

Biblioteca  
620.1 C442 96.1

IPEN / CNEN - SP  
BIBLIOTECA  
Produção Científica

DEVOLVER AO BALCÃO DE EMPRÉSTIMO  
COLEÇÃO PTC

CONFORMAÇÃO DE PEÇAS CERÂMICAS DE  $ZrO_2-Y_2O_3$   
POR COLAGEM DE BARBOTINAS

Cristiane A. B. de Menezes; Fernanda Menezes;  
Valter Ussui; Dolores R. R. Lazar; José Octavio A. Paschoal  
IPEN-CNEN/SP

Caixa Postal 11049-CEP 05422-970-Pinheiros/SP - E-mail: Vussui@net.ipen.br

RESUMO

A técnica da colagem de barbotinas foi utilizada para a conformação de peças cerâmicas a partir de pós de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria. Os pós foram produzidos pelo processo de co-precipitação em meio amoniacal na Usina Piloto de Zircônio do IPEN. Os experimentos foram conduzidos preparando-se suspensões dos pós em meio aquoso com a adição de dispersantes, seguidos de moagem e conformação em moldes de gesso. Após secagem e pré-queima a 700°C, as peças produzidas foram sinterizadas a 1500°C por 3 horas. As cerâmicas foram investigadas em microscópio eletrônico de varredura e por difração de raios-X e testadas em altas temperaturas.

Descritores: zircônia, co-precipitação, colagem.

ABSTRACT

Slip casting technique of 3 mol% yttria stabilized zirconia powders suspensions has been used for ceramic bodies forming. The powders were produced by coprecipitation process with ammonium hydroxide in the Zirconium Pilot Plant of IPEN. Experiments were performed by preparing suspensions of powders with dispersing agents. These suspensions were submitted to milling and casting in plaster molds. After drying and heating at 700°C, the obtained specimens were sintered at 1500°C for 3 hours. The ceramic bodies were investigated by scanning electron microscopy and X-ray diffraction, and tested in high temperature conditions.

Key words: zirconia, coprecipitation, slip casting.

INTRODUÇÃO

Cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina estabilizada com 3 mol% de ítria (Y-TZP) são conhecidas por propriedades como alta tenacidade e resistência à fratura, associadas à transformação da fase tetragonal à monoclínica induzida por tensão<sup>(1)</sup>. Aliando-se essas propriedades ao custo do produto final, a utilização da zircônia como material cerâmico tem sido direcionada principalmente para aplicações como cadinhos, meios de moagem e material estrutural<sup>(2,3)</sup>.

Para conformação dessas peças cerâmicas, as técnicas normalmente empregadas tem sido a prensagem e a colagem de barbotinas. A escolha de uma delas depende das características da matéria prima e dos requisitos do produto, como tamanho, forma, tolerâncias dimensionais, microestrutura e níveis requeridos de reprodutibilidade.

A prensagem é utilizada para a produção de peças que requerem precisão dimensional e altas densidades. A fabricação de corpos cerâmicos de geometria complexa, no entanto, exige a utilização de matrizes de elevado custo.

A conformação por colagem de barbotinas, por sua vez, é um processo indicado para obtenção de peças de formato complexo, pois é operacionalmente

simples e de baixo custo. É particularmente indicada para alguns tipos de cerâmicas de alto desempenho, em razão do controle exercido sobre aditivos e aglomerados na suspensão. A conformação é feita em moldes permeáveis, usualmente de gesso, que tem a função de retirar o líquido da suspensão, concentrando o sólido. O processo inclui ainda etapas de secagem, calcinação e sinterização. Esta técnica, utilizada originalmente para argilas, tem sido adaptada para obtenção de materiais cerâmicos à base de zircônia<sup>(4-7)</sup>.

Neste último caso, os trabalhos apresentados na literatura ressaltam a dificuldade de obtenção de suspensões defloculadas, em razão da não plasticidade e do elevado peso específico da zircônia.

Considerando-se a necessidade do emprego de cadinhos para sinterização de materiais cerâmicos, em fornos de alta temperatura, este trabalho apresenta um estudo de conformação de pós de zircônia - 3 mol% de ítria utilizando-se a técnica de colagem de barbotina. Os experimentos preliminares visaram o estudo do comportamento reológico das suspensões, com ênfase na escolha do defloculante. Definidas essas condições, os cadinhos foram conformados, sinterizados e caracterizados.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O diagrama esquemático do processo adotado para preparação dos cadinhos de zircônia-íttria é apresentado na figura 1.

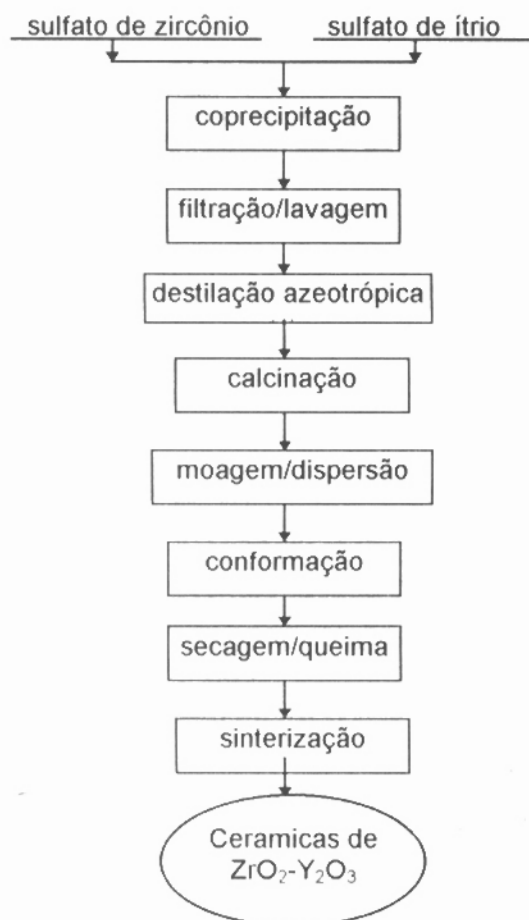


Figura 01- Diagrama esquemático do processo de preparação de cerâmicas de Y-TZP.

Como material de partida, utilizou-se zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria produzida na Usina Piloto de Zircônio do IPEN, por co-precipitação em meio amoniacal. Estes pós foram preparados a partir de soluções de sulfato de zircônio de alta pureza (relação  $ZrO_2$  /óxidos totais de 99,8%) e sulfato de ítrio produzido a partir de um concentrado de ítrio fabricado pela Nuclemon. Este material é constituído principalmente de 78% de  $Y_2O_3$  e 14,5% de  $Dy_2O_3$ .

O hidróxido de zircônio co-precipitado com ítrio foi utilizado após estocagem em álcool etílico por um período de cerca de 12 meses. Para evitar a formação de aglomerados fortes, esses precipitados foram tratados por destilação azeotrópica, empregando-se como solvente orgânico o álcool n-butílico.

A caracterização dos pós obtidos foi realizada pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, medidas de superfície específica (BET) e determinação das curvas de distribuição granulométrica por sedigrafia.

Após calcinação, o pó de zircônia-íttria foi disperso em água para realização dos experimentos de escolha do defloculante. Os testes visaram averiguar o grau de defloculação conseguido, o pH e a estabilidade destas suspensões, e finalmente a resistência dos corpos cerâmicos a verde.

Foram testados defloculantes disponíveis comercialmente como o Darvan 6, Drewperse B180, Dispersal 120, Carboximetilcelulose, Lambra L1 e Hexametáfosfato de sódio. A proporção de defloculante adotada foi de 0,5% em peso. A mistura assim obtida foi então moída em potes de polietileno com meios de moagem de zircônia por cerca de 2 horas, procedendo-se, em seguida, ao preenchimento do molde de gesso. Após a formação de uma parede com espessura desejada, o excesso de suspensão foi retirado. A peça foi mantida em repouso no molde por cerca de 24 horas, tempo necessário para que ocorresse a retração do cadinho, permitindo sua remoção.

A peça a verde assim obtida recebeu um acabamento, para remoção de defeitos de moldagem, foi seca e queimada para eliminação dos componentes orgânicos e finalmente sinterizada a  $1500^\circ C$  por 3 horas. Os cadinhos obtidos foram então observados por microscopia eletrônica de varredura.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização dos pós de zircônia-íttria

Os pós de zircônia - 3 mol% de ítria produzidos para o presente estudo, apresentaram tamanho médio de  $0,1\mu m$ , conforme mostra a figura 02. A superfície específica determinada foi de  $44 m^2/g$ , tendo sido identificada a estrutura cristalina tetragonal/cúbica.

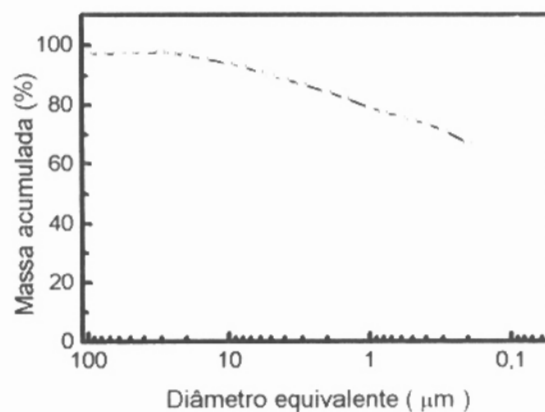


Figura 02. Diâmetro esférico equivalente dos pós de  $ZrO_2-Y_2O_3$

A morfologia dos pós é apresentada na figura 03, onde observa-se que são formados

predominantemente de partículas com dimensões inferiores a  $1\mu\text{m}$ , com a presença de partículas esféricas de maiores dimensões. Estas últimas podem ser atribuídas ao prolongado período de estocagem em meio alcoólico, devendo ser objeto de estudos posteriores.

### Defloculação

Os melhores resultados relativos à definição do tipo de defloculante empregado na preparação de suspensões de zircônia-íttria foram obtidos para o produto Drewperse B1180, à base de poliácrlato de amônio. Neste caso, a barbotina apresentou reduzida tendência à decantação, baixa viscosidade e boa fluidez. A suspensão apresentou pH ao redor de 7. A adição de solução de hidróxido de amônio, para observar o efeito da variação do pH para 8 e 9, resultou em melhora muito pequena na fluidez, não justificando a adição deste reagente.

A suspensão preparada com o produto Darvan 6, um sal sódico do polímero do ácido naftalenosulfônico e formaldeído, mostrou-se bem defloculada, mas apresentou tendência à decantação mesmo após ajustes com quantidades adicionais do defloculante.

O produto Dispersal 120, embora também à base de poliácrlato de amônio, resultou em uma suspensão totalmente espumada e de alta viscosidade, sendo descartada a sua utilização.

As suspensões com os demais defloculantes testados apresentaram elevada viscosidade ou acentuada tendência à decantação. De uma forma geral, os resultados foram inferiores aos obtidos com os dois produtos iniciais.

Com base nestes dados, foi adotado o produto Drewperse B180 para os estudos de conformação de peças cerâmicas.

### Colagem de peças cerâmicas

Foram produzidas peças na forma de cadinhos de variados tamanhos, algumas das quais são mostradas na figura 4. Durante o processo de sinterização, as peças apresentaram retração da ordem de 40% em relação às dimensões a verde.

A figura 5 apresenta uma micrografia da superfície de fratura de uma das cerâmicas produzidas, obtida por microscopia eletrônica de varredura. Observa-se que a microestrutura é formada por grãos uniformes com dimensões da ordem de  $1\mu\text{m}$ , e com porosidade intergranular.

Os cadinhos produzidos foram testados em condições normais de uso e apresentaram boa resistência à temperaturas de até  $1700^{\circ}\text{C}$ .

### CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, concluímos que é possível produzir peças cerâmicas de zircônia

estabilizada com ítria através do processo de conformação por colagem de barbotinas.

Verificou-se, adicionalmente, que poucos são os defloculantes disponíveis no mercado, que permitem a formação de suspensões estáveis com os pós de zircônia, em razão das características deste material.

Nas condições definidas de processo, as peças obtidas apresentaram microestrutura constituída predominantemente por grãos de tamanho inferior a  $1\mu\text{m}$ . Os cadinhos produzidos mostraram boa resistência ao manuseio e a temperaturas elevadas.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FINEP pelo suporte financeiro através do convênio FINEP/PADCT, no programa "Insumos Especiais para Novos Materiais", e aos colegas Luis A. Gênova, Elizabeth E. M. Oliveira, Daniela M. Ávila, Celso V. Morais, Michelangelo Durazzo (CTM-Aramar) e Léa S. Montagna (CTMSP) pela realização das análises de caracterização.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1)-D.L. PORTER; A.H. HEUER. Mechanism of toughening partially stabilized zirconia (PSZ). J. Am. Ceram. Soc., V60, n. 3-4, 183-184, 1977.
- (2)-H. MASAKI, S. WADA. Wear of media balls during the ball milling of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder. J. Ceram. Soc. Jap., V101, n. 2, 221-223, 1993.
- (3)-S. PARROTT. Industrial application of engineering ceramics. In: ADVANCED MATERIALS TECHNOLOGY. Greville B. Brook(Ed), 60-64, Sterling, 1990.
- (4)-H. TAGUCHI, Y. TAKAHASHI, H. MIYAMOTO. Slip casting of partially stabilized zirconia. Am. Ceram. Soc. Bull., V64, n. 2, 325, 1985.
- (5)-R. MORENO, J. REQUENA, J.S. MOYA. Slip casting of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals. J. Am. Ceram. Soc., V1, n. 2, 1036-1040, 1988.
- (6)-H. TAGUCHI, Y. TAKAHASHI, H. MIYAMOTO. Effect of milling on slip casting of partially stabilized zirconia. J. Am. Ceram. Soc., V68, n.10, C-264-265, 1985.
- (7)-B.D. BEGG; A.J. RUYLS, C.C. SORREL. Slip Casting of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Stabilized  $\text{ZrO}_2$ . In: SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ZIRCONIA V. S.P.S. Badwal, M.J. Bannister, R.H.J. Hannink, eds., Technomic, 267-274.

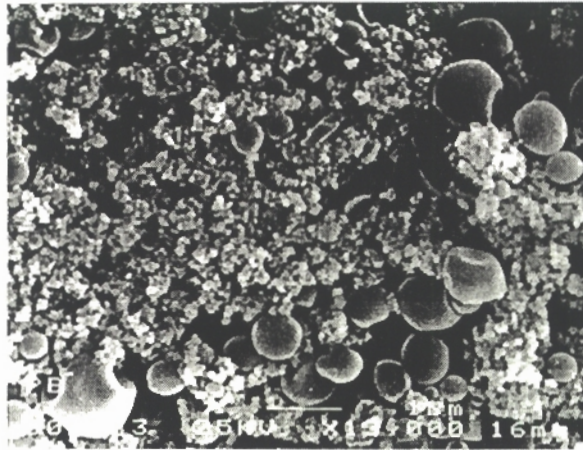


Figura 03. Micrografia MEV dos pós de  $ZrO_2-Y_2O_3$

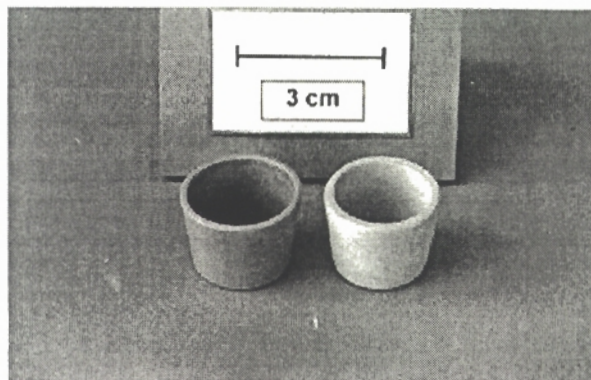


Figura 04. Fotografia de cacinhos produzidos

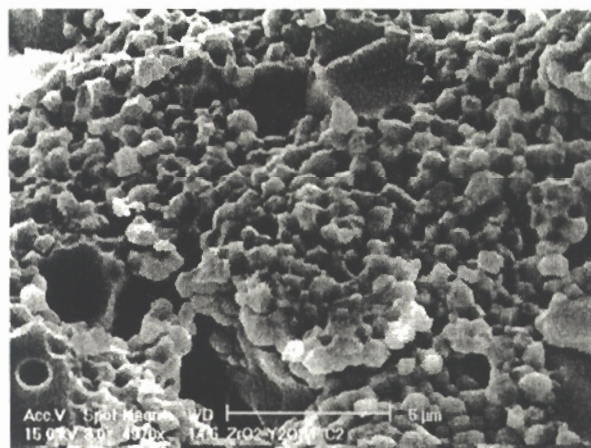


Figura 05. Micrografia MEV da superfície de fratura de um dos cacinhos produzidos