

## **ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E DO TRATAMENTO TÉRMICO APLICADO NA PRODUÇÃO DE COMPONENTES EM ZIRCÔNIA PARCIALMENTE ESTABILIZADA COM MAGNÉSIA**

T. Falvo(1); R. Tomasi(2); H. N. Yoshimura(3)

(1) Engecer Ltda., R. Nossa Senhora Auxiliadora, 1141, São Carlos/SP -  
tatifalvo@gmail.com

(2) Universidade Federal de São Carlos – UFSCar

(3) Universidade Federal do ABC - UFABC

### **RESUMO**

*A zircônia é considerada uma importante cerâmica técnica, especialmente devido às suas excelentes propriedades mecânicas, particularmente de tenacidade e resistência ao desgaste. Entretanto, para que tal comportamento seja atingido é necessário que a zircônia esteja estabilizada, mesmo que parcialmente, nas suas fases de alta temperatura – tetragonal e cúbica. A obtenção de componentes a base de zircônia em escala industrial requer o controle de alguns parâmetros tecnológicos, dentre eles se destacam o material de partida e o ciclo térmico necessários para atingir a estabilização adequada do material. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi produzir um material de zircônia dopado com magnésia que permitisse a obtenção de peças de zircônia parcialmente estabilizada com adequada densidade final e resistência mecânica. Foram realizados experimentos com diferentes matérias-primas e ciclos térmicos. Como resultado foram obtidos componentes com densidade variando entre 5,54 e 5,71 g/cm<sup>3</sup> e resistência à flexão entre 220 e 490 MPa.*

Palavras-chave: zircônia parcialmente estabilizada, composição química, tratamento térmico, resistência à flexão.

## INTRODUÇÃO

A zircônia tem se destacado dentre as cerâmicas técnicas devido, especialmente, às suas excelentes propriedades mecânicas, dentre as quais estão a tenacidade à fratura e resistência ao desgaste, além de sua elevada resistência química<sup>(1,2)</sup>. As excelentes propriedades mecânicas e químicas associadas a produtos de zircônia, entretanto, são resultantes das fases tetragonal e/ou cúbica, as quais, em princípio, são estáveis somente em elevadas temperaturas.

Isoladamente, a zircônia é um material que apresenta três diferentes estruturas polimórficas<sup>(3,6)</sup>, estáveis em faixas de temperatura específicas. Para a zircônia pura essas estruturas e respectivas faixas de temperatura são: monoclinica, estável da temperatura ambiente até aproximadamente 1170°C; tetragonal, de 1170 a 2370°C; e cúbica em temperaturas superiores<sup>(1,2,7)</sup>. No resfriamento à temperatura ambiente existe uma tendência natural de que as fases de altas temperaturas se reorganizem estruturalmente na fase monoclinica, a qual não tem nenhuma aplicação estrutural importante. Além disso, a transformação da fase tetragonal em monoclinica é de caráter martensítico, provocando uma expansão volumétrica no material da ordem de 3 a 5%<sup>(1,2,5,7)</sup>, a qual é suficiente para levar um corpo cerâmico à fratura durante o resfriamento após a sua sinterização.

As fases tetragonal e/ou cúbica da zircônia podem ser estabilizadas à temperatura ambiente por meio da dopagem da zircônia com alguns óxidos metálicos, dentre os quais se destacam os óxidos de magnésio, cério, ítrio e cálcio<sup>(1)</sup>. Dependendo do tipo e teor de dopante adicionado e do processo térmico adotado, diferentes microestruturas e características da zircônia podem ser obtidas. Dois tipos são mais comuns: TZP e PSZ, zircônia tetragonal policristalina e zircônia parcialmente estabilizada, respectivamente.

Componentes em zircônia TZP são comumente empregados em situações que requerem altas tensões mecânicas<sup>(8)</sup>, como em componentes de bombas e matrizes para conformação de metais, próteses ortopédicas, entre outras<sup>(2)</sup>. Componentes em zircônia PSZ apresentam alta tenacidade e têm sido aplicados nas indústrias petroquímicas e de processo em geral, como válvulas, assentos, bicos, etc<sup>(2)</sup>.

A literatura apresenta diversas formas de dopagem de zircônia para produção de TZP's e PSZ's, tais como co-precipitação<sup>(1,5,12)</sup>, síntese química<sup>(4)</sup>, entre outros. Em estudo anterior<sup>(2)</sup>, descreveu-se a produção de zircônia parcialmente estabilizada

a partir de mistura mecânica dos óxidos de zircônia monoclinica e dopantes (CaO, MgO e  $Y_2O_3$ ).

O presente artigo apresenta os resultados de testes de produção, por mistura de óxidos, de uma zircônia parcialmente estabilizada com magnésia (PSZ-Mg). O uso de diferentes matérias-primas e ciclos de sinterização foi analisado com o objetivo de verificar a influência destes fatores na estabilização parcial da zircônia previamente monoclinica. Através de ensaio de difração de raios X foi possível comprovar que o método de mistura de óxidos é eficaz na produção de zircônia PSZ, a partir de zircônia monoclinica.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Zircônia parcialmente estabilizada com óxido de magnésio foi produzida a partir de mistura de óxidos, por moagem via úmida, partindo-se de pós de zircônia monoclinica e magnésia. Foram utilizadas as seguintes matérias-primas:

- 1) Zircônia monoclinica A (procedência Z-Tech) – pureza superior a 99,0% (contaminantes relevantes: alumina, sílica e cálcia) e tamanho médio de partícula entre 1,0 e 1,50  $\mu\text{m}$ ;
- 2) Zircônia monoclinica B (procedência Zirpro) – pureza superior a 99,5% (sem contaminantes relevantes) e tamanho médio de partícula entre 0,7 e 1,0  $\mu\text{m}$ ;
- 3) Óxido de magnésio A (procedência Buschle & Lepper) – pureza superior a 97,9% (contaminante relevante: cálcia);
- 4) Óxido de magnésio B (procedência Metachem) – 99,8% de pureza (sem contaminantes relevantes).

Foram propostas três formulações (E1, E2 e E3) para mistura dos óxidos de zircônia e magnésio, buscando-se atingir aproximadamente 3,0% em peso de MgO na composição final do produto. Esta proporção de MgO está indicada na literatura como sendo a mais comum para produção de zircônias PSZ-Mg<sup>(1)</sup>. As composições foram estabelecidas conforme Tabela 1.

Tabela 1: Relação de matérias-primas utilizadas.

<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>E3</b>
Zircônia A	Zircônia B	Zircônia B
Óxido de Magnésio A	Óxido de Magnésio A	Óxido de Magnésio B

Os óxidos foram misturados por 8 horas em moinho vibratório, com posterior adição de ligante específico, padronizado para as três formulações. O processo de secagem da barbotina foi efetuado em Spray-Dryer, seguido por peneiramento em malha 80 mesh.

Corpos de prova dos materiais produzidos foram conformados por prensagem isostática, em temperatura ambiente com pressão de 100 MPa. Os corpos de prova foram levados à sinterização, adotando-se dois ciclos de sinterização diferenciados, denominados de Ciclos 1 e 2, conforme Tabelas 2 e 3, respectivamente. Na máxima temperatura (1700°C) de sinterização, adotou-se patamar de 5 horas para completa homogeneização. Foram produzidos um total de 10 corpos de prova para cada experimento, totalizando seis experimentos.

Tabela 2: Primeiro ciclo de sinterização (Ciclo 1) adotado para corpos de prova de zircônia.

Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)
30 a 800	3
800 a 1170	1
1170 a 1700	2
1700 a 800	2
800 a 30	Natural

Tabela 3: Segundo ciclo de sinterização (Ciclo 2) adotado para corpos de prova de zircônia.

Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)
30 a 450	1
450 a 900	5
900 a 1170	1
1170 a 1700	1
1700 a 800	2
800 a 400	1

Com o intuito de analisar especialmente a proporção de MgO na composição final, foram realizadas análises químicas, através da técnica de fluorescência de raios X, nas misturas de pós produzidas após processo de secagem.

Após processo térmico (sinterização), os corpos de prova foram analisados quanto à densidade aparente, segundo a norma ASTM C373-88<sup>(9)</sup>. A avaliação da estabilização parcial da zircônia pela técnica desenvolvida foi efetuada a partir de

ensaio de difração de raios X, em difratômetro modelo D500, Siemens, Karlshöhe, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , nos corpos de prova sinterizados.

Para avaliação da resistência mecânica dos produtos, um ensaio de resistência à flexão em 4 pontos foi efetuado, segundo os critérios estabelecidos na norma ASTM C1161-02c<sup>(10)</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das análises químicas das misturas de pós estão apresentados na Tabela 4. Como resultado, observa-se que, nas formulações estabelecidas, partindo-se da mesma quantidade inicial de óxido de magnésio e alterando-se a zircônia monoclinica, além da fonte de MgO industrial, o teor deste óxido no pó final foi diferente para cada composição. Além do menor teor de MgO, a principal diferença entre a formulação E1 e as demais é a significativa presença dos óxidos de alumínio e silício, que está relacionada à zircônia utilizada (monoclinica A), os quais são pouco presentes na zircônia monoclinica B (formulações E2 e E3, Tabela 1).

Tabela 4: Composição química dos materiais produzidos por mistura de óxidos.

<b>Óxidos Presentes (%)</b>	<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>E3</b>
ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub>	95,98	96,56	96,73
MgO	2,75	3,02	2,94
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	0,07	0,06
CaO	0,03	0,04	0,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,01	0,01
MnO	0,04	0,04	0,04
Na <sub>2</sub> O	0,33	0,20	0,15
TiO <sub>2</sub>	0,05	0,06	0,06
SiO <sub>2</sub>	0,43	< 0,01	< 0,01

De modo a avaliar a eficácia do processo de dopagem da zircônia quanto à estabilização parcial das fases de alta temperatura – tetragonal e cúbica, efetuaram-se ensaios de difração de raios X, cujos resultados estão apresentados nas Figuras 1 e 2. Observou-se que em todas as condições investigadas, os materiais produzidos apresentaram estabilização parcial das fases de zircônia de alta temperatura (tetragonal e cúbica), remanescendo uma fração de zircônia

monoclínica. A fração da fase monoclínica, entretanto, variou em função da formulação e do ciclo de sinterização.

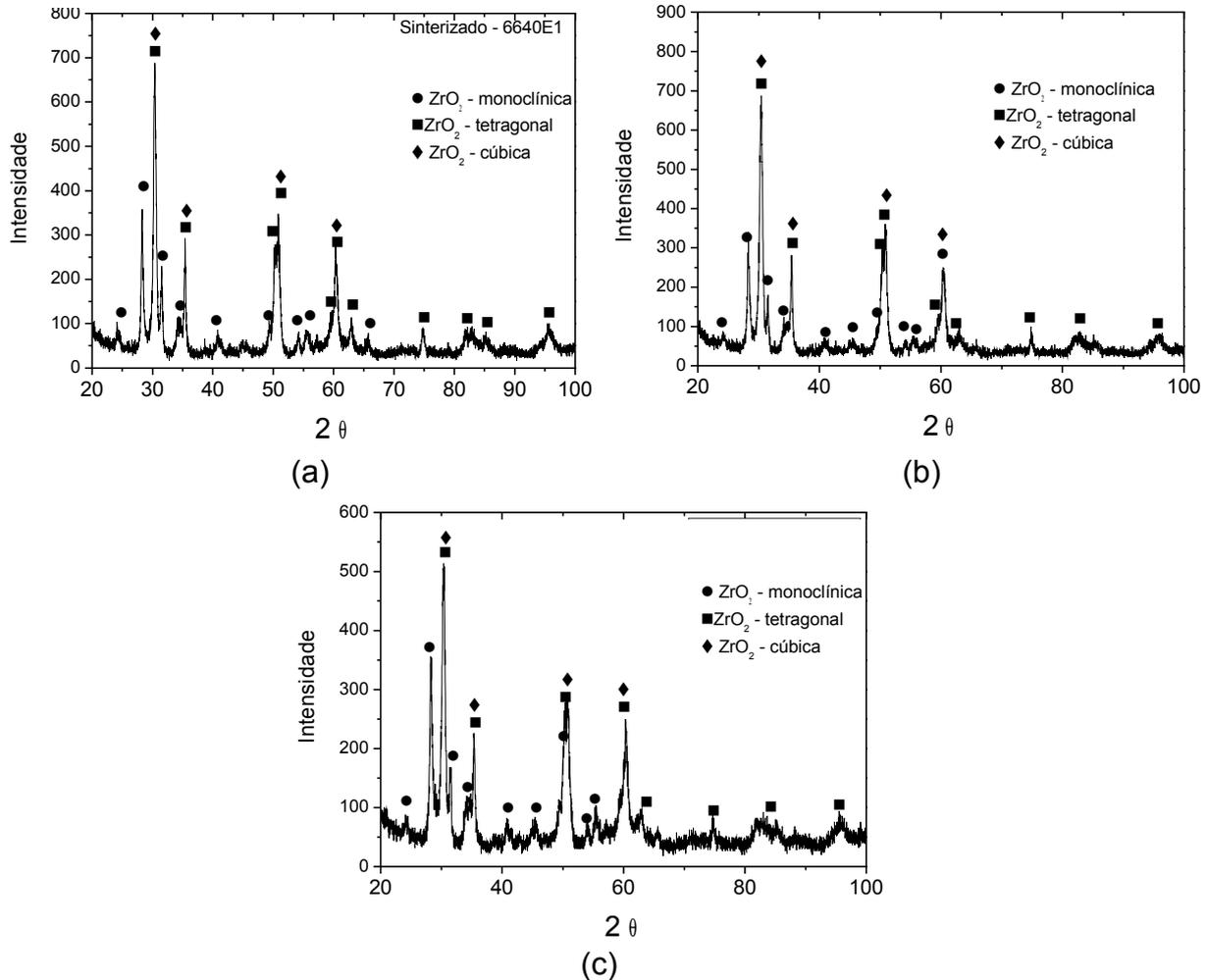


Figura 1: Padrões de difração de raios X para materiais submetidos ao 1º ciclo de sinterização (Ciclo 1, Tabela 2): (a) E1; (b) E2; (c) E3.

No primeiro ciclo de sinterização, o material E3 foi o que apresentou a maior fração de fase monoclínica (Figura 1), enquanto no segundo ciclo de sinterização foi o material E1 (Figura 2). Em termos da fração desta fase, o material E3 foi o que apresentou maior sensibilidade ao ciclo de sinterização, tendo apresentado redução significativa de fração de fase monoclínica no segundo ciclo de sinterização (comparar Figuras 1c e 2c). O material E2 também apresentou ligeira diminuição no segundo ciclo de sinterização (comparar Figuras 1b e 2b). Já o material E1 apresentou resultado inverso, tendo apresentado ligeiro aumento no segundo ciclo

de sinterização (comparar Figuras 1a e 2a). Este comportamento pode estar relacionado com a maior quantidade de impurezas observada neste material (Tabela 4).

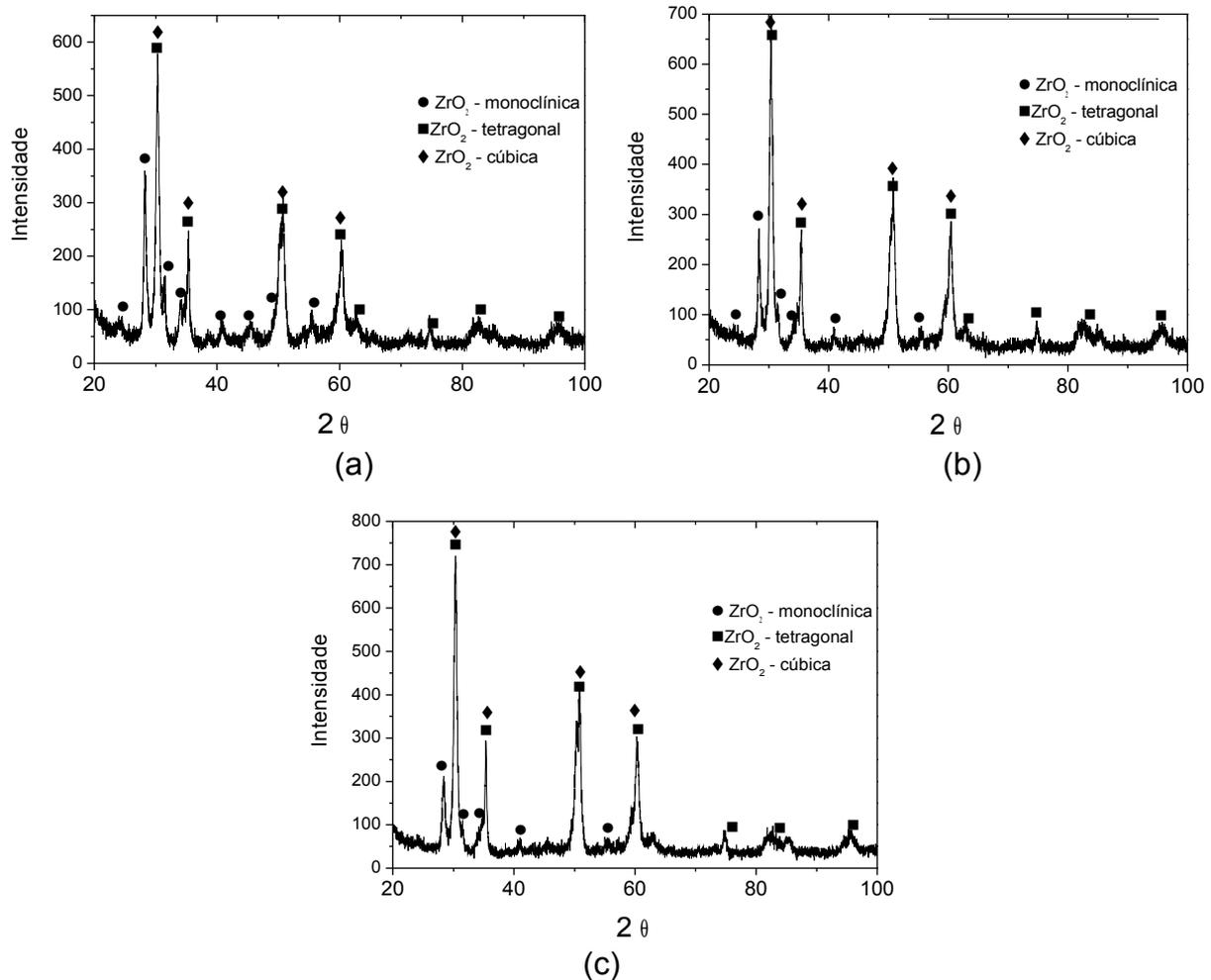


Figura 2: Padrões de difração de raios X para materiais submetidos ao 2º ciclo de sinterização (Ciclo 2, Tabela 3): (a) E1; (b) E2; (c) E3.

A Tabela 5 apresenta os resultados dos testes de densidade aparente realizados nos corpos de prova após processo de sinterização.

Tabela 5: Densidade aparente dos corpos de prova após processo de sinterização.

Composições	Ciclo 1 (g/cm <sup>3</sup> )	Ciclo 2 (g/cm <sup>3</sup> )
E1	5,58 ± 0,03	5,62 ± 0,03
E2	5,56 ± 0,03	5,64 ± 0,02
E3	5,65 ± 0,02	5,71 ± 0,02

Comparando-se os materiais desenvolvidos quanto à densidade aparente, não se pode afirmar que existem diferenças significativas entre os mesmos para o mesmo ciclo térmico. Entretanto, a mudança no ciclo térmico (do Ciclo 1 para o Ciclo 2) teve um impacto positivo para todas as composições, o que sugere que um ciclo térmico com maior controle no aquecimento e resfriamento gera melhores resultados em termos de densificação. Nos dois ciclos térmicos a composição E3 apresenta densidade ligeiramente maior.

Na Tabela 6 são apresentados os resultados do ensaio de resistência à flexão em 4 pontos. Como se observa destes dados, pode-se fazer uma correlação entre a densidade aparente obtida e a resistência à flexão. Para os materiais estudados, uma maior densidade resultou em maior resistência à flexão em 4 pontos, apesar de os valores encontrados serem modestos em relação aos melhores resultados apresentados na literatura.

Tabela 6: Resistência à flexão dos corpos de prova após processo de sinterização.

<b>Composições</b>	<b>Ciclo 1 (MPa)</b>	<b>Ciclo 2 (MPa)</b>
<b>E1</b>	219,8 ± 13,6	220,2 ± 15,2
<b>E2</b>	339,5 ± 26,3	362,4 ± 12,8
<b>E3</b>	395,4 ± 25,2	493,6 ± 22,1

De acordo com a literatura, a resistência à flexão em 4 pontos para cerâmicas Mg-PSZ pode alcançar valores da ordem de 500 a 800 MPa<sup>(11)</sup>. Em geral estes resultados são obtidos quando a sinterização é realizada em temperaturas elevadas (1650-1800°C), com resfriamento a taxas controladas, seguida por um tratamento térmico entre 1100 e 1450°C, por longos tempos, o que muitas vezes é difícil de se praticar em fornos industriais convencionais.

No trabalho desenvolvido, o valor mais próximo ao de referência para a resistência à flexão foi observado para o material E3. Pelos dados de composição química, observa-se que este é o material que apresentou maior teor de zircônia e proporção de magnésia próxima ao esperado (3% em peso).

O material E1 foi o que teve o pior desempenho, independentemente do ciclo térmico utilizado. Se for analisado somente o aspecto de composição química, este foi o material que apresentou grande quantidade dos óxidos de silício, sódio e alumina, quando comparado às demais formulações, além de a sua matéria-prima

principal (zircônia A) ter um tamanho médio de partícula bastante superior à zircônia B. Estes podem ter sido os motivos pelo qual o valor de resistência à flexão tenha sido tão inferior ao valor esperado.

Outros fatores são responsáveis pela redução da resistência mecânica para um componente cerâmico. Dentre estes fatores destaca-se a presença de defeitos macroscópicos, como poros residuais do processo de compactação e sinterização. Estes defeitos não foram considerados neste trabalho para explicar os resultados de resistência à flexão dos materiais desenvolvidos. Outro fator que pode influenciar a resistência mecânica de zircônias PSZ-Mg é a composição das fases polimórficas. Entretanto, neste trabalho não foram observadas correlações entre as frações de zircônia monoclinica (Figuras 1 e 2) e os resultados de resistência à flexão (Tabela 6).

## CONCLUSÕES

A proposta de estabilização parcial de zircônia com óxido de magnésio a partir de mistura de óxidos de pureza industrial foi atingida, observando-se a presença das fases tetragonal / cúbica, juntamente com a fase monoclinica, em todos os materiais desenvolvidos, conforme resultado de ensaio de difração de raios X.

Quanto à qualidade dos materiais desenvolvidos, efetuou-se uma avaliação da densidade após processo de sinterização e resistência à flexão. Estes resultados demonstraram que a formulação E3 foi a que apresentou melhores resultados, com resistência à flexão dentro da faixa de resultados apresentados em literatura, para materiais produzidos sob condições especiais.

## AGRADECIMENTOS

HNY agradece ao CNPq pela bolsa de Produtividade em Pesquisa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) STEVENS, R. ***Zirconia and zirconia ceramics***. United Kingdom: Magnesium Elektron Ltd, 1986.
- (2) YOSHIMURA, H. N.; MOLISANI, N. E.; NARITA, N. E.; GONÇALVES, M. P.; CAMPOS, M. F. Zircônia parcialmente estabilizada de baixo custo produzida por

meio de mistura de pós com aditivos do sistema MgO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO. **Cerâmica**, v.53, p.116-132, 2007.

(3) ROY, S.; GHOSE, J. Synthesis of stable nanocrystalline cubic zirconia. **Mat. Res. Bul.**, v.35, pg.1195-1203, 2000.

(4) RAY, J. C.; PATI, R. K.; PRAMANIK, P. Chemical synthesis and structural characterization of nanocrystalline powders of pure zirconia and yttria stabilized zirconia (YSZ). **J. European Ceram. Soc.**, v.20, pg. 1289-1295, 2000.

(5) OLIVEIRA, A. P.; TOREM, M. L. The influence of precipitation variables on zirconia powder synthesis. **Powder Technology**, v.119, pg. 181-193, 2001.

(6) PADUA, R. P. **Influência de aditivos nas características elétricas e microestruturais de zircônia parcialmente estabilizada com magnésio**. 1992. Tese (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, UFSCar / SP, São Carlos.

(7) BASU, B.; VLEUGELS, J.; BIEST, O. Transformation behaviour of tetragonal zirconia: role of dopant content and distribution. **Mat. Sc. Eng.**, v.A366, pg. 338-347, 2004.

(8) BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A. H. A. Cerâmicas a base de zircônia. In: **Encontro Técnico: Novos Materiais para a Indústria Automotiva da Associação Brasileira de Engenharia Automotiva**, São Paulo, SP, 1987. Disponível em: <http://www.ipen.br/biblioteca/ipen/1989/03223.pdf>. Acesso em: 23 de janeiro de 2010.

(9) **ASTM C373-88** – Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, 2006.

(10) **ASTM C1161** - Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, 2008.

(11) STEVENS, R. **Engineered Materials Handbook – v.4, Ceramics and Glasses**. Metals Park: Ed. S. J. Schneider Junior, ASM International, 1987.

(12) MUCCILLO, E. N. S.; BUISSA NETO, R. C.; TADOKORO, S. K.; MUCCILLO, R. Preparação, sinterização e espectroscopia de impedância da zircônia parcialmente estabilizada com cálcia. **Cerâmica**, v.52, pg. 207-214, 2006.

**STUDY OF THE INFLUENCE OF CHEMICAL COMPOSITION AND HEAT TREATMENT APPLIED ON THE PRODUCTION OF COMPONENTS OF MAGNESIA PARTIALLY STABILIZED ZIRCONIA**

ABSTRACT

Zirconia is considered an important technical ceramic, especially because of its optimal mechanical properties, notably fracture toughness and wear resistance. However, this behavior is attained when the zirconia is stabilized, at least partially, on its high temperature polymorphic phases – tetragonal and cubic. The production of zirconia based components on industrial scale requires the control of some technological parameters, such as the raw material and thermal cycle, necessary for reaching the adequate stabilization of the material. In this context, the aim of this work was the production of a zirconia material doped with magnesia, for the manufacturing of components of partially stabilized zirconia with adequate final density and mechanical strength. Experiments with different raw materials and thermal cycles were investigated. The prepared samples presented densities varying from 5.54 to 5.71 g/cm<sup>3</sup> and flexural strength between 220 and 490 MPa.

Key-words: partially stabilized zirconia, chemical composition, heat treatment, flexure strength.