

## EFEITO DO MnO NA RETENÇÃO DE FASE TETRAGONAL DE Ce-TZP

Elizabeth E.M. Oliveira, Luis A. Genova, José C. Bressiani,  
Ana H.A. Bressiani

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
Caixa Postal 11049 - Pinheiros  
CEP 05499 - São Paulo - SP - BRASIL

### RESUMO

Partindo-se de hidróxido de zircônio e hidróxido de cério (90%) nacionais, estudou-se o efeito da adição de 0,2 % em peso de MnO nas características da 12 mol% Ce-Zircônia. Corpos de prova foram sinterizados entre 1400°C e 1550°C por duas horas, e caracterizados quanto a densificação, retenção da fase tetragonal, microestrutura, e resistência mecânica a flexão. Constatou-se um acentuado efeito do MnO nestas características, particularmente na resistência mecânica.

### EFFECT OF MnO ON THE TETRAGONAL PHASE RETENTION OF Ce-TZP

#### ABSTRACT

Zirconium hydroxide and cerium hydroxide of 90% purity were used to study the effect of 0.2 wt% MnO additions on the properties of 12 mol% Ce-Zirconia. Specimens were sintered between 1400 and 1550 °C for 2 hours and their densification, tetragonal phase retention, microstructure and flexural strength were measured. A marked effect of MnO addition was observed on these properties, especially on the flexural strength.

#### INTRODUÇÃO

A estabilização de zircônia com óxido de cério vem sendo bastante estudada, devido à potencial aplicação deste material como eletrólito sólido, cerâmica estrutural, etc.<sup>1,2</sup> Estudos demonstram a forte dependência das propriedades mecânicas da zircônia com a porcentagem de céria presente e o tamanho de grãos<sup>3,4</sup>, sendo que em condições adequadas pode-se obter o material com tenacidade à fratura de até 20 MPa.m<sup>1/2</sup>. Wang e co-autores<sup>5</sup> observaram que a adição de pequenas quantidades de MnO (até 0.4 % em peso) em 12 mol % Ce-TZP promovem um aumento significativo na estabilização da fase tetragonal, tenacidade e resistência mecânica do material.

O presente trabalho tem por objetivo analisar o efeito da adição de 0.2 % em peso de MnO na microestrutura e resistência mecânica a flexão da Ce-TZP obtidas a partir de matéria-prima nacional.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As materias-primas utilizadas foram o hidróxido de zircônio produzido pelo IPEN, o hidróxido de cério 90% produzido a partir do respectivo hipoclorito, pela NUCLEMON, e o óxido de manganês 99,5% da MERCK. Os hidróxidos, após secagem por 24 horas, foram misturados nas proporções adequadas e moídos com álcool etílico, por 24 horas, em recipiente de polietileno com esferas de alumina. Após secagem ao ar, por 24 horas, o material foi calcinado a 950 °C por 1 hora, e a uma fração deste foi adicionado 0,2% em peso de MnO. As misturas foram novamente moídas em álcool etílico por 24 horas, secas ao ar, desagregadas e passadas em malha 60. Foram compactadas pastilhas com diâmetro de 12 mm por prensagem uniaxial a 120 MPa, com posterior prensagem isostática a 200 MPa. Os corpos de prova foram sinterizados ao ar entre 1400 °C e 1550 °C por 2 horas e caracterizados quanto à densidade, fases presentes e microestrutura. Para o ensaio de resistência mecânica à flexão foram prensadas nas mesmas condições anteriormente descritas, barras com dimensões 6x4x12 mm, e sinterizadas a 1400 °C e 1450 °C, por duas horas. Os corpos de prova tiveram suas superfícies retificadas, e os ensaios de flexão foram realizados em máquina de ensaios INSTRON, com carregamento em quatro pontos e avanço de 0,5 mm/min.

## DISCUSSÃO E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

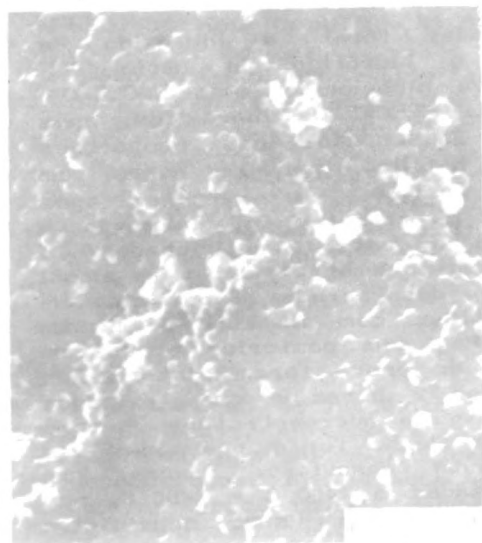
Na tabela I são apresentados os principais resultados obtidos para cada composto, nas diversas condições de sinterização.

Tabela I- Efeito do MnO e da temperatura de sinterização nas características da 12 mol% Ce-Zircônia.

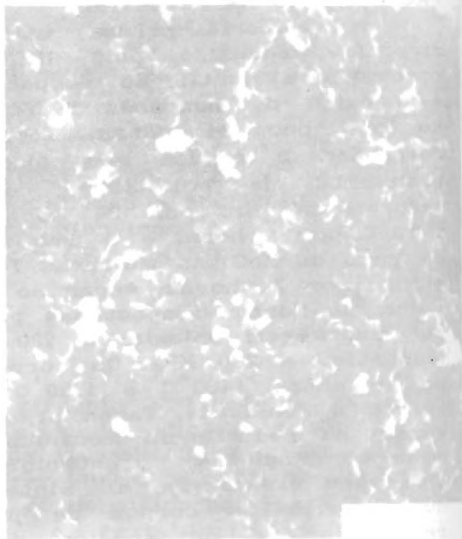
Temper sinter	compo- sição *	retração (%)	densidade (g/cm <sup>3</sup> )	% dens. teórica	% fase tetrag.	$\sigma$ frat. (MPa)
1400 2h	CeZr	17,4	4,95	80,4	84	294 $\pm$ 63
	MnCeZr	17,8	5,93	95,0	100	430 $\pm$ 51
1450 1h	CeZr	14,7	5,04	82,9	66	
	MnCeZr	18,8	5,98	95,7	100	
1450 2h	CeZr	16,1	5,33	86,5	82	348 $\pm$ 92
	MnCeZr	19,1	6,05	96,8	100	485 $\pm$ 84
1500 2h	CeZr	17,7	5,70	97,3	22	
	MnCeZr	19,0	6,04	97,0	97	
1550 2h	CeZr	18,8	5,74	98,5	14	
	MnCeZr	18,6	5,80	92,8	100	

(\*) CeZr: 12 mol% CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/

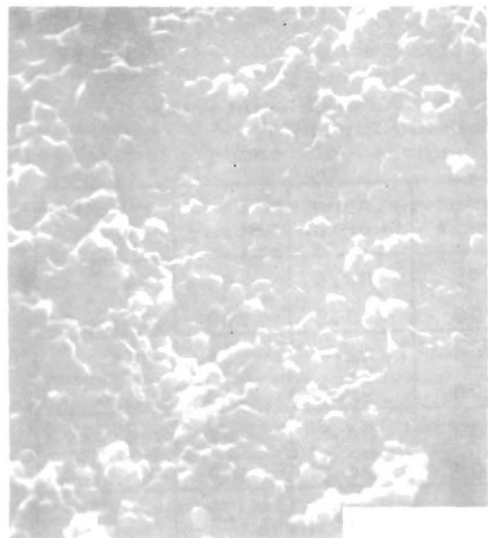
MnCeZr: 12 mol% CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> + 0,2 wt% MnO



CeZr - 1450/2h



MnCeZr - 1450/2h



CeZr - 1500/2h



MnCeZr - 1500/2h

fig.1- Micrografias de superfícies fraturadas, onde pode-se observar o efeito da adição de MnO e da temperatura de sinterização no tamanho de grãos da Ce-TZP; barra = 5  $\mu$ m

Comparando-se os resultados da tabela, constata-se inicialmente o efeito da adição do MnO na densificação do material: se a 1400°C, o composto puro atinge 80% de sua densidade teórica, a adição de 0,2% em peso de MnO eleva esta percentagem a 95%, que só seriam atingidos, sem a adição, a 1500°C. A presença do MnO promove a retenção da fase tetragonal da zircônia, além de proporcionar maior estabilidade da mesma com a temperatura de sinterização, pois se para o material puro observa-se uma diminuição brusca da percentagem de fase tetragonal, com o aumento da temperatura de sinterização, com a adição de MnO, esta percentagem se mantém praticamente constante. Por último vale destacar o considerável aumento no módulo de ruptura à flexão, promovido no material, com a adição de MnO.

Na figura 1 são apresentadas micrografias de superfícies fraturadas da Ce-TZP, com e sem a adição de MnO, a diferentes temperaturas de sinterização. Pode-se observar que o MnO atua como inibidor do crescimento de grãos da Ce-TZP, obtendo-se assim, microestruturas com grãos menores; desta forma, pode-se afirmar que, ao menos em parte, os efeitos descritos anteriormente, são decorrentes desta diminuição do tamanho de grãos, visto que grãos menores estão relacionados a menor temperatura de sinterização, maior estabilidade da fase tetragonal e maior resistência mecânica.

Este estudo, apesar de preliminar, demonstra que a adição de MnO à Ce-TZP, melhora consideravelmente algumas características do material, possibilitando uma ampliação em sua gama de aplicações. Devem ser, contudo, estudados outros parâmetros, para se confirmar a potencialidade do material. Outro fato a destacar é que, apesar de se utilizar matérias-primas nacionais, sendo o óxido de cério impuro, obteve-se resultados próximos aos citados na literatura.

## CONCLUSÕES

- 1- A adição de 0,2% em peso de MnO à 12 mol% Ce-TZP melhora a densificação do material, diminuindo assim, sua temperatura de sinterização;
- 2- A retenção da fase tetragonal é fortemente afetada pela presença de MnO, em todas as temperaturas de sinterização estudadas, principalmente para as mais altas;
- 3- A presença de MnO possibilitou a completa retenção da zircônia na fase tetragonal;
- 4- A resistência mecânica à flexão é consideravelmente aumentada (~40%), com a adição de MnO à Ce-TZP.

## BIBLIOGRAFIA

- 1- Chiou, B.; Dai, H.; Duh, J.; *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(4), 866-71, 1990
- 2- Tsukuma, K.; *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 65(10), 1386-89, 1986
- 3- Tsukuma, K. et al.; *Advances in Ceramics*, vol. 24, 721-28, 1988
- 4- Marshall, D.B.; *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(10), 3119-21, 1990
- 5- Wang, J.S. et al.; *J. Mater. Res.*, 5(9), 1948-57, 1990