



UNICAMP

## ESTUDO DA TRANSFORMAÇÃO DE FASE TETRAGONAL + MONOCLÍNICA DE Y-TZP.

H. Basani,

Coordenadoria para Projetos Especiais - COPESP.

J. C. Bressiani, Ana H. A. Bressiani

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN.



cbecimat

*Amostras de Y-TZP contendo 3 mol% de ítria foram empregadas no estudo da estabilidade estrutural sob feixe eletrônico concentrado em microscópio eletrônico de transmissão e sob diferentes fluxos neutrônicos integrados no reator nuclear do IPEN. O acompanhamento da variação da quantidade de fase tetragonal nas amostras antes e após a irradiação neutrônica foi feito por difratometria de raios X.*

### Introdução

A zircônia pura apresenta três formas cristalinas: monoclinica, tetragonal e cúbica. A fase monoclinica é estável até aproximadamente 1170°C, transformando-se posteriormente em tetragonal, que tem seu campo de estabilidade até 2370°C. A partir dessa temperatura a fase cúbica é estável até o ponto de fusão da zircônia a 2680°C (1).

A transformação de fase tetragonal + monoclinica é martensítica, sendo acompanhada por uma expansão anisotrópica de 3 a 5 % em volume, o que praticamente inviabiliza o emprego da zircônia pura, pois a mudança de volume provoca a ruptura das peças. Contudo, a adição de óxidos como CaO, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre outros, permite a retenção das estruturas cúbica e tetragonal à temperatura ambiente. O controle microestrutural que inclui tamanho e distribuição de grãos ou partículas de zircônia e quantidade de fases tem papel fundamental na obtenção de peças cerâmicas à base de zircônia com as propriedades mecânicas desejadas.

As partículas ou grãos de zircônia podem não sofrer transformação mesmo abaixo das temperaturas esperadas, se mantidas sob certas condições de dopagem, tamanho de grão e constrição provocada pelos grãos ou partículas adjacentes, permanecendo então em um estado meta-estável (2). Se a constrição for retirada, por exemplo, pelo movimento de uma trinca, a transformação pode ocorrer aumentando deste modo a resistência à propagação da trinca no material. A transformação tetragonal + monoclinica pode

então ser utilizada como mecanismo de aumento da tenacidade de cerâmicas contendo zircônia.

Neste trabalho estudou-se a estabilidade da zircônia tetragonal policristalina com 3 mol% de ítria sob feixe eletrônico e neutrônico.

### Procedimento experimental

Pó atomizado da Toyo Soda com 3 mol% de ítria foi empregado para a obtenção de amostras de Y-TZP por compactação uniaxial e sinterização a 1500°C por 1, 2, 3 e 5 horas ao ar em forno resistivo. A determinação da densidade das amostras sinterizadas foi feita pelo método hidrostático fornecendo valores maiores de 98,6 % da densidade teórica e a quantidade de fase tetragonal determinada por difratometria de raios X forneceu resultados maiores de 98 % em volume para todas as amostras analisadas (3). Microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para observação das superfícies polidas e atacadas termicamente das amostras sinterizadas. A figura 1 apresenta uma micrografia típica, não se observando grãos com crescimento exagerado (cúbicos), o que evidencia a boa distribuição do estabilizante. Amostras para observação por microscopia eletrônica de transmissão foram preparadas através de corte com disco diamantado na forma de discos de 3 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, desbaste em carbetto de silício, polimento em pasta diamantada até espessura de 80 µm e afinamento em canhão iônico (4-6 kV). Após a preparação a amostra sofreu tratamento térmico a 1200°C por 15 minutos para que a fase monoclinica

transformada na preparação da amostra retornasse à forma tetragonal. As amostras de Y-TZP foram observadas em microscópio eletrônico de transmissão Jeol-200C para verificação da homogeneidade microestrutural e da instabilidade estrutural da fase tetragonal sob o feixe eletrônico.

Regiões próximas ao furo e regiões com trincas (figura 2) apresentam grãos de estrutura monoclinica, devido à falta de constrictão, apesar do tratamento térmico feito nessas amostras.

No início da observação em MET verifica-se nas regiões espessas a existência unicamente de grãos tetragonais (figura 3), concordando com os resultados de difratometria de raios X. Com a incidência do feixe eletrônico pode-se observar o início da transformação tetragonal  $\rightarrow$  monoclinica. A figura 4 apresenta um grão tetragonal onde há a formação de maclas decorrentes do início da transformação de fase. Os grãos de Y-TZP são instáveis sob a ação do feixe eletrônico, ocorrendo a transformação em grandes áreas.

Para o estudo da estabilidade estrutural sob feixe neutrônico empregou-se amostra de Y-TZP sinterizada a  $1500^{\circ}\text{C}$  por 1 hora, sendo seccionada com disco de diamante na forma de seis cilindros de 9 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. As superfícies dos cilindros foram desbastadas e polidas cuidadosamente para determinação da porcentagem de fase tetragonal por difratometria de raios X  $/4/$ . Em seguida foram introduzidos no reator IEA-R1 do IPEN com fluxo neutrônico instantâneo de  $5 \cdot 10^{12}$   $\text{n/cm}^2 \cdot \text{s}$  por 8, 40, 160 e 200 horas fornecendo

portanto fluxos integrados de  $1,4 \cdot 10^{17}$ ,  $7,2 \cdot 10^{17}$ ,  $2,9 \cdot 10^{18}$  e  $3,8 \cdot 10^{18}$   $\text{n/cm}^2$  respectivamente. Após cada intervalo de tempo de irradiação, aguardou-se um período de aproximadamente 60 dias para se atingir condições seguras de manipulação do material irradiado para a determinação da quantidade de fase tetragonal transformada. Os valores obtidos são mostrados na tabela I.

Pode-se observar que as amostras que iniciaram o estudo com 100% de fase tetragonal tiveram um decréscimo de em média 10% após 8 horas de irradiação, e para tempos superiores a este não se verificou variação sensível da quantidade de fase tetragonal, indicando certa estabilidade dessa fase sob feixe neutrônico. Uma outra característica observada apresentada pelas amostras de números 4, 5 e 6 é que ao serem introduzidas no reator apresentavam porcentagem de fase tetragonal de 94, 93 e 86% em volume respectivamente e apenas a de número 5 mostrou queda na quantidade de fase tetragonal.

O estudo de irradiação mostrou que nêutrons térmicos provocam a transformação de fase tetragonal  $\rightarrow$  monoclinica em cerca de 10% em amostras com 100% de fase tetragonal, considerando-se os fluxos neutrônicos empregados nas condições desse estudo. Observou-se também que amostras com menor quantidade de fase tetragonal não apresentaram transformação de fase sob os diferentes feixes neutrônicos utilizados, indicando que os nêutrons apenas auxiliam a transformação dos grãos que estão em condições próximas de se transformarem.

Tabela I - Resultados de determinação de fase tetragonal (%) no Y-TZP irradiado em diferentes períodos de tempo sob fluxo de nêutrons térmicos.

| AM | 00 h       | 08 h         | 40 h       | 160 h        | 200 h      |
|----|------------|--------------|------------|--------------|------------|
| 1  | 100        | 91 $\pm$ 1   | 90 $\pm$ 1 |              | 90 $\pm$ 5 |
| 2  | 100        | 93 $\pm$ 0,3 | 87 $\pm$ 1 |              |            |
| 3  | 100        | 90 $\pm$ 0,3 |            | 95 $\pm$ 0,2 |            |
| 4  | 94 $\pm$ 2 | 93 $\pm$ 1   |            |              |            |
| 5  | 93 $\pm$ 1 | 84 $\pm$ 1   |            |              |            |
| 6  | 86 $\pm$ 1 | 87 $\pm$ 0,3 |            |              |            |

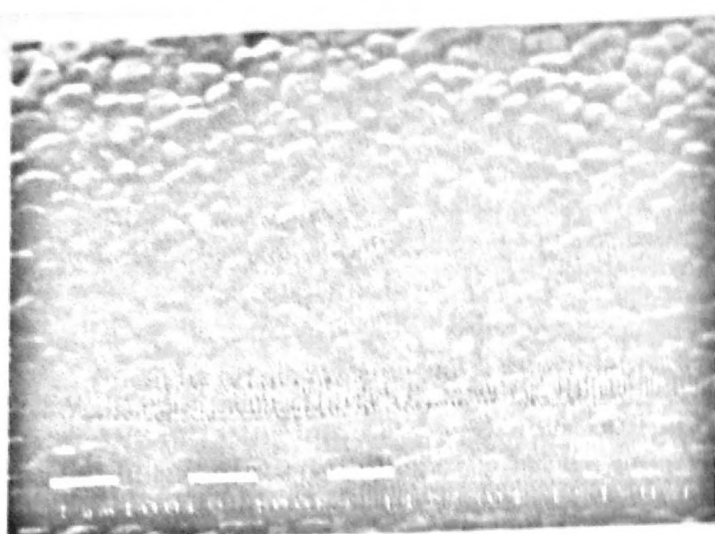


Figura 1- Micrografia eletrônica de varredura mostrando homogeneidade microestrutural e ausência de grãos de estrutura cúbica.

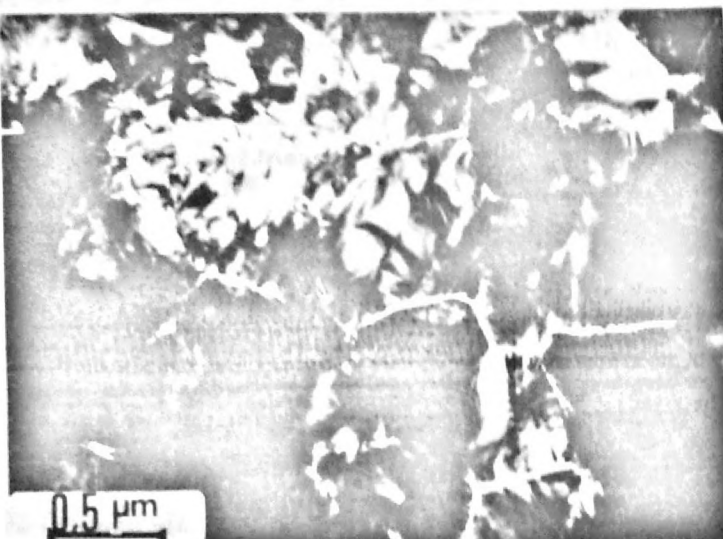


Figura 2- Micrografia eletrônica de transmissão de região monoclinica próxima a trinca existente no material.



Figura 3- Micrografia eletrônica de transmissão de região tetragonal.

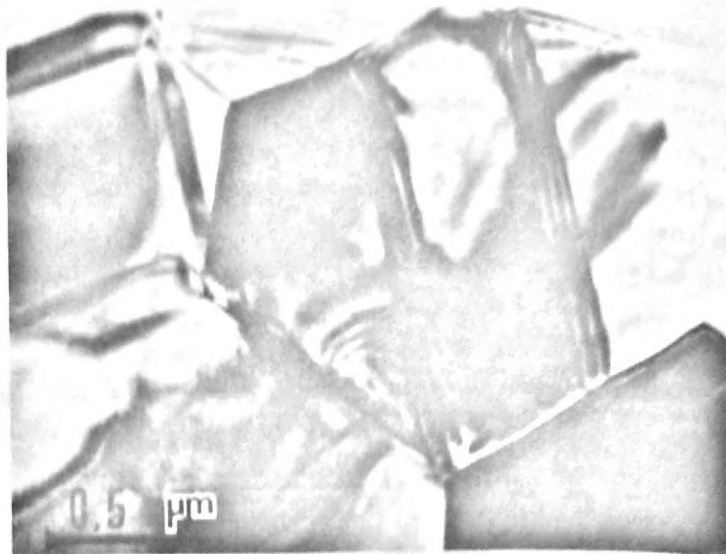


Figura 4- Micrografia eletrônica de transmissão de região com grãos tetragonais apresentando início de formação de maclas.

#### Conclusões

A Zircônia Tetragonal Policristalina mesmo com 3 mol% de ítria apresenta instabilidade estrutural sob feixe eletrônico concentrado quando observada em microscópio eletrônico de transmissão.

Sob as condições de irradiação neutrônica empregadas neste estudo observou-se que só ocorre transformação de fase tetragonal + monoclinica nos grãos que estão em condições próximas a se transformar, o que permite prever a utilização de peças desse material sob condições de irradiação com nêutrons térmicos, desde que devidamente processadas.

#### Referências

- [1] SUBBARAO, E. C. Zirconia - an Overview; Heuer A. H. and Hobbs L. W. eds, in *Science and Technology of Zirconia - Advances in Ceramics*, Vol. 3, Amer. Ceram. Soc., 1-24, EUA, 1981.
- [2] LANGE, F. F. Transformation toughening Part I - Size effects associated with the thermodynamics of constrained transformations; *J. Mater. Sci.*, 17(1): 225-234, 1982.

[3] BASANI H., BRESSIANI J.C., BRESSIANI A.H.A.; *Análise microestrutural e propriedades mecânicas de Y-TZP*; *Anais do XXXV Congresso Brasileiro de Cerâmica*; 489-496; Belo Horizonte; 1991.

[4] GARVIE, R.C.; NICHOLSON, P.S. Phase analysis in zirconia systems; *J. Am. Ceram. Soc.*, 55 (6): 303-305, 1972.

Summary

Zirconia with 3 mol% of yttria samples have been used for the study of structural stability under electronic beam in the transmission electronic microscope and under different integrated neutronic beams in the IPEN nuclear reactor. The variation of the content of tetragonal phase prior and after neutronic irradiation has been made by X-ray diffractometry.