

SÍNTESE CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE CERÂMICAS À BASE DE ZrO_2 - MgO/Y_2O_3

C. Yamagata, S.R.H. M. Castanho, J. O. A. Paschoal
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)/ Comissão Nacional de
Energia Nuclear
C.P. 11049 – Pinheiros, CEP: 05422-970, São Paulo, SP
e-mail: yamagata@ipen.br

RESUMO

Hidróxidos de zircônio, magnésio e ítrio foram precipitados em condições otimizadas para obtenção de pós precursores de cerâmicas à base ZrO_2 - MgO e ZrO_2 - MgO - Y_2O_3 . A morfologia e distribuição do tamanho das partículas, fases cristalinas e área superficial específica dos pós obtidos foram caracterizados. Técnicas de análise tais como DRX, difração a laser QELS (Quasi Elastic Light Scattering), BET, e MEV foram utilizadas. Tamanho médio de aglomerados de 18 a 22 nm e área superficial específica superiores a $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ foram alcançados. As cerâmicas resultantes, após a sinterização dos pós, foram submetidas a testes mecânicos utilizando a técnica de indentação Vickers e os resultados foram comparados. A adição de Y_2O_3 promoveu o um aumento na dureza da cerâmica e a estabilização total da fase cristalina cúbica.

Palavras-chave: MgO - Y_2O_3 - ZrO_2 , coprecipitação, microestrutura, dureza.

INTRODUÇÃO

O sistema zircônia-magnésia-ítria (MgO - Y_2O_3 - ZrO_2) é um material promissor para produção de materiais refratários com propriedades mecânicas elevadas. Em composições adequadas, sua propriedade mecânica resiste mesmo submetida a altas temperaturas. A tenacidade das cerâmicas do sistema MgO - ZrO_2 deve-se

principalmente ao mecanismo de transformação induzida (tetragonal→monoclínica) dos precipitados tetragonal metaestável confinados na matriz cúbica, porém estas cerâmicas sofrem decomposição (degradação subeutetóide) das fases tetragonal e cúbica em monoclínica e magnésia, em altas temperaturas¹. A adição de ítria no sistema MgO-ZrO₂ inibe esta decomposição e promove uma melhoria nas propriedades mecânica e elétrica da cerâmica. Portanto é de interesse o estudo de síntese e caracterização do sistema MgO-Y₂O₃-ZrO₂, para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades enfatizadas que zircônia estabilizada proporciona. Dentre os métodos de síntese destes materiais destacam-se: da mistura de pós², dos citratos³, dos acetatos⁴ e sais fundidos⁵ e sol gel⁶. Neste trabalho foram preparados pós de zircônia estabilizada com MgO, e zircônia estabilizada com MgO com adição de Y₂O₃ método da coprecipitação⁷. Os pós foram caracterizados quanto à morfologia e distribuição do tamanho das partículas, fases cristalinas e área superficial específica. Após a sinterização dos pós sintetizados, os corpos cerâmicos obtidos foram submetidos a testes mecânicos utilizando a técnica de indentação Vickers⁸ e os resultados foram comparados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Soluções de cloretos de magnésio (MgCl₂), de ítrio (YCl₃) e oxicloreto de zircônio (ZrOCl₂) foram obtidas por dissolução, em ácido clorídrico, de hidróxido de magnésio, óxido de ítrio e hidróxido de zircônio, respectivamente. Estas soluções constituíram os materiais de partida. Hidróxidos de zircônio, magnésio e ítrio foram precipitados em condições otimizadas⁷ para obtenção de pós precursores de cerâmicas à base ZrO₂-MgO e ZrO₂-MgO-Y₂O₃. A solução precursora da precipitação foi preparada misturando-se as soluções de oxicloreto de zircônio, cloreto de magnésio e cloreto de ítrio na proporção de ZrO₂ : MgO : Y₂O₃, previamente definida. Esta solução precursora foi gotejada em solução de hidróxido de amônio, num volume previamente calculado obedecendo à relação otimizada de [OH⁻]/[Cl⁻] igual a 4,4⁷. A solução amoniacal foi vigorosamente agitada durante todo o processo de precipitação. O coprecipitado obtido (hidróxido de zircônio, magnésio e ítrio) foi separado por filtração a vácuo, lavado com água destilada para eliminação de íons cloreto, que foi verificado pelo teste do cloreto de prata. Após a lavagem com água, o precipitado foi lavado com álcool etanol, separado por filtração a vácuo,

seco em estufa e calcinado em mufla a 500 °C por 1 hora. Após a calcinação, o produto foi submetido à moagem em etanol em moinho de alta energia por 4 horas. Os pós produzidos foram caracterizados quanto ao tamanho, distribuição granulométrica por difração a laser QELS (Quasi Elastic Light Scattering), área superficial específica pelo método BET, a morfologia dos aglomerados foram observados por MEV e a cristalinidade determinada por DRX.

Para a caracterização mecânica das cerâmicas obtidas a partir de pós precursores de ZrO_2 -MgO- Y_2O_3 , prepararam-se pastilhas destes pós, por compactação uniaxial com pressão de 98 MPa, e estas foram sinterizadas a 1500 °C por 1 hora. A sinterização das pastilhas foi realizada em um forno elétrica tipo caixa (*Lindberg-BLUE*) programável. Para a avaliação das propriedades mecânicas (dureza e tenacidade à fratura), foi realizado o ensaio de impressão Vickers. O ensaio de impressão Vickers consiste na aplicação de uma carga através de um penetrador de diamante no material e medida das trincas produzidas, que é função direta da carga de indentação⁸. As amostras de pastilhas sinterizadas foram cortadas em direção longitudinal com disco adiantado, embutidas em *baquelite*, desbastadas em carbetto de silício e polidas com suspensões de diamante de granulometria 15, 6 e 1µm, em *politriz* automática. Após o polimento, as amostras foram submetidas ao ensaio em um *durômetro* (*Buehler VMT-7*), o qual é dotado de um penetrador com prisma de diamante de base quadrada. O ensaio consistiu em aplicar, com o penetrador, uma carga perpendicular à superfície da amostra e subsequente medição da impressão do penetrador (impressão Vickers) e das trincas, utilizando o microscópio óptico do próprio *durômetro*. O tempo de aplicação da carga foi de 15 segundos. Foram feitas cerca de 10 impressões Vickers em cada amostra, observando-se o distanciamento entre os centros das impressões, de aproximadamente quatro comprimentos de trincas geradas, bem como o distanciamento em relação à borda da amostra⁹. Foram realizados ensaios preliminares nas amostras, variando-se a carga de 10 a 100 N, para a definição da carga do penetrador. Nesta etapa, verificou-se que a trinca gerada no ensaio era do tipo Palmqvist¹⁰. Para a determinação da tenacidade à fratura utilizou-se a equação (A)^{8, 11}, adequada para trinca do tipo Palmqvist.

$$K_{IC} = 0,0319 \frac{P}{a \cdot \ell^{\frac{1}{2}}} \quad (A)$$

Onde: K_{IC} = tenacidade à fratura (MPa.m^{1/2});

P = carga (N);

a = comprimento da semidiagonal da impressão (m) e

ℓ = comprimento da trinca (m).

A dureza Vickers H_v (em Gpa) da amostra foi calculada de acordo com a equação¹⁰:

$$H_v = \frac{\alpha \cdot P}{D^2} \quad (B)$$

Onde: P é força aplicada no indentador (N); D é o comprimento da diagonal da impressão (m) e $\alpha = 1,8544$ (fator do penetrador de diamante piramidal, ângulo de inclinação de 136°).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição molar das amostras coprecipitadas de ZrO₂-MgO-Y₂O₃ encontra-se relacionada na Tab. 1.

Tabela 1 – Composição molar das amostras de ZrO₂- MgO-Y₂O₃

Amostra	[MgO] / [OT]* (mol %)	[Y ₂ O ₃] / [OT] (mol %)	{[MgO]+[Y ₂ O ₃]} / [OT] (mol %)	[Y ₂ O ₃] / [MgO] (mol %)
ZM	7,8	0	7,8	0
ZMY	7,4	1,3	8,7	15,3

* [OT] = [ZrO₂] + [MgO] + [Y₂O₃]

Na Fig. 1 encontram-se os resultados de análise da distribuição granulométrica das amostras ZM e ZMY, pela técnica do QELS (Quasi Elastic Light Scattering - *ZetaPlus da Brookhaven Instruments Corporation*), após calcinação a 550 °C e moagem em moinho de alta energia, por 4 horas. Verifica-se a partir das curvas de distribuição granulométrica, apresentadas na Fig. 1, que as amostras são constituídas de aglomerados muito finos com tamanho médio na faixa de 18 a 22 nm.

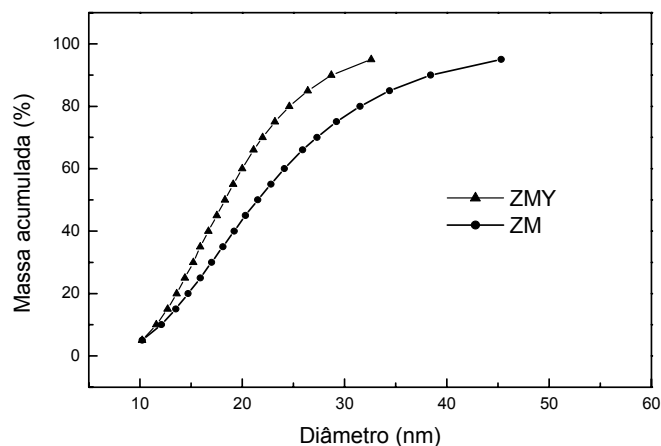


Figura 1 – Distribuição granulométrica, obtida pela técnica de QELS (*Quasi Elastic Light Scattering*), das amostras após calcinação a 550 °C e moagem, em moinho de alta energia, por 4 horas.

As micrografias obtidas por MEV das amostras calcinadas a 550 °C estão na Fig. 2. Verifica-se a presença de aglomerados de morfologia arredondada com partículas finas (inferiores a 1 µm), concordando com os resultados de análise, de distribuição granulométrica, apresentados na Fig. 1.

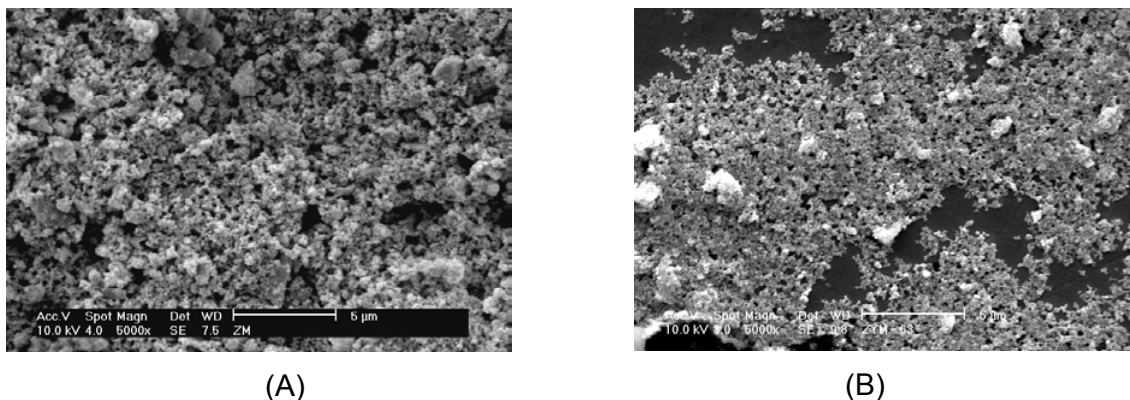


Figura 2 – Micrografias obtidas por MEV, das amostras ZM (A) e ZMY (B) calcinadas a 550 °C por 1h.

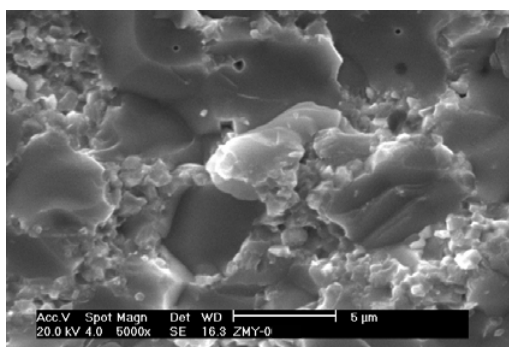
Verifica-se que os valores de área superficial específica, obtidos pelo método BET, relacionados na Tab. 2 são elevados, revelando que os pós preparados

apresentam boa reatividade e indicam uma coerência com as partículas finas apresentadas na Fig. 2 (A) e Fig. 2 (B).

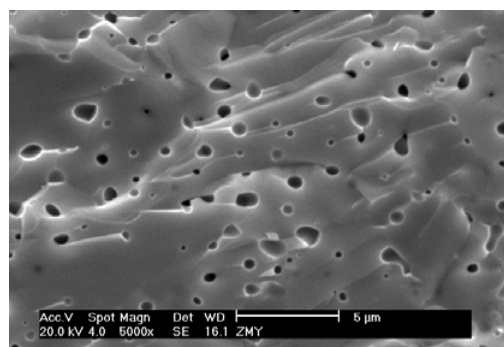
Tabela 2 – Área superficial específica determinada pelo método BET das amostras calcinadas a 550^oC

Amostra	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)
ZM	64,8
ZMY	60,1

Na Fig. 3 estão as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura, das amostras ZM e ZMY. A superfície de fratura da amostra ZM apresentou caráter intergranular e transgranular Fig. 3 (A). A fratura de caráter intergranular é observada pela presença de grãos menores de fase monoclinica da zircônia. Nos grãos maiores são observados fratura de caráter transgranular da fase cúbica. A microestrutura mostrada na Fig. 3 (A) é típica de cerâmicas do tipo ZrO₂-MgO, destacando-se os grãos de c-ZrO₂ (maiores) e m-ZrO₂ (menores). Para estas cerâmicas, o tamanho médio dos grãos de c-ZrO₂ é de aproximadamente 5,5 μm e de 1, 5 μm para m-ZrO₂¹², estas dimensões podem ser verificadas na Fig. 3 (A). Na amostra ZMY foi verificado somente superfície de fratura de caráter transgranular, como mostrado na Fig . 3 (B). A observação exclusivamente de fratura transgranular sugere a ausência da fase monoclinica na amostra ZMY.



(A)



(B)

Figura 3 - Superfície de fratura da amostra ZM (A) e da amostra ZMY (B), sinterizadas a 1500 °C por 1h.

Os padrões de difração de raios X das amostras sinterizadas são apresentados na Fig. 4 e Fig. 5. Na amostra ZM (Fig. 4) observa-se a presença predominante da $c\text{-ZrO}_2$ (zirconia de fase cúbica) e traços de $m\text{-ZrO}_2$ (zirconia de fase monoclinica) verificados pelas reflexões dos planos $m(-111)$ e $m(111)$. Na amostra ZMY, os picos de DRX da $m\text{-ZrO}_2$ são muito atenuados. A $c\text{-ZrO}_2$ é predominante nesta amostra, concordado com a micrografia apresentada anteriormente (Fig. 3 (B)), onde não se observa a presença da $m\text{-ZrO}_2$.

Os resultados acima obtidos estão de acordo com o esperado, pois a presença de ítria no sistema MgO-ZrO_2 inibe a formação de $m\text{-ZrO}_2$, pela estabilização da fase cúbica¹³.

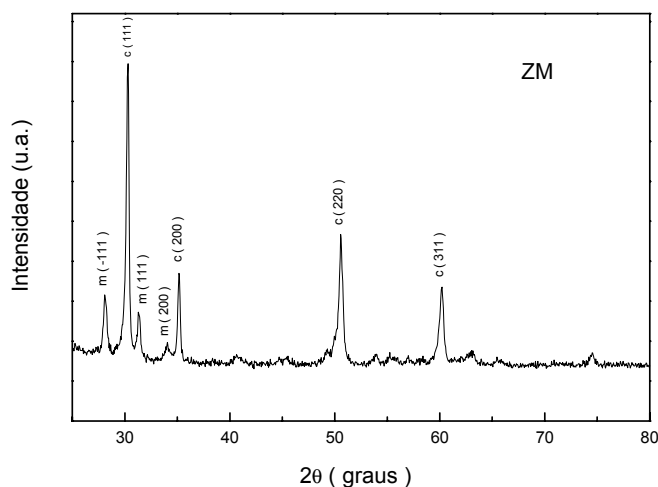


Figura 4 - Difratoograma da amostra da amostra ZM sinterizada a 1500 °C por 1h.

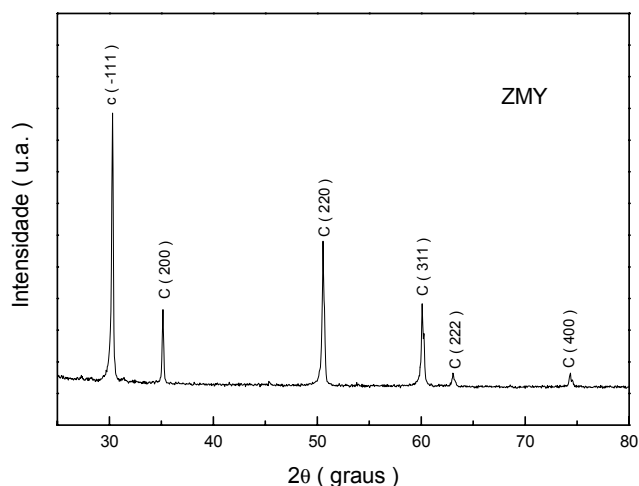


Figura 5 - Difratoograma da amostra ZMY sinterizada a 1500 °C por 1h.

Os valores de dureza Vickers (H_V) e tenacidade à fratura (K_{IC}) estão mostrados na Tab. 3. Observa-se que houve um aumento na dureza e diminuição da tenacidade à fratura do material, pela adição de ítria.

Tabela 3 - Valores de dureza e tenacidade das cerâmicas das amostras ZM e ZMY sinterizadas a 1500 °C por 1h.

Amostra	Dureza H_V (GPa)	Tenacidade à fratura K_{IC} (MPa.m ^{1/2})
ZMY-00	10,90 ± 0,32	6,63 ± 0,51
ZMY-14	11,58 ± 0,22	4,39 ± 0,09

Comparando os resultados apresentados na Tab. 3, verifica-se que os valores de dureza obtidos no presente trabalho são compatíveis com os apresentados na literatura^{12, 14, 15, 16, 17}. Como citado anteriormente, a tenacidade das cerâmicas do sistema MgO-ZrO₂ depende principalmente do mecanismo de transformação induzida dos precipitados tetragonal (t-ZrO₂) metaestável confinados na matriz cúbica. Para o desenvolvimento destes precipitados de t-ZrO₂, é necessário o tratamento térmico de envelhecimento (*ageing*) após a sinterização. O tratamento térmico posterior à sinterização (*ageing*) em temperaturas entre 1400 e 1500°C é muito importante, pois as propriedades mecânicas e elétricas de cerâmicas à base de zircônia estabilizada com magnésia, Mg-PSZ, são otimizadas por este processamento¹⁸. No presente estudo não se efetuou o tratamento térmico posterior a sinterização, assim os resultados das propriedades mecânicas de dureza Vickers H_V e tenacidade à fratura K_{IC} ainda podem ser aumentados por este processamento. Por exemplo, MESCHKE¹⁹ obteve um aumento na tenacidade à fratura da cerâmica do tipo (Mg-Y)-PSZ, de 6,0 Mpa m^{1/2} para 11,2 Mpa m^{1/2} por tratamento térmico posterior a sinterização.

CONCLUSÕES

Foram preparados pós precursores de ZrO₂-MgO-Y₂O₃ pelo método coprecipitação. Após a calcinação a 550 °C e moagem, os pós apresentaram

tamanho médio de aglomerados entre 18 a 22 nm e área superficial específica entre 60 a 65 m² g⁻¹. Estes pós sinterizados a 1500 °C por 1h, resultaram em cerâmicas com valores de dureza Vickers (H_v) superiores a 10 GPa e tenacidade à fratura (K_{IC}) de 6,63 e 4,39 para cerâmica do tipo (Mg-PSZ) e (Mg-Y)-PSZ respectivamente. A análise por DRX revelou que em ambas as cerâmicas a fase cristalina cúbica é a predominante. Na amostra com Y₂O₃, a fase monoclinica praticamente não foi observada.

BIBLIOGRAFIA

- 1- GLUSHKOVA, V. B.; KOHLER, E. K.; KUZNETSOV, A. K.; TICHONOV, P. A., "*Rare-Earth Elements in Ternary Solid Solutions Based on Zirconia*", International Symposium on Rare Earth Elements, Paris; Grenoble, France 05 may1969; Centre National de la Recherche Scientifique, 75-Paris (France), Rare Earth Elements, Vol. 1, Les Elements des Terres Rares, Vol. 1, Paris, France, Centre National de la Recherche Scientifique, p. 209-220, 1970.
- 2- STUBICAR, N.; BERNANEC, V.; STUBICAR, M.; POPOVIC, D.; KAYSSER, W. A.; X-ray diffraction study of microstructural evolution of some MgO-Y₂O₃-ZrO₂ powders mixtures ineded by hig-energy ball milling, **J. Alloys Comp.**, 379, p. 216-221, 2004.
- 3- YAHIMA, M.; KAKINA, M., Synthesis of tetragonal (t')zirconia-calcia solid solution by pyrolysis of organic precursors and coprecipitation route, **J. Mat. Res.**,11, solution by pyrolysis of organic precursors and coprecipitation route, **J. Mat. Res.**, 11, 6, p.1410-1420, 1996.
- 4- BALMER, M. L.; LANGE, F. F.; LEVI, C. G., Metastable phase selection and partitioning in ZrO₂-MgO processed from liquid precursors, **J. Am.Ceram. Soc.**, vol.75, 4, p.946-952, 1992.
- 5- PANOVA, T. I.; SAVCHENKO, E. P. ; ROSHCHINA, E. V. ; GLUCHOVA, V. B., Comparative evaluation of methods of preparing partially stabilized zirconium dioxide, **Zuhurnal Prikladnoi Khimii**, V. 63, 1, p.100-105, 1990.
- 6- SETTU, T., Characterization of MgO-ZrO₂ precursor powders prepared by in-situ peptisation of coprecipitated oxalate gel, **Ceram. Int.**, 26, p. 516-521, 2000.
- 7- YAMAGATA, C. **Influência das condições de síntese por precipitação nas características da zirconia estabilizada com MgO e aplicação no sistema**

- ZrO₂-MgO-Y₂O₃**. 2004, 162p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.
- 8- IOST, A.; BIGOT, R., Indentation size effect: reality or artifact? , **J. Mat. Sci.**, v. 31, p.3573-3577, 1996.
 - 9- NIIHARA, K., A fracture mechanics analysis of indentation- induced Palmqvist crack in ceramics, **J. Mat. Sci. Lett.**, p.221-223, 1983.
 - 10- CHAN, K. S., CHUAH, G. K., JAENICKE, S., Preparation of stabilized, high surface area zirconia, **J. Mater. Sci. Lett.** 13, p. 1579-1581, 1994.
 - 11- GARVIE, R. C.; GOSS, M. F.; Intrinsic size dependence of phase transformation temperature in zirconia microcrystals, **J. Mat. Sci.**, 21, p. 1253-1257, 1986.
 - 12- FUE, J. F.; VIRKAR, A. V., Fabrication, microstructural characterization, and mechanical properties of polycrystalline t'-zirconia, **J. Am. Ceram. Soc.**, 73, p. 3650, 1990.
 - 13- ZHANG, Q.; WU, H. Z.; CHEN, Y. R.; LIU, W. X.; YUAN, Q. M. , Thermal stability and microstructural development of fine-grained (Y-Mg)-PSZ/MgAl₂O₄ ceramics, **J. Eur. Ceram. Soc.**, 18, p. 647-651, 1998.
 - 14- ABRAHAM, I.; GRITZNER, G., Mechanical properties of doped cubic zirconia ceramics, **J. Mat. Sci. Lett.** , 12, p. 995-997, 1993.
 - 15- SATO, T.; ENDO, T.; SHIMADA, M.; Hydrothermal corrosion magnesia partially-stabilized zirconia, **J. Mat. Sci.**, 26, p. 1345-1350, 1991.
 - 16- DUH, J.; DAÍ, H. T.; Sintering, microstructure, hardness, and fracture toughness behavior of Y₂O₃-CeO-ZrO₂, **J. Am. Ceram. Soc.**, 71, 10, p. 813-819, 1988.
 - 17- MONTROSS, C. S., Precipitation and bulk property behavior in yttria-magnesia-zirconia ternary system, **Br. Ceram. Trans. J.**, 90, p. 175-178, 1991.
 - 18- HANNINK, R. H., Microstructural development of sub-eutectoid aged MgO-ZrO₂ alloys, **J. Mat. Sci.**, 18, p.457-470, 1983.
 - 19- MESCHKE, F.; CLAUSSEN, N.; DE PORTU, G.; RODEL, J., Microstructure and thermal stability of fine-grained(Y-Mg)-PSZ ceramics with alumina additions, **J. Eur. Ceram. Soc.**, 17, p. 843-850, 1997.

SYNTHESIS CHARACTERIZATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF ZrO₂-MgO/Y₂O₃ BASED CERAMICS

ABSTRACT

Zirconium, magnesium and yttrium hydroxide were precipitated at optimized conditions to obtain precursors powders of ZrO₂-MgO and ZrO₂-MgO-Y₂O₃ based ceramics. The morphology and size distribution of the particles, crystalline phases and specific surface area of obtained powders were characterized. Techniques such as XRD, Laser diffraction (QELS - *Quasi Elastic light scattering*), BET and SEM were used. Agglomerated medium size between 18 and 22 nm and specific surface area higher than 60 m².g⁻¹ were achieved. The ceramics obtained after powders sintering were submitted to mechanical tests by Vickers indentation technique and the results were compared. Y₂O₃ addition promoted an increase of the hardness and total stabilization of cubic crystalline phase.

Key words: MgO-Y₂O₃-ZrO₂, co precipitation, microstructure, hardness.