

## SÍNTESE DE PÓS CERÂMICOS DE $ZrO_2$ - $CeO_2$ POR COPRECIPITAÇÃO

Valter Ussui, Fernanda Menezes, Cristiane A. B. de Menezes, José Octávio A. Paschoal

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - CNEN/SP

Caixa Postal 11049 Pinheiros CEP 05422-970

São Paulo, S.P.

### RESUMO

Cerâmicas de zircônia estabilizada com céria (Ce-TZP) na faixa de 8 a 16 mol% ( $CeO_2$ ) foram preparadas por co-precipitação em meio amoniacal. Utilizou-se o método de preparação por via úmida com o objetivo de se obter cerâmicas densas com microestrutura apropriada em baixas temperaturas de sinterização. Os pós produzidos foram caracterizados quanto à distribuição de tamanho de partículas, medida da superfície específica e identificação da estrutura cristalina. Os resultados mostraram que a estabilização da fase tetragonal foi obtida para pós com teores de céria superiores a 12 mol%. As peças cerâmicas sinterizadas a 1500 e 1600°C por 1 hora apresentaram boa densificação e microestrutura formada por grãos com morfologia uniforme e com diâmetros ao redor de 1µm

### SYNTHESIS OF $ZrO_2$ - $CeO_2$ CERAMIC POWDERS BY COPRECIPITATION

#### ABSTRACT

Ceria stabilized zirconia powders with 8 to 16 mol% ( $CeO_2$ ) were prepared by a coprecipitation process with ammonium hydroxide solutions. Wet chemical process were used with the purpose of producing dense ceramics with appropriate microstructure at low sintering temperatures. For the characterization of the produced powders, techniques as particle size distribution, specific surface measurement, crystalline phase identification and others were used. It has been found that powders with ceria contents higher than 12mol% shows tetragonal phase stabilization. Ceramic bodies were pressed and sintered at 1500 and 1600°C for 1 hour, with good final densification and microstructure formed by uniformly shaped grains with diameters of about 1µm.

#### 1. INTRODUÇÃO

A zircônia tetragonal policristalina estabilizada com itria (Y-TZP) é reconhecida como um importante precursor para as cerâmicas estruturais e resistentes à abrasão em razão de suas excelentes propriedades mecânicas.<sup>1</sup> No entanto, sua resistência e tenacidade à fratura são fortemente degradadas por tratamento térmico em atmosfera úmida, devido à transformação de fases tetragonal-monoclinica, mesmo em baixas temperaturas.<sup>2</sup>

Vários autores reportaram que a degradação das propriedades mecânicas pode ser controlada pela substituição da itria pela céria, sendo esta adicionada em teores ao redor de 12 mol%.<sup>3</sup> A zircônia tetragonal policristalina dopada com céria (Ce-TZP) apresenta maior resistência à degradação e possui

excelente tenacidade à fratura. Sua resistência à fratura e densificação durante a sinterização, entretanto, são comparativamente mais pobres.<sup>4</sup>

Para se obter cerâmicas de Ce-TZP com propriedades superiores, é necessário melhorar as características físicas do pó precursor. Desta forma, pós constituídos de partículas mais finas, morfologia esferoidal e com faixa de distribuição granulométrica mais estreitas devem necessariamente resultar em compactados mais uniformes, e por conseguinte, em maior densificação na sinterização e em melhores propriedades mecânicas. A estabilização da estrutura cristalina na fase tetragonal também é fator decisivo na obtenção das propriedades desejadas.

O presente trabalho visa apresentar os resultados relativos aos estudos de síntese de pós de Ce-TZP com características requeridas para a obtenção de cerâmicas com melhor desempenho. Para se atingir estes objetivos foi utilizada a rota da coprecipitação de hidróxidos, partindo-se de um processo já consolidado para a Y-TZP.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As matérias primas empregadas foram soluções de oxiclreto de zircônio preparadas a partir de carbonato básico de zircônio produzido no IPEN com pureza de 99,8%  $ZrO_2$  e cloreto de cério obtido a partir de hidróxido de cério 90%  $CeO_2$  fornecido pela NUCLEMON. Os demais reagentes são de grau analítico PA.

Foram realizados experimentos variando-se os teores de  $CeO_2$  de 8, 10, 12, 14 e 16 mol%, cujas amostras receberam codificação, respectivamente, de ZCe08, ZCe10, ZCe12, ZCe14 e ZCe16.

O processo de coprecipitação utilizado já foi descrito em trabalho anterior.<sup>5</sup> O procedimento adotado consistiu na preparação de uma mistura contendo sais dissolvidos dos metais de interesse, a qual é adicionada a uma solução de hidróxido de amônio 50% em volume. A torta resultante é então filtrada e lavada seguidas vezes com água até a eliminação do íon cloreto, lavada com solventes orgânicos (alcool etílico e acetona), seca em estufa e calcinada a 800°C. Os pós produzidos foram moídos em potes de polietileno com meios de moagem de Y-TZP produzidos no IPEN.

A caracterização dos pós foi realizada por técnicas como a determinação de distribuição de tamanho de partículas por sedimentometria, medida da superfície específica segundo o método de BET e identificação da estrutura cristalina por difratometria de raios X.

Os pós foram conformados inicialmente a 50 MPa em prensa uniaxial e posteriormente a 200 MPa em prensa isostática. Determinou-se a densidade a verde dos compactados e estes foram a seguir sinterizados a 1500°C e 1600°C por 1 hora. As peças cerâmicas foram caracterizadas por técnicas de determinação de densidade hidrostática e microscopia eletrônica de varredura.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise da distribuição granulométrica por sedimentometria mostrou que o diâmetro médio das partículas que constituem os pós situam-se na faixa de 2 a 4  $\mu m$ , distribuídos em uma ampla faixa granulométrica.

A superfície específica dos pós (figura 02) mostra valores maiores para 12 mol% e 10 mol% de  $CeO_2$ , indicando que estes pós são formados de agregados porosos de partículas de pequenas dimensões.

A análise dos difratogramas de raios X (figura 01) mostra que a estrutura cristalina dos pós de Ce-TZP depende fortemente dos teores de  $CeO_2$  presente. Verifica-se que na amostra ZCe08 as raias

características da fase monoclinica estão bem definidas. Na amostra ZCe10, estas raias permanecem embora com intensidade significativamente menor. Já na amostra ZCe12, a fase tetragonal predomina quase que integralmente, sendo que nas demais amostras não foi observada qualquer raia da fase monoclinica.

A análise por microscopia eletrônica de varredura (figura 03) mostra que embora se observem partículas de maior diâmetro, o pó é constituído predominantemente de partículas de pequeno diâmetro, que se agregam formando aglomerados.

As operações de prensagem/conformação resultaram em pastilhas com densidade geométrica média de 2,79 g/cm<sup>3</sup>. Os valores de densidade das peças cerâmicas obtidas após a sinterização são apresentadas na tabela 01.

Tabela 01 - Comparação das densidades das peças cerâmicas de Ce-TZP.

amostra	densidade relativa* (%)
ZCe08	87.8
ZCe10	84.7
ZCe12	97.2
ZCe14	96.8
ZCe16	97.4

\*Em relação à densidade teórica

Observa-se que a densificação foi pobre para os pós ZCe08 e ZCe10, e isto pode ser visualizado pela menor retração ocorrida nas peças. Nos demais, a densidades determinadas foram mais elevadas, conforme previsto, uma vez que amostras com teores de CeO<sub>2</sub> mais elevados devem apresentar maior densificação. Este efeito é devido ao aumento da contribuição do óxido de cério, mais denso que o óxido de zircônio.

A análise das micrografias obtidas por MEV, que apresentam a superfície de fratura das cerâmicas Ce-TZP (figuras 04 e 05), indica que as cerâmicas são formadas de grãos com formas homogêneas, embora apresentem porosidade. Estes fatos, em conjunto com as observações anteriores, indicam a necessidade de modificar o procedimento de sinterização. Estudos variando-se as temperaturas em uma faixa mais ampla e também por tempos mais longos de sinterização permitirão definir as condições de obtenção de cerâmicas com menor porosidade e grãos ainda mais uniformes. A caracterização dos materiais quanto às propriedades mecânicas também deverá ser incluída nessa fase da pesquisa, para uma correta avaliação do desempenho das cerâmicas produzidas.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados no presente trabalho, permitem estabelecer as seguintes conclusões:

-Os pós produzidos mostraram a tendência de formar aglomerados, o que não comprometeu a densificação das cerâmicas produzidas.

-O teor de céria tem grande influência na estrutura cristalina dos pós, sendo que valores superiores a 12 mol% CeO<sub>2</sub>, permitem a estabilização da fase tetragonal.

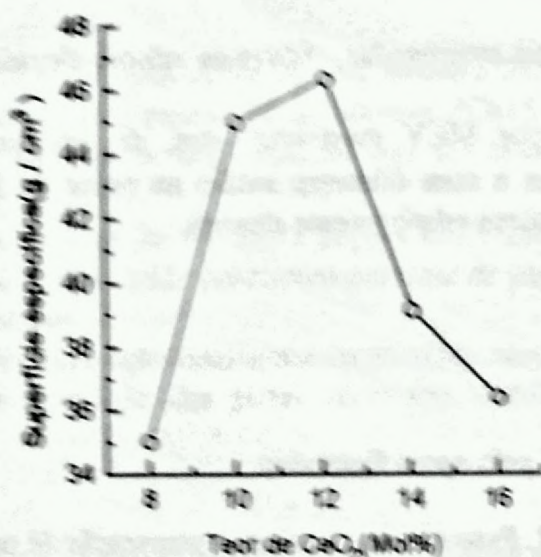


Figura 02 - Superfície específica dos pós de zircônia-céria em função dos teores de céria.

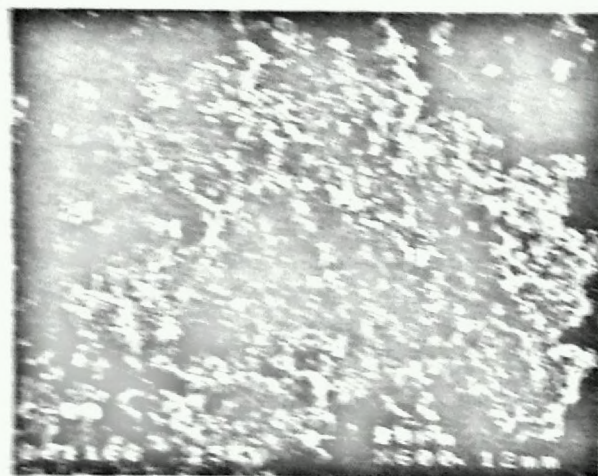


Figura 03 - Micrografia obtida por MEV do pó de Ce-TZP com 08 mol% CeO<sub>2</sub>, calcinado a 800°C por 1 hora.

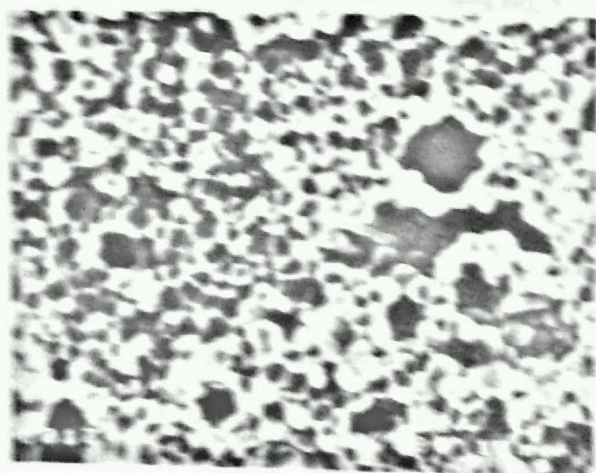


Figura 04 - Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura da cerâmica com 08 mol% CeO<sub>2</sub>, sinterizada a 1500°C por 1 hora.

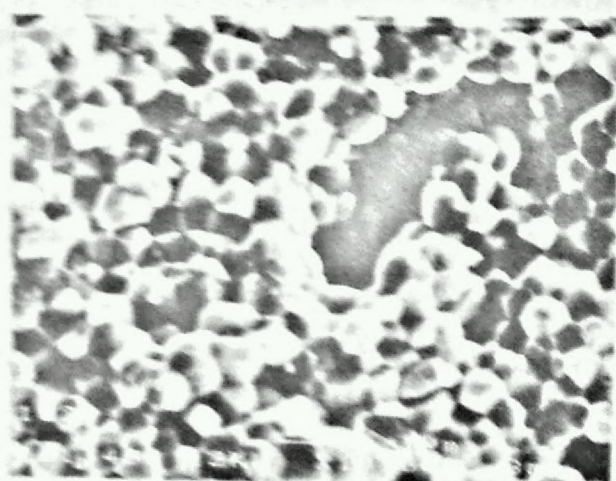


Figura 05 - Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura da cerâmica com 10 mol% CeO<sub>2</sub>, sinterizada a 1500°C por 1 hora.

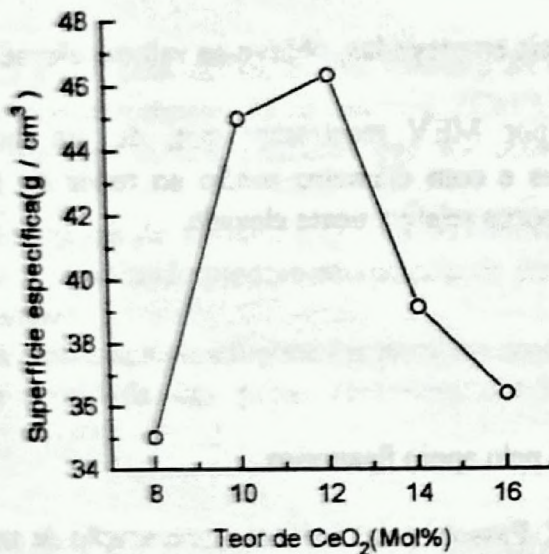


Figura 02 - Superfície específica dos pós de zircônia-céria em função dos teores de céria.



Figura 03 - Micrografia obtida por MEV do pó de Ce-TZP com 08 mol% CeO₂, calcinado a 800°C por 1 hora.

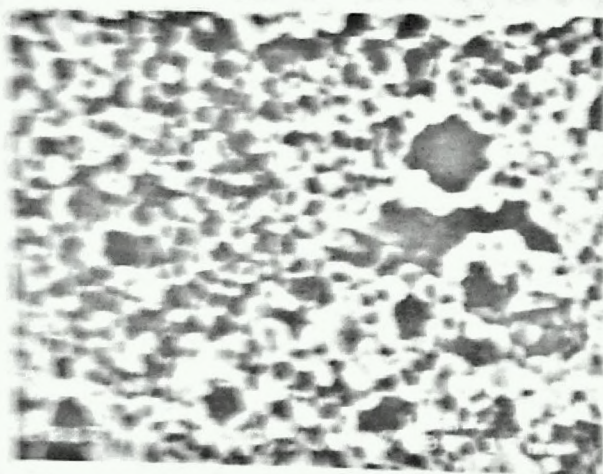


Figura 04 - Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura da cerâmica com 08 mol% CeO₂, sinterizada a 1500°C por 1 hora.

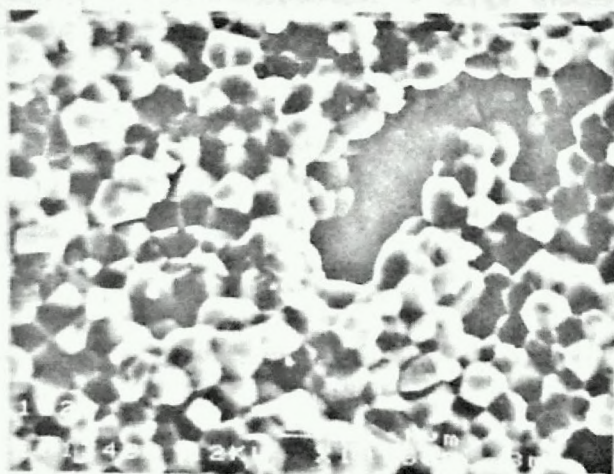


Figura 05 - Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura da cerâmica com 10 mol% CeO₂, sinterizada a 1500°C por 1 hora.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TSUKUMA, K.; SHIMADA, M. Strength, fracture toughness and Vickers hardness of CeO<sub>2</sub> stabilized tetragonal ZrO<sub>2</sub> polycrystals (Ce-TZP). *J. Mater.Sci.*, 20 : 1178-1184, 1984
2. SATO, T.; SHIMADA, M. Transformation of Yttria-Doped Tetragonal ZrO<sub>2</sub> Polycrystals by Annealing in Water. *J. Am. Ceram. Soc.*, 68(6) 356-59, 1985
3. SATO, T.; DOSAKA, K.; YOSHIOKA, T.; OKUSAKI, A. Sintering of Ceria-Doped Tetragonal Zirconia Crystallized in Organic Solvents, Water, and Air. *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (3) : 552-560, 1992.
4. DUH, J, DAI, H. Sintering, Microstructure, Hardness, and Fracture Toughness Behavior of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.*, 71(10) : 813-19, 1988.
5. USSUI, V.; LEITÃO, F.; PASCHOAL, J. O. A. *Síntese de ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por coprecipitação.* Trabalho apresentado no 36º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Associação Brasileira de Cerâmica, Caxambu, MG, 1992.