

SÍNTESE E DENSIFICAÇÃO DE PÓS NANOMÉTRICOS DE  $ZrO_2$ :11% MOL  $CeO_2$ 

D. M. Ávila e E. N. S. Muccillo  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Comissão Nacional de Energia Nuclear  
C.P. 11049, Pinheiros, 05422-970, São Paulo, S.P.

## 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 de solução 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. Foram obtidas soluções sólidas com partículas de diâmetro médio esférico equivalente igual a 11 nm. Após sinterização a 1500 °C/ 2 h, foram obtidos corpos de prova com valores de densidade aparente igual a 98% da densidade teórica, tamanho médio de grão de, aproximadamente, 500 nm e 100% de fase tetragonal.*

Palavras-chaves: zircônia-céria, coprecipitação.

## ABSTRACT

*Zirconia ceramics containing 11 mol% ceria have been synthesized by the coprecipitation technique. The purpose of this investigation was twofold: to obtain highly sinterable powders and to simplify that technique avoiding intermediate processing steps like milling, sieving, and crystallization, or even the use of special drying procedures. Specimens have been prepared using different processing parameters in order to optimize them from the sintering point of view. Solid solutions with an equivalent spherical diameter of 11 nm have been obtained. Cylindrical pellets with apparent densities 98% of the theoretical value, 100% tetragonal phase, and average grain size approximately 500 nm, have been obtained after sintering at 1500 °C/ 2 h.*

Key words: zirconia-ceria, coprecipitation.

## INTRODUÇÃO

Para se atingir as propriedades desejadas nas cerâmicas é fundamental o controle das fases cristalinas presentes a temperatura ambiente e de sua microestrutura, para garantir a homogeneidade das propriedades finais nos materiais sinterizados. Diversas técnicas têm sido usadas para a síntese de cerâmicas densas via reações nas fases sólida e líquida. Uma das técnicas de solução mais utilizadas é a da coprecipitação (ou precipitação simultânea) dos hidróxidos. As principais vantagens são o controle da composição, obtenção de um grau elevado de homogeneidade, alta sinterabilidade, possibilidade de se obter fases metaestáveis na temperatura ambiente, e aumento da velocidade de formação de solução sólida<sup>(1)</sup>. No caso do sistema zircônia-céria, resultados obtidos por outros pesquisadores mostram que é necessário efetuar etapas de moagem<sup>(2),(3)</sup>, seleção granulométrica<sup>(2),(3)</sup> ou cristalização<sup>(4)</sup> para se obter cerâmicas densas. Isto porque, embora conceitualmente simples, as variáveis do processamento

químico devem ser otimizadas e controladas para se obter resultados satisfatórios<sup>(5)</sup>.

Os principais objetivos deste trabalho foram obter pós de zircônia-céria com alta sinterabilidade e, simultaneamente, otimizar algumas das variáveis envolvidas no processamento químico.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram o oxiclreto de zircônio octohidratado ( $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ ), com grau de pureza de 99,9% da BDH (Zr-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%. Este material foi preparado no IPEN a partir de um concentrado de terras raras, pelas técnicas de precipitação fracionada e troca iônica<sup>(6)</sup>. A partir do óxido hidratado foi preparado o oxiclreto de zircônio (Zr-Cl) pela adição de ácido clorídrico fumegante.

A coprecipitação foi feita da forma usual. Foram



preparadas soluções 0,1 M contendo os cátions a serem precipitados. A coprecipitação foi feita utilizando como agente precipitante uma solução de hidróxido de amônio. O precipitado gelatinoso resultante foi lavado, várias vezes, com uma solução diluída de hidróxido de amônio, e desidratado com álcool etílico. Os pós foram secos à temperatura ambiente por 24 h e em estufa a 45 °C por 24 h. A calcinação foi feita a 600 °C/ 1 h. Os corpos de prova foram preparados por compactações uniaxial e isostática sob pressões de 98 e 206 MPa, respectivamente. Tratamentos térmicos de pré-sinterização e sinterização foram feitos a 800 °C/ 1 h e 1500 °C/ 2 h, respectivamente.

A caracterização química foi feita pela determinação de impurezas metálicas, pelo método espectrográfico semiquantitativo; pela análise por ativação neutrônica para determinar o teor de cério, e por pirohidrólise para determinar o teor de íons cloreto após as etapas de lavagem. A caracterização física foi feita pela medida da área de superfície específica pela técnica de adsorção gasosa (método BET). A adição de silício<sup>(7)</sup> aos pós na proporção 2:1 permitiu a calibração dos difratogramas de raios X em  $2\theta$  para a determinação dos parâmetros de rede. Estes valores foram utilizados no cálculo do volume da célula unitária e, posteriormente, da densidade teórica. A caracterização microestrutural foi feita em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), e por difratometria de raios X (DRX).

A densidade aparente dos corpos de prova foi determinada pelo método de imersão em água. As fases cristalinas presentes foram determinadas por DRX. Para o cálculo da porcentagem de fase tetragonal utilizou-se a equação<sup>(8)</sup>, que relaciona as intensidades das principais reflexões das fases monoclinica (m) e tetragonal (t). A caracterização microestrutural foi feita pela observação da superfície polida com pastas de diamante, seguida de ataque térmico. A distribuição de tamanho de grãos foi calculada utilizando-se o analisador microestrutural Quantikov<sup>(9)</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As variáveis de processamento estudadas foram: concentração do agente precipitante, temperatura de precipitação, envelhecimento do precipitado, tipos de lavagem, e tempo e temperatura de calcinação e de sinterização. Serão mostrados apenas os resultados obtidos após a otimização destas variáveis para os dois precursores (Zr-BDH e Zr-Cl).

**Caracterização dos pós.** Os teores de impurezas metálicas dos materiais de partida são apresentados na Tabela I. As principais impurezas encontradas são Si, Mg e Al, responsáveis pela formação de fase líquida nos contornos de grão deste sistema<sup>(10)</sup>.

O teor de íons cloreto determinado por pirohidrólise foi de 35 ppm para o pó calcinado

preparado a partir do Zr-BDH, enquanto que para o precursor Zr-Cl, não foi detectado. Isto mostra que o procedimento de lavagem dos géis foi eficiente.

Tabela I: Teores (%mol) das impurezas metálicas dos materiais de partida.

Elemento	Zr-BDH	Zr-Cl	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Si	0,34	0,2	0,15
Al	0,06	<0,006	0,03
Mg	0,26	<0,005	<0,005
Ca	-	0,025	0,03

Na Figura 1 são mostrados os difratogramas de raios X dos materiais calcinados, que exibem somente os picos da fase tetragonal.

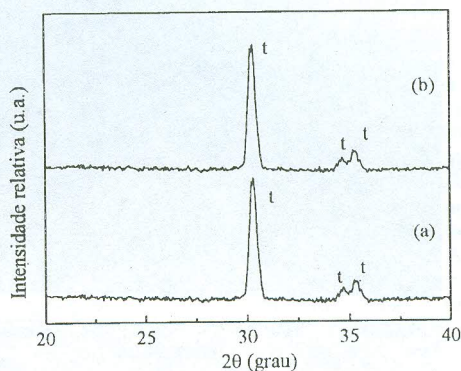


Figura 1: Difratogramas de raios X das amostras: (a) Zr-BDH e (b) Zr-Cl.

Os parâmetros de rede apresentados na Tabela II foram obtidos a partir dos espectros de difração de raios X (Figura 1). Os parâmetros de rede calculados são próximos aos já reportados: 5,1216 e 5,2238 Å<sup>(3)</sup>, respectivamente, a e c, para amostras contendo 12% mol céria.

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

Propriedades		Zr-BDH	Zr-Cl
Par. Rede (Å)	a	5,131(2)	5,137(3)
	c	5,258(8)	5,234(8)
Dens. Teórica (g/cm <sup>3</sup> )		6,29	6,30

Como o pó preparado a partir do Zr-Cl foi o que apresentou menor teor de íons cloreto, este material foi escolhido para a caracterização física mais completa. O



teor de céria é igual a 11,3% mol, portanto, muito próximo à concentração nominal de 12% 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. Estes valores concordam com os obtidos por outros pesquisadores<sup>(11)</sup>.

Na Figura 2 são mostradas as micrografias dos pós calcinados. O estado de aglomeração é diferente dependendo do precursor. Para o material preparado a partir do oxiclreto de zircônio da BDH (Figura 2a) os aglomerados são relativamente grandes, enquanto que com o oxiclreto de zircônio preparado a partir do óxido hidratado, são observados aglomerados grandes e pequenos. Nos dois casos, estes aglomerados são porosos.

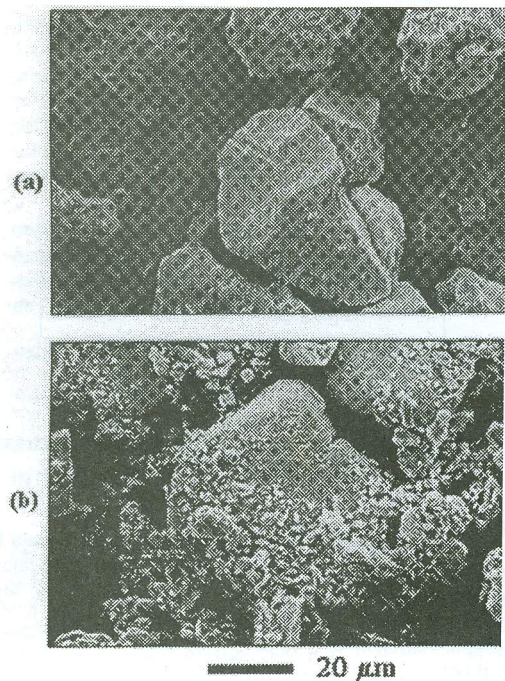


Figura 2: Micrografias obtidas em MEV dos pós: (a) Zr-BDH e (b) Zr-Cl.

**Caracterização dos corpos de prova.** Os resultados de densidade e da análise de composição de fases cristalinas (Tabela III) 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<sup>(12)</sup>.

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

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

As superfícies polidas e atacadas termicamente dos corpos de prova sinterizados são mostradas nas micrografias da Figura 3. Os principais aspectos da microestrutura (pouca porosidade e tamanho médio de grão relativamente pequeno) são comuns para as duas amostras e, portanto, independem do material precursor, estando então relacionados com a técnica de processamento. Observa-se, entretanto, que a amostra preparada com o precursor Zr-BDH possui grãos comparativamente menores, com uma distribuição mais homogênea.

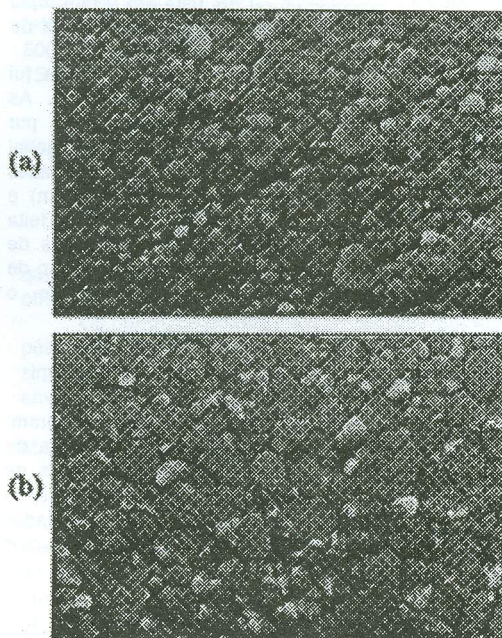


Figura 3: Micrografias dos corpos de prova após polimento e ataque térmico: (a) Zr-BDH e (b) Zr-Cl.



A distribuição de tamanho de grãos foi calculada e os histogramas resultantes são mostrados na Figura 4. Para o precursor preparado a partir do óxido hidratado de zircônio da Usina Piloto, a distribuição é relativamente alargada (Figura 4b). 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 nm.

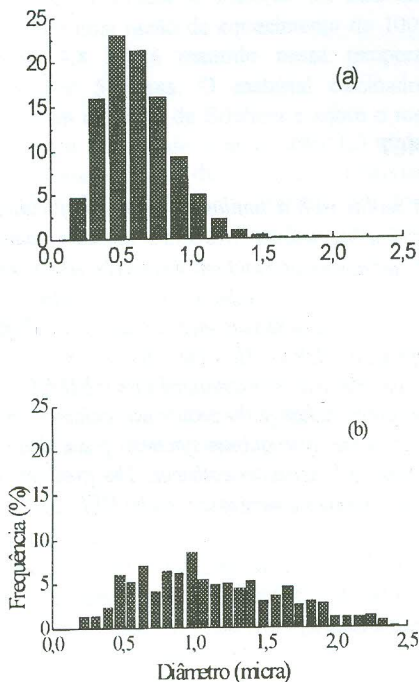


Figura 4: Distribuição do tamanho dos grãos das amostras: (a) Zr-BDH e (b) Zr-Cl.

## CONCLUSÕES

Foram obtidas soluções sólidas com partículas de diâmetro esférico equivalente igual a 11 nm e área de superfície específica de 87,7  $\text{m}^2/\text{g}$ . Após sinterização, foram obtidos corpos de prova com valores de densidade aparente igual a 98% da densidade teórica, 100% de fase tetragonal e tamanho médio de grão de 500 nm.

A densificação deste sistema independe do material precursor, mas este influencia a microestrutura da cerâmica sinterizada.

## AGRADECIMENTOS

À Dra. A. H. A. Bressiani pelas proveitosas discussões, ao Dr. J. C. Bressiani pela utilização do programa de análise microestrutural Quantikov, à Solange da Silva, Dra. Ana M. G. Figueiredo, Celso V. Morais e ao pessoal da Divisão de Caracterização Química pela análises. Aos órgãos financiadores: CNEN, FAPESP e PADCT-Terras Raras/ IQUSP.

## REFERÊNCIAS

- (1) STÖCKER, H. J. Contribution à l'étude des propriétés des solutions solides réfractaires à base de zircone et de la stabilisation de la zircone cubique. *Ann. Chim.*, V. 5, p. 1459, 1960.
- (2) 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 Materials Science*, V. 2, p. 727, 1994.
- (3) DUH, J.-G.; DAÍ, H.-T.; HSU, W.-Y. Synthesis and sintering behaviour in  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  ceramics. *J. Mater. Sci.*, V. 23, p. 2786-2791, 1988.
- (4) 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.
- (5) JOHNSON Jr., D. W. Nonconventional powder preparation techniques. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, V. 60 (2), p. 221-243, 1981.
- (6) ÁVILA, D. M.; MUCCILLO, E. N. S. Preparação de nitrato de cério de alta pureza. In: *Anais do 39º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA*, junho, 1995, Águas de Lindóia, S. P., 1995, p. 324-327.
- (7) TORAYA, H. Effect of  $\text{YO}_{1,5}$  dopant on unit-cell parameters of  $\text{ZrO}_2$  at low contents of  $\text{YO}_{1,5}$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, V. 72 (4), p. 662-664, 1989.
- (8) GARVIE, R. G.; NICHOLSON, P. S. Phase analysis in zirconia systems. *J. Am. Ceram. Soc.*, V. 55, n. 6, p. 303-305, 1972.
- (9) PINTO, L. C. M. Quantikov- Um analisador microestrutural para o ambiente Windows™. São Paulo, S. P., Brasil: 1996, Tese (Doutorado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- (10) MERIANI, S. Features of the ceria-zirconia system. *Mater. Sci. Eng.*, V. A109, p. 121-130, 1989.
- (11) WU, J.-M.; WU, C.-H. Sintering behaviour of highly agglomerated ultrafine zirconia powders. *J. Mater. Sci.*, V. 23, p. 3290-3299, 1988.
- (12) WAN, J. V.; DUH, J.-G. Effects of pH value and compact pressure on coprecipitated  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ . *J. Mater. Sci. Lett.*, V. 12, p. 575-577, 1993.