



AVALIAÇÃO DA DUREZA E TENACIDADE À FRATURA DE CERÂMICAS DO SISTEMA ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 PREPARADAS POR CO-PRECIPITAÇÃO

Ussui, V.; Menezes, C.A.B.; Lazar, D.R.R.; Lima, N.B.; Paschoal, J.O.A.

Caixa Postal 11049 CEP 05422-970 - E-mail vussui@ipen.br

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Av. Lineu prestes, 2242 - CEP 05508

Resumo

Cerâmicas de ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 foram preparadas utilizando-se pós produzidos por co-precipitação. Fixando-se a concentração de ítria em 3 e 9 mol%, para a estabilização da zircônia, variaram-se os teores de titânia em 0, 5, 10, 15 e 20 mol%. A avaliação da dureza e da tenacidade à fratura das amostras, conformadas por prensagem uniaxial e sinterizadas a 1400 °C por 5 horas, foram determinadas pelo método de indentação Vickers. Estes resultados são correlacionados com a estrutura cristalina, identificada por difração de raios X e com a microestrutura, observada por MEV. Os resultados indicam que a incorporação de titânia na zircônia estabilizada com ítria provoca uma diminuição da dureza em cerâmicas com estrutura tetragonal, comportamento este inverso nas cerâmicas com estrutura cúbica. A tenacidade à fratura nas cerâmicas com estrutura tetragonal aumenta enquanto a concentração de titânia é baixa, diminuindo em concentrações mais elevadas, quando ocorre formação do titanato em excesso.

Palavras – chaves: zircônia-ítria; titânia; microestrutura, propriedades mecânicas.

1. INTRODUÇÃO

A zircônia na sua forma pura não é indicada para utilização como material cerâmico estrutural, em razão das transformações de fase que ocorrem ao ser



submetida a um ciclo de aquecimento e resfriamento, como por exemplo, durante a sua sinterização. A expansão volumétrica de cerca de 4%, atribuída à transformação tetragonal-monoclínica que ocorre a cerca de 950°C, no resfriamento, causa um colapso estrutural no produto final ⁽¹⁾.

A adição de óxidos de metais que formam solução sólida com a zircônia, como Y₂O₃, CeO₂, Sc₂O₃, MgO, CaO, entre outros, pode estabilizar as fases tetragonal ou cúbica à temperatura ambiente. A estabilização é atribuída a fatores como diferenças entre o raio iônico do dopante e do Zr⁴⁺, que permitem acomodações estruturais. A criação de vacâncias de oxigênio, no caso de dopantes aliovalentes, também aliviam as tensões internas. Estas vacâncias possibilitam o transporte de íons oxigênio, o que permite a utilização destas cerâmicas como condutores iônicos ^(2,3).

Desta forma, cerâmicas à base de zircônia podem ser projetadas para otimização das propriedades estruturais, eletrônicas ou mistas. Sistemas ternários, também tem sido investigados visando a solução de questões que envolvem a utilização de concentrados de terras raras ⁽⁴⁾, a degradação térmica em ambiente úmido ⁽⁵⁾, cerâmicas com condutividade mista, iônica e eletrônica, entre outras. Entre as cerâmicas condutoras mistas, destaca-se a ZrO₂-Y₂O₃-TiO₂, que são candidatas para utilização como anodo em células a combustíveis, catalisadores e outros dispositivos eletroquímicos ⁽⁶⁻⁸⁾.

O presente trabalho apresenta o procedimento desenvolvido para a síntese das cerâmicas de ZrO₂-Y₂O₃-TiO₂ por co-precipitação, em meio aquoso, e a caracterização de algumas das suas propriedades como a dureza Vickers e tenacidade à fratura. Também foi investigada a sua correlação com a estrutura cristalina e a microestrutura cerâmica. Estudou-se o efeito da variação da concentração de titânia em sistemas cerâmicos fixando-se a concentração de ítria em 3 e 9mol% para a estabilização da zircônia.

2. Procedimento experimental

As matérias-primas empregadas foram o hidróxido de zircônio produzido no Ipen com pureza equivalente a 98% ZrO₂+HfO₂, óxido de ítria da Aldrich com 99,99% Y₂O₃,



óxido de titânio comercial com 99,9 % TiO_2 . Estes reagentes foram processados para a preparação das soluções correspondentes de cloretos dos metais de interesse, que foram empregados no processo de co-precipitação. Os procedimentos empregados estão descritos em trabalho publicado previamente ⁽⁹⁾. Os pós cerâmicos resultantes foram prensados na forma de pastilhas cilíndricas e sinterizados a 1400°C por 05 horas. Para os estudos das propriedades mecânicas as superfícies das pastilhas foram submetidas a desbaste e polidas. Os ensaios foram realizados em um indentador Buehler VMT-7 e as amostras foram observadas em microscópio óptico. Da mesma forma, foram preparadas amostras, para observação por microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura. Foi realizada a determinação de tamanhos de grãos empregando o programa computacional Quantikov ⁽¹⁰⁾, e utilizando um universo de mais de 300 grãos por determinação. Os padrões de difração foram observados em amostras cerâmicas na forma de pastilhas em equipamento Rigaku, utilizando radiação $\text{K}\alpha_1$ do Cu.

A composição das amostras estudadas é apresentada na tabela 01.

Tabela 01. Composição das amostras estudadas.

Amostra	Composição(mol%)		
	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	TiO ₂
ZY3	97	3	0
ZY3T5	92	3	5
ZY3T10	87	3	10
ZY3T15	82	3	15
ZY3T20	77	3	20



ZY9	91	9	0
ZY9T5	86	9	5
ZY9T10	81	9	10
ZY9T15	76	9	15
ZY9T20	71	9	20

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A dureza Vickers foi calculada empregando-se a equação 1, apresentada a seguir:

$$H_v = 0,18544 \cdot P/d^2 \quad (\text{Eq.1})$$

Onde $0,18544$ é uma constante relativa ao ângulo de 136° da face do indentador piramidal, P é a carga aplicada em Newtons e d é a diagonal da impressão, em metros.

A tenacidade à fratura foi calculada baseando-se no comprimento das trincas que se formam nos vértices da indentação. Cerâmicas à base de zircônia formam trincas do tipo Palmqvist⁽⁴⁾, adotando-se, neste trabalho, a equação 2, desenvolvida por Shetty, Wright, Mincer e Clauer⁽¹¹⁾.

$$K_{1C} = 0,0319 \cdot P/a \cdot l^{(1/2)} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde P é a carga aplicada em Newtons e a e l são o comprimento da semidiagonal da impressão e das trincas, respectivamente.

Inicialmente, foi realizado um ensaio para a definição da carga aplicada pelo indentador, buscando regiões onde a dureza se mantenha constante com o aumento da carga. Na figura 01 é apresentado o resultado, obtido para a amostra ZY3T5.

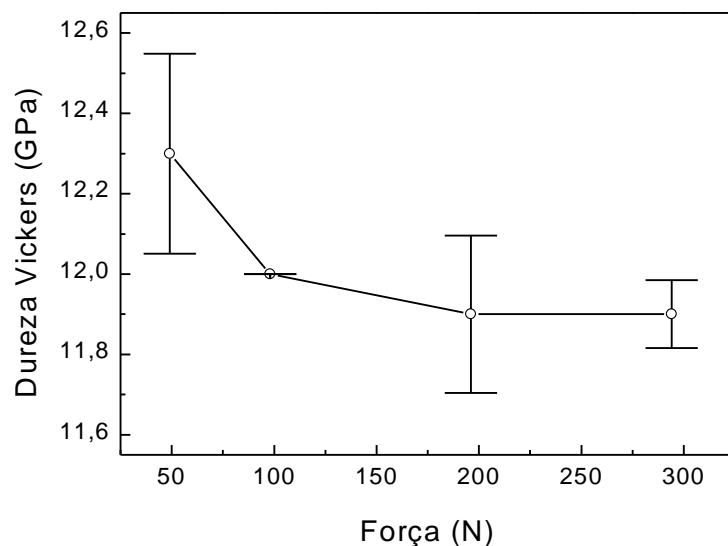


Fig. 01 Curva de dureza Vickers da amostra ZY3T5 em função da força aplicada pelo indentador piramidal.

Observa-se, neste gráfico, que a dureza diminui com o aumento da força aplicada, e que esta variação diminui até que se torna praticamente constante. Neste caso, definiu-se que a carga a ser aplicada é de cerca de 200N. No entanto, esta não é adequada para todas as amostras, em razão da variação no comportamento mecânico das cerâmicas com a composição química. Desta forma, nas amostras com 3 mol% de ítria a força empregada foi de cerca de 200 e 300 N, e nas amostras com 9 mol% de ítria, de cerca de 50 N.

Na figura 02 apresenta-se o comportamento da dureza Vickers em função da composição das cerâmicas. A amostra ZY9T20 foi descartada deste ensaio porque não conservou sua integridade durante as indentações. Observa-se que, nas amostras dopadas com 3 mol% de ítria, a dureza diminui com o aumento da concentração de titânia, enquanto naquelas com 9 mol% de ítria, ocorre um ligeiro aumento. Em ambos os casos, a variação tende a se estabilizar nas concentrações mais elevadas de titânia.

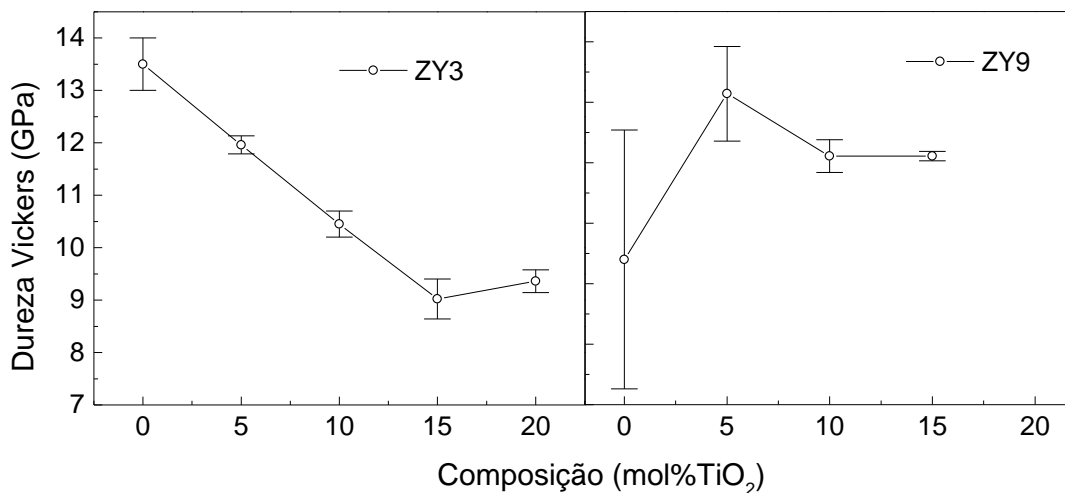


Fig. 02 Curvas da dureza Vickers em função da concentração molar de TiO₂ em amostras de zircônia estabilizada com 3 e 9 mol% de Y₂O₃.

O resultado obtido para a tenacidade à fratura é apresentado na figura 03, e corresponde à série com 3 mol% de ítria. Observa-se que a tenacidade à fratura aumenta, inicialmente, com o aumento da concentração de titânia e posteriormente

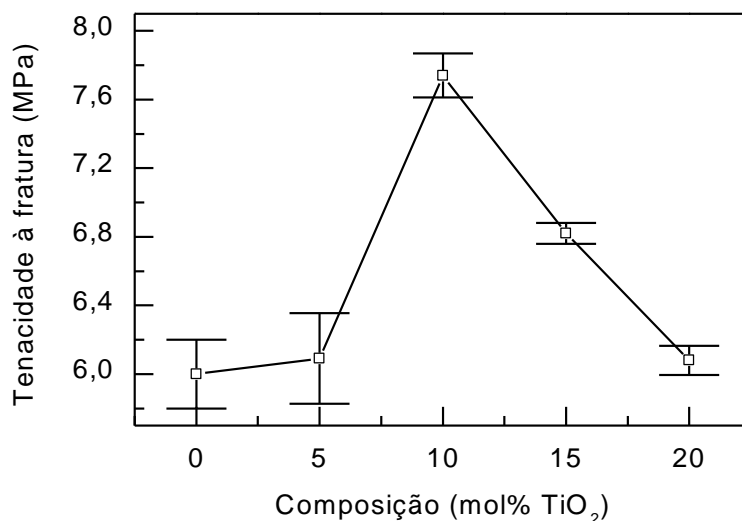


Fig. 03 Variação da tenacidade à fratura com a composição de cerâmicas com 3 mol% de ítria

torna a diminuir. Nas indentações referentes à série dopada com 9 mol% de ítria, as trincas apresentaram desvios e propagações, não permitindo o cálculo da tenacidade.



Na figura 04 são apresentados os padrões de difração de raios X da série de amostra com 9 mol% de ítria. As reflexões observadas foram identificadas nas fichas JCPDS-ICDD 27-997, 42-1164 e 37-1484, que correspondem às estruturas cúbica, tetragonal e monoclinica da zircônia.

A estrutura cristalina da amostra ZY9 corresponde às características da fase cúbica. Amostras com a adição de 5 mol% de titânia, não apresentam alteração estrutural significativa. A adição de 10 mol%, no entanto, resulta no surgimento de reflexões características das estruturas tetragonal e monoclinica. A intensidade das reflexões da fase tetragonal se acentua na amostra com 15 mol% de titânia, enquanto aquelas da fase monoclinica diminuem, sendo detectadas reflexões correspondentes ao titanato de zircônio. Na amostra com 20 mol % de titânia aumenta a intensidade das reflexões do titanato, cujos picos mais intensos coincidem com aqueles de maior intensidade da zircônia de estrutura cúbica, e a identificação precisa ser feita com aqueles indicados na figura 04, que são de baixa intensidade. Reflexões correspondentes à fase cúbica tornam-se intensas novamente, o que pode ser atribuído

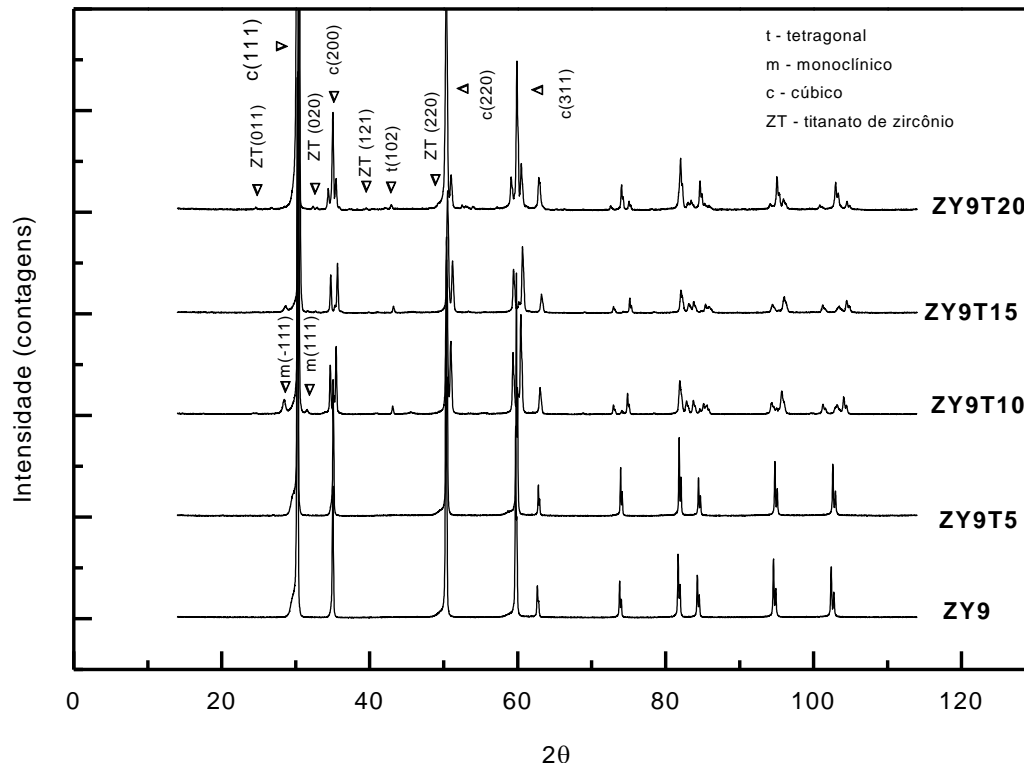


Fig. 04 Padrões de difração de raios X de amostras de zircônia dopadas com 9 mol% de ítria.

à formação do composto titanato de zircônio, na forma de uma segunda fase que provoca uma diminuição da concentração, tanto do zircônio como do titânio, fazendo com que a matriz cerâmica apresente elevada relação ítria/zircônia.

Na fig 05, os padrões de difração correspondem às amostras estabilizadas com 3 mol% de ítria, variando-se o teor de titânia. Na amostra com 5 mol% de titânia, reflexões relativas às estruturas cúbica e monoclinica são observadas. Enquanto na amostra com 10 mol% de titânia, as reflexões da fase monoclinica são acentuadas e aquelas da fase cúbica são atenuadas. Nas amostras com 15 e 20 mol%, a intensidade das reflexões das fases monoclinica e cúbica diminui e, de forma similar à série de amostras do sistema ZY9, podem ser identificados picos de baixa intensidade correspondentes ao titanato de zircônio. Supõe-se que com a presença de titânio em teor inferior ao seu limite de solubilidade em cerâmicas com menor teor de ítria, o efeito

dos dopantes é construtivo, permitindo a estabilização de uma fração da zircônia na fase cúbica. Acima deste limite de solubilidade, ocorre a saturação do titânio e o efeito do aumento da tetragonalidade prevalece, desestabilizando a fase cúbica.

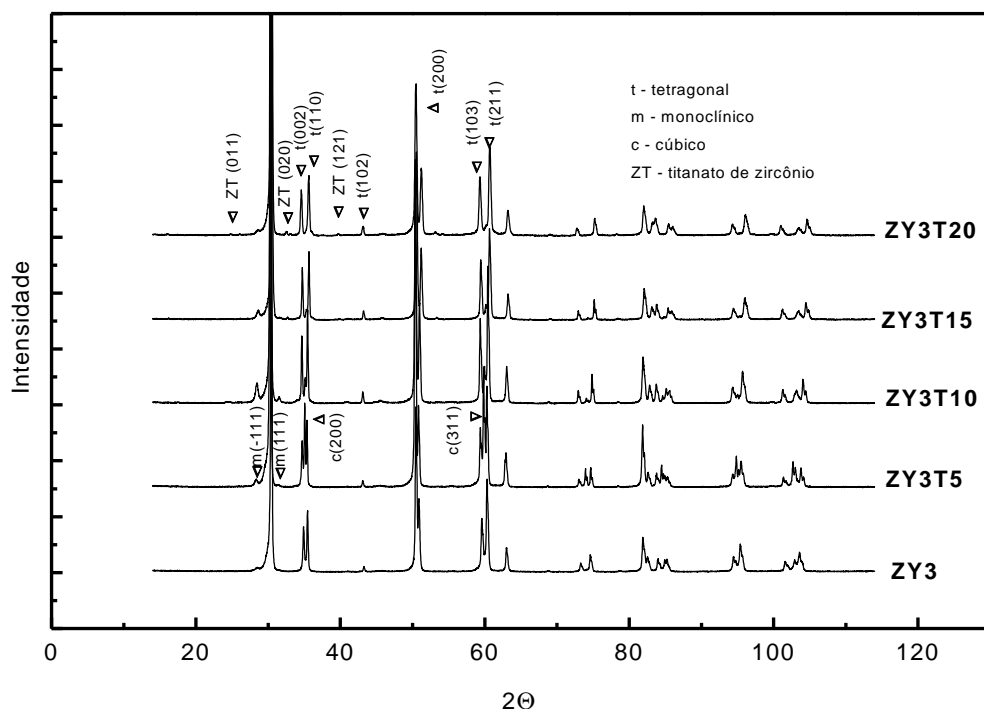


Fig. 05. Padrões de difração de raios x de amostras de zircônia com 3 Mol% de ítria variando-se os teores de titânia.

Na figura 06 são apresentadas as micrografias MEV da superfície de fratura das cerâmicas estudadas. Observa-se que na série com 3 mol% de ítria, amostras ZY3 (a), ZY3T10 (b) e ZY3T15 (c), o tamanho de grãos aumenta com o aumento dos teores de titânia e que a fratura, predominantemente intergranular na amostra ZY3, ocorre simultaneamente com o modo intragranular nas amostras contendo titânia. Por seu turno, na série com 9 mol% de ítria, que correspondem às amostras ZY9 (d), ZY9T10 (e) e ZY9T15 (f), os grãos tendem a diminuir com o aumento de teores de titânia, embora mantenham estrutura semelhante à da fase cúbica(fig. 06).

A fratura intragranular é predominante nas amostras da série ZY9, porém, observa-se que naquelas com maiores teores de titânia a superfície é mais irregular, mostrando que a fratura intergranular começa a ocorrer.

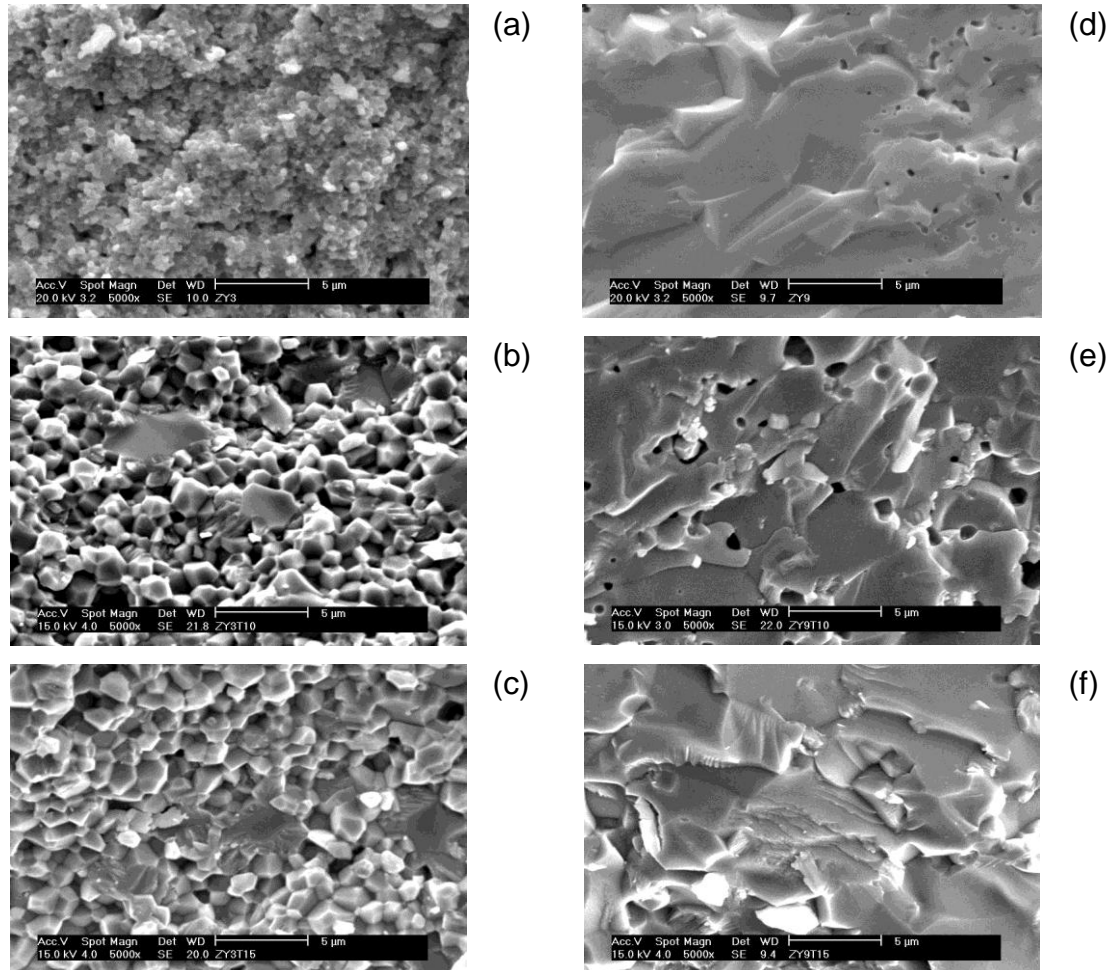


Fig. 06 Micrografias MEV de superfície de fratura com das amostras ZY3 (a), ZY3T10 (b), ZY3T15 (c) , ZY9 (d), ZY9T10 (e) e ZY9T15(f).

Os resultados da determinação de tamanho de grãos são apresentados na figura 07. Na série com 3 mol% de ítria, confirma-se que com o aumento dos teores de titânia



o tamanho dos grãos aumenta, enquanto naquela com 9 mol% de ítria, o tamanho de grãos diminui com a adição de titânia.

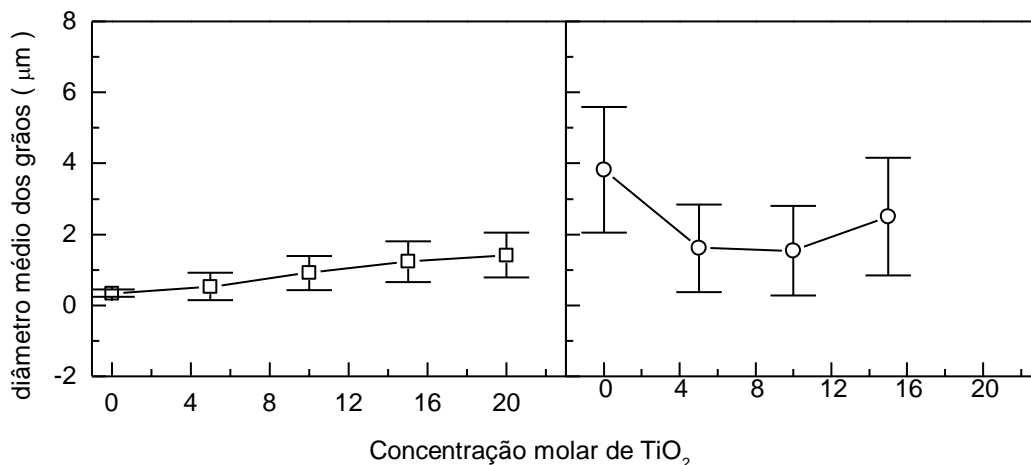


Fig. 07 Variação do tamanho de grãos com a variação da concentração molar de titânia nas séries A e B, com 3 e 9 mol% de ítria, respectivamente.

Da análise dos resultados apresentados, observa-se que em baixas concentrações, a titânia tem o efeito de promover uma melhor densificação das cerâmicas à base de zircônia. Já em concentrações mais elevadas, ultrapassa o limite de solubilidade do sistema e forma-se uma segunda fase, identificada como titanato de zircônio.

Como consequência, observa-se uma melhora nas propriedades mecânicas das cerâmicas com 9 mol% de ítria, pois além do efeito da diminuição dos grãos, esta fase, possivelmente tem efeito na deflexão de trincas. Isto pode ser observado na comparação das micrografias, onde nas amostras com maiores teores de titânia a superfície de fratura é mais irregular, mostrando que começa a ocorrer fratura intergranular.

Nas cerâmicas com 3 mol% de ítria, o efeito do tamanho de grão prevalece, e com relação à tenacidade à fratura, a presença da titânia causa uma melhora, em baixas concentrações, enquanto em concentrações mais elevadas, o excesso de titanato de zircônio parece ter efeito deletério.



4. CONCLUSÕES

A titânia forma uma limitada solução sólida com cerâmicas de zircônia-ítria, e acima do seu limite de solubilidade, forma-se uma segunda fase composta de titanato de zircônio.

Além disso, a presença de titânia tem como efeito o crescimento de grãos nas cerâmicas com 3 mol% de ítria e diminuição dos grãos naquelas com 9 mol%.

As propriedades resultantes são efeito da combinação dos fatores citados. A dureza Vickers diminui com o aumento da concentração de titânia nas cerâmicas com 3 mol% de ítria e aumenta naquelas com 9 mol%. A tenacidade à fratura das cerâmicas com 3 mol% de ítria aumenta enquanto a concentração de titânia não atinge o seu limite de solubilidade. Mas o aumento da sua concentração causa uma diminuição da tenacidade, provavelmente devido ao excesso de titanato de zircônio.

Agradecimentos: Os autores agradecem aos técnicos M. M. Serna, N. A. M. Ferreira e G. A. Machado pelo apoio técnico nas caracterizações, e ao Laboratório de Fenômenos de Superfície da EPUSP pela utilização do Indentador.

5. Referências bibliográficas

1. R. H. J. Hannink; P.M. Kelly; B.C. Muddle, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 3 (2000) 461.
2. P. Li; I-W. Chen; J.E. Penner-Hahn, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 1 (1994) 118.
3. P. Li; I-W. Chen; J.E. Penner-Hahn, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 5 (1994) 281.
4. D. R. R. Lazar; Tese (Doutorado)-Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2002.



5. C. A. B. Menezes, D. R. R. Lazar, V. Ussui, N. B. Lima, J. O. A. Paschoal. *Proceedings of Third Ptech*, (2001), (CD-ROM) p.710
6. L. S. M. Traqueia; T. Pagnier, F. M. B. Marques, *J. Eur.Ceram. Soc.*, 17 (1997) 1019.
7. M. T. Colomer, J.R. Jurado, *J. Solid State Chem.*, 165 (1995) 79.
8. K.E. Swider; W.L. Worrell, *J. Electrochem. Soc.* 143, 11 (1996) 3706.
9. V. Ussui; F. Leitão; C. Yamagata; C. A. B. Menezes; D. R. R. Lazar; J. O. A. Paschoal, *Proceedings of Third Ptech*, (2001), (CD-ROM) p.845
10. L. C. M., Pinto; V. Vasconcelos; W. L. Vasconcelos; J. C. Bressiani, *Acta Microscopica*, 5 (1996) 168.
11. C.B. Ponton; R.D. Rawlings, *Mater. Sci. Technol.*, 5 (1989) 865.

Evaluation of hardness and fracture toughness of ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 ceramics synthesized by coprecipitation

ABSTRACT

ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 ceramics were prepared using powders synthesized by coprecipitation. Zircônia stabilized with 3 and 9 mol% yttria were prepared as raw material and titania concentrations were fixed at 0, 5, 10, 15 and 20 mol%. Samples were uniaxially pressed and sintered at 1400°C for 05 hours. Fracture toughness and hardness were evaluated by the Vickers indentation method. These results were evaluated considering the crystal structure, analysed by X-ray diffraction, and the microstructure, observed by scanning electron microscopy. Titania incorporation in Y-TZP ceramics causes a decrease in hardness, while in cubic zirconia an inverse behavior was observed. Fracture toughness



of Y-TZP increases with low titania concentration, but seems to decrease with higher concentration, when excess zirconium titanate is formed.

Keywords: yttria-zirconia, titania, microstructure, mechanical properties