

## Influência da adição de ítria na microestrutura e tenacidade à fratura de cerâmicas de zircônia - 9 mol% de céria

Cristiane A.B. Menezes, Dolores R.R. Lazar,  
Valter Ussui, José O.A. Paschoal  
IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Travessa R, 400 - Cidade Universitária  
CEP: 05508 - 900 São Paulo -SP  
cmenezes@net.ipen.br  
drlazar@net.ipen.br  
vussui@net.ipen.br  
paschoal@net.ipen.br

### Resumo

Neste trabalho são descritos os procedimentos de síntese por co-precipitação, o processamento cerâmico e a caracterização de amostras de zircônia - céria - ítria, onde o teor de céria foi fixado em 9 mol% e o de ítria variado na faixa de 1 a 5 mol%.

A caracterização dos pós foi realizada por análises de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, determinação da distribuição granulométrica por difração a laser e da área de superfície específica por adsorção gasosa. As pastilhas sinterizadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e determinação da densidade pelo princípio de Arquimedes. Para a avaliação das propriedades mecânicas desses produtos foi adotada a técnica de impressão Vickers, a qual permite a determinação dos valores de dureza e de tenacidade à fratura.

Palavras-chave:  $ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3$ , co-precipitação, sinterização, microestrutura, tenacidade à fratura.

### Abstract

This paper describes the synthesis of  $ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3$  powders by coprecipitation, the ceramic processing and the characterization of these powders and pellets. The ceria content was fixed at 9 mol% and the yttria content was varied from 1 to 5 mol%.

The powder characterization was performed by using X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy ( SEM ). The particle size distribution and the specific area were determined by laser diffraction and gas adsorption, respectively. The microstructure of as-sintered pellets was investigated by SEM. The bulk density was measured by the Archimedes method. Mechanical properties were evaluated by using the Vickers indentation technique which allows the determination of hardness and fracture toughness.

Keywords:  $ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3$ , coprecipitation, sintering, microstructure, fracture toughness.

## Introdução

A degradação das propriedades mecânicas das cerâmicas à base de zircônia pode ser resultante da transformação tetragonal → monoclínica, que ocorre na etapa de resfriamento, subsequente à sinterização. Esta transformação provoca uma variação de volume de aproximadamente 3 a 5%, alteração esta suficiente para causar falhas e trincas nas peças cerâmicas. Por esta razão, esta mudança de fases deve ser evitada com a dopagem da zircônia<sup>[1-2]</sup>.

Neste contexto, a zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria ( Y-TZP ) tem sido indicada para aplicações estruturais por apresentar valores elevados de tenacidade e de resistência mecânica, se o tamanho de grão for inferior a 1  $\mu\text{m}$ . No entanto, apesar da boa resistência ao desgaste e baixo coeficiente de fricção, as cerâmicas de zircônia - ítria sofrem degradação em temperaturas inferiores a 300°C em presença de umidade, devido à formação de macro e microtrincas. Neste caso, a deterioração das propriedades mecânicas está associada à transformação espontânea, para a estrutura monoclínica estável, dos cristais tetragonais metaestáveis<sup>[3-5]</sup>.

A céria, por sua vez, tem-se mostrado, sob certos aspectos, um melhor dopante do que a ítria em cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina. Apesar das cerâmicas Ce - TZP apresentarem valores menores de resistência à ruptura por flexão (~ 500 MPa), comparada a Y-TZP ( 1300 MPa), devido ao crescimento exagerado de grãos, esses materiais possuem tenacidade à fratura e estabilidade térmica mais elevadas, em consequência da temperatura inferior de transformação tetragonal → monoclínica deste sistema<sup>[6]</sup>.

Com a finalidade de melhorar a resistência da Ce-TZP e a estabilidade térmica da Y-TZP, Duh e colaboradores<sup>[7-10]</sup> realizaram vários estudos relacionados ao sistema ternário  $\text{ZrO}_2$  -  $\text{CeO}_2$  -  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Esses pesquisadores basearam-se no fato de que o óxido de ítria inibe o crescimento de grão, propiciando a redução da temperatura de transformação tetragonal → monoclínica; enquanto que a céria estabiliza a fase tetragonal em temperaturas inferiores às causadas pela adição da ítria.

Considerando-se a importância de evitar a degradação das cerâmicas de Y-TZP mantendo-se valores elevados de dureza e de tenacidade à fratura, o objetivo do presente trabalho é a determinação de condições otimizadas de obtenção de cerâmicas de zircônia - céria - ítria.

O processo empregado para a preparação dos pós cerâmicos de zircônia - céria - ítria foi a co-precipitação de hidróxidos desses elementos, também conhecida como precipitação simultânea. Esta técnica tem sido adotada, pois oferece a oportunidade de se controlar a composição química, a estrutura cristalina, a forma e o tamanho das partículas, gerando, conseqüentemente, produtos sinterizados com melhores propriedades. O processamento utilizado foi estabelecido com base em estudos anteriores, realizados para o desenvolvimento de cerâmicas de  $\text{ZrO}_2$  - 3 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ <sup>[11-15]</sup>.

## Parte experimental

As matérias primas empregadas compreenderam:

- oxiclreto de zircônio, preparado por dissolução clorídrica do hidróxido de zircônio com pureza de 99,5% em  $ZrO_2$ , o qual foi produzido na Usina Piloto de Zircônio do IPEN.
- cloreto de cério, obtido a partir de dissolução clorídrica de concentrados de cério com pureza superior a 90%, preparados por precipitação fracionada.
- cloreto de ítrio, com aproximadamente 75% em peso de  $Y_2O_3$  e 25% em peso de óxidos de terras raras pesadas, preparado por dissolução clorídrica de um carbonato de terras raras, proveniente da Nuclemon.

O processo de co-precipitação consistiu na adição das soluções de partida, contendo os sais correspondentes, à solução de hidróxido de amônio, sob agitação vigorosa e constante. Como pode ser observado na tabela I, foram preparadas 5 amostras variando-se o teor de estabilizante.

Tabela I: Composição molar das amostras preparadas e suas respectivas codificações.

código	composição (porcentagem molar)		
	$ZrO_2$	$CeO_2$	$Y_2O_3$
1Y9Ce	90	9	1
2Y9Ce	89	9	2
3Y9Ce	88	9	3
4Y9Ce	87	9	4
5Y9Ce	86	9	5

A rota de co-precipitação envolveu também etapas de filtração, lavagens, tratamento dos precipitados por destilação azeotrópica e calcinação a  $800^\circ C$  por 1 hora. Os óxidos obtidos foram submetidos à moagem em meio alcoólico por aproximadamente 15 horas. Por sua vez, o processamento dos pós em questão envolveu etapas de compactação uniaxial e isostática, utilizando -se pressões de  $1 \text{ ton/cm}^2$  e 30000 psi, respectivamente. Posteriormente, as pastilhas obtidas foram submetidas à sinterização a  $1500^\circ C$  por 1 hora.

Os pós calcinados foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, determinação da área específica pela técnica de adsorção gasosa ( B.E.T. ) e da distribuição granulométrica por difração a laser.

A caracterização das peças sinterizadas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura e determinação da densidade pelo princípio de Arquimedes. Para avaliação das propriedades mecânicas foi utilizado o método de microdureza Vickers, empregando-se cargas de 49 N para a amostra 5Y9Ce e 306 N para as demais. A dureza da amostra é dada pela razão entre a carga e a área resultante da impressão<sup>[16]</sup>:

$$H_v = \alpha \times \frac{P}{d^2} \quad (1)$$

onde,  $H_v$  é a dureza Vickers ( GPa );

$\alpha = 1,8544$  ( no caso de utilização de um penetrador de diamante piramidal com ângulo de inclinação de  $136^\circ$  )

$P$  é a carga ( N ) e

$d$  é a diagonal da impressão de base quadrada obtida ( m ).

A tenacidade à fratura foi calculada empregando-se a equação ( 2 ) desenvolvida por Shetty, Wright, Mincer e Clauer<sup>[17]</sup>, adequada à indentação com trincas do tipo Palmqvist, comuns em cerâmicas à base de zircônia.

$$K_{IC} = 0,0319 \times \frac{P}{a \times l^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

onde,  $K_{IC}$  é a tenacidade à fratura ( MPa )

$P$  é a carga ( N );

$a$  é o comprimento da semi-diagonal da impressão ( m ) e

$l$  é o comprimento da trinca ( m ).

### Resultados e discussão

As curvas de distribuição granulométrica dos pós são apresentadas na figura 1. Foi observado que os óxidos são constituídos por aglomerados com tamanho na faixa de 10 a 0,1  $\mu\text{m}$ . A presença dos aglomerados pode ser confirmada nas micrografias dos pós, obtidas por microscopia eletrônica de varredura ( figura 2 ).

Os valores elevados de área específica, na faixa de 40 - 60  $\text{m}^2/\text{g}$ , também dão indício da presença dos aglomerados, uma vez que os valores de tamanho de partícula calculados pela equação ( 3 ) desenvolvida por Johnson<sup>[18]</sup> indicam que os pós são constituídos por partículas submicrométricas.

$$D = \frac{6000}{\rho \times S} \quad (3)$$

onde,  $D$  é o tamanho de partícula calculado pela equação de Johnson ( nm );

$\rho$  é a densidade teórica do pó (  $\text{g} / \text{cm}^3$  ) e

$S$  é a área específica do pó (  $\text{m}^2 / \text{g}$  ).

Os valores de área específica e tamanho de partícula obtidos são apresentados na tabela II.

Tabela II: Valores de área específica, determinados por análise de adsorção gasosa, e de tamanho de partícula dos pós produzidos.

código da amostra	área específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	tamanho de partícula ( nm )
1Y9Ce	42,8	22
2Y9Ce	53,9	18
3Y9Ce	54,5	18
4Y9Ce	59,5	16
5Y9Ce	48,3	20

A partir de análises de difração de raios X dos pós foi observado um pico intenso em torno de  $2\theta = 30^\circ$ , o qual indica a presença de fase tetragonal. Contudo, como os picos mais relevantes da fase tetragonal e cúbica podem estar sobrepostos, não é possível afirmar, com esses dados, se a estrutura tetragonal é a

única fase presente nestas amostras. Neste caso, é necessário examinar as raias cujos valores de  $2\theta$  estejam situados entre  $74$  e  $76^\circ$ , o que está sendo realizado.

No que se refere à caracterização microestrutural das pastilhas obtidas, pode-se observar, pelas superfícies de fratura apresentadas na figura 3, que a amostra 1Y9Ce é a única que possui microestrutura homogênea, constituída por grãos pequenos e baixa porosidade. Nota-se também que as amostras 2Y9Ce, 3Y9Ce e 4Y9Ce apresentaram porosidade elevada, o que justifica os valores reduzidos de densidade “hidrostática” apresentados na tabela III. Por sua vez, nas amostras 4Y9Ce e 5Y9Ce verificou-se a presença de uma mistura de fases tetragonal / cúbica, evidenciada pela formação de grãos maiores dispersos na matriz tetragonal.

A predominância de um mecanismo que favoreça o crescimento de grão em detrimento da remoção da porosidade poderia ser o responsável pela reduzida densificação das amostras 2Y9Ce, 3Y9Ce e 4Y9Ce. Neste caso, existe a possibilidade de ter ocorrido o crescimento exagerado de grão ou recristalização secundária, o que causaria a criação de um estágio final, no qual não ocorre retração até valores em que as amostras atingiriam os limites da densidade teórica, como seria esperado. A recristalização secundária tende a ocorrer em amostras que apresentam poros fechados, não interceptados pelos contornos de grão<sup>[19]</sup>. Outra possível explicação para a baixa densificação das amostras, acima citadas, seria o favorecimento de mecanismos de difusão durante a sinterização que não causam retração, ou seja, mecanismos nos quais a fonte de átomos não seja o volume.

A porosidade resultante nas amostras também pode ter sido provocada pela presença dos aglomerados no pó de partida. Os aglomerados podem sofrer sinterização diferencial, resultando em grãos maiores ou em porosidade residual.

Os valores de dureza e tenacidade à fratura concordam com os previstos na literatura. Conforme observado na tabela III, valores elevados de densidade resultam em dureza mais elevada e cerâmicas de zircônia, cuja microestrutura é constituída por grãos tetragonais, possuem maior tenacidade à fratura ( como é o caso da amostra 1Y9Ce ).

Tabela III: Valores de densidade hidrostática, de dureza e de tenacidade à fratura das pastilhas de  $ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3$ .

código da amostra	densidade hidrostática ( $g/cm^3$ )	$H_v$ ( GPa )	$K_{IC}$ ( MPa )
1Y9Ce	5,65	6,24	6,50
2Y9Ce	4,97	2,94	5,64
3Y9Ce	4,75	3,14	5,07
4Y9Ce	4,80	3,51	4,87
5Y9Ce	6,00	11,83	3,97

## Conclusões

A amostra contendo 1 mol% de ítria, 9 mol% de céria e 90 mol% de zircônia foi considerada como a mais apropriada aos objetivos propostos, pois resultou em peças sinterizadas que apresentaram valores relativamente elevados de densidade, dureza e tenacidade à fratura.

Verificou-se, entretanto, que será necessário um estudo mais detalhado do processamento cerâmico e avaliação da cinética de sinterização do sistema  $ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3$ , com a finalidade de eliminar a porosidade e, conseqüentemente, atingir maiores valores de densidade. Após este estudo, as amostras obtidas serão submetidas a testes de envelhecimento em ambiente úmido a baixas temperaturas para avaliação do comportamento de degradação térmica.

### Agradecimentos

Ao CNPq pelo suporte financeiro e aos colegas Dra. Ana Helena A. Bressiani, Rosa M.R. Pasotti, Cecilia C. Guedes e Silva, Sandra A.C. Mello, Glauson A.F. Machado, Marília Dias C. Soares, Dr. Antônio Carlos Vieira Coelho ( POLI / Química ), Valquiria de Fátima Justo Kozievitch ( POLI / Química ), Carlos Eduardo Teixeira ( CTMSP ) e Marcos Augusto ( CTMSP ).

### Referências bibliográficas

- [ 1 ] STEVENS, R. *Zirconia and zirconia ceramics*. Magnesium Elektron, United Kingdom, 1986.
- [ 2 ] GREEN, D.J.; HANNINK, R.H.J.; SWAIN, M.V. *Transformation toughening of ceramics*. CRC, Boca Raton, 1989.
- [ 3 ] HERNANDEZ, M. T.; JURADO, J. R.; DURAN, P. Subeutectoid degradation of yttria - stabilized tetragonal zirconia polycrystal and ceria - doped yttria - stabilized tetragonal zirconia polycrystal ceramics. *J.Am.Ceram.Soc.*, v.74, n.6, p.1254-58, 1991.
- [ 4 ] LAWSON, S. Environmental degradation of zirconia ceramics. *J.Eur.Ceram.Soc.*, v.15, p.485-502, 1995.
- [ 5 ] SATO, T.; SHIMADA, M. Transformation of yttria-doped tetragonal  $ZrO_2$  polycrystals by annealing in water. *J.Am.Ceram.Soc.*, v.68, n.6, 1985.
- [ 6 ] TSUKUMA, K.; SHIMADA, M. Strength, fracture toughness and Vickers hardness of  $CeO_2$ -stabilized tetragonal  $ZrO_2$  polycrystals ( Ce-TZP ). *J.Mater.Sci.*, v.20, p.1178-84, 1985.
- [ 7 ] DUH, J.G.; DAI, H.T.; CHIOU, B.S. Sintering, microstructure, hardness and fracture toughness behaviour of  $Y_2O_3-CeO_2-ZrO_2$ . *J.Am.Ceram.Soc.*, v.71, p.813-19, 1988.
- [ 8 ] DUH, J.G.; LEE, M.Y. Fabrication and sinterability in  $Y_2O_3-CeO_2-ZrO_2$ . *J.Mater.Sci.*, v.24, p.4467-74, 1989.
- [ 9 ] DUH, J.G.; WAN, J.U. Developments in highly toughened  $CeO_2-Y_2O_3-ZrO_2$  ceramic system. *J.Mater.Sci.*, v.27, p.6197-6203, 1992.
- [ 10 ] WAN, J.U.; DUH, J.G. Effects of pH value and compact pressure on coprecipitated  $Y_2O_3-CeO_2-ZrO_2$ . *J.Mater.Sci.Lett.*, v.12, p. 575-7, 1993.

- [ 11 ] USSUI, V.; LEITÃO, F.; J.O.A. PASCHOAL Meios de moagem de  $ZrO_2 - Y_2O_3$ . In: 38<sup>o</sup> CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 18 a 21 junho de 1994, Blumenau, S.C. *Proceedings...*São Paulo, S.P., 1994, v.3, p. 1151-1156.
- [ 12 ] USSUI, V.; MENEZES, F.; MENEZES, C.A.B.; PASCHOAL, J.O.A. Síntese de pós cerâmicos de  $ZrO_2-CeO_2$  por co-precipitação. In: 39<sup>o</sup> CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 10 - 13 de junho, 1995, Águas de Lindóia, SP. *Proceedings...*São Paulo, S.P., 1995, v.1, p. 358-63.
- [ 13 ] USSUI, V.; LAZAR, D.R.R.; NOBRE, J.S.M.; CUNHA, S.M.; TICIANELLI, R.B.; LEITÃO, F.; PASCHOAL, J.O. A. Pós cerâmicos à base de zircônia e de terras raras com características físicas controladas. In: 11<sup>o</sup> CBECIMAT 11-14 dezembro, 1994, Águas de São Pedro, SP. *Proceedings...* São Paulo, S.P., 1995, v.2, p.885-88.
- [ 14 ] USSUI, V.; LAZAR, D.R.R.; MENEZES, F.; MENEZES, C.A.B.; PASCHOAL, J.O.A. Aplicação da técnica de destilação azeotrópica na síntese de pós cerâmicos à base de zircônio. In: 40<sup>o</sup> CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 12 - 15 de junho, 1996, Criciúma, S.C. *Proceedings...* São Paulo: Cerâmica, 1996, v.42, n.276, p. 415-18.
- [ 15 ] PASCHOAL, J.O.A . *Relatório final de atividades do Projeto Insumos Especiais para Novos Materiais*. ( Convênio FINEP-PADCT n<sup>o</sup> 54.91.0297.00 ). São Paulo: IPEN, Mar.1998.
- [ 16 ] IOST, A .; BIGOT, R. Indentation size effect: reality or artefact? *J.Mater.Sci.*, v.31, p.3573-3577, 1996.
- [ 17 ] SHETTY, D. K.; WRIGHT, P. N.; MINCER, A. H. ; CLAUER, A .H. Indentation fracture of WC-Co cermets. *J.Mater.Sci.*, v.20, p.1873-1882, 1985 apud PONTON, C.B.; RAWLINGS, R.D. Vickers indentation fracture toughness test. Part 1 - Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations. *Mater.Sci.Technol.*, v.5, p.865-872, 1989.
- [ 18 ] CADLE, R.D. Particle size determination. *Interscience*, p.93, 204-208, 1955.
- [ 19 ] COBLE, R.L. Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final state diffusion models. *J.Appl.Phys.*, v.32, n.5, p.787-792, 1961.

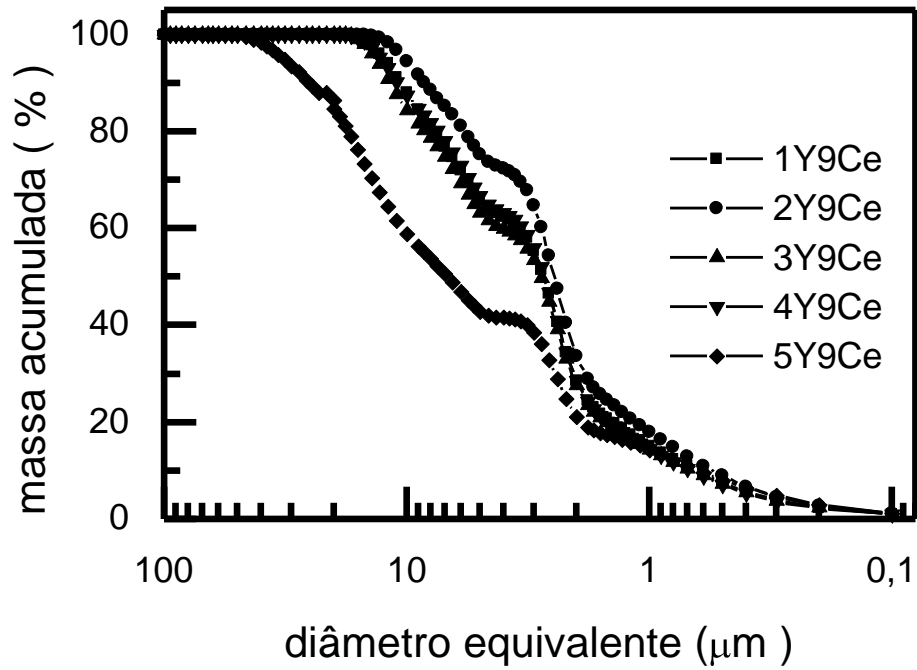


Figura 1: Curvas de distribuição granulométrica dos pós de  $ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3$ .

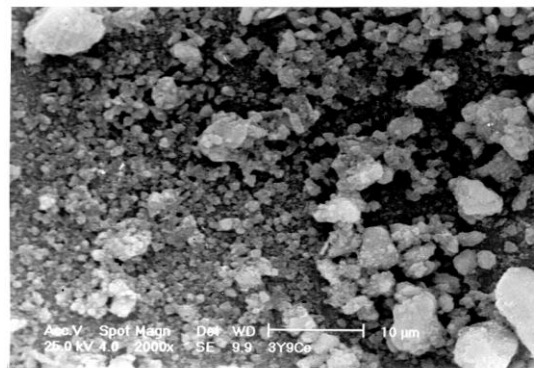
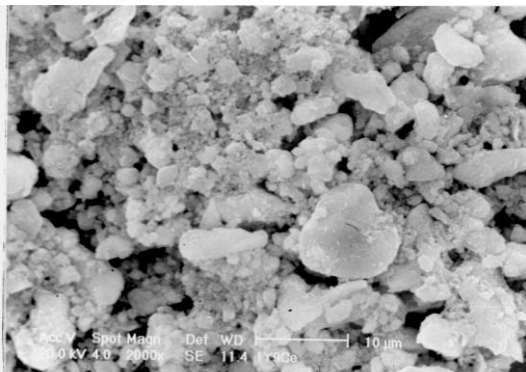
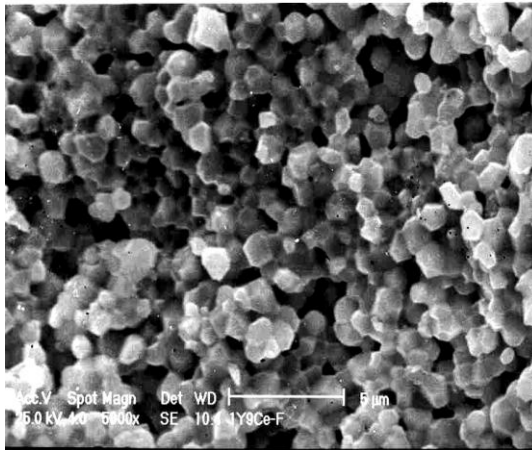
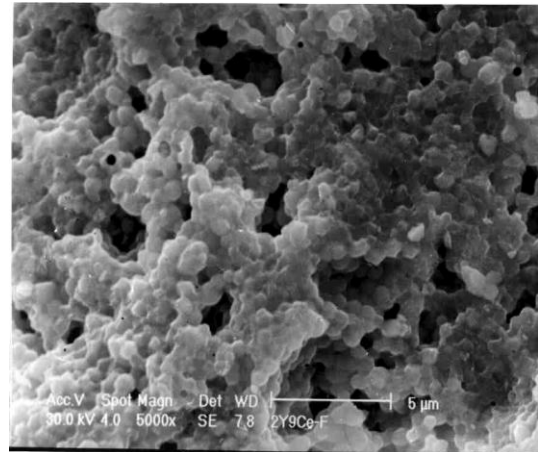


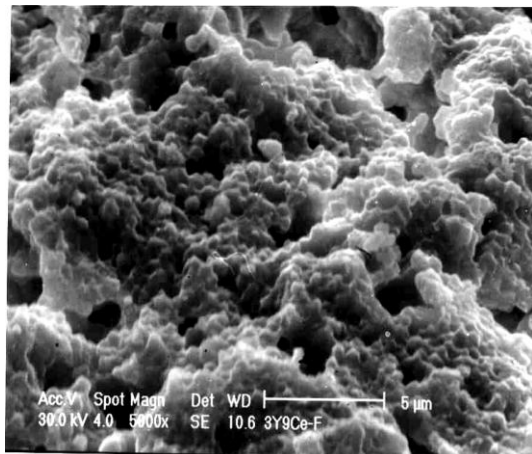
Figura 2: Micrografias, obtidas por M.E.V., de pós de  $ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3$ , calcinados a  $800^\circ C$  por 1 hora.



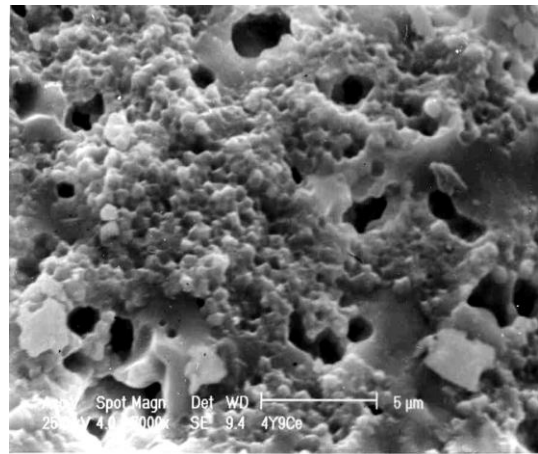
(a)



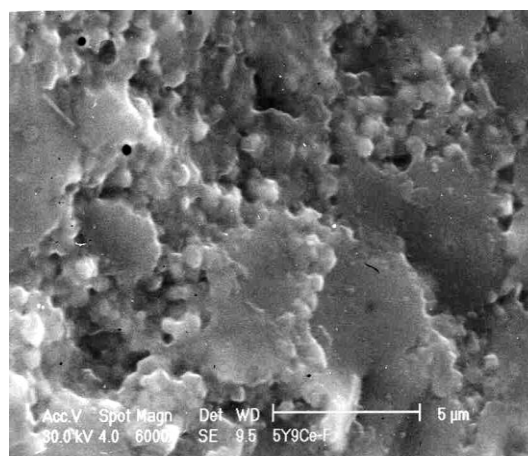
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 3: Superfícies de fratura das amostras (a) 1Y9Ce, (b) 2Y9Ce, (c) 3Y9Ce, (d) 4Y9Ce e (e) 5Y9Ce. Todas sinterizadas a 1500°C por 1 hora.