

INPE-5481-PRE/1780

**PROPRIEDADES MECÂNICAS DE
CERÂMICAS Ce-TZP OBTIDAS A PARTIR
DE PÓS PREPARADOS POR
LIOFILIZAÇÃO DE CO-PRECIPITADOS**

Maria do Carmo de Andrade Nono

**Trabalho apresentado no X Congresso Brasileiro de Ciência dos
Materiais
6 a 9 de dezembro de 1992 - Águas de Lindóia - SP**

**INPE
São José dos Campos
Dezembro de 1992**

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

INPE-5481-PRE/1780

**PROPRIEDADES MECÂNICAS DE
CERÂMICAS Ce-TZP OBTIDAS A PARTIR
DE PÓS PREPARADOS POR
LIOFILIZAÇÃO DE CO-PRECIPITADOS**

Maria do Carmo de Andrade Nono

**INPE
São José dos Campos
Dezembro de 1992**

PROPRIEDADES MECÂNICAS DE CERÂMICAS Ce-TZP OBTIDAS A PARTIR DE PÓS PREPARADOS POR LIOFILIZAÇÃO DE CO-PRECIPITADOS

Maria do Carmo de Andrade Nono

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - Laboratório Associado de Plasma
Caixa Postal 515 - CEP 12.201-970 - São José dos Campos - SP

Neste trabalho é mostrado e discutido a influência do processo de liofilização nas características físicas dos pós, como também, nas características microestruturais, na transformação de fases tetragonal → monoclinica induzida por tensão e, finalmente, em algumas propriedades mecânicas (resistência à flexão, dureza superficial e tenacidade à fratura) das cerâmicas Ce-TZP sinterizadas. Os pós foram preparados pela co-precipitação de hidróxidos de Ce e de Zr a partir dos respectivos cloretos e a retirada da água (secagem) foi efetuada pelo uso da liofilização (sublimação). Os resultados são comparados com aqueles para pós e para cerâmicas obtidas a partir de co-precipitados secos de forma convencional e com valores da literatura internacional.

1. INTRODUÇÃO

As cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina estabilizada com CeO_2 (Ce-TZP) são consideradas como uma alternativa às de zircônia tetragonal estabilizada com ítria (Y-TZP), para aplicações como cerâmicas avançadas estruturais. As cerâmicas Y-TZP se caracterizam pela resistência à flexão e dureza altas, enquanto que as Ce-TZP, apesar de possuírem uma resistência à flexão inferior, apresentam tenacidade à fratura superior e menores taxas de degradação das propriedades mecânicas quando em ambientes agressivos e até $500^\circ C$ [1] e [2]. Nestas cerâmicas, a tenacidade à fratura, que é uma propriedade intrínseca do material, geralmente, é alta quando comparada com outros materiais cerâmicos. Porém, a presença de defeitos estruturais pode prejudicar esta propriedade, assim como, a resistência à fratura da cerâmica. Os defeitos estruturais podem ser minimizados através da adoção de um processamento cerâmico adequado, desde a preparação da mistura dos pós iniciais.

Existem muitas técnicas que permitem a obtenção de misturas homogêneas de pós, em sistemas de mais de um componente, como: a co-precipitação de soluções, a liofilização de soluções e o processo sol-gel [3], [4] e [5]. O método de preparação dos pós da mistura de zircônia com seus óxidos estabilizantes de fases pode afetar o grau de formação da solução sólida e a temperatura de sinterização da cerâmica. As partículas mais finas e homogêneas misturadas necessitam de temperatura menor para atingir o equilíbrio nas reações de estado sólido (sinterização e estabilização de fases). Portanto, para otimizar as propriedades das cerâmicas à base de zircônia, torna-se necessário controlar cuidadosamente todos os processos de fabricação, de forma a fornecer cerâmicas homogêneas e reprodutíveis, com microestruturas adequadamente bem definidas [3] e [6]. A precipitação de hidróxido de zircônio a partir de soluções de oxiclreto de zircônio, usando hidróxido de amônia como agente precipitante, tem sido muito usado para a obtenção de ZrO_2 . Neste processo, o controle da qualidade do pó (tamanho e forma de partículas e/ou aglomerados e estado de aglomeração) é função direta das condições de precipitação, como: concentração da solução, pH de precipitação, temperatura e grau de agitação [3]. Por outro lado, nas mesmas condições é possível ser precipitado o hidróxido de cério a partir do respectivo cloreto [9].

O processo de co-precipitação de soluções é caracterizado por duas etapas que são críticas: i) a estabilidade da mistura das soluções dos sais (muitos estados dispersos não são compatíveis entre si, isto é, a mistura pode provocar floculação instantânea (mais comum e mais crítico), ii) a precipitação seletiva e ii) a remoção do solvente. A etapa de remoção do solvente é extremamente crítica, pois deve ser efetuada sem alterar a homogeneidade química da mistura co-precipitada e evitar a formação de aglomerados densos [4] e [5].

O processo convencional de retirada da fase líquida dos co-precipitados envolve duas etapas: a filtragem e a secagem. A secagem é a etapa mais crítica do processo, pois alguns materiais (como a zircônia hidratada e o sulfato de Zr hidratado) tendem

a se polimerizar, formando aglomerados grandes e densos. Esta tendência em formar aglomerados é intensificada durante a etapa secagem pelas forças de capilaridade entre as partículas primárias [3] e [9]. O processo de liofilização é muito usado como uma forma de aumentar a homogeneidade química e pode promover uma mistura até em escala molecular (solução de sais, gases) e, então, estabilizá-la na mistura resultante [7] e [8]. A utilização da liofilização de hidróxidos co-precipitados de Ce e Zr tem demonstrado ser altamente adequado para a secagem destes sistemas [10]. Este processo consiste, basicamente, na retirada de água, na forma de gelo, por sublimação das soluções de sais que contenham os cátions metálicos desejados ou suspensões de partículas. Uma combinação de pressão e temperatura, permite sublimar a fase líquida congelada sem alterar a integridade física e química da mistura inicial dos componentes. Através da decomposição do sal (ou mistura de sais) liofilizado e de acordo com a atmosfera ambiente, é possível obter óxidos, metais, nitretos, carbetos [4], [5] e [11].

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os materiais iniciais usados para a preparação dos pós liofilizados foram: $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (preparado a partir de hidróxidos de zircônio cedido pelo IPEN), $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ (da marca Riedel-deHaën) e NH_4OH (da marca Merck). Para este trabalho foi utilizado um liofilizador com capacidade de 3 l, da marca De Virtus, cedido pelo Centro de Pesquisas da Johnson & Johnson, São José dos Campos. O processo de liofilização para suspensões é mostrado esquematicamente na Fig.1. No sistema hidróxidos co-precipitados e água, o ponto triplice do sistema (C) (onde coexistem as três fases da água: sólido, líquido e vapor) está em 2,61 Torr de pressão e em aproximadamente $0^\circ C$. Portanto, este ponto está localizado razoavelmente acima daquele que define as condições para se liofilizar soluções. Isto significa que, para liofilizar hidróxidos co-precipitados são necessárias temperatura e pressão mais altas do que aquelas utilizadas para as soluções. O pó resultante deverá conservar as características das partículas precipitadas (uma vez que foram anteriormente hidrolisadas e sofreram polimerização primária). Se as condições de precipitação forem cuidadosamente controladas, o hidróxido final, seco por liofilização, deverá apresentar excelente homogeneidade química e física [11] e [10].

A mistura de hidróxidos de Ce e Zr foi preparada por co-precipitação com NH_4OH em $pH=14$, a partir de uma solução de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ e $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ (com 8 a 16% molar de CeO_2). O co-precipitado foi filtrado e submetido a dois tipos de secagem: a) secagem convencional em $110^\circ C$ (pó do tipo ZC-C) e b) secagem por liofilização das suspensões em água (pó do tipo ZC-L). Após a calcinação em $700^\circ C$, os pós foram mecanicamente misturados com PVAL e granulados. A compactação foi feita em duas etapas: i) prensagem uniaxial com 40 MPa e ii) prensagem isostática com 300 MPa. Os compactados foram sinterizados em temperaturas de 1400 a $1600^\circ C$. As cerâmicas sinterizadas foram submetidas aos testes de difração das superfícies sinterizadas com e sem polimento e das superfícies de fratura, de microscopia eletrônica de

CDU: 533.9

PALAVRAS-CHAVE: Cerâmica Ce-TZP; Liofilização; Microestruturas; Propriedades Mecânicas.

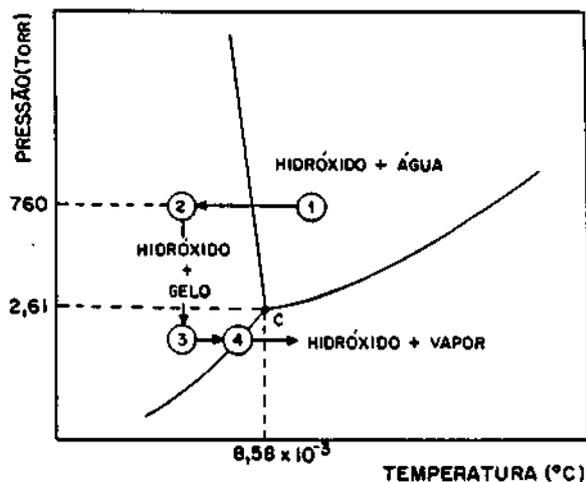


Figura 1. Diagrama de equilíbrio de fases do sistema hidróxido-água, mostrando as etapas de liofilização [9].

varredura (MEV), resistência à flexão em 4 pontos, tenacidade à fratura por penetração Vickers e microdureza Vickers.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O pó resultante do processo de secagem de forma convencional (tipo ZC-C) apresenta características físicas menos homogêneas do que o pó seco por liofilização de hidróxidos co-precipitados (tipo ZC-L) (Fig.2 e 3). Como pode ser observado, as condições de secagem das misturas de hidróxidos co-precipitados tem uma influência importante nas características dos aglomerados dos óxidos resultantes e, conseqüentemente, deve alterar as características de sinterização dos pós. A mistura de hidróxidos seca de forma convencional apresenta uma tendência a formar aglomerados grandes e mais duros (menos porosos). O processo de secagem dos hidróxidos por liofilização mostra ser capaz de evitar a formação de aglomerados densos [11]. Portanto, os pós resultantes deste processo tem as características que conduzem a uma boa compactabilidade e sinterabilidade [9].

A análise das superfícies polidas das cerâmicas Ce-TZP, a partir das micrografias obtidas em MEV, mostraram que as cerâmicas obtidas a partir das misturas de óxidos hidratados e secos de forma convencional (ZC-L) apresentam microestruturas com características de sinterização não-adequadas (Fig.4). As cerâmicas do tipo ZC-L apresentam excelentes características de sinterização, como esperado (Fig.5). A micrografia obtidas em MEV revela uma microestrutura bastante homogênea, em tamanho e forma de grãos e com poucos microporos.

As análises das fases presentes nas cerâmicas sinterizadas, usando difração de raios-X, revelam a evolução da quantidade de fase monoclinica nas superfícies das cerâmicas, sem e com tratamento mecânico superficial e nas superfícies fraturadas (Fig.6).

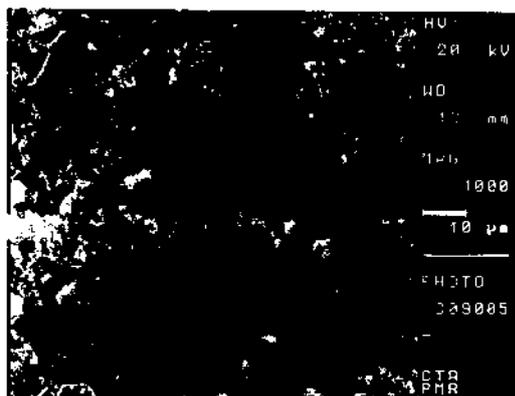


Figura 2. Micrografia obtida em MEV de hidróxidos co-precipitados, secos e calcinados.

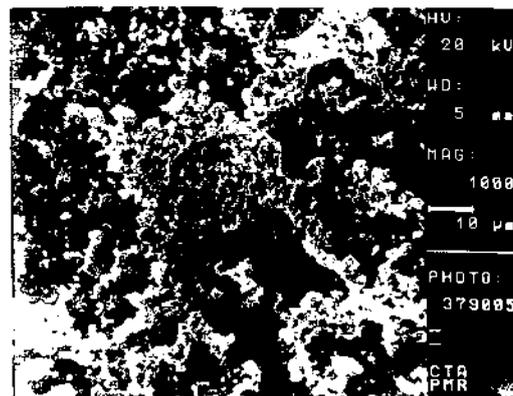


Figura 3. Partículas dos pós de hidróxidos co-precipitados, secos por liofilização e calcinados.

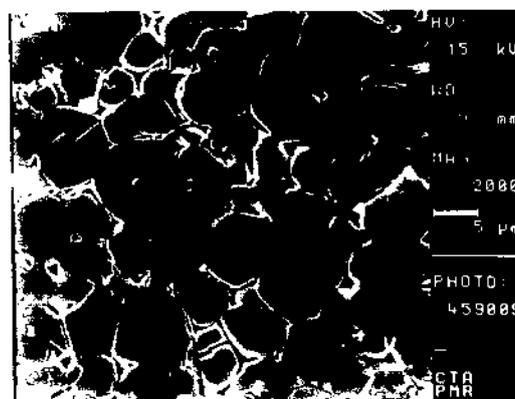


Figura 4. Microestrutura de Ce-TZP do tipo ZC-C sinterizada em 1650 °C. $TG_m = 7,65 \mu\text{m}$.

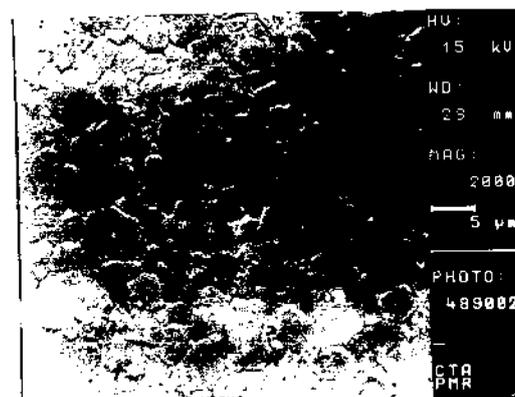


Figura 5. Microestrutura de uma cerâmica Ce-TZP do tipo ZC-L sinterizada em 1550 °C. $TG_m = 3,70 \mu\text{m}$.

Observa-se que a quantidade fase monoclinica presente nas cerâmicas do tipo ZC-C diminui à medida que aumentam o teor de CeO_2 na cerâmica. O comportamento geral das curvas de quantidade de fase monoclinica presente em função do teor de CeO_2 foi diferente para os tipos de misturas estudadas. Esta diferença deve estar relacionada com a capacidade de retenção de fase tetragonal em função do tamanho crítico de grão e com o tamanho médio de grão dessas cerâmicas Ce-TZP [9]. A quantidade de fase tetragonal transformada está diretamente relacionada com a quantidade de energia mecânica envolvida (aplicada externamente). A quantidade de fase monoclinica induzida por tensão nestas cerâmicas Ce-TZP mostrou que pode também ser influenciada pelo tamanho e/ou quantidade de falhas estruturais. Isto pode ser observado relacionando os resultados mostrados na Fig.6 com as microestruturas apresentadas nas Fig.4 e 5.

A resistência mecânica das cerâmicas Ce-TZP mostra ser

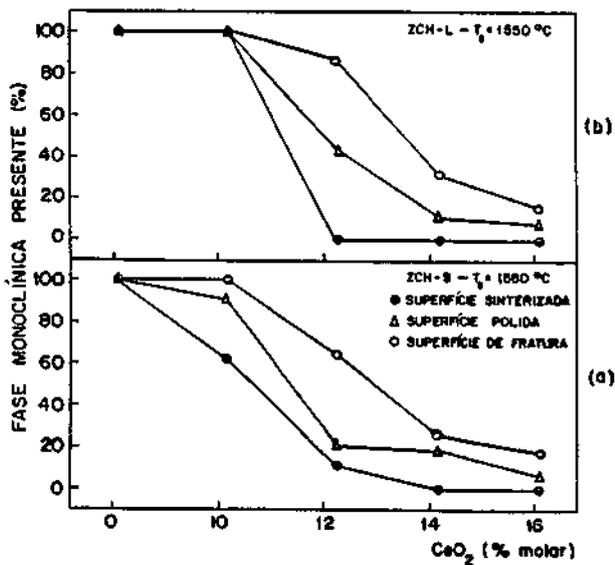


Figura 6. Transformação $t \rightarrow m$ induzida por tensão em cerâmicas *Ce-TZP* obtidas a partir de: a) óxidos hidratados secos convencionalmente e b) secos por liofilização.

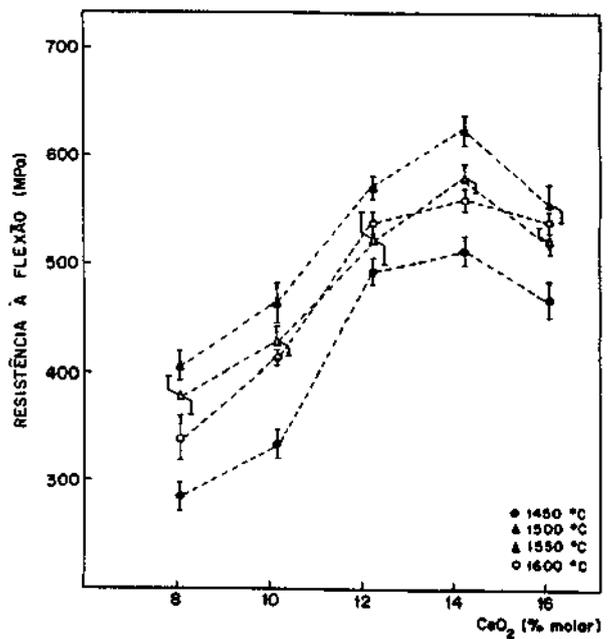


Figura 8. Comportamento das curvas de resistência à flexão em função do teor de CeO_2 e da temperatura de sinterização, para as cerâmicas *Ce-TZP* do tipo *ZC-L*.

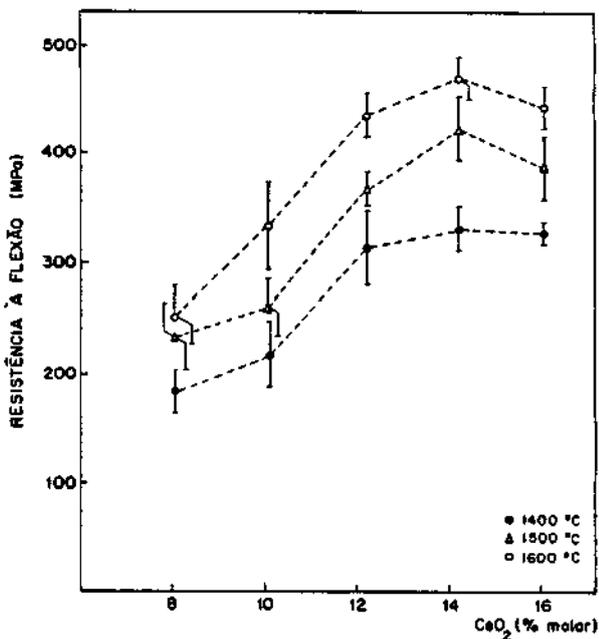


Figura 7. Dependência da resistência à flexão com o teor de CeO_2 e com a temperatura de sinterização, para as cerâmicas *ZC-C*.

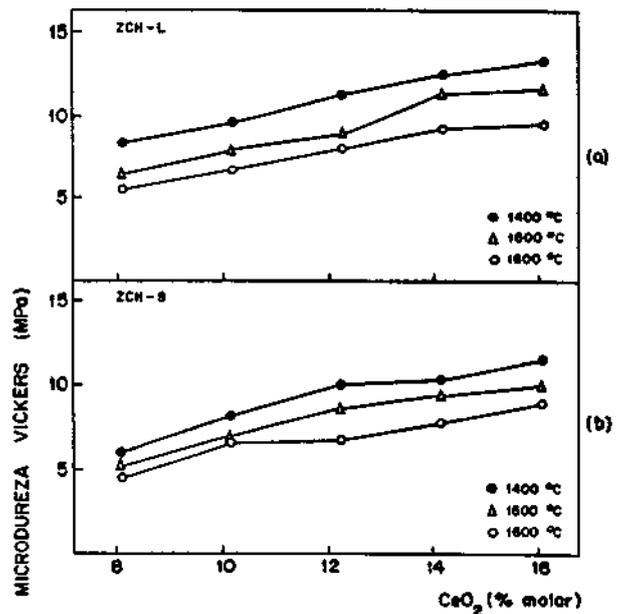


Figura 9. Dependência da dureza superficial com o teor de CeO_2 e com a temperatura de sinterização.

dependente do tamanho de grão (temperatura de sinterização) e do teor de CeO_2 (Fig.7 e 8). Com os dados até aqui obtidos, não é possível esclarecer o papel do teor de CeO_2 na resistência mecânica. No entanto, a resistência à flexão parece estar relacionada com a quantidade de fase monoclinica inicialmente presente nas cerâmicas sinterizadas, que pode ser considerada como uma das responsáveis pela diminuição desta propriedade mecânica em cerâmicas *Ce-TZP*. A diminuição nos valores de resistência à flexão, para as cerâmicas com 16% molar de CeO_2 , pode ser devido à precipitação da fase $Ce_2Zr_2O_7$.

A microdureza superficial mostrou-se fortemente dependente do teor de CeO_2 das cerâmicas *Ce-TZP* (Fig.9). O comportamento destas curvas mostrou que a dureza *Vickers* aumenta com o aumento do teor de CeO_2 . A temperatura, cujo aumento está diretamente relacionado com o aumento do tamanho de grão, também parece ter influenciado nestes resultados. É

conhecido, para a maioria dos materiais, que a microdureza superficial diminui com o aumento do tamanho de grão. No caso destas cerâmicas *Ce-TZP*, a microdureza superficial diminui com o aumento do tamanho de grão, como observado também por *Tsukuma* [1] e [2].

A tenacidade à fratura apresenta um comportamento coerente com a quantidade de fase monoclinica formada pela transformação $t \rightarrow m$ induzida por tensão (Fig.6,10 e 11). Esta propriedade mecânica é, também, influenciada pelo teor de CeO_2 e pelo tamanho de grão das cerâmicas. Comparando estas curvas, observa-se que, quanto maior a quantidade de fase monoclinica transformada (maior o tamanho de grão), maior é a tenacidade à fratura destas cerâmicas *Ce-TZP*. Este tipo de comportamento das curvas de tenacidade à fratura é concordante com os resultados obtidos por outros pesquisadores [1] e [2].

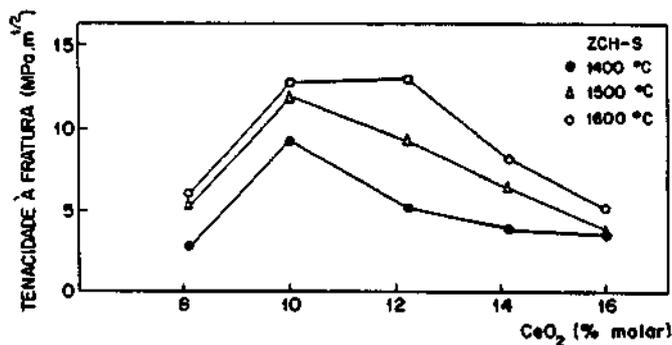


Figura 10. Dependência da tenacidade à fratura com o teor de CeO_2 e com a temperatura de sinterização, para as cerâmicas ZC-S.

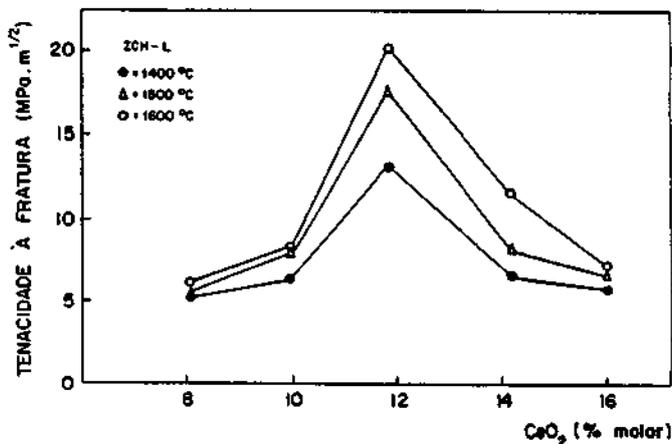


Figura 11. Comportamento da tenacidade à fratura em função da temperatura de sinterização, para as cerâmicas ZC-L estudadas.

Tabela.1 Valores de alguns parâmetros para cerâmicas $Ce-TZP$ [1], [2], [9] e [12].

Características	Tosoh	Tsukuma	Nono
Composição química (%)			
ZrO_2	88,0	88,0	87,9
CeO_2	12,0	12,0	12,1
Tamanho de partículas (μm)	0,3	0,5	1,1
Densidade ($g.cm^{-3}$)	6,20	6,20	6,04
Resistência à flexão (MPa)	500	480	610
Tenac. à fratura ($MPa.cm^{-1/2}$)	20	37	20
Microdureza Vickers (MPa)	8,5	8,7	11,2

As cerâmicas obtidas com os pós preparados a partir de hidróxidos co-precipitados e liofilizados apresentaram os melhores resultados. As características físicas dos pós foram adequadas e resultaram em um empacotamento bastante homogêneo das partículas do pó e em uma excelente homogeneidade na microestrutura e com poucos microporos.

Na Tab.1 são mostrados alguns valores dos parâmetros mais importantes que ajudam a definir as características químicas e físicas dos pós iniciais e os valores das respectivas propriedades mecânicas de cerâmicas $Ce-TZP$, disponíveis na literatura internacional ([1], [2] e [12]) e os melhores resultados obtidos para o material desenvolvido neste trabalho. Pode ser observado que os valores apresentados são comparativamente melhores do que aqueles obtidos pelos outros autores.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi apresentado o processo de liofilização de suspensões de hidróxidos co-precipitados como uma contribuição aos processos de preparação de pós para a fabricação de cerâmicas $Ce-TZP$. Esta técnica forneceu pós com excelente qualidade química e física, com potencialidade de produção em larga escala.

As características físicas destes pós mostraram-se bastante adequadas para o processamento cerâmico, resultando em um estado de compactação com excelente homogeneidade e, conseqüentemente, em ótimas microestruturas sinterizadas.

As propriedades mecânicas (microdureza superficial, resistência à flexão e tenacidade à fratura) mostraram ser fortemente dependentes do teor de CeO_2 , do tamanho de grão da microestrutura sinterizada e dos defeitos estruturais (poros e falhas). A tenacidade à fratura das cerâmicas $Ce-TZP$ foram consideradas relativamente altas, quando comparadas com as cerâmicas à base de zircônia em geral.

Referências

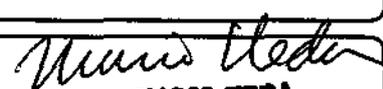
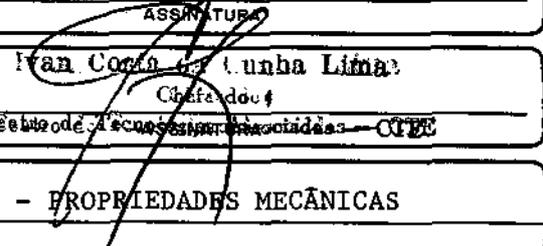
- [1] Tsukuma, K.; Shimada, M. Strength, fracture toughness and Vickers hardness of CeO_2 - stabilized tetragonal ZrO_2 polycrystals ($Ce-TZP$). *J. Mater. Sci.*, 20: 1178-84, 1985.
- [2] Tsukuma, K. Mechanical properties and thermal stability of CeO_2 containing tetragonal zirconia polycrystals. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 65(10): 1386-9, 1986.
- [3] Norman, C. J.; Jones, S. L.; Leigh, B. M. The preparation of zirconia powders. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 85: 173-74, 1986.
- [4] Johnson, D. W.; Gallanger, P. K. Reactive powders from solutions. In: Onoda JR, G. Y.; Hench, L. L. *Ceramic Processing Before Firing*. John Wiley, New York, 1978, p. 125-39.
- [5] Johnson, D. W. Nonconventional powder preparation techniques. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 60(2): 221-24, 1981.
- [6] Haberko, K. Characteristics and sintering behaviour of zirconia ultrafine powders. *Ceramurgia Int.*, 5(4): 148-54, 1979.
- [7] Schnettler, F. J.; Monforte, F. R.; Rhodes, W. A cryochemical method for preparing ceramic materials. In: Stewart, G. H. *Science of Ceramics*, V.4. British Ceramic Society Inc., 1968, p. 79-90.
- [8] Rakotoson, L.; Paulus, M. Sintering of a freeze-dried 10 mol% Y_2O_3 - stabilized zirconia. In: Clausen, N.; Rühle, M. *Advances in Ceramic V.12. Science and Technology of Zirconia II*. Am. Ceram. Soc. Inc., Columbus, Ohio, 1984, p. 727-31.
- [9] Nono, M.C.A. Cerâmicas de Zircônia Tetragonal Policristalina no Sistema ZrO_2-CeO_2 ($Ce-TZP$). Tese de Doutorado, ITA/CTA, S. J. dos Campos, SP, 1990.
- [10] Nono, M. C. A.; Castro, J. H. C. Processabilidade e características de sinterização de aluminas liofilizadas. *Cerâmica*, 32(199): 161-63, 1986.
- [11] Ramme, R.; Hausner, H. Mechanical properties of ZrO_2 (2% Y_2O_3) derived from freeze-dried coprecipitated hydroxides. *Cer. Forum Int.*, 64(1-2): 12-14, 1987.
- [12] Tosoh. Zirconia Powders. *Technical Bulletin of Tosoh Corporation*. Fine Department, 1-7-7, Akasaka, Minato-Ku, Tokyo 107, Japan, 1987.

Abstract

In this paper is shown and discussed the influence of freeze-drying process on the physical characteristics of powder as well as on the microstructural characteristics, on tetragonal-to-monoclinic stress induced transformation and, finally, on some mechanical properties of the $Ce-TZP$ ceramics (bending strength, Vickers hardness and fracture toughness). Powders containing different CeO_2 content were prepared by freeze-drying process and conventional drying of Ce and Zr coprecipitated hydroxides from initial chlorides. The powder characteristics show adequate compactation and sinterization behavior. The mechanical properties are compared with those corresponding to ceramics fabricated by means of ordinary process and with those published in the international literature.



AUTORIZAÇÃO PARA PUBLICAÇÃO

TÍTULO					
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE CERÂMICAS Ce-TZP OBTIDAS A PARTIR DE PÓS- PREPARADOS POR LIOFILIZAÇÃO DE CO-PRECIPITADOS					
AUTOR					
Maria do Carmo de Andrade Nono					
TRADUTOR					
EDITOR					
ORIGEM	PROJETO	SÉRIE	Nº DE PÁGINAS	Nº DE FOTOS	Nº DE MAPAS
LPA	PRAD		04	04	
TIPO					
<input type="checkbox"/> RPQ	<input checked="" type="checkbox"/> PRE	<input type="checkbox"/> NTC	<input type="checkbox"/> PRP	<input type="checkbox"/> MAN	<input type="checkbox"/> PUD
				<input type="checkbox"/> TAE	<input type="checkbox"/> ___
DIVULGAÇÃO					
<input checked="" type="checkbox"/> EXTERNA	<input type="checkbox"/> INTERNA	<input type="checkbox"/> RESERVADA	<input type="checkbox"/> LISTA DE DISTRIBUIÇÃO ANEXA		
PERIÓDICO/EVENTO					
X CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DOS MATERIAIS					
6 a 9 de dezembro - Águas de Lindóia - SP					
CONVÊNIO					
AUTORIZAÇÃO PRELIMINAR					
___/___/___			 MARIO UEDA ASSINATURA <i>Chefe do Laboratório</i> <i>Associado de Plasma</i>		
REVISÃO TÉCNICA					
<input type="checkbox"/> SOLICITADA	<input checked="" type="checkbox"/> DISPENSADA				
ASSINATURA			ASSINATURA		
RECEBIDA ___/___/___	DEVOLVIDA ___/___/___		ASSINATURA DO REVISOR		
REVISÃO DE LINGUAGEM					
<input type="checkbox"/> SOLICITADA	<input checked="" type="checkbox"/> DISPENSADA				
ASSINATURA			ASSINATURA		
Nº ___	RECEBIDA ___/___/___		DEVOLVIDA ___/___/___		
ASSINATURA DO REVISOR			ASSINATURA DO REVISOR		
PROCESSAMENTO/DATILOGRAFIA					
RECEBIDA ___/___/___			DEVOLVIDA ___/___/___		
ASSINATURA			ASSINATURA		
REVISÃO TIPOGRÁFICA					
RECEBIDA ___/___/___			DEVOLVIDA ___/___/___		
ASSINATURA			ASSINATURA		
AUTORIZAÇÃO FINAL					
___/___/___			 Ivan Costa da Cunha Lima ASSINATURA <i>Chefe do I</i> <i>Centro de Pesquisas em Ciências - CPIC</i>		
PALAVRAS-CHAVE					
CERÂMICAS Ce-TZP - LIOFILIZAÇÃO - MICROESTRUTURAS - PROPRIEDADES MECÂNICAS					