

## **Estabilização de Fase e Microestrutura da Zircônia-Céria Obtida por Reação em Estado Sólido**

### **(Phase Stabilization and Microstructure of Zirconia-Ceria Obtained by Solid-State Reaction)**

L. A. S. Ferreira<sup>1</sup>; S. L. Reis<sup>1</sup>, E. N. S. Muccillo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN

R. do Matão, Travessa R, 400, Cidade Universitária, S. Paulo, 05508-000, SP, Brasil;  
e-mail: lucasferreira7@usp.br; shirley.reis@usp.br; enavarro@usp.br

#### **Resumo**

*Materiais cerâmicos à base de zircônia estabilizada na fase tetragonal têm sido extensivamente estudados e propostos para diversas aplicações, devido suas destacadas propriedades termomecânicas. A zircônia contendo 12 mol% céria (12Ce-TZP) possui estrutura tetragonal, alta resistência à fratura e estabilidade térmica. Este trabalho tem como objetivo verificar o efeito da sinterização na estabilização da fase tetragonal e na densificação da 12Ce-TZP preparada por reação em estado sólido. Diferentes métodos de quantificação da fração volumétrica da fase monoclinica foram utilizados. As amostras de 12Ce-TZP foram preparadas pelo método de mistura dos óxidos reagentes seguida de sinterização em diversas temperaturas. As fases cristalinas, densificação e porosidade, foram analisadas por difração de raios X e por medidas de densidade hidrostática e retração linear, respectivamente. O teor de fase monoclinica foi quantificado nas sinterizações não-isotérmicas utilizando o método dos polimorfos. Amostras com fase única tetragonal foram obtidas para sinterizações a 1400 °C e densidades próximas à teórica (> 99%) para amostras sinterizadas a 1500 °C.*

*Palavras chave: zircônia-céria, sinterização, microestrutura, estabilização de fase.*

#### **Abstract**

*Ceramic materials based on stabilized zirconia in tetragonal phase have been extensively studied and proposed for several applications due to their outstanding thermomechanical properties. Zirconia containing 12 mol% in ceria (12Ce-TZP) has a tetragonal structure, high fracture resistance and thermal stability. The objective of this work is to verify the effect of sintering on stabilization of the tetragonal phase and densification of 12Ce-TZP obtained by solid-state reaction. Diverse methods for quantification of the monoclinic fraction were utilized. The 12Ce-TZP samples were prepared by the method of mixing the reactant oxides followed by sintering at several temperatures. The crystalline phases, densification and porosity were analyzed by X-ray diffraction, linear shrinkage and hydrostatic density measurements, respectively. The monoclinic phase content was quantified for specimens sintered with null holding time, using the polymorph method. Single phase specimens with tetragonal structure were obtained after sintering at 1400 °C, and densities close to the theoretical value (>99%) for samples sintered at 1500 °C.*

*Keywords: zirconia-ceria, sintering, microstructure, phase stabilization.*

## INTRODUÇÃO

Cerâmicas policristalinas à base de zircônia têm sido extensivamente estudadas por seu potencial de aplicação em diversas áreas, tais como para meios de moagem, como cerâmica estrutural, ferramentas de corte, catalisadores, revestimentos cerâmicos, biocerâmica e em dispositivos eletroquímicos [1, 2].

Óxidos divalentes como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , trivalentes como  $\text{Y}^{3+}$  e íons de terras raras, e tetravalentes como  $\text{Ce}^{4+}$  e  $\text{U}^{4+}$  apresentam solubilidade na zircônia e, com isto, são capazes de estabilizar na temperatura ambiente as fases cúbica e/ou tetragonal [1]. A estabilização de fases na zircônia dopada depende do tipo e do teor do aditivo. As fases cristalinas na zircônia apresentam diferentes valores de condutividade iônica [2]. Assim, a relação entre as fases cristalinas e a microestrutura é importante para a otimização da condutividade elétrica em cerâmicas à base de zircônia.

No sistema zircônia-céria, a estabilização total da fase tetragonal na temperatura ambiente ocorre para um teor mínimo de 12% mol  $\text{CeO}_2$  [3]. A 12Ce-TZP (TZP = "tetragonal zirconia polycrystals"), como também é conhecida, apresenta alta tenacidade à fratura (10-15  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) e muito boa resistência à degradação hidrotérmica [4]. Entretanto, outras propriedades mecânicas como dureza e resistência mecânica apresentam valores relativamente baixos (~7 GPa e 300-500 MPa, respectivamente [4]). Isto é atribuído ao tamanho dos grãos das cerâmicas policristalinas de zircônia-céria, que são comparativamente grandes (da ordem de  $\mu\text{m}$ ). Dessa forma, a relação microestrutura-propriedades deve ser bem conhecida e controlada.

Algumas equações foram propostas para o cálculo da fração da fase monoclinica formada durante a sinterização da 12Ce-TZP, todas com base no método dos polimorfos. Garvie e Nicholson [5] utilizaram a equação (A):

$$v_m = \frac{I_m(-111) + I_m(111)}{I_m(-111) + I_m(111) + I_t(101)} \quad (\text{A})$$

na qual,  $v_m$  se refere ao volume de fase monoclinica na amostra; e  $I_m$  e  $I_t$  se são as intensidades dos picos no difratograma de raios X, das fases monoclinica, com índices de Miller (-111) e (111), e tetragonal (101). Nesta equação, os autores levaram em conta o fator de polarização de Lorentz, e os resultados obtidos mostraram ser possível quantificar as fases tetragonal ou cúbica e monoclinica com precisão de 5% [5].

O método dos polimorfos foi posteriormente modificado por Porter e Heuer [6], que consideraram além do fator de polarização de Lorentz, a multiplicidade e o fator de estrutura resultando em:

$$v_m = \frac{1,603[I_m(-111)]}{1,603[I_m(-111)] + I_t(101)} \quad (B)$$

Analogamente, Toraya e Yoshimura [7] também modificaram a equação inicialmente proposta, adotando uma curva não-linear de calibração para os dados de fração volumétrica das fases versus razão das intensidades integradas, resultando em:

$$v_m = \frac{1,311[I_m(-111) + I_m(111)]}{1,311[I_m(-111) + I_m(111)] + I_t(101)} \quad (C)$$

Segundo os autores, a precisão desta metodologia pode chegar a 1,2%.

Neste trabalho cerâmicas policristalinas de 12Ce-TZP foram preparadas pelo método convencional de reação em estado sólido, variando as condições de sinterização (perfil temperatura/tempo de patamar), visando determinar a influência destas no teor de fase tetragonal e na densificação. Os teores da fase tetragonal foram determinados utilizando as equações (A), (B), e (C), para fins comparativos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais de partida utilizados na preparação da composição  $ZrO_2$ -12% mol  $CeO_2$  foram o óxido de zircônio,  $ZrO_2$  (DK-1, DKKK, 99,6%) e o óxido de cério,  $CeO_2$  (Sigma Aldrich, 99,9%). Foi empregado o método de mistura de reagentes óxidos seguida de reação em estado sólido.

Os óxidos de partida foram inicialmente secos em estufa durante 12 h. Após a secagem, os materiais foram pesados em balança analítica (Mettler, H-315), na composição estequiométrica, e moídos em moinho de bolas por 6 h utilizando meios de moagem de zircônia estabilizada com ítria (TOSOH, YTZ 3%  $Y_2O_3$ , Ø 2 mm). A conformação das amostras foi feita por prensagem uniaxial em matriz metálica de 8 mm de diâmetro e 2 mm de altura com pressão de 49 MPa, seguida de compactação isostática a frio a 103 MPa. De acordo com o

diagrama de fases do sistema  $ZrO_2$ - $CeO_2$  a formação de solução sólida deve ocorrer a temperaturas igual ou superiores a  $1100^\circ C$  [8]. Dessa forma, os compactos a verde foram sinterizados em forno resistivo tipo caixa (Lindberg, BlueM) em temperaturas de 1400, 1450 e  $1500^\circ C$  por tempos de 1, 2 e 5 h. Foram também feitas sinterizações não-isotérmicas em temperaturas de 1200 a  $1500^\circ C$ , para a quantificação de fases na 12Ce-TZP

A retração linear de compactos a verde foi obtida por dilatometria (Anter, Unitherm 1161) com taxa de aquecimento de  $10^\circ C/min$  até  $1450^\circ C$ . O cálculo da densidade relativa ( $D_s$ ) a partir dos dados de retração linear foi realizado utilizando a expressão [9]:

$$D_s = \frac{D_v}{\left(1 - \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} \quad (D)$$

na qual  $D_v$  é a densidade a verde,  $\Delta L$  é a retração linear e  $L_0$  a espessura inicial da amostra.

A caracterização das amostras sinterizadas foi feita por medidas de densidade ( $d_H$ ) e porosidade (PA) utilizando o método de imersão em água. Foram feitas 10 medições de massa seca ( $m_s$ ), úmida ( $m_u$ ) e imersa ( $m_i$ ) e utilizadas as equações (E) e (F) para os cálculos da densidade e porosidade, respectivamente:

$$d_H = \frac{[(d_L \cdot m_s) - (d_{ar} \cdot m_i)]}{(m_u - m_i)} \quad (E)$$

na qual  $d_L$  e  $d_{ar}$  são as densidades do líquido (água) e do ar na temperatura de medida. Para o cálculo da densidade relativa foi adotado o valor de  $6,29 \text{ g/cm}^3$  [10] para a densidade teórica, D.T.

$$PA = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \times 100 \quad (F)$$

A caracterização estrutural foi feita por medidas de difração de raios X (Bruker-AXS, D8 Advance) na faixa de  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  utilizando a radiação do  $Cu K_\alpha$  com passo de  $0,05^\circ$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O comportamento da retração linear dos compactos foi analisado por dilatometria (Figura 1). O início da retração ocorre em  $\sim 1100^\circ\text{C}$  e atinge 21% até  $1450^\circ\text{C}$ . A taxa de retração é máxima na temperatura de  $1150^\circ\text{C}$ , de acordo com a curva da primeira derivada da retração linear.

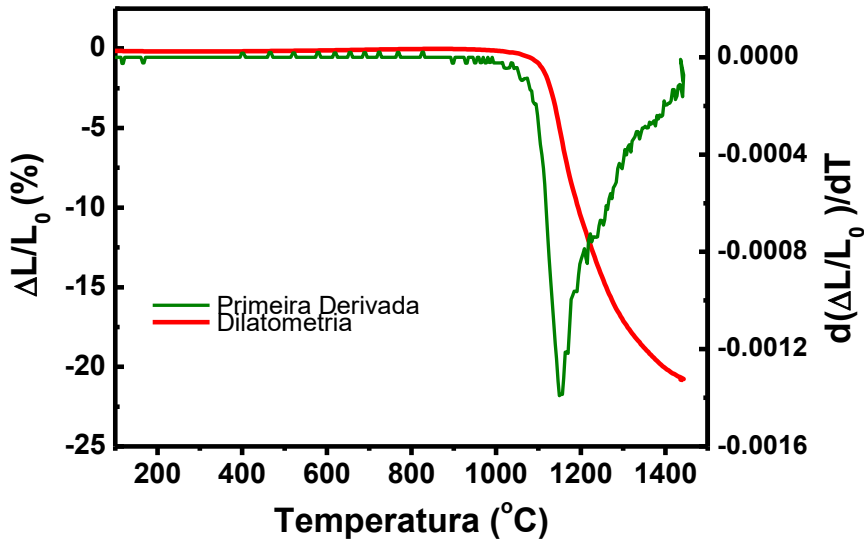


Figura 1 – Curvas de retração linear e primeira derivada da curva de retração.

A forma da curva de retração linear indica que para temperaturas superiores a  $1450^\circ\text{C}$  (temperatura máxima) deve ainda ocorrer densificação, mas acompanhada de crescimento de grãos, que tem início a partir da temperatura de máxima taxa de retração.

Os dados de dilatometria foram utilizados para o cálculo da densidade relativa utilizando a equação (D), e o resultado é mostrado na Figura 2, como linha contínua. Nesta Figura são também mostrados valores de densidade relativa calculados para amostras sinterizadas com tempo nulo de patamar ( $\Delta$ ).

Os resultados evidenciam que até a temperatura de  $\sim 1130^\circ\text{C}$  o incremento em densidade é desprezível. A baixa densidade relativa a verde ( $\sim 46\%$ ) é característica deste material, que é constituído por partículas relativamente pequenas, por ter sido sintetizado quimicamente. Para temperaturas superiores a  $1430^\circ\text{C}$  aparentemente ocorre uma drástica diminuição na taxa de densificação, com a curva de densidade tendendo à saturação. Este resultado evidencia que o processo de crescimento de grãos é acelerado e se torna predominante a partir desta temperatura.

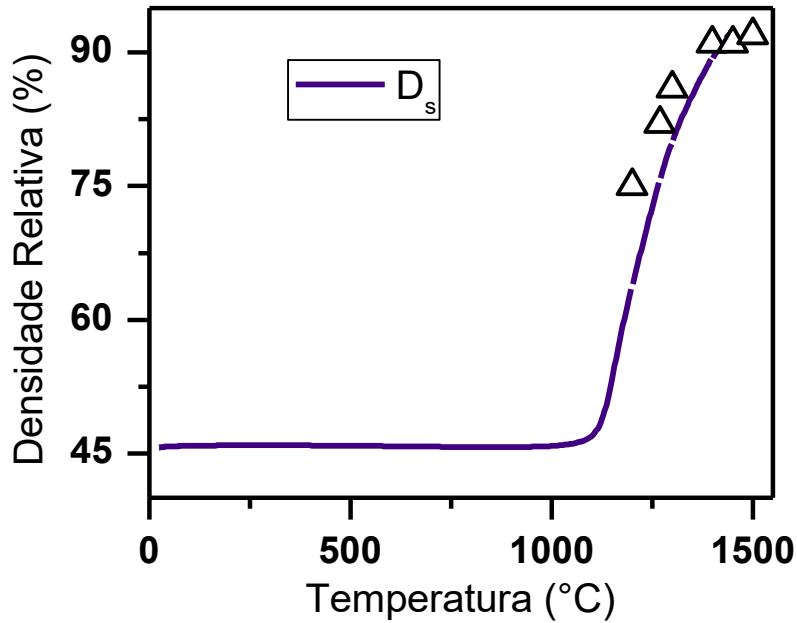


Figura 2 – Evolução da densidade relativa da 12Ce-TZP com a temperatura. A linha contínua representa valores calculados a partir da Figura 1. Os valores representados por  $\Delta$  foram obtidos em sinterização não-isotérmica.

A Tabela I sumariza os resultados de medidas de densidade relativa e de porosidade das amostras sinterizadas pelo método convencional, variando a temperatura e o tempo de patamar.

Os valores de densidade relativa são elevados ( $> 92\%$ ), mesmo para a temperatura de sinterização de  $1400^{\circ}\text{C}$ , e aumenta substancialmente ( $\sim 5\%$ ) com o aumento do tempo de permanência na temperatura de sinterização de 1 para 2 h.

Tabela I – Valores de Densidade Relativa (em % da densidade teórica) e Porosidade Aparentes (em %), das Amostras Sinterizadas Convencionalmente.

T (°C)	Sinterização		Densidade Aparente	Porosidade Aparente
	tempo (h)		% D. T.	(%)
1400	1		92,6	0,50
1450	1		93,2	0,29
1500	1		95,0	0,16
1450	2		97,2	0,92
1500	2		98,4	1,10
1450	5		98,0	0,41
1500	5		99,0	0,34

Na temperatura de 1500°C o ganho em densidade é relativamente pequeno comparado com aquela medida a 1450°C para tempos maiores de patamar, indicando que nesta alta temperatura ocorre principalmente o crescimento dos grãos. O valor máximo de densidade foi obtido para sinterizações a 1500°C por 5 h. Os valores de porosidade são relativamente pequenos (inferiores a 1,5%), e aumentam com o tempo de sinterização a uma temperatura fixa. Este resultado mostra que o aumento no tempo de sinterização não resulta na eliminação da porosidade residual, mas que favorece a coalescência de poros.

A Figura 3 mostra os difratogramas de raios X de algumas amostras sinterizadas com tempo de patamar nulo.

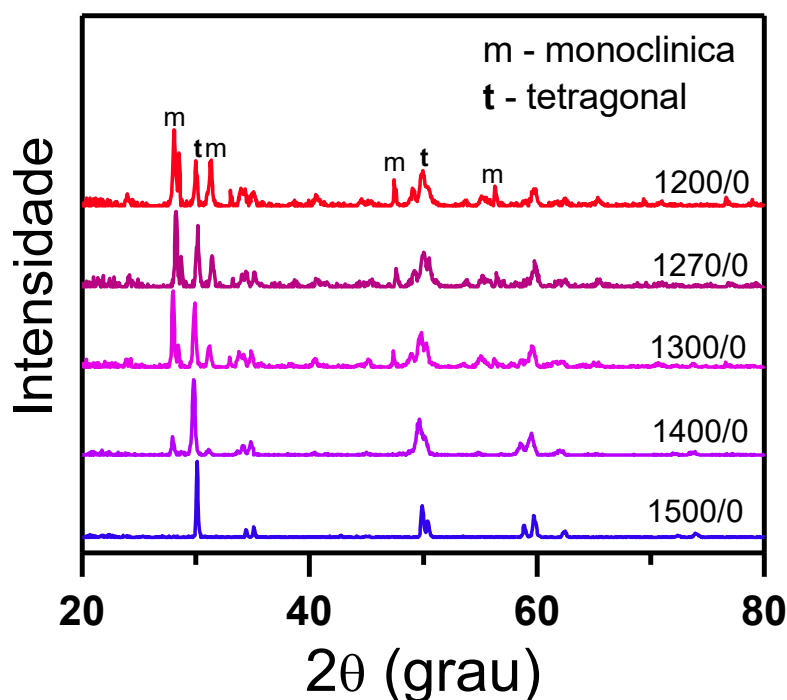


Figura 3 – Difratogramas de raios X de amostras de 12Ce-TZP sinterizadas não isotermicamente a várias temperaturas. *m* = monoclinica; *t* = tetragonal.

Os picos de difração indicados por *m* e *t* são característicos das fases monoclinica e tetragonal, respectivamente. Esses resultados mostram que para sinterizações até ~1300°C há predominância da fase monoclinica, enquanto que para temperaturas maiores a fase tetragonal é majoritária. Ambas as fases cristalinas coexistem até ~1500°C, embora nesta última temperatura, a fração de fase monoclinica seja desprezível. Dessa forma, pode-se concluir que temperaturas superiores a 1400°C e ajuste do tempo de patamar são necessários para a

estabilização da fase tetragonal na 12Ce-TZP. Os valores de densidades determinados para estas amostras são sumarizados na Tabela II.

Tabela II – Valores de Densidade Geométrica e Fração de Fase Tetragonal Calculados pelo Método dos Polimorfos.

Sinterização Temperatura Máxima (°C)	Densidade Geométrica % D. T.	Fração de fase tetragonal (%)		
		Garvie e Nicholson	Porter e Heuer	Toraya et al.
1200	75	26,9	27,0	21,9
1270	82	36,5	33,6	30,5
1300	86	39,8	34,5	33,6
1400	91	75,7	71,9	70,4
1500	92	97,2	96,8	96,3

Os valores de densidade relativa para sinterizações em temperaturas inferiores a 1400°C são relativamente baixos (< 92%). O aumento da temperatura de sinterização de 1300 para 1400°C produziu um aumento de 5% na densidade relativa. Entretanto o aumento da temperatura de 1400 para 1500°C resultou em incremento na densidade de apenas 1%, reiterando que acima de 1400°C o processo de crescimento de grãos torna-se mais importante do que a densificação.

Os valores obtidos para as frações de fase tetragonal nas amostras sinterizadas com tempo nulo de patamar são listados na Tabela II. Comparando os valores calculados pelas três equações pode ser concluído que estão na mesma ordem de grandeza independente da temperatura de sinterização. Os valores obtidos pela equação (C) de Toraya e Yoshimura são sempre inferiores aos calculados pelas demais aproximações, mas são mais próximos àqueles calculados pela equação (B) de Porter e Heuer.

## CONCLUSÕES

A retração linear de compactos de zircônia contendo 12% mol céria atingiu 21% até 1450°C. A temperatura inicial de retração é ~1100°C e a temperatura na qual a taxa de retração é máxima determinada é de 1150°C.

Os valores de densidade relativa calculados a partir da curva de retração linear concordam com aqueles obtidos em sinterizações não-isotérmicas. A taxa de densificação diminui drasticamente para temperaturas acima de ~1430°C com tendência de saturação na densidade relativa.



Os valores de densidade relativa em amostras sinterizadas com tempo de patamar de 1, 2 e 5 h são elevados ( $> 92\%$ ) e a porosidade residual é desprezível ( $< 1,5\%$ ).

Medidas de difração de raios X mostraram que há coexistência entre as fases monoclinica e tetragonal nas sinterizações não-isotérmicas até  $1500^{\circ}\text{C}$ , embora a fração de fase tetragonal seja predominante para temperaturas superiores a  $1400^{\circ}\text{C}$ .

As equações propostas para a quantificação da fração de fase monoclinica/tetragonal nas cerâmicas à base de zircônia são consistentes, ou seja, resultam em valores próximos (da mesma ordem de grandeza). Na temperatura de  $1500^{\circ}\text{C}$  a fração de fase monoclinica é muito pequena ( $< 3\%$ ).

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as agências de fomento FAPESP (2013/07296-2), CNEN, CNPq (305889/2018-4) e CAPES (PROEX 0041041).

## REFERÊNCIAS

- [1] E. C. Subbarao, Science and Technology of Zirconia I, Advances in Ceramics v. 3, ed. A. H. Heuer, e L. W. Hobbs, Am. Ceram. Soc., Columbus Ohio, 1981, pp. 1.
- [2] R. Stevens, Zirconia and Zirconia Ceramics, Magnesium Elektron Publication, 2<sup>nd</sup> ed., London, 1986.
- [3] R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, B. C. Muddle, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 461-87.
- [4] K. Tsukuma, M. Shimada, J. Am. Ceram. Soc. 65 (1986) C4-C5.
- [5] R. C. Garvie, P. S. Nicholson, J. Am. Ceram. Soc. 55 (1972)304.
- [6] D. L. Porter, A. H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc. 62 (1979) 304.
- [7] H. Toraya, M. Yoshimura, J. Am. Ceram. Soc. 67 (1984) C-119.
- [8] E. Tani, M. Yoshimura, S. Somiya, J. Am. Ceram. Soc. 66 (1983) 510.
- [9] R. M. German, Sintering Theory and Practice, John Wiley & Sons, New York (1996).
- [10] S. K. Tadokoro, E. N. S. Muccillo, Cerâmica 47 (2001).