar a  $1500\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$  [70]. Os corpos de prova atingiram 95% DT, com tamanho médio de partículas de  $3\text{ }\mu\text{m}$ , e uma mistura de fases tetragonal (72%) e monoclinica (28%).

Em 1994, foram preparados materiais contendo de 5 a 17,4% mol de céria [50]. Zircônia (Prolabo) e céria (99,9%) foram moídos por 20 h com meios de moagem de zircônia. Os corpos de prova foram compactados na forma de barras sob pressão de 100 MPa e sinterizados ao ar entre  $1400$  e  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ . A amostra contendo 12% mol de

céria, sinterizada a 1500 °C, atingiu 98% DT, contendo 80% de fase tetragonal.

Em 1995, zircônia (Tosoh-Japão) e céria (a partir da calcinação do nitrato de cério da Aldrich Chemicals- 99,9%) foram utilizados para preparar cerâmicas com 20% mol de céria [71]. A moagem foi feita com frasco e meios de moagem de ítria. Os corpos de prova foram preparados por compactações uniaxial e isostática a 30 e 300 MPa, respectivamente. Para que a fase tetragonal fosse estabilizada, foram necessárias 9 h de moagem, obtendo-se um pó com área de superfície específica de 35 m<sup>2</sup>/g. Os corpos de prova atingiram ~ 90% DT após sinterização a 1400 °C/ 6 h, com tamanho médio de grão de 1,0 µm. A densificação foi inibida pela presença de aglomerados densos e poros grandes, que separavam regiões densas e de diferentes composições.

É importante ressaltar nestes trabalhos a necessidade da etapa de moagem para se obter alta densificação quando se utiliza a técnica de mistura mecânica dos pós.

### *Coprecipitação dos Hidróxidos*

Em 1988, esta técnica foi utilizada [21] para preparar amostras contendo entre 10 e 13,7% mol de céria. Os materiais precursores foram ZrOCl<sub>2</sub>.8 H<sub>2</sub>O e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6 H<sub>2</sub>O. Foi preparada uma solução inicial 0,2 M destes sais para ser coprecipitada com uma solução de NH<sub>4</sub>OH, em pH entre 9,1 e 9,3. Os géis formados foram lavados várias vezes com água destilada, seguido de desidratação com etanol. A secagem dos pós foi feita com uma lâmpada infravermelho e por desaglomeração em almofariz de ágata. A seguir, os materiais foram calcinados e moídos por 12 h em etanol. A etapa de secagem foi repetida, e os pós foram peneirados em malha de 200 µm (80 mesh). Os corpos de prova foram compactados sob pressão de 87 MPa e sinterizados a 1400 e 1500 °C, por vários períodos de tempo. As amostras com 12% mol de céria atingiram 98,4; 99,9 e 99,0% DT para as temperaturas de sinterização de 1400 °C/ 4,5 h; 1400 °C/ 6,5 h e 1500 °C/ 3 h, respectivamente. Todas apresentaram uma mistura das fases tetragonal e monoclinica. A amostra com 13,7% mol de céria atingiu 97,6% DT após sinterização a 1400 °C/ 3 h, e apresentou 100% de fase tetragonal. Foi observado que o tamanho médio de grão diminuiu com o aumento do teor de céria.

Em 1989, utilizando o pó comercial da Tosoh (Japão) com 12% mol de céria, foi estudado o efeito da compactação e tratamentos térmicos em diferentes atmosferas [72]. Os corpos de prova foram inicialmente compactados isostaticamente a frio a 800 MPa e depois divididos em dois lotes: 1- para serem sinterizados a 1500 °C/ 2 h, e 2- para uma pré-sinterização a 1350 °C/ 30 min, seguido de compactação isostática à quente a 1400 °C/ 30 min e 200 MPa em atmosfera de argônio e 20% de oxigênio. As amostras sinterizadas atingiram apenas 97% da densidade teórica (DT), com tamanho médio de grão entre 3 e 4  $\mu\text{m}$ , enquanto que as compactadas isostaticamente à quente ficaram 100% densas, com tamanho médio de grão de 1  $\mu\text{m}$ . Não foi observado crescimento de grão significativo durante o tratamento térmico. Nos dois casos, foi atingida a estabilização total da fase tetragonal.

Em 1991, foram preparados pós contendo 12% mol de céria, partindo dos nitratos de zircônio e cério [39]. Uma solução 0,22 M foi preparada pela adição lenta dos sais a uma solução aquosa contendo 17% vol. de metanol. A seguir, foi realizada a coprecipitação com uma solução 15 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  em pH constante igual a 10, produzindo um precipitado gelatinoso e branco. O gel foi lavado nas seguintes soluções: 100% de água destilada, 50%  $\text{H}_2\text{O}$ - 50% metanol, e 100% metanol. A secagem foi feita a temperatura ambiente num dessecador à vácuo, seguida de desaglomeração em almofariz de ágata. O material foi separado em três partes, a fim de se investigar os efeitos de cristalização em vários solventes orgânicos, água e ar. Os corpos de prova foram preparados por compactações uniaxial e isostática a 20 e 200 MPa, respectivamente, e depois sinterizados entre 1000 e 1500 °C por 5 h ao ar. As características dos pós cristalizados em vários solventes e a ar são bastante diferentes (Tabela 2.1) e mostram que o comportamento na sinterização é sensível às condições de cristalização. A cristalização em solventes orgânicos é eficiente para aumentar a sinterabilidade dos materiais, inibindo a formação de aglomerados densos.

Em 1994, foram preparadas soluções sólidas contendo de 5 a 17,4% mol de céria, partindo dos reagentes  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  [50]. Uma solução 0,2 M destes sais foi adicionada sob forte agitação a uma solução de hidróxido de amônio, em pH igual a 9,0. O gel foi lavado várias vezes com água e etanol. Após secagem e calcinação a 600 °C, o pó foi moído e peneirado. Os corpos de prova foram preparados na forma de barras por compactação a 100 MPa e sinterizados ao ar entre 1400 e

1600 °C. As amostras com composições superiores a 12% mol de céria apresentaram densidades superiores a 98% DT. A difratometria de raios X mostrou que as amostras com 5 e 10% mol de céria apresentaram, respectivamente, 100% de fase monoclinica e uma mistura de fases tetragonal e monoclinica. Para composições igual ou superiores a 12% mol, a fase tetragonal foi totalmente estabilizada.

Tabela 2.1: Características dos pós cristalizados em vários solventes e ao ar, e das amostras de  $ZrO_2$ : 12% mol  $CeO_2$  sinterizadas a 1400 °C/ 5 h.

Propriedades	Condições de cristalização		
	Água (250 °C)	Metanol (250 °C)	Ar (450 °C)
	Pós		
Tamanho médio aglomerado ( $\mu\text{m}$ )	3,8	1,6	21,0
Área de superf. específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	160,0	156,0	23,0
	Corpos de prova		
Densidade relativa (% DT)	99,7	99,8	72,2
Tamanho médio grão ( $\mu\text{m}$ )	3,4	2,8	1,0

No mesmo ano, foram preparados corpos de prova pela compactação direta do pó comercial contendo 12% mol de céria da Tosoh (Japão). Após sinterização a 1500 °C/ 1 h, os materiais apresentaram 76% DT. No entanto, quando este foi moído em etanol por 20 h antes da compactação, atingiu 99% DT, com 100% de fase tetragonal.

Em 1995, amostras com 20% mol de céria foram preparadas a partir dos nitratos de zircônio (99,99%) e cério (99,9%), ambos da Aldrich Chemicals [71]. A coprecipitação foi feita com uma solução 0,5 M dos sais precursores e hidróxido de amônio como agente precipitante. Após a reação, o gel foi deixado por 2 h sob agitação, e a seguir foi lavado várias vezes com água e ATA. O pó foi seco em um forno a 80 °C e peneirado em malha de 63  $\mu\text{m}$ . Os corpos de prova foram compactados por prensagem uniaxial e isostática a 30 e 300 MPa, respectivamente. Os pós apresentaram área de superfície específica de 80  $\text{m}^2/\text{g}$ . Os corpos de prova atingiram 99% DT após sinterização a 1400 °C/ 6 h, com tamanho médio de grão de 1,5  $\mu\text{m}$  e estabilização completa da fase tetragonal.

Nestes trabalhos pode-se observar que, mesmo utilizando uma técnica química, é

necessário efetuar etapas de moagem, peneiramento ou cristalização para se obter corpos cerâmicos densos de zircônia-céria. Apesar destas etapas “extras” resultarem em melhor sinterabilidade destas cerâmicas, o tamanho médio de grãos continua sendo maior que aqueles obtidos para a zircônia-ítria ( $\leq 1 \mu\text{m}$ ), preparada de forma similar.

### *2.2.4- Medidas Elétricas*

Poucos trabalhos apresentam estudos sobre as propriedades elétricas das cerâmicas de zircônia-céria. Os mais citados serão brevemente descritos abaixo.

Em 1968, medidas de condutividade elétrica pela técnica dc foram feitas em amostras de zircônia contendo 10, 12, 16, 18, 20 e 25% mol de céria, entre 500 e 1500 °C, sob atmosfera mista de argônio e oxigênio entre  $10^{-4}$  e 1 atm [73]. A condutividade sob atmosfera de oxigênio (pressão parcial de oxigênio: 1 atm) mostrou ser praticamente independente da concentração de céria a 838 °C e crescente a 1396 °C. Para o teor de 18% mol de céria, a condutividade mostrou ser predominantemente eletrônica a 838 °C. Os resultados experimentais mostraram que para todos os materiais estudados e qualquer que seja a atmosfera em equilíbrio, existe uma mudança na inclinação nas retas dos gráficos de Arrhenius, em uma temperatura denominada “temperatura de transição” entre 1000 e 1200 °C. As energias de ativação do processo de condução foram calculadas em temperaturas superiores e inferiores à temperatura de transição (Tabela 2.2).

Tabela 2.2: Energias de ativação do processo de condução em atmosfera de oxigênio.  $T_t$ : temperatura de transição (1000-1200 °C) [73].

Teor de céria (% mol)	E (eV)	
	$T < T_t$	$T > T_t$
10	0,94	1,20
16	1,00	1,20
18	1,00	1,70
25	1,20	1,60

Os estudos desenvolvidos colocaram em evidência a natureza de condução mista eletrônica-iônica deste sistema, que possui entre 900 e 1600 °C predominância da contribuição eletrônica (variando entre 30 e 80%).

Em 1971, amostras de zircônia contendo de 0 a 20% mol de céria foram preparadas para estudar a relação de fases deste sistema [15]. Utilizou-se a técnica de mistura dos óxidos (com purezas superiores a 99,9%) para preparar os corpos de prova. Medidas elétricas pelas técnicas ac e dc foram feitas em atmosfera oxidante abaixo de 1600 °C após sinterização a 1650 °C/ 16 h, tratamento térmico a 1400 °C/ 250 h e resfriamento lento. Nas amostras contendo 5, 10 e 15% mol de céria entre 500 e 1300 °C, foram feitas medidas elétricas durante aquecimento e resfriamento. Os gráficos de Arrhenius da amostra com 5% mol de céria mostraram mudanças na inclinação das retas e este comportamento foi explicado como sendo causado pela transição de fase  $t \rightarrow m$ . A amostra com 10% mol de céria trincou e rompeu-se após aplicação do eletrodo e tratamento térmico a 700 °C, evidenciando também a transição de fase  $t \rightarrow m$ . Os gráficos de Arrhenius da amostra com 15% mol de céria não apresentaram mudança na inclinação nas retas. Estes resultados demonstraram que a temperatura mínima para existência da solução sólida tetragonal está abaixo de 500 °C para amostras contendo mais que 15% mol de céria. Os valores de condutividade elétrica das amostras contendo 5 e 15% mol de céria a 600 °C foram calculados:  $2,7 \cdot 10^{-7}$  e  $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

No ano seguinte [74], foram feitas medidas elétricas ao ar pelas técnicas ac e dc entre 600 e 1200 °C para amostras contendo de 20 a 80% mol de céria. A mistura dos óxidos com pureza superior a 99,9% foi utilizada para a preparação dos corpos de prova. Estes foram pré-sinterizados a 1400 °C/ 336 h e, em seguida, sinterizados a 1650 °C/ 12 h. Demonstrou-se que o limite do campo de existência da fase cúbica é a composição contendo 20% mol de céria. Foi detectada a presença de um composto de fórmula  $2 \text{ CeO}_2 \cdot 3 \text{ ZrO}_2$ , estável a temperaturas inferiores a 870 °C. A amostra contendo 20% mol de céria apresentou os seguintes valores de condutividade elétrica a 600 e 1200 °C:  $1,4 \cdot 10^{-5}$  e  $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

Em 1987, as relações entre as propriedades elétricas e a microestrutura de amostras contendo de 16 a 60% mol de céria foram estudadas em relação ao tipo de tratamento térmico e ao teor de silício [75]. As medidas elétricas ac por espectroscopia

de impedância foram feitas ao ar entre 300 e 1000 °C. Pela técnica de mistura mecânica dos óxidos, foram preparadas amostras com alto (~ 2% mol) e baixo (~ 0,02% mol) teor de sílica (SiO<sub>2</sub>). O tratamento térmico de sinterização foi feito a 1600 °C/ 4 h de forma a estabilizar totalmente a fase tetragonal. Após a sinterização, as amostras apresentaram cor azul escura, mais evidente em amostras com alto teor de sílica, e mais intensa quanto maior o teor de céria. Esta cor foi considerada como sinal da presença de íons cerosos (Ce<sup>3+</sup>) acompanhados de vacâncias de oxigênio. Após tratamento térmico a 900 °C por no mínimo 4 h e resfriamento lento, estas mesmas amostras perderam a coloração azulada, devido a reoxidação completa dos íons cerosos. A amostra contendo 16% mol de céria com baixo teor de sílica apresentou as seguintes características: densidade relativa: 93% DT, condutividade elétrica a 300 °C:  $4,5 \cdot 10^{-9}$  Ohm<sup>-1</sup>. cm<sup>-1</sup>, fator pré-exponencial:  $2,7 \cdot 10^4$  K/ Ohm. cm, e energia de ativação: 1,13 eV.

Em 1990, o estudo do comportamento elétrico da zircônia-céria com a adição de óxidos de terras raras (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi desenvolvido após preparação dos materiais pela técnica da coprecipitação [76]. As medidas elétricas foram feitas na faixa de frequência de 5 Hz a 1 MHz, entre 250 e 500 °C.

A zircônia contendo 12% mol de céria sinterizada a 1500 °C/ 3 h apresentou uma mistura de fases monoclinica e tetragonal, com tamanho médio de grão de 2 µm. As energias de ativação e o fator pré-exponencial das contribuições referentes aos grãos e contornos de grão são apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Energia de ativação (E) e fator pré-exponencial ( $\sigma_0$ ) das contribuições dos grãos e contornos de grão para a amostra ZrO<sub>2</sub>: 12% mol CeO<sub>2</sub> [76].

Parâmetros	Grão	Contorno de grão
E (eV)	1,030	1,537
$\sigma_0$ ( $10^4$ K/ Ohm.cm)	1,4	19,4

Em 1993, foram feitas medidas elétricas entre 400 e 900 °C em função da pressão parcial de oxigênio ( $4,5 \cdot 10^{-5}$  a 1 atm). Foram preparadas amostras com três composições: 12, 15 e 20% mol de céria [61]. As cerâmicas foram sinterizadas ao ar a 1500 °C / 3 h. As energias de ativação do processo de condução sob pressão parcial de

oxigênio de 0,21 atm são muito próximas (Tabela 2.4) e comparáveis às energias de ativação da vacância de oxigênio nas zircônias estabilizadas com cálcia ou ítria. Concluiu-se, desta forma, que as vacâncias de oxigênio são os portadores de carga nesta região de temperatura e pressão parcial de oxigênio.

Tabela 2.4: Energias de ativação das amostras de zircônia-céria [61].

Céria (% mol)	E (eV)	Temperatura (°C)
12	$1,06 \pm 0,02$	440 - 900
15	$1,04 \pm 0,01$	560 - 900
20	$1,10 \pm 0,01$	550 - 900

Estes resultados contradizem o trabalho de 1968 [73], mostrando que, para as composições estudadas (entre 12 e 20% mol céria), a condução é predominantemente iônica.

### *3- Materiais e Métodos*

#### *3.1- Preparação dos Pós*

##### *3.1.1- Precursores*

Os materiais utilizados na preparação de cerâmicas por mistura de pós foram o óxido de zircônio tipo DK-1, com grau de pureza 99,7%, da Zirconia Sales; e o óxido de cério com grau de pureza 99,6%. Este material foi preparado no IPEN pelas técnicas de precipitação fracionada e troca iônica [77], a partir de um concentrado de terras raras fornecido pela extinta Nuclemon.

Os precursores utilizados na preparação dos pós cerâmicos por coprecipitação foram o oxiclreto de zircônio octohidratado ( $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ ), com grau de pureza 99,9%, da BDH; o óxido hidratado de zircônio ( $ZrO_2 \cdot n H_2O$ ), com pureza superior a 99%, proveniente da Usina Piloto de Produção Experimental de Óxido de Zircônio do IPEN; e o nitrato de cério hexahidratado [ $Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ ], com pureza superior a 99,5%. A preparação deste material está descrita no Anexo I. O óxido hidratado de zircônio foi dissolvido em ácidos clorídrico ou nítrico para ser utilizado como material precursor na técnica de coprecipitação.

##### *3.1.2- Síntese dos Pós*

Pós de zircônia-céria obtidos pela técnica convencional (Figura 3.1) foram preparados pela mistura dos óxidos de zircônio e cério em meio alcoólico (álcool etílico P.A., Merck) em misturador mecânico marca Túrbula (modelo T2C), utilizando-se meios de moagem de alumina.

As misturas foram feitas por intervalos de tempo iguais a 2, 6 e 12 h para se avaliar o efeito deste na redução do tamanho médio das partículas e aglomerados. Retirou-se

uma alíquota antes da etapa de moagem para servir de referência. O pó foi seco em estufa Fanem (modelo 02CB) a 45 °C para remoção do solvente orgânico, seguido de desaglomeração em almofariz de ágata.



Figura 3.1: Fluxograma das etapas de preparação por mistura de pós.

Na técnica de coprecipitação (Figura 3.2), preparou-se uma solução inicial contendo os cátions a serem coprecipitados e utilizou-se uma solução de hidróxido de amônio (P.A., Merck) como agente precipitante.

A fim de se avaliar as melhores condições de coprecipitação para a obtenção de corpos densos de zircônia-céria, foram feitas várias experiências para se estudar algumas das variáveis do processamento químico. Foram estudadas:

- concentração do agente precipitante;
- temperatura de coprecipitação;
- envelhecimento da solução de coprecipitação;
- tipos de lavagem;
- tipos de secagem;
- tempo e temperatura de calcinação;
- temperatura do tratamento térmico pré-sinterização; e
- utilização de diferentes materiais de partida.



Figura 3.2: Fluxograma das etapas de preparação pela técnica de coprecipitação.

### 3.2- *Elaboração dos Corpos de Prova*

As soluções sólidas de zircônia-céria foram preparadas nas concentrações nominais de 8, 10, 12, 15 e 20 %mol de céria pela mistura dos pós e 12 %mol de céria pela técnica de coprecipitação dos hidróxidos. As etapas de preparação dos corpos de prova (Figura 3.3) são iguais para os dois métodos.

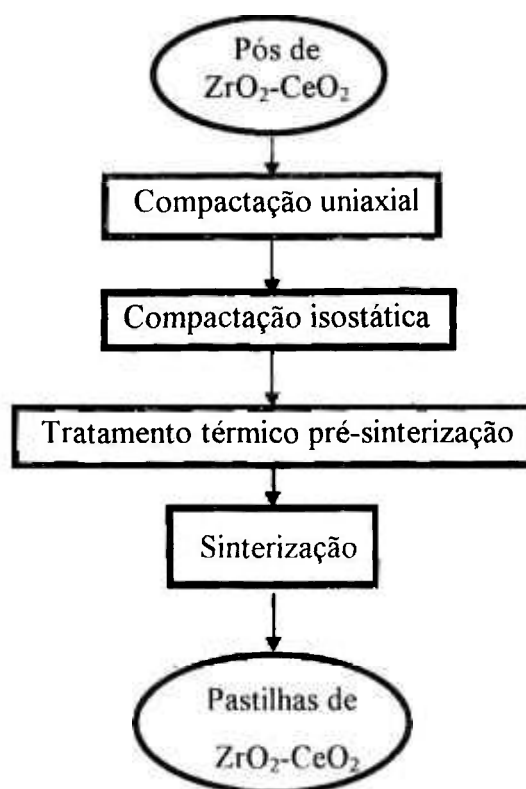


Figura 3.3: Fluxograma das etapas de preparação das cerâmicas de zircônia-céria.

A partir dos pós obtidos, foram preparadas cerâmicas por compactações uniaxial e isostática. A prensagem uniaxial foi feita em matriz de aço inoxidável com diâmetro de 12 mm numa prensa Schulz, sob pressão de 98 MPa, utilizando-se como lubrificante da matriz o estearato de zinco. A prensagem isostática a frio foi feita numa prensa de marca National Forge Company, sob pressão de 206 MPa. Nos corpos de prova obtidos por mistura de pós, o tratamento térmico pré-sinterização foi feito a 1000 °C/ 2 h e sinterização a 1500 °C/ 1 h num forno resistivo Lindberg, tipo caixa, com programador acoplado. Nas amostras coprecipitadas, a sinterização foi feita a 1500 °C/ 2 h. A Figura 3.4 mostra o perfil de temperatura do tratamento térmico de sinterização.

Para simplificar a apresentação dos resultados envolvendo as duas técnicas de preparação e os diferentes teores de céria adicionados à zircônia, serão usadas as seguintes denominações:

- Mistura de pós (MP): MP08, MP10, MP12, MP15 e MP20 para as amostras com 8, 10, 12, 15 e 20% mol de céria, respectivamente; e
- Coprecipitação: Zr-BDH, Zr-N e Zr-Cl em função dos diferentes materiais de partida utilizados.

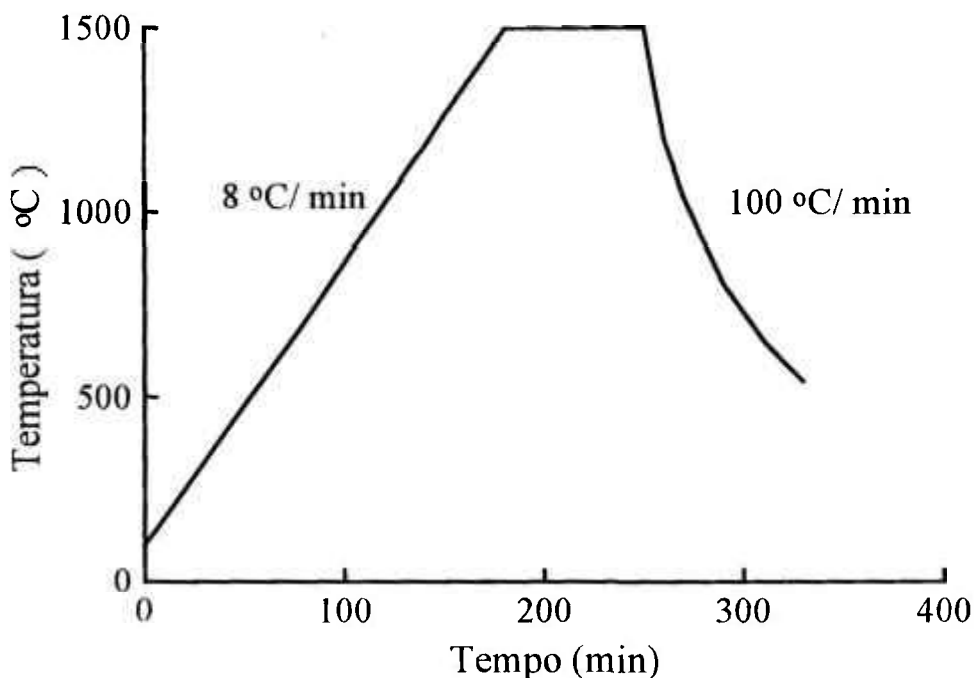


Figura 3.4: Perfil de temperatura do tratamento térmico de sinterização.

### 3.3- Caracterizações Física, Química e Microestrutural

#### 3.3.1- Pós Cerâmicos

A caracterização física dos pós cerâmicos foi feita pela análise da distribuição do tamanho de partículas/aglomerados por sedimentação, pela determinação da área de superfície específica pela técnica de adsorção gasosa (método BET), e pela análise termogravimétrica (TG) para determinar a temperatura de calcinação dos géis obtidos pela coprecipitação. A caracterização química foi feita pela análise de impurezas metálicas, pelo método espectrográfico semiquantitativo, para acompanhar e definir o grau de pureza dos materiais de partida e dos pós cerâmicos obtidos; pela análise por ativação neutrônica (AAN) para determinar o teor de cério, e por pirohidrólise para determinar o teor de íons cloreto ou nitrato após as etapas de lavagem. A caracterização microestrutural foi feita em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para se

analisar a morfologia, o tamanho médio das partículas dos pós calcinados e o grau de aglomeração, e por difratometria de raios X (DRX) para determinar os parâmetros de rede, identificar e calcular o teor das fases cristalinas.

A análise de distribuição do tamanho de partículas dos pós foi feita utilizando-se o equipamento Sedígrafo da Micromeritics modelo 5100. Esta se baseia no método de sedimentação. Utilizando uma fonte de raios X, determina-se partículas de tamanhos entre 0,1 e 300  $\mu\text{m}$ . Esta análise consiste em adicionar o material a um líquido dispersante adequado e submeter a solução a ultrassom com a finalidade de manter a máxima distância entre as partículas. São detectados os raios X que atravessam uma célula com a solução, e a distribuição do tamanho de partículas é calculada por meio dos valores medidos das razões de transmissão da célula contendo o material em solução e apenas o líquido dispersante. Neste trabalho, as suspensões foram feitas usando-se água destilada e pirofosfato de sódio como agente dispersante.

A determinação da área de superfície específica foi feita de acordo com o método BET (Brunauer, Emmett e Teller), utilizando-se o equipamento Quantachrome Nova 1200, versão 3.0. Esta técnica se fundamenta no fato de que materiais sólidos têm a propriedade de adsorverem moléculas de gases em suas superfícies.

A dependência da quantidade de gás homogeneamente adsorvido sobre uma superfície com a sua pressão sob temperatura constante é conhecida como isoterma de adsorção. A partir dessa isoterma é possível calcular o número de moléculas que podem formar uma camada monomolecular completa sobre a superfície sólida e, portanto, calcular a superfície externa do material. Quanto maior a área de superfície específica, menor o tamanho das partículas e mais reativo é o pó.

Para a retirada de moléculas estranhas já adsorvidas nos pós à temperatura ambiente é introduzido um gás de medição seco (normalmente nitrogênio) nos recipientes contendo as amostras. O princípio de medição se baseia no emprego de dois recipientes de mesmo volume, em um dos quais se coloca a amostra (recipiente de medição), enquanto que o outro permanece vazio (recipiente para comparação). Ambos são preenchidos com nitrogênio à temperatura ambiente sob pressão atmosférica e, logo a seguir, são refrigerados até a temperatura do nitrogênio líquido. A adsorção do

nitrogênio gasoso pela amostra provoca uma diferença de pressão entre os recipientes, indicada por um manômetro diferencial. A quantificação da medida é realizada da seguinte maneira:

$$S = ( A \cdot \Delta h ) / m \quad (16)$$

onde S = área de superfície específica ( $m^2/g$ );

$\Delta h$  = diferença de pressão no manômetro (mm);

A = fator de correção dependente da pressão absoluta (condição barométrica) e da diferença de pressão medida; e

m = massa da amostra (g).

A partir da determinação da área de superfície específica, pode-se calcular o diâmetro médio esférico equivalente dos pós, de acordo com a seguinte equação:

$$D = 6 / (S \cdot d_{cr}) \quad (17)$$

onde D = diâmetro médio esférico equivalente ( $\mu m$ ); e

$d_{cr}$  = densidade cristalográfica do material ( $g/cm^3$ ).

A termogravimetria é uma técnica na qual a variação de massa de uma substância e/ ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. A curva correspondente, de perda ou ganho de massa, é denominada curva termogravimétrica ou simplesmente curva TG. O equipamento usado foi o sistema modular de análise térmica da Du Pont, modelo 951.

A técnica de difração de raios X consiste em detectar os raios difratados pelos planos cristalinos de elevada concentração atômica, sob um determinado ângulo  $\theta$  obedecendo a relação de Bragg (18), ao incidir sobre um material um feixe monocromático com comprimento de onda  $\lambda$ .

$$n \lambda = 2 d \text{ sen}\theta \quad (18)$$

onde n = número inteiro; e

d = distância interplanar.

O cálculo do teor de fase monoclinica é feito a partir da seguinte equação [78]:

$$F_m = \frac{I(111)_m + I(11-1)_m}{I(111)_m + I(11-1)_m + I(111)_t} \quad (19)$$

onde  $F_m$  = fração de fase monoclinica;

$I(111)_m$  e  $I(11-1)_m$  = intensidades das reflexões nos planos (111) e (11-1) da fase monoclinica, respectivamente; e

$I(111)_t$  = intensidade da reflexão no plano (111) da fase tetragonal.

A adição de silício aos pós (na proporção 2:1 em peso, respectivamente [79]) permite a calibração dos difratogramas de raios X em  $2\theta$  para a determinação dos parâmetros de rede. Estes valores são utilizados no cálculo do volume da célula unitária e, posteriormente, da densidade teórica de cada uma das composições. Os difratômetros usados foram: Rigaku, modelo Geigerflex (Rigaku-Denki) com goniômetro modelo SG-8, e Philips modelos 3710 e X'Pert MPD.

A análise microestrutural foi feita em MEV modelos Jeol JXA 6400 e Philips XL 30. Retirou-se uma pequena aliquota do material e preparou-se uma dispersão em álcool isopropílico P.A. Adicionou-se então algumas gotas desta dispersão sobre um suporte metálico específico e o conjunto foi colocado numa estufa a 45 °C para eliminação do solvente orgânico. Uma fina camada de material formou-se na superfície deste suporte. Antes da análise, aplicou-se um recobrimento de ouro por sputtering.

### *3.3.2- Cerâmica à Verde*

A caracterização física dos corpos de prova na forma de pastilhas foi feita pelo cálculo da densidade geométrica, através da medida dos valores de massa, espessura e área seccional dos corpos de prova. Acompanhou-se o processo de retração na densificação das amostras durante a sinterização em um dilatômetro.

A densidade geométrica à verde ( $d_v$ ) é definida como o quociente da massa do corpo pelo seu volume externo. Para o cálculo do volume, as dimensões da amostra foram aferidas com um micrômetro, com precisão de 0,001 mm e a massa foi determinada utilizando-se uma balança analítica Mettler modelo H315 com precisão de 0,0001 g.

Foi utilizado um dilatômetro Netzsch modelo 402 E/7 entre a temperatura ambiente e 1500 °C, com taxas de aquecimento e resfriamento de 8 e 100 °C/ min, respectivamente. Estas condições foram escolhidas pois são as mesmas utilizadas na sinterização das amostras.

### *3.3.3- Cerâmica Sinterizada*

A caracterização física das pastilhas sinterizadas foi feita pelas medidas de densidade geométrica ( $d_g$ ) e hidrostática ( $d_h$ ). A caracterização microestrutural foi feita por DRX e microscopia eletrônica de varredura, pela observação da superfície fraturada e da superfície polida com pastas adiantadas, seguido de ataque térmico a 1350 °C. Os teores das principais impurezas foram determinados semiquantitativamente pela análise por energia dispersiva (EDS) em MEV. A distribuição do tamanho de grãos foi calculada utilizando-se o analisador microestrutural Quantikov [80].

A medida de densidade hidrostática se baseia no princípio de Arquimedes. Este enuncia que um corpo total ou parcialmente imerso em um fluido recebe deste força igual e contrária ao peso da porção de fluido deslocada. A diferença entre o peso da amostra ao ar e imersa no fluido permite o cálculo de seu volume, e conseqüentemente da densidade. A massa seca ( $M_s$ ) é obtida após secagem dos corpos de prova a 110 °C até peso constante. Em seguida, as amostras são imersas em água e fervidas durante duas horas a fim de que os poros abertos sejam totalmente preenchidos. Pesa-se o conjunto amostra e suporte imersos em água, para se obter a massa imersa ( $M_i$ ). Retira-se então o excesso de água da superfície dos corpos e os pesa para se obter o valor da massa úmida ( $M_u$ ). A seguir, a densidade da amostra é determinada pela seguinte equação:

$$d_h = M_s \cdot D_H / (M_u - M_i) \quad (20)$$

onde  $D_H$  é a densidade da água na temperatura em que foi feita a medida.

### *3.4- Medidas Elétricas*

A célula utilizada para a medida da condutividade elétrica é constituída por uma amostra cilíndrica e dois eletrodos idênticos aplicados em duas faces opostas. Como material do eletrodo foi utilizada a platina (Demetron A308) aplicada por pintura, seguida de cura da resina a 800 °C/ 1 h.

O porta-amostras utilizado permitiu a montagem e, portanto, o estudo simultâneo de três pastilhas, que foram dispostas sobre um círculo centralizado com o eixo do forno. Desta forma, as amostras foram todas submetidas às mesmas condições experimentais de temperatura e pressão parcial de oxigênio.

As medidas foram feitas ao ar entre 340 e 580 °C. Utilizou-se um analisador de impedância Hewlett Packard modelo 4192A, na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz, comandado por um controlador Hewlett Packard 900/ 340. Este equipamento permite medir valores de resistência compreendidos entre 1 K $\Omega$  e 1,3 M $\Omega$ . A amplitude máxima do sinal é de 1 V, mas na maioria dos experimentos utilizou-se uma amplitude de 100 mV. Estão acoplados ao computador uma impressora e um traçador gráfico (plotter), ambos da HP. A separação dos diferentes semicírculos foi feita com o auxílio de programas de resolução numérica, que permitem obter as principais características de cada semicírculo, ou seja, a frequência de relaxação, a resistência e a capacitância [81].

## 4- Resultados e Discussão

### 4.1- Mistura dos Óxidos

#### 4.1.1- Caracterização dos Pós

Durante a preparação de amostras contendo 12% mol  $\text{CeO}_2$  (MP12) no misturador mecânico, variou-se o tempo de mistura para se avaliar o efeito deste na distribuição granulométrica dos pós. Os tempos escolhidos foram 2, 6 e 12 h, e sem a etapa de moagem (denominado 0h). Na Tabela 4.1 e na Figura 4.1 são apresentados, respectivamente, os resultados do tamanho médio de partículas/aglomerados, e as curvas de distribuição granulométrica. A partir desta análise, definiu-se para as próximas preparações de pós, o tempo de mistura de 6 h, visto que ao se dobrar este tempo não ocorreu uma redução substancial no valor do tamanho médio das partículas.

Tabela 4.1: Efeito do tempo de mistura dos pós sobre o tamanho médio das partículas/aglomerados.

Tempo de mistura (h)	0	2	6	12
Tamanho médio ( $\mu\text{m}$ )	0,92	0,73	0,56	0,44

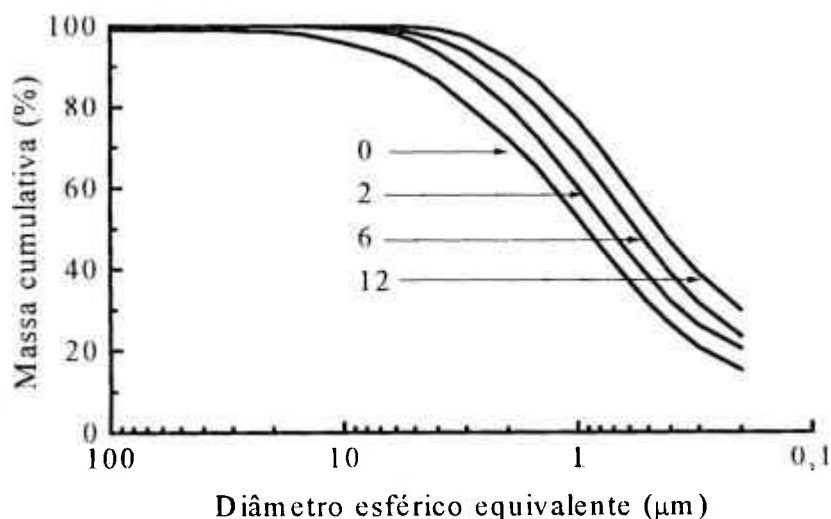


Figura 4.1: Curvas de distribuição granulométrica dos pós da amostra MP12 misturados por 0, 2, 6 e 12 h.

Os resultados das análises de impurezas metálicas dos materiais de partida,  $ZrO_2$  e  $CeO_2$ , e das amostras MP10 e MP12 são apresentados na Tabela 4.2. Os teores das impurezas na MP10 são próximos aos dos materiais de partida e, portanto, não houve contaminação. No entanto, observa-se um aumento substancial nos teores de silício, alumínio, magnésio e cálcio na amostra MP12. Isto sugere que houve contaminação durante a preparação desta amostra.

Tabela 4.2: Teores de impurezas metálicas (% mol) dos materiais de partida e das amostras MP10 e MP12.

Elementos	$ZrO_2$	$CeO_2$	MP10	MP12
Si	0,09	< 0,04	0,09	0,27
Al	0,02	< 0,04	0,03	3,25
Mg	-	< 0,03	0,04	0,15
Ca	-	0,09	-	0,23
Na	0,08	-	0,02	-

Foram feitas análises do teor de cério por ativação neutrônica para confirmação das composições estudadas (Tabela 4.3). Pode-se verificar que os valores são muito próximos aos adicionados. Portanto, a perda de céria, durante a preparação das amostras, foi pouco significativa.

Tabela 4.3: Resultados da análise do teor de céria (% mol).

Nominal	Medido
08	$7,24 \pm 0,09$
10	$9,49 \pm 0,20$
12	$11,98 \pm 0,20$
15	$14,41 \pm 0,40$
20	$19,52 \pm 0,80$

Os difratogramas apresentados na Figura 4.2 mostram que as amostras MP08 e MP10 exibem os picos das fases monoclinica e tetragonal; as amostras MP12 e MP15

exibem apenas os picos da fase tetragonal, e a amostra MP20 exhibe provavelmente os das fases tetragonal e cúbica. Não foi possível a separação destas fases para esta composição devido à proximidade dos picos de difração.

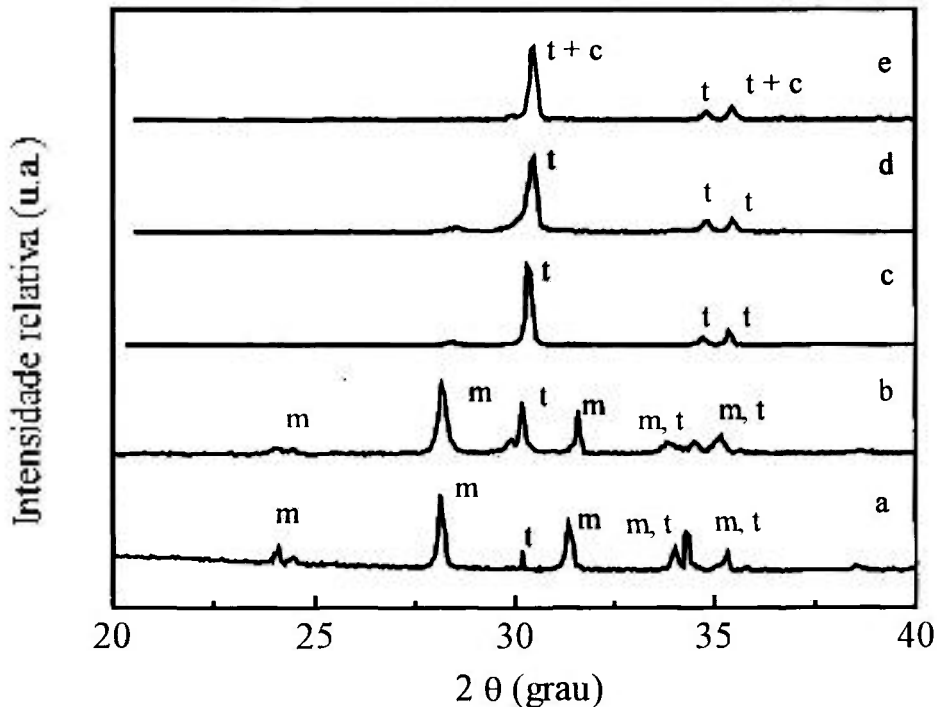


Figura 4.2: Difratoformas de raios X das amostras (a) MP08, (b) MP10, (c) MP12, (d) MP15 e (e) MP20.

Por tratamento hidrotérmico [14], foram obtidas amostras com 100% das fases monoclinica e tetragonal para as composições 10 e 15% mol, respectivamente, ao sinterizar os corpos de prova a 1400 °C/ 1 h. Utilizando a técnica de coprecipitação [21], foi mostrado que 13,7% mol é a quantidade necessária para se atingir corpos de prova com 100% de fase tetragonal. Neste trabalho foi possível a estabilização da fase tetragonal com 12% mol de céria e, de acordo com o diagrama de fases (Figura 2.2), os resultados obtidos coincidem com os esperados para as composições estudadas.

Os parâmetros de rede calculados a partir dos dados obtidos experimentalmente (Tabela 4.4) mostram que houve formação de solução sólida, e que os parâmetros  $a$  e  $c$  são próximos aos já reportados: foram obtidos os valores de 5,1250 e 5,2200 Å [6], e

5,1216 e 5,2238 Å [21] para os parâmetros a e c, respectivamente, para amostras contendo 12% mol céria.

Tabela 4.4: Composição e parâmetros de rede das fases cristalinas: (m) monoclinica, (t) tetragonal e (c) cúbica.

Amostras	Fases cristalinas (%)	Parâmetros de rede (Å)
MP08	88 (m) + 12 (t)	(m) a = 5,326(1) / b = 5,145(3) c = 5,535(6) / $\beta$ = 103,21°
MP10	42 (m) + 58 (t)	(m) a = 5,486(6) / b = 5,207(8) c = 5,547(9) / $\beta$ = 109,53° (t) a = 5,125(6) / c = 5,228(5)
MP12	100 (t)	(t) a = 5,130(1) / c = 5,230(3)
MP15	100 (t)	(t) a = 5,128(6) / c = 5,234(9)
MP20	100 (t+c)	(t) a = 5,119(9) / c = 5,230(3)

Os valores de densidade teórica calculados (Tabela 4.5) concordam com: 6,259 [21]; 6,28 [06] e 6,30 [82] g/ cm<sup>3</sup>, respectivamente, para as amostras contendo 12; 12,2 e 18% mol de céria.

Tabela 4.5: Valores de densidade teórica (DT) calculados a partir dos parâmetros de rede.

Amostra	MP08	MP10	MP12	MP15	MP20
DT (g/cm <sup>3</sup> )	5,72	5,99	6,28	6,31	6,46

Nas Figuras 4.3-a e 4.3-b são apresentadas as micrografias obtidas em MEV dos óxidos de zircônio e cério, respectivamente, que apresentam morfologia e tamanho médio de partículas bastante diferentes. O óxido de zircônio apresenta-se na forma de aglomerados com tamanho médio menor que 1 µm e de formato aproximadamente esférico, enquanto que as partículas do óxido de cério são relativamente grandes com as maiores dimensões de até 10 µm, de formato irregular e angulares.

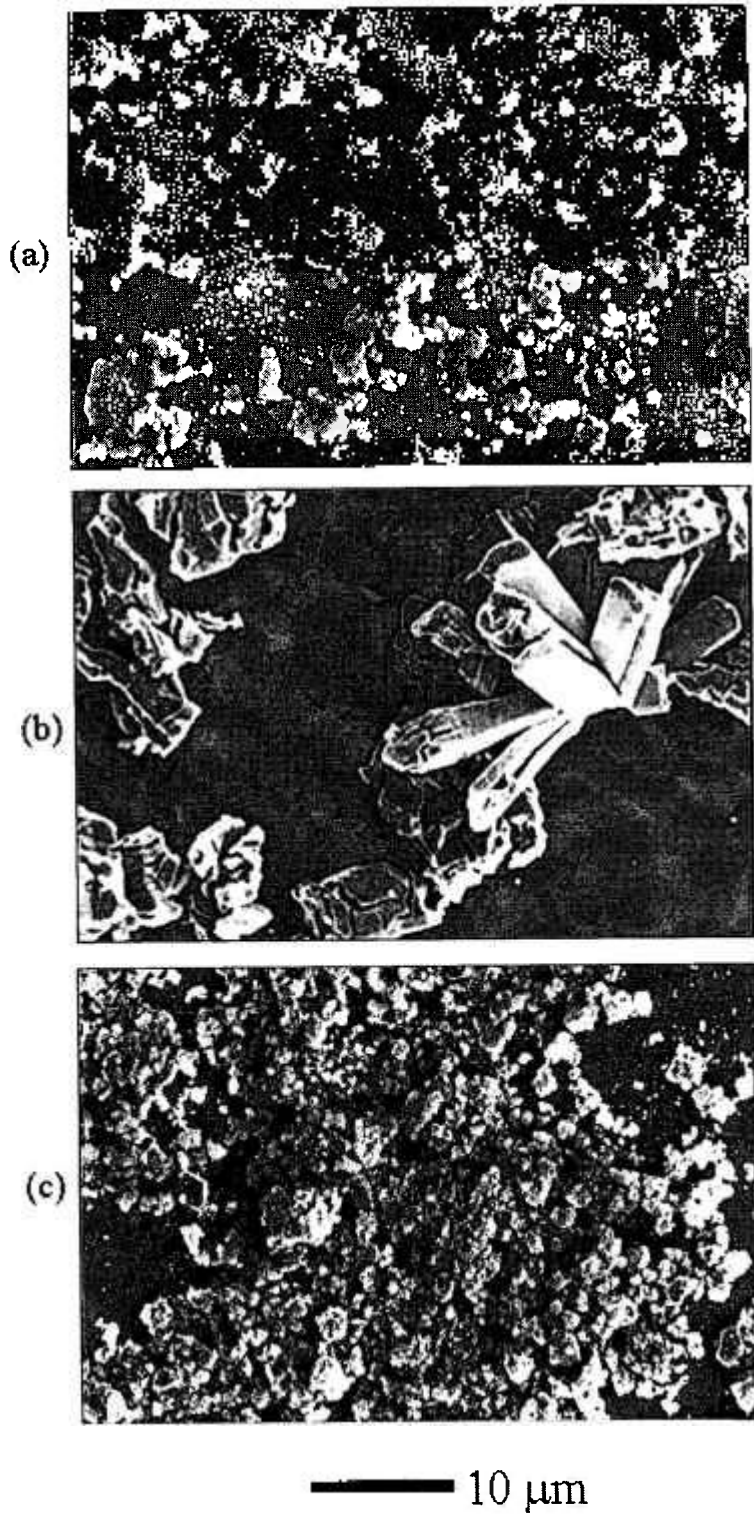


Figura 4.3: Micrografias dos pós: (a)  $ZrO_2$ , (b)  $CeO_2$  e (c) MP12.

No entanto, observando-se a micrografia da amostra MP12 [Figura 4.3 (c)], verifica-se que a sua microestrutura é muito parecida à do óxido de zircônio. Isto se deve ao fato de que, embora as partículas de céria sejam grandes, elas foram “quebradas” durante a etapa de mistura, resultando num material com partículas de tamanho mais homogêneo.

Na Tabela 4.6 são apresentados os valores da área de superfície específica (S) e diâmetro médio esférico equivalente (D) dos óxidos de zircônio e cério, e da amostra MP15. Esses resultados concordam com as microestruturas observadas.

Tabela 4.6: Valores de área de superfície específica (S) e diâmetro médio esférico equivalente (D) calculado dos materiais de partida e da amostra MP15.

Materiais	ZrO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	MP15
S (m <sup>2</sup> /g)	21,1	2,6	12,1
D (nm)	51	319	78

#### *4.1.2- Caracterização das Pastilhas*

Os resultados dos cálculos das densidades à verde e sinterizada (geométrica e hidrostática) mostram que foram obtidas amostras de alta densidade, chegando a 96% DT para a amostra MP10 (Tabela 4.7).

Tabela 4.7: Valores de densidade à verde e sinterizada (geométrica e hidrostática).

Amostra	d <sub>v</sub> (% DT)	d <sub>g</sub> (% DT)	d <sub>h</sub> (% DT)
MP08	53	93	95
MP10	52	94	96
MP12	50	90	92
MP15	51	90	92
MP20	51	90	92

As amostras apresentam coloração amarela clara, característica da ZrO<sub>2</sub>: CeO<sub>2</sub> [83].

A caracterização microestrutural foi feita em MEV por observação das superfícies fraturadas (Figura 4.4), e polidas e atacadas termicamente (Figura 4.5). A variação da concentração de céria não provocou mudanças na morfologia dos grãos. Todas as amostras apresentam grãos de tamanho homogêneo, com tamanho médio estimado de 2  $\mu\text{m}$ . Este resultado está de acordo com o obtido por TSUKUMA [84] e discorda dos obtidos por DUH et al [21]. Pode-se observar a presença de uma segunda fase, principalmente nas amostras MP12 (b) e MP15 (c). A presença desta segunda fase é vista mais facilmente nas superfícies polidas e atacadas (Figura 4.5), principalmente nas amostras MP10 (a) e MP12 (b). Esta fase possui formato alongado, irregular e de bordas arredondadas (indicada nas micrografias por A). A análise semiquantitativa mostrou que nesta fase estão presentes impurezas como alumínio, silício e cálcio. Também foi observada a presença de regiões com contraste preto bem definidos (indicados por B), de diversos tamanhos em todas as amostras, tendo como impureza majoritária o alumínio. Fases secundárias ricas em sílica são sempre observadas nas soluções sólidas de zircônia-céria [56]. A presença de alumínio se deve à contaminação com os meios de moagem.

#### *4.1.3- Medidas Elétricas*

A análise dos resultados das medidas de espectroscopia de impedância foi feita pelo cálculo e comparação dos parâmetros experimentais obtidos. São eles: variações da resistividade elétrica e frequência de relaxação característica com a temperatura, constante dielétrica e energia de ativação para o processo de condução.

Na Figura 4.6 são apresentados os diagramas de impedância das amostras MP10 a MP20, na temperatura de 500 °C, com as contribuições referentes aos grãos, contornos de grão e eletrodo. Nestes espectros, os números posicionados acima dos pontos experimentais representam o logaritmo decimal da frequência de relaxação. A existência do semicírculo do eletrodo implica que a condução é preferencialmente iônica nesta faixa de composição, temperatura de medida e pressão parcial de oxigênio.

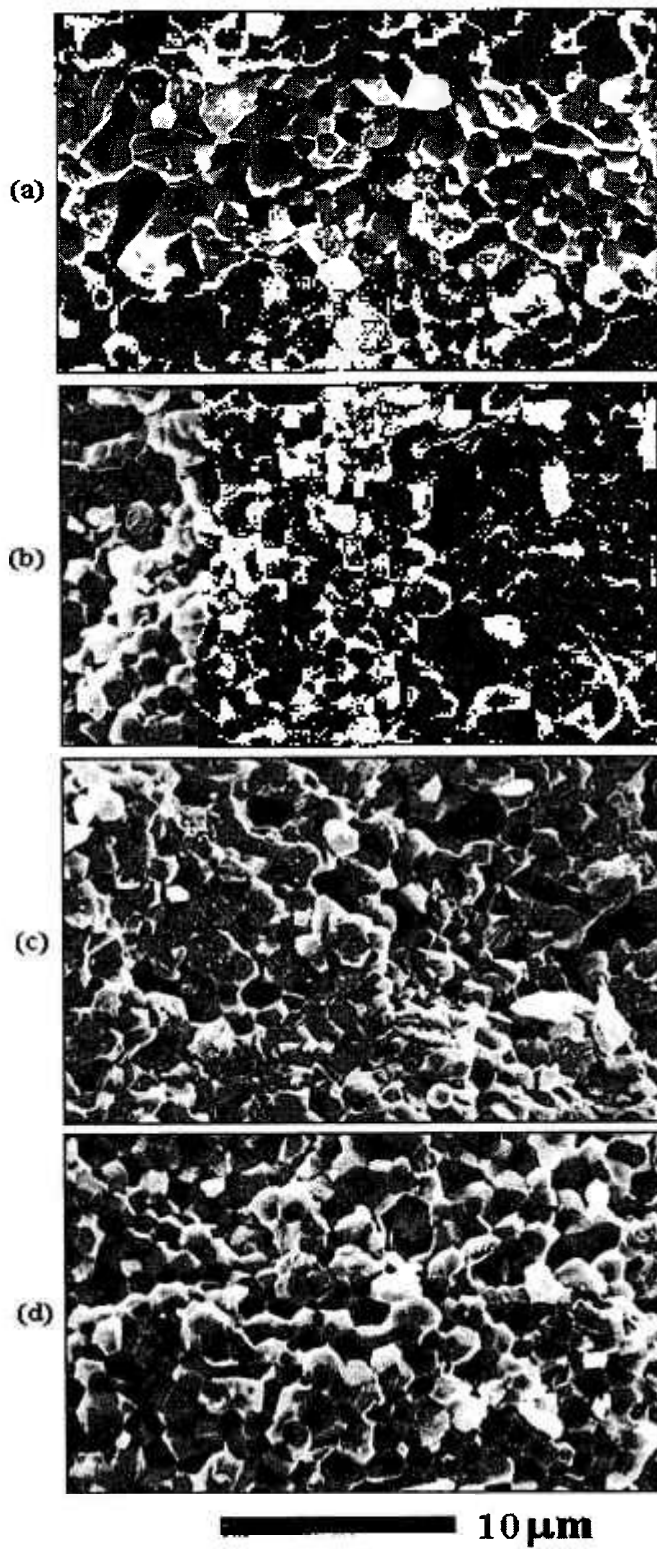


Figura 4.4: Micrografias dos corpos de prova fraturados: (a) MP10, (b) MP12, (c) MP15 e (d) MP20.

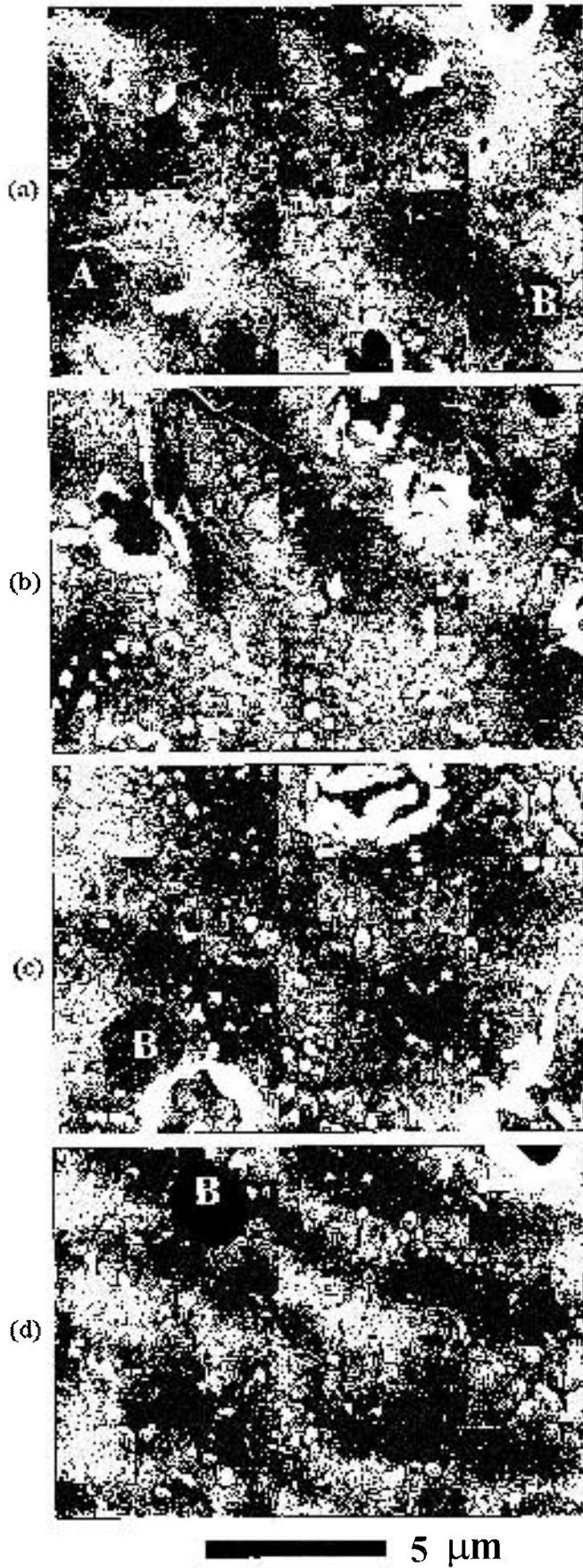


Figura 4.5: Micrografias após ataque térmico a 1350 °C/ 30 min das amostras: (a) MP10, (b) MP12, (c) MP15 e (d) MP20.

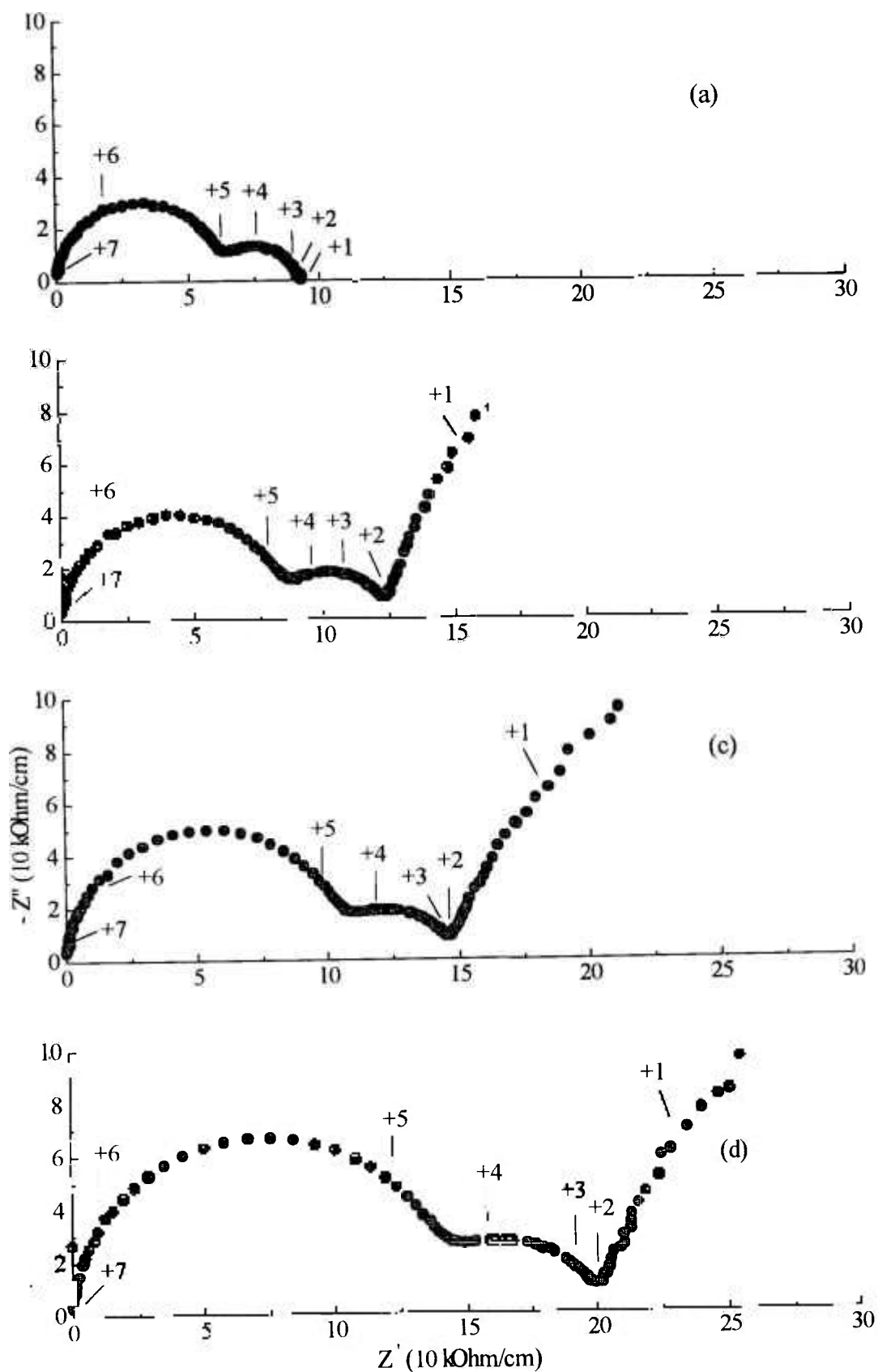


Figura 4.6: Diagramas de impedância das amostras: (a) MP10, (b) MP12, (c) MP15 e (d) MP20. T.: 500 ° C.

A amostra contendo 8% mol de céria apresentou comportamento altamente resistivo, impedindo a análise de suas propriedades elétricas. Isto é resultado do alto teor de fase monoclinica (Tabela 4.4). As diferentes fases da zircônia possuem condutividades diferentes. As fases cúbica e tetragonal são muito mais condutoras que a fase monoclinica [85].

Na Figura 4.7 são apresentados os gráficos de Arrhenius de  $\log R/k$  versus  $1/T$  para os componentes intra (g) e intergranular (cg), respectivamente.

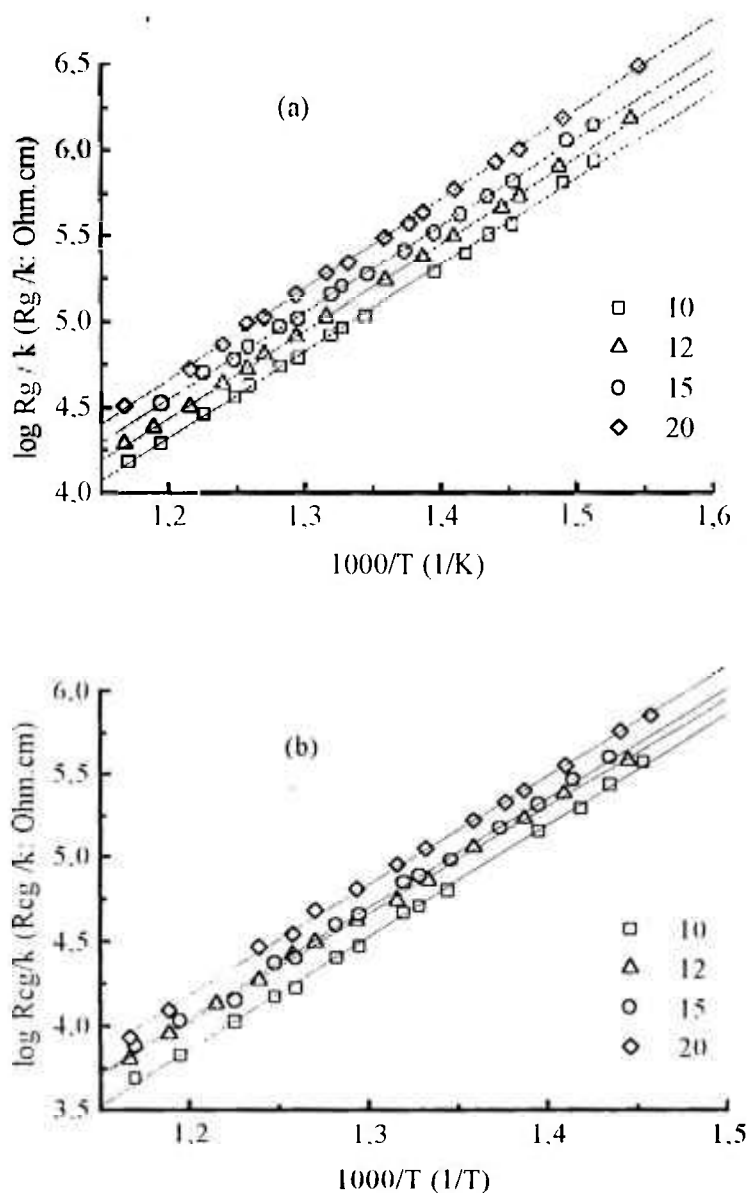


Figura 4.7: Gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica para os componentes (a) intra e (b) intergranular para diferentes teores de céria.

A amostra MP10 foi a que apresentou menor resistividade elétrica. Observa-se que a resistividade aumenta com o aumento do teor de céria. Esses gráficos mostram que a diferença na inclinação das retas é pouco significativa, ou seja, apresentam energias de ativação muito próximas e, portanto, o mecanismo de transporte de carga é o mesmo. Os valores de energia de ativação ( $E$ ) (Tabela 4.8) para o processo de condução intra e intergranular são, aproximadamente iguais a 1,0 e 1,3 eV, respectivamente. Os valores de energia de ativação obtidos concordam com os de outros pesquisadores (Tabela 4.9).

Tabela 4.8: Valores de energia de ativação intra ( $E_g$ ) e intergranular ( $E_{cg}$ ).

Amostra	$E_g$ (eV)	$E_{cg}$ (eV)
MP10	1,00	1,33
MP12	1,01	1,28
MP15	1,01	1,31
MP20	1,04	1,30

Tabela 4.9: Valores de energia de ativação obtidos por outros pesquisadores.

Teor de $\text{CeO}_2$ (% mol)	$E_g$ (eV)	$E_{cg}$ (eV)	Referência
10	0,94	-	75
12	1,06	-	61
12	1,030	1,537	79
15	1,04	-	61
20	1,10	-	61

Os valores estimados de condutividade iônica do componente intragranular a 600 ( $\sigma^{600}$ ) e 1000 °C ( $\sigma^{1000}$ ), e o fator pré-exponencial ( $\rho_0$ ) são apresentados na Tabela 4.10. Em altas temperaturas ( $\geq 800$  °C), a condutividade intragranular é praticamente igual a condutividade “dc”. Por isto, é importante calcular a condutividade destas amostras a altas temperaturas para que os resultados obtidos por diferentes técnicas de medida possam ser comparados. Outros pesquisadores obtiveram os valores de condutividade elétrica de 3,2 [15] e 1,4 [74]  $10^{-5}$   $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  para amostras com 15 e 20% mol de céria a 600 °C, respectivamente. Pequenas diferenças na composição

química, bem como impurezas presentes nos materiais de partida, devem ser responsáveis pela variação nos valores de condutividade a 600 °C.

Tabela 4.10: Valores da condutividade iônica a 600 e 1000 °C, e fator pré-exponencial.

Amostras	$\sigma^{600}(10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\sigma^{1000}(10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\rho_0(10^{-2} \text{ Ohm} \cdot \text{cm})$
MP10	9,10	5,98	1,97
MP12	7,00	5,60	1,79
MP15	5,32	3,55	2,96
MP20	4,21	3,30	2,23

Na Figura 4.8 são apresentadas as variações das frequências de relaxação característica relativas aos semicírculos do grão e contorno de grão com a temperatura. O comportamento observado é típico, ou seja, variando a composição química varia a frequência de relaxação.

Na Tabela 4.11 são mostrados os valores calculados da razão das frequências características do grão e contorno de grão no ponto de máximo a 500 °C. Em termos dos diagramas de impedância, a separação de dois semicírculos só é possível quando a razão entre as frequências características é superior a 10 [86]. Estes valores mostram que a separação dos semicírculos pelos programas de deconvolução e ajuste utilizados é relativamente simples.

Tabela 4.11: Razão das frequências características dos componentes intra ( $f_g$ ) e intergranular ( $f_{cg}$ ) a 500 °C.

	MP10	MP12	MP15	MP20
$f_g / f_{cg}$	81	75	65	54

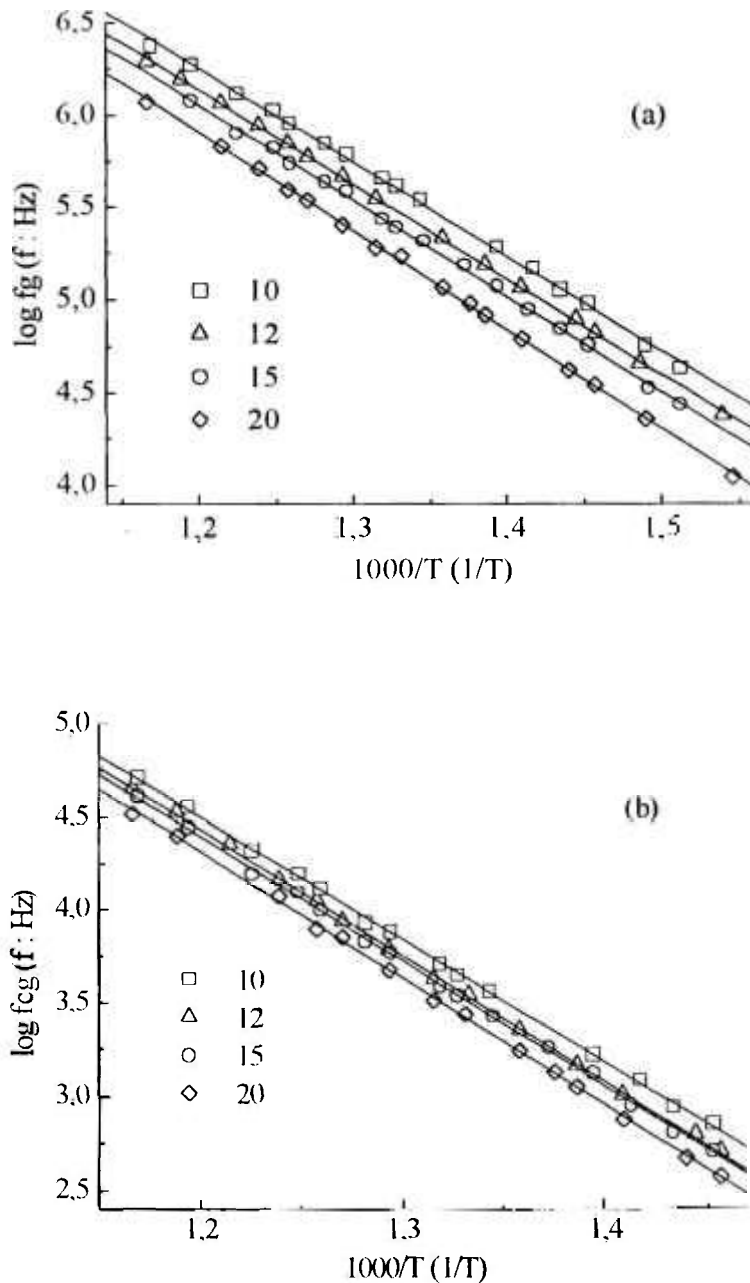


Figura 4.8: Variação das frequências de relaxação característica dos componentes (a) intra e (b) intergranular da condutividade com a temperatura para diferentes teores de céria.

A capacitância é, numa primeira aproximação, independente da temperatura, para o componente intragranular da condutividade da amostra MP12 (Figura 4.9). Isto se deve ao fato de que a capacitância é proporcional à constante dielétrica, que é uma característica intrínseca de cada material. Todas as outras amostras apresentaram o mesmo comportamento.

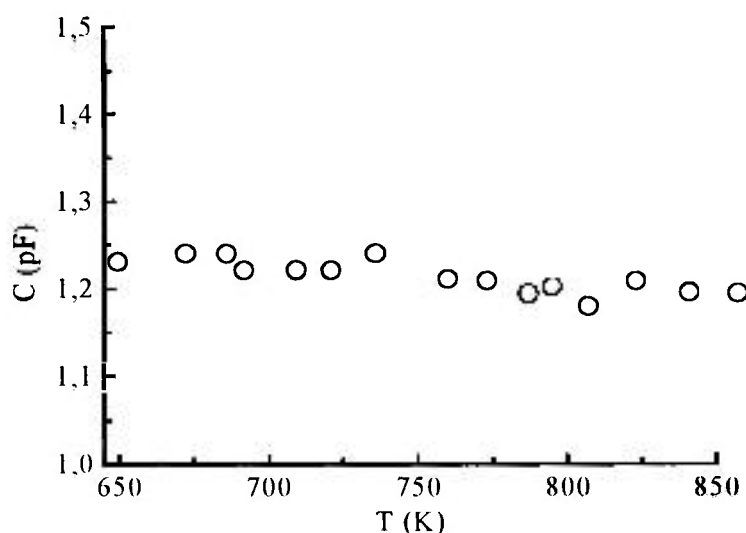


Figura 4.9: Variação da capacitância do componente intragranular com a temperatura para a amostra MP12.

Na Tabela 4.12 são apresentados as constantes de célula das amostras, os valores da constante dielétrica calculados (equação 11), e os valores de capacitância específica referentes aos grãos e aos contornos de grão. Os valores da constante dielétrica estão entre 47 e 50, e concordam em ordem de grandeza com os valores obtidos em mono e policristais à base de zircônia [87-89]. Os resultados das capacitâncias específicas estão de acordo, em ordem de grandeza, com aqueles esperados para processos de condução intragranular ( $10^{-12}$  F.cm<sup>-1</sup>) e intergranular ( $10^{-11}$ - $10^{-8}$  F. cm<sup>-1</sup>) [90].

Tabela 4.12: Valores da constante de célula ( $k$ ), constante dielétrica ( $\epsilon_r$ ) e capacitância específica referentes aos grãos ( $Ck_g$ ) e aos contornos de grão ( $Ck_{cg}$ ).

	MP10	MP12	MP15	MP20
$k$ (cm <sup>-1</sup> )	0,36	0,36	0,35	0,34
$\epsilon_r$	49	49	47	50
$Ck_g$ (pF.cm <sup>-1</sup> )	4,28	4,42	4,14	4,40
$Ck_{cg}$ (nF.cm <sup>-1</sup> )	0,67	0,61	0,61	0,55

## 4.2- Coprecipitação dos Hidróxidos

Diversas experiências foram feitas variando-se os parâmetros de síntese para se definir as melhores condições na preparação de amostras de  $ZrO_2$ : 12 %mol  $CeO_2$ . Na Tabela 4.13 são apresentados as variáveis e os parâmetros de controle, para verificar o efeito desses nas propriedades dos materiais obtidos. Eles não estão na ordem em que as experiências foram feitas.

Tabela 4.13: Variáveis e parâmetros de controle na técnica de coprecipitação.

Variáveis	Parâmetro de controle
Concentração do agente precipitante	Densidade hidrostática
Temperatura de coprecipitação	Densidade hidrostática/ microestrutura
Envelhecimento do precipitado	Densidade hidrostática/ microestrutura
Tipos de lavagem	Teor de íons cloreto
Tipos de secagem	Aspecto visual
Temperatura de calcinação	Perda de massa
Tempo de calcinação	Densidade hidrostática
Temperatura de pré-sinterização	Densidade à verde

### 4.2.1- Otimização das variáveis

Foram definidos alguns parâmetros iniciais levando-se em consideração alguns trabalhos da literatura:

- coprecipitação inversa [29];
- pH próximo a 10 [39, 42, 43, 89];
- altas velocidade de agitação da solução e introdução da solução dos cátions (50 mL/min) [30, 31]; e
- baixa concentração (0,1 M) da solução dos cátions [32, 33].

Concentração do Agente Precipitante: O hidróxido de amônio foi utilizado nas concentrações de 9, 6, 3 e 1 M. Observa-se que, quanto menor a concentração, maiores são os valores de densidade hidrostática obtidos (Tabela 4.14).

Tabela 4.14: Efeito da concentração do  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Concentração (M)	9	6	3	1
$d_h$ (%DT)	76	71	83	89

Temperatura de Coprecipitação: As temperaturas escolhidas foram a temperatura ambiente e 55 °C. O melhor resultado de densificação foi obtido na experiência feita a temperatura ambiente (Tabela 4.15). Geralmente, o aumento da temperatura de coprecipitação acelera a cinética das reações químicas [36]. No entanto, no sistema zircônia-céria, este parâmetro não foi favorável à densificação dos corpos de prova. O aumento da temperatura provocou um aumento do tamanho das partículas. A Figura 4.11 mostra as micrografias dos pós calcinados obtidos a temperatura ambiente e a 55 °C, respectivamente. A amostra coprecipitada a temperatura ambiente é formada por partículas pequenas, aglomeradas e somente algumas com tamanho superior a 10  $\mu\text{m}$ . No entanto, a coprecipitada a 55 °C possui partículas angulares de formato irregular, de tamanho superior a 20  $\mu\text{m}$ .

Tabela 4.15: Efeito da temperatura de coprecipitação.

T (°C)	T amb	55
$d_h$ (%DT)	89	72

Envelhecimento da Solução de Precipitação: Os tempos escolhidos para a digestão da solução foram 24 e 30 h. A solução que não sofreu digestão foi denominada 0 h. Os valores de densidade hidrostática (Tabela 4.16) e as micrografias obtidas em MEV (Figura 4.12) mostram que a digestão não favorece a densificação dessas amostras.

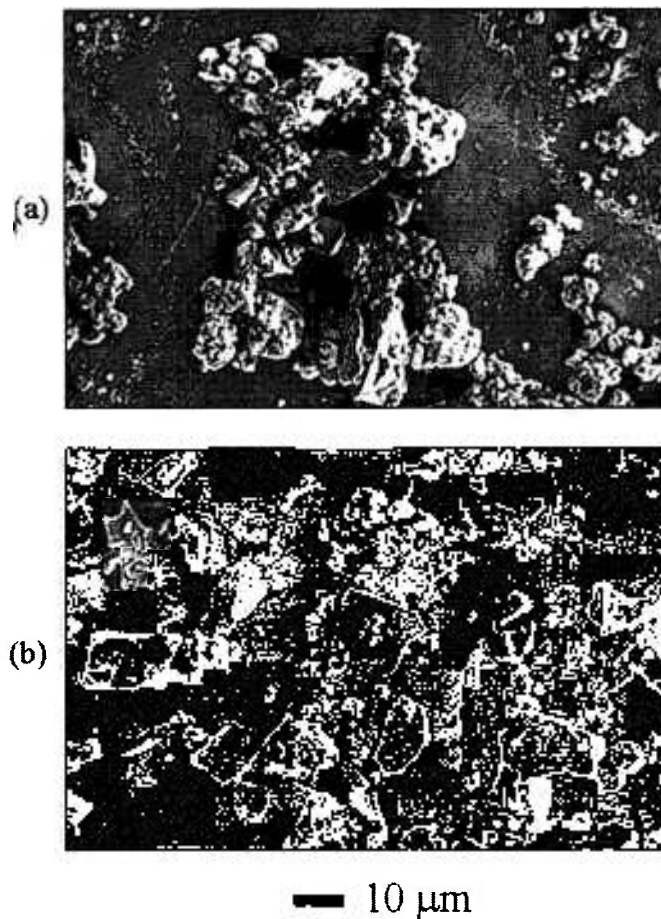


Figura 4.11: Micrografias obtidas em MEV dos pós coprecipitados (a) a temperatura ambiente e (b) a 55 °C.

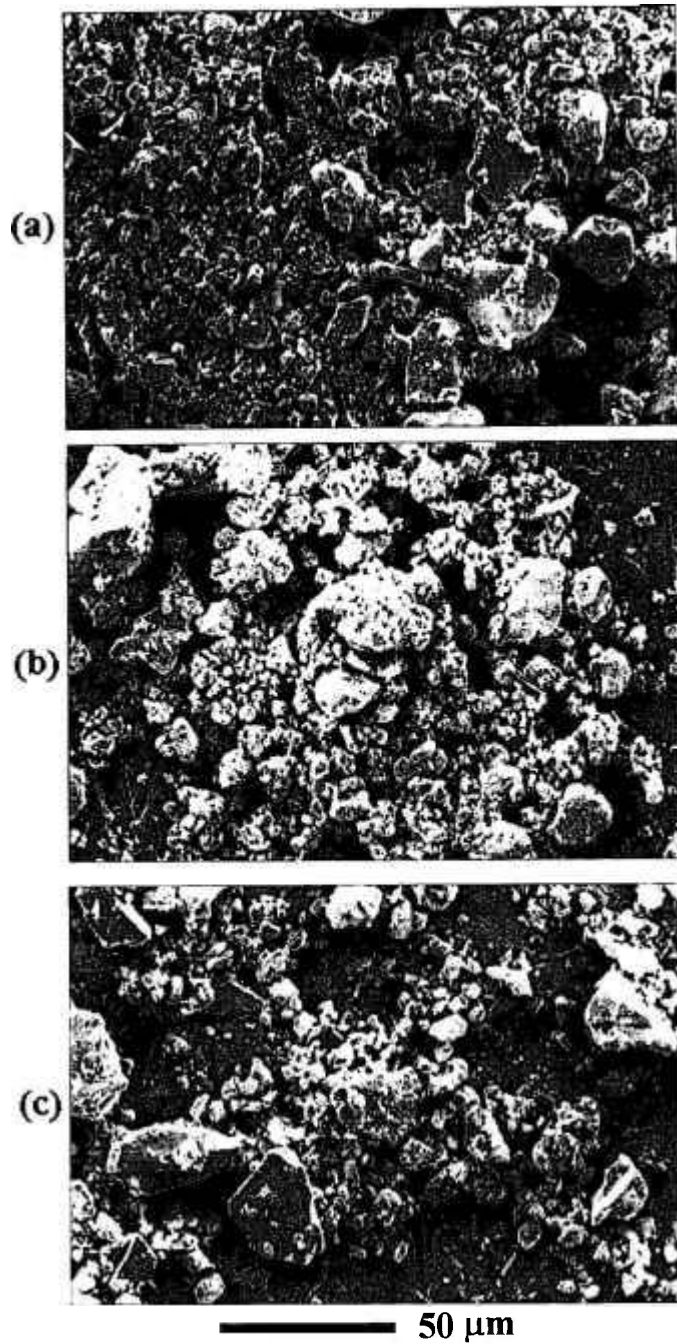


Figura 4.12: Micrografias dos pós calcinados após envelhecimento da solução de precipitação por (a) 0, (b) 24 e (c) 30 horas.

Para o tempo de 0 h (Figura 4.12 a), as partículas se encontram aglomeradas e a maioria possui tamanho inferior a 10  $\mu\text{m}$ . No entanto, as amostras que sofreram digestão por 24 e 30 h apresentam partículas maiores e, quanto maior o tempo de digestão, maior o tamanho médio e mais angulares o formato das partículas/aglomerados.

Tabela 4.16: Efeito do tempo de digestão da solução de precipitação.

Tempo (h)	0	24	30
$d_h$ (%DT)	~100	87	86

Tipos de Lavagem : As lavagens dos géis foram feitas de 4 formas distintas:

- (4) 4 x água destilada + 2 x álcool etílico;
- (6) 6 x água destilada + 2 x álcool etílico;
- (8) 8 x água destilada + 2 x álcool etílico; e
- (6h) 6 x (água destilada + 10 %vol. hidróxido de amônio) + 2 x álcool etílico.

A etapa de lavagem do precipitado em uma solução diluída de hidróxido de amônio tem por finalidade precipitar os íons que ainda se encontram em solução e favorecer a eliminação dos íons cloreto, provenientes dos materiais de partida, pela formação de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). A forma de lavagem que apresentou melhores resultados de densificação com menor teor de íons cloreto foi a última a ser descrita (6h) (Tabela 4.17).

Tabela 4.17: Teores de íons cloreto após os diferentes tipos de lavagem.

Tipos de lavagem	(4)	(6)	(8)	(6h)
Teor de íons cloreto ( $\mu\text{g} / \text{g}$ )	53	58	57	35

Tipos de Secagem : A secagem dos precipitados foi feita em duas etapas: a primeira ao ar por 24 h em placas de petri, e a segunda em estufa a 45 °C por 24 h ou pelo sistema “hot grinding” (h.g.). Esta etapa consiste na desaglomeração do pó num almofariz quente, logo após ter sido retirado de uma estufa a 100 °C. O material que se

apresentou menos aglomerado após a etapa de secagem foi aquele seco ao ar por 24 h e numa estufa a 45 °C por 24 h. O material que foi seco no almofariz ficou bastante aglomerado.

Temperatura e Tempo de Calcinação: Para se determinar a temperatura ideal de calcinação dos géis amorfos foi feita uma análise termogravimétrica do pó obtido (Figura 4.13). Constatou-se que, até 600 °C, a perda total de massa foi de ~21%, tornando-se pouco significativa acima desta temperatura. Portanto, esta foi a temperatura escolhida para as calcinações dos materiais. Além disso, tentou-se verificar o efeito do aumento do tempo de calcinação nas propriedades finais dos corpos cerâmicos, calcinando-se duas alíquotas por 1 e 4 horas. Os resultados (Tabela 4.18) mostram que o efeito do aumento do tempo foi prejudicial às propriedades finais.

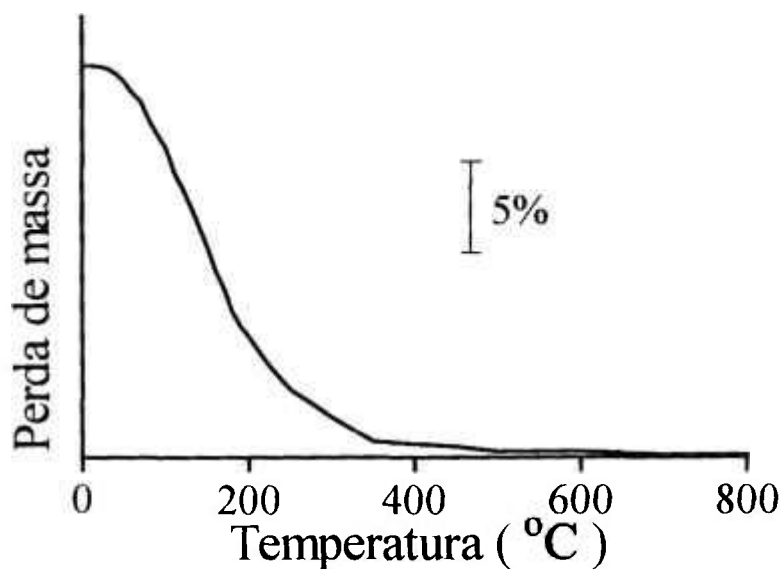


Figura 4.13: Curva termogravimétrica.

Tabela 4.18: Efeito do tempo de calcinação na densificação das amostras.

Tempo (h)	1	4
$d_h$ (%DT)	84	81

Tratamento Térmico de Pré-Sinterização: A temperatura inicialmente escolhida e utilizada foi de 1000 °C / 2 h, a mesma da preparação por mistura de pós. No entanto, esta temperatura é relativamente alta e pode favorecer o início da etapa de sinterização, no caso de pós preparados por via química. Utilizando-se a temperatura de 800 °C / 1 h, pode-se observar que os resultados de densidade à verde (Tabela 4.19) são bastante distintos e comprovam que a temperatura de 1000 °C promove o início da sinterização.

Tabela 4.19: Efeito da temperatura e do tempo no tratamento de pré-sinterização.

Temperatura (°C/ h)	800/1	1000/2
$d_v$ (% DT)	45	61

Estas experiências permitiram escolher as variáveis do processamento químico que otimizam as propriedades dos pós de zircônia-céria (Tabela 4.20).

Tabela 4.20: Variáveis e condições otimizadas.

Variáveis	Condições otimizadas
Concentração do agente precipitante	1 M
Temperatura de coprecipitação	Temperatura ambiente
Envelhecimento do precipitado	Não
Tipos de lavagem	6 x (NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O) + 2 etanol
Tipos de secagem	ar/ 24 h + 45 °C/ 24 h
Calcinação	600 °C/ 1 h
Pré-sinterização	800 °C/ 1 h

Com a otimização destas variáveis, foi possível obter uma elevada densificação (Tabela 4.16), sem a necessidade da etapa de moagem dos pós, após a calcinação. Não foi, entretanto, possível identificar uma variável de processamento que pudesse ter um efeito mais importante na densificação. Parece, ao invés disto, que com a otimização de

todas, ou pelo menos da maior parte destas variáveis, é que se viabilizou a obtenção de cerâmicas com densidade aparente próxima da teórica.

#### *4.2.2- Utilização de Diferentes Materiais de Partida*

Para facilitar a identificação dos materiais, eles serão denominados da maneira apresentada entre parênteses. O material escolhido inicialmente foi o oxicloreto de zircônio octohidratado da BDH (Zr-BDH). No entanto, devido a disponibilidade do óxido hidratado de zircônio do IPEN, foram preparados os oxicloreto (Zr-Cl) e o nitrato (Zr-N) de zircônio a partir da dissolução do óxido hidratado em ácido clorídrico fumegante ou ácido nítrico concentrado, respectivamente. O objetivo é verificar as diferenças nas propriedades finais das cerâmicas, dependendo do material precursor.

O óxido hidratado de zircônio foi dissolvido nos ácidos a quente, seguido da preparação de uma solução de concentração 0,1 M por dissolução em água destilada. Fez-se então a mistura com a solução de nitrato de cério. A coprecipitação foi realizada com uma solução de hidróxido de amônio 0,1 M, deixando-se o gel formado em agitação por mais duas horas para favorecer o final de coprecipitação [30, 31]. As etapas de lavagem, secagem, preparação das amostras e tratamentos térmicos foram feitas com as condições ideais descritas na Tabela 4.20.

##### *4.2.2.1- Caracterização dos Pós*

Os teores de impurezas metálicas dos materiais de partida e da amostra Zr-Cl são apresentados na Tabela 4.21. As impurezas presentes na amostra Zr-Cl são próximas às dos materiais de partida.

Retirou-se uma alíquota dos materiais calcinados para se determinar por pirohidrólise o teor de íons cloreto ou nitrato (Tabela 4.22). Os íons cloreto foram removidos com mais êxito que os íons nitrato e, além disso, a sua remoção foi mais eficiente partindo-se do óxido hidratado de zircônio.

Tabela 4.21: Teores (% mol) das impurezas metálicas dos materiais de partida e da amostra Zr-Cl.

Elementos	ZrOCl <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> . n H <sub>2</sub> O	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Zr-Cl
Si	0,34	0,04	0,15	0,2
Al	0,06	< 0,006	0,03	< 0,006
Mg	0,26	< 0,0045	< 0,0045	< 0,0045
Ca	-	0,03	0,03	0,025

Tabela 4.22: Teor de íons nitrato ou cloreto dos diferentes materiais precursores. (n.d.): não detectado.

Material de partida	Zr-BDH	Zr-N	Zr-Cl
Teor de ânions (µg / g)	35	100	(n.d.)

Na Figura 4.14 são apresentadas as micrografias dos pós calcinados destes três materiais. O estado de aglomeração é diferente para os três pós. Para o material precipitado a partir do oxiclreto de zircônio da BDH (Figura 4.15 a), grande parte dos aglomerados tem tamanho relativamente grande. Para o material cujo precursor foi o nitrato de zircônio (Figura 4.15 b), observam-se aglomerados de menor tamanho, enquanto que com o oxiclreto de zircônio são observados aglomerados grandes e pequenos. Em todos os casos, estes aglomerados são porosos.

Como o material preparado a partir do Zr-Cl foi o que apresentou menor teor de íons cloreto, este foi escolhido para uma análise mais completa. O teor de céria medido é de 11,3% mol. A área de superfície específica medida é igual a 87,7 m<sup>2</sup>/g e o diâmetro médio esférico equivalente calculado é 10,9 nm. Comparando-se com os materiais preparados por mistura de pós (Tabela 4.6), observa-se que a área de superfície específica do material preparado pela técnica de coprecipitação é ~ 7 vezes maior e, portanto, este material é muito mais reativo. Na Figura 4.15 é apresentada a curva de distribuição granulométrica do pó Zr-Cl calcinado, mostrando que o tamanho médio das partículas/aglomerados é 3,4 µm.

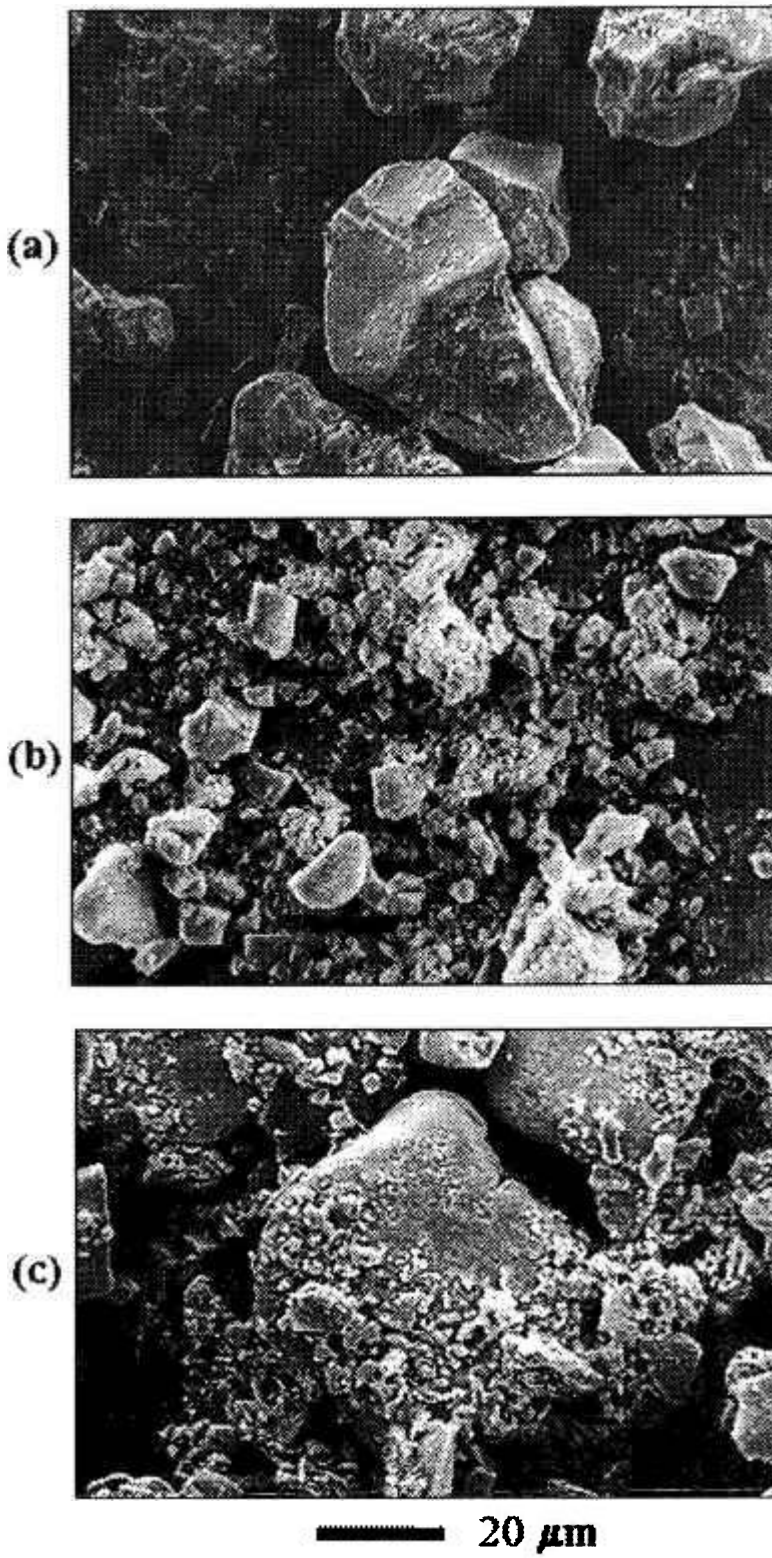


Figura 4.14: Micrografias obtidas por MEV dos pós: (a) Zr-BDH, (b) Zr-N e (c) Zr-Cl.

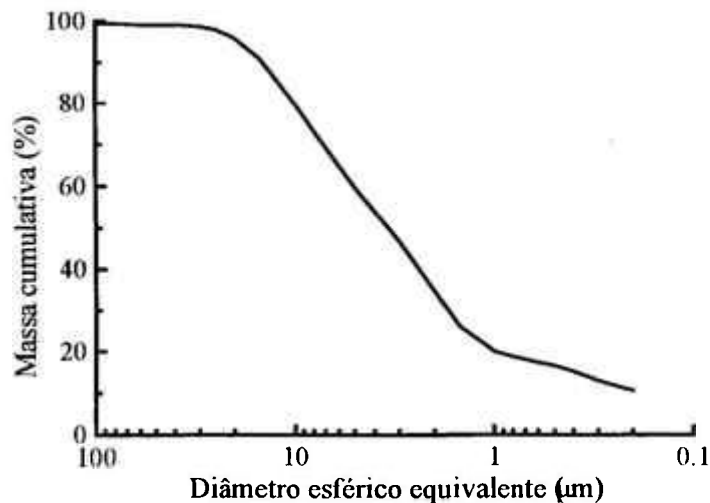


Figura 4.15: Curva de distribuição granulométrica da amostra Zr-Cl.

Os parâmetros de rede apresentados na Tabela 4.23 foram obtidos a partir dos espectros de DRX (Figura 4.16), para o cálculo da densidade teórica destas amostras. Estes valores estão em concordância com aqueles da Tabela 4.4, e mostram que o teor de céria nas três amostras deve ser muito próximo.

Tabela 4.23: Parâmetros de rede e densidade teórica das amostras.

Propriedades	Zr-BDH	Zr-N	Zr-Cl
Parâmetros de rede (Å) a	5,131(2)	5,125(8)	5,137(3)
c	5,258(8)	5,257(1)	5,234(8)
Dens. Teórica (g/cm <sup>3</sup> )	6,29	6,30	6,30

#### 4.2.2.2- Caracterização dos Corpos de Prova

Os resultados de densidade e da análise de composição de fases cristalinas (Tabela 4.24) mostram que, independente do material precursor, foram obtidos corpos de prova com densidades próximas à densidade teórica e que houve estabilização completa da fase tetragonal. Os valores de densidade à verde são também concordantes com aqueles normalmente obtidos em cerâmicas preparadas por métodos químicos [38].

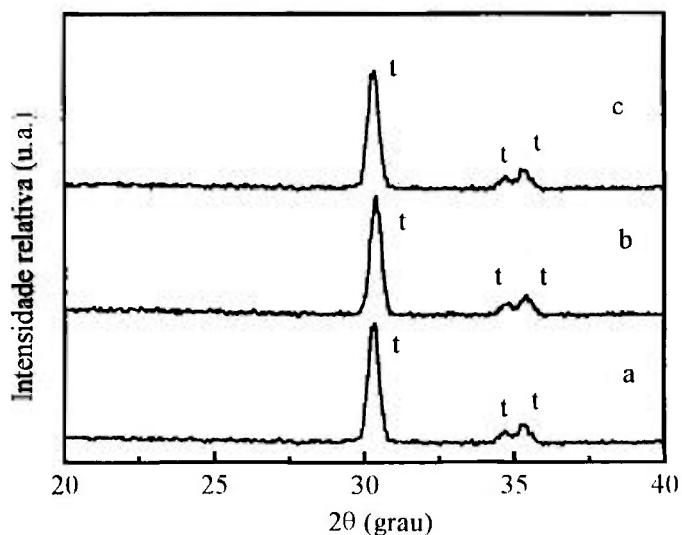


Figura 4.16: Difratomogramas de raios X das amostras: (a) Zr-BDH, (b) Zr-N e (c) Zr-Cl.

Tabela 4.24: Propriedades físicas das amostras. %F<sub>t</sub>: porcentagem de fase tetragonal.

Propriedades	Zr-BDH	Zr-N	Zr-Cl
d <sub>v</sub> (%DT)	37	40	37
d <sub>h</sub> (%DT)	98	96	99
Fases cristalinas (%F <sub>t</sub> )	100	100	100

A técnica de dilatometria foi utilizada para acompanhar a retração de uma amostra Zr-Cl (Figura 4.17). Observou-se que ocorre uma retração bem acentuada (~24%) entre 850 e 1200 °C. Após essa temperatura, a taxa de densificação diminuiu, mas a retração que ocorre nesta etapa ainda é considerável (4%). Após o tratamento térmico a 1500 °C/ 2 h, a amostra atingiu ~28% de retração total.

As superfícies fraturadas dos corpos de prova sinterizados são mostradas nas micrografias da Figura 4.18. Para estas mesmas amostras, são mostradas na Figura 4.19 as micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente a 1350 °C/ 45 min. Os principais aspectos da microestrutura (pouca porosidade e tamanho médio de grão relativamente pequeno) são comuns para todas as amostras e, portanto, independem do material precursor, estando então relacionados com a técnica de processamento.

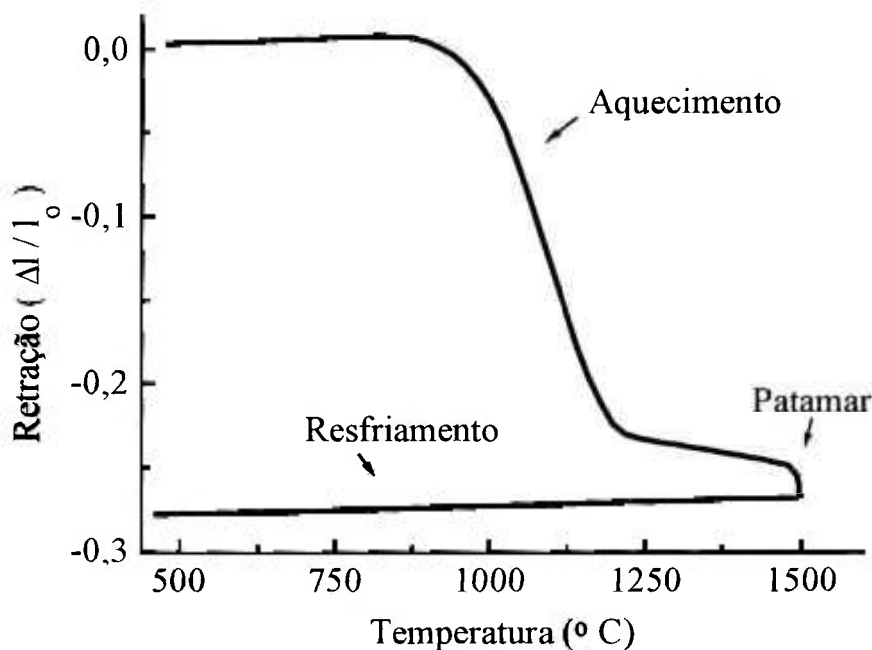


Figura 4.17: Análise dilatométrica da amostra Zr-Cl.

Os histogramas resultantes da distribuição de tamanho de grãos são mostrados na Figura 4.20. Para os precursores (nitrato e cloreto de zircônio) preparados a partir do óxido hidratado de zircônio da Usina Piloto, a distribuição é relativamente alargada (Figuras 4.20 b e c). O espalhamento dos resultados não permite determinar precisamente o valor do tamanho médio de grãos. Uma estimativa deste resulta em valores em torno de  $1,0 \mu\text{m}$ . Para o precursor Zr-BDH, a distribuição é comparativamente estreita e o tamanho médio de grãos determinado é igual a  $500 \text{ nm}$ . Estes resultados mostram que o material precursor exerce pouca influência na densificação das cerâmicas. Entretanto, o tamanho médio de grão é diretamente influenciado por este. Comparando os resultados obtidos com os dois precursores na forma de oxocloreto, observa-se uma diferença no tamanho médio de grão de aproximadamente 50%. Isto se deve provavelmente aos diferentes teores de impurezas presentes nestes materiais.

Comparando-se estes resultados com aqueles obtidos por mistura de pós, observa-se que a técnica de coprecipitação permite obter cerâmicas mais densas e sem a necessidade da etapa de moagem.

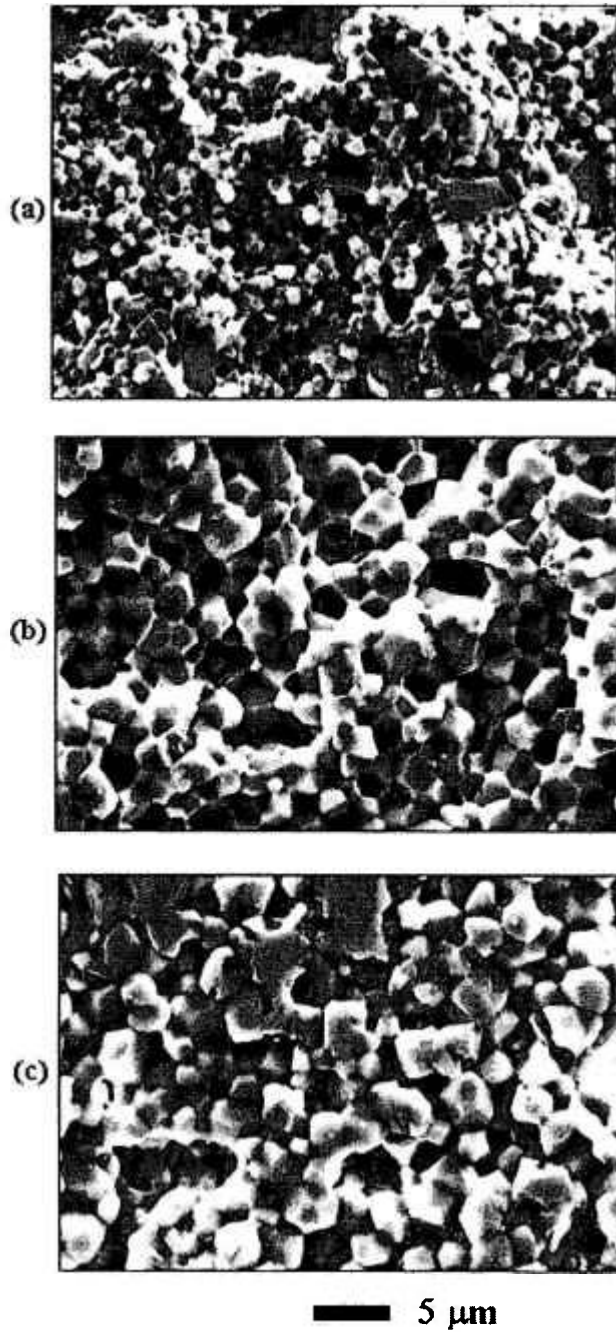


Figura 4.18: Micrografias das cerâmicas fraturadas: (a) Zr-BDH, (b) Zr-N e (c) Zr-Cl.

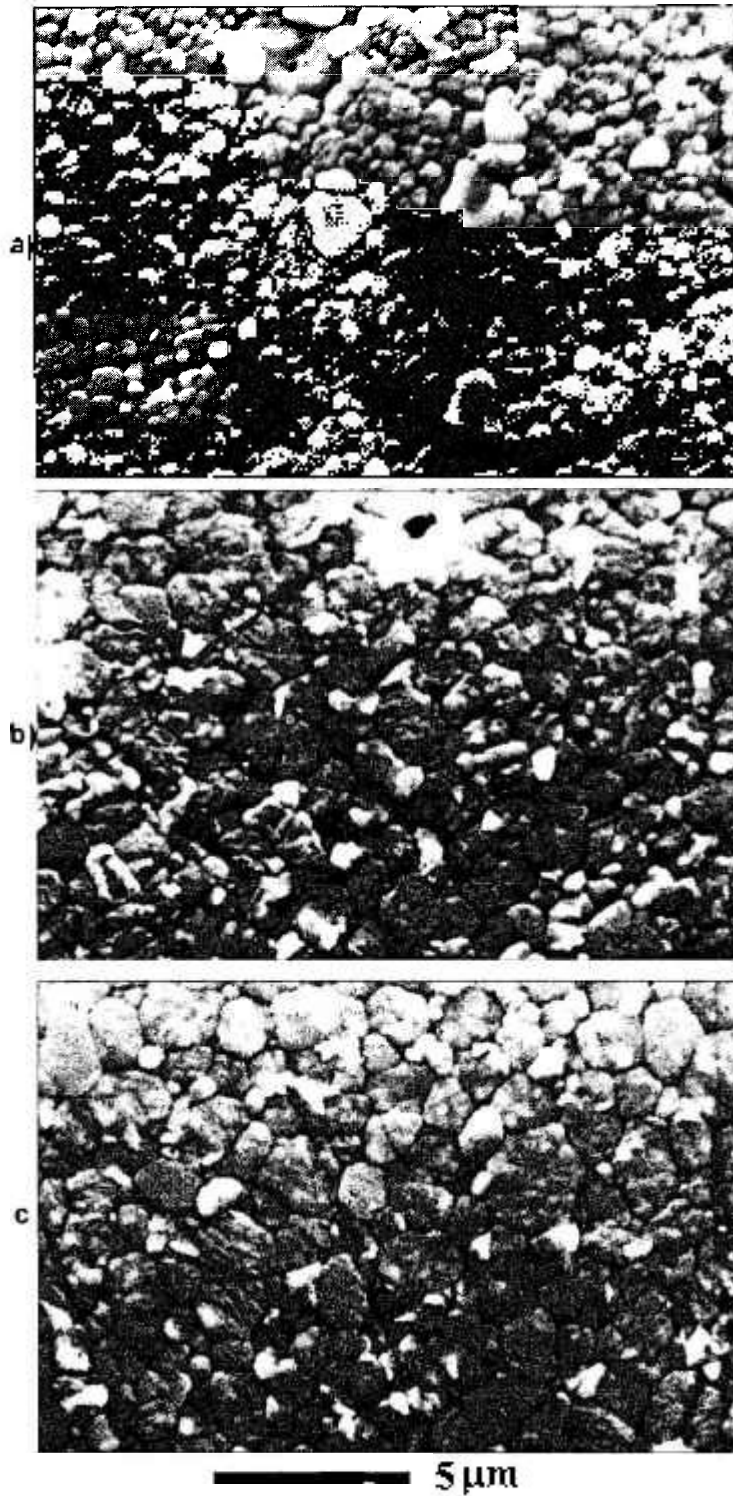


Figura 4.19: Micrografias das cerâmicas após polimento e ataque térmico a 1350 °C/ 45 min: (a) Zr-BDH, (b) Zr-N e (c) Zr-Cl.

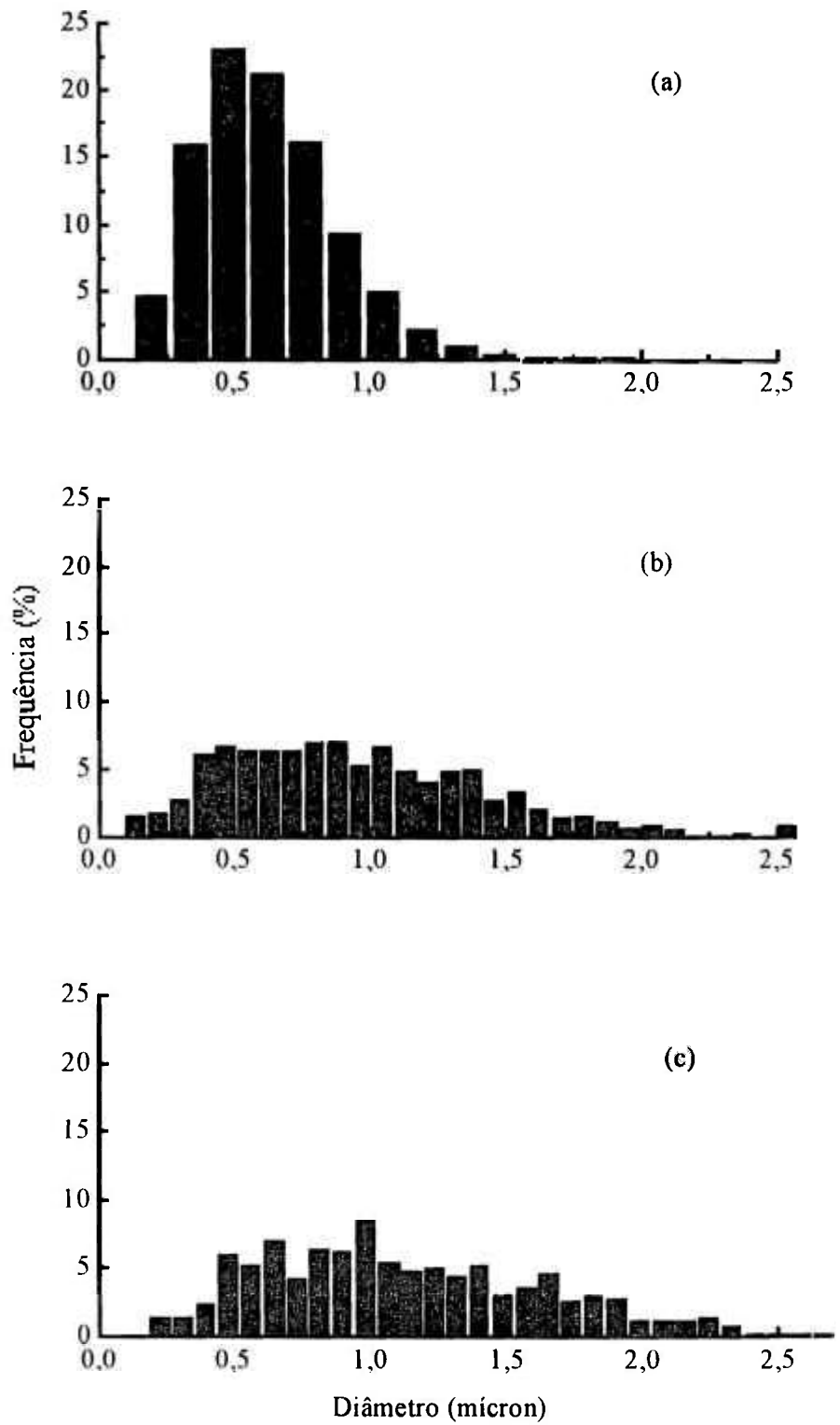


Figura 4.20: Distribuição do tamanho dos grãos das amostras: (a) Zr-BDH, (b) Zr-N e (c) Zr-Cl.

#### 4.2.2.3- Medidas Elétricas

As medidas foram feitas entre 397 e 585 °C, seguidas de análises similares a dos materiais preparados por mistura mecânica dos pós. Em alguns casos, os resultados destes serão mostrados novamente para efeito de comparação.

Na Figura 4.21 são apresentados os diagramas de impedância das amostras na temperatura de 490 °C, com as contribuições referentes aos grãos, contornos de grão e eletrodo, de forma similar aos diagramas obtidos para as amostras preparadas por mistura de pós (Figura 4.6).

Os gráficos de Arrhenius das amostras são apresentados na Figura 4.22 para os componentes intra (a) e intergranular (b). A inclinação das retas é praticamente a mesma quanto ao componente intragranular e, portanto, o mecanismo de transporte é o mesmo. A amostra Zr-BDH é a que apresenta menor resistividade elétrica. Quanto ao componente intergranular (Figura 4.22.b), a inclinação das retas não é a mesma e está relacionada às impurezas presentes nos contornos de grão.

Na Figura 4.23 são mostrados os gráficos de Arrhenius das amostras preparadas por coprecipitação e mistura de pós (MP10 e MP12). Quanto ao componente intragranular (Figura 4.23-a), as amostras apresentam o mesmo comportamento e valores de resistividade elétrica de mesma ordem de grandeza, com exceção da amostra Zr-BDH que apresenta valores mais baixos de resistividade elétrica.

Para o componente intergranular (Figura 4.23-b), as amostras preparadas pela técnica de coprecipitação apresentam maior resistividade elétrica que as preparadas por mistura dos óxidos. Este comportamento também pode ser evidenciado comparando-se os diagramas de impedância dos materiais preparados pelas diferentes técnicas (Figuras 4.6 e 4.21). A contribuição do contorno de grão à resistividade total é maior para o material preparado por coprecipitação que por mistura de pós.

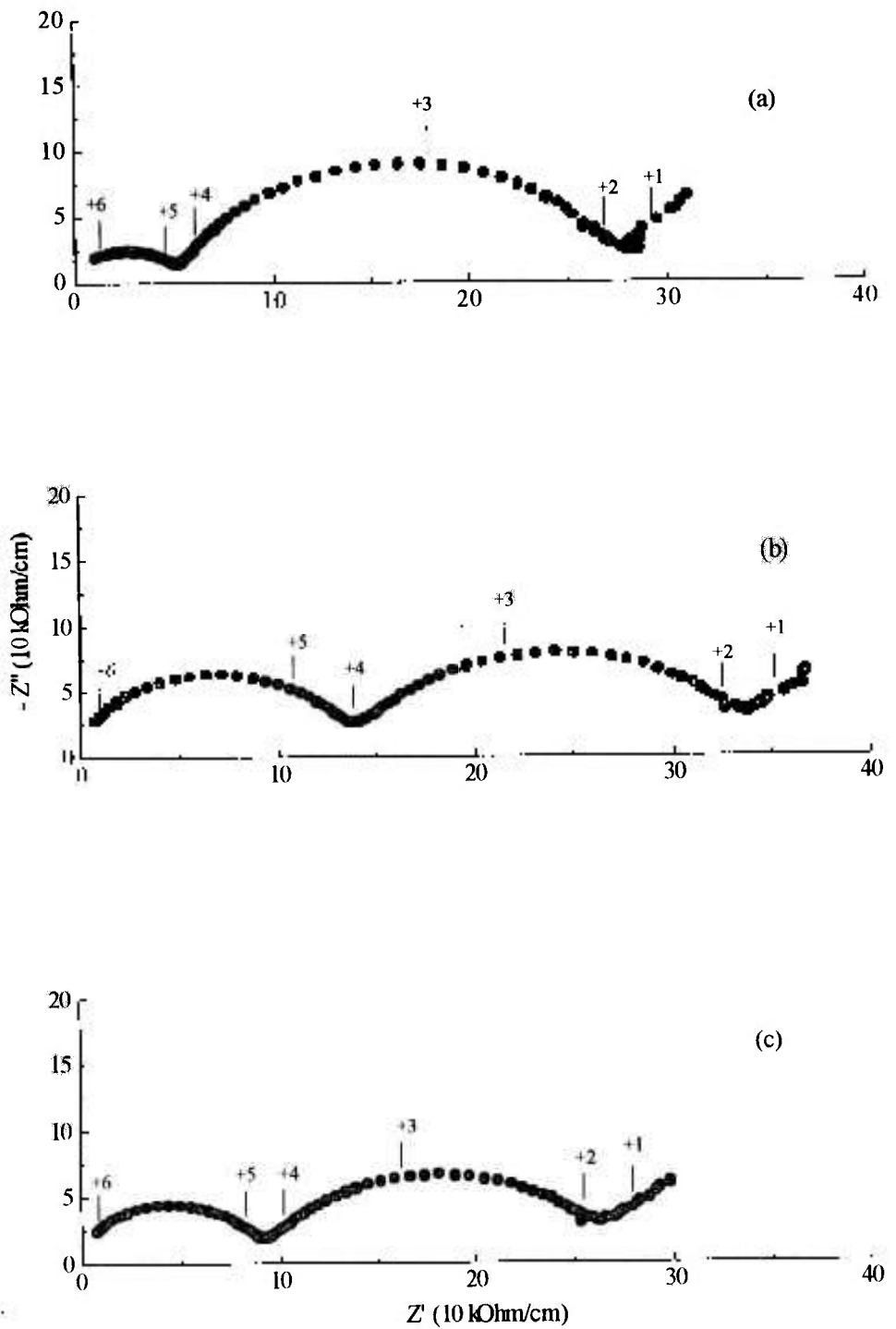


Figura 4.21: Diagramas de impedância das amostras: (a) Zr-BDH, (b) Zr-N e (c) Zr-Cl. T:  $490\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

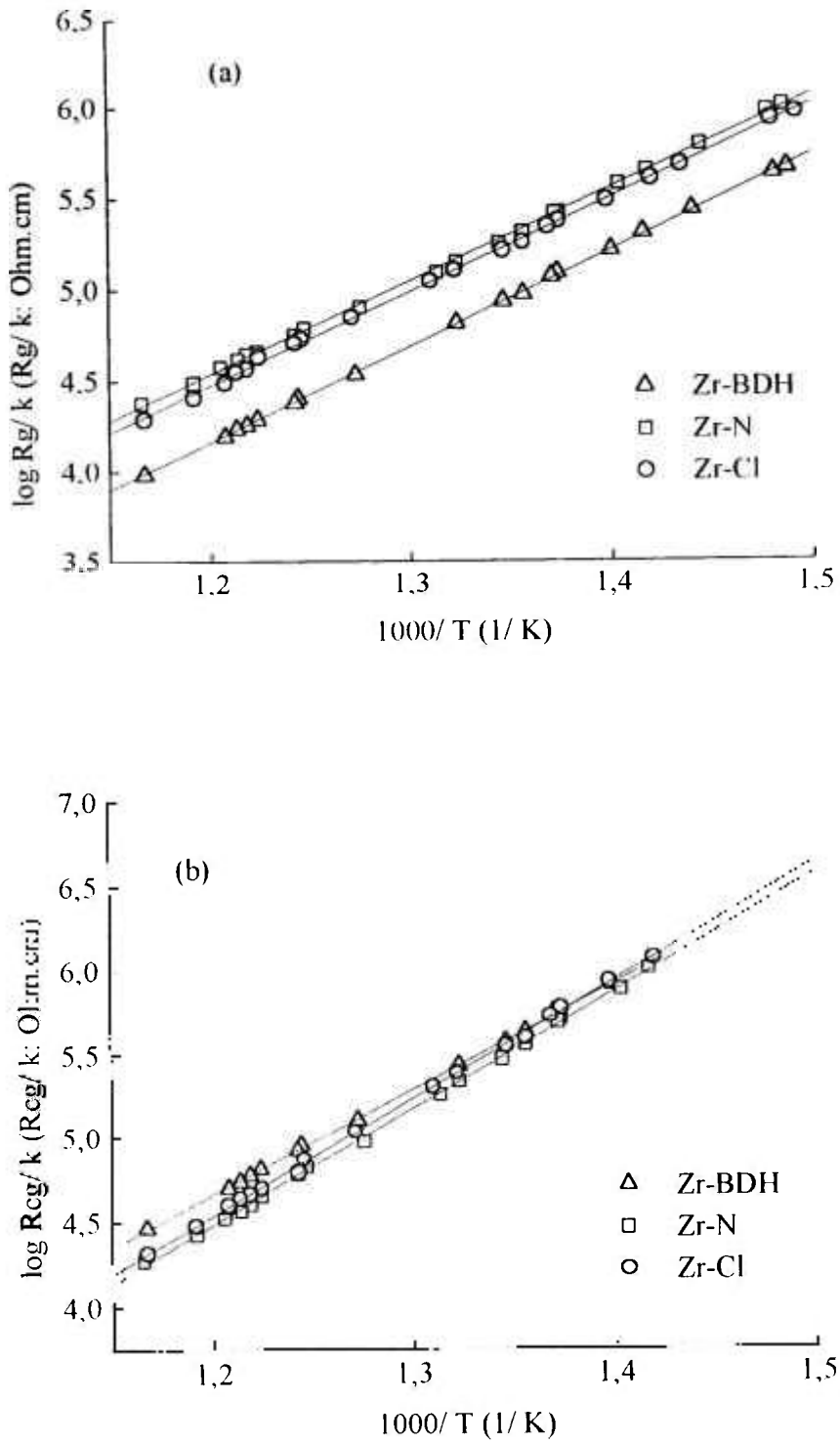


Figura 4.22: Gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica para os componentes (a) intra e (b) intergranular das amostras preparadas por coprecipitação.

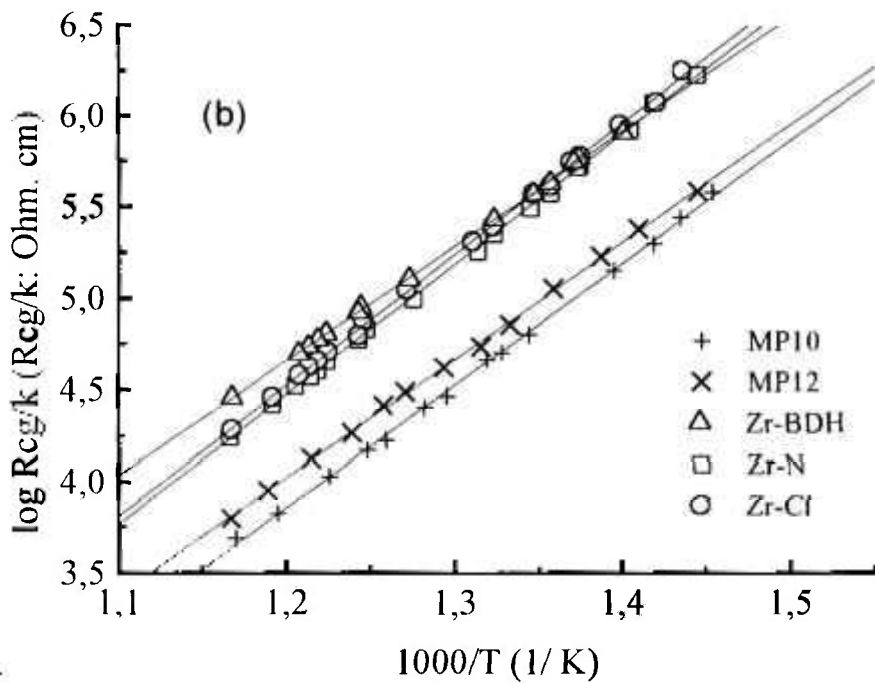
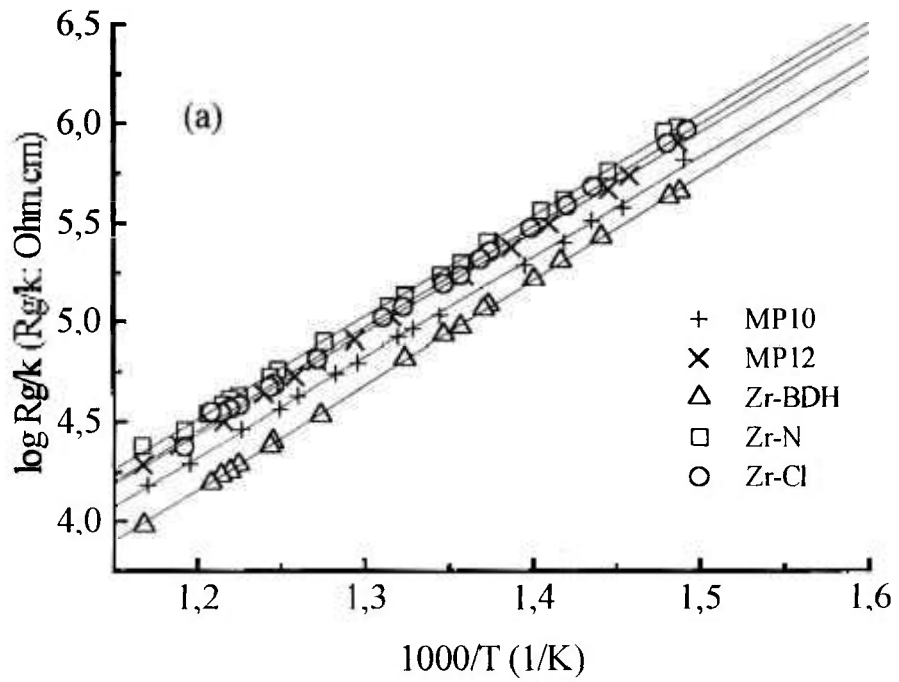


Figura 4.23: Gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica para os componentes (a) intra e (b) intergranular das amostras preparadas por mistura de pós (MP10 e MP12) e por coprecipitação (Zr-BDH, Zr-N e Zr-Cl).

Os valores de energia de ativação ( $E$ ) para o processo de condução intra e intergranular (Tabela 4.25) são aproximadamente iguais a 1,0 e 1,4 eV, respectivamente. Estes resultados são muito próximos aos obtidos com as amostras preparadas por mistura dos pós: 1,0 e 1,3 eV, respectivamente (Tabela 4.8).

Tabela 4.25: Valores de energia de ativação intra ( $E_g$ ) e intergranular ( $E_{cg}$ ).

Amostra	$E_g$ (eV)	$E_{cg}$ (eV)
Zr-BDH	1,04	1,25
Zr-N	1,01	1,38
Zr-Cl	1,01	1,39

Os valores estimados da condutividade elétrica para o componente intragranular a 600 ( $\sigma^{600}$ ) e 1000 °C ( $\sigma^{1000}$ ), e o fator pré-exponencial ( $\rho_0$ ) são apresentados na Tabela 4.26. A amostra Zr-BDH apresentou maior condutividade elétrica.

Comparando-se com as amostras preparadas por mistura de pós (Tabela 4.10) para a composição MP12, observa-se que a amostra Zr-BDH apresenta condutividade elétrica aproximadamente 2 vezes maior que a obtida pela mistura dos óxidos. As amostras preparadas a partir do óxido hidratado (Zr-N e Zr-Cl) têm valores próximos de condutividade elétrica.

Este resultado sugere que a introdução do cério com valência 3+, pela técnica de coprecipitação, não é suficiente para produzir um aumento considerável na concentração de vacâncias de oxigênio e, conseqüentemente, na condutividade elétrica. Ou então que, apesar de ser introduzido como  $Ce^{3+}$ , uma parte considerável deve ter sido oxidado passando a  $Ce^{4+}$  durante o tratamento térmico de sinterização. Somente na amostra Zr-BDH observa-se uma melhoria na condutividade intergranular. Entretanto, esta amostra também apresenta características microestruturais diferentes das demais (grãos submicrométricos e maior homogeneidade na distribuição de tamanho de grãos).

Com relação ao componente intergranular, os resultados obtidos são compatíveis com o esperado. A diminuição do tamanho médio de grãos nas amostras preparadas por mistura de pós e coprecipitação (de ~ 2 $\mu$ m para ~ 1 $\mu$ m, respectivamente), ocasiona um

aumento na densidade de contornos de grão e, portanto, uma menor condutividade (ou maior resistividade) intergranular.

Tabela 4.26: Valores estimados da condutividade elétrica a 600 e 1000 °C, e fator pré-exponencial das amostras preparadas por coprecipitação.

Amostra	$\sigma^{600}$ ( $10^{-5}$ Ohm $^{-1}$ .cm $^{-1}$ )	$\sigma^{1000}$ ( $10^{-3}$ Ohm $^{-1}$ .cm $^{-1}$ )	$\rho_0$ ( $10^{-2}$ Ohm.cm)
Zr-BDH	13,20	10,20	0,75
Zr-N	5,53	3,76	2,67
Zr-Cl	7,20	4,89	2,05

As variações das frequências de relaxação característica relativas aos semicírculos do grão e contorno de grão com a temperatura são mostrados na Figura 4.24. Na Figura 4.25 são mostrados os resultados das amostras preparadas pelos dois métodos. Observa-se que a variação da frequência de relaxação característica do componente intragranular é praticamente a mesma independente do método de preparação dos corpos de prova e reflete apenas pequenas diferenças na composição química. No entanto, o mesmo não acontece para o componente intergranular. As amostras preparadas por coprecipitação possuem valores menores de frequência de relaxação, indicando maior dificuldade de passagem do portador de carga pelos contornos de grão.

A capacitância é independente da temperatura para o componente intragranular da condutividade (Figura 4.26). Este mesmo comportamento foi observado para as amostras preparadas por mistura dos pós (Figura 4.9).

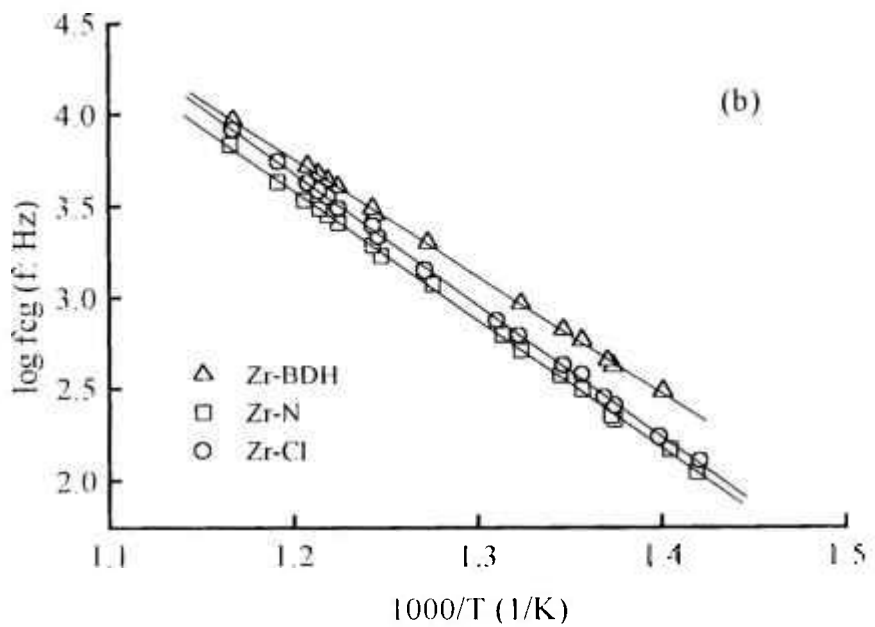
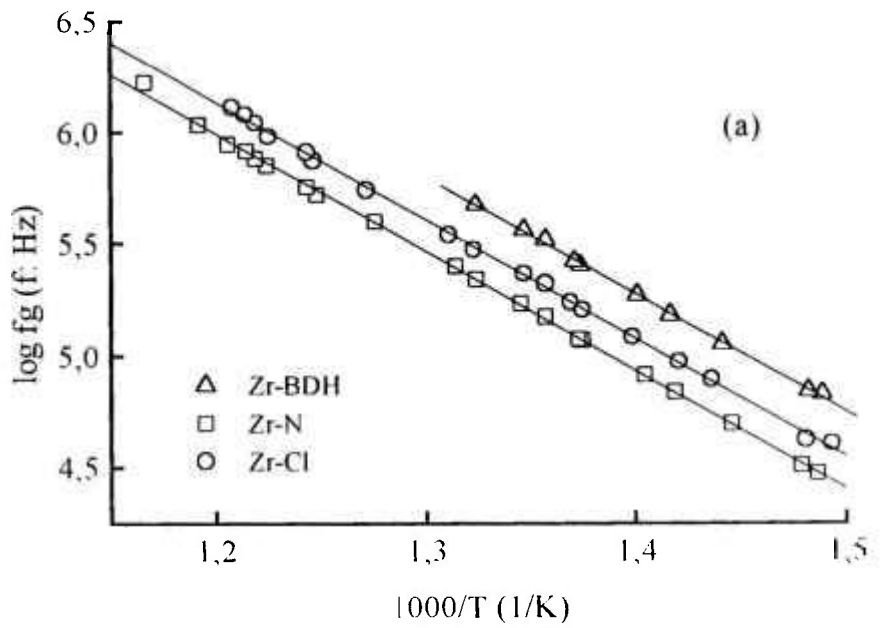


Figura 4.24: Variação das freqüências de relaxação característica dos componentes (a) intra e (b) intergranular da condutividade com a temperatura para as amostras preparadas por coprecipitação.

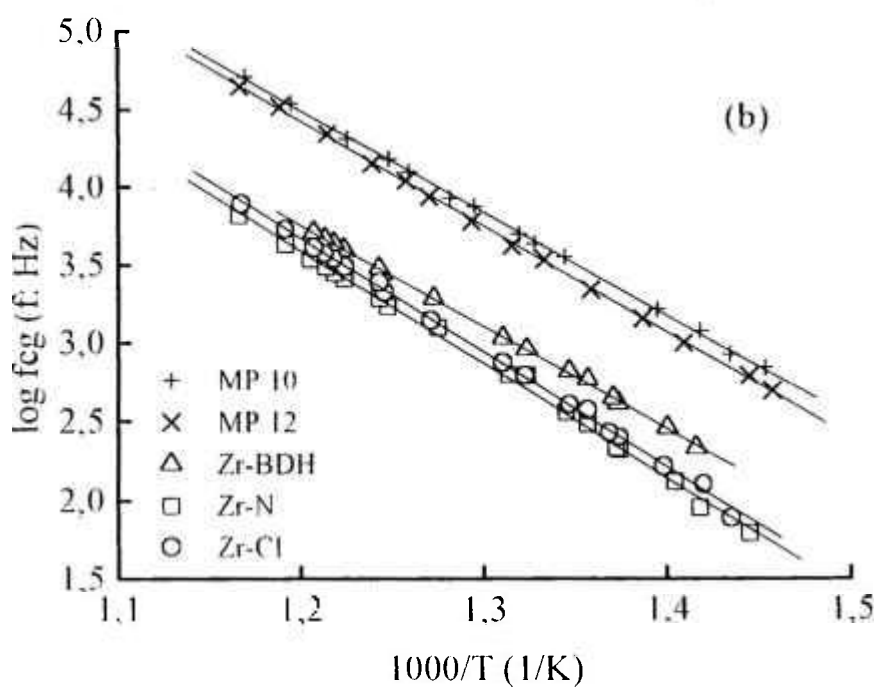
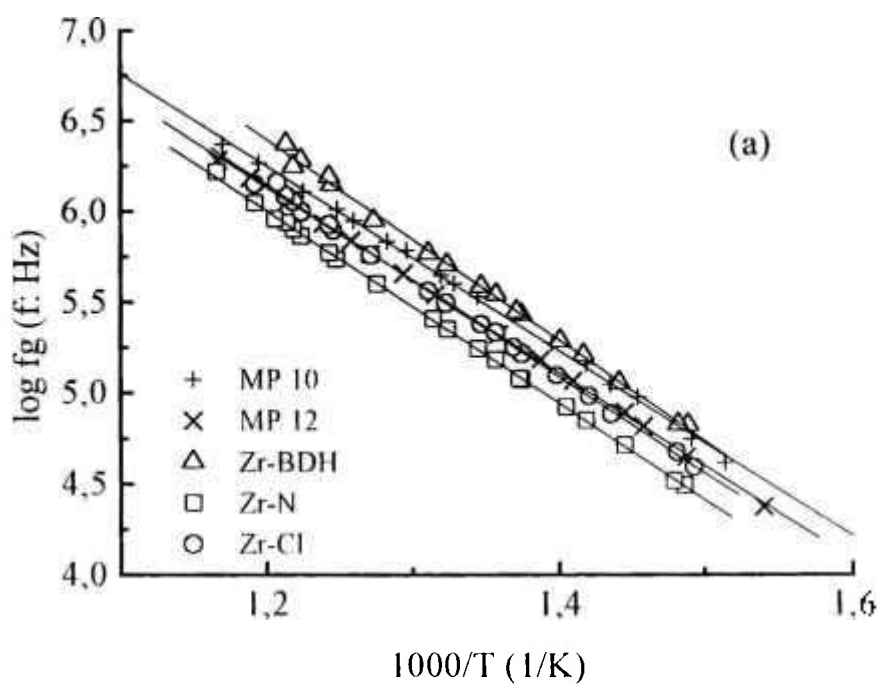


Figura 4.25: Variação das frequências de relaxação característica dos componentes (a) intra e (b) intergranular da condutividade com a temperatura das amostras preparadas por mistura de pós (MP10 e MP12) e por coprecipitação (Zr-BDH, Zr-N e Zr-Cl).

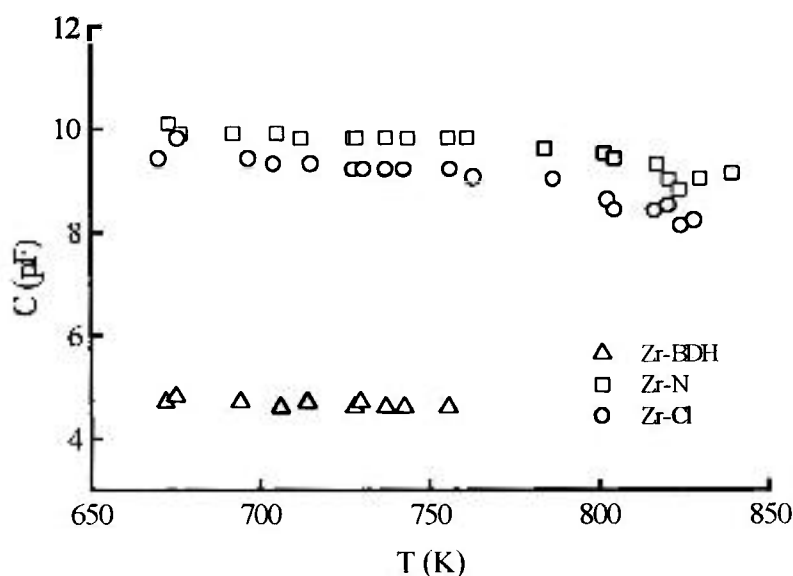


Figura 4.26: Variação da capacitância do componente intragranular com a temperatura.

As constantes das células das amostras, os valores de constante dielétrica e capacitância específica referentes aos grãos e contornos de grão são apresentados na Tabela 4.27. Estes resultados concordam com os apresentados por outros pesquisadores, quanto aos valores da constante dielétrica e capacitância específica [86-89] e são da mesma ordem de grandeza dos apresentados pelos materiais preparados por mistura de pós (Tabela 4.12).

Tabela 4.27: Valores das constantes das células ( $k$ ), de constante dielétrica ( $\epsilon_r$ ) e capacitância específica referentes aos grãos ( $Ck_g$ ) e aos contornos de grão ( $Ck_{cg}$ ).

	Zr-BDH	Zr-N	Zr-Cl
$k$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	1,12	0,53	0,46
$\epsilon_r$	59	58	48
$Ck_g$ ( $\text{pF} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	5,22	5,08	4,13
$Ck_{cg}$ ( $\text{nF} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	0,62	1,41	1,01

## Conclusões

As principais conclusões deste trabalho são:

- Foram obtidas pela técnica de mistura de pós, cerâmicas de zircônia-céria com densidades maiores que 92% da densidade teórica, tamanho médio de grão de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$  e 100% de fase tetragonal, para composições igual ou superiores a 12% mol  $\text{CeO}_2$ ;
- A formação de fases secundárias ricas em Si e Al e distribuídas heterogeneamente pode ocorrer na zircônia-céria, em função do teor de pureza dos materiais de partida e possível contaminação com meios de moagem;
- A resistividade elétrica da zircônia-céria aumenta com o teor de céria. O valor mínimo de resistividade ocorre para a composição 10% mol  $\text{CeO}_2$ ;
- A otimização das variáveis envolvidas na síntese por coprecipitação permite obter cerâmicas, contendo 11,3% mol  $\text{CeO}_2$ , com densidade maior ou igual a 98% da densidade teórica, e tamanho médio de grão aproximadamente metade daquele obtido pela técnica de mistura de pós (1 e 2  $\mu\text{m}$ , respectivamente);
- Nas condições de síntese adotadas neste trabalho, a densificação das cerâmicas sintetizadas por coprecipitação independe do precursor utilizado, mas este influencia o tamanho médio de grão;
- Com a otimização da síntese por coprecipitação e da escolha do precursor, foi possível obter cerâmicas com tamanho médio de grão igual a 500 nm e com 98% da densidade teórica;
- A introdução de  $\text{Ce}^{3+}$  via coprecipitação não produz alterações significativas na resistividade elétrica.

## Anexo 3

### *Preparação de Nitrato de Cério de Alta Pureza*

Os elementos constituintes de terras raras apresentam uma acentuada semelhança de comportamento físico e químico, o que dificulta muito a separação de cada um deles. Os processos clássicos mais usados para a separação são cristalização, precipitação fracionada, óxido-redução, formação de complexos e precipitação posterior. Atualmente, utilizam-se os métodos associados de extração por solventes e troca iônica para obtenção de lantanídeos de alta pureza [77, 92, 93]. No IPEN-CNEN/SP explora-se, há muito, a separação dessas terras raras, procurando atender com o produto a demanda interna em áreas de pesquisa e desenvolvimento de tecnologia [77, 92, 93].

O principal objetivo desta etapa do trabalho é a purificação do óxido de cério e a preparação de nitrato de cério com alta pureza para ser utilizado como precursor na preparação de cerâmicas de zircônia-céria pela técnica de coprecipitação dos hidróxidos.

Partindo-se de um concentrado de terras raras oferecido pela Nuclemon, foi feita a separação do cério pela técnica de precipitação fracionada até se obter um concentrado de terras raras contendo ~ 85% de óxido de cério. Neste trabalho, foi utilizado este concentrado para desenvolver a etapa de purificação pela técnica de troca iônica. Abaixo serão apresentados resumidamente os princípios destas duas técnicas.

### *Precipitação Fracionada*

A técnica de precipitação fracionada foi utilizada na separação do cério, explorando-se a facilidade de sua oxidação ao estado tetravalente e a hidrólise do  $Ce^{4+}$ , que é mais fácil que a dos outros elementos.

A Figura A1 apresenta as etapas de preparação do óxido de cério (~ 85%) a partir do concentrado de terras raras. O cério é separado dos outros elementos lantanídeos na forma de hidróxido, diretamente na solução de cloretos mistos de terras raras. O  $Ce^{3+}$  foi oxidado a  $Ce^{4+}$  pela adição controlada de peróxido de hidrogênio, para em seguida ser hidrolizado e precipitado. A acidez liberada na hidrólise foi neutralizada fazendo-se passar um fluxo de amônia pela solução. O precipitado após filtração foi dissolvido em

ácido clorídrico a quente, para ser estocado na forma de cloreto de cério para o tratamento de troca iônica [93].

Os produtos de solubilidade dos hidróxidos de cério e zircônio são, respectivamente  $2 \cdot 10^{-20}$  e  $52 \cdot 10^{-52}$  M [94].

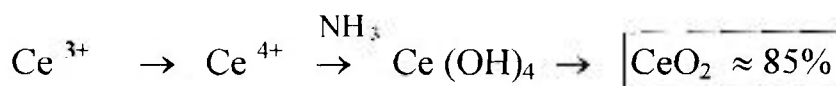
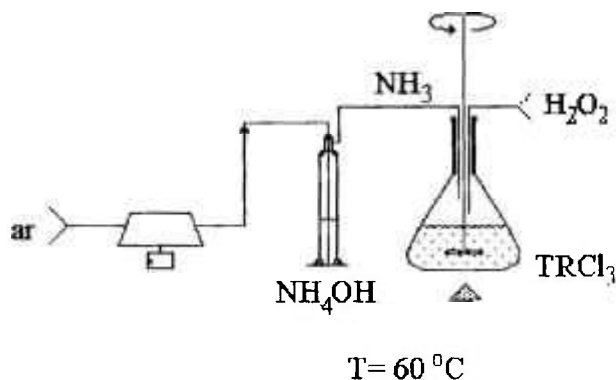
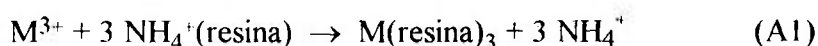


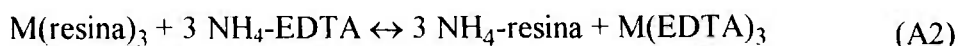
Figura A1: Etapas de preparação do  $\text{CeO}_2$  (~ 85%) a partir do concentrado de terras raras por precipitação fracionada.

### Troca Iônica

A técnica de troca iônica é muito eficiente na separação e purificação dos lantanídeos a partir de concentrados enriquecidos [77, 95, 96]. Nesse método, uma solução dos íons dos metais atravessa uma coluna contendo resina de troca iônica catiônica na forma  $\text{NH}_4^+$ . Os íons dos lantanídeos substituem, nesses grupos, o  $\text{NH}_4^+$  da resina, ligando-se a ela:



A seguir, a resina é lavada com água deionizada para remover os íons  $\text{NH}_4^+$ . Utiliza-se então uma solução de EDTA / hidróxido de amônio para a eluição dos íons metálicos da coluna num processo seletivo. O EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) constitui-se em eluente muito usado no fracionamento das terras raras, inclusive industrialmente, por ser de fácil recuperação. Desta forma, estabelece-se o equilíbrio :



À medida que a solução de EDTA percorre a coluna, os íons metálicos se separam da resina, formando um complexo com o EDTA, e voltam à resina um pouco

mais abaixo. O processo é repetido muitas vezes, e o íon metálico atravessa pouco a pouco toda a coluna. Os íons lantanídeos menores, como o lutécio ( $\text{Lu}^{3+}$ ), formam complexos mais estáveis com o EDTA do que os íons maiores, como o lantânio ( $\text{La}^{3+}$ ). Assim, os íons menores e mais pesados permanecem mais tempo na solução e menos tempo na coluna. Conseqüentemente, os íons mais pesados são eluídos primeiro e, em condições adequadas, todos os elementos podem ser removidos isoladamente da coluna, e assim separados de uma mistura [97].

Na Figura A2 é mostrada a etapa de fracionamento das terras raras por troca iônica. Foram utilizadas cinco colunas em série, medindo cada uma 100 cm de altura e 5 cm de diâmetro (ca. 2 litros de resina), com capacidade para retenção aproximada de 170 g de óxido cada. Utilizou-se a resina catiônica S- 100 Bayer, 50- 100 mesh, forma amônio. Após lavagem e regeneração da resina, preparou-se uma solução carga a partir do concentrado de terras raras contendo ~ 85% em óxido de cério. Foram pesados 393 g desse material e adicionados ao ácido nítrico e à água oxigenada 30% em volume. Obteve-se uma solução de concentração 8 g/L de óxido de terras raras, para a alimentação do sistema, por diluição com água deionizada. Em seguida, acertou-se o pH 3,4 e percolou-se a solução na resina catiônica forte, mantendo-se a vazão entre 6 e 8 mL/min. Lavou-se a resina com água deionizada e, posteriormente, percolou-se a solução de EDTA, obtida a partir de soluções estoque de 300 g/L em EDTA.

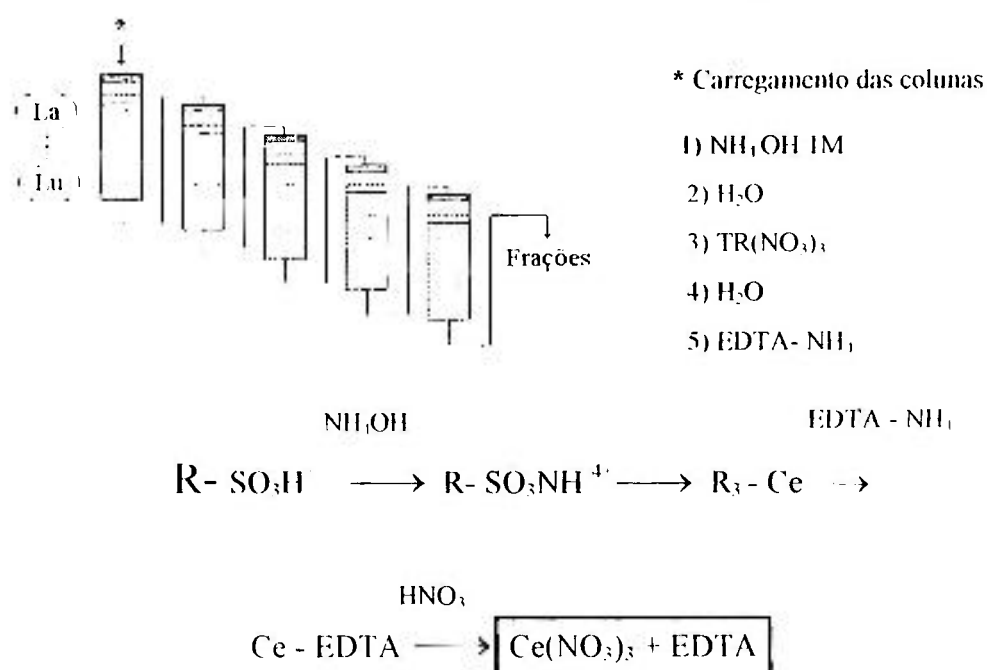


Figura A2: Etapas de fracionamento das terras raras por troca iônica.

A Figura A3 apresenta o fluxograma completo de preparação do nitrato de cério pelas técnicas de precipitação fracionada e troca iônica.

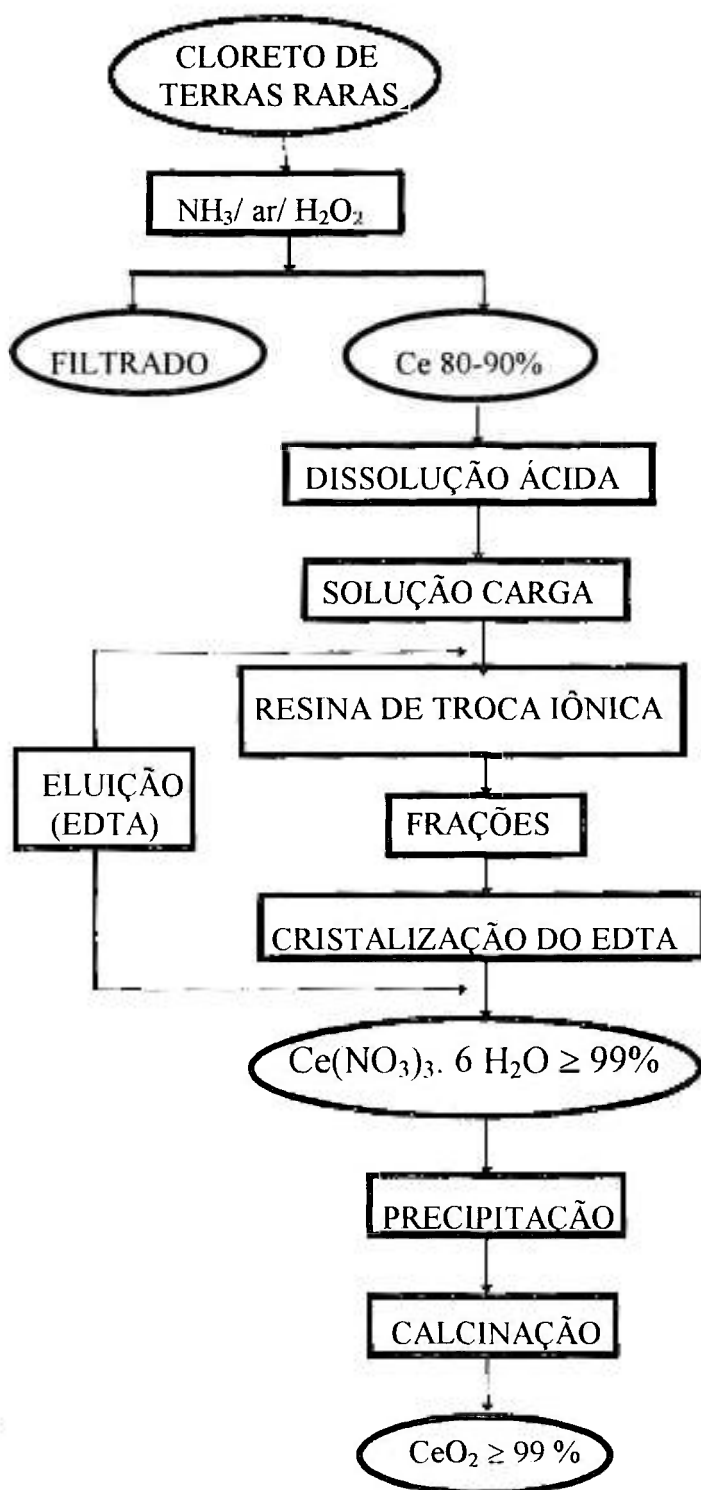


Figura A3: Preparação de nitrato e óxido de cério pelas técnicas de precipitação fracionada e troca iônica.

## Resultados

Na Tabela A1 são apresentados os resultados obtidos no balanço de massa na purificação do cério via troca iônica.

Tabela A1: Balanço de massa e condições de eluição na purificação do cério.

Fração	Tempo (h)	Volume recolhido (L)	pH	Massa acumulada (g)	Vazão (mL/min)
1	72	35	3,16	28,0	8,0
2	53	31	3,18	78,0	8,0
3	49	27	3,18	111,0	7,5
4	89	47	3,05	129,8	8,0
5	29	12	2,94	132,8	6,0
6	44	17	3,00	137,6	6,0
7	71	33	3,25	171,6	6,5
8	24	11	3,33	185,8	7,0
9	31	15	3,18	198,1	6,0
10	24	12	3,24	206,5	7,0
11	24	12	3,33	219,5	7,0
12	67	22	3,29	244,8	8,0
13	30	11	3,24	270,1	6,0
14	24	11	3,25	287,1	6,0
15	24	02	3,28	300,6	6,0
16	45	16	3,25	303,4	6,5
17	24	14	3,39	329,6	6,5
18	24	15	3,25	341,4	6,5

Com caráter qualitativo, foi retirada de cada fração uma alíquota para se determinar inicialmente a cor do óxido após precipitação com ácido oxálico e calcinação a 900 °C/ 1 h. O óxido de cério puro apresenta uma cor amarelo clara. Até a fração 07

evidenciou-se óxidos de cor ocre, indicando contaminação no cério. Essas frações poderão ser utilizadas numa próxima purificação, pois o teor de cério é superior a 90%.

A fração 08 apresentou a cor característica de um óxido de cério puro. Por isso, após a separação do EDTA, a massa de terras raras e o teor de cério foram determinados por gravimetria e iodometria, respectivamente. Os resultados obtidos nestas análises encontram-se na Tabela A2. Nota-se que na fração 17 o teor de óxido de cério é de apenas 22% peso. Isso se deve ao início da eluição do elemento lantânio, que é o último a ser retirado da resina nesse processo de purificação do cério.

Tabela A2: Resultados das análises de gravimetria e iodometria.

Fração	Volume total (mL)	Massa de CeO <sub>2</sub> (g)	Teor de cério (% peso)	Teor de CeO <sub>2</sub> (% peso)
8	1670	14,2	81,0	>99
9	940	12,3	81,1	≥ 99
10	890	8,4	81,0	≥ 99
11	655	13,0	81,0	≥ 99
12	775	25,3	81,1	≥ 99
13	730	17,0	81,1	≥ 99
14	550	13,5	81,4	≥ 99
15	705	2,8	80,7	≥ 99
16	750	26,2	80,5	≥ 99
17	685	11,8	18,1	22,2

Em seguida, as frações de 8 a 17 foram recolhidas e evaporadas até um volume aproximado de 500 mL. Em seguida, adicionou-se ácido nítrico para transformação do cério em nitrato de cério e recuperação do EDTA em solução de pH 1.

---

*Referências*

- [1] STEVENS, R. **Zirconia and zirconia ceramics- An introduction to zirconia.** Magnesium Elektron Ltd., publicação n° 113, 2° edição, U.K., 1986.
- [2] ARUNACHALAM, L. M.; GOKULARATHNAM, C. V.; BUCHANANM, R. C. Study of tetragonal phase  $ZrO_2$  and present state of art of transformation toughening. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 40 (6), p. 521-527, 1987.
- [3] CAHN, R. W.; HAASEN, P.; KRAMER, E. **Materials Science and Technology- a comprehensive treatment.** Structure and properties of ceramics, v. 11, 1994.
- [4] WANG, J.; ZHENG, X. H.; STEVENS, R. Fabrication and microstructure-mechanical property relationships in Ce-TZPs. **J. Mater. Sci.**, v. 27, p. 5348-5356, 1992.
- [5] MATSUMOTO, R. L. K. Aging behavior of Ce-stabilized tetragonal zirconia polycrystals. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 71 (3): C 128-129, 1978.
- [6] TSUKUMA, K.; SHIMADA, M. Strength, fracture toughness and Vickers hardness of  $CeO_2$ -stabilized tetragonal  $ZrO_2$  polycrystals (Ce-TZP). **J. Mater. Sci.**, v. 20, p. 1178-1184, 1985.
- [7] PANOVA, T. I.; SAVCHENKO, E. P.; ROSHCINA, E. V.; GLUSHKOVA, V. B. Comparative evaluation of methods of preparing partially stabilized zirconium dioxide. **J. Appl. Chem.**, v. 63 (1), p. 88-91, 1990.
- [8] YOSHIMURA, M. Phase stability of zirconia. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 67 (12), p. 1950-1955, 1988.
- [9] SATO, T.; SHIMADA, M. Transformation of ceria-doped tetragonal zirconia polycrystals by annealing in water. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 68 (6), p. 356-359, 1985.
- [10] LANGE, F. F.; DUNLOP, G. L.; DAVIS, B. I. Degradation during aging of transformation-toughened  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  materials at 250 °C. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 69 (3), p. 237-240, 1986.

- [11] YOSHIMURA, M.; NOMA, T.; KAWABATA, K.; SOMIYA, S. The role of H<sub>2</sub>O on the degradation process of Y-TZP. **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 6 (4), p. 465-467, 1987.
- [12] DUWES, P.; ODELL, F. Phase relationships in the system zirconia-ceria. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 33 (9), p. 274-283, 1950.
- [13] LANGE, F. F. Transformation toughening part 5: Effect of temperature and alloy on fracture toughness. **J. Mater. Sci.**, v. 17, p. 255-262, 1982.
- [14] TANI, E.; YOSHIMURA, M.; SOMIYA, S. Revised phase diagram of the system ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> below 1400 °C. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 66 (7), p. 506-510, 1983.
- [15] LONGO, V.; ROITTI, S. Solid state phase relations in the system zirconia-ceria. **Ceramurgia Int.**, v. 1 (1), p. 4-10, 1971.
- [16] NEGAS, T.; ROTH, R. S.; Mc DANIEL, C. L.; PARKER, H. S.; OLSON, C. D. Influence of K<sub>2</sub>O on the cerium oxide-ZrO<sub>2</sub> system. In: **Proceedings of the 12<sup>th</sup> Rare Earth Research Conference**, Vail, CO, p. 605-614, 1976.
- [17] YOSHIMURA, M.; BOWEN, H. K. Phase relations in the system ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-iron oxide in air. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 56 (3), p. 301, 1977.
- [18] ROUANET, A. Zirconium-cerium oxide system at high temperature. **C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.**, Ser. C. 266, p. 908-911, 1968.
- [19] DURAN, P.; GONZALEZ, M.; MOURE, C.; JURADO, J. R.; PASCUAL, C. A new tentative phase equilibrium diagram for the ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> system in air. **J. Mater. Sci.**, v. 25, p. 5001-5006, 1990.
- [20] LANGE, F. F. Structural ceramics: a question of fabrication reliability. **J. Mat. Ener. Sys.**, v. 6, p. 107-113, 1984.
- [21] DUH, J.-G.; DAI, H.-T.; HSU, W.-Y. Synthesis and sintering behaviour in CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ceramics. **J. Mater. Sci.**, v. 23, p. 2786-2791, 1988.
- [22] DUH, J.-G.; WAN, J. U. Developments in highly toughened CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> ceramic system. **J. Mater. Sci.**, v. 27, p. 6197-6203, 1992.
- [23] DUH, J.-G.; LEE, M. Y. Fabrication and sinterability in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. **J. Mater. Sci.**, v. 24, p. 4467-4474, 1989.
- [24] KALISZEWSKI, M. S.; HEUER, A. H. Alcohol interaction with zirconia powders. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 72 (6), p. 1504-1509, 1990.

- [25] READEY, M. J.; LEE, R.-R.; HALLORAN, J. W.; HEUER, A. H. Processing and sintering of ultrafine MgO-ZrO<sub>2</sub> and (MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-ZrO<sub>2</sub> powder. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 73 (6), p. 1499-1503, 1990.
- [26] FOSCHINI, C. R. **Obtenção e caracterização elétrica de zircônia tetragonal estabilizada com céria**. São Carlos, S.P., Brasil: 1994, Dissertação (Mestrado)- Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal de São Carlos.
- [27] JOHNSON Jr., D. W. Nonconventional powder preparation techniques. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 60 (2), p. 221-243, 1981.
- [28] STÖCKER, H. J. Contribution à l'étude des propriétés des solutions solides réfractaires à base de zircono et de la stabilisation de la zircono cubique. **Ann. Chim.**, v. 5, p. 1459, 1960.
- [29] RASMUSSEN, M. D.; JORDAN, G. W.; AKINC, M.; HUNTER Jr, O.; BERARD, M. F. Influence of precipitation procedure on sinterability of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared from hydroxide precursor. **Ceram. Int.**, v. 9 (2), p. 59-60, 1983.
- [30] CLEARFIELD, A. The mechanism of hydrolytic polymerization of zirconyl solutions. **J. Mater. Res.**, v. 5 (1), p. 161-162, 1990.
- [31] SRINIVASAN, R.; HUBBARD, C. R.; CAVIN, O. B.; DAVIS, B. H. Factors determining the crystal phases of zirconia powders: a new outlook. **Chem. Mater.**, v. 5 (1), p. 27-31, 1993.
- [32] SPINK, D. R.; SCHEMEL, J. H. The development of rare-earth pyrohafnates for power reactor control-rod materials. **J. Nuclear Mater.**, v. 49, p. 1-9, 1973-74.
- [33] TSENG, T. Y.; LIN, C. C.; LIAW, J. T. Phase transformations of gel-derived magnesia partially stabilized zirconias. **J. Mater. Sci.**, v. 22, p. 965-972, 1987.
- [34] VOGEL, A. **Análise inorgânica quantitativa.**, Rio de Janeiro, Editora Guanabara: 1986.
- [35] MATIJEVIC, E. Production of monodispersed colloidal particles. **Ann. Rev. Mater. Sci.**, v. 15, p. 483-516, 1985.
- [36] **Treatise on Analytical Chemistry, Part 1- Theory and practice**, v. 1, ed. I. M. Kolthoff, P. J. Elving e E. B. Scandell, The Interscience Encyclopedia Inc., New York, 1959.

- [37] ÁVILA, D. M.; MUCCILLO, E. N. S. Influence of some variables of the precipitation process on the structural characteristics of fine zirconia powders. **Thermochim. Acta**, v. 256, p. 391-398, 1995.
- [38] WAN, J. U.; DUH, J.-G. Effects of pH value and compact pressure on coprecipitated  $Y_2O_3$ - $CeO_2$ - $ZrO_2$ . **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 12, p. 575-577, 1993.
- [39] SATO, T.; DOSAKA, K.; YOSHIOKA, T.; OKUWAKI, A.; TORII, K.; ONODERA, Y. Sintering of ceria-doped tetragonal zirconia crystallized in organic solvents, water, and air. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 75 (3), p. 552-556, 1992.
- [40] DAVIS, B. H. Effect of pH on crystal phase of  $ZrO_2$  precipitated from solution and calcined at 600 °C. **J. Am. Ceram. Soc.**, C-168, 1984.
- [41] MERCERA, P. D. L.; OMMEN, J. G. van; DOESBURG, E. B. M.; BURGGRAAF, A. J.; ROSS, J. R. H. Influence of ethanol washing of the hydrous precursor on the textural and structural properties of zirconia. **J. Mater. Sci.**, v. 27, p. 4890-4898, 1992.
- [42] VALIGI, M.; CIMINO, A.; GAZZOLI, D.; MINELLI, G. The influence of additives [ $Cl^-$ ,  $ReO_4^-$ , Ti (IV)] on some properties of  $ZrO_2$ . **Solid State Ionics**, v. 32-33, p. 698-705, 1989.
- [43] LI, H. P.; WANG, J.; STEVENS, R. The effects of hydroxide gel drying on the characteristics of co-precipitated zirconia-hafnia powders. **J. Mater. Sci.**, v. 28, p. 553-560, 1993.
- [44] WU, J.-M.; WU, C.-H. Sintering behaviour of highly agglomerated ultrafine zirconia powders. **J. Mater. Sci.**, v. 23, p. 3290-3299, 1988.
- [45] HABERKO, K. Characteristics and sintering behaviour of zirconia ultrafine powders. **Ceramurgia Int.**, v. 5 (4), p. 148-154, 1979.
- [46] KOSMAC, T.; KRISHNAN, R. G.; KRASEVEC, V.; KOMAC, M. Effect of dewatering of amorphous hydrous zirconia precipitates on tetragonal zirconia content in calcined powders. **J. Phys.**, Colloque C1, Supplément au n° 2, Tome 47, p. C1-43, 1986.

- [47] GRAAF, M. A. C. G. van de; BURGRAAF, A. J. Wet-chemical preparation of zirconia powders: their microstructure and behavior. In *Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia*, v. 12, p. 744-765. Edited by N. Claussen, M. Rühle, A. H. Heuer. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
- [48] REELO, R.; PASCUAL, C.; MOORE, C.; JURADO, J. R.; DURAN, P. Study on some processing aspects in the Y- tetragonal zirconia preparation using organic precursors. *Br. Ceram. Proc.*, v. 38, p. 127-136, 1986.
- [49] (a) LEE, R. R., Tese (Doutorado), Case Western Reserve University, Cleveland, OH, 1987. (b) READEY, M. J., Tese (Doutorado), Case Western Reserve University, Cleveland, OH, 1987.
- [50] EL-HOUTE, S. Stable/metastable Ce-TZP, effect of chemical composition and preparation method. In: *Proceedings of Atomic Energy Establishment, Cairo, Egito, First International Spring School and Symposium on Advances in Material Science*, v. 2, p. 727, 1994.
- [51] OSENDI, M. I.; MOYA, J. S.; SERNA, C. J.; SORIA, J. Metastability of tetragonal zirconia powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 68, p. 135, 1985.
- [52] CHIOU, B.- S.; HSU, W. Y. ; DUH, J. G. Dehydration of synthesized calcia-stabilized zirconia from a coprecipitation process. *J. Mater. Sci. Lett.*, v. 5, p. 931-934, 1986.
- [53] KINGERY, W. D.; FRANÇOIS, B. Sintering of crystalline oxides, I- Interactions between grain boundaries and pores, p. 471-98. In: KUCZYNSKE, G. C. et al. (Ed.) "Sintering and related phenomena", New York, 1967.
- [54] BROOK, R. J. Notas do curso sobre sinterização ministrado no Departamento de Cerâmica da Universidade de Leeds, Inglaterra.
- [55] VARELA, J. A.; LONGO, E. Princípios de sinterização em estado sólido- parte I: modelos teóricos. *Cerâmica*, v. 30 (172), p. 95-102, 1984.
- [56] MERIANI, S. Features of the ceria-zirconia system. *Mater. Sci. & Eng.*, v. A109, p. 121-130, 1989.
- [57] WANG, J.; PONTON, C. B.; MARQUIS, P. M. The grain boundary modification of ceria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals by a small amount of alumina addition. *J. Mater. Sci. Lett.*, v. 12, p. 702-705, 1993.

- [58] CALÈS, B.; BAUMARD, J. F. Mixed conduction and defect structure of  $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $Y_2O_3$  solid solutions. **J. Electrochem. Soc.**, v. 131, p. 2407-2413, 1984.
- [59] HAGENMULLER, P.; van GOOL, W. **Solid Electrolytes**. Academic Press, New York, 1978.
- [60] PATIL, D. S.; VENKATRAMANI, N.; ROHATGI, V. K. Electrical conductivity of  $(ZrO_2)_{0.85} (CeO_2)_{0.12} (Y_2O_3)_{0.03}$ . **J. Mater. Sci.**, v. 23, p. 3367, 1988.
- [61] REIDY, R. F.; SIMKOVICH, G. Electrical conductivity and point defect behavior in ceria-stabilized zirconia. **Solid State Ionics**, v. 62, p. 85-97, 1993.
- [62] ZHU, H. Y.  $CeO_{(1.5)}$  - stabilized tetragonal  $ZrO_2$ . **J. Mater. Sci.**, v. 29 (16), p. 4351-4356, 1994.
- [63] KONTOUROS, P.; PETZOW, G. Defect chemistry, phase stability and properties of zirconia polycrystals. **Science and Technology of Zirconia V**, Ed. S. P. S. Badwal, M. J. Bannister e R. H. J. Hannink, p. 30, 1992.
- [64] BAUERLE, J. E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. **J. Phys. Chem. Sol.**, v. 30, p. 2657, 1969.
- [65] **Impedance Spectroscopy- Emphasizing Solid Materials and Systems**. Ed. J. R. McDonald. Wiley Interscience, New York, 1987.
- [66] MERIANI, S. Thermal evolution of ceria-zirconia metallorganic precursors. **Thermochim. Acta**, v. 58, p. 253-259, 1982.
- [67] NAGARAJAN, V. S.; RAO, K. J. Characterization of sol-gel derived zirconia with additions of yttria and ceria. Origin of high fracture toughness in ceria-stabilized samples. **Phil. Mag. A**, v. 65 (3), p. 771-781, 1992.
- [68] YASHIMA, M.; OHTAKE, K.; KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Synthesis of metastable tetragonal ( $t'$ ) zirconia-ceria solid solutions by the polymerized complex method. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 77 (10), p. 2773-2776, 1994.
- [69] WANG, J. S.; TSAI, J. F.; SHETTY, D. K.; VIRKAR, A. V. Effect of MnO on the microstructures, phase stability, and mechanical properties of ceria-partially-stabilized zirconia (Ce-TZP) and Ce-TZP- $Al_2O_3$  composites. **J. Mater. Res.**, v. 5 (9), p. 1948-1957, 1990.

- [70] PARK, J.-H.; MOON, S.-W. Stability and sinterability of tetragonal zirconia polycrystals costabilized by CeO<sub>2</sub> and various oxides. **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 11, p. 1046-1048, 1992.
- [71] MASCHIO, S.; TROVARELLI, A. Powder preparation and sintering behaviour of ZrO<sub>2</sub>- 20 mol.-% CeO<sub>2</sub> solid solutions prepared by various methods. **British Ceramic Transactions**, v. 94 (5), p. 191-195, 1995.
- [72] HEUSSNER, K.-H; CLAUSSEN, N. Strengthening of ceria-doped tetragonal zirconia polycrystals by reduction-induced phase transformation. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 72 (6), p. 1044-1046, 1989.
- [73] MILLET, J.; GUILLOU, M.; PALOUS, S. Electrochimie des oxydes semi-conducteurs mixtes électroniques-ioniques. Systeme zircone-oxyde-de-cerium. **Electrochim. Acta**, v. 13, p. 1425-1440, 1968.
- [74] ROITTI, S.; LONGO, V. Misure di conducibilità elettrica come metodo di indagine nello studio dei diagrammi di stato tra ossidi. Applicazione al sistema CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. **Ceramurgia Int.**, v. 2 (2), p. 97-104, 1972.
- [75] CHIODELLI, G.; MAGISTRIS, A.; LUCCHINI, E.; MERIANI, S. Microstructure-electrical properties relations in sintered ceria-zirconia. **Sci. Ceram.**, v. 14, p. 903-908, 1987.
- [76] CHIOU, B.-S.; DAI, H.-T.; DUH, J.-G. Electrical behavior of ceria-stabilized zirconia with rare-earth oxide additives. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 73 (4), p. 866-871, 1990.
- [77] QUEIROZ, C. A. S. **Terras Raras- Fracionamento, purificação e controle analítico**. São Paulo: 1988. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química - USP
- [78] GARVIE, R. C.; NICHOLSON, P. S. Phase analysis in zirconia systems. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 55, n. 6, p. 303-305, 1972.
- [79] TORAYA, H. Effect of YO<sub>1.5</sub> dopant on unit-cell parameters of ZrO<sub>2</sub> at low contents of YO<sub>1.5</sub>. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 72 (4), p. 662-664, 1989.
- [80] PINTO, L. C. M. **Quantikov- Um analisador microestrutural para o ambiente Windows<sup>TM</sup>**. São Paulo, S. P., Brasil: 1996, Tese (Doutorado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

- [81] KLEITZ, M.; KENNEDY, J. H. Resolution of multicomponent impedance diagrams. **Fast Ion Transport in Solids**. Ed. P. Vashishta, J. N. Mundy e G. K. Shenoy. North-Holland, New York 1979, p. 185-188.
- [82] COYLE, T. W.; COBLENZ, W. S.; BENDER, B. A. Transformation toughening in large-grain-size CeO<sub>2</sub>-doped ZrO<sub>2</sub> polycrystals. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 71 [2], C-88-C92, 1988.
- [83] ZHU, H. Y.; HIRATA, T. Coloration in ceria-doped zirconia induced by reduction heat treatments. **Solid St. Comm.**, v. 84 (5), p. 527-529, 1992.
- [84] TSUKUMA, K. Mechanical properties and thermal stability of CeO<sub>2</sub> containing tetragonal zirconia polycrystals. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 65 (10), p. 1386-1389, 1986.
- [85] BUTLER, E. P.; SLOTWINSKI, R. K.; BONANOS, N.; DRENNAN, J.; STEELE, B. C. H. Microstrutural-electrical property relationships in high-conductivity zirconias. **Science and Technology of Zirconia II** in Adv. Ceram., v. 12, Columbus, Ohio, The Am. Ceram. Soc., 1984, p. 572-584.
- [86] SCHOULER, E. **Etude de cellules a oxyde électrolyte solide par la methode des impedances complexes- Applications à la mesure precise de la conductivité et a l'étude de la réaction d'électrode a oxygene**. Grenoble, França, 1979, Tese (Doutoramento) - Laboratoire d'Ionique et d'Electrochimie des Solides.
- [87] CHU, S. H.; SEITZ, M. A. The ac electrical behavior of polycrystalline ZrO<sub>2</sub>-CaO. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 23, p. 297-314, 1978.
- [88] DIJK, T. van; BURGGRAAF, A. J. Grain boundary effects on ionic conductivity in ceramic Gd<sub>x</sub> Zr<sub>1-x</sub> O<sub>2-(x/2)</sub>. **Phys. Status Solidi (a)**, v. 63, p. 229, 1981.
- [89] MUCCILLO, E. N. S. **Espectroscopia de impedância e atrito interno de eletrólitos sólidos de ZrO<sub>2</sub>: MgO**. São Paulo: 1993, Tese (Doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - USP.
- [90] FLETCHER, J. G.; WEST, <sup>a</sup> R.; IRVINE, J. T. S. The ac impedance response of the physical interface between yttria-stabilized zirconia and YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>. **J. Electrochem. Soc.**, v. 142 (8), p. 2651, 1995.

- [91] SRINIVASAN, R.; HARRIS, M. B.; SIMPSON, S. F.; DE ANGELIS, R. J.; DAVIS, B. H. Zirconium oxide crystal phase: the role of the pH and time to attain the final pH for coprecipitation of hydrous oxide. **J. Mater. Res.**, v. 3 (4), p. 787-797, 1988.
- [92] QUEIROZ, C. A. S.; ABRÃO, A. Alguns aspectos do controle analítico aplicado ao processo de separação das terras raras. Anais do 14º SIMPÓSIO ANUAL DA ACIESP, São Paulo, 1990, Publicação ACIESP nº68, 1990.
- [93] RICCI, D. R.; NOBRE, J. S. M.; PASCHOAL, J. O. A. Matérias-primas para cerâmica avançada: processos de separação de terras raras. Anais do 34º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Blumenau, 1990, p. 167-175, 1990.
- [94] **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. Ed. K. A. Gschneider Jr. e L. Eyring. North Holland. Amsterdam, v. 15, p. 434-436, 1991.
- [95] QUEIROZ, C. A. S.; SOOD, S. P.; ABRÃO, A. Separação do cério e o fracionamento das terras raras a partir dos cloretos mistos. Anais do 6º SIMPÓSIO ANUAL DA ACIESP, São Paulo, 1981, Publicação ACIESP nº 36-I, p. 200-224, 1981.
- [96] QUEIROZ, C. A. S.; HESPANHOL, E. C. B.; ABRÃO, A. Obtenção de óxido de cério para uso como padrão espectroquímico. Anais do 4º CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, Rio de Janeiro, 1992, Publicação ABEN, v. 1, p. 307-310, 1992.
- [97] LEE, J. D. Química Inorgânica. Edgard Blücher Ltda, 1980.