



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

**Sinterização, microestrutura e condutividade elétrica da zircônia  
estabilizada com céria**

**LUCAS APARECIDO DOS SANTOS FERREIRA**

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

**Orientadora:  
Profa. Dra. Eliana Navarro dos Santos  
Muccillo**

**São Paulo  
2020**

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

**Sinterização, microestrutura e condutividade elétrica da zircônia  
estabilizada com céria**

**Versão Original**

**Versão Original disponível no IPEN**

**LUCAS APARECIDO DOS SANTOS FERREIRA**

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

**Orientadora:  
Profa. Dra. Eliana Navarro dos  
Santos Muccillo**

**São Paulo  
2020**

Fonte de Financiamento: CAPES

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

FERREIRA, L. A. S. ***Sinterização, microestrutura e condutividade elétrica da zircônia estabilizada com céria***. 2020. 76 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Ferreira, Lucas Aparecido dos Santos

Sinterização, microestrutura e condutividade elétrica da zircônia estabilizada com céria / Lucas Aparecido dos Santos Ferreira; orientadora Eliana Navarro dos Santos Muccillo. -- São Paulo, 2020.

76 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2020.

1. zircônia-céria. 2. sinterização. 3. microestrutura. 4. condutividade elétrica. I. Muccillo, Eliana Navarro dos Santos, orient. II. Título.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Lucas Aparecido dos Santos Ferreira

Título: Sinterização, microestrutura e condutividade elétrica da zircônia dopada com céria

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Data: \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_\_

### Banca examinadora

Prof. Dr.: \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_ Julgamento: \_\_\_\_\_

Prof. Dr.: \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_ Julgamento: \_\_\_\_\_

Prof. Dr.: \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_ Julgamento: \_\_\_\_\_

Prof. Dr.: \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_ Julgamento: \_\_\_\_\_

*“Não há limitações para a mente,  
exceto aquelas que reconhecemos.”*

– Napoleon Hill

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente pela saúde e apoio incondicional da minha família, sem os quais, nada na minha vida seria possível.

À minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eliana Navarro dos Santos Muccillo, pela oportunidade de desenvolver este trabalho, pelos ensinamentos, dedicação, paciência e confiança durante este período de convivência.

Ao Prof. Dr. Reginaldo Muccillo pelos ensinamentos e apoio durante toda a realização do trabalho.

À Dr<sup>a</sup>. Shirley Leite dos Reis pela paciente orientação e acompanhamento durante todas as etapas deste trabalho.

À CAPES pela bolsa de mestrado concedida.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade de realizar este trabalho.

À Yone França pelo auxílio e zeloso cuidado com o laboratório.

Ao Eguiberto Galego e à Marilene Morelli Serna pelos experimentos de análise granulométrica.

Aos amigos e colegas do grupo de eletrocerâmicas: Rafael Denaldi, Pamela Peres de Paula, Talita Fujimoto, Lucas Almeida, Deborah Bertoldo, Sabrina Carvalho, Hugo Sugimoto, César Diaz, Juliana Souza, Robson Grosso e Tatiane Porfirio pela valiosa amizade, companhia, discussões e apoio durante toda esta jornada.

À Isabella Costa pelo companheirismo e apoio em todos os meus projetos.

Aos meus amigos de infância Eduardo, Tiago, Gabriel, Gustavo e Iago pelos momentos de descontração e incentivo.

Ao meu amado filho, Raí Ferreira, por ser a minha fonte inesgotável de energia e entusiasmo. Que este trabalho o incentive a buscar a Ciência.

Por fim, agradeço aos membros da banca pelas contribuições neste trabalho.

## RESUMO

FERREIRA, L. A. S. ***Sinterização, microestrutura e condutividade elétrica da zircônia estabilizada com céria.*** 2020. 76 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

Materiais cerâmicos policristalinos à base de zircônia estabilizada na fase tetragonal tem sido extensivamente estudados e propostos para diversas aplicações. A zircônia contendo 12% mol em céria (12Ce-TZP) possui estrutura tetragonal e destacadas propriedades termomecânicas. Neste trabalho verificou-se o efeito da sinterização na estabilização da fase tetragonal, microestrutura e condutividade elétrica da 12Ce-TZP obtida por reação em estado sólido. As amostras foram preparadas pelo método de mistura de óxidos reagentes seguido pelos métodos de sinterização rápida e em duas etapas, além do convencional. Medidas de difração de raios X mostraram que as amostras sinterizadas convencionalmente sob diversas temperaturas foram totalmente estabilizadas na fase tetragonal, atingindo densidades relativas de até 99% da teórica. A retração linear dos compactos de 12Ce-TZP atingiu 21% até 1450 °C, e as temperaturas de retração inicial e de taxa de retração máxima foram 1100 °C e 1150 °C respectivamente, determinadas por dilatométrica. Amostras produzidas para a investigação das temperaturas ideais de trabalho na sinterização em duas etapas apresentaram coexistência entre as fases monoclinica e tetragonal, que foram quantificadas por meio do método dos polimorfos. Foi confirmado via microscopia eletrônica de varredura que as amostras sinterizadas em duas etapas apresentam tamanhos de grão menores que as sinterizadas convencionalmente, apesar de serem igualmente densas. O tamanho médio dos grãos foi calculado pelo método do intercepto linear. Medidas de condutividade elétrica foram feitas por espectroscopia de impedância.

**Palavras-chave:** zircônia-céria, sinterização, microestrutura, condutividade elétrica.

## ABSTRACT

FERREIRA, L. A. S. *Sintering, microstructure and electric conductivity of ceria-stabilized zirconia*. 2020. 76 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

Ceramic materials based on tetragonal zirconia have been extensively studied and proposed for several applications. The zirconia containing 12 mol% in ceria (12Ce-TZP) has a tetragonal structure and outstanding thermomechanical properties. In this work, the effect of sintering on stabilization of the tetragonal phase, microstructure and electrical conductivity of 12Ce-TZP obtained by solid state reaction was verified. The samples were prepared using the mixture of oxides method followed by fast firing and two-step sintering, in addition to the conventional sintering method. X-ray diffraction measurements showed that samples conventionally sintered under different temperatures were fully stabilized in the tetragonal phase, reaching relative densities of up to 99% of the theoretical value. The linear shrinkage of 12Ce-TZP compacts achieved 21% up to 1450 ° C. The initial and maximum shrinkage temperatures were 1100 ° C and 1150 ° C respectively, determined by dilatometry. Samples produced to investigate the best temperatures for two-step sintering revealed coexistence between the monoclinic and tetragonal phases, which were quantified using the polymorph method. It was confirmed via scanning electron microscopy that 12Ce-TZP sintered by two-step sintering have smaller average grain sizes than those sintered conventionally, despite being equally dense. The average grain size was classified using the linear intercept method. Electrical conductivity measurements were made by impedance spectroscopy.

**Keywords:** zirconia-ceria, sintering, microstructure, electrical conductivity.



## LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 – Valores de parâmetros associados a propriedades mecânicas de cerâmicas de Y-TZP e Ce-TZP.....	19
Tabela 2 – Características físicas e químicas dos materiais de partida.....	32
Tabela 3 – Valores de densidade hidrostática relativa ( $\rho_h$ ), porosidade aparente (P. A.) e tamanho médio de grãos (G) da 12Ce-TZP sinterizada pelo método convencional sob diferentes condições de temperatura e tempo de patamar.....	43
Tabela 4 – Valores de densidade geométrica relativa ( $\rho_g$ ) das amostras obtidas por sinterização rápida. A terceira coluna indica fração de fase monoclinica majoritária ( $m > t$ ), equilíbrio entre fases monoclinica e tetragonal ( $m = t$ ) e fração de fase tetragonal majoritária ( $t > m$ ). .....	45
Tabela 5 – Valores de densidade hidrostática relativa ( $\rho$ ), porosidade aparente (P. A.) e tamanho médio de grãos (G) de amostras obtidas por sinterização em duas etapas. Valores de densidade geométrica relativa (inferiores a 93%) das amostras obtidas por sinterização não isotérmica também são mostrados. A última coluna indica fração de fase monoclinica majoritária ( $m > t$ ), fração de fase tetragonal majoritária ( $t > m$ ) e fase tetragonal única (t). .....	46
Tabela 6 – Valores de fração de fase monoclinica (m) e tetragonal (t) para as amostras sinterizadas pelos métodos convencional e rápida, calculados pelo método dos polimorfos a partir dos dados de difração de raios X. Os valores nas colunas Garvie e Nicholson, Porter e Heuer e Toraya et al. foram calculados pelas equações 4, 5 e 6, respectivamente. ....	54

## LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 – Representação das três formas polimórficas da zircônia ( $ZrO_2$ ) e seus respectivos grupos espaciais: (a) cúbica ( $Fm3m$ ), (b) tetragonal ( $P4_2/nmc$ ) e (c) monoclinica ( $P2_1/c$ ) [3].	16
Figura 2 – Diagrama de fases da zircônia-céria. Adaptado de Varez et al [12].	18
Figura 3 – Estrutura cristalina da Ce-TZP. Adaptado de Hannink et al [3].	20
Figura 4 – Fluxograma com a sequência de produção de cerâmicas policristalinas pela queima de compactos de partículas [35].	24
Figura 5 – Esquema que representa o desenvolvimento da microestrutura durante a sinterização por reação em estado sólido: (a) partículas soltas de pó; (b) estágio inicial; (c) estágio intermediário e (d) estágio final [38].	28
Figura 6 – Representação esquemática comparativa dos perfis temperatura-tempo nos processos de sinterização convencional (curva verde) e rápida (curva roxa).	30
Figura 7 – Representação esquemática do perfil temperatura-tempo no processo de sinterização em duas etapas.	31
Figura 8 – Fluxograma das etapas de caracterização da mistura de óxidos e das amostras sinterizadas.	38
Figura 9 – Curva de distribuição granulométrica após a moagem da mistura de óxidos na proporção $ZrO_2$ com 12% mol $CeO_2$ obtida pela técnica de espalhamento laser.	39
Figura 10 – Curvas de retração linear (vermelha) e sua primeira derivada (preta).	40
Figura 11 – Evolução da densidade relativa dos compactos de zircônia-céria com o aumento da temperatura. A linha contínua representa valores calculados pela equação 1 a partir da curva de retração linear (vermelha) da figura 2. Os valores representados por $\Delta$ foram calculados pelo método geométrico em amostras obtidas por sinterização não isotérmica.	42
Figura 12 – Difratoograma de raios X da 12Ce-TZP sinterizada convencionalmente a 1500 °C por 1 h.	48

Figura 13 – Difratoformas de raios X das amostras de zircônia-céria obtidas por sinterização rápida em diversas temperaturas com tempo de patamar de 0,1 h. As porcentagens de fase tetragonal apresentadas foram calculadas pelo método dos polimorfos [45].	49
Figura 14 – Difratoformas de raios X das amostras de zircônia-céria obtidas por sinterização rápida na temperatura de 1500 °C com variação no tempo de patamar entre 0,1 h e 0,5 h. As porcentagens de fase tetragonal apresentadas foram calculadas pelo método dos polimorfos [45].	50
Figura 15 – Difratoformas de raios X das amostras de zircônia-céria obtidas por sinterização não isotérmica (tempo de patamar nulo) a várias temperaturas.	51
Figura 16 – Difratoformas de raios X das amostras de zircônia-céria obtidas por sinterização não isotérmica a diferentes temperaturas com tempo de patamar de alguns minutos	52
Figura 17 - Difratoforma de raios X da 12Ce-TZP sinterizada em duas etapas a 1450 °C.0,1 h <sup>-1</sup> + 1350 °C.2 h <sup>-1</sup> .	53
Figura 18 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo de amostras de 12Ce-TZP sinterizadas convencionalmente a 1500 °C por 1 h (a), 2 h (b), 5 h (c) e a 1450.5 h <sup>-1</sup> (d) com escalas de 5 µm (a, b e d) e 10 µm (c).	56
Figura 19 – Histograma da distribuição de tamanho de grãos da 12Ce-TZP obtida por sinterização convencional a 1450 °C.5 h <sup>-1</sup> .	57
Figura 20 - Histograma da distribuição de tamanho de grãos da 12Ce-TZP obtida por sinterização convencional a 1500.2 h <sup>-1</sup> .	57
Figura 21 – Gráfico do tamanho médio de grãos em função do tempo de sinterização convencional a 1450 °C da 12Ce-TZP.	58
Figura 22 – Gráfico do tamanho médio de grãos em função da densidade relativa da 12Ce-TZP obtida a 1450 °C em diferentes tempos de sinterização convencional.	59
Figura 23 – Gráfico do tamanho médio de grãos em função do tempo de sinterização convencional a 1500 °C da 12Ce-TZP.	60
Figura 24 – Gráfico do tamanho médio de grãos em função da densidade relativa da 12Ce-TZP obtida a 1500 °C em diferentes tempos de sinterização convencional.	61

Figura 25 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo das amostras de 12Ce-TZP obtidas por sinterização convencional a 1450 °C.0,1 h <sup>-1</sup> (a) e por sinterização em duas etapas a 1450°C.0,1 h <sup>-1</sup> + 1350 °C.2 h <sup>-1</sup> (b) com escalas de 5 e 4 μm respectivamente. ....	62
Figura 26 - Histograma da distribuição de tamanho de grãos da 12Ce-TZP obtida por sinterização convencional a 1450 °C.0,1 h <sup>-1</sup> .....	62
Figura 27 - Histograma da distribuição de tamanho de grãos da 12Ce-TZP obtida por sinterização em duas etapas a 1450 °C.0,1 h <sup>-1</sup> + 1350 °C.2 h <sup>-1</sup> .....	63
Figura 28 – Gráfico do tamanho médio de grãos em função da densidade relativa de amostras da 12Ce-TZP obtidas sob diferentes condições. ....	64
Figura 29 - Diagramas de impedância de amostras de 12Ce-TZP sinterizadas pelo método convencional em diferentes condições. Os números representam a frequência, em Hz. ....	65
Figura 30 – Diagramas de impedância de amostras de 12Ce-TZP sinterizadas em diferentes condições. Os números representam a frequência, em Hz. ....	66
Figura 31 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica da 12Ce-TZP sinterizada a 1450 °C.5 h <sup>-1</sup> .....	67
Figura 32 - Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica da 12Ce-TZP sinterizada a 1500 °C.2 h <sup>-1</sup> .....	67
Figura 33 – Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica da 12Ce-TZP sinterizada a 1450 °C.0,1 h <sup>-1</sup> .....	68
Figura 34 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica da 12Ce-TZP sinterizada em duas etapas. ....	68
Figura 35 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica intragrão de amostras de 12Ce-TZP sinterizadas em diferentes condições. ....	69
Figura 36 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica intragrão de amostras de 12Ce-TZP sinterizadas em diferentes condições. ....	70
Figura 37 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica intergrão de amostras de 12Ce-TZP sinterizadas em diferentes condições. ....	70
Figura 38 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica intergrão de amostras de 12Ce-TZP sinterizadas em diferentes condições. ....	71

## LISTA DE ABREVIATURAS

12Ce-TZP – zircônia tetragonal policristalina contendo 12% mol de céria

TSS – *Two-step sintering* (sinterização em duas etapas)

TZP – *Tetragonal zirconia polycrystals* (zircônia tetragonal policristalina)

*m* - monoclinica

*t* - tetragonal

G - tamanho médio de grãos

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	<b>16</b>
<b>2.1 Cerâmicas de zircônia</b> .....	<b>16</b>
<b>2.2 Ce-TZP</b> .....	<b>17</b>
<b>2.3 Revisão bibliográfica</b> .....	<b>20</b>
<b>2.4 Cerâmicas policristalinas</b> .....	<b>22</b>
2.4.1 Fabricação a partir de pós.....	22
2.4.2 Caracterização e conformação de pós.....	25
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>32</b>
<b>3.1 Materiais</b> .....	<b>32</b>
<b>3.2 Métodos</b> ... ..	<b>32</b>
3.2.1 Obtenção dos compactos.....	33
3.2.2 Sinterização dos compactos .....	33
<b>3.3 Caracterização das amostras</b> .....	<b>34</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>39</b>
<b>4.1 Distribuição granulométrica</b> .....	<b>39</b>
<b>4.2 Retração linear e densidade</b> .....	<b>40</b>
4.2.1 Retração linear.....	40
4.2.2 Densidade .....	43
<b>4.3 Caracterização estrutural</b> .....	<b>47</b>
<b>4.4 Caracterização microestrutural</b> .....	<b>55</b>
<b>4.5 Condutividade elétrica AC</b> .....	<b>64</b>
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	<b>72</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>73</b>

## 1 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, biocerâmicas 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 elétrica [2]. Assim, a relação entre as fases cristalinas e a microestrutura, em cerâmicas à base de zircônia, é importante para a otimização de propriedades que dependem da microestrutura, tais como a condutividade elétrica e as propriedades mecânicas.

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 ( $10\text{-}15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) e muito boa resistência à degradação hidrotérmica [4]. Entretanto, outras propriedades mecânicas como dureza e resistência mecânica apresentam valores relativamente baixos ( $\sim 7 \text{ GPa}$  e  $300\text{-}500 \text{ MPa}$ , 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, sendo desejável a obtenção de cerâmicas de zircônia-céria com tamanhos de grão de  $1 \mu\text{m}$ , ou menores, para melhorar essas propriedades. Por outro lado, é também desejável investigar o efeito da microestrutura mais fina da 12Ce-TZP na sua condutividade elétrica, que é uma propriedade de grande interesse tecnológico.

## OBJETIVOS

De acordo com o que foi exposto acima, neste trabalho cerâmicas policristalinas de 12Ce-TZP foram consolidadas por três métodos de sinterização, via reação em estado sólido. Os principais objetivos foram: (i) calcular a fração de fase tetragonal nas amostras sinterizadas em diversas condições utilizando o método dos polimorfos; (ii) determinar a influência destes métodos de sinterização na densificação e na estrutura cristalina, e (iii) avaliar o efeito das diversas microestruturas na condutividade elétrica da 12Ce-TZP.



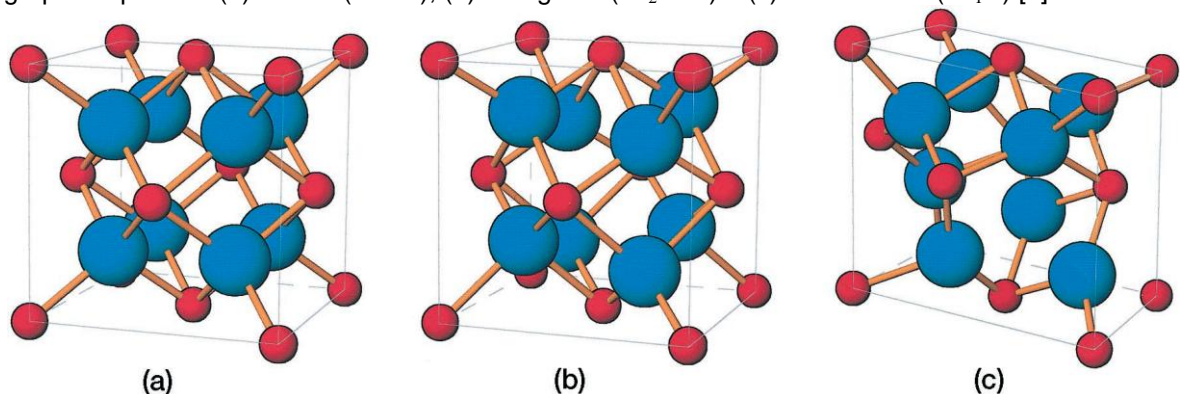
## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo serão brevemente descritas algumas das principais características das cerâmicas à base de zircônia e da zircônia dopada com céria. Em seguida será feita uma breve revisão sobre os métodos de sinterização utilizados neste trabalho e sobre os métodos de produção de cerâmicas policristalinas.

### 2.1 Cerâmicas de Zircônia

O óxido de zircônio,  $ZrO_2$ , ou zircônia na natureza é encontrado principalmente como o mineral badeleíta, que contém cerca de 85% de  $ZrO_2$ . Outra fonte de zircônia é o silicato de zircônio [1]. A zircônia apresenta três estruturas cristalinas: monoclinica (grupo espacial  $P2_1/c$ ), para temperaturas abaixo de  $\sim 1170$  °C; tetragonal ( $P4_2/nmc$ ), entre 1200 e 2370 °C, e cúbica ( $Fm3m$ ) acima de 2370 °C até sua fusão ( $\sim 2680$ - $2715$  °C) [3]. A figura 1 apresenta as estruturas cristalinas das três formas polimórficas da zircônia com seus respectivos grupos espaciais.

Figura 1 – Representação das três formas polimórficas da zircônia ( $ZrO_2$ ) e seus respectivos grupos espaciais: (a) cúbica ( $Fm3m$ ), (b) tetragonal ( $P4_2/nmc$ ) e (c) monoclinica ( $P2_1/c$ ) [3].



O óxido de zircônio na sua forma pura, isto é, sem aditivos, não é indicado para as aplicações tecnológicas, pois apresenta uma transformação de fase cristalina entre  $\sim 900$  e  $\sim 1170$  °C, ao ser submetido a ciclos de aquecimento e resfriamento. Essa transformação de fase produz uma expansão volumétrica de 3 a 5% durante o resfriamento do corpo cerâmico, resultando em colapso estrutural

da peça. Desta forma, os aditivos como, por exemplo,  $Y_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $CeO_2$ ,  $UO_2$  e óxidos de terras raras, podem ser empregados com a finalidade de estabilizar, parcial ou totalmente, a estrutura cristalina de alta temperatura e alta simetria (cúbica ou tetragonal) à temperatura ambiente [1, 2, 5].

A dopagem da zircônia com  $CeO_2$  já foi testada para a degradação de compostos orgânicos [6]. A zircônia pode apresentar alto valor de constante dielétrica, com potencial aplicação como isolante elétrico. A zircônia encontra também aplicação como recobrimento cerâmico para proteção óptica [7].

Recentemente o mercado de aplicação como biomaterial sofreu grande impulso e as cerâmicas à base de zircônia têm sido intensamente investigadas, devido sua biocompatibilidade e bio-inercidade. Para estas aplicações os fatores limitantes são a dureza e fragilidade [8]. Assim, cerâmicas de zircônia estabilizada na fase tetragonal, também conhecidas como TZP ("*tetragonal zirconia polycrystals*") tem sido muito estudados para esta aplicação. A estabilização da fase tetragonal é especialmente obtida com os aditivos  $Y_2O_3$  e  $CeO_2$  em teores específicos, e são conhecidos como Y-TZP e Ce-TZP.

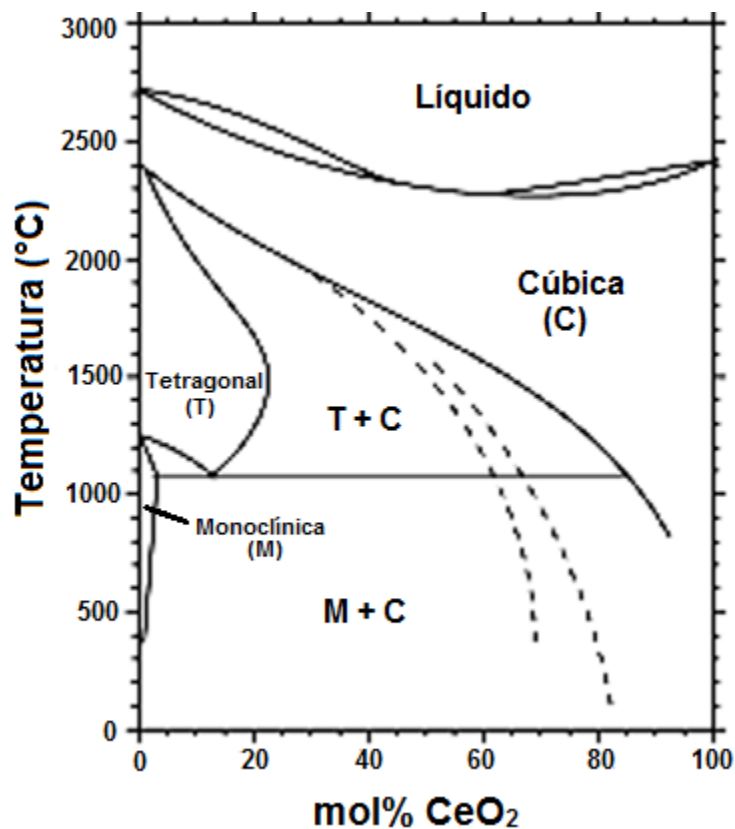
## 2.2 Ce-TZP

Cerâmicas de zircônia dopadas com  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $CaO$  e  $MgO$  tem destacada aplicação como cerâmicas estruturais de alta resistência, ou em células a combustível de óxido sólido, como sensores de oxigênio e como refratários [9]. A zircônia na fase tetragonal contendo principalmente ítrio (Y-TZP) e cério (Ce-TZP) têm suas aplicações intimamente ligadas às suas propriedades termomecânicas [10]. Estas cerâmicas e outras composições das quais servem como matriz têm sido extensivamente estudadas nas últimas décadas.

Inicialmente a zircônia-céria (nas fases tetragonal e cúbica) foi vista como uma alternativa para substituir a zircônia-ítria para fins estruturais. A Ce-TZP passou a ser bastante pesquisada por apresentar maior resistência à transformação de fases tetragonal para monoclinica. As relações de fase da zircônia-céria foram estudadas por vários pesquisadores e durante muitos anos existiam divergências entre os diagramas de fase sugeridos, principalmente em temperaturas inferiores a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  [11].

De forma geral, o diagrama de fases apresenta uma ampla faixa de composições para a fase tetragonal, permitindo a preparação de cerâmicas puramente tetragonais entre 12% e 18% em mol de  $\text{CeO}_2$  até temperaturas próximas a 1200 °C. Esta faixa de composições é bem maior do que a da zircônia-ítria (~2,5 a 3,0% mol). Para composições superiores a 18% em mol de céria há formação da fase cúbica e, na região do diagrama de fases rica em céria, a estrutura cúbica é predominante [11]. A figura 2 apresenta o diagrama de fases adaptado da zircônia-céria.

Figura 2 – Diagrama de fases da zircônia-céria. Adaptado de Varez et al [12].



No diagrama é possível notar que acima da linha isoterma de aproximadamente 1100 °C as fases tetragonal e cúbica são presentes para praticamente qualquer composição. A composição estudada neste trabalho possui 12% em mol de  $\text{CeO}_2$  (12Ce-TZP), sendo esta muito próxima da composição que passa pelo ponto eutetóide, onde é possível obter a Ce-TZP com as menores temperaturas possíveis.

É de conhecimento geral na engenharia de materiais que a resistência mecânica das cerâmicas pode ser influenciada pelo tamanho dos grãos do material. Neste contexto, os contornos de grão podem promover a atenuação da energia responsável pela propagação de uma trinca na rede de uma cerâmica, diminuindo a sua intensidade. Portanto, cerâmicas com grãos mais finos e conseqüentemente com maior volume de contornos de grão tendem a ter resistência mecânica melhorada.

Apesar da Ce-TZP apresentar elevada resistência ao choque térmico e à transformação de fases tetragonal para monoclinica, sua resistência mecânica é inferior à da Y-TZP, como mostra a tabela I. Uma das causas apontadas para isto é o tamanho de grãos, que nesta cerâmica, varia entre 0,5  $\mu\text{m}$  e 3  $\mu\text{m}$ , independente dos procedimentos experimentais empregados no processamento [11]. Isto se deve ao fato do óxido de cério acelerar o crescimento dos grãos do sistema zircônia-céria durante a sinterização [13].

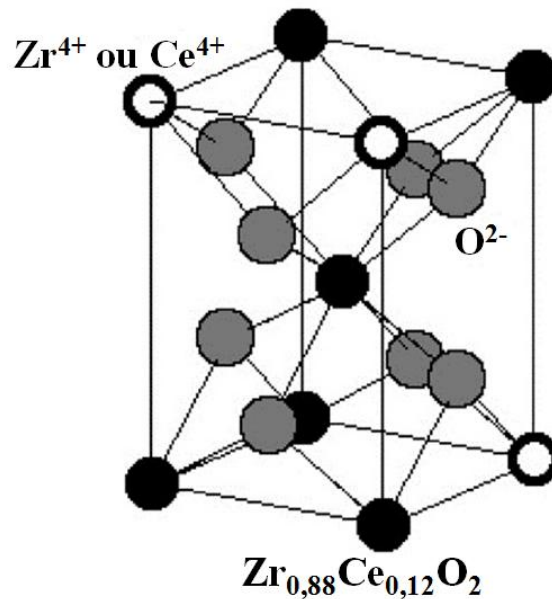
Tabela 1 – Valores de parâmetros associados a propriedades mecânicas de cerâmicas de Y-TZP e Ce-TZP [11].

Parâmetro (unidade)	Y-TZP	Ce-TZP
Resistência à flexão (MPa)	800-1300	500-800
Tenacidade à fratura ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	6-15	6-30
Dureza Vickers (GPa)	10-12	7-10

Fonte: autor, 2020.

Quanto às propriedades elétricas, a resistividade elétrica da Ce-TZP é muito elevada comparativamente à da Y-TZP. A principal causa disso é o fato da dopagem com o  $\text{Ce}^{4+}$  não introduzir vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina. A condutividade iônica intrínseca do óxido de zircônio,  $\text{ZrO}_2$ , é muito baixa, por isso a zircônia só se torna um condutor predominantemente iônico quando cátions aliovalentes são introduzidos na estrutura cristalina [11], como mostra a representação da estrutura cristalina da Ce-TZP da figura 3.

Figura 3 – Estrutura cristalina da Ce-TZP. Adaptado de Hannink et al [3].



No próximo item será feita uma breve revisão dos trabalhos mais recentes envolvendo a Ce-TZP e os métodos de sinterização empregados neste trabalho.

### 2.3 Revisão Bibliográfica

Recentemente cerâmicas à base de Ce-TZP foram estudadas quanto ao seu comportamento mecânico. Os resultados revelaram comportamento elástico-plástico ocorrendo sem aparecimento intenso de microtrincas no material, confirmado pela transformação de fases com ausência de danos durante expansão volumétrica [14].

A influência de aditivos na pureza da fase tetragonal e no tamanho de grão da Ce-TZP obtida pelo método hidrotérmico foi estudada [15]. Verificou-se que a dopagem com  $Ce^{4+}$  pode aumentar a pureza da fase tetragonal, mas sem diminuição do tamanho de grão, que não varia de forma linear com o teor de  $Ce^{4+}$  [15].

O efeito da adição de  $La_2O_3$  na microestrutura e nas propriedades mecânicas da 12Ce-TZP também foi estudado [16]. Foi observado que em concentrações de  $La_2O_3$  abaixo de 0,2% em mol, o refinamento da microestrutura foi obtido devido à segregação do óxido de lantânio no contorno de grão, que

levou a uma grande melhoria tanto na dureza quanto na resistência mecânica. Em concentrações mais elevadas de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , a evolução da dureza e resistência mecânica de todos os compactos foi associada ao efeito de estabilização da zircônia e precipitação do  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  no contorno do grão, bem como ao aparecimento da fase monoclinica. Além disso, o mecanismo de endurecimento de transformação desempenhou um papel dominante neste sistema. A combinação ótima de dureza e resistência reportada foi contendo 0,5 mol% de  $\text{La}_2\text{O}_3$  [16].

Cailliet et al. [17] desenvolveram um compósito de 12Ce-TZP com 30% em volume de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O precursor orgânico isopropóxido de alumínio foi incorporado na mistura de pós e os compactos foram sinterizados ao ar e sem aumento de pressão. A densificação do compósito foi atribuída a difusão de cátions de Ce no contorno de grão.

Os efeitos da co-dopagem da Ce-TZP com calcia (CaO) foram investigados por Turon-Vinas et al [18]. A adição de apenas 1% em mol de CaO teve um forte efeito de refino na microestrutura, resultando em um aumento da dureza e resistência, mas com redução da capacidade de transformação tetragonal para monoclinica ativada por tensão. A adição de 3 mol% de CaO, entretanto, aumentou a capacidade de transformação em relação à composição com 1 mol% e preservou a alta resistência à degradação hidrotérmica característica da Ce-TZP [18].

Estudos recentes apresentaram potenciais aplicações de compósitos à base de zircônia com comportamentos mecânicos parecidos com aços, remetendo ao antigo termo “cerâmica aço” ao qual estes materiais eram referidos décadas atrás [19]. Adicionalmente, nanocompósitos à base de zircônia tetragonal ganharam relevante atenção nos últimos anos quanto à sua aplicação na área odontológica [20-22].

O método de sinterização rápida tem sido utilizado com sucesso para diversos sistemas cerâmicos como alumina, titanato de bário, zircônia-ítria, céria-manganês, compósitos de alumina com carbeto de titânio e para óxidos complexos como galato de lantânio contendo estrôncio e magnésio [23-28]. Uma característica importante deste método é que devido ao curto tempo de exposição a altas temperaturas, as cerâmicas apresentam tamanho médio de grãos bastante reduzido.

Alguns trabalhos foram publicados utilizando a sinterização em duas etapas para diversos materiais. Na sinterização do  $\text{BaTiO}_3$  [29], apesar da alta densificação ter sido obtida, verificou-se que há um pequeno crescimento dos grãos na segunda etapa de sinterização. Também foi feita a sinterização em duas etapas para o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  na qual um material denso e sem fases indesejáveis foi obtido [30].

O método foi utilizado também no estudo da alumina [31] e do  $\text{ZnO}$  [32]. Nos dois casos houve sucesso com relação à obtenção de cerâmicas densas sem crescimento de grão no segundo estágio. Bodisová [31] mostrou que a taxa de aquecimento influencia o crescimento de grão no segundo estágio de sinterização. Quanto menor for a taxa de aquecimento maior será o crescimento dos grãos. Por outro lado, Mazaheri [32] mostrou a importância da escolha correta para as temperaturas nos diferentes estágios de sinterização.

Mais recentemente o método de sinterização em duas etapas foi empregado no estudo de cerâmicas supercondutoras de  $\text{MgBr}_2$  [33] e para compósitos de  $0,8\text{BaTiO}_3-0,2\text{BiYO}_3$  [34]. Foi mostrado que houve melhoria na conectividade entre os grãos da cerâmica supercondutora, que resultou em aumento da densidade de corrente crítica [33]. No compósito, as propriedades dielétricas melhoradas foram atribuídas ao método de sinterização [34]. Dessa forma, esse método relativamente novo demonstrou ser bastante adequado para diversos tipos de materiais cerâmicos, independente do mecanismo predominante de sinterização, quando o principal objetivo é obter uma microestrutura mais fina.

## **2.4 Cerâmicas Policristalinas**

Para melhor entendimento do trabalho será feita uma breve descrição dos processos de obtenção de cerâmicas policristalinas desde sua fabricação até a sinterização, com destaque para os métodos utilizados neste trabalho para os compactos de Ce-TZP.

### **2.4.1 Fabricação a partir de pós**

Uma das rotas de fabricação de corpos cerâmicos envolve a sua produção a partir da consolidação de finas partículas sólidas, denominadas como

pós, pela ação do calor. Esta rota de fabricação dá origem aos dois métodos mais amplamente usados para a fabricação de cerâmicas: (1) fusão, seguida de moldagem ou conformação da peça no formato desejado; e (2) queima de pós compactados. Estes dois métodos de fabricação tem suas origens nas primeiras civilizações [35].

#### *Método de fusão*

O processo de fabricação por fusão consiste no aquecimento até as temperaturas de fusão das matérias primas precursoras (normalmente em pó), seguido por uma das variadas técnicas de conformação de material fundido, como moldagem, laminação, sopro, etc. Para cerâmicas cuja cristalização acontece facilmente, a solidificação do material fundido é acompanhada por rápida nucleação e crescimento de grãos. No entanto, crescimento descontrolado dos grãos é um grave problema para cerâmicas policristalinas, que pode levar à produção de materiais com propriedades indesejadas [35].

Outro problema deste método é que muitas cerâmicas (como a zircônia,  $ZrO_2$ ) possuem elevados pontos de fusão ( $> 2600\text{ }^\circ\text{C}$ ), o que demanda muita energia para que a mudança completa de estado aconteça. Outras composições se decompõem antes mesmo que ocorra sua fusão (por exemplo, o nitreto de silício,  $Si_3N_4$ ), tornando a aplicação do método inviável em muitos casos [35]. A fabricação por fusão fica então limitada à produção de vidros e materiais à base de silicatos, por apresentarem menores temperaturas de fusão e estrutura cristalina amorfa, o que minimiza a necessidade de nucleação e crescimento controlado de grãos [36].

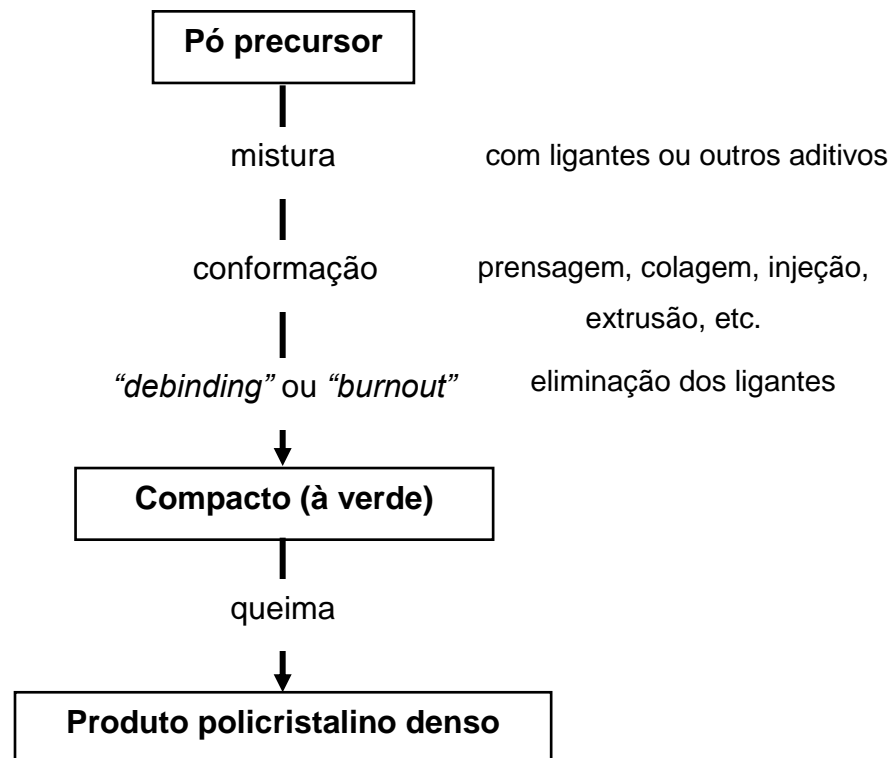
#### *Método de compactação e queima*

Embora esta rota possa ser utilizada tanto para a produção de cerâmicas amorfas como policristalinas, na prática ela praticamente não é utilizada para a produção de vidros, devido a existência de métodos mais econômicos (fusão). Por outro lado, é de longe o método mais empregado na fabricação de cerâmicas policristalinas. A obtenção do material de estudo deste trabalho pode ser alcançada por meio deste método.



O método de fabricação de cerâmicas por compactação seguida de queima, em sua forma mais simples, começa pela conformação de partículas sólidas em um aglomerado poroso e de forma definida, denominado corpo de prova ou pastilha (quando a forma é cilíndrica) à verde. Esta etapa é conhecida como conformação. O compacto então é aquecido por alguma fonte de calor (geralmente um forno), passando por um processo que é chamado de queima [35]. É desejável que após essa etapa, o corpo cerâmico que antes era poroso e quebradiço, se torne denso e resistente. O processo termodinâmico responsável por esta transformação é conhecido como sinterização, que será o foco de estudo deste trabalho. A sequência resumida da fabricação de cerâmicas policristalinas pela queima ou sinterização de pós compactados é mostrada na figura 4.

Figura 4 – Fluxograma com a sequência de produção de cerâmicas policristalinas pela queima de compactos de partículas [35].



No fluxograma da figura 4, é possível distinguir, no método de fabricação pela queima de pós compactados, dois tipos de processos: (1) processos que ocorrem antes da queima da peça à verde e (2) que ocorrem durante a queima [35]. Até o fim do século passado, muita ênfase foi dada acerca dos processos que ocorrem durante a queima, e o entendimento adquirido sobre

estes foi considerável. Entretanto, a crescente atenção dada recentemente à síntese de pós e a métodos de conformação, aliada ao avanço tecnológico dos equipamentos de processamento e caracterização de pós, trouxe muitas melhorias no beneficiamento das matérias primas. Tais condições proporcionaram muitas oportunidades de avanço no entendimento dos processos que ocorrem antes da queima de compactos de partículas.

Assim sendo, para que as propriedades desejadas ao final da fabricação de cerâmicas policristalinas sejam alcançadas, tanto os processos que ocorrem antes da queima (cominuição, mistura, introdução de aditivos, conformação) quanto aqueles que ocorrem durante a queima (sinterização), precisam ser muito bem controlados [35]. Ambos os processos citados têm potencial de gerar características microestruturais indesejadas que podem limitar as propriedades e confiabilidade do produto.

#### 2.4.2 Caracterização e conformação de pós

O processo de fabricação de cerâmicas começa, em geral, a partir de pós comerciais. No entanto, o conhecimento sobre métodos de síntese de pós é muito importante. Igualmente importantes, são os métodos de determinação de características físicas, químicas e superficiais das partículas. Estas características dependem fortemente do método de síntese empregado na obtenção dos pós e influenciam diretamente no processamento subsequente da cerâmica [35].

##### *Características das partículas*

As características de maior interesse nas partículas são: tamanho, distribuição de tamanhos, formato, grau de aglomeração, composição química e pureza. Pequenas variações nestas características podem dar origem a materiais com propriedades distintas [35]. Muitos métodos de síntese de pós estão disponíveis na literatura, mas estes não serão aprofundados neste trabalho, pois optou-se por utilizar óxidos comerciais, como será justificado nos capítulos adiante.

Dentre as características de maior interesse no processamento de pós, uma tendência contínua se dá em direção à obtenção de partículas cada vez mais

finas (menor tamanho). A princípio, a elevada reatividade de pós finos é benéfica para a obtenção de corpos cerâmicos densos a temperaturas de queima mais baixas [37]. Entretanto, as propriedades desejáveis de pós finos normalmente só são alcançadas por meio de processos controlados e dispendiosos [35], o que pode ser considerado um fator limitante para a maioria dos processos cerâmicos, especialmente em escala industrial.

Geralmente, partículas de tamanhos da ordem de aproximadamente 1 µm apresentam maior tendência a interagir, originando aglomerados. Uma das consequências da presença de aglomerados durante a conformação é o empacotamento não uniforme das partículas que compõem a peça à verde. A presença de aglomerados, durante a etapa de queima, minimiza o efeito da sinterização, pois estes vão se comportar como partículas grandes [35]. A utilização de pós finos, portanto, requer controle rigoroso tanto na sua obtenção quanto no manuseio e consolidação em uma peça à verde, para que efeitos deletérios causados pela presença de aglomerados sejam minimizados.

Além da tendência de utilização de pós com alta pureza química e tamanhos sub micrométricos, surge uma demanda por equipamentos que possam garantir as características ideais nos sistemas de partículas. Algumas das técnicas analíticas utilizadas para a caracterização física de partículas incluem microscopia, peneiramento, sedimentação e difração de laser [36]. Neste trabalho foi utilizada uma técnica baseada no espalhamento laser em dispersão de partículas para análise granulométrica. A utilização de análises térmicas e químicas também são comuns na caracterização de partículas.

### *Moagem*

Quando a composição final exige a mistura de dois ou mais compostos, em geral, realiza-se a mistura destes por meios manuais ou em misturadores específicos ou ainda em moinhos. No caso de pós finos, a mistura pode ser feita em moinho de bolas, que não tem a finalidade de cominuir as partículas neste caso, mas de promover melhor homogeneização. A moagem e/ou mistura pode ser feita a seco ou a úmido. A eficiência da mistura/moagem depende de vários fatores como: tamanho do recipiente que contém a mistura, velocidade de rotação do misturador ou moinho, volume de meios de moagem em relação ao volume do

material, tempo de mistura/moagem e outros. A moagem a úmido, em geral, é mais eficiente para a cominuição das partículas maiores, mas pode gerar aglomerados dependendo do meio de moagem [36].

### *Conformação de partículas*

A conformação é a etapa que sucede a mistura e/ou cominuição das matérias primas, e é realizada quando as características de interesse do pó são conhecidas. Os principais métodos de conformação incluem prensagem à seco ou à úmido em matrizes metálicas, com ou sem aquecimento; conformação plástica ou moldagem, do pó misturado com água ou solventes orgânicos; e colagem, partindo de uma suspensão concentrada de partículas. Estes métodos têm sido utilizados por muito tempo e tem sua origem na indústria de cerâmicas tradicionais à base de argila [35].

O avanço nas técnicas de conformação para produção de cerâmicas avançadas trouxe a percepção da importância da microestrutura dos compactos à verde durante etapa de sinterização [35]. A prensagem é o processo de conformação mais amplamente utilizado por razões de produtividade e pela possibilidade de produzir peças com amplas faixas de tamanho e formato [36]. Após a prensagem, os compactos cerâmicos seguem para o processo de sinterização.

### *Sinterização*

A sinterização é uma das etapas mais importantes no processamento de materiais cerâmicos e metálicos por metalurgia do pó. É nessa etapa do processamento que as partículas já conformadas adquirem resistência mecânica e quase todas as suas propriedades finais. A sinterização é um processo termodinâmico no qual um sistema de partículas vem adquirir uma estrutura sólida, por meio da redução na área superficial específica levando o sistema, na maioria das vezes, à retração e conseqüentemente à densificação [38].

No processo de sinterização, dependendo das fases envolvidas, destacam-se basicamente dois tipos de mecanismos: por reações no estado

sólido ou na presença de fase líquida. Para o sistema zircônia-céria, o principal mecanismo de sinterização é por reações em estado sólido [3].

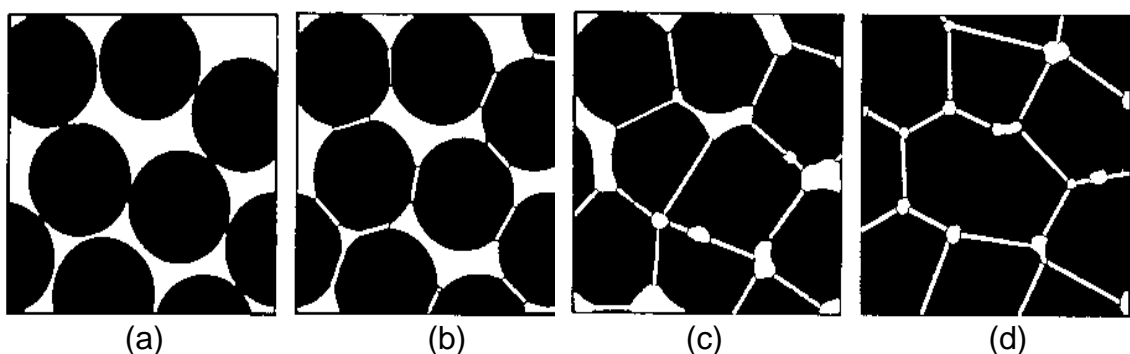
Para facilitar o entendimento do processo de sinterização por reação em estado sólido, todos os modelos existentes para a descrição do processo costumam dividi-lo em três estágios, embora não exista, na prática, uma distinção clara entre esses estágios [38]. A figura 5 esquematiza as etapas de desenvolvimento microestrutural durante o processo de sinterização. Antes do início da sinterização, as partículas encontram-se soltas, sem qualquer ligação (figura 5a).

- Estágio inicial: No estágio inicial de sinterização, há um rearranjo das partículas do pó e formação de uma ligação forte ou “pescoço” nos pontos de contato entre as partículas (figura 5b). Neste estágio a densidade relativa do compacto cerâmico pode aumentar até 5%.

- Estágio intermediário: Neste estágio intermediário, o tamanho dos pontos de contato aumenta, a porosidade diminui de modo substancial e as partículas se aproximam, levando à retração do material (figura 5c). Os contornos de grão (e os grãos) são formados e crescem lentamente. A densidade relativa pode chegar a aproximadamente 92%. O estágio termina quando os poros não estão mais interconectados.

- Estágio final: No estágio final, a porosidade residual poderá ser eliminada gradativamente, mas a migração dos contornos de grão pode aprisionar os poros em seu interior antes que sejam eliminados, e estes se fecham e se arredondam, tornando mais difícil sua eliminação (figura 5d). Este último estágio é caracterizado principalmente pelo crescimento dos grãos.

Figura 5 – Esquema que representa o desenvolvimento da microestrutura durante a sinterização por reação em estado sólido: (a) partículas soltas de pó; (b) estágio inicial; (c) estágio intermediário e (d) estágio final [38].



Os principais parâmetros envolvidos na sinterização são: temperatura, tempo de patamar, taxas de aquecimento e resfriamento, atmosfera, tamanho médio inicial das partículas, área de superfície específica e coeficientes de difusão e concentração de defeitos, dentre outros. Nem todos estes parâmetros são considerados pelos modelos teóricos existentes. Estudos recentes focalizaram a cinética de sinterização. Além dos estudos cinéticos, a evolução da microestrutura com a densificação é também importante, uma vez que determina algumas de suas propriedades [39, 40].

### *Sinterização convencional*

O método de sinterização convencional consiste em aquecer um corpo de prova à verde com uma determinada taxa de aquecimento até uma temperatura denominada patamar, na qual permanece por um determinado tempo (tempo de patamar) sendo, em seguida, resfriado até a temperatura ambiente. A escolha destes parâmetros de sinterização é geralmente feita considerando o mecanismo de sinterização (reação em estado sólido ou na presença de fase líquida) e nas características particulares da cerâmica [38].

Métodos mais sofisticados de sinterização como prensagem isostática à quente, sinterização com uso de micro-ondas e sinterização por plasma podem ser úteis para melhorias em relação à densificação dos materiais. Esses métodos têm melhorado o processo de sinterização em relação ao processo convencional, devido à redução do tempo necessário para que haja uma efetiva densificação, e ainda podem promover uma diminuição significativa no tamanho médio dos grãos. No entanto, esses métodos têm aplicação restrita, pois envolvem aumento no custo do processo.

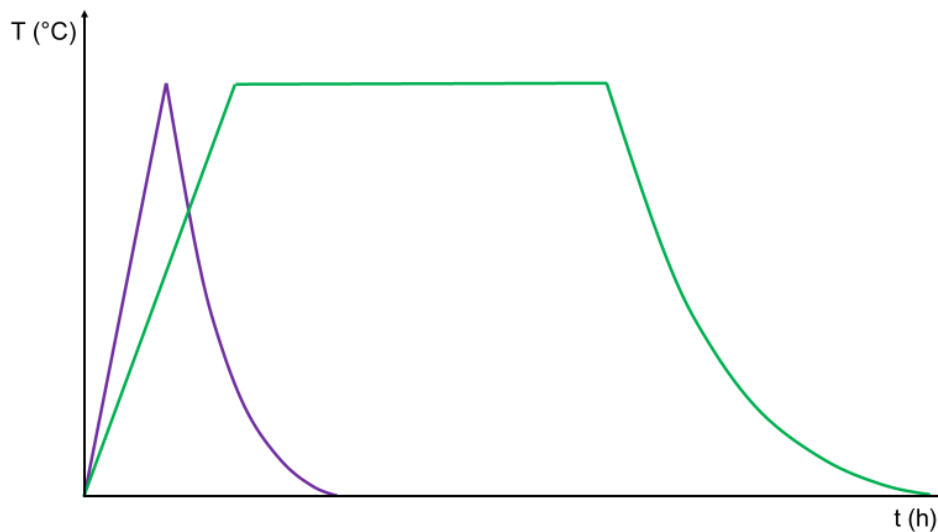
### *Sinterização rápida*

Um método pouco utilizado, mas que permite obter amostras com tamanho médio de grãos mais finos é a sinterização rápida ("*fast firing*"), que consiste em aquecer com taxa elevada o corpo de prova, que permanece por um curto intervalo de tempo numa alta temperatura sendo, em seguida, resfriado também rapidamente [41]. A figura 6 apresenta uma representação esquemática

do perfil temperatura-tempo da sinterização rápida, em comparação com o da sinterização convencional.

O método de sinterização rápida foi desenvolvido especialmente para materiais cerâmicos nos quais a energia de ativação para densificação é maior do que para o crescimento de grãos [23, 24].

Figura 6 – Representação esquemática comparativa dos perfis temperatura-tempo nos processos de sinterização convencional (curva verde) e rápida (curva roxa).



Fonte: autor, 2020.

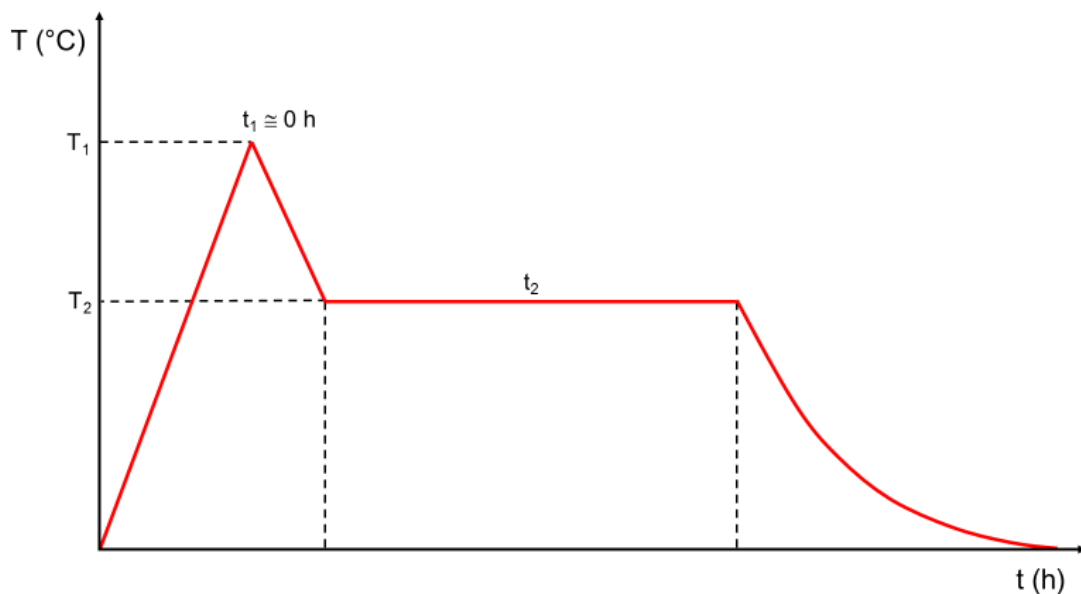
Como mencionado acima, na sinterização rápida, o corpo de prova permanece por um curto tempo em alta temperatura. Além disso, tanto o aquecimento quanto o resfriamento do corpo de prova são rápidos, evitando assim o crescimento dos grãos.

### *Sinterização em duas etapas*

Recentemente foi proposta na literatura uma nova abordagem para a sinterização, na qual o aquecimento é realizado em forno convencional, mas o processo é dividido em duas etapas [42]. A sinterização em duas etapas (TSS, “*two-step sintering*”) tem apresentado resultados interessantes em relação ao elevado grau de densificação e à redução no tamanho médio dos grãos. A figura 3 mostra a representação do perfil temperatura-tempo no processo de sinterização em duas etapas.

A sinterização em duas etapas, proposta em 2000 por Chen e Wang [42], tem como objetivo a obtenção de cerâmicas densas e com tamanho de grãos reduzidos, porque busca suprimir o crescimento de grãos que ocorre no estágio final de sinterização. Este método se baseia, portanto, na densificação com crescimento de grão minimizado no estágio final de sinterização. Assim, a amostra é inicialmente conduzida a uma alta temperatura por tempo quase nulo, sendo em seguida resfriada rapidamente até uma temperatura inferior na qual permanece por um tempo específico (figura 7). O tamanho médio de grãos, neste caso, é determinado na primeira etapa da sinterização [42].

Figura 7 – Representação esquemática do perfil temperatura-tempo no processo de sinterização em duas etapas.



Fonte: autor, 2020.

Segundo os autores [42], a eficácia da densificação neste caso se deve à supressão da migração dos contornos de grão (responsável pelo crescimento dos grãos) ao mesmo tempo em que é mantida a difusão via contornos de grão (responsável pela eliminação da porosidade). Para que o processo seja otimizado os autores mostraram que uma densidade relativa em torno de 75% deve ser obtida na primeira etapa de sinterização, quando esta se processa por reação em estado sólido.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais utilizados neste trabalho, bem como a metodologia empregada no processamento das amostras e na sua caracterização.

#### 3.1 Materiais

Os materiais de partida utilizados na preparação da composição  $ZrO_2$ -12% mol  $CeO_2$  foram o óxido de zircônio (DK-1, DKKK, 99,6%) e o óxido de cério (Sigma Aldrich, 99,9%). Na tabela 1 são mostradas algumas características dos materiais de partida.

Tabela 2 – Características físicas e químicas dos materiais de partida [43].

<b>Características</b>	<b>Óxido de Zircônio</b>	<b>Óxido de Cério</b>
<b>Fórmula química</b>	$ZrO_2$	$CeO_2$
<b>Massa molecular (<math>g \cdot mol^{-1}</math>)</b>	123,223	172,115
<b>Temperatura de fusão (<math>^{\circ}C</math>)</b>	2710	2480
<b>Densidade (<math>g \cdot cm^{-3}</math>)</b>	5,68	7,22
<b>Estrutura cristalina</b>	monoclínica	cúbica tipo fluorita
<b>Parâmetro de rede (<math>\text{Å}</math>)</b>	$a = 5,156; b = 5,191; c = 5,304$	5,4110
<b>Tamanho médio de partícula (<math>\mu m</math>)<sup>&amp;</sup></b>	0,25	< 5
<b>Área de superfície específica (<math>m^2 \cdot g^{-1}</math>)<sup>&amp;</sup></b>	15,5	-

<sup>&</sup> Informações fornecidas pelos fabricantes.

#### 3.2 Métodos

Nesta seção serão descritos os procedimentos utilizados no processamento das amostras e os três métodos de sinterização empregados: sinterização convencional, rápida e em duas etapas.

### 3.2.1 Obtenção dos compactos

Para a obtenção das amostras foi utilizado o método de mistura de óxidos seguida de reação em estado sólido. Os materiais de partida em pó  $ZrO_2$  e  $CeO_2$  foram inicialmente secos em estufa durante 12 h. Após a secagem, os óxidos foram pesados em balança analítica (Mettler, H-315) na composição estequiométrica. Os pós foram inicialmente misturados em almofariz de ágata com pistilo e depois moídos em moinho de bolas à seco por 6 h utilizando meios de moagem de zircônia estabilizada com ítria (TOSOH, YTZ - 3%  $Y_2O_3$ ,  $\varnothing$  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 50 MPa, sem utilização de ligantes, seguida de compactação isostática à frio a 100 MPa. Depois de conformadas, as amostras com densidade à verde em torno de 46% foram sinterizadas ao ar, em duplicata, sob diferentes condições de temperatura.

### 3.2.2 Sinterização dos compactos

#### *Sinterização convencional*

As amostras sinterizadas pelo método convencional foram aquecidas até patamares de temperatura na faixa de 1400 a 1500 °C, com taxa de aquecimento de  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sendo mantidas por períodos de 1 a 10 h. Tanto para a sinterização convencional como para a sinterização em duas etapas foi utilizado um forno resistivo tipo caixa (Lindberg, BlueM).

#### *Sinterização rápida*

Neste método as amostras foram sinterizadas em um forno tubular (Lindberg, BlueM) pré-aquecido a temperaturas entre 1400 e 1550 °C. As amostras foram introduzidas rapidamente no forno, permaneceram durante um intervalo de 0,1 h no seu interior e em seguida foram retiradas do forno e resfriadas ao ar até a temperatura ambiente. Para evitar choque térmico e possível fratura, o tempo de introdução e retirada das amostras ao longo do tubo até o centro do forno foi de 10 minutos.

### *Sinterização em duas etapas*

Na sinterização em duas etapas, as amostras foram inicialmente aquecidas a uma temperatura mais alta ( $T_1$ ) por um tempo pequeno ou nulo ( $t_1$ ), sendo em seguida resfriadas até uma temperatura inferior ( $T_2$ ) na qual permaneceram por um tempo maior ( $t_2$ ). A temperatura  $T_1$  variou de 1200 a 1500 °C. As temperaturas  $T_2$  foram 1350 e 1400 °C, os tempos de sinterização  $t_1$  variaram de 0 a 0,2 h, e  $t_2$  entre 0 e 10 h. As taxas de aquecimento até  $T_1$  e de resfriamento de  $T_1$  até  $T_2$  foram de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

### **3.3 Caracterização das amostras**

A análise da distribuição do tamanho de partículas e aglomerados da mistura de óxidos foi realizada antes da conformação pela técnica de espalhamento laser (CILAS 1064 Liquid). Foram feitas dispersões do pó em água destilada, sem a utilização de agentes dispersantes.

Para o início do estudo da sinterabilidade do material foi verificada a retração linear de compactos à verde por dilatometria. Amostras cilíndricas foram compactadas por prensagem uniaxial em matriz metálica de 5 mm de diâmetro com aplicação de pressão de 60 MPa, seguido de prensagem isostática a frio (100 MPa). Os compactos com densidades à verde em torno de 46% foram analisados em dilatômetro (Anter, Unitherm 1161) com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> até 1450 °C.

O cálculo da densidade relativa ( $D_s$ ) a partir dos dados de retração linear foi realizado utilizando a expressão [44]:

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

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

A densidade aparente das amostras sinterizadas foi determinada pelos métodos geométrico e de imersão utilizando o princípio de Arquimedes. A

densidade teórica da 12Ce-TZP adotada como referência foi de  $6,29 \text{ g.cm}^{-3}$  [11]. O método de imersão foi empregado apenas em amostras com densidades geométricas relativas superiores a 93%. No método geométrico, as dimensões das amostras foram determinadas com o auxílio de um micrômetro (Tesa). Para obter precisão adequada nos resultados, foram realizadas 10 medidas de diâmetro e de espessura. A massa foi determinada em balança analítica (Mettler, H315), a qual também foi utilizada no método de imersão, onde foram realizadas 10 determinações de massa imersa ( $m_i$ ), massa úmida ( $m_u$ ) e massa seca ( $m_s$ ). A densidade hidrostática ( $d_H$ ) foi determinada pela equação:

$$d_H = \frac{[(d_L \cdot m_s) - (d_{ar} \cdot m_i)]}{(m_u - m_i)} \quad (2)$$

em que  $d_L$  e  $d_{ar}$  são respectivamente as densidades do líquido (água) e do ar na temperatura da medida. A porosidade aparente ( $PA$ ) das amostras também foi calculada através do método de imersão, de acordo com a equação:

$$PA = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \times 100 \quad (3)$$

Para a verificação da formação de solução sólida e estabilização da fase tetragonal nas amostras sinterizadas, foi realizada a caracterização estrutural por medidas de difração de raios X (Bruker-AXS, D8 Advance) utilizando a radiação  $K_\alpha$  do Cu na faixa de  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , com passo de  $0,05^\circ$  e tempo de contagem de 2 segundos. Foram utilizadas como referência para comparação as fichas ICSD JCPDS # 41579 e JCPDS # 75478 (PDF n° 88-2397 e 82-1398 para as fases monoclinica e tetragonal, respectivamente). Com os difratogramas de raios X obtidos e utilizando as equações 4-6 foi calculada a fração das fases monoclinica e tetragonal formadas durante a sinterização da zircônia-céria pelo método dos polimorfos [45-47].

#### *Determinação da fração de fase monoclinica e tetragonal*

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. Nestes estudos, os subíndices  $m$  e  $t$  representam monoclinica e tetragonal, respectivamente. Garvie e Nicholson [45] utilizaram a equação 4:

$$v_m = \frac{I_m(-111) + I_m(111)}{I_m(-111) + I_m(111) + I_t(101)} \quad (4)$$

na qual  $v_m$  se refere ao volume de fase monoclinica na amostra e  $I_m$  e  $I_t$  são as intensidades dos picos no difratograma de raios X, das fases monoclinica, com índices de Miller (-111) e (111), e tetragonal (101), respectivamente. 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% [45].

O método dos polimorfos foi posteriormente modificado por Porter e Heuer [46], que consideraram além do fator de polarização de Lorentz, a multiplicidade e o fator de estrutura resultando em:

$$v_m = \frac{1,603[I_m(-111)]}{1,603[I_m(-111)] + I_t(101)} \quad (5)$$

Analogamente, Toraya e Yoshimura [47] também modificaram a equação inicialmente proposta, adotando uma curva não-linear de calibração para os dados de fração volumétrica das fases versus a razão das intensidades integradas, resultando em:

$$v_m = \frac{1,311[I_m(-111) + I_m(111)]}{1,311[I_m(-111) + I_m(111)] + I_t(101)} \quad (6)$$

Segundo os autores, a precisão desta metodologia pode chegar a 1,2%. Os cálculos costumam ser feitos tendo em conta a área sob os picos de difração referentes aos índices de Miller indicados nas equações. No entanto, para simplificar os cálculos, neste trabalho foram utilizadas apenas as intensidades destes picos de difração, uma vez que estes não se apresentaram com largura considerável.

A caracterização microestrutural do material foi feita por observação em microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FEI, Inspect F50).

As amostras sinterizadas foram embutidas em resina, lixadas em carbetto de silício e polidas com pastas adiantadas (MetaDi, Buehler) com granulações de 15, 6 e 1  $\mu\text{m}$ . A revelação dos contornos de grão foi feita por ataque térmico a 100 °C abaixo da temperatura de sinterização. Para as amostras sinterizadas pelo método em duas etapas, o ataque térmico foi feito a 100 °C abaixo da temperatura  $T_2$ . O tamanho médio dos grãos foi determinado pelo método dos interceptos (ou método de Mendelson) [48]. O tamanho médio de grãos ( $G$ ) é dado pelo produto entre a média dos interceptos lineares medidos ( $L$ ) e uma constante de proporcionalidade, de acordo com a equação:

$$G = 1,56L \quad (7)$$

Para garantir um resultado estatístico aceitável, o cálculo deve ser feito utilizando diversas imagens de diferentes microrregiões de cada amostra, de modo a serem analisados de 500 a 1000 grãos. Neste trabalho, foi utilizada uma amostragem superior a 600 grãos por amostra.

A determinação da condutividade elétrica foi feita por medidas de espectroscopia de impedância em amostras selecionadas. Neste caso, foi utilizado um analisador de impedância (HP 4192A) na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz, com 200 mV de tensão AC aplicada. As medidas foram realizadas ao ar, em amostras com superfícies recobertas com eletrodos de prata aplicados por pintura seguida de cura da resina a 400 °C. Os resultados de condutividade elétrica,  $\sigma$ , obtidos foram plotados em função do inverso da temperatura de acordo com a equação de Arrhenius:

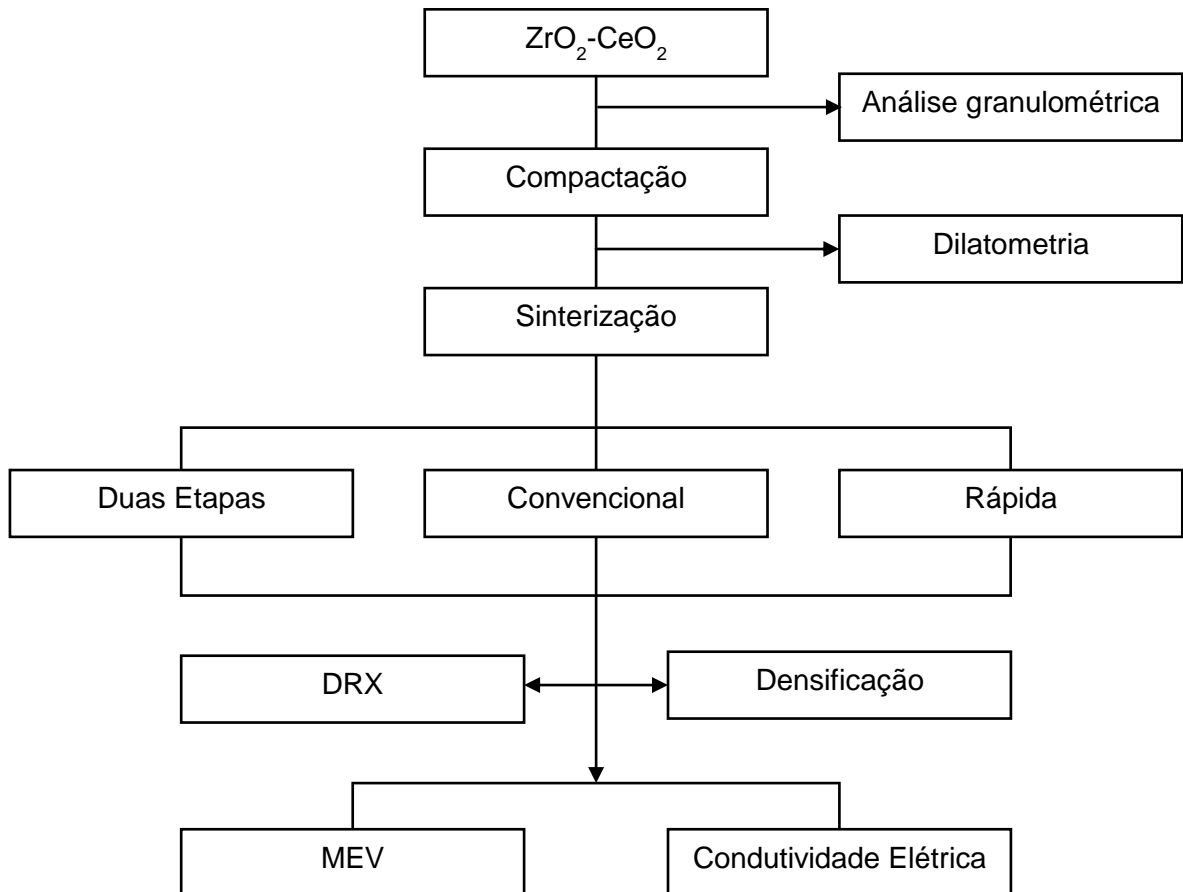
$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (8)$$

na qual,  $\sigma_0$  é o fator pré-exponencial,  $k$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura absoluta e  $E$  a energia de ativação do processo de condução.

O fluxograma com as etapas de caracterização do pó e das amostras sinterizadas é mostrado na figura 8. Após a caracterização da mistura de óxidos e compactação, foi realizada análise da retração linear. Depois de definido o comportamento térmico do material foram realizadas as sinterizações, seguidas

pela análise de fases e densificação. Por último foram realizadas as caracterizações microestruturais e de condutividade elétrica.

Figura 8 – Fluxograma das etapas de caracterização da mistura de óxidos e das amostras sinterizadas.



Fonte: autor, 2020.

As caracterizações microestruturais e de condutividade elétrica não foram realizadas nas amostras obtidas por sinterização rápida, pois estas apresentaram baixas frações de fase tetragonal. Tais amostras foram consideradas parcialmente estabilizadas na fase tetragonal, não resultando no material de estudo 12Ce-TZP.

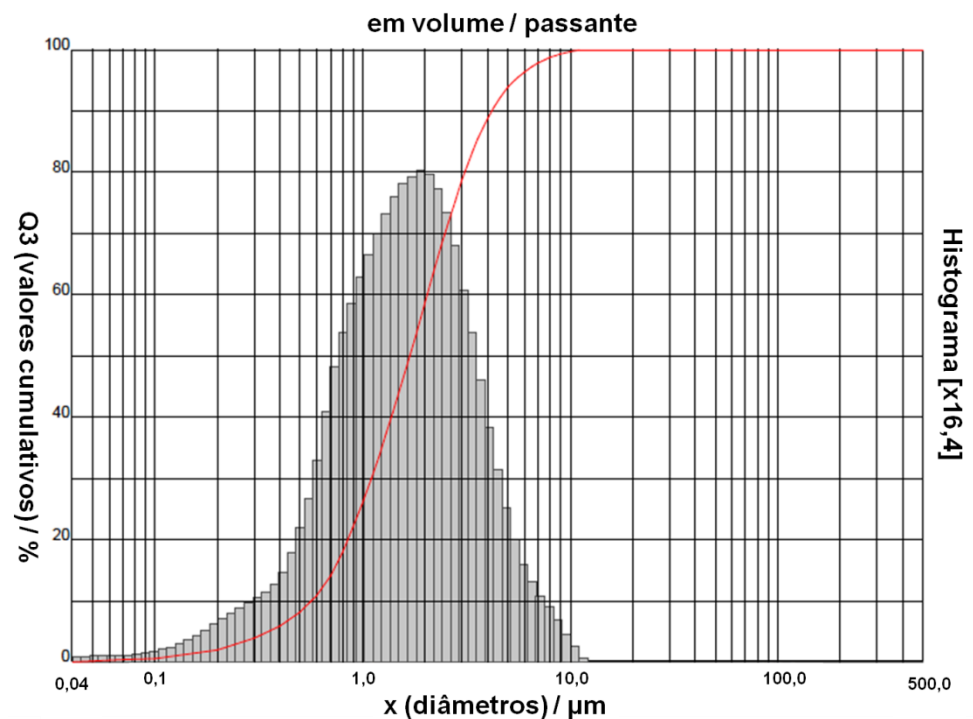
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos, separados por técnica de caracterização utilizada. Em cada subitem, a sequência será de acordo com o método de sinterização na seguinte ordem: sinterização convencional, rápida e em duas etapas.

### 4.1 Distribuição granulométrica

A mistura estequiométrica de óxidos na proporção  $ZrO_2$  com 12% mol  $CeO_2$  foi caracterizada quanto a sua distribuição de tamanho de partículas/aglomerados, após a moagem. A figura 9 apresenta o gráfico da distribuição granulométrica em valores acumulados (linha vermelha) e na forma de histograma.

Figura 9 – Curva de distribuição granulométrica após a moagem da mistura de óxidos na proporção  $ZrO_2$  com 12% mol  $CeO_2$  obtida pela técnica de espalhamento laser. Fonte: autor.



Fonte: autor, 2020.



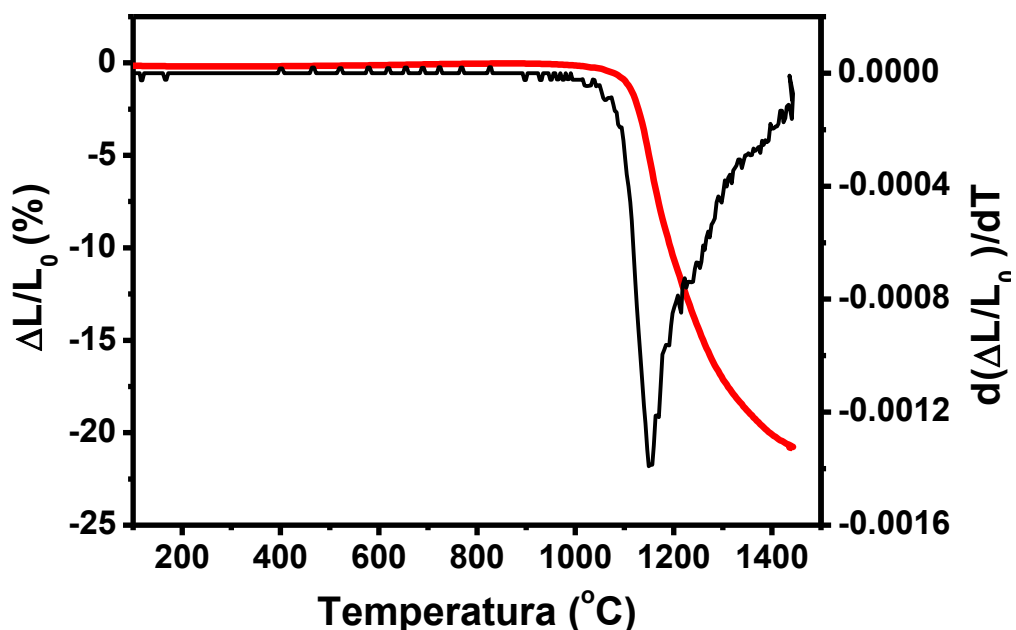
Os valores de tamanho de partícula apresentados no histograma seguem uma distribuição aproximadamente monomodal, exceto por uma leve distorção observada na região de pequenos tamanhos. Esta distorção é causada provavelmente pelas partículas do óxido de zircônio, cujo tamanho médio o fabricante informa que é de 0,25  $\mu\text{m}$ . O diâmetro mediano das partículas e aglomerados é de 2,12  $\mu\text{m}$ . Como o tamanho médio de partículas da matriz ( $\text{ZrO}_2$ ) é aproximadamente 10 vezes inferior ao mediano (vide tabela 2), é possível assumir que o valor obtido nesta análise represente o tamanho médio de aglomerados, que espontaneamente são formados quando o tamanho das partículas é inferior a 1  $\mu\text{m}$  [36].

## 4.2 Retração linear e densidade

### 4.2.1 Retração linear

Os compactos à verde de zircônia-céria foram analisados por dilatometria até 1450  $^{\circ}\text{C}$ , com taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . A curva de retração linear e sua primeira derivada são apresentadas na figura 10.

Figura 10 – Curvas de retração linear (vermelha) e sua primeira derivada (preta).

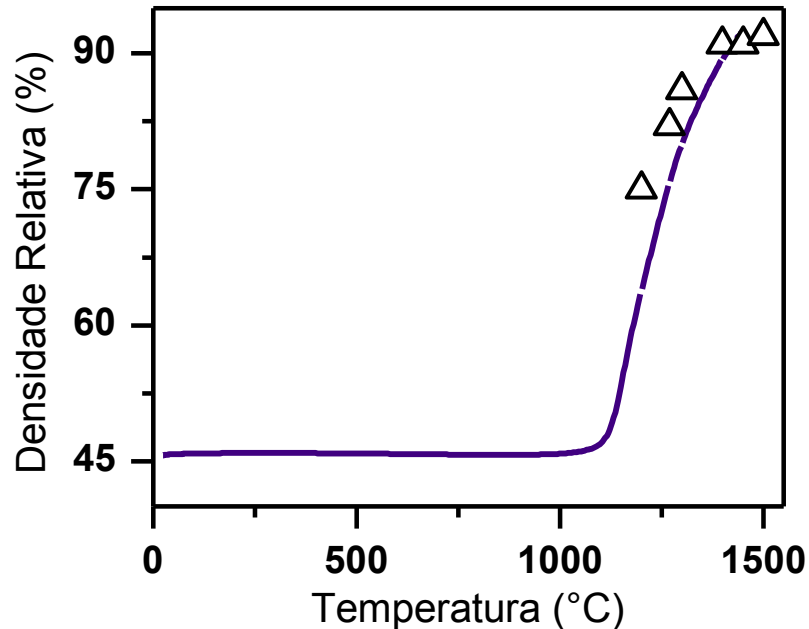


O comportamento da curva indica que o início da retração ocorre em aproximadamente 1100 °C e que a retração atinge 21% até 1450 °C. A taxa de retração é máxima na temperatura de 1150 °C, de acordo com a curva da primeira derivada da retração linear. A partir desta análise é possível concluir que da temperatura de 1150 °C em diante a difusão é acentuada no interior do material, que aliada à eliminação de poros, promove sua densificação. Estes dados serviram como base para definir as condições de sinterização empregadas nos métodos utilizados.

A tendência da curva de retração linear também indica que para temperaturas superiores a 1450 °C ainda deve ocorrer retração (densificação), porém acompanhada de crescimento de grãos. O crescimento dos grãos se dá pela movimentação de matéria entre grãos, através da interface de contato entre eles (contorno de grão) [36]. Este fenômeno ganha relevância a partir do estágio final de retração, mas pode acontecer ainda no segundo estágio. Por isso, para a obtenção de uma microestrutura final homogênea (pouca porosidade e tamanho médio de grãos adequados) é importante o emprego de um método de sinterização que permita aumentar a taxa de densificação ou reduzir a taxa de crescimento de grãos [49].

Os dados da dilatométrica foram utilizados para o cálculo da densidade relativa utilizando a equação 1. A figura 11 apresenta a variação da densidade relativa com o aumento da temperatura do compacto de zircônia-céria. Para fins comparativos, na figura também são mostrados valores de densidade geométrica relativa de amostras de zircônia-céria sinterizadas com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> até uma temperatura máxima, sendo em seguida resfriadas sob a mesma taxa, sem que houvesse um patamar de temperatura. Para este perfil de sinterização denominou-se sinterização não isotérmica, pelo fato de não haver permanência em uma temperatura específica em nenhum momento do tratamento térmico.

Figura 11 – Evolução da densidade relativa dos compactos de zircônia-céria com o aumento da temperatura. A linha contínua representa valores calculados pela equação 1 a partir da curva de retração linear (vermelha) da figura 10. Os valores representados por  $\Delta$  foram calculados pelo método geométrico em amostras obtidas por sinterização não isotérmica.



Fonte: autor, 2020.

O gráfico da figura 11 evidencia que até a temperatura de 1130 °C o incremento em densidade é desprezível, não havendo aumento percentual perceptível em relação à densidade à verde dos compactos de zircônia-céria, que é de 46%. Esta densidade é característica do óxido majoritário ( $ZrO_2$ ), que é constituído por partículas relativamente pequenas e com granulometria regular, por ter sido sintetizado quimicamente.

A densificação é acelerada entre as temperaturas de 1130 °C e 1430 °C, havendo um aumento percentual vertiginoso nesta faixa de temperatura. Para temperaturas superiores a 1430 °C, a curva de densidade tende à saturação, sendo uma possível evidência de que a energia fornecida ao sistema está favorecendo o crescimento de grãos, que se torna predominante em detrimento à densificação. Uma vez que o comportamento de retração linear e densidade dos compactos de zircônia-céria foram estudados, os métodos de sinterização foram empregados nas faixas de temperatura mais adequadas.

#### 4.2.2 Densidade

Os resultados de densidade hidrostática relativa ( $\rho_h$ ), porosidade aparente (P. A.) e tamanho médio de grãos (G) de amostras sinterizadas pelo método convencional em diferentes condições são apresentados na tabela 3. Os valores apresentados foram calculados pelas equações 2, 3 e 7, respectivamente. A faixa de temperaturas empregada foi de 1400 a 1500 °C com patamares de 1 até 10 h.

Tabela 3 – Valores de densidade hidrostática relativa ( $\rho_h$ ), porosidade aparente (P. A.) e tamanho médio de grãos (G) da 12Ce-TZP sinterizada pelo método convencional sob diferentes condições de temperatura e tempo de patamar.

T (°C)	Tempo (h)	$\rho_h$ (%)	P. A. (%)	G ( $\mu\text{m}$ )
1400	1	91,90 ± 0,70	0,66 ± 0,17	-
1450	1	93,10 ± 0,15	0,43 ± 0,14	1,67 ± 0,07
	2	97,10 ± 0,10	1,16 ± 0,24	1,97 ± 0,09
	5	97,60 ± 0,40	0,83 ± 0,43	2,31 ± 0,11
	10	97,40 ± 1,25	0,87 ± 0,58	3,18 ± 0,16
1500	1	94,10 ± 0,95	0,15 ± 0,01	1,93 ± 0,09
	2	98,20 ± 0,25	0,92 ± 0,18	2,37 ± 0,12
	5	98,50 ± 0,55	0,34 ± 0,00	3,34 ± 0,16
	10	97,60 ± 0,90	0,22 ± 0,13	3,97 ± 0,21

Fonte: autor, 2020.

Foram obtidas amostras de 12Ce-TZP com densidades elevadas em todas as condições, mesmo para a menor temperatura empregada (1400 °C), que apresentou densidade da ordem de 92%.

A densidade relativa das amostras sinterizadas a 1450 °C e a 1500 °C apresentou um aumento considerável de aproximadamente 4% com o aumento do tempo de patamar de 1 para 2 h, sem que houvesse crescimento de grãos acentuado. O mesmo aumento em densidade não é observado nas amostras obtidas nestas temperaturas quando o tempo de patamar é de 5 h. No entanto, há aumento do tamanho médio de grãos destas amostras, principalmente na temperatura de 1500 °C. Estes resultados entram em acordo com as análises de retração linear e com o gráfico de densidade da figura 3, em que foi ponderada a possibilidade de haver pouco incremento em densidade e crescimento acentuado de grãos acima de 1430 °C.

As amostras obtidas a 1450 °C e 1500 °C com patamar de 10 h apresentaram densidades próximas àquelas obtidas com patamar de 5 h. Neste caso, é provável a ocorrência de um fenômeno chamado de "excesso de sinterização" (*“overfiring”*), que acontece quando a temperatura é excessivamente elevada ou o tempo de patamar muito longo. A estabilização e até a redução na densidade é um dos defeitos de sinterização que podem ocorrer, neste caso [50].

Os valores de porosidade aparente encontrados nas amostras são relativamente pequenos (inferiores a 1,2%). A porosidade decresce com o aumento da temperatura de sinterização para patamares de mesma duração. As amostras obtidas com patamar de 1 h apresentaram 0,66% de porosidade aparente na temperatura de 1400 °C, diminuição para 0,43% quando a temperatura é 1450 °C e por fim 0,15% na temperatura de 1500 °C. Para os patamares de 2, 5 e 10 h foi observado o mesmo comportamento. Este resultado sugere que o aumento da temperatura de sinterização resulta na eliminação gradual da porosidade residual para patamares de mesma duração.

Os resultados de densidade geométrica relativa das amostras obtidas por sinterização rápida são apresentados na tabela 4. Foram empregadas temperaturas de 1400 a 1550 °C e patamares de 0,1 a 0,5 h.

As amostras de zircônia-céria obtidas pelo método de sinterização rápida não apresentaram densidades tão altas quanto as obtidas pelo método convencional. As densidades relativas ficaram entre 85 e 90%, sendo que a amostra mais densa foi obtida pela condição de 1550 °C por 0,1 h. Assim como na sinterização convencional, o aumento da temperatura na sinterização rápida também proporcionou aumento de densidade às amostras. A densificação mais baixa se deve ao pouco tempo de exposição a altas temperaturas que as amostras foram submetidas, em comparação ao método convencional. Como este método é ideal para cerâmicas nas quais a taxa de densificação é muito maior que a taxa de crescimento de grãos [35], os resultados acima mostram que este requisito não é característico do sistema zircônia-céria.

Tabela 4 – Valores de densidade geométrica relativa ( $\rho_g$ ) das amostras obtidas por sinterização rápida. A terceira coluna indica fração de fase monoclinica majoritária ( $m > t$ ), equilíbrio entre fases monoclinica e tetragonal ( $m = t$ ) e fração de fase tetragonal majoritária ( $t > m$ ).

<b>T (°C) / 0,1h</b>	<b><math>\rho_g</math> (%)</b>	<b>Estrutura*</b>
1400	85,2 ± 0,05	<i>m</i> > <i>t</i>
1450	86,5 ± 0,50	<i>m</i> = <i>t</i>
1500	88,5 ± 0,50	<i>t</i> > <i>m</i>
1550	90,5 ± 0,50	<i>t</i> > <i>m</i>
<b>1500 °C/0,3 h</b>	89,0 ± 1,00	<i>t</i> > <i>m</i>
<b>1500 °C/0,5 h</b>	89,0 ± 2,00	<i>t</i> > <i>m</i>

\* *m* = monoclinica, *t* = tetragonal

Fonte: autor, 2020.

Na temperatura de 1500 °C foram realizadas três condições diferentes, variando o tempo de patamar de 0,1 a 0,5 h. O aumento do tempo de patamar pouco influencia na densidade das amostras, que fica em torno de 89% para todos os casos. O aumento do tempo de patamar causou alterações na estrutura das amostras, como será visto na discussão sobre caracterização estrutural.

Os resultados de densidade hidrostática relativa da 12Ce-TZP obtida por sinterização em duas etapas são apresentados na tabela 5. Os valores de densidade geométrica relativa das amostras de zircônia-céria obtidas por sinterização não isotérmica também são apresentados.

Tabela 5 – Valores de densidade hidrostática relativa ( $\rho$ ), porosidade aparente (P. A.) e tamanho médio de grãos (G) de amostras obtidas por sinterização em duas etapas. Valores de densidade geométrica relativa (inferiores a 93%) das amostras obtidas por sinterização não isotérmica também são mostrados. A última coluna indica fração de fase monoclinica majoritária ( $m > t$ ), fração de fase tetragonal majoritária ( $t > m$ ) e fase tetragonal única (t).

$T_1$	$t_1$	$T_2$	$t_2$	$\rho_g$ (%)	P. A. (%)	G ( $\mu\text{m}$ )	Estrutura'
1200	0	-	-	74,50 $\pm$ 0,50	-	-	$m > t$
1270	0	-	-	82,00 $\pm$ 0,10	-	-	$m > t$
1300	0	-	-	85,50 $\pm$ 0,50	-	-	$m > t$
	0,2	-	-	87,50 $\pm$ 0,50	-	-	$m > t$
1400	0	-	-	90,50 $\pm$ 0,50	-	-	$t > m$
	0,2	-	-	92,00 $\pm$ 0,30	-	-	$t > m$
1450	0	-	-	91,00 $\pm$ 0,40	-	-	$t > m$
	0,1	-	-	91,50 $\pm$ 0,50	-	1,19 $\pm$ 0,05	t
	0,1	1350	2	95,10 $\pm$ 1,50*	0,18 $\pm$ 0,13	1,31 $\pm$ 0,06	t
	0,1	1350	5	97,40 $\pm$ 0,85*	0,66 $\pm$ 0,38	1,33 $\pm$ 0,07	t
	0,1	1350	10	99,80 $\pm$ 0,19*	0,57 $\pm$ 0,03	1,35 $\pm$ 0,06	t
	0,1	1400	2	96,20 $\pm$ 1,10*	0,34 $\pm$ 0,04	-	t
	0,1	1400	5	96,30 $\pm$ 0,95*	0,65 $\pm$ 0,15	-	t
1500	0	-	-	91,50 $\pm$ 0,50	-	1,77 $\pm$ 0,08	t

\* Densidade hidrostática relativa

'  $m$  = monoclinica,  $t$  = tetragonal

Fonte: autor, 2020.

A determinação da temperatura  $T_1$  do método de sinterização em duas etapas foi feita por meio de testes de sinterização convencional com tempo de patamar nulo (sinterização não isotérmica), ou muito pequenos (0,1 e 0,2 h), com temperaturas que variaram de 1200 até 1500 °C. O método de sinterização em duas etapas sugere que seja alcançada uma densidade mínima em torno de 75% da densidade teórica durante a primeira etapa de sinterização. Esta condição é atendida em todas as temperaturas empregadas nos testes, no entanto, a estrutura observada foi majoritariamente monoclinica até a temperatura de 1300 °C, inviabilizando a adoção destas condições como  $T_1$ . No caso particular do sistema zircônia-céria, que apresenta diferentes estruturas cristalinas de acordo com a temperatura, a fase tetragonal deve ser obtida durante a etapa de temperatura mais alta do método de sinterização em duas etapas ( $T_1$ ). Dessa forma, a menor temperatura e menor tempo de sinterização que possibilitou obter a estabilização total da fase tetragonal foi 1450 °C.0,1 h<sup>-1</sup>, sendo esta condição escolhida para o primeiro patamar no método de duas etapas.

Na segunda etapa, a temperatura também é um fator limitante pela necessidade de evitar a desestabilização da fase tetragonal (figura 2 [12]).

Portanto, foram realizadas sinterizações nas temperaturas de 1350 °C e 1400 °C por diversos tempos.

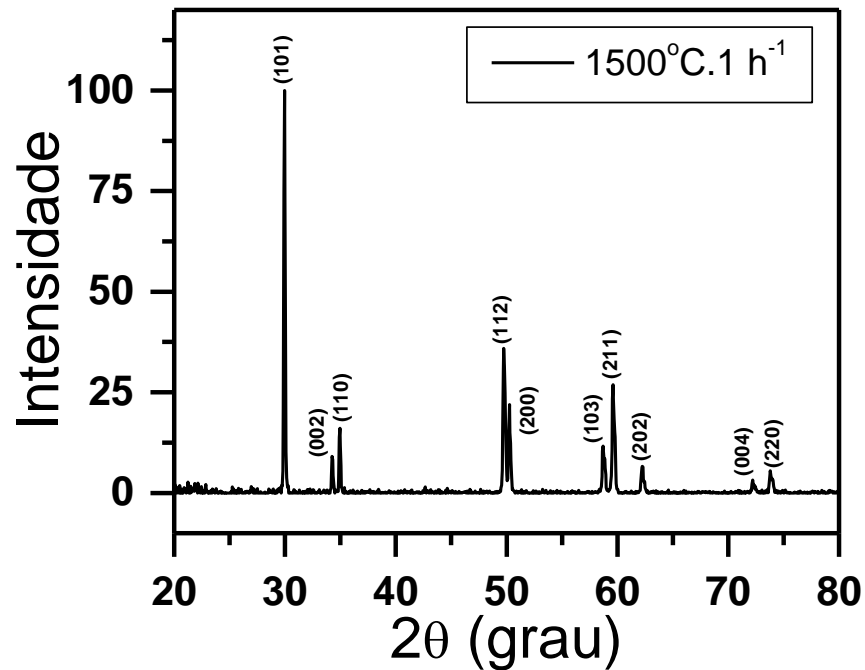
Os valores de densidade das amostras obtidas por sinterização em duas etapas foram altos, com densidades relativas entre 95,1 e 99,8%. A porosidade aparente das amostras, tal como os valores obtidos em sinterização convencional, foi desprezível (até cerca de 1%).

### **4.3 Caracterização estrutural**

A figura 12 mostra o difratograma de raios X normalizado e indexado da 12Ce-TZP sinterizada a 1500 °C por 1 h (método convencional), sendo o pico característico com índice de Miller (101) e ângulo  $2\theta$  igual a 30° o mais intenso. A indexação foi feita utilizando o arquivo PDF 82-1398 da fase tetragonal. Os difratogramas de todas as amostras estabilizadas na fase tetragonal, que foram sinterizadas pelo método convencional são semelhantes ao da figura 12. Os picos de difração são estreitos indicando alta cristalinidade. Não foi observado nos difratogramas destas amostras nenhum pico que pudesse ser atribuído a uma fase de impureza.



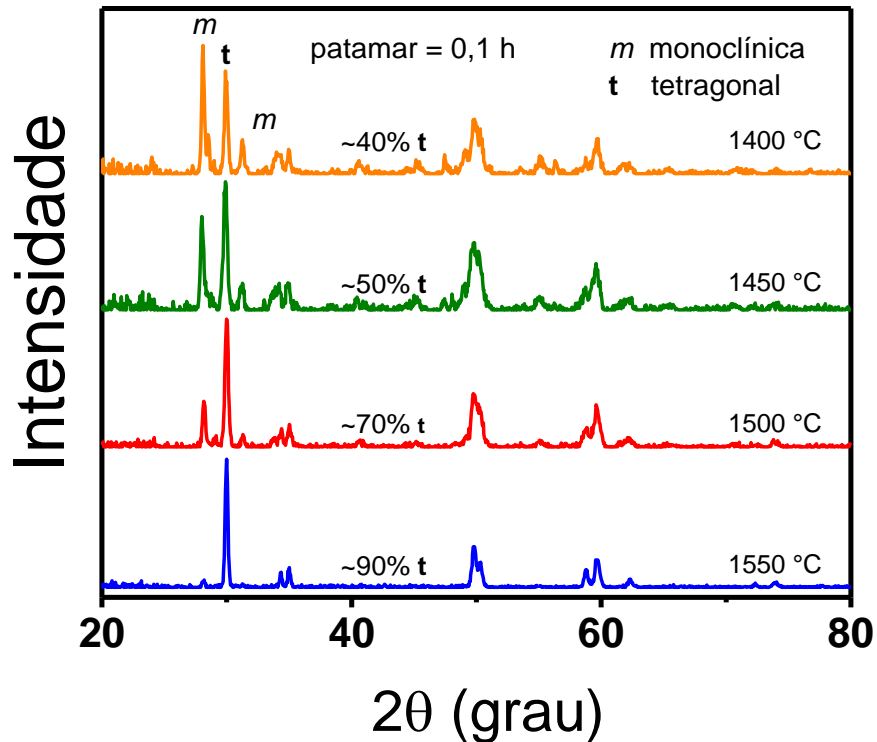
Figura 12 – Difratograma de raios X da 12Ce-TZP sinterizada convencionalmente a 1500 °C por 1 h.



Fonte: autor, 2020.

As amostras de zircônia-céria obtidas por sinterização rápida apresentaram coexistência das fases monoclinica e tetragonal, como mostram os difratogramas de raios X da figura 13. Os valores calculados indicam que o aumento da temperatura de sinterização promove aumento da intensidade dos picos relativos à fase tetragonal (a fração de fase tetragonal é indicada em %), e diminuição da fração de fase monoclinica, com conseqüente redução na intensidade dos picos característicos desta fase. Os picos de difração são mais alargados, comparados àqueles das amostras sinterizadas pelo método convencional (figura 12), sugerindo menor tamanho médio de cristalito.

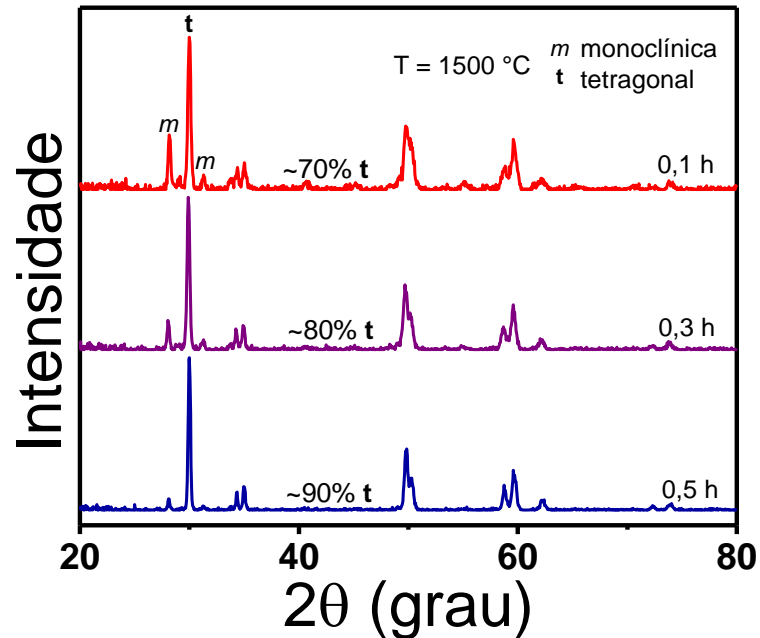
Figura 13 – Difratoogramas de raios X das amostras de zircônia-céria obtidas por sinterização rápida em diversas temperaturas com tempo de patamar de 0,1 h. As porcentagens de fase tetragonal apresentadas foram calculadas pelo método dos polimorfos [45].



Fonte: autor, 2020.

A figura 14 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de zircônia-céria sinterizados a 1500 °C com tempos de 0,1; 0,3 e 0,5 h. Observa-se nitidamente uma estabilização parcial da fase tetragonal, com teor (indicado em %) crescente de acordo com o aumento no tempo de patamar. Este resultado novamente mostra a importância do tempo de patamar na estabilização da fase tetragonal.

Figura 14 – Difratoogramas de raios X das amostras de zircônia-céria obtidas por sinterização rápida na temperatura de 1500 °C com variação no tempo de patamar entre 0,1 h e 0,5 h. As porcentagens de fase tetragonal apresentadas foram calculadas pelo método dos polimorfos [45].

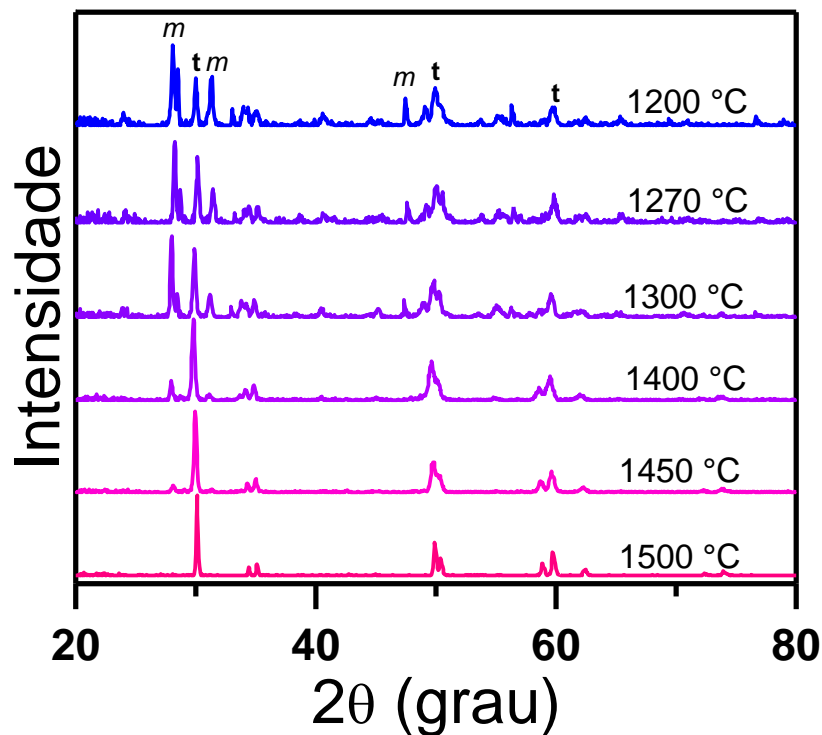


Fonte: autor, 2020.

A figura 15 mostra os difratogramas de raios X das amostras obtidas por sinterização não isotérmica. Esta comparação se fez necessária para identificação da faixa de temperaturas em que a fase tetragonal é estabilizada para um tempo de patamar quase nulo, que é entre 1450 e 1500 °C.

Os picos de difração indicados por *m* e *t* são característicos das fases monoclinica e tetragonal, respectivamente. A sinterização na temperatura de 1270 °C foi realizada pois esta seria teoricamente a temperatura em que 75% da densidade relativa do material é atingida, de acordo com o gráfico da figura 11. A tabela 5 mostra que esta densidade é até superada, chegando a 82%. No entanto, a estabilização da fase tetragonal não foi alcançada, sendo necessário aumentar a temperatura.

Figura 15 – Difratogramas de raios X das amostras de zircônia-céria obtidas por sinterização não isotérmica (tempo de patamar nulo) a várias temperaturas.



Fonte: autor, 2020.

Observa-se um aumento da fração de fase tetragonal (*t*) e consequente diminuição da fase monoclinica (*m*) com o aumento da temperatura máxima de sinterização, da curva azul para a lilás. A obtenção da 12Ce-TZP totalmente estabilizada se deu apenas quando a temperatura máxima foi de 1500 °C.

Estes resultados mostram que para sinterizações até aproximadamente 1300 °C há predominância da fase monoclinica, enquanto que para temperaturas maiores a fase tetragonal é majoritária. Ambas as fases cristalinas coexistem até aproximadamente 1500 °C, embora nesta última temperatura, a fração de fase monoclinica seja desprezível. Dessa forma, foi possível concluir que temperaturas superiores a 1400 °C com ajuste do tempo de patamar para alguns minutos seria necessário e suficiente para a estabilização total da fase tetragonal.

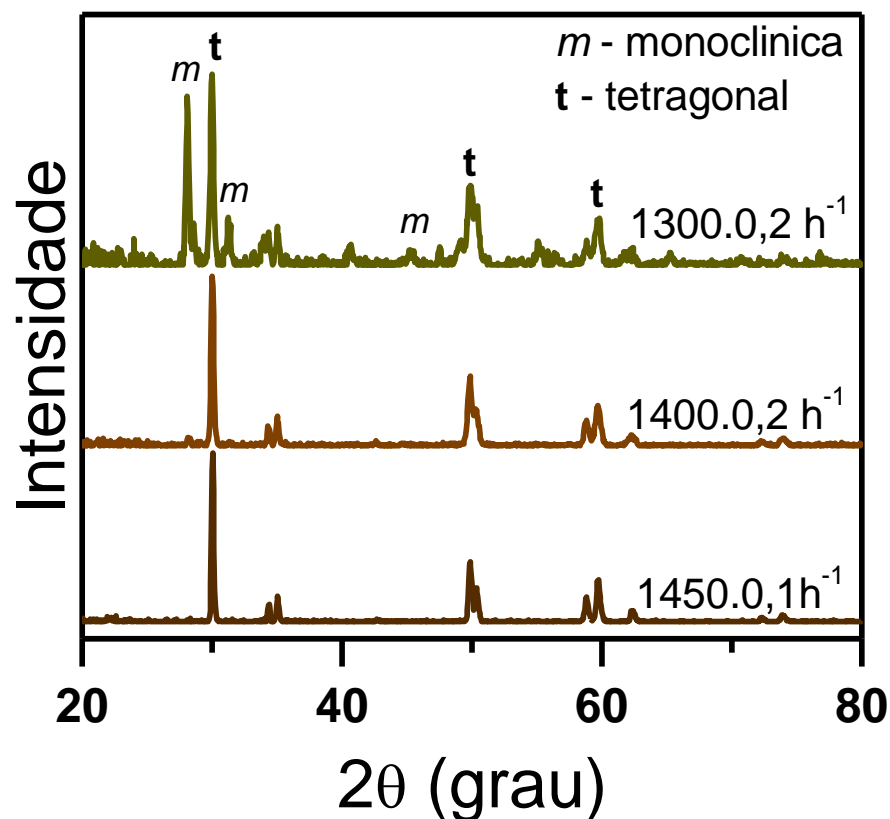
Em seguida foram realizadas sinterizações com tempos de 0,1 h (6 minutos) e 0,2 h (12 minutos), e temperaturas variando de 1300 a 1450 °C. Os difratogramas destas amostras são apresentados na figura 16.

Novamente, é observado aumento da fração de fase tetragonal com o aumento da temperatura. Como resultado, a sinterização na temperatura de 1450

°C por 0,1 h apresentou fração de fase monoclinica inferior a 2%. Na menor temperatura (1300 °C) há mais fração de fase monoclinica do que tetragonal, enquanto que na temperatura intermediária (1400 °C) a fase tetragonal é majoritária (93,4%).

Os valores calculados para as frações de fase monoclinica e tetragonal nas amostras sinterizadas pelos diferentes métodos serão apresentados mais adiante.

Figura 16 – Difratogramas de raios X das amostras de zircônia-céria obtidas por sinterização não isotérmica a diferentes temperaturas com tempo de patamar de alguns minutos.



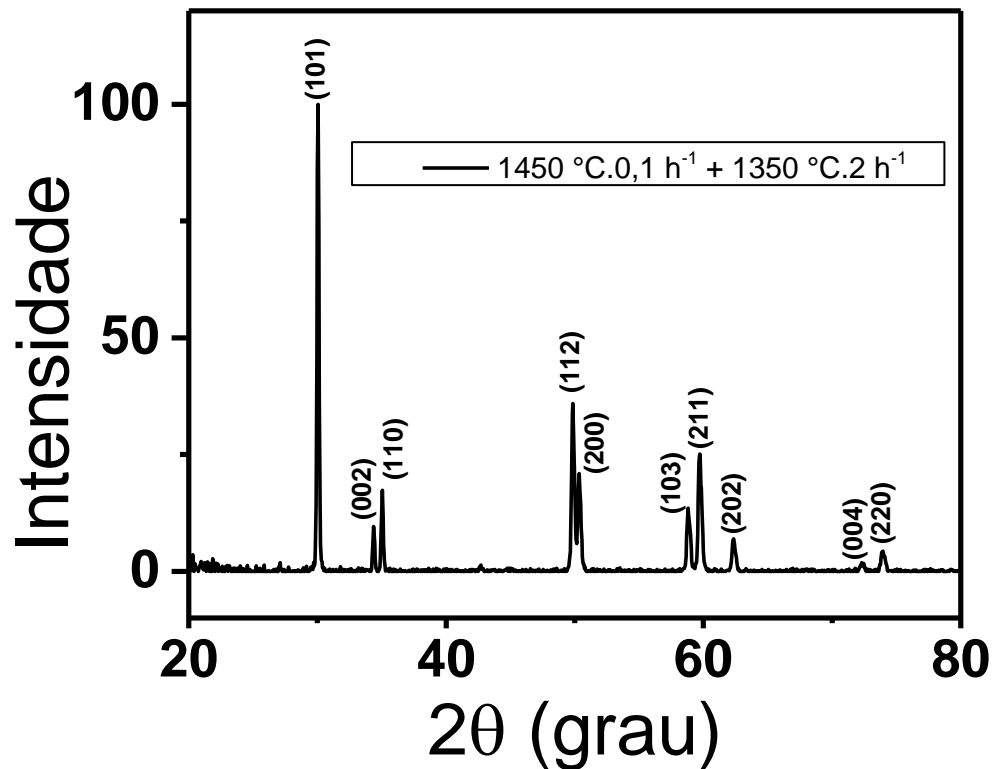
Fonte: autor, 2020.

Após a identificação das condições ideais (1450 °C.0,1 h<sup>-1</sup>) para o primeiro estágio de sinterização, diversas condições foram investigadas para o segundo estágio de sinterização.

A figura 17 apresenta o difratograma de raios X da amostra sinterizada a 1450 °C.0,1 h<sup>-1</sup> seguida de 1350 °C.2 h<sup>-1</sup>. Da mesma forma como feito para as

amostras sinterizadas pelo método convencional, este difratograma representa todos aqueles obtidos em amostras sinterizadas em duas etapas.

Figura 17 - Difratograma de raios X da 12Ce-TZP sinterizada em duas etapas a  $1450\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot 0,1\text{ h}^{-1} + 1350\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot 2\text{ h}^{-1}$ .



Fonte: autor, 2020.

Os picos de difração são estreitos indicando alta cristalinidade e a fração de fase monoclinica é desprezível.

Para todas as amostras investigadas, as frações das fases monoclinica e tetragonal foram calculadas pelo método dos polimorfos, de acordo com as equações 4-6 e são apresentados na tabela 6.

Tabela 6 – Valores de fração de fase monoclinica (m) e tetragonal (t) para as amostras sinterizadas pelos métodos convencional e rápida, calculados pelo método dos polimorfos a partir dos dados de difração de raios X. Os valores nas colunas Garvie e Nicholson, Porter e Heuer e Toraya et al. foram calculados pelas equações 4, 5 e 6, respectivamente.

T (C°) / t (h)	Garvie e Nicholson		Porter and Heuer		Toraya et al.	
	m (%)	t (%)	m (%)	t (%)	m (%)	t (%)
1200/0	73,1	26,9	73,0	27,0	78,1	21,9
1200/24	39,4	60,6	45,7	54,3	46,0	54,0
1200/40	41,3	58,7	47,6	52,4	48,0	52,0
1270/0	63,5	36,5	66,4	33,6	69,5	30,5
1300/0	60,2	39,8	65,5	34,5	66,4	33,6
1300/0,2	53,2	46,8	58,7	41,3	59,8	40,2
1400/0	24,3	75,7	28,1	71,9	29,6	70,4
1400/0,2	6,6	93,4	7,2	92,8	8,5	91,5
1450/0	10,7	89,3	11,9	88,1	13,6	86,4
1450/0,1	1,9	98,1	1,7	98,3	2,4	97,6
1500/0	2,8	97,2	3,2	96,8	3,7	96,3
1400/0,1*	61,2	38,8	66,6	33,4	67,4	32,6
1450/0,1*	48,4	51,6	53,9	46,1	55,1	44,9
1500/0,1*	31,2	68,8	36,4	63,6	37,3	62,7
1500/0,3*	20,4	79,6	23,6	76,4	25,2	74,8
1500/0,5*	9,1	90,9	10,5	89,5	11,6	88,4
1550/0,1*	7,7	92,3	8,4	91,6	9,8	90,2

\* sinterização rápida

Fonte: autor, 2020.

Comparando os valores calculados pelas equações 4 a 6 pode-se concluir que estão na mesma ordem de grandeza, para uma dada condição de sinterização. Os valores de fração de fase tetragonal obtidos pela equação 6 (Toraya e colaboradores) são sempre inferiores aos calculados pelas demais aproximações, mas são mais próximos àqueles calculados pela equação 5 (Porter e Heuer). É importante destacar que a maior porcentagem de fase tetragonal obtida, de 98,1%, não foi para a maior temperatura empregada (1500 °C), devido a um sutil aumento no tempo de sinterização de 0,1 h (6 minutos) na sinterização a 1450 °C. Estes resultados mostram novamente a importância do tempo de patamar não somente para a obtenção de alta densidade, mas também para a estabilização da fase tetragonal.

Os resultados apresentados nessa tabela confirmam que nas sinterizações em duas etapas a temperatura ideal do primeiro patamar é 1450 °C, em concordância com trabalho reportado recentemente [13].

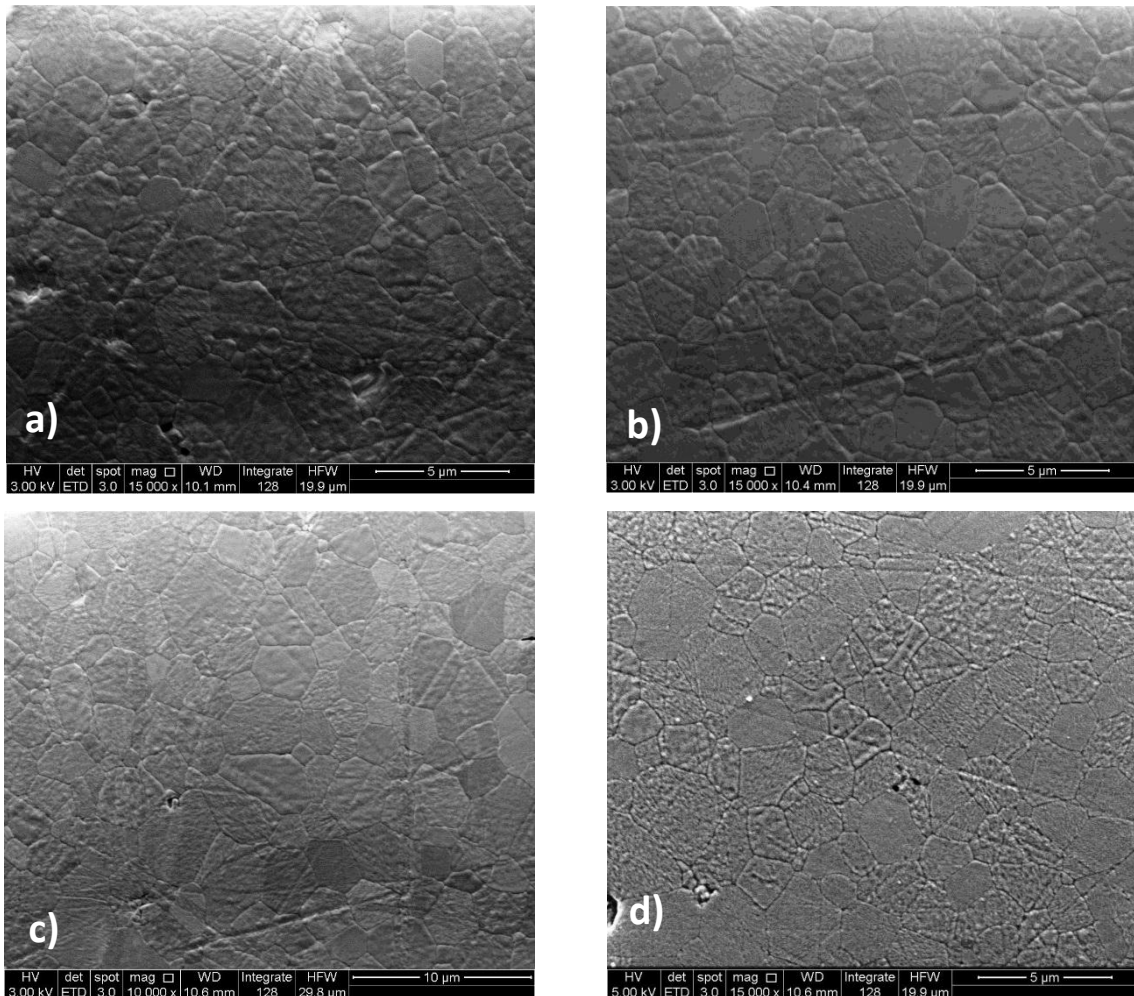
Os valores obtidos para a sinterização rápida mostram que nenhuma das condições proporcionou a estabilização total da fase tetragonal nas amostras, sendo o maior valor de fração de fase tetragonal obtido em torno de 91%, para a sinterização rápida a 1550 °C por 0,1 h. A condição de sinterização de 1450 °C por 0,1 h apresentou valores de fração de fases monoclinica e tetragonal relativamente iguais entre si, como ilustra a tabela 6.

#### **4.4 Caracterização microestrutural**

A figura 18 apresenta micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo, de amostras sinterizadas convencionalmente a 1500 °C com tempos de patamar de 1 a 5 h (a, b e c) e a 1450 °C por 5 h (d).



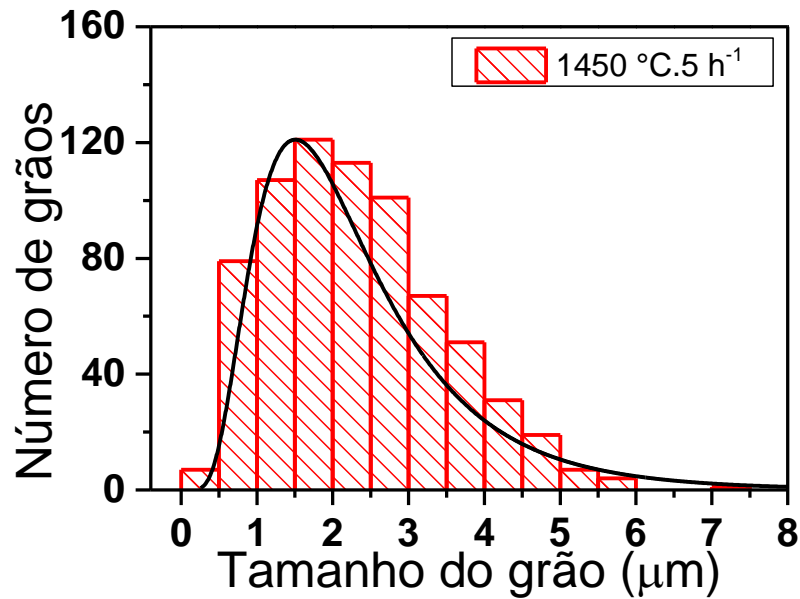
Figura 18 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo de amostras de 12Ce-TZP sinterizadas convencionalmente a 1500 °C por 1 h (a), 2 h (b), 5 h (c) e a 1450.5 h<sup>-1</sup> (d) com escalas de 5 μm (a, b e d) e 10 μm (c).



Fonte: autor, 2020.

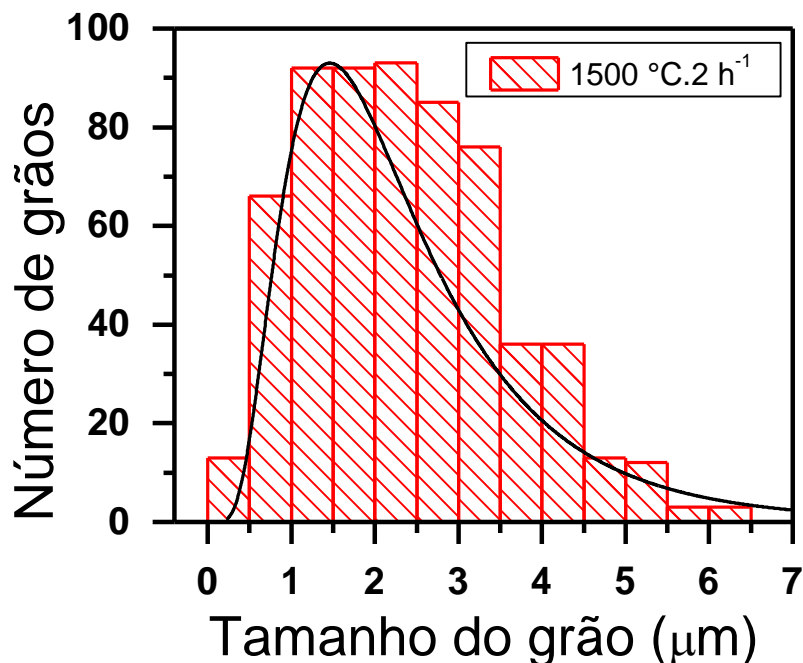
As micrografias mostram amostras densas com baixa porosidade, estando de acordo com os valores de densidade e porosidade aparente obtidos (tabela 3). Os grãos tem forma poligonal e distribuição em tamanho monomodal do tipo log normal, como exemplificado nas figuras 19 e 20.

Figura 19 – Histograma da distribuição de tamanho de grãos da 12Ce-TZP obtida por sinterização convencional a  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot 5\text{ h}^{-1}$ .



Fonte: autor, 2020.

Figura 20 - Histograma da distribuição de tamanho de grãos da 12Ce-TZP obtida por sinterização convencional a  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot 2\text{ h}^{-1}$ .



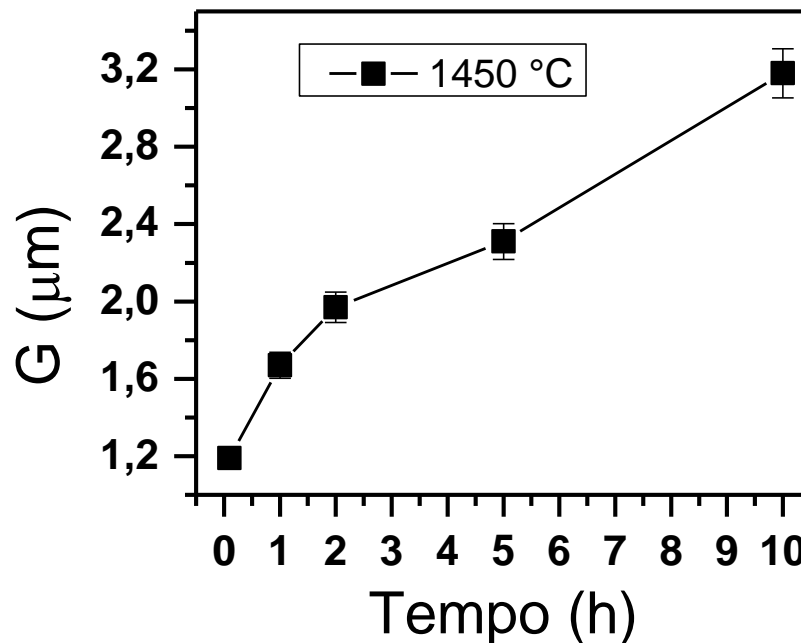
Fonte: autor, 2020.

Especificamente para as amostras sinterizadas (método convencional) a  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot 5\text{ h}^{-1}$  e  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot 2\text{ h}^{-1}$ , as distribuições em tamanho, o tamanho médio e a densidade relativa são muito próximas.

A variação do tamanho médio de grãos com o tempo de patamar em amostras sinterizadas pelo método convencional a 1450 °C é mostrado na figura 21.

O tamanho médio de grãos, nesta temperatura, aumenta rapidamente até aproximadamente 2 h de sinterização, para tempos maiores o crescimento de grãos é aproximadamente linear ao tempo de permanência.

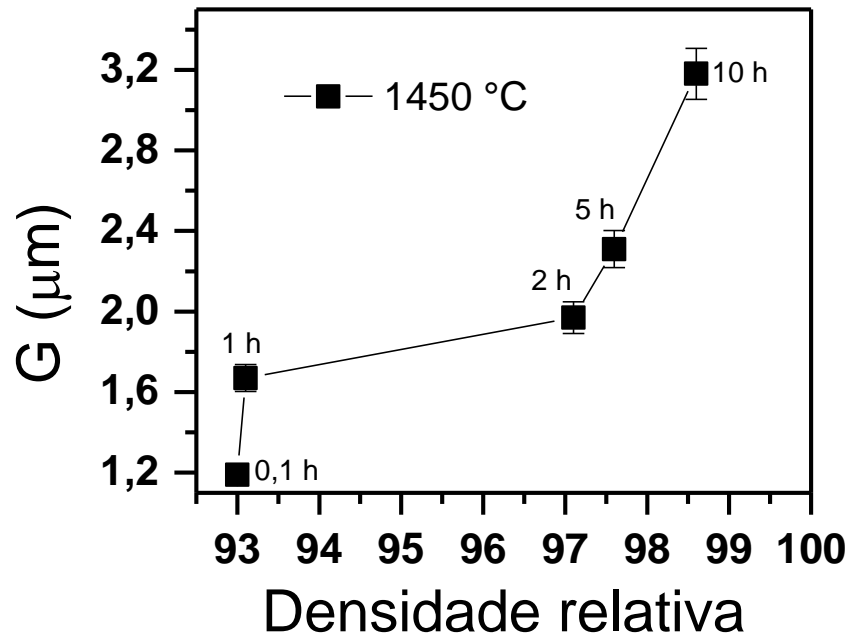
Figura 21 – Gráfico do tamanho médio de grãos em função do tempo de sinterização convencional a 1450 °C da 12Ce-TZP.



Fonte: autor, 2020.

A variação do tamanho médio de grãos com a densidade das amostras sinterizadas a 1450 °C é apresentada na figura 22.

Figura 22 – Gráfico do tamanho médio de grãos em função da densidade relativa da 12Ce-TZP obtida a 1450 °C em diferentes tempos de sinterização convencional.

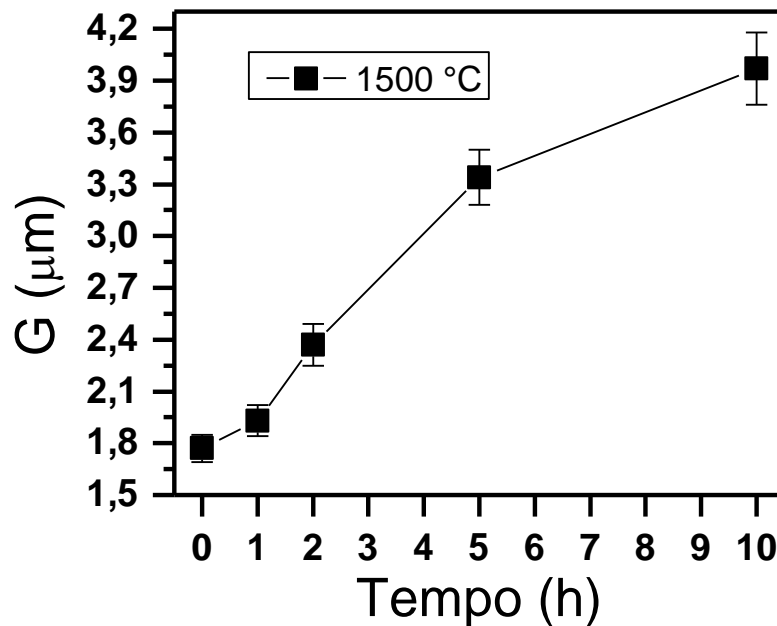


Fonte: autor, 2020.

Este resultado evidencia que até 1 h a 1450 °C, ocorre predominantemente o crescimento dos grãos, e que de 1 para 2 h predomina a densificação. Entretanto, quando a densidade já é elevada (~97%), o crescimento de grãos é acelerado. Este comportamento sugere que os dois mecanismos predominantes na sinterização, a densificação e o crescimento de grãos, são competitivos na zircônia-céria.

As figuras 23 e 24 mostram o comportamento do tamanho médio de grãos das amostras sinterizadas pelo método convencional a 1500 °C.

Figura 23 – Gráfico do tamanho médio de grãos em função do tempo de sinterização convencional a 1500 °C da 12Ce-TZP.

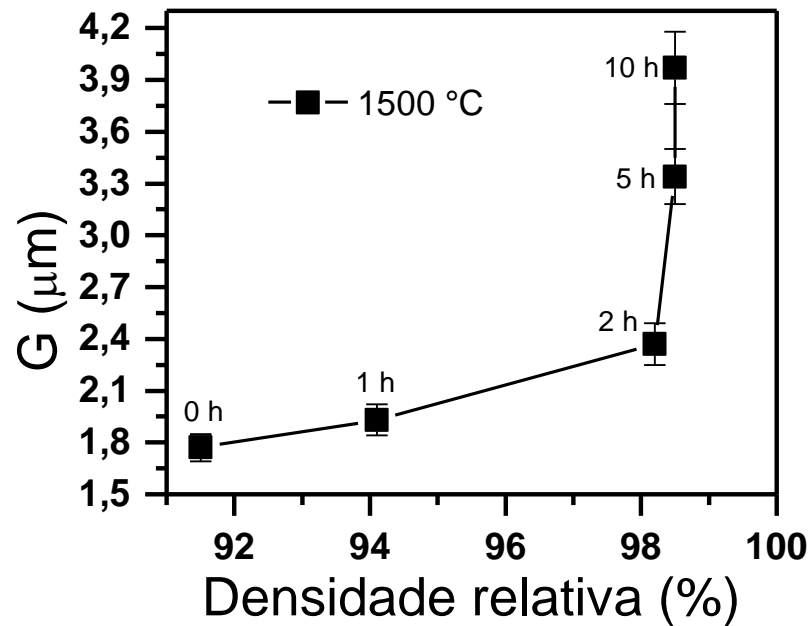


Fonte: autor, 2020.

O aumento do tempo de sinterização a 1500 °C produz aumento também no tamanho médio de grãos, porém menos acentuado para 1 h de residência nesta temperatura.

A figura 24 apresenta a evolução do tamanho médio de grãos em função da densidade relativa de amostras sinterizadas (convencional) a 1500 °C. O aumento do tempo de patamar de 1 para 2 h promoveu aumento considerável na densificação. Entretanto, o aumento do tempo de patamar de 2 para 10 h resultou em aumento substancial do tamanho médio de grãos, e pouco incremento na densificação (99,0%). Dessa forma, a condição de 1500 °C por 2 h se mostrou mais interessante pela alta densificação (98,4%) e crescimento não tão acentuado dos grãos (2,37 μm).

Figura 24 – Gráfico do tamanho médio de grãos em função da densidade relativa da 12Ce-TZP obtida a 1500 °C em diferentes tempos de sinterização convencional.

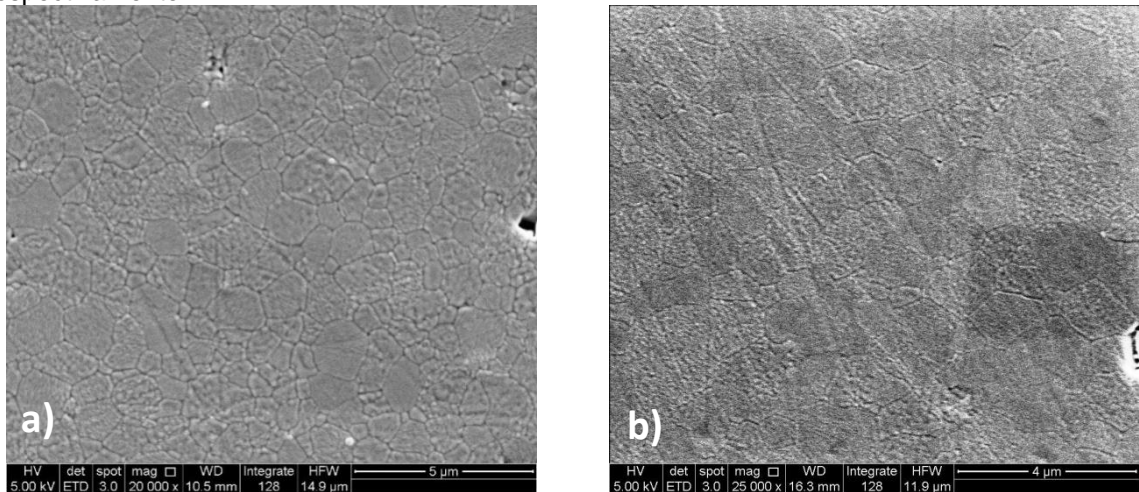


Fonte: autor, 2020.

A figura 25 mostra micrografias obtida por microscopia eletrônica de varredura da 12Ce-TZP obtida por sinterização convencional a 1450 °C por 0,1 h (a) e por sinterização em duas etapas a 1450 °C por 0,1 h + 1350 °C por 2 h (b).

Apesar de defeitos superficiais, as amostras são densas e observam-se grãos poligonais com tamanhos variados, sendo o tamanho médio dos grãos em torno de 1,19  $\mu\text{m}$  (1450 °C por 0,1 h) e 1,31  $\mu\text{m}$  (1450 °C por 0,1 h + 1350 °C por 2 h), calculados pelo método dos interceptos [48].

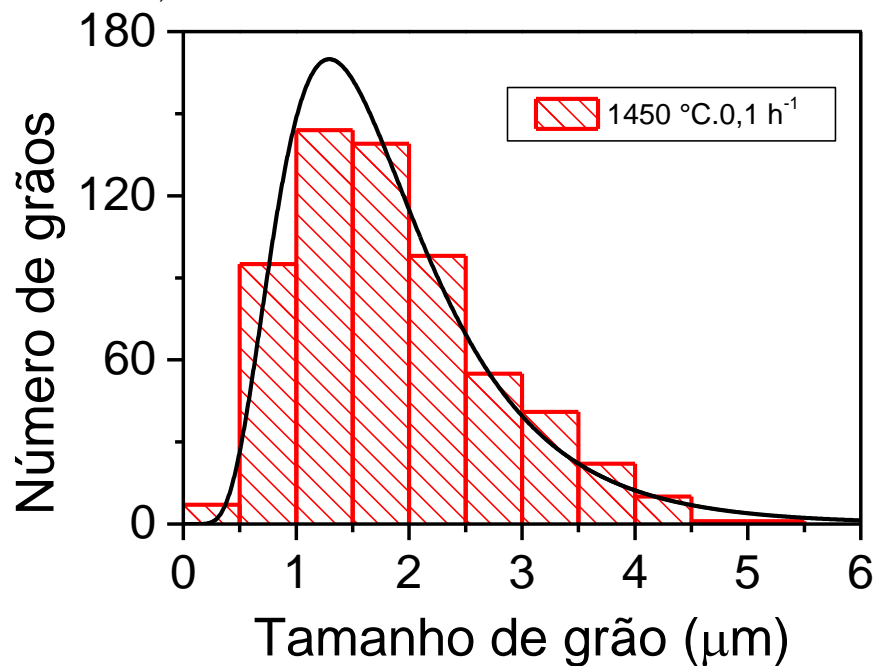
Figura 25 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo das amostras de 12Ce-TZP obtidas por sinterização convencional a  $1450\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot 0,1\text{ h}^{-1}$  (a) e por sinterização em duas etapas a  $1450\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot 0,1\text{ h}^{-1} + 1350\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot 2\text{ h}^{-1}$  (b) com escalas de 5 e 4  $\mu\text{m}$  respectivamente.



Fonte: autor, 2020.

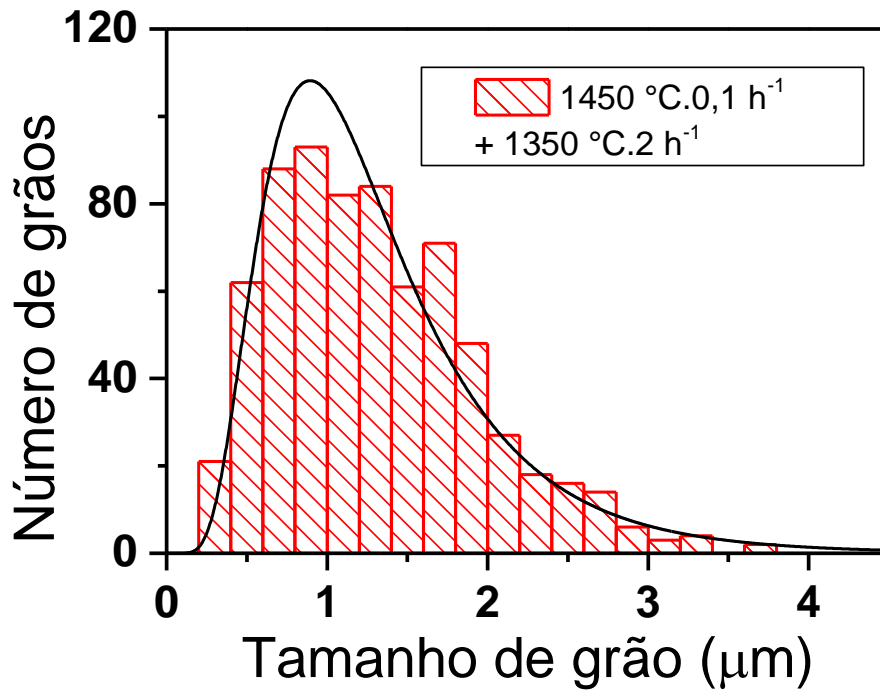
As figuras 26 e 27 mostram os histogramas das distribuições de tamanhos de grãos destas amostras. Ambas as distribuições em tamanho são unimodais do tipo log normal analogamente às demais amostras de 12Ce-TZP.

Figura 26 - Histograma da distribuição de tamanho de grãos da 12Ce-TZP obtida por sinterização convencional a  $1450\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot 0,1\text{ h}^{-1}$ .



Fonte: autor, 2020.

Figura 27 - Histograma da distribuição de tamanho de grãos da 12Ce-TZP obtida por sinterização em duas etapas a  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}.0,1\text{ h}^{-1}$  +  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}.2\text{ h}^{-1}$ .

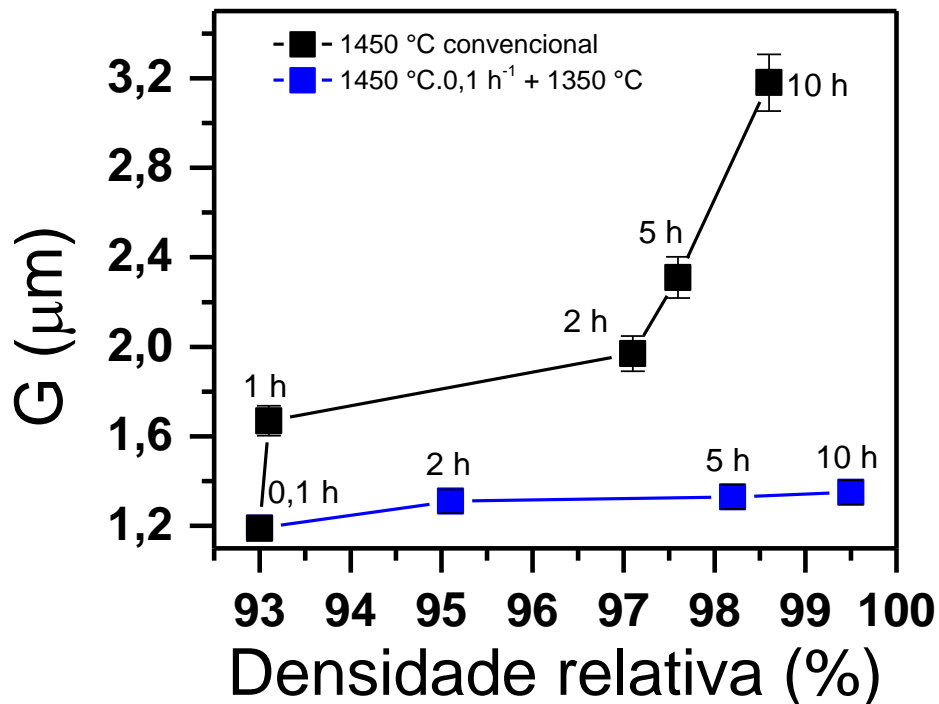


Fonte: autor, 2020.

A figura 28 apresenta a variação do tamanho médio de grãos com a densidade relativa nas amostras sinterizadas pelos métodos convencional a  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$  e por duas etapas sendo que na primeira etapa a temperatura de patamar foi de  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$  e na segunda de  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Figura 28 – Gráfico do tamanho médio de grãos em função da densidade relativa de amostras da 12Ce-TZP obtidas sob diferentes condições.



Fonte: autor, 2020.

Podem ser destacados que: i) na sinterização em duas etapas nessas altas temperaturas (1450 °C seguida de 1350 °C) há crescimento no tamanho médio de grãos na segunda etapa de sinterização, e ii) esse crescimento é inferior ao que acontece na sinterização convencional, para uma mesma densidade.

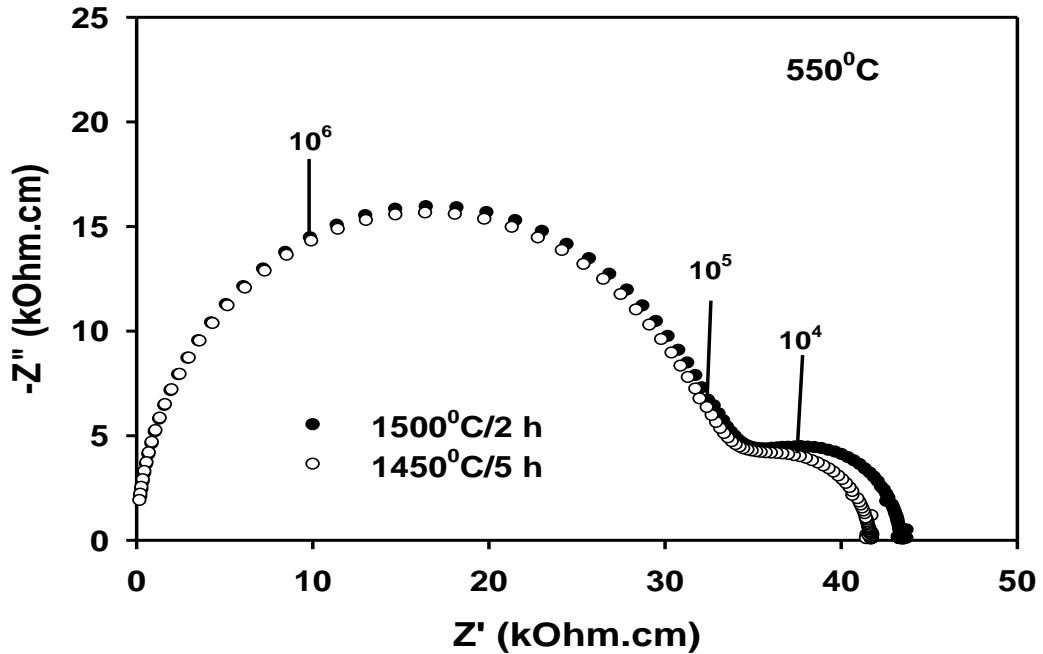
Contudo, é importante considerar que a necessidade de estabilizar a fase tetragonal requer altas temperaturas, o que dificulta a obtenção de amostras com tamanhos de grãos submicrométricos, quando as amostras são preparadas pelo método convencional de reação em estado sólido.

#### 4.5 Condutividade elétrica AC

Medidas de condutividade elétrica por espectroscopia de impedância foram feitas em amostras sinterizadas pelo método convencional (1450 °C.0,1 h<sup>-1</sup>, 1450 °C.5 h<sup>-1</sup> e 1500 °C.2 h<sup>-1</sup>) e em duas etapas (1450 °C.0,1 h<sup>-1</sup> seguida de 1350 °C.2 h<sup>-1</sup>).

Os diagramas de impedância (-Z'' x Z') registrados na temperatura de 550 °C são apresentados nas figuras 29 e 30.

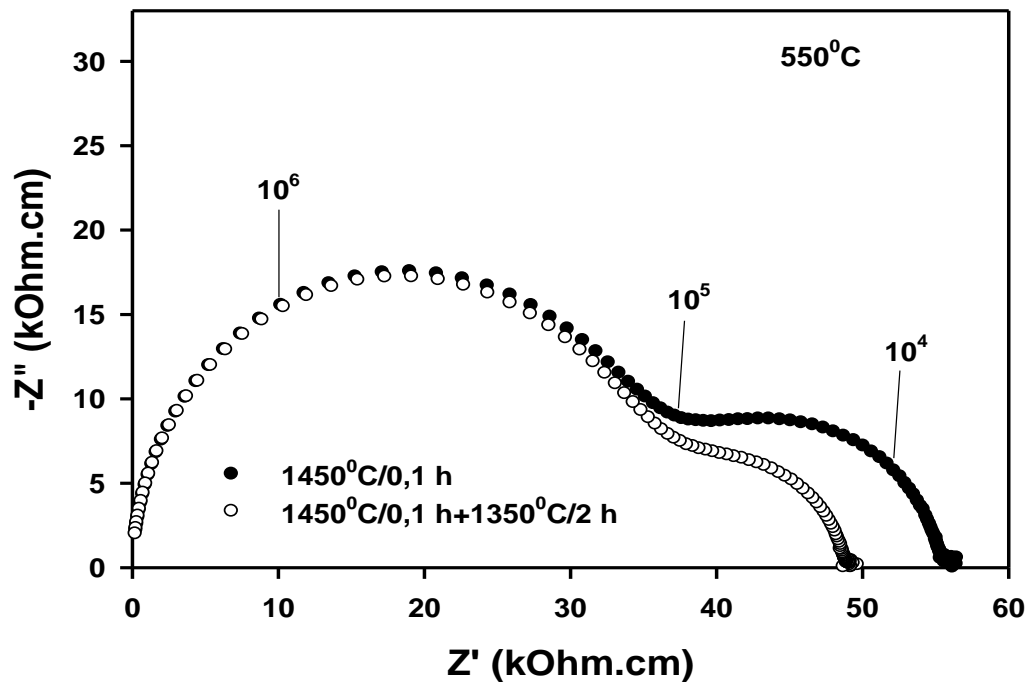
Figura 29 - Diagramas de impedância de amostras de 12Ce-TZP sinterizadas pelo método convencional em diferentes condições. Os números representam a frequência, em Hz.



Fonte: autor, 2020.

A forma dos diagramas consiste de dois arcos, com o centro localizado abaixo do eixo x (real). Esta característica é comum nos condutores de íons oxigênio [51]. O arco em altas frequências ( $\sim 10^5 - 10^7$  Hz) representa os efeitos resistivos e capacitivos associados aos grãos das cerâmicas policristalinas. Em frequências mais baixas observa-se o arco devido aos efeitos resistivos e capacitivos dos contornos de grão nas mesmas.

Figura 30 – Diagramas de impedância de amostras de 12Ce-TZP sinterizadas em diferentes condições. Os números representam a frequência, em Hz.

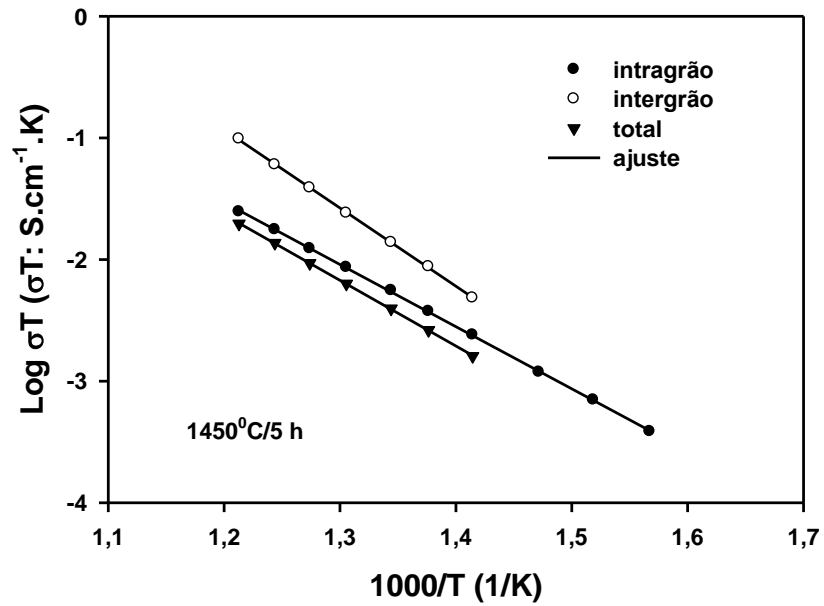


Fonte: autor, 2020.

O diâmetro de cada arco corresponde as resistências (R) dos grãos e contornos de grãos, respectivamente, em ordem decrescente de frequências. De posse desses valores, determinados em diferentes temperaturas de medida, pode ser calculada a condutividade ( $\sigma$ ) intragrão e intergrão pela relação  $\sigma = L/RS$ , sendo L a espessura e S a área seccional das amostras. O processo de condução elétrica é termicamente ativado e obedece a relação de Arrhenius (equação 8).

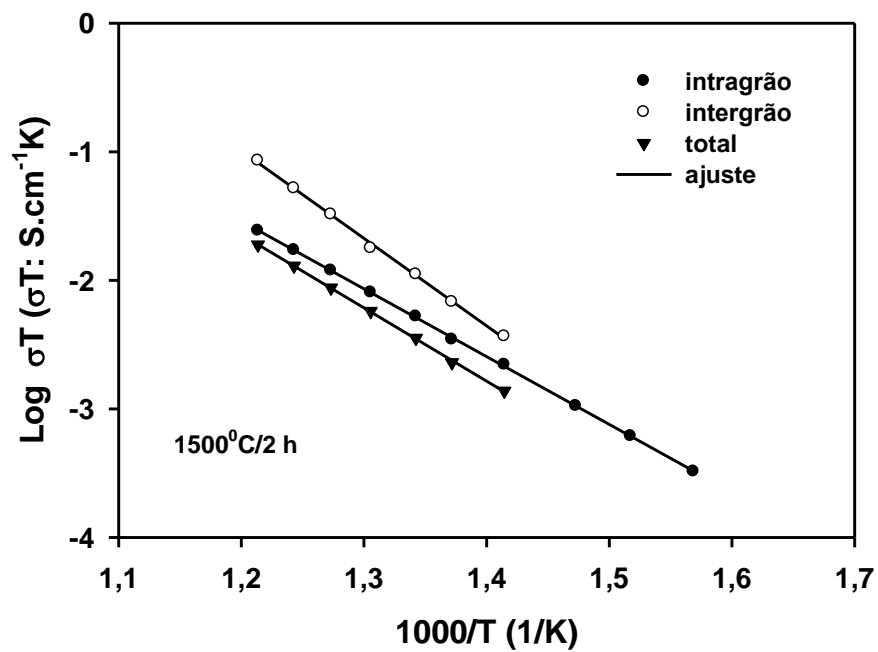
As figuras 31-34 apresentam os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras de 12Ce-TZP sinterizadas em diversas condições. Nessas figuras, são observados três segmentos de reta relativos à condutividade intragrão, intergrão (ou dos contornos de grão) e total, que é a soma das duas contribuições. Os pontos são os valores medidos e os segmentos de reta correspondem ao ajuste dos dados (regressão linear). Os valores de energia de ativação correspondentes à condução intragrão e intergrão foram calculados pelo coeficiente angular dos segmentos de reta correspondentes.

Figura 31 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica da 12Ce-TZP sinterizada a 1450 °C.5 h<sup>-1</sup>.



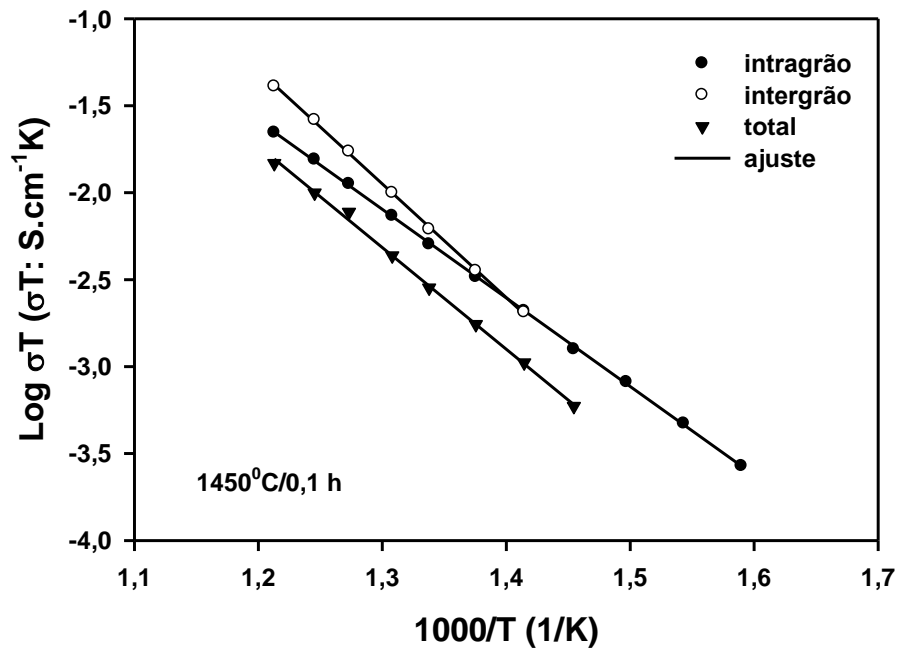
Fonte: autor, 2020.

Figura 32 - Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica da 12Ce-TZP sinterizada a 1500 °C.2 h<sup>-1</sup>.



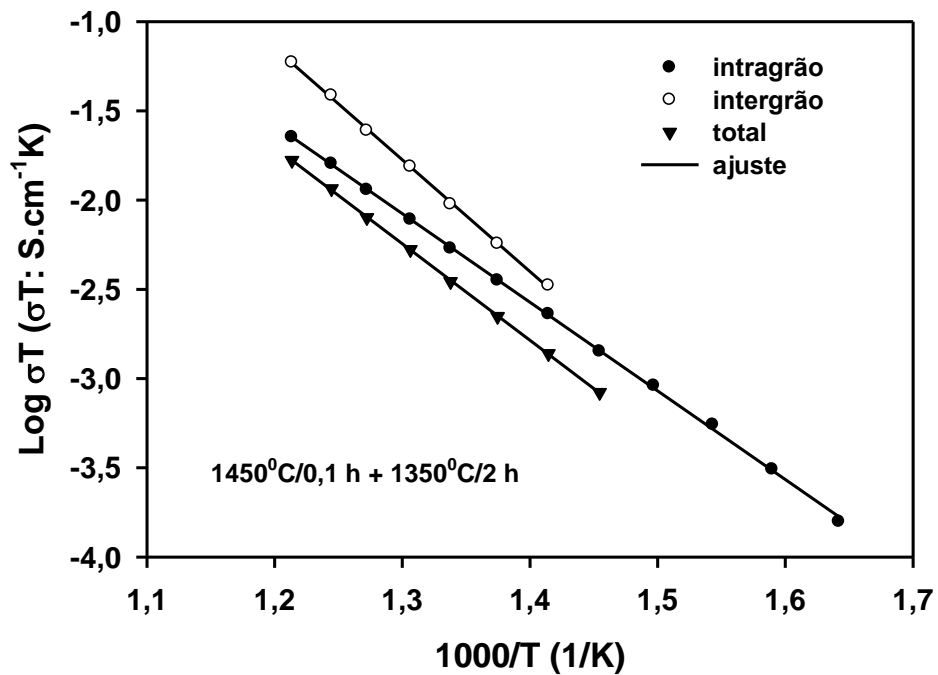
Fonte: autor, 2020.

Figura 33 – Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica da 12Ce-TZP sinterizada a 1450 °C, 0,1 h<sup>-1</sup>.



Fonte: autor, 2020.

Figura 34 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica da 12Ce-TZP sinterizada em duas etapas.



Fonte: autor, 2020.

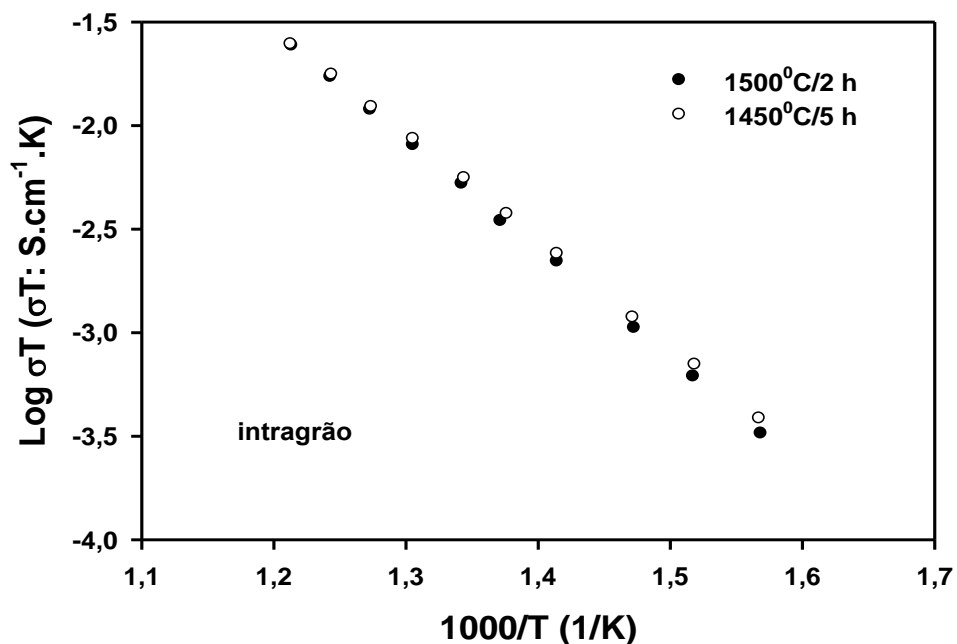
Os valores calculados da energia de ativação para a condução intragrão estão entre 0,96 e 0,99 eV, enquanto que para a condução intergrãos obteve-se entre 1,21 e 1,29 eV. Considerando que o erro nos cálculos é de 0,05 eV, pode-se concluir que as diferenças observadas estão dentro do erro experimental. Esses valores estão de acordo com aqueles da literatura [52].

A figura 35 mostra os gráficos de Arrhenius do componente intragrão das amostras sinterizadas a  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot 5\text{ h}^{-1}$  e  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot 2\text{ h}^{-1}$ , para fins comparativos.

Como pode ser visto, não há diferença substancial entre os valores obtidos para ambas amostras, revelando que nas faixas de temperatura e tempo de sinterização utilizados, não é produzida alterações nos grãos das cerâmicas. Este resultado está de acordo com aquele das medidas a  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  (figura 29).

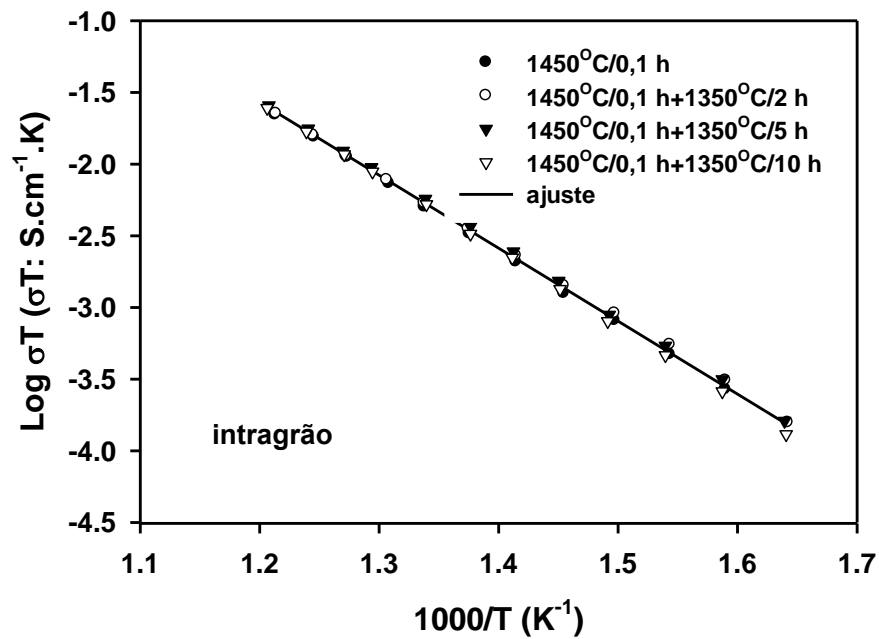
Resultado similar foi obtido para a condutividade intragrão das amostras sinterizadas em duas etapas (figura 36).

Figura 35 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica intragrão de amostras de  $12\text{Ce-TZP}$  sinterizadas em diferentes condições.



Fonte: autor, 2020.

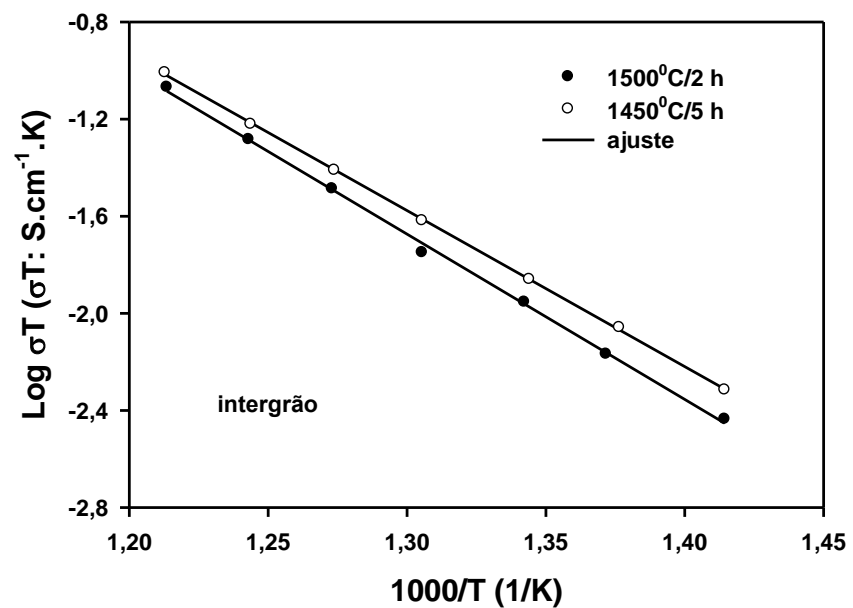
Figura 36 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica intragrão de amostras de 12Ce-TZP sinterizadas em diferentes condições.



Fonte: autor, 2020.

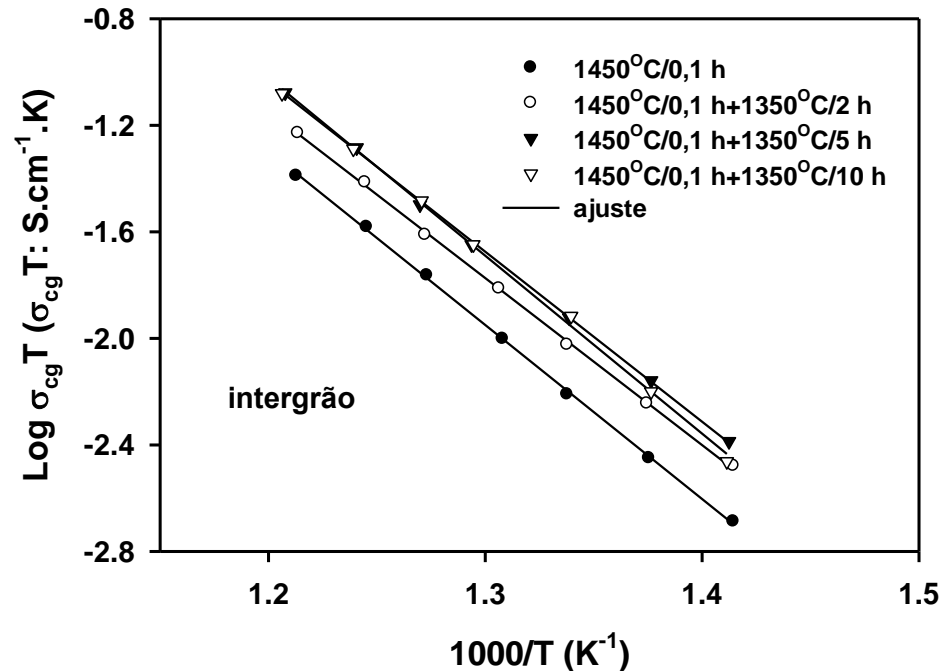
As figuras 37 e 38 apresentam, de forma similar, uma comparação para o componente intergrão das amostras estudadas.

Figura 37 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica intergrão de amostras de 12Ce-TZP sinterizadas em diferentes condições.



Fonte: autor, 2020.

Figura 38 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica intergrão de amostras de 12Ce-TZP sinterizadas em diferentes condições.



Fonte:autor, 2020

Observa-se que o componente intergrão depende substancialmente das condições de sinterização, tanto para amostras sinterizadas pelo método convencional como em duas etapas. A diferença não é tão evidente quando a temperatura de patamar é alta ou quando o tempo de patamar é longo em altas temperaturas. A diferença neste componente mais significativa foi obtida para a amostra sinterizada em duas etapas, que apresentou aumento substancial na condutividade intergrão. Nesse caso, verifica-se que a sinterização em duas etapas é mais indicada para a condutividade elétrica da 12Ce-TZP.



## 5 CONCLUSÕES

Foram calculadas as frações de fase tetragonal pelo método dos polimorfos para as amostras sinterizadas por diferentes métodos. Em sinterizações não isotérmicas valores acima de 90% de fase tetragonal só foram obtidos para a temperatura de 1500 °C. O valor mais elevado obtido para a fração de fase tetragonal (~98%) foi para sinterizações a 1450 °C por 0,1 h.

Amostras sinterizadas pelo método convencional apresentaram densidades elevadas para temperaturas de patamar de 1450 °C e 1500 °C. Nessas condições, altas densidades relativas (maior ou igual a 92%) e elevados teores de fase tetragonal foram obtidos. A porosidade aparente das amostras sinterizadas nessas temperaturas é inferior a 2%.

O método de sinterização rápida mostrou não ser eficiente para a estabilização da fase tetragonal e nem para a obtenção de valores de densidade relativa aceitáveis (superiores a 92%), para temperaturas de até 1550 °C.

As amostras sinterizadas pelo método de duas etapas apresentaram altos valores de densidade relativa e estabilização da fase tetragonal, desde que a temperatura do primeiro patamar fosse igual a 1450 °C. A porosidade aparente é inferior a 1,2%.

O tamanho médio dos grãos destas amostras sinterizadas em duas etapas é inferior a 2  $\mu\text{m}$ . Assim, para obtenção de uma densidade relativa específica e evitar o crescimento dos grãos, este método é mais eficiente do que o convencional. Adicionalmente, a condição de sinterização em duas etapas cuja segunda etapa é realizada a 1350 °C por 2 h se apresenta como a mais viável economicamente, por apresentar propriedades desejáveis em tamanho médio de grãos e densidade com o menor fornecimento de energia dentre as condições estudadas.

A condutividade elétrica intragrão das amostras sinterizadas pelos métodos convencional e em duas etapas é essencialmente independente do método de sinterização e do tamanho médio dos grãos. O componente intergrão da condutividade, em contraste, depende fortemente dos parâmetros de sinterização. Quanto mais longo o tempo de sinterização, maior o tamanho médio de grãos e, portanto, maior a condutividade intergrão da 12Ce-TZP.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SUBBARAO, E. C. **Science and Technology of Zirconia I, Advances in Ceramics**. Columbus, OH: American Ceramic Society, 1981, v. 3.
- [2] STEVENS, R. **Zirconia and Zirconia Ceramics**. 2. ed. London, UK: Magnesium Elektron Publication, 1986.
- [3] HANNINK, R. H. J.; KELLY, P. M.; MUDDLE, B. C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, p. 461-487, 2000.
- [4] TSUKUMA, K.; SHIMADA, M. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 65, C4-C5, 1986.
- [5] GARVIE, R. C.; ALPER, A. M. **High Temperature Oxides – Part II**. 1. ed. New York, NY: Academic Press, 1971.
- [6] BORTOT COELHO, F.; GIONCO, C.; PAGANINI, M.; CALZA, P.; MAGNACCA, G. Control of membrane fouling in organics filtration using Ce-doped zirconia and visible light. **Nanomaterials**, v. 9, p. 534, 2019.
- [7] ESPINOZA-GONZÁLEZ, R. A.; DIAZ-DROGUETT, D. E.; AVILA, J. I.; GONZALEZ-FUENTES, C. A.; FUENZALIDA, V. M. Hydrothermal growth of zircônia nanobars on zirconium oxide. **Materials Letters**, v. 65, p. 2121-2123, 2011.
- [8] GIL-FLORES, L.; SALVADOR, M. D.; PENARANDA-FOIX, F. L.; FERNÁNDEZ, A.; SUAREZ, M.; ROSA, R.; VERONESI, P.; LEONELLI, C.; BORREL, A. **Microstructure and mechanical properties of 5.8 GHz microwave-sintered ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics**. **Ceramics International**, v. 45, p. 18059-18064, 2019.
- [9] YASHIMA, M.; HIROSE, T.; KATANO, S.; SUZUKI, Y.; KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Structural changes of ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> solid solutions around the monoclinic-tetragonal phase boundary. **Physical Review B**, v. 51, p. 8018-8025, 1995.
- [10] TADOKORO, S. K.; MUCCILLO, E. N. S. Zircônia tetragonal policristalina. Parte I: Síntese e caracterização. **Cerâmica**, v. 46, n. 300, p. 230-237, 2000.
- [11] TADOKORO, S. K.; MUCCILLO, E. N. S. Zircônia tetragonal policristalina. Parte II: Microestrutura e condutividade elétrica. **Cerâmica**, v. 47, n. 302, 2001.
- [12] VAREZ, A.; GARCIA-GONZALEZ, E.; SANZ, J. Cation miscibility in CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> oxides with fluorite structure. A combined TEM, SAED and XRD Rietveld analysis. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 4249-4256, 2006.

- [13] ZHANG, W.; BAO, J.; JIA, G.; GUO, W.; SONG, X.; AN, S. The effect of microstructure control on mechanical properties of 12Ce-TZP via two-step sintering method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 711, p. 686-692, 2017.
- [14] LIENS, A.; REVERON, H.; DOUILLARD, T.; BLANCHARD, N.; LUGHI, V.; SERGO, V.; LAQUAI, R.; MÜLLER, B. R.; BRUNO, G.; SCHOMER, S.; FÜRDERER, T.; ADOLFSSON, T.; CORTOUIS, N.; SWAIN, M.; CHEVALIER, J. Phase transformation induces plasticity with negligible damage in ceria-stabilized zirconia-based ceramics. *Acta Materialia*, v. 183, p. 261-273, 2020.
- [15] ZANG, S.; HE, N.; SUN, X.; SUN, M.; WU, W.; YANG, H. Influence of additives on the purity of tetragonal phase and grain size of ceria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals (Ce-TZP). *Ceramics International*, v. 45, p. 394-400, 2019.
- [16] ZHANG, W.; BAO, J.; SONG, X.; AN, S. The effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the microstructure and mechanical properties of 12Ce-TZP. *Ceramics International*, v. 44, p. 6713-6718, 2018.
- [17] CAILLIET, S.; ROUMANIE, M.; LAUCOURNET, R.; BERNARD-GRANGER, G. Sintering Ce-TZP/alumina composites using aluminum isopropoxide as a precursor. *Ceramics International*, v. 45, p. 10530-10540, 2019.
- [18] TURON-VINAS, M.; ZHANG, F.; VLEUGELS, J.; ANGLADA, M. Effect of calcia co-doping on ceria-stabilized zirconia. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 38, p. 2621-2631, 2018.
- [19] CHEVALIER, J.; LIENS, A.; REVERON, H.; ZHANG, F.; REYNAUD, P.; DOUILLARD, T.; PREISS, L.; SERGO, V.; LUGHI, V.; SWAIN, M.; CORTOUIS, N. Forty years after the promise of <<ceramic steel?>>: Zirconia-based composites with a metal-like mechanical behavior. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 103, p. 1482-1513, 2020.
- [20] LOPEZ-PÍRIZ, R.; FERNÁNDEZ, A.; GOYOS-BALL, L.; RIVERA, S.; DIAZ, L. A.; FERNANDEZ-DOMINGUEZ, M.; PRADO, C.; MOYA, J. S.; TORRECILLAS, R. Performance of a new Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ce-TZP ceramic nanocomposite dental implant: A pilot study in dogs. *Materials*, v. 10, n. 614, 2017.
- [21] TANAKA, H.; MAEDA, T.; NARIKIYO, H.; MORIMOTO, T. Mechanical properties of partially stabilized zirconia for dental applications. *Journal of Asian Ceramic Societies*, v. 7, n. 40, p. 460-468, 2019.
- [22] ARENA, A.; PRETE, F.; RAMBALDI, E.; BIGNOZZI, M. C.; MONACO, C.; DI FIORE, A.; CHEVALIER, J. Nanostructured zirconia-based ceramics and composites in dentistry: A state-of-the-art review. *Nanomaterials*, v. 9, n. 1393, 2019.
- [23] HARMER, M. P.; BROOK, R. J. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, v. 80, p. 147-148, 1981.

- [24] MOSTAGHACI, R. J.; BROOK, R. J. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, v. 82, p. 167-170, 1983.
- [25] KIM, D. H.; KIM, C. H. Effect of heating rate on pore shrinkage in yttria-doped zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 76, p. 1877-1878, 1993.
- [26] PEREIRA, G. J.; CASTRO, R. H. R.; DE FLORIO, D. Z.; MUCCILLO, E. N. S.; GOUVÊA, D. Densification and electrical conductivity of fast fired manganese-doped ceria ceramics. *Materials Letters*, v. 59, p. 1195-1199, 2005.
- [27] LEE, M.; BOROM, M. P.; SZALA, L. E. Rapid rate sintering of ceramics. *United States Patent*, patent number 4490319, 1984.
- [28] REIS, S. L.; MUCCILLO, E. N. S. Microstructure and electrical conductivity of fast fired Sr- and Mg- doped lanthanum gallate. *Ceramics International*, v. 42, p. 7270-7277, 2016.
- [29] KIM, H. T.; HAN, Y. H. Sintering of nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub>. *Ceramics International*, v. 30, p. 1719-1723, 2004.
- [30] KIM, H. D.; PARK, Y. J.; HAN, B. D.; PARK, M. W.; BAE, W. T.; KIM, Y. W.; LIN, H. T.; BECHER, P. F. Fabrication of dense bulk nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics without secondary crystalline phase. *Scripta Materialia*, v. 54, p. 615-619, 2006.
- [31] BODISOVÁ, K.; SAJGALIK, P.; GALUSEK, D.; SVANCAREK, P. Two-stage sintering of alumina with submicrometer grain size. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 90, p. 330-332, 2007.
- [32] MAZAHARI, M.; ZAHEDI, A. M.; SADRNEZHAADT, S. K. Two-step sintering of nanocrystalline ZnO compacts: effect of temperature on densification and grain growth. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 91, p. 56-63, 2008.
- [33] MA, Q.; PENG, J.; MA, Z.; CHENG, F.; LAN, F.; LI, C.; YANG, Z.; LIU, C.; LIU, Y. Improved grain connectivity and critical current density in ex-situ MgB<sub>2</sub> superconductors prepared by two-step sintering. *Materials Chemistry and Physics*, v. 204, p. 62-66, 2018.
- [34] ZHANG, P.; WEI, M.; WU, K.; CHEN, H.; ZHANG, J. Two-step sintering for improving the energy storage properties of 0,8BaTiO<sub>3</sub>-0,2BiYO<sub>3</sub> ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 29, p. 2471-2476, 2018.
- [35] RAHAMAN, M.N. *Ceramic Processing and Sintering*. 2. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2003.
- [36] REED, J. S. *Principles of Ceramics Processing*. 2. ed. Alfred, NY: John Wiley & Sons, 1995.
- [37] ZHOU, Y. C.; RAHAMAN, M. N. Hydrothermal synthesis and sintering of ultrafine CeO<sub>2</sub> powders. *Journal of Materials Research*, v. 8, p. 1680-1686, 1993.

- [38] KINGERY, W. D. **Introduction to Ceramics**. 2. ed. New York, NY: John Wiley, 1960.
- [39] KELLET, B. J.; LANGE, F. F. Thermodynamics of densification: I, sintering of simple particle arrays, equilibrium configurations, pore stability, and shrinkage. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, p. 725-734, 1989.
- [40] WALLAI, F. Modeling and simulation of elementary processes in ideal sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, p. 1471-1484, 2006.
- [41] GARCIA, D. E.; KLEIN, A. N.; HOTZA, D. Advanced ceramics with dense and fine-grained microstructures through fast firing. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 30, p. 273-281, 2012.
- [42] CHEN, I. W.; WANG, X. H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. **Nature**, v. 404, p. 168-171, 2000.
- [43] LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**, 87. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2007.
- [44] GERMAN, R. M. **Sintering: Theory and Practice**. New York, NY: John Wiley & Sons, 1996.
- [45] GARVIE, R. C.; NICHOLSON, P. S. Phase analysis in zirconia systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 55, p. 303-305, 1972.
- [46] PORTER, D. L.; HEUER, A. H. Microstructural development in MgO-partially stabilized zirconia (Mg-PSZ). **Journal of the American Ceramic Society**, v. 62, p. 298-305, 1979.
- [47] TORAYA, H.; YOSHIMURA, M.; SOMIYA, S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal  $ZrO_2$  system by X-ray diffraction. **Communications of the American Ceramic Society**, v. 67, C119-C121, 1984.
- [48] MENDELSON, M. J. Average grain size in polycrystalline ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 52, p. 443-446, 1969.
- [49] RAHAMAN, M. N. **Sintering of Ceramics**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2008.
- [50] RICHERSON, D. W. **Modern Ceramic Engineering, Properties, Processing and Use in Design**, 2. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2006.
- [51] Kleitz, M.; BERNARD, H.; FERNANDEZ, E.; SCHOULER, E. **Science and Technology of Zirconia I**. Columbus, OH: The American Ceramic Society, 1981.
- [52] MUCCILLO, E. N. S.; ÁVILA, D. M. Impedance spectroscopy of tetragonal zirconia polycrystals doped with ceria. **Materials Letters**, v. 56, p. 454-459, 2002.

---

---

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000  
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908  
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil  
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**

---

---