



PRESIDENCIA DA REPUBLICA
SECRETARIA DA CIENCIA E TECNOLOGIA

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-5372-PRE/1746

**CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA TETRAGONAL
POLICRISTALINA NO SISTEMA ZrO_2 - CeO_2 (Ce-TZP):
PREPARAÇÃO, CARACTERÍSTICAS E
PROPRIEDADES MECÂNICAS**

Maria do Carmo de A. Nono

INPE
São José dos Campos

**SECRETARIA DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

INPE-5372-PRE/1746

**CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA TETRAGONAL
POLICRISTALINA NO SISTEMA ZrO_2-CeO_2 (Ce-TZP):
PREPARAÇÃO, CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES
MECÂNICAS**

Maria do Carmo de A. Nono

**Aceito para apresentação no 36º Congresso Brasileiro de
Cerâmica, Caxambu, MG, 7-10, 1992**

**INPE
São José dos Campos**

CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA TETRAGONAL POLICRISTALINA NO SISTEMA ZrO_2 - CeO_2 (Ce-TZP): PREPARAÇÃO, CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES MECÂNICAS

Maria do Carmo de A. Nono

Laboratório Associado de Plasma
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
C.P. 515 - 12201 - São José dos Campos, SP

Neste trabalho são descritos e discutidos os resultados de um estudo das cerâmicas *Ce-TZP*, preparadas a partir de misturas convencionais dos pós de ZrO_2 e de CeO_2 (na faixa de composição de 8 a 16% molar de CeO_2). Foram inter-relacionados as características físicas e químicas dos pós com o comportamento de compactação a verde e com o grau de sinterização das cerâmicas. As cerâmicas sinterizadas apresentaram uma porosidade relativamente alta ($\cong 4\%$), devido às características do pó e da compactação não serem muito adequadas. As fases presentes foram analisadas por difração de raios-X e mostraram que estas cerâmicas podem sofrer transformação tetragonal \rightarrow monoclinica induzida por tensão externa aplicada. Os valores de resistência à flexão em 4 pontos, tenacidade à fratura por micropenetração *Vickers* e dureza superficial *Vickers* mostraram uma dependência com o teor de CeO_2 , com a microestrutura e com a temperatura de sinterização. As cerâmicas *Ce-TZP* apresentaram valores de resistência mecânica comparáveis aos publicados na literatura internacional.

TETRAGONAL ZIRCONIA CERAMICS IN ZrO_2 - CeO_2 SYSTEM (Ce-TZP): PREPARATION, CHARACTERIZATION AND MECHANICAL PROPERTIES

This paper describes and discuss the results achieved in a study about *Ce-TZP* ceramics prepared from conventional powder mixtures of ZrO_2 and CeO_2 (with composition in the range of 8 to 16 mol% CeO_2). Physical and chemical characteristics were related with the powder compactation behavior and with the sinterization state. The sintered ceramics showed a level of high porosity ($\cong 4\%$), mainly due to the fairly adequate powder characteristics and compactation. The crystalline phases were analysed from X-rays diffraction data and showed that these ceramics can present tetragonal-to-monoclinic stress induced transformation. The bending strength, fracture toughness and *Vickers* hardness results were influenced by CeO_2 content microstructure and sintering temperature. These *Ce-TZP* ceramics showed mechanical strength results comparable to those published in the international literature.

1. Introdução

As cerâmicas policristalinas de zircônia tetragonal estabilizada com cêria (*Ce-TZP*) são consideradas candidatas em aplicações como cerâmicas estruturais com alto desempenho. As cerâmicas *Ce-TZP* apresentam fase tetragonal metaestável na temperatura ambiente. Este material sofre transformação de fases tetragonal (*t*) → monoclinica (*m*) sob tensão aplicada. Esta transformação do tipo martensítica das partículas da fase tetragonal metaestável para a fase monoclinica é um mecanismo que absorve energia e, portanto, inibe a propagação de microtrincas na estrutura da cerâmica. Desta forma, estas cerâmicas podem apresentar altos valores de resistência à ruptura, tenacidade à fratura e dureza [1], [2], [3] e [4].

O material representativo das cerâmicas *TZP* é a zircônica tetragonal policristalina estabilizada com ítria (*Y-TZP*). Esta cerâmica pode apresentar uma resistência à flexão de até 1300 MPa com tenacidade à fratura de $10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ na temperatura ambiente. No entanto, as cerâmicas de *Y-TZP* apresentam uma considerável quantidade de transformação *t* → *m*, quando em presença de vapor de água e gases orgânicos e inorgânicos em temperaturas de 150 a 500°C. Esta diminuição da quantidade de fase tetragonal transformável resulta em uma diminuição nos valores dos parâmetros de resistência mecânica [3].

As cerâmicas *Ce-TZP* apresentam um grande potencial em aplicações como cerâmicas estruturais, pois embora possuam uma resistência mecânica inferior (500 a 800 MPa), a tenacidade à fratura é superior (até $20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$), comparadas com as *Y-TZP*. O que torna estas cerâmicas atrativas é o fato delas apresentarem uma excelente resistência à transformação *t* → *m* nas condições em que as cerâmicas *Y-TZP* falham [2], [3] e [5]. A fase tetragonal nas cerâmicas do sistema $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ é estável na temperatura ambiente para a faixa de composição de 10 a 20% molar de CeO_2 . Coyle et al. [1] produziram cerâmicas *Ce-TZP* com 10 a 20% molar de CeO_2 , usando mistura convencional dos pós de CeO_2 e ZrO_2 . Estes materiais apresentaram fase completamente tetragonal após sinterizados e tamanhos de grãos na faixa de 2 a 30 μm . Foram obtidos valores de resistência à flexão maiores que 500 MPa e de tenacidade à fratura superiores a $6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$. A empresa Tosoh (Japão) [5] e Tsukuma e Shimada [2] e [3] obtiveram valores bem maiores para estes parâmetros de resistência mecânica, partindo de pós co-pre-ípitados pelo processo de hidrólise de cloretos de zircônio e de cério.

2. Materiais e Procedimento Experimental

Os materiais utilizados para a preparação das cerâmicas *Ce-TZP* foram: i) ZrO_2 -tipo ZS2, produzido pela MEL-Magnesium Elektron Ltd. (Inglaterra) e ii) CeO_2 -98%, produzido pela Nuclemon-Nuclebras de Monazita Ltda. (São Paulo, Brasil).

A caracterização dos pós utilizados neste trabalho e de suas misturas, com 8 a 16% molar de CeO_2 , foram feitas por Nono [4]. Os pós foram misturados e moídos a úmido em moinho de bolas planetário, secos e granulados. A compactação foi feita por prensagem uniaxial (40 MPa) e prensagem isostática (300 MPa). Alguns compactados em forma de barras foram submetidos ao teste de porosimetria de mercúrio. Os compactados foram sinterizados em 1400, 1500 e 1600°C por 3 horas, ao ar. As cerâmicas sinterizadas foram submetidas aos testes de densidade, microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies polidas e difração de raios-X das superfícies sinterizadas, após polimento e de fratura. A resistência mecânica foi avaliada através de testes de resistência à flexão em 4 pontos, de microdureza Vickers e de tenacidade à fratura por micropenetração Vickers [4].

3. Resultados e Discussão

3.1. Características dos Pós e de Compactação

Os pós resultantes da mistura de CeO_2 e ZrO_2 calcinados em $1000^\circ C$ apresentaram, essencialmente, a fase monoclinica da zircônia [4].

A zircônia do tipo ZS2 utilizada neste trabalho apresenta cerca de 50% das partículas com tamanhos abaixo de $4 \mu m$ e com formas irregulares. Na faixa de 2 a $10 \mu m$ estão as partículas restantes compostas de aglomerados porosos. A céria, no entanto, é formada por 50% das partículas abaixo de $5 \mu m$ e possui aglomerados de até $30 \mu m$, na maioria densos (ambos com formas irregulares e angulosas). No entanto, após a etapa de moagem da mistura, a curva de distribuição granulométrica mostrou que todas as partículas e aglomerados possuíam tamanhos abaixo de $10 \mu m$, com 50% abaixo de $2 \mu m$ [4].

As cerâmicas compactadas a verde apresentaram uma densidade relativa média de 59%, cuja variação em função do teor de CeO_2 foi desprezível. As curvas de distribuição do tamanho de poros antes e depois da etapa de compactação (Fig. 1), mostram o comportamento dos aglomerados do pó quando compactado. Observa-se uma diminuição do volume de poros presentes em toda a faixa medida (2×10^{-2} a $5 \mu m$), o que indica que ocorreu uma razoável quantidade de quebra e/ou acomodação dos aglomerados do pó.

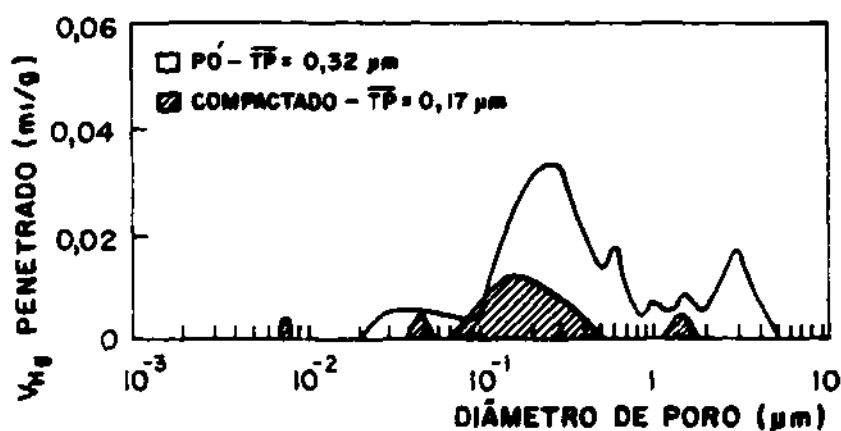


Figura 1. Curvas de distribuição de tamanho de poros na mistura de pós a com composição 0,12 CeO_2 . 0,88 ZrO_2

3.2. Características das Cerâmicas Sinterizadas

O comportamento das curvas de densidade relativa e do tamanho de grão das cerâmicas sinterizadas (Fig. 2 e Fig. 3) mostram que estes parâmetros são muito pouco influenciados pelo teor de CeO_2 presente. A temperatura influencia consideravelmente tanto na densidade quanto no tamanho de grão destas cerâmicas. A micrografia obtida em MEV (Fig. 4) mostra uma microestrutura sinterizada com muitos vazios. Esta constatação foi idêntica mesmo para cerâmicas sinterizadas em $1650^\circ C$ [4]. Tsukuma e Shimada [2], utilizando pós com melhores características de compactação, obtiveram cerâmicas Ce-TZP com densidade > 99%. Neste caso, observa-se que o CeO_2 não atua como agilizador de sinterização.

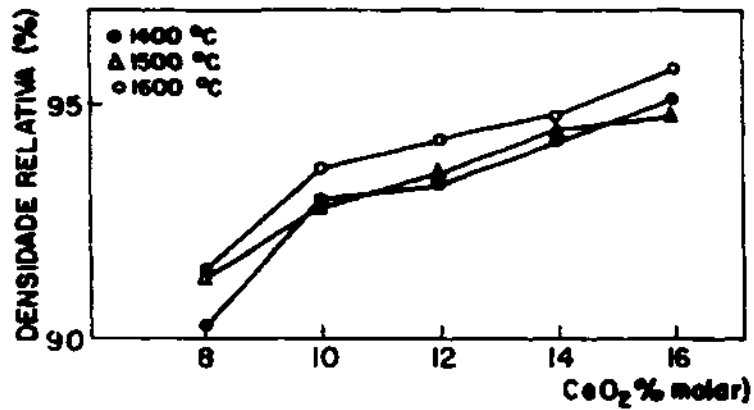


Figura 2. Variação da densidade relativa das cerâmicas em função do teor de CeO_2 e da temperatura de sinterização

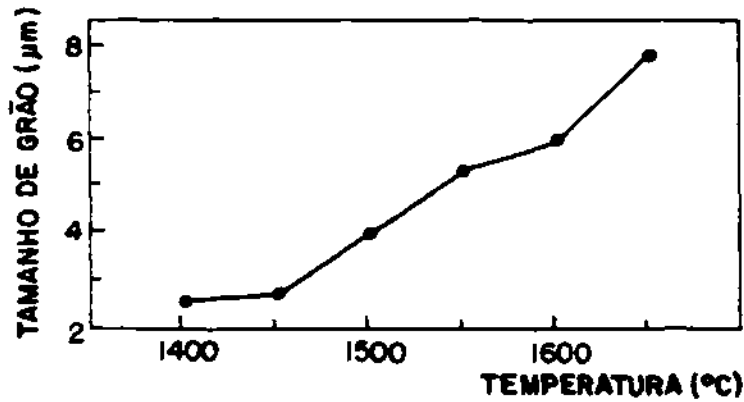


Figura 3. Dependência do tamanho de grão com a temperatura de sinterização

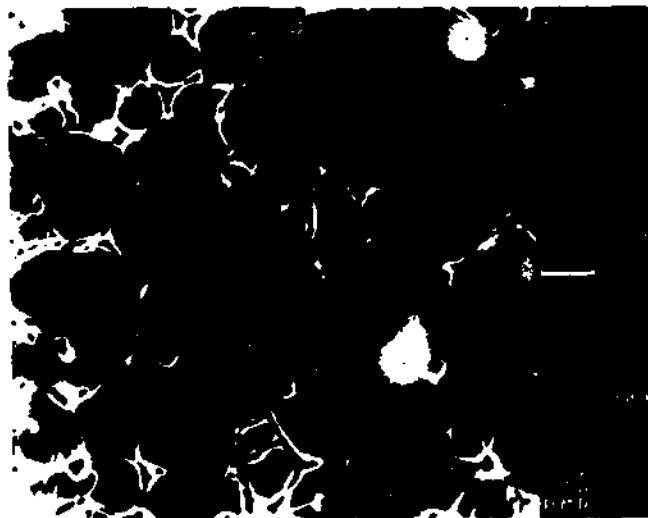


Figura 4. Micrografia obtida em MEV da cerâmica sinterizada em 1600°C (tamanho médio de grão = 6,21 μm)

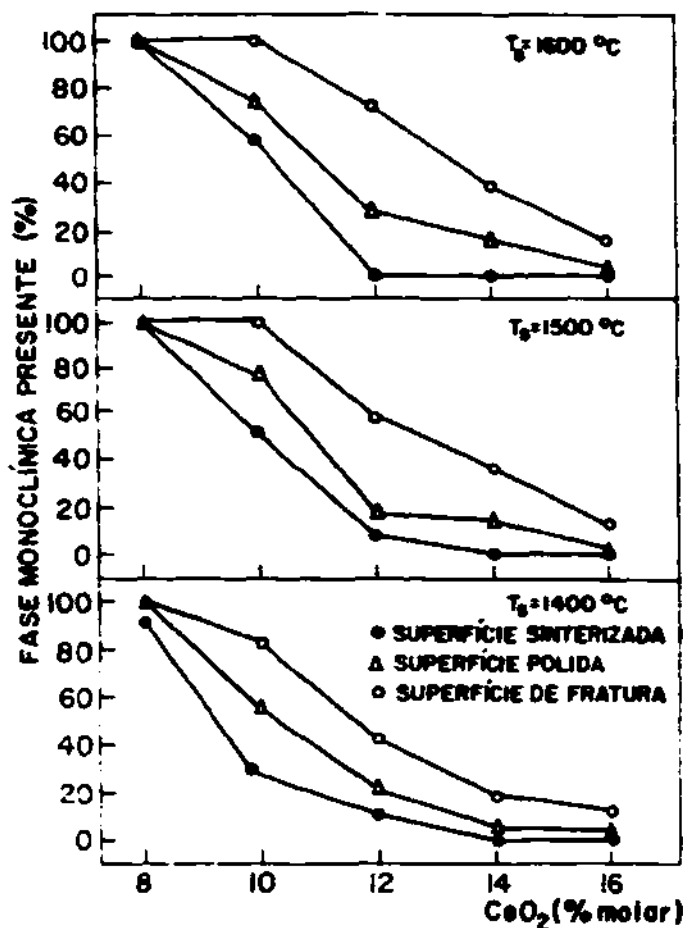


Figura 5. Dependência da transformação $t \rightarrow m$ induzida por tensão com o teor de CeO_2 e com a temperatura de sinterização para as cerâmicas $Ce-TZP$

3.4. Transformação T → M Induzida por Tensão

As análises das fases presentes das cerâmicas sinterizadas, por difração de raios-X, mostraram a presença da fase monoclinica e/ou tetragonal da zircônia [4]. Na Fig. 5 observa-se uma diminuição da quantidade de fase monoclinica com o aumento do teor de CeO_2 e com a diminuição da temperatura de sinterização (diminuição do tamanho de grão). Conseqüentemente, houve um aumento na quantidade de fase tetragonal metaestável retida na microestrutura destas cerâmicas.

Para as cerâmicas $Ce-TZP$, a diminuição do teor de CeO_2 e o aumento do tamanho de grão contribuem fortemente na elevação na temperatura de transformação martensítica $t \rightarrow m$. Como conseqüência, ocorre uma redução da estabilidade da fase tetragonal metaestável, o que deverá facilitar a transformação $t \rightarrow m$ sob tensão externa aplicada [2].

As curvas da Fig. 5 também mostram que ocorreu a transformação $t \rightarrow m$ induzida por tensão nas superfícies polidas e de fratura. Neste caso, as superfícies das cerâmicas que foram submetidas ao polimento apresentam uma menor quantidade de fase tetragonal transformada do que as superfícies de fratura. Este comportamento está relacionado com a maior quantidade de energia absorvida pelo processo de fratura.

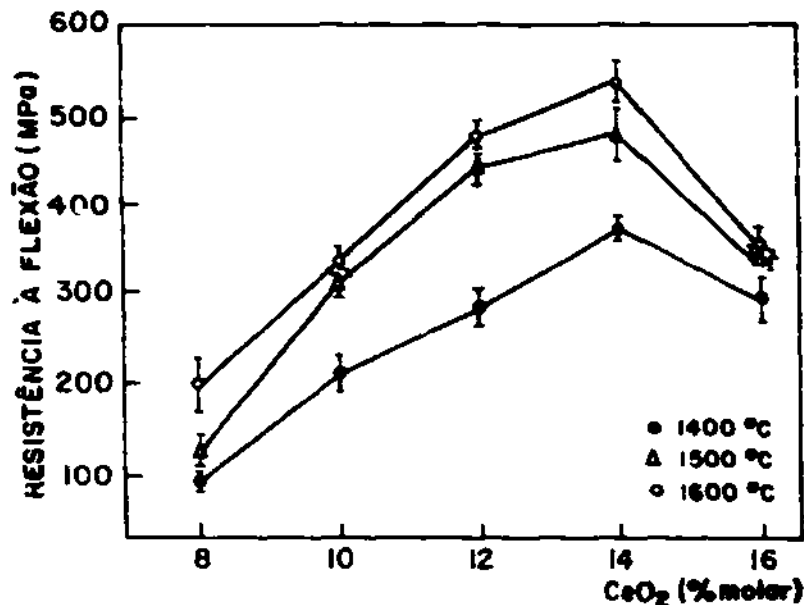


Figura 6. Comportamento da resistência à flexão em função do teor de CeO_2 e da temperatura de sinterização

3.5. Propriedades Mecânicas

3.5.1. Resistência à Flexão

A resistência à flexão mostrou ser dependente do teor de CeO_2 e da temperatura de sinterização (Fig. 6). No entanto, os defeitos da microestrutura, mostrados na Fig. 4, certamente prejudicaram os valores obtidos para estas cerâmicas $Ce-TZP$.

3.5.2. Microdureza Superficial

A microdureza superficial (impressão Vickers) mostrou ser dependente do teor de CeO_2 presente e do tamanho de grão (Fig. 7). O comportamento da curva apresentada na Fig. 8 mostra que a microdureza superficial diminui com o aumento da quantidade de fase monoclinica transformada induzida por tensão. De acordo com Tsukuma [3], a diminuição da microdureza superficial das cerâmicas $Ce-TZP$ sugere que deve ter ocorrido algum mecanismo de acomodação das tensões geradas pela transformação $t \rightarrow m$ induzida por tensão.

3.5.3. Tenacidade à Fratura

Esta propriedade mecânica mostrou ser influenciada pelo teor de CeO_2 e pela temperatura de sinterização (tamanho de grão) nas cerâmicas $Ce-TZP$ (Fig. 9). As curvas de tenacidade à fratura apresentam comportamentos muito coerentes com a quantidade de fase monoclinica formada pela transformação $t \rightarrow m$ induzida por tensão (Fig. 5). Comparando estas figuras, observa-se que quanto maior a quantidade de fase monoclinica transformada maiores são os valores da tenacidade à fratura. A comparação das curvas das Figs. 6 e 9 mostra que as cerâmicas $Ce-TZP$ exibem um valor máximo de resistência à flexão de 540 MPa para um valor intermediário de tenacidade à fratura de $9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$, para a composição de 14% molar de CeO_2 . Por outro lado, quando a tenacidade à fratura é máxima de $17 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ o valor de resistência à flexão mostra ser um pouco menor (490 MPa), para 12% molar de CeO_2 .

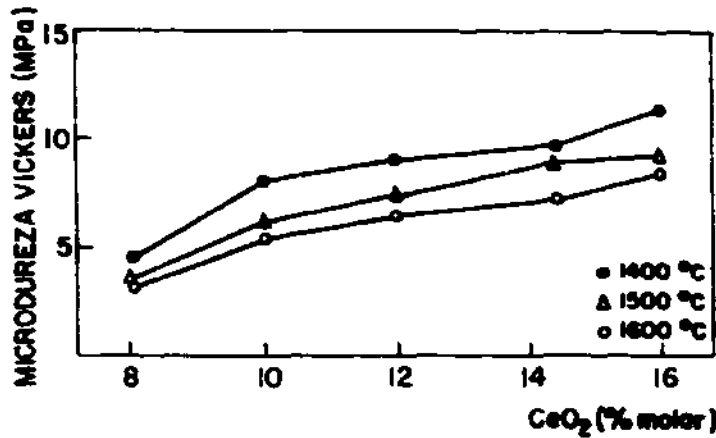


Figura 7. Comportamento das curvas de dureza superficial em função do teor de CeO_2 e da temperatura de sinterização para as cerâmicas $Ce-TZP$

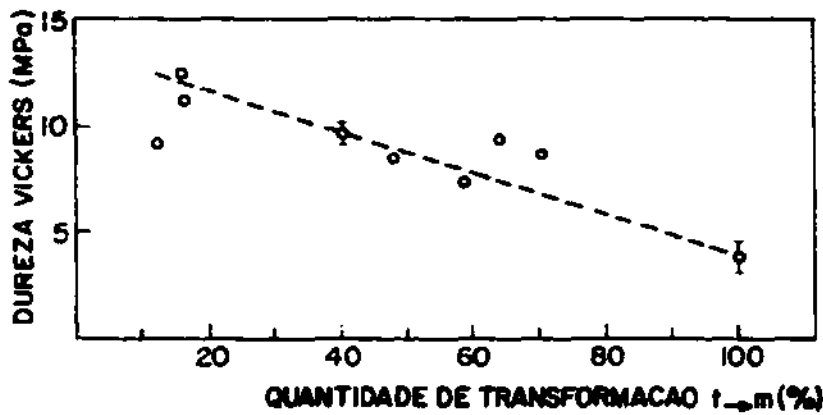


Figura 8. Dependência entre a microdureza superficial e a quantidade de fase monoclinica transformada induzida por tensão nas cerâmicas $Ce-TZP$

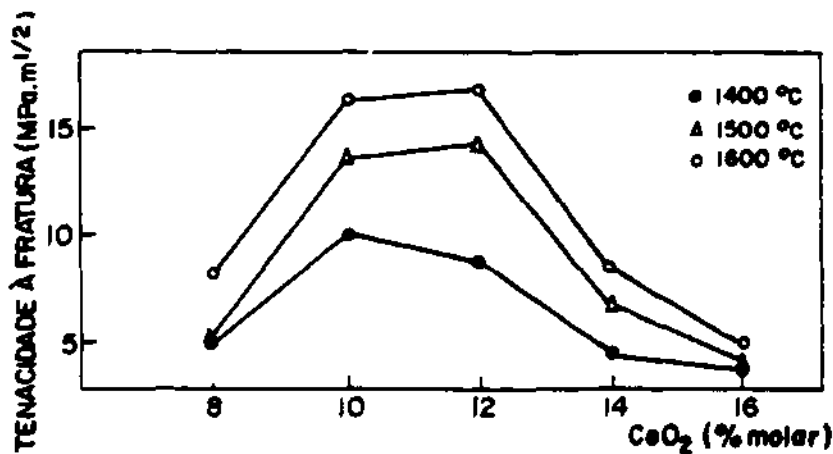


Figura 9. Comportamento das curvas da tenacidade à fratura em função do teor de CeO_2 e da temperatura de sinterização para as cerâmicas $Ce-TZP$

4. Conclusões

Os resultados apresentados neste trabalho mostraram que o teor de CeO_2 , o tamanho de grão da microestrutura e a quantidade de fase tetragonal transformada para a fase monoclinica sob tensão aplicada influenciaram consideravelmente na resistência à flexão, tenacidade à fratura e microdureza superficial das cerâmicas $Ce-TZP$. No quadro abaixo são mostrados os valores dos parâmetros mais importantes para aplicações estruturais obtidos neste trabalho e na literatura internacional.

CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES	TSUKUMA	TOSOH	NONO
Composição química (%)			
ZrO_2	88.0	88.0	88.0
CeO_2	12.0	12.0	12.0
Tamanho de partículas (μm)	0.5	0.3	0.6
Densidade (g/cm^3)	6.20	6.20	5.95
Tamanho de grão (μm)	2.6	-	6.21
Resistência à flexão (MPa)	800	500	490
Tenacidade à fratura ($MPa \cdot m^{-1/2}$)	10	20	17
Microdureza Vickers (MPa)	8.7	8.5	8.6

Os valores de densidade relativamente baixos obtidos neste trabalho são decorrentes de um grau de compactação inadequado do pó, que dificultou a completa sinterização da cerâmica. Embora tenham sido alcançados bons resultados para os parâmetros de resistência à flexão, estes valores devem ter sido influenciados pela porosidade presente. É necessário uma otimização da densidade destas cerâmicas $Ce-TZP$ melhorando o grau de compactação da mistura dos pós de CeO_2 e ZrO_2 e/ou com a ajuda de agilizadores de sinterização (aditivos estes que não alterem as condições de metaestabilidade da fase tetragonal).

Agradecimentos

A autora agradece ao Prof. Dr. Tessaleno Devezas pelas sugestões e ao Cap. Dr. Cosme R. M. da Silva (PMR-IPD/CTA) pelo uso dos equipamentos para este trabalho.

Referências

- [1] COYLE, T.W.; COBLENTZ, W.S.; BENDER, B.A. Toughness, strength and microstructure of sintered CeO_2 - doped ZrO_2 alloys. *Am. Ceram. Soc. Bull., Abstracts*, 62: 966, Nov. 1983.
- [2] TSUKUMA, K.; SHIMADA, M. Strength fracture, toughness and Vickers hardness of CeO_2 - stabilized tetragonal ZrO_2 polycrystals ($Ce-TZP$). *J. Mater. Sci.*, 20: 1178-84, 1985.
- [3] TUSUKUMA, K. Mechanical properties and thermal stability of CeO_2 containing tetragonal zircônia polycrystals. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 65(10): 1386-1389, Oct. 1986.
- [4] NONO, M.C.A. Cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina no sistema CeO_2 - ZrO_2 ($Ce-TZP$). *Tese de doutorado*, ITA-CTA, São José dos Campos, SP, dez. 1990.
- [5] Zircônia powders. *Technical Bulletin of Tosoh Corporation*. Fine Ceramic Department, 1- 7- 7 Akasaka, Minato-Ku, Tokyo 107, Japan, 1987.

**PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS
EDITADAS PELO INPE**

RELATÓRIOS DE PESQUISA

- Reportam resultados de pesquisa tanto de natureza técnica quanto científica

NOTAS TÉCNICO-CIENTÍFICAS

- Incluem resultados preliminares de pesquisa, descrição de equipamentos, software, sistemas e experimentos, apresentação de testes, dados e atlas, e documentação de projetos de engenharia.

MANUAIS TÉCNICOS

- Descrevem normas, procedimentos, instruções e orientações.

PUBLICAÇÕES DIDÁTICAS

- Apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

TESES E DISSERTAÇÕES

- Teses e Dissertações apresentadas nos Cursos de Pós-Graduação do INPE.

PUBLICAÇÕES SERIADAS

- Periódicos Técnico-científicos: Boletim de Sensoriamento Remoto, Climanálise: Boletim de Monitoramento e Análise Climática.
- Anais de Eventos