

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

PARÂMETROS DE MONITORAMENTO NA PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE  
COMPONENTES EM ZIRCÔNIA PARCIALMENTE ESTABILIZADA COM  
ÓXIDO DE MAGNÉSIO

Tatiani Falvo

São Carlos

2012

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PARÂMETROS DE MONITORAMENTO NA PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE  
COMPONENTES EM ZIRCÔNIA PARCIALMENTE ESTABILIZADA COM  
ÓXIDO DE MAGNÉSIO**

Tatiani Falvo

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Roberto Tomasi

São Carlos  
2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

F197pm

Falvo, Tatiani.

Parâmetros de monitoramento na produção industrial de componentes em zircônia parcialmente estabilizada com óxido de magnésio / Tatiani Falvo. -- São Carlos : UFSCar, 2012.

133 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Engenharia de materiais. 2. Óxido de zircônio. 3. Processamento. 4. Óxido de magnésio. Título.

CDD: 620.11 (20ª)

## DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado aos meus pais, a minha irmã e aos amigos que estiveram ao meu lado ao longo de todo o seu desenvolvimento, dando-me apoio e sendo pacientes e tolerantes, ao mesmo tempo em que me incentivaram a dar continuidade ao trabalho apesar de todas as dificuldades.


## VITAE DO CANDIDATO

Engenheira de Materiais pela UFSCar (2004).



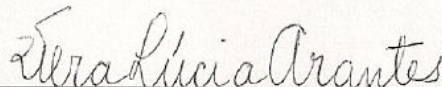
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE  
TATIANI FALVO  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 08 DE FEVEREIRO DE 2012.

BANCA EXAMINADORA:



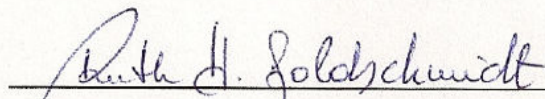
---

Prof. Dr. ROBERTO TOMASI  
ORIENTADOR  
PPG-CEM/UFSCar



---

Profa. Dra. VERA LÚCIA ARANTES  
EESC/USP



---

Profa. Dra. RUTH HERTA GOLDSCHMIDT ALIAGA KIMINAMI  
PPG-CEM/UFSCar



## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Roberto Tomasi, pela orientação deste trabalho e pelo apoio e compreensão dos prazos necessários para o cumprimento de cada uma das etapas do projeto.

Aos colaboradores e à diretoria da indústria Engecer Ltda., parceira deste projeto, sem os quais o trabalho não poderia ser desenvolvido, sendo eles os responsáveis por produzir os materiais e os corpos de prova investigados, além de disponibilizar seus equipamentos para algumas das caracterizações efetuadas.

Ao técnico Walter Mariano, do Laboratório de Ensino de Cerâmicas do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa/UFSCar), responsável pelos ensaios de viscosidade das barbotinas, picnometria para determinação da densidade teórica dos pós, e de porosimetria de mercúrio.

Ao técnico José Luiz dos Santos, do Laboratório de Ensaios Mecânicos, no qual foram efetuados os ensaios para determinação da curva de compactação dos pós e os ensaios de resistência à flexão dos corpos de prova.

Ao técnico Vitor A. S. Mendes, do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE – DEMa/UFSCar), responsável pela operação dos equipamentos utilizados nos ensaios de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Prof. Dr. Carlos O. Paiva-Santos, coordenador do Laboratório de Cristalografia de Policristais do Instituto de Química da UNESP de Araraquara, e à pesquisadora Selma G. Antonio, responsáveis pelos ensaios de difração de raios X e refinamento de Rietveld.

À Profa. Elíria M. J. A. Pallone da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo (USP-FZEA), campus de Pirassununga, pelas sugestões no preparo de amostras e pela disponibilização do equipamento para os ensaios de microdureza e tenacidade por indentação.



## RESUMO

A zircônia tem sido amplamente utilizada em componentes estruturais, especialmente devido as suas excelentes propriedades mecânicas. Entretanto, essas propriedades estão relacionadas às fases tetragonal e cúbica da zircônia, as quais são estáveis somente em elevadas temperaturas no material puro, sendo necessário a adição de óxidos dopantes para manter essas fases em condição metaestável à temperatura ambiente. A produção industrial de componentes em zircônia está condicionada a aspectos econômicos e operacionais, sendo mais comum empregar métodos que envolvem a mistura mecânica de pós para adição dos óxidos estabilizantes à zircônia do que métodos químicos. Nesse cenário, o presente trabalho foi realizado em parceria com uma indústria de fabricação e comercialização de componentes em cerâmica técnica, dentre as quais se destaca a zircônia parcialmente estabilizada com óxido de magnésio. O objetivo da pesquisa foi a identificação dos principais aspectos associados às etapas do processo de produção industrial de zircônia PSZ-Mg que influenciam as características finais de componentes, a partir da caracterização dos produtos dessas etapas e da conformação de corpos de prova para confirmação da estabilização do material após a sinterização. Dessa forma, foi acompanhada a produção de dois lotes de pó produzido a partir da mistura por via úmida das matérias primas e secagem por atomização, com variação no pH da barbotina para um dos lotes, feito a partir da adição de solução aquosa de ácido clorídrico. Foi observado, ao final dos processos de caracterização, que a barbotina com pH reduzido apresentou um comportamento diferenciado durante a etapa de secagem, o que foi responsável por melhores propriedades mecânicas nos corpos sinterizados produzidos a partir dessa massa. A análise dos resultados de caracterização permitiu, assim, a definição dos parâmetros de processamento que requerem maior controle para garantia da qualidade dos produtos finais em zircônia PSZ-Mg, em concordância com o levantamento bibliográfico efetuado.



## MONITORING PARAMETERS FOR THE INDUSTRIAL PRODUCTION OF PIECES MADE OF MAGNESIA-PARTIALLY-STABILIZED ZIRCONIA

### ABSTRACT

Zirconia has been widely applied on production of structural components, mainly due to its great mechanical properties. However, these properties are associated to the zirconia tetragonal and cubic phases, which are stable only on high temperatures on pure material, being necessary doping the material with some oxides to keep these phases at ambient temperature, on a metastable condition. The industrial production of pieces on zirconia is a function of economical and operational aspects, being more common than chemical methods using the mechanical mixture process for adding the stabilizer oxides to the zirconia powder. On this context, the present work was done in association with an industry of marketing and manufacturing of technical ceramics components, among which stands out the products made on magnesia-partially stabilized zirconia (Mg-PSZ). The aim of this work was the identification of the main aspects associated to the industrial process for the production of zirconia Mg-PSZ that determine the final characteristics of the components, beginning with the characterization of the products of each production stage and the conformation of test bodies for the confirmation of the material stabilization after the sintering process. Thus, it was investigated the production of two batches of powder made from mixing the raw materials by a wet process followed by spray-drying, altering the pH of one slurry, by the addition of an aqueous solution of hydrochloric acid. It was observed, on the end of the characterization process, that the slurry with reduced pH presented a differential behavior during the spray-drying process, which were responsible for the better mechanical properties on the sintered bodies made from this batch of powder. The analysis of the characterization results allowed the definition of the processing parameters that require a special control to the warranty of final products made on Mg-PSZ, according to the literature review done.





## PUBLICAÇÕES

- FALVO, T.; TOMASI, R.; YOSHIMURA, H.N. Estudo da influência da composição química e do tratamento térmico aplicado na produção de componentes em zircônia parcialmente estabilizada com magnésia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. **Anais...** Foz do Iguaçu – PR. Maio-Junho, 2010.
  
- FALVO, T.; TOMASI, R. Estudo das variáveis envolvidas na obtenção industrial de zircônia parcialmente estabilizada. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS. **Anais...** Campos do Jordão – SP. Novembro, 2010.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES .....	ix
SUMÁRIO .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	xxi
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA .....	5
2.1 Introdução à Zircônia .....	5
2.2 Zircônia Parcialmente Estabilizada com Magnésia .....	8
2.3 Transformação Tetragonal-Monoclínica nas Zircônias PSZ .....	9
2.4 Processamento de Cerâmicas de Zircônia .....	11
2.4.1 Produção de Pós de Zircônia com Magnésia por Mistura Mecânica .....	12
2.4.2 Estabilização de Suspensões .....	14
2.4.3 Secagem de Suspensões por Spray-drying .....	19
2.4.4 Compactação de Pós .....	21
2.4.5 Sinterização .....	25
2.4.5.1 Impurezas e Aditivos de Sinterização .....	29
2.4.5.2 Curvas de Sinterização .....	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	35
3.1 Materiais Utilizados e Processo de Preparação da Massa para Conformação .....	38
3.2 Ensaio de Caracterização e Controle de Processo na Preparação da Massa .....	40
3.2.1 Distribuição do Tamanho de Partículas pela Técnica de Sedimentação .....	41
3.2.2 Área Superficial Específica .....	42

3.2.3 Densidade das Suspensões e Densidade de Empacotamento dos Pós .....	43
3.2.4 Umidade e pH .....	44
3.2.5 Distribuição Granulométrica por Ensaio de Peneiramento .....	45
3.2.6 Fluidez por Ângulo de Repouso.....	45
3.3 Ensaio de Caracterização Complementares aos Ensaio de Rotina	46
3.3.1 Reologia de Suspensões .....	48
3.3.2 Fluorescência de Raios X .....	49
3.3.3 Picnometria a Gás Hélio .....	49
3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	50
3.3.5 Curva de Compactação .....	51
3.4 Produção de Corpos de Prova.....	52
3.4.1 Conformação dos Corpos de Prova .....	53
3.4.2 Usinagem a Verde dos Corpos de Prova .....	54
3.4.3 Queima dos Corpos de Prova .....	55
3.4.4 Caracterizações dos Corpos de Prova .....	57
3.4.4.1 Densidade a Verde .....	58
3.4.4.2 Porosimetria de Mercúrio .....	59
3.4.4.3 Densidade e Porosidade Aparente dos Corpos de Prova .....	59
3.4.4.4 Difração de Raios X e Refinamento de Rietveld .....	61
3.4.4.5 Resistência à flexão em 3 pontos .....	63
3.4.4.6 Dureza Vickers e Tenacidade por Identação .....	64
3.4.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	67
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	69
4.1 Caracterização das Matérias primas .....	69
4.2 Caracterização da Barbotina .....	73
4.3 Caracterização do Produto do Processo de Secagem – Grânulos .....	76
4.3.1 Composição Química dos Materiais A e B .....	76
4.3.2 Características Físicas dos Grânulos Determinadas Conforme Rotina da Indústria .....	77

4.3.3 Características Físicas dos Grânulos – Resultados dos Ensaio Complementares .....	78
4.3.4 Curva de Compactação .....	83
4.4 Caracterizações do Corpo Verde .....	85
4.4.1 Densidade a Verde .....	86
4.4.2 Porosidade Aberta – Porosimetria de Mercúrio .....	87
4.5 Caracterização dos Corpos de Prova após Sinterização .....	90
4.5.1 Difração de Raios X – Fases Formadas .....	90
4.5.2 Densidade e Porosidade Aparente .....	94
4.5.3 Propriedades Mecânicas – Resistência à Flexão, Dureza e Tenacidade .....	98
4.5.4 Microscopia Eletrônica dos Corpos de Prova após Sinterização .....	102
4.6 DISCUSSÕES GERAIS .....	112
5 CONCLUSÕES .....	119
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	123
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	125



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Comparação de algumas propriedades típicas de cerâmicas PSZ a temperatura ambiente encontradas na literatura .....	8
Tabela 2.2 – Curvas de queima sugeridas para componentes em zircônia parcialmente estabilizada com óxido de magnésio .....	33
Tabela 3.1 – Composição química das matérias primas utilizadas no projeto, segundo seus fornecedores .....	38
Tabela 3.2 – Ensaio de caracterização efetuados na indústria entre as etapas de produção da mistura de zircônia com magnésia.....	40
Tabela 3.3 – Ensaio de caracterização complementares, realizados em laboratório externo à indústria .....	47
Tabela 3.4 – Ciclo de sinterização utilizado para queima dos corpos de prova .....	55
Tabela 3.5 – Temperaturas obtidas a partir dos anéis de controle e descrição do posicionamento dos mesmos no interior do forno industrial durante etapa de sinterização dos corpos de prova .....	57
Tabela 4.1 – Área superficial específica (ASE) e diâmetro esférico equivalente calculado a partir da ASE das matérias primas inorgânicas ..	72
Tabela 4.2 – Resultados dos ensaios de caracterização das barbotinas dos Materiais A e B realizados na indústria .....	74
Tabela 4.3 – Composição química dos materiais em estudo .....	77
Tabela 4.4 – Resultados de ensaios de caracterização física das amostras dos pós granulados realizados na indústria .....	78
Tabela 4.5 – Densidade real dos pós granulados para os materiais analisados .....	79
Tabela 4.6 – Resultado de análise de EDS das regiões indicadas na Figura 4.8 .....	82
Tabela 4.7 – Densidade a verde dos corpos de prova em percentual sobre a densidade teórica .....	86
Tabela 4.8 – Dados de porosidade dos corpos verdes no formato de tarugos maciços, obtidos por ensaio de porosimetria de mercúrio .....	88

Tabela 4.9 – Dados de parâmetro de rede e densidade das fases presentes nas superfícies analisadas do corpo de prova do Material A.....	93
Tabela 4.10 – Dados de parâmetro de rede e densidade das fases presentes nas superfícies analisadas do corpo de prova do Material B ....	93
Tabela 4.11 – Dados de parâmetro de rede e densidade das fases para a zircônia pura .....	94
Tabela 4.12 – Densidade aparente antes da retífica ( $DA$ ) e após retífica ( $DA_R$ ), e porosidade aparente ( $PA$ ) dos corpos de prova .....	95
Tabela 4.13 – Referências de densidade para zircônias comerciais parcialmente estabilizadas com magnésia .....	97
Tabela 4.14 – Dados de resistência à flexão ( $\sigma_f$ ) e módulo de elasticidade ( $E$ ) dos corpos de prova dos Materiais A e B .....	99
Tabela 4.15 – Dureza e tenacidade dos Materiais A e B .....	101
Tabela 4.16 – Propriedades mecânicas de zircônias PSZ-Mg comerciais	101
Tabela 4.17 – Composição elementar da matriz e dos grãos observados na microestrutura dos corpos de prova do Material B (Figura 4.24(b)), a partir de análise por EDS .....	109



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Curva de histerese para a transformação tetragonal-monoclínica no aquecimento e no resfriamento para a zircônia pura .....	6
Figura 2.2 – Diagrama de equilíbrio parcial para o sistema $ZrO_2$ -MgO .....	9
Figura 2.3 – Representação esquemática de: (a) um moinho de bolas, de diâmetro interno “D”; (b) um moinho vibratório .....	13
Figura 2.4 – Ilustração dos mecanismos de estabilização de suspensões: (a) eletrostático; (b) estérico; e (c) eletroestérico .....	16
Figura 2.5 – Representação dos dois tipos mais comuns de prensagem: (a) uniaxial; e (b) isostática .....	22
Figura 2.6 – Curva de compactação, indicando a resistência dos grânulos (ou pressão de fluência – $P_y$ ) em duas condições de umidade relativa (RH) e os três estágios de compactação .....	23
Figura 2.7 – Ilustração da mudança no formato e distribuição do tamanho de poros durante a compactação: (a) Estágio I; (b) Estágio II; (c) Estágio III .....	25
Figura 2.8 – Representação esquemática dos dois possíveis caminhos para as partículas reduzirem sua energia superficial: (a) densificação seguida por crescimento de grão; (b) crescimento da microestrutura – grãos maiores crescem a custa dos menores .....	26
Figura 3.1 – Fluxograma do processo de mistura e produção de pós de zircônia com magnésia utilizado no projeto de pesquisa .....	39
Figura 3.2 – Representação esquemática do ensaio de ângulo de repouso adotado para teste de fluidez dos pós granulados após etapa de atomização .....	46
Figura 3.3 – Fluxograma representando os ensaios de caracterização efetuados nos corpos de prova produzidos com os materiais em estudo ..	52

Figura 3.4 – Estrutura de queima adotada para os corpos de prova: (a) imagem do carrinho completamente montado; (b) representação da distribuição dos corpos de prova na base do carrinho – vista superior; (c) imagem de um dos níveis do carrinho indicando o posicionamento real dos corpos de prova, entre outros componentes comercializados, e dos anéis de controle de temperatura .....	56
Figura 3.5 – Representação da configuração utilizada para o ensaio de resistência à flexão em 3 pontos .....	63
Figura 3.6 – Representação esquemática da marca de identificação e das trincas radiais originadas na superfície dos corpos cerâmicos a partir de ensaio com indentador piramidal tipo Vickers .....	65
Figura 4.1 – Curva de distribuição do tamanho de partículas, indicando o diâmetro médio equivalente das partículas de zircônia em torno de 0,74 microns .....	70
Figura 4.2 – Microscopia eletrônica de varredura das partículas que compõem a zircônia monoclinica, mostrando a sua distribuição de tamanhos e o seu formato irregular. Imagens com elétrons secundários e ampliações de (a) 5.000 vezes e (b) 10.000 vezes .....	71
Figura 4.3 – Microscopia eletrônica de varredura do óxido de magnésio, mostrando a presença de aglomerados de partículas na faixa de 50 nm, com formato alongado. Imagens efetuadas com elétrons secundários e ampliações de: (a) 50.000 vezes e (b) 100.000 vezes .....	71
Figura 4.4 – Curvas de distribuição do tamanho de partículas para os Materiais A e B obtidas por ensaio de sedimentação após processo de mistura .....	73
Figura 4.5 – Viscosidade em função da velocidade de rotação em viscosímetro Brookfield para as barbotinas correspondentes aos materiais A e B .....	75
Figura 4.6 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura dos grânulos dos Materiais (a) A e (b) B, mostrando geometria esférica e a presença de alguns aglomerados de grânulos .....	79

Figura 4.7 – Micrografias de MEV de grânulos fraturados dos Materiais A e B, respectivamente (a) e (b), mostrando que ambos são maciços .....	80
Figura 4.8 – Micrografias de MEV das superfícies dos grânulos feitas com detectores de BSE, com setas indicando pontos de maior concentração de magnésio e letras maiúsculas indicando regiões analisadas por EDS – (a) e (b) Material A; (c) e (d) Material B .....	81
Figura 4.9 – Superfície da região A, identificada na Figura 4.8(a), em maior aumento .....	82
Figura 4.10 – Curvas de compactação para Material A .....	83
Figura 4.11 – Curvas de compactação para Material B .....	84
Figura 4.12 – Curva do comportamento de três corpos de prova produzidos a partir do Material A, durante ensaio de porosimetria de mercúrio .....	89
Figura 4.13 – Curva do comportamento de três corpos de prova produzidos a partir do Material B, durante ensaio de porosimetria de mercúrio .....	89
Figura 4.14 – Difratoograma de raios X e análise de Rietveld para o Material A após sinterização (a) e após sinterização e acabamento superficial com rebolo diamantado (b). O teor das fases identificadas é apresentado nos cantos superiores direitos dos difratogramas .....	91
Figura 4.15 – Difratoograma de raios X e análise de Rietveld para o Material B após sinterização (a) e após sinterização e acabamento superficial com rebolo diamantado (b). O teor de cada fase identificada é apresentado nos cantos superiores direitos dos difratogramas .....	92
Figura 4.16 – Densidade aparente dos corpos de prova dos Materiais A e B antes e após etapa de retífica para acabamento superficial, em função da densidade teórica .....	96
Figura 4.17 – Exemplo de marca de identificação feita sobre a superfície dos corpos de prova polidos, mostrando as microtrincas resultantes. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura .....	102

Figura 4.18 – Micrografias obtidas por MEV da superfície polida dos corpos de prova dos Materiais A (a) e B (b), evidenciando regiões com presença de fase líquida .....	103
Figura 4.19 – Micrografia de um material contendo elevado teor de sílica	104
Figura 4.20 – Micrografia de MEV de superfície polida e não atacada de corpo de prova do Material B, evidenciando o grande volume de poros de sua microestrutura, e alguns pontos de fase líquida .....	105
Figura 4.21 – Micrografias de MEV para superfícies polidas e atacadas de corpo de prova do Material A, identificando em (a) visão geral e em (b) região de contorno de grão, mostrando porosidade residual no ponto triplo e estrutura da fase tetragonal na matriz cúbica .....	106
Figura 4.22 – Micrografias de MEV para superfícies polidas e atacadas de corpo de prova do Material B, identificando em (a) visão geral e em (b) região de contorno de grão, mostrando a estrutura da fase tetragonal na matriz cúbica e partes de grãos monoclinicos .....	107
Figura 4.23 – Micrografia de MEV de corpo de prova polido e atacado quimicamente do Material B, evidenciando os grãos da matriz cúbica da ordem de 30 a 50 $\mu\text{m}$ e a distribuição de poros na microestrutura .....	109
Figura 4.24 – Micrografias de MEV de amostra do Material B: (a) evidenciando a diferença entre a estrutura da matriz e de um grão de zircônia monoclinica próximo às regiões de contorno de grão, (b) destaque para o contraste de microestrutura da matriz, à esquerda, e do grão monoclinico, à direita .....	110
Figura 4.25 – Micrografia da superfície de fratura de corpo de prova sinterizado produzido a partir do Material B, mostrando diferentes formatos de grãos.....	111
Figura 4.26 – Fluxograma do processo de produção de cerâmicas em zircônia parcialmente estabilizada, considerando os parâmetros de monitoramento entre as etapas de processamento .....	116

## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ASE – área superficial específica

ASTM – American Standard for Testing Materials

BET – das iniciais de Brunauer-Emmet-Teller, que denomina o método de determinação da ASE

BSE – elétrons retroespalhados na microscopia eletrônica

c – metade do comprimento da trinca do ensaio de indentação

CZ – zircônia estabilizada na fase cúbica

D<sub>10</sub> – diâmetro esférico equivalente abaixo do qual se encontram 10% das partículas de um pó

D<sub>50</sub> – diâmetro esférico equivalente abaixo do qual se encontram 50% das partículas de um pó

D<sub>90</sub> – diâmetro esférico equivalente abaixo do qual se encontram 90% das partículas de um pó

DA – densidade aparente de um sólido

DA<sub>R</sub> – densidade aparente após retífica

DRX – difração de raios X

DT – densidade teórica de um sólido

DTP – distribuição do tamanho de partículas

DV – densidade aparente de um corpo a verde (pó conformado)

E – módulo de Young ou módulo de elasticidade

EDS – espectroscopia de energia dispersiva

FEG – Feixe de elétrons de emissão de campo

HV – dureza Vickers

HCl – ácido clorídrico

K<sub>C</sub> – tenacidade

LCE – Laboratório de Caracterização Estrutural

LDCM – Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais

mA – miliampére

MEV – microscópio eletrônico de varredura

$Mg_2Zr_5O_{12}$  – fase metaestável de zircônia e magnésia com simetria romboédrica

$MgAl_2O_4$  – espinélio

MN – mega Newton

°C/h – graus Celsius por hora

°C/min – graus Celsius por minuto

PAA – ácido poliacrílico

PCZ – ponto de carga zero

PIE – ponto isoelétrico

PMAA – ácido polimetacrílico

PSZ – zircônia parcialmente estabilizada

PSZ –Ca – zircônia parcialmente estabilizada com óxido de cálcio

PSZ-Mg – zircônia parcialmente estabilizada com óxido de magnésio

PSZ-Y – zircônia parcialmente estabilizada com ítria (ou óxido de ítrio)

PVAI – álcool polivinílico

SE – elétrons secundários na microscopia eletrônica

TZP – zircônia tetragonal policristalina

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

UNESP – Universidade Estadual Paulista

USP-FZEA – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo

$ZrO_2$  – (di)óxido de zircônio ou zircônia

$ZrSiO_4$  – silicato de zircônio

# – símbolo para malha de peneira padrão (abertura)

$\rho$  – densidade

$\sigma_f$  – resistência à flexão

$\mu m$  – microns

## 1 INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos tem sido foco de diversos trabalhos acadêmicos, devido as suas propriedades singulares e a sua extensa e diversa aplicabilidade. No Brasil, este tipo de material é responsável por 1% (um ponto percentual) do PIB – Produto Interno Bruto, o que significa uma produção de valor da ordem de US\$ 6,2 bilhões de dólares ao ano [1]. No âmbito internacional, a venda de produtos cerâmicos movimentam anualmente cerca de US\$ 100 bilhões de dólares [2].

Dentre os materiais cerâmicos, o segmento de cerâmicas técnicas ocupa a quinta colocação em termos de valor produtivo no país, sendo este valor da ordem de US\$ 300 milhões [1]. No mundo, esse segmento está em segundo lugar com 17% (dezessete pontos percentuais) da distribuição de vendas, dos quais as cerâmicas de engenharia representam 8% (oito por cento) do mercado de cerâmicas avançadas [2]. Dentre o grupo que compreende as cerâmicas de engenharia, a zircônia (ou óxido de zircônio –  $ZrO_2$ ) tem conquistado cada vez mais espaço devido a sua versatilidade e excelentes propriedades mecânicas, sendo especialmente aplicada na produção de componentes estruturais e resistentes ao desgaste, refratários, em aplicações como eletrólito sólido, devido a sua alta condutividade iônica, e, ainda, em próteses ortopédicas e odontológicas [3-10]. A diferença em termos de aplicação deve-se à variedade de composições e microestruturas que podem ser obtidas para a zircônia.

Em sua forma pura, a zircônia apresenta três estruturas polimórficas, as quais são estáveis em faixas específicas de temperatura: (i) monoclinica, até 1170°C, (ii) tetragonal, entre 1170°C e 2370°C e (iii) cúbica, entre 2370°C e a temperatura de fusão, em torno de 2680°C [3]. Estudos também apontam a existência de uma estrutura ortorrômbica, estável somente em condições específicas de pressão e temperatura [4, 5, 11].

A produção de componentes em zircônia pura não é tecnicamente possível devido à variação volumétrica associada às transformações de fase que ocorrem ao longo do processo de sinterização e resfriamento, que provoca

a formação de trincas ou até mesmo a fratura do componente [4-6]. Além disso, as principais propriedades mecânicas associadas a produtos de zircônia são devidas às estruturas cúbica e tetragonal, as quais são estáveis somente em temperaturas elevadas no material puro.

A saída para o uso comercial da zircônia é a sua dopagem com óxidos de metais, capazes de reter as fases de alta temperatura (tetragonal e/ou cúbica) da zircônia à temperatura ambiente. Os óxidos mais comuns para esta finalidade são: magnésia, óxido de cério, óxido de cálcio e ítria [3-8], os quais podem ser utilizados isoladamente ou combinados. Dependendo do tipo e teor de dopante adicionado e do processo térmico adotado, diferentes microestruturas e diferentes características da zircônia podem ser obtidas. Dois tipos de zircônia estabilizada são mais comuns: TZP – zircônia tetragonal policristalina, e PSZ – zircônia parcialmente estabilizada [6-9].

Componentes em zircônia TZP são comumente empregados em situações que requerem altas tensões mecânicas, como em componentes de bombas e matrizes para conformação de metais, próteses ortopédicas, entre outras [6-8]. Componentes em zircônia PSZ, por sua vez, apresentam alta dureza, resistência ao desgaste, tenacidade, resistência à flexão e têm sido preferencialmente aplicados nas indústrias petroquímicas e de processo em geral como válvulas, assentos, bicos, etc. [8-9].

A literatura apresenta diversas formas de dopagem de zircônia para produção de TZP's e PSZ's, tais como co-precipitação, síntese química, sol-gel, entre outros [4, 12-14]. Os processos industriais mais comuns, entretanto, envolvem a mistura mecânica de pós dos óxidos (zircônia e dopantes), seguida de tratamento térmico a altas temperaturas, para a formação de solução sólida de zircônia com o dopante. Esses foram objeto de diversos estudos, inclusive com algumas patentes publicadas [15-20]. Apesar desses processos de mistura de óxidos resultarem em microestruturas mais grosseiras e complexas, permitem a obtenção de propriedades mecânicas elevadas [4] e envolvem matérias primas e processos cerâmicos convencionais.

Na produção industrial de componentes em zircônia, a disponibilidade, qualidade e relação custo-benefício das matérias primas, assim como as



condições operacionais disponíveis e investimentos exigidos são os condicionantes para determinação do processo a ser adotado [8]. No caso do processo de mistura de óxidos, ainda mais do que em processos que utilizam matérias primas quimicamente homogeneizadas, o acompanhamento de todo o processo produtivo é fundamental para garantia de sua funcionalidade, reprodutibilidade e qualidade do produto resultante [14].

Segundo alguns pesquisadores [21], a caracterização dos produtos de cada uma das etapas do processo de fabricação de componentes cerâmicos pode ser definida como o meio pelo qual o engenheiro cerâmico interage ou se comunica com o processo em tempo real. Sua constante execução está associada ao conceito de controle de processo ativo, no qual os materiais devem ser suficientemente caracterizados para prever o seu comportamento e o processo suficientemente entendido para fazer os ajustes necessários quando ocorrem desvios da condição normal de operação [21].

Outra consideração importante para a implementação desse conceito em processos industriais é que, considerando aspectos econômicos, se ajustes devem ser feitos, esses devem ser rápidos e ter custos minimizados. Assim, de um modo geral, são mantidos constantes parâmetros de processo tais como os equipamentos e ferramentas utilizados, a composição da massa e as condições de queima.

Com o objetivo de compreensão dos parâmetros de processamento passíveis de monitoramento na rotina de uma indústria produtora de componentes cerâmicos, e que podem inferir sobre o comportamento do material após a sinterização, este projeto envolveu a análise dos produtos de cada etapa do processo de fabricação de componentes em zircônia parcialmente estabilizada com magnésia. Ensaios de caracterização foram definidos com o propósito de se conhecer o comportamento do material ao longo do processo produtivo, desde a mistura das matérias primas até a sinterização de corpos de prova, relacionando-o com as propriedades finais dos componentes.

A indústria cerâmica parceira neste projeto passou por dificuldades na produção de componentes em zircônia parcialmente estabilizada com óxido de

magnésio nos últimos meses devido à falta de monitoramento adequado de seu processo produtivo e às características singulares desse material – em especial, as transformações de fases durante o ciclo de sinterização. Componentes com geometrias complexas e grandes dimensões apresentavam trincas ou fraturavam durante a sinterização. Dessa forma, o presente projeto também teve como objetivo auxiliar a compreensão de seus parâmetros de processamento, visando a minimização da ocorrência de falhas e defeitos que comprometam o uso dos componentes produzidos e comercializados em PSZ-Mg. A partir do levantamento dos dados de processo e dos resultados dos ensaios de caracterização, foi possível sugerir os pontos e parâmetros de controle que mais influenciam o comportamento do material durante o seu processamento, em especial nas etapas iniciais do processo – mistura das matérias primas, por via úmida, e secagem por atomização para obtenção do pó de prensagem.

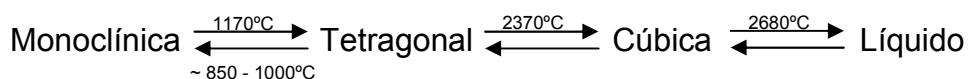
## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Introdução à Zircônia

A zircônia pode ser extraída de dois minerais naturais – a badeleíta e a zirconita. A primeira corresponde ao próprio óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ), podendo conter cerca de 2% (dois pontos percentuais) de  $HfO_2$  (óxido de háfnio), o qual é tão similar à zircônia em termos de estrutura e propriedades químicas que tem pouca influência nas suas características [4]. A badeleíta contém como principais contaminantes os óxidos de ferro, titânio e silício [3], e é principalmente encontrada na África do Sul, existindo jazidas também no Brasil e na Rússia, porém com grande percentual de contaminantes e traços de material radioativo [22]. A zirconita, por sua vez, é um mineral de silicato de zircônio que pode ser encontrado na Austrália, África do Sul, Estados Unidos, entre outros países [4, 23].

Diversas técnicas podem ser utilizadas para extração do óxido, hidróxido ou sal de zircônio dos minerais naturais, dentre as quais se destacam as reações de decomposição com álcalis como sais de sódio, reações com cloretos, ou com óxido de cálcio, controlando-se a temperatura e atmosfera do sistema [4, 22].

O óxido de zircônio puro apresenta três principais estruturas polimórficas [3-5], cada qual estável em uma determinada faixa de temperaturas:



Estudos também apontam a existência de outras três estruturas de simetria ortorrômbica para a zircônia, possíveis somente em elevadas pressões – 3,5 a 15,0 GPa [5].

No aquecimento, a partir da estrutura monoclínica, um componente produzido com óxido de zircônio puro passa pelas transformações polimórficas, através do rearranjo cristalino. No resfriamento, existe uma tendência natural

da zircônia em se rearranjar na estrutura monoclinica. Contudo, as transformações de fases podem não ocorrer na mesma faixa de temperatura no resfriamento em relação ao aquecimento. Em especial, existe uma histerese associada às temperaturas de transformação das fases monoclinica e tetragonal no aquecimento e resfriamento [4], conforme apresenta a Figura 2.1.

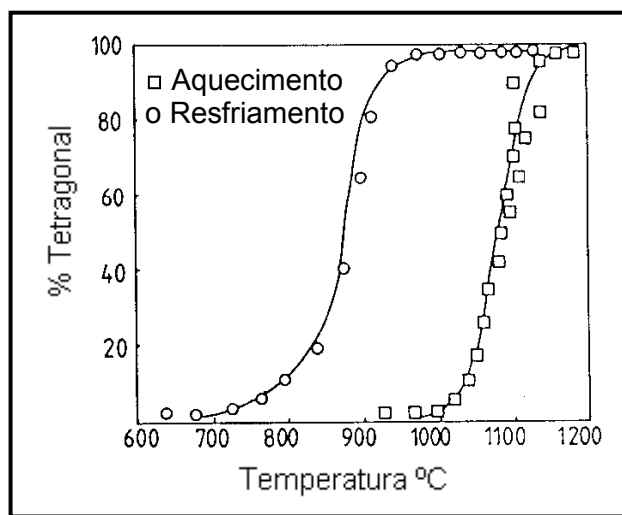


Figura 2.1 Curva de histerese para a transformação tetragonal-monoclinica no aquecimento e no resfriamento para a zircônia pura [adaptado da figura original da referência 4].

À transformação da fase monoclinica para a fase tetragonal está associada uma redução no volume da ordem de 4,5% [5], enquanto que desta para a fase cúbica observa-se aumento volumétrico da ordem de 2,31% [6]. No resfriamento, devido à expansão volumétrica associada à transformação da fase tetragonal em monoclinica ser suficiente para exceder os limites elásticos e de fratura dos grãos, um corpo cerâmico de zircônia pura tende ao colapso [4-6].

De modo a contornar o efeito deletério da transformação de fases na zircônia, óxidos metálicos ou de terras raras são adicionados a sais ou óxidos de zircônio. A presença desses dopantes em solução sólida nas fases cristalinas do óxido de zircônio permite manter as fases de alta temperatura estáveis à temperatura ambiente [5, 6, 25]. Neste contexto, três principais tipos

de materiais de zircônia são possíveis: (i) zircônia totalmente estabilizada na fase cúbica, (ii) zircônia tetragonal policristalina, mais conhecida como TZP, e (iii) zircônia parcialmente estabilizada, conhecida como PSZ [7].

A zircônia totalmente estabilizada na fase cúbica (CZ) pode ser obtida a partir de adições de óxidos de magnésio, cálcio, ítrio, entre outros, quando sinterizada em elevadas temperaturas (acima de 1800°C) e com resfriamento rápido, para que não ocorra a transformação para a fase tetragonal por difusão [5, 7]. Zircônia tetragonal policristalina (TZP) normalmente é produzida a partir da adição de  $Y_2O_3$  (entre 4 e 5% em peso) e sinterização em mais baixas temperaturas, da ordem de 1300 a 1450°C [4, 7, 24].

Zircônias parcialmente estabilizadas (PSZ's) são produzidas a partir do uso de dopante em proporção menor do que a necessária para a completa estabilização ou quando uma zircônia totalmente estabilizada na fase cúbica, com teor adequado de dopante, é tratada termicamente em condições apropriadas de temperatura e tempo [3-6]. Sua microestrutura geralmente consiste em uma matriz cúbica, com precipitados tetragonais intragranulares [5-6]. A coexistência de zircônia cúbica e tetragonal resulta em valores de resistência mecânica e tenacidade cerca de três vezes maior do que zircônia puramente cúbica ou cúbica com monoclinica [3].

Os cátions de óxidos que estabilizam a forma cúbica da zircônia à temperatura ambiente são, geralmente, de menor valência que o zircônio ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ), e evidências experimentais demonstram que esses cátions substituem os íons  $Zr^{4+}$  nos sítios da estrutura cúbica preferencialmente à ocupação de interstícios [5, 6], formando-se, assim, uma solução sólida [3]. Dessa forma, a estabilização da zircônia está associada principalmente à formação de vacâncias de oxigênio, devido à alta solubilidade dos óxidos metálicos utilizados e à menor energia associada à formação dessas vacâncias em relação à energia de formação de interstícios catiônicos [5-6, 25-26].

## 2.2 Zircônia Parcialmente Estabilizada com Magnésia

Zircônias parcialmente estabilizadas são principalmente obtidas a partir do uso de dopantes em proporção menor à necessária para a completa estabilização da fase cúbica. Os óxidos comumente utilizados na estabilização parcial da zircônia são os óxidos de magnésio (MgO), cálcio (CaO) ou ítrio ( $Y_2O_3$ ) [3, 4, 8, 17, 27].

Os óxidos de magnésio e cálcio são os mais utilizados na estabilização das fases de alta temperatura da zircônia, especialmente devido ao seu menor custo em relação ao óxido de ítrio [8, 28]. Além disso, as zircônias parcialmente estabilizadas com ítria (PSZ-Y) requerem elevadas temperaturas de sinterização para a formação da fase cúbica (1700 a 2100°C, para materiais com 3 a 6% em mol de  $Y_2O_3$ ), e longos tempos de tratamento térmico para crescimento da fase tetragonal – em torno de 150 horas [5].

Segundo alguns autores, a zircônia parcialmente estabilizada com magnésia (PSZ-Mg) é um material comercialmente preferido em relação à zircônia parcialmente estabilizada com óxido de cálcio (PSZ-Ca), especialmente porque sua microestrutura pode ser alterada por tratamentos térmicos e por ter propriedades mecânicas mais interessantes para aplicações estruturais [8, 29].

A Tabela 2.1 apresenta um comparativo entre algumas das típicas características de zircônias parcialmente estabilizadas com óxido de cálcio e óxido de magnésio encontradas na literatura.

Tabela 2.1 Comparação de algumas propriedades típicas de cerâmicas PSZ a temperatura ambiente encontradas na literatura [30-31].

Propriedade	PSZ-Ca <sup>[30]</sup>	PSZ-Mg <sup>[30]</sup>	PSZ-Mg <sup>[31]</sup>
Resistência à Flexão (MPa)	400-650	430-700	464 ± 38
Tenacidade a Fratura (MPa.m <sup>1/2</sup> )	5,0-9,6	4,7-15,0	10,8 ± 0,9
Módulo de Elasticidade (GPa)	200-217	200	200

Zircônias PSZ-Mg comerciais normalmente contém entre 8 e 11% em mol (ou 2,8 a 3,5% em peso) de óxido de magnésio como dopante. Sua microestrutura consiste em uma matriz de grãos de fase cúbica (50 a 100  $\mu\text{m}$ ) e partículas tetragonais intragranulares muito finas (da ordem de 0,2  $\mu\text{m}$ ), podendo ainda conter partículas monoclinicas com duas morfologias – largas partículas no contorno de grão ou precipitados intragranulares mais finos, dependendo do tratamento térmico adotado [5, 18, 29, 32].

O diagrama de equilíbrio correspondente ao sistema Zircônia-Magnésia foi investigado por diversos pesquisadores, resultando em diagramas pouco divergentes [4, 33]. A Figura 2.2 apresenta um diagrama de equilíbrio parcial, para o sistema  $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ , o qual destaca as fases presentes na faixa das composições comerciais de zircônias PSZ.

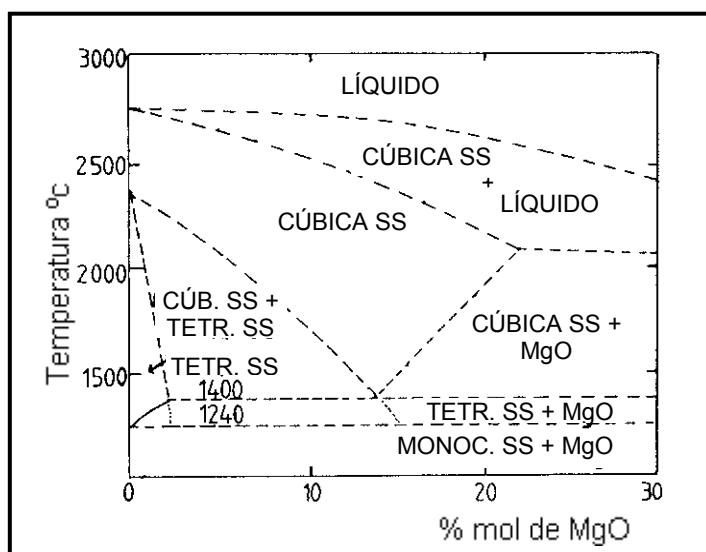


Figura 2.2 Diagrama de equilíbrio parcial para o sistema  $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$  [adaptado da figura original da referência 4].

### 2.3 Transformação Tetragonal-Monoclinica nas Zircônias PSZ

Zircônias parcialmente estabilizadas têm uma importante propriedade associada à sua microestrutura – a tenacificação por transformação martensítica. Essa transformação corresponde à transformação da fase

tetragonal em monoclínica quando um componente cerâmico é submetido a tensões externas, ocorrendo especialmente em pontos onde não há restrição da matriz, como trincas pré-existentes, poros e superfície [32, 34]. Essa transformação local reduz os níveis de tensão nestes pontos de maior fragilidade, aumentando a resistência do material como um todo [32, 35].

A transformação martensítica corresponde a uma mudança na estrutura cristalina que ocorre no estado sólido, que é atérmica (ou seja, a quantidade de fase envolvida na transformação não muda se a temperatura permanecer fixa), não difusiva, e que envolve um movimento ordenado de átomos [35].

Segundo alguns autores, a transformação tetragonal-monoclínica em cerâmicas de zircônia é influenciada por uma série de fatores, dos quais se destacam [24, 36]:

- *Defeitos Presentes*: defeitos e/ou vacâncias de oxigênio dificultam as transformações das fases cristalinas devido ao impedimento atômico do movimento necessário para a obtenção da fase mais estável (nesse caso, a monoclínica).
- *Tamanho dos Grãos*: grãos mais finos são normalmente mais propensos a transformações de fases. Entretanto, em cerâmicas de zircônia existe um tamanho de grão crítico, o qual determina se a transformação tetragonal-monoclínica irá ocorrer. Em zircônias PSZ, esse tamanho crítico foi definido como sendo 0,2  $\mu\text{m}$  ou 200 nm [3, 32]. Grãos menores irão reter a fase tetragonal mesmo no campo de propagação de uma trinca e partículas maiores irão promover a transformação espontânea da fase tetragonal em monoclínica durante o resfriamento no ciclo de sinterização, reduzindo a resistência do corpo cerâmico.
- *Tamanho, Carga e Quantidade do Cátion do Dopante*: uma quantidade adequada e distribuição uniforme do óxido dopante devem ser utilizadas para otimizar a microestrutura do material em termos da quantidade, distribuição e tamanho da fase tetragonal presente.
- *Tensões Microestruturais*: em zircônias PSZ, a matriz cúbica restringe a força motriz para a transformação da fase tetragonal metaestável para a



fase termodinamicamente mais estável – monoclínica, quando impede a deformação necessária para a transformação, devido à expansão volumétrica associada a essa transformação [4-6]. Se a restrição da matriz é liberada ou se os grãos tetragonais adquirem energia suficiente, então a transformação tetragonal – monoclínica ocorre [5].

Os principais mecanismos associados ao aumento de tenacidade em zircônias PSZ através da transformação martensítica tetragonal-monoclínica são: (i) aumento de tenacidade induzida por tensão, (ii) microtrincamento, e (iii) tensões superficiais compressivas [4, 24, 27].

Quando uma trinca se propaga sob tensão, gera um campo de tensões ao seu redor e, em especial, na sua ponta, o qual permite que a transformação martensítica (tetragonal-monoclínica) ocorra. Como resultado, um campo de tensões compressivas é formado nas regiões próximas à ponta da trinca, o qual está diretamente envolvido com a absorção da energia e inibição da propagação da trinca [4, 24].

O aumento de volume associado à formação da fase monoclínica pela transformação a partir da fase tetragonal gera tensões tangenciais ao redor da partícula transformada, induzindo a nucleação de microtrincas na matriz, dispersando a energia de propagação da trinca inicial e, conseqüentemente, aumentando a resistência do material [4, 35].

Tratamentos mecânicos superficiais como retífica e polimento induzem a transformação das partículas da superfície e sua vizinhança (entre 10 e 100  $\mu\text{m}$  de profundidade), gerando tensões de compressão nessa região, as quais são responsáveis pelo aumento da tenacificação e resistência à fratura do corpo cerâmico PSZ [4, 24, 27].

## 2.4 Processamento de Cerâmicas de Zircônia

O crescente interesse em cerâmicas baseadas em zircônia nos últimos anos está baseado em suas propriedades particulares, especialmente de alta resistência mecânica e tenacidade à fratura, as quais estão associadas a

materiais densos e com microestrutura controlada [5]. Estas características dependem fortemente do processamento dado ao pó de partida e às rotas de fabricação de cerâmicas de zircônia [5-6, 12-14, 15-20].

Uma discussão sobre os principais fatores associados ao processo de produção de cerâmicas de zircônia parcialmente estabilizadas, desde a mistura das matérias primas até a sinterização de corpos densos, é feita a seguir.

#### 2.4.1 Produção de Pós de Zircônia com Magnésia por Mistura Mecânica

A mistura mecânica de pós é a forma convencional e mais simples para a produção de cerâmicas com multicomponentes [24]. Nesse processo, quando efetuado em moinhos (de bolas, vibratórios, entre outros), também ocorre a quebra dos aglomerados e agregados das matérias primas, promovendo a redução no tamanho e modificação da distribuição e morfologia das partículas [37].

Um moinho de bolas (Figura 2.3(a)) corresponde a um cilindro oco com eixo na posição horizontal, contendo elementos de moagem de alta resistência ao desgaste e dureza, normalmente com o formato de esferas ou cilindros, e o material a ser triturado [37]. A moagem nesses equipamentos ocorre pela ação de rolamento e contato entre os elementos de moagem e pela queda (movimento do tipo cascata) dos mesmos durante o movimento de rotação do moinho [37-38].

Moinhos vibratórios são usados industrialmente para a moagem de vários tipos de materiais cerâmicos em partículas de poucos microns ou menores [37]. Nesses equipamentos, uma vibração externa promove a ocorrência de atrito e impacto entre os elementos de moagem e o material a ser moído. Os elementos de moagem tem geralmente a forma de cilindros maciços, permitindo a obtenção de uma distribuição mais estreita de tamanho de partículas do que no moinho de bolas, devido ao contato entre os cilindros ocorrer em uma linha e nas esferas em um ponto [39].

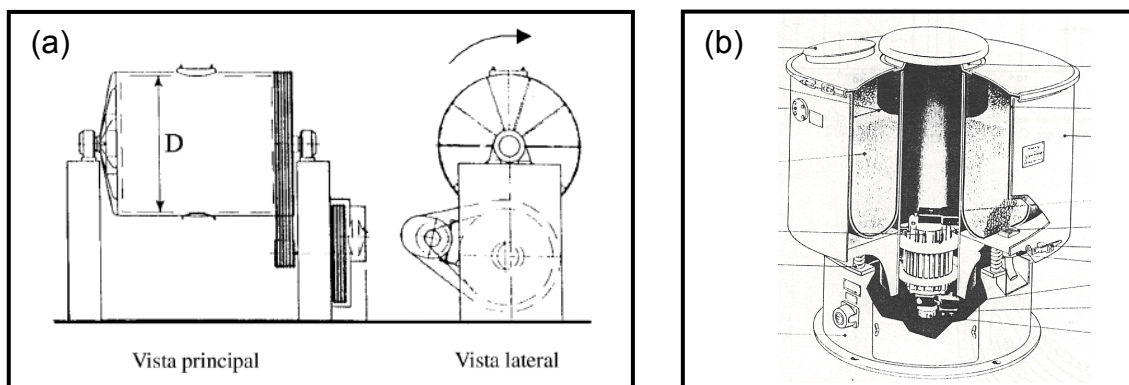


Figura 2.3 Representação esquemática de: (a) um moinho de bolas, de diâmetro interno “D” [38]; (b) um moinho vibratório [37].

Ambos os processos de moagem em moinho de bolas ou vibratório podem ser feitos por via úmida ou seca. Entretanto, a via úmida é a preferida em operações industriais devido ao maior grau de homogeneização entre os componentes [24], e o meio líquido de suspensão mais comum é a água [36].

As principais vantagens da mistura de óxidos, quando comparado a outros processos de produção de zircônias dopadas, são [4, 37]: (i) uso de matérias primas facilmente encontradas no mercado; (ii) pouco investimento adicional, devido ao uso de equipamentos convencionais da indústria cerâmica; (iii) eficiência energética para redução no tamanho das partículas das matérias primas; (iv) produtos com propriedades mecânicas elevadas. Entretanto, as principais desvantagens são [40]:

- possibilidade de introdução de impurezas pelos elementos de moagem;
- dificuldade em se obter misturas com distribuição uniforme e reprodutível, especialmente nos casos em que um dos aditivos está presente em pequenas quantidades;
- necessidade de elevadas temperaturas ou tempos para que a reação entre os componentes ocorra durante a sinterização;
- se a matéria prima zircônia contiver partículas grosseiras, a moagem pode não ser suficiente para a completa homogeneização do elemento dopante.

Um ponto importante a ser ressaltado ainda no processo de mistura aquosa dos pós de zircônia e magnésia é a facilidade de hidratação do óxido

de magnésio ao entrar em contato com a água. O produto dessa hidratação é o hidróxido de magnésio –  $Mg(OH)_2$ , também conhecido como brucita, que apresenta diferenças em termos de estrutura cristalina e densidade em relação ao óxido – o hidróxido possui estrutura cristalina hexagonal e densidade de  $2,4 \text{ g/cm}^3$ , enquanto o óxido possui estrutura cúbica e densidade de  $3,5 \text{ g/cm}^3$  [41].

O principal mecanismo responsável pela reação de hidratação do óxido de magnésio em temperatura ambiente pode ser dividido em duas etapas. Inicialmente ocorre a formação de íons  $MgOH^+$  quimicamente adsorvidos na superfície das partículas de magnésia, liberando íons  $OH^-$ . Com o aumento da concentração dos íons  $OH^-$ , o pH da suspensão se torna básico. Isso permite que os íons hidroxila se aproximem da superfície das partículas de  $MgO$  e sejam adsorvidas fisicamente. Essa adsorção enfraquece as ligações entre os íons  $Mg^{2+}$  e  $OH^-$ , favorecendo a dissolução entre esses íons. O processo de dissolução irá ocorrer até que os íons  $Mg^{2+}$  atinjam a concentração de saturação, a partir da qual se inicia a precipitação do hidróxido de magnésio na superfície das partículas de  $MgO$ . Entretanto, em temperaturas baixas ( $35^\circ\text{C}$ ) a velocidade de dissolução dos íons é lenta, sendo necessária uma alta concentração de cátions  $Mg^{2+}$  para o início da precipitação da brucita [41-42].

Dessa forma, um controle minucioso de todo o processo de produção, desde a escolha das matérias primas até a etapa de secagem, é necessário para a garantia da qualidade do produto durante a etapa de conformação; e as características do corpo compactado fortemente influenciarão o seu comportamento na etapa de sinterização [43-44].

#### 2.4.2 Estabilização de Suspensões

A eficiência dos processos de moagem via úmida está associada não somente à boa operacionalização dos equipamentos, mas também aos aditivos de processamento necessários para uma boa dispersão das partículas das matérias primas em suspensão, denominados dispersantes ou defloculantes, a

partir da eliminação dos aglomerados de partículas presentes nos materiais precursores.

A eliminação de aglomerados de partículas pode resultar em uma série de benefícios quanto à reologia da suspensão e às características de corpos conformados e sinterizados [45].

No aspecto reológico, em virtude das elevadas energias superficiais que apresentam os pós cerâmicos quando em meio líquido [46], as suspensões são compostas normalmente por flocos ou aglomerados de partículas primárias (suspensões floculadas). Flocos são grupos de partículas que se ligam umas às outras quando em suspensão em meio líquido, por forças de van der Waals fracas decorrentes da distribuição das cargas nas interações entre as superfícies das partículas e os íons e moléculas em solução [31, 37, 47]. Aglomerados são formados por um empacotamento poroso de partículas primárias, unidas por ligações fracas ou fortes [21, 37]. Suspensões formadas por flocos ou aglomerados de partículas apresentam maiores viscosidades e taxas de sedimentação [45, 47].

No caso de grande parte dos produtos de PSZ, o processo de conformação é feito por prensagem – uniaxial ou isostática. Para os dois tipos de prensagem, o preenchimento uniforme das matrizes antes da aplicação da pressão é fundamental para que se obtenham microestruturas homogêneas e com menor quantidade de defeitos e até para que se evite a ocorrência de retrações diferenciais e deformações da peça sinterizada. Assim, a suspensão formada para a moagem e mistura das matérias primas não tem apenas essa função, mas também a de alimentar o processo de secagem convencionalmente utilizado, conhecido como *spray-drying* ou atomização, que produz um pó granulado adequado ao processo de prensagem. Nesse pó, as importantes características de propriedades mecânicas e morfológicas dos grânulos são afetadas pelo estado de dispersão e estabilidade da suspensão [43-44, 48-51].

O grau de dispersão de um pó em um meio líquido é dependente de suas características químicas e físicas (tais como impurezas superficiais, natureza química, tamanho e forma das partículas, energia superficial) e do

comportamento de interação entre as partículas que o constituem, o meio líquido e o dispersante utilizado [43].

Para se obter suspensões dispersas, as forças repulsivas entre as partículas devem exceder as forças atrativas existentes entre elas. As forças de repulsão podem se originar basicamente através de [45]:

- desenvolvimento de cargas elétricas na partícula em decorrência da interação da sua superfície com o meio líquido – *estabilização eletrostática*;
- adsorção superficial de polímeros de cadeias longas que dificultam a aproximação das partículas por impedimento mecânico – *estabilização estérica*;
- adsorção específica de moléculas com grupos ionizáveis ou polieletrólitos na superfície das partículas – *estabilização eletroestérica*.

Na estabilização eletrostática, forma-se uma nuvem de íons ao redor de cada partícula, conhecida como dupla camada elétrica. À medida em que a partícula se movimenta, a nuvem de íons é arrastada junto com ela, de modo que a repulsão eletrostática entre essas nuvens tende a manter as partículas afastadas. Na estabilização estérica, ocorre a adsorção de moléculas poliméricas sobre a superfície das partículas, impedindo que as forças de van der Waals atuem pelo afastamento mecânico existente entre as partículas. A estabilização eletroestérica, por sua vez, corresponde a uma combinação entre os dois mecanismos anteriores. Nesse caso, o polímero adsorvido sobre as partículas é um polieletrólito, que se dissocia na fase líquida. Assim, além da barreira mecânica devido à molécula polimérica, há também uma barreira eletrostática devido aos íons provenientes da dissociação do polieletrólito [45, 52]. A Figura 2.4 apresenta uma ilustração dos três mecanismos descritos.

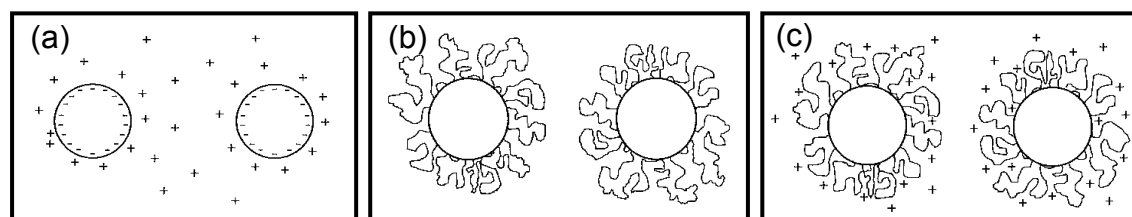
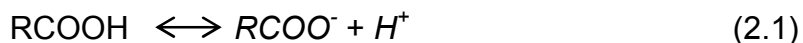


Figura 2.4 Ilustração dos mecanismos de estabilização de suspensões [45]:

(a) eletrostático; (b) estérico; e (c) eletroestérico.

O uso de polieletrólitos para promover a estabilização de suspensões contra a floculação tem sido uma das alternativas mais utilizadas na indústria cerâmica [53]. Dentre os dispersantes mais utilizados estão ácidos poliacrílicos (PAA) e os ácidos polimetacrílicos (PMAA), especialmente os à base de sódio ou amônio, devido ao seu baixo custo e considerável efeito defloculante em sistemas aquosos [46, 53-54].

Polieletrólitos são dispersantes poliméricos iônicos eficientes em sistemas aquosos, compostos por unidades de repetição ionizáveis (RCOOH). Na dissociação, os grupos ionizados na cadeia podem produzir espécies negativamente ou positivamente carregadas conforme equação 2.1 [53-54]:



Os principais fatores que determinam o grau de dissociação das moléculas poliméricas são o pH e a concentração de íons na solução [53].

Em geral, para os polieletrólitos que possuem ácidos carboxílicos como grupos funcionais, a dissociação dos grupos funcionais aumenta com o pH. Em pH's acima de 8,5 (soluções básicas), o grau de dissociação dos sítios RCOOH é alto. À medida que o pH se torna ácido, o grau de dissociação também diminui. Em pH's inferiores a 3,4 a fração dissociada tende a ser nula, e as moléculas do polieletrólito se aproximam da insolubilidade em água devido à ausência de cargas elétricas ao longo das cadeias [45, 53].

Nos óxidos, a densidade de cargas superficiais depende essencialmente do pH da solução, e é determinada por um balanço entre os sítios positivos, negativos e neutros existentes na superfície. Assim, em pH's ácidos há predomínio de sítios positivos, enquanto em pH's básicos predominam os sítios negativos. O pH no qual o número de sítios positivos é igual ao de negativos é denominado ponto de carga zero (PCZ) e resulta em uma superfície neutra [53].

No sistema aquoso de zircônia e dispersante, normalmente poliacrilato de sódio ou amônio, as partículas ionizadas do pó são estabilizadas por ação

estérica do polímero – adsorção dos grupos  $RCOO^-$  [43]. O valor de pH no qual a neutralidade é alcançada, ou seja, quando o número de cargas negativas da molécula adsorvente se iguala ao número de cargas positivas da partícula ( $Zr^{4+}$ ), é denominado ponto isoelétrico (PIE) do sistema partícula/adsorvente [45]. Assim, a carga superficial das partículas de zircônia é positiva em pH's inferiores ao ponto isoelétrico e negativa para pH's superiores ao PIE [49].

Para zircônias, o ponto isoelétrico está na faixa de pH entre 4,0 e 5,0 [54]. Para o caso de moléculas poliméricas portadoras de sítios negativos, como é o caso dos poliácridatos de sódio e de amônio, a adsorção é de alta afinidade quando as partículas apresentam cargas elétricas positivas (baixos valores de pH's) [45]. Conseqüentemente, as partículas são progressivamente cobertas pelo polieletrólito, neutralizando a carga da partícula e levando à floculação [49]. Assim, pH's mais elevados são mais interessantes para a obtenção de uma suspensão dispersa.

Estudos demonstram que o pH ideal para uma boa dispersão de suspensões de zircônia parcialmente estabilizada gira em torno de 10,0 [49-51]. Nesse pH as partículas apresentam cargas altamente negativas, a fração do polieletrólito dissociado é a maior, e a adsorção ocorre somente na minoria dos sítios positivos. Isso faz com que uma menor quantidade do dispersante seja necessária para a obtenção de suspensões estáveis de zircônia [49].

Para um pó adequado ao processo de compactação, são também normalmente adicionados ligantes à suspensão aquosa. Ligantes são tipicamente polímeros de longa cadeia que tem como função primária promover resistência ao corpo verde pela formação de pontes entre as partículas. Dentre as características de um ligante que determinam a sua escolha para uma determinada aplicação, as mais críticas são a solubilidade no solvente utilizado (nas indústrias, em geral, água) e a compatibilidade com o dispersante – o ligante não deve separar o dispersante da superfície das partículas [54].

O ligante preferido nas indústrias cerâmicas é o álcool polivinílico (PVAI), devido ao seu desempenho na formação de compactos com alta resistência em verde [44]. Estudos demonstram que o uso de álcool polivinílico em pequenas quantidades (cerca de 1% em peso) pouco altera o pH de



suspensões aquosas de zircônia, e, portanto, não interfere significativamente no estado de estabilização da suspensão [49-51].

#### 2.4.3 Secagem de Suspensões por Spray-drying

O processo de secagem de suspensões cerâmicas por atomização, em inglês denominado *spray-drying*, consiste na pulverização da suspensão aquosa (ou barbotina) na forma de gotas no interior de uma câmara de secagem, na qual um fluxo de ar quente é responsável pela remoção da umidade das gotas, produzindo grânulos [50-51, 55-57]. Uma das principais vantagens desse método é a obtenção de partículas aglomeradas na forma de grânulos uniformemente esféricos de tamanhos variando entre nano e micrométricas [50, 57]. Dessa forma, a massa cerâmica a ser conformada por prensagem uniaxial ou isostática adquire uma fluidez muito superior às massas constituídas de partículas que apresentam formas irregulares, apresentando maior facilidade de preenchimento dos moldes de prensagem [37].

Os principais passos desse método consistem em: atomização, evaporação do solvente e coleta dos grânulos secos [57]. Os parâmetros chave para o processo de secagem em spray são o tamanho da gota, a concentração e composição da suspensão [54]. Devido ao fato de que uma gota forma um grânulo, o tamanho e a quantidade de solvente da gota estão relacionados ao diâmetro final do grânulo seco [57]. O tamanho da gota pode ser controlado pelo tipo de atomizador e pela concentração da suspensão - barbotinas com maiores teores de sólidos e, conseqüentemente, menores teores de água, normalmente levam a gotas maiores, aumentando assim o tamanho dos grânulos obtidos após a secagem [56-57]. Grânulos preparados por spray-drying em equipamentos comerciais apresentam formato esférico e tamanho na faixa de 50 a 400 microns [54].

Quando a gota é pulverizada em uma corrente de ar quente, a água da sua superfície evapora e o vapor de água é transferido da gota para o ar através de difusão e convecção. À medida que existe uma interface líquida, a

evaporação da água prossegue e a gota desenvolve uma retração de secagem uniforme, em todo o seu volume [49]. O rápido aquecimento e transferência de massa que ocorre durante a secagem e a presença de vários compostos na suspensão resultam em grânulos com uma variedade de possíveis formas – de esferas sólidas densas até grânulos ocos, alongados, na forma de rosca, entre outros [50, 57].

Pós com grânulos produzidos a partir de suspensões bem dispersas demonstram melhor comportamento durante a compactação e, conseqüentemente, maiores densidades em verde [58]. Para a zircônia, estudos demonstram que suspensões floculadas produzem grânulos sólidos, enquanto suspensões bem dispersas produzem grânulos normalmente densos e ocos [44, 49-51].

As características físicas dos pós de partida incluindo distribuição, formato e tamanho das partículas, área superficial específica, grau e natureza da aglomeração, fortemente influenciam o comportamento de compactação e subsequente densificação do pó compactado [29, 59].

Para a fabricação de cerâmicas de zircônia estabilizada de alta qualidade e com controle da microestrutura, é necessário que os pós de partida tenham as seguintes características [29, 54]:

- Tamanho de partícula ultrafino (sub-micrométrico);
- Distribuição estreita do tamanho de partículas;
- Partícula com formato uniforme;
- Ausência de aglomerados fortes (partículas unidas por ligações químicas) ou presença de aglomerados fracos (grânulos);
- Alta pureza química;
- Quantidade precisa de óxido estabilizante;
- Distribuição homogênea do óxido estabilizante.

Existe uma grande diferença na compactação (e sinterização) de pós nos quais as partículas individuais são livres e independentes de seus vizinhos, e naqueles em que as partículas primárias ou cristalitos são quimicamente ou fisicamente ligados formando aglomerados ou agregados [48]. Os pós de zircônia comerciais normalmente são formados por aglomerados, nos quais as

partículas podem estar fortemente ou fracamente unidas. Quando conformados diretamente, sem a formação de suspensões, os aglomerados fortes produzem corpos com menores densidades em verde do que os aglomerados fracos e, conseqüentemente, menores densidades após a sinterização, especialmente devido à presença de poros maiores [29, 59].

#### 2.4.4 Compactação de Pós

O primeiro objetivo da compactação de pós é maximizar a densidade volumétrica e reduzir o volume de poros. A distribuição do tamanho de poros em um corpo compactado tem pronunciado efeito na sua sinterabilidade e é governada principalmente pelo tamanho das partículas primárias, pelo tamanho dos grânulos e pelo comportamento de compactação do pó [29, 37].

A prensagem é um dos processos mais utilizados para a conformação industrial de componentes cerâmicos [37, 54, 60]. O processo consiste na prensagem do pó em um molde rígido ou flexível, originando um corpo no formato desejado e com resistência suficiente para o manuseio [24, 60]. Nesse processo de conformação, normalmente o pó utilizado é constituído por grânulos produzidos por moagem por via úmida e secagem em Spray-dryer para uma adequada fluidez, necessária para facilitar o preenchimento do molde e, assim, a reprodutibilidade das propriedades do corpo verde [18, 24, 29, 37].

Na compactação de um material granular, a diminuição de volume e tamanho dos poros ocorre através de três mecanismos principais [61]:

- Mecanismo I: deslocamento e reordenação dos grânulos, reduzindo o volume ocupado pelos poros intergranulares;
- Mecanismo II: deformação plástica e/ou quebra dos grânulos (especialmente no caso de grânulos ociosos), levando à redução no volume e tamanho dos espaços intergranulares;
- Mecanismo III: deslizamento e reordenação das partículas que constituem os grânulos, causando a redução no volume e tamanho dos poros intragranulares.

A compactação por prensagem ocorre normalmente por dois tipos de processos: a prensagem uniaxial e a isostática [37, 60].

A prensagem uniaxial consiste na compactação de um pó em uma matriz rígida por aplicação de uma pressão na direção axial, através de punções rígidos [60]. Normalmente é utilizada em peças com formas simples, com uma razão entre a altura e o diâmetro (ou largura) menor do que 0,5 [54]. A fricção entre as partículas do pó e entre elas e as paredes do molde impede que a pressão, aplicada em uma ou duas direções (efeito simples ou duplo, respectivamente) – vide Figura 2.5(a), seja uniformemente distribuída em todas as regiões da peça, levando à formação de gradientes de densidade ao longo do corpo – regiões com diferenças de densidade [24, 60]. O uso de lubrificantes na composição do material reduz o atrito entre as partículas de pó, facilitando o processo de compactação [37].

Na prensagem isostática, a compactação do pó ocorre no interior de um molde flexível, sobre o qual atua um fluido pressurizado – Figura 2.5(b) [60]. Esse procedimento promove uma densidade de empacotamento um pouco mais homogênea, podendo ser usado para conformação de peças com formas mais complexas e com maiores razões entre a altura e o diâmetro [54, 60]. No entanto, o corpo verde tem irregularidades tanto no formato quanto na qualidade superficial, requerendo, frequentemente, uma usinagem [54].

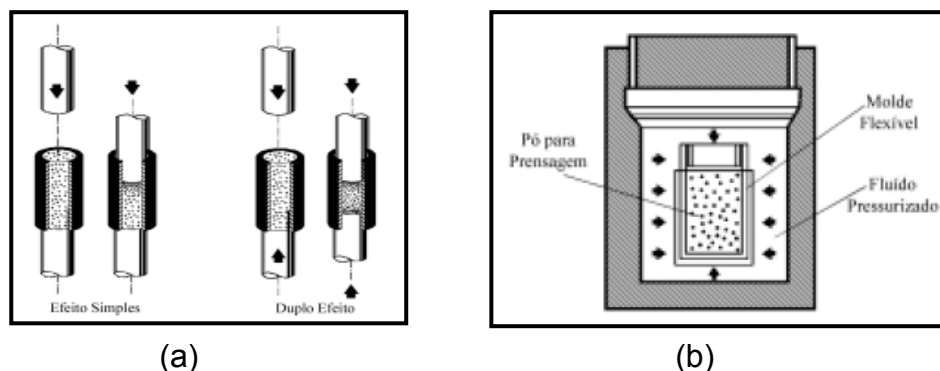


Figura 2.5 Representação dos dois tipos mais comuns de prensagem [60]: (a) uniaxial; e (b) isostática.

Na compactação por prensagem algumas características devem ser observadas para uma boa conformação do corpo verde.

Em termos do pó utilizado, deseja-se um bom e homogêneo empacotamento de partículas, o qual deve corresponder a 45 a 60% da densidade teórica do material quando grânulos são utilizados [29, 54].

Em relação à pressão de compactação, baixas pressões fazem com que o corpo cerâmico não atinja a densidade final prevista, enquanto pressões em excesso podem introduzir defeitos na microestrutura, como falhas no empacotamento de partículas (regiões mais e menos densas) em função de uma distribuição não homogênea de tensões [24]. Assim, uma forma de se determinar a pressão adequada é através da elaboração de curvas de compactação para o material disponível [37, 61].

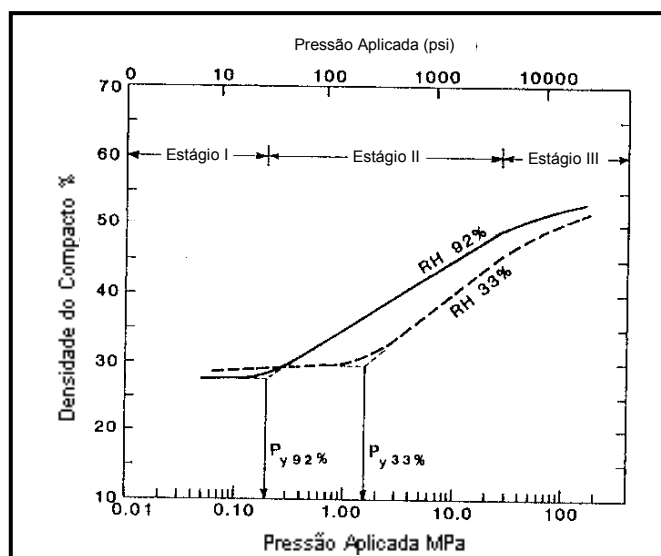


Figura 2.6 Curva de compactação, indicando a resistência dos grânulos (ou pressão de fluência –  $P_y$ ) em duas condições de umidade relativa (RH) e os três estágios de compactação [adaptado da figura original da referência 37].

Curvas de compactação são obtidas através de ensaios de compactação de um pó em um molde rígido, por ação unidirecional da pressão, elaborando-se ao final um gráfico (Figura 2.6) da densidade de compactação (ou razão de compactação) em função do logaritmo da pressão aplicada. A

equação 2.2 apresenta o cálculo efetuado para obtenção da densidade de compactação [37]:

$$RC = \frac{\rho_{corpo}}{\rho_{teórica}} = \frac{4 \cdot m}{\pi \cdot D^2 \cdot h \cdot \rho_{teórica}} \quad (2.2)$$

onde:  $RC$  corresponde à Razão de Compactação;  $\rho_{corpo}$  é a densidade do corpo,  $m$  é a massa do corpo compactado;  $D$  é o diâmetro interno do molde rígido,  $h$  é a altura do corpo compactado (variável para cada ponto de pressão aplicada) e  $\rho_{teórica}$  é a densidade teórica do material utilizado no ensaio.

As curvas de compactação podem ser divididas em três estágios, em função do comportamento dos grânulos durante a aplicação da pressão [37], os quais correspondem aos mecanismos de rearranjo e quebra dos grânulos, conforme descrito anteriormente:

- Estágio I: em baixas pressões ocorre o deslocamento e rearranjo dos grânulos quando o punção entra em contato com o pó, produzindo apenas uma leve densificação;
- Estágio II: corresponde às pressões capazes de promover a deformação dos grânulos – superiores à resistência do grânulo (pressão de fluência);
- Estágio III: se inicia em altas pressões, quando a densificação ocorre pelo deslizamento e rearranjo das partículas em uma configuração mais densa. Nesse estágio, poros grandes e as interfaces entre os grânulos deformados deixam de existir.

Dessa forma, a compactação é interpretada por ocorrer pelo rearranjo na região linear em baixas pressões e pela deformação na região linear em altas pressões. O ponto de inflexão (pressão de fluência) das duas regiões lineares representa a dureza (ou resistência) dos grânulos [54]. A pressão de fluência em grânulos fracos e dúcteis é de cerca de 1 MPa. Grânulos mais densos (com alto teor de ligantes ou um sistema pobre de ligante plastificado) resistem à deformação, e uma maior pressão é necessária para compactá-los em relação aos grânulos fracos [37].

A Figura 2.7 apresenta uma representação esquemática das mudanças que ocorrem na estrutura dos grânulos e no formato e distribuição de tamanhos dos poros associadas aos três estágios de compactação.

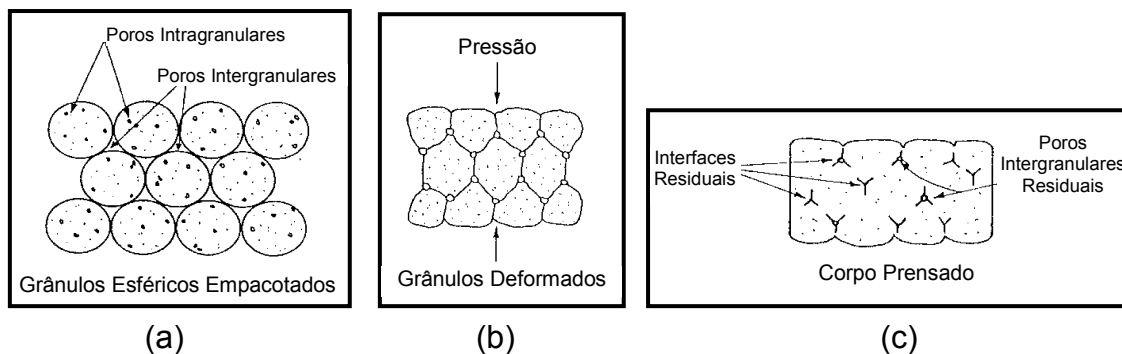


Figura 2.7 Ilustração da mudança no formato e distribuição do tamanho de poros durante a compactação: (a) Estágio I; (b) Estágio II; (c) Estágio III [37].

As curvas de compactação tem sido utilizadas por muitos pesquisadores para estabelecer parâmetros de processamento para os pós cerâmicos, a partir da compreensão do comportamento do pó durante a prensagem. Entretanto, deve ser ressaltado que as características dos pós devem ser reprodutíveis, uma vez que qualquer alteração pode resultar em variação do comportamento do pó e, conseqüentemente, dos parâmetros de processamento [24].

#### 2.4.5 Sinterização

A sinterização é o processo no qual um corpo compactado a partir de um pó se transforma em um corpo cerâmico denso sob aquecimento, podendo ocorrer na presença ou ausência de fase líquida. Na sinterização com presença de fase líquida, a composição do material e as temperaturas de queima são escolhidas de modo que algum líquido se forme durante o processo de

aquecimento. Na ausência de fase líquida, o processo é conhecido como sinterização no estado sólido [62].

A força motriz para a sinterização é a redução na energia associada às superfícies livres da massa de partículas consolidada [54, 62]. Esta redução na energia pode ser acompanhada por processos de difusão atômica que levam tanto a densificação do corpo (por transporte de matéria de dentro dos grãos para os poros, reduzindo seu tamanho) quanto ao crescimento da microestrutura (pelo rearranjo de matéria entre diferentes partes da superfície do poro sem realmente levar à redução no volume do poro) [54]. A Figura 2.8 apresenta um esquema de ambos os mecanismos de sinterização possíveis – densificação e crescimento da microestrutura.

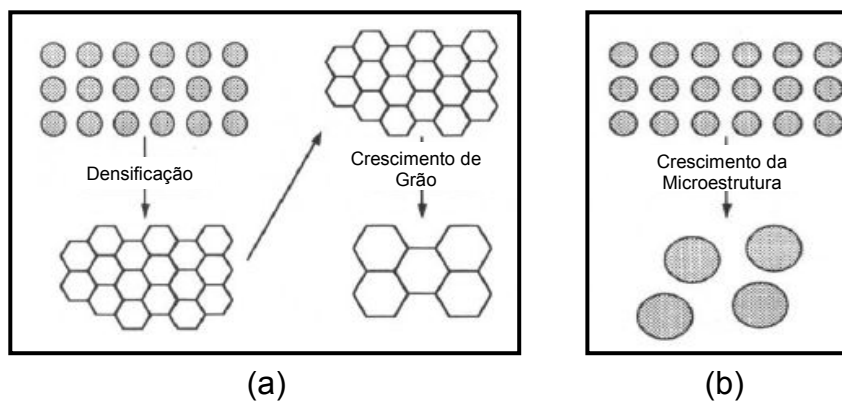


Figura 2.8 Representação esquemática dos dois possíveis caminhos para as partículas reduzirem sua energia superficial [62]: (a) densificação seguida por crescimento de grão; (b) crescimento da microestrutura – grãos maiores crescem a custa dos menores.

A densificação de pós compactados a partir de grânulos se inicia com a sinterização das partículas internas seguida pela sinterização entre os grânulos. O primeiro estágio resulta na retração dos grânulos e um aumento no tamanho dos poros intergranulares. Densificação subsequente é dependente fortemente do tamanho e morfologia dos grânulos densificados [29]. Durante a sinterização, os poros intergranulares serão eliminados se tiverem um número de coordenação menor que um valor crítico. Este valor crítico depende da razão do raio do poro e do raio da partícula (ou grão), e, ainda, do ângulo



diedral, o qual é dependente das energias das interfaces sólido-vapor e sólido-sólido [62].

Uma vez que o tamanho e número de coordenação dos poros intergranulares são proporcionais ao tamanho do grânulo, grânulos maiores aumentarão o grau de crescimento de grão requerido para reduzir o número de coordenação dos poros para abaixo de certo valor crítico, e maior a temperatura de sinterização requerida para densificação. Assim, a densificação é favorecida pela redução do tamanho dos grânulos [29].

No processo de sinterização são formadas as fases e a microestrutura final de um material cerâmico, e é nessa etapa que ocorre a máxima densificação do corpo – densidade final [24]. Observações microestruturais podem levar a inferências sobre o modo no qual os métodos de processamento devem ser modificados ou alterados de modo a se obter as características desejadas [54].

A sinterização de cerâmicas a base de zircônia é feita, geralmente, em fornos convencionais com controle ou não da atmosfera através de um gás especificado [24]. Zircônias parcialmente estabilizadas comerciais contendo entre 8 e 10% em mol de MgO são normalmente sinterizadas em temperaturas no campo da fase cúbica, entre 1700 e 1800°C e por um tempo suficiente para que uma matriz cúbica homogênea se forme (com grãos médios, da ordem de 30 a 70 microns). Subseqüente resfriamento rápido (taxa maior do que 500°C/hora), através do campo de fases tetragonal e cúbica até abaixo de 800°C, resulta na precipitação de partículas tetragonais alongadas, de aproximadamente 50 nm de comprimento, dentro da matriz cúbica [29, 63]. Um aumento no tamanho dos precipitados para 150 a 200 nm é conseguido por meio de tratamentos térmicos logo acima da temperatura eutetóide, que é de 1400°C [29].

O tamanho final dos precipitados é governado pela temperatura e tempo do tratamento térmico e fortemente afeta o mecanismo de tenacificação por transformação tetragonal-monoclínica em cerâmicas de zircônia parcialmente estabilizadas [29]. Para zircônias PSZ-Mg, o tamanho crítico para os precipitados tetragonais é de cerca de 0,2  $\mu\text{m}$  [3, 32]. Partículas desse

tamanho retêm a simetria tetragonal no resfriamento, enquanto partículas maiores se convertem espontaneamente na forma monoclinica, o que envolve um aumento no volume e conseqüente microtrincamento [3]. Já o tamanho dos grãos de zircônia cúbicos depende em grande parte do tempo de patamar na temperatura de sinterização – tempos longos levam a grãos maiores. Em geral, um menor tamanho de grão é preferível para melhor resistência do corpo sinterizado [15].

A energia de ativação de um processo difusional particular, como é o caso da sinterização, reflete a facilidade com a qual as espécies que se difundem podem migrar. Em geral, a energia de ativação e os coeficientes de difusão para os processos difusionais no estado sólido aumentam na seguinte sequência: difusão da superfície < difusão do contorno de grão < difusão da rede. Entretanto, a quantidade real de material transportado por um processo difusional particular depende também da área efetiva disponível para a passagem das espécies que estão se difundindo. Com o decréscimo do tamanho de grão, a razão da área do contorno de grão e do volume aumenta e há um aumento correspondente na difusão do contorno de grão em relação à difusão da rede. Diversos estudos tentam explicar o mecanismo de sinterização e densificação da zircônia dopada e, por haver conflito entre os mesmos, o real mecanismo ainda é questionável [29].

A fase cúbica da zircônia tem uma estrutura cristalina do tipo da fluorita, enquanto as fases tetragonal e monoclinica tem estrutura de fluorita distorcida [5]. Apenas metade dos sítios catiônicos disponíveis são realmente ocupados na estrutura da fluorita. Como os coeficientes de difusão dos cátions  $Zr^{4+}$  da rede de zircônia e dos cátions estabilizadores (por exemplo, o  $Mg^{2+}$ ) nas temperaturas usuais de sinterização são pelo menos 5 ordens de grandeza menores do que os do íon oxigênio ( $O^{2-}$ ), assume-se que a cinética de sinterização da zircônia estabilizada é controlada pela difusão dos cátions, especialmente pelo íon  $Zr^{4+}$  [29].

A estrutura dos defeitos de zircônias estabilizadas consiste predominantemente de vacâncias de oxigênio – cátions intersticiais na zircônia tem sido detectados somente em temperaturas relativamente elevadas, acima

de 1800°C. Assim, considerando a estrutura cristalina e a estrutura dos defeitos na zircônia, pode-se assumir que a difusão dos cátions ocorre pela troca entre as vacâncias catiônicas e os cátions da rede [29].

O controle microestrutural (incluindo tamanho e distribuição das partículas de zircônia e quantidade de fases), feito através do uso de aditivos, atenção na preparação dos pós, ajustes de tempo e temperatura de sinterização, tem papel fundamental no comportamento de componentes cerâmicos a base de zircônia [7]. Uma discussão sobre os principais aspectos que influenciam as propriedades de cerâmicas de zircônia é feita a seguir.

#### 2.4.5.1 Impurezas e Aditivos de Sinterização

A maioria dos pós comerciais de zircônia são produzidos a partir do refino de zirconita ( $ZrSiO_4$ ) e, como consequência, contem sílica ( $SiO_2$ ) como impureza [15, 22]. Outra impureza comum é o óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ), devido ao desgaste dos elementos de moagem normalmente utilizados no beneficiamento da matéria-prima [24]. Um teor de impurezas em torno de 0,5% em peso é suficiente para influenciar significativamente o comportamento de densificação durante a sinterização [29].

O silício e o alumínio possuem pouca solubilidade na zircônia, sendo segregados durante a sinterização para os contornos de grão e formando fase vítrea [29]. A presença de fase vítrea nos contornos de grão normalmente melhora o mecanismo de sinterização por fase líquida, uma vez que a fase vítrea promove um caminho de difusão para o transporte de matéria para os poros, se o sólido é solúvel no líquido formado, e ainda pode penetrar nos poros, por forças de capilaridade, eliminando-os e, conseqüentemente, facilitando a promoção da densificação [29, 54, 62]. No entanto, se o líquido não é capaz de molhar o sólido ou se o sólido não é solúvel no líquido, a presença de uma fase líquida durante a sinterização gera nenhum efeito sobre a densificação, podendo inclusive inibi-la [29].

O uso de sinterização com presença de fase líquida leva à formação de uma fase adicional nos contornos de grão. Dependendo da natureza e quantidade do líquido, essa fase pode ser contínua, separando cada grão de seu vizinho, ou descontínua, nas extremidades dos grãos [62]. As fases líquidas formadas em cerâmicas de zircônia durante a sinterização são normalmente fases de silicatos, as quais são previstas pelos pontos eutéticos dos diagramas de equilíbrio de fases baseados nas composições consistindo dos óxidos estabilizantes ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) e as impurezas típicas ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ) [29].

Além disso, a alumina tem uma grande afinidade com a magnésia, maior do que esta com a zircônia, formando espinélio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) durante a sinterização, o qual pode atuar como inibidor de crescimento de grão com tamanho de partículas menor do que 5 microns, residindo nos contornos de grão da matriz cúbica. A redução no tamanho de partícula da matriz melhora as propriedades mecânicas de cerâmicas de zircônia, pois aos grãos geralmente grandes da fase cúbica (entre 50 e 100 microns) estão associados grandes poros e outros defeitos microestruturais [18].

No entanto, a presença de impurezas e aditivos de sinterização pode ter um efeito negativo nas propriedades mecânicas de cerâmicas de zircônia, mesmo que a densificação seja melhorada [18], sendo atribuído à desestabilização da matriz cúbica ou à presença da fase vítrea frágil no contorno de grão na microestrutura sinterizada [29]. A desestabilização da matriz cúbica em zircônias parcialmente estabilizadas com magnésio pode ocorrer por dois fatores: (i) pelo lixiviamento seletivo do óxido estabilizante pela fase de silicato do contorno de grão durante a sinterização, devido à alta afinidade entre o  $\text{MgO}$  e a sílica; (ii) pela reação do óxido estabilizante com alumina formando espinélio, representando uma menor quantidade de magnésia livre para a estabilização da zircônia [18, 19, 29].

Em relação à presença de sílica, somente teores de sílica menores do que 0,03% em peso não influenciariam a desestabilização em cerâmicas de zircônia [19]. Apesar disso, estudos demonstram que a adição de outros cátions em uma zircônia parcialmente estabilizada com 4% em peso de

magnésia, especialmente cálcio, estrôncio e bário, em proporções de 0,5% em peso sobre o peso de zircônia, tem ação sequestrante (melhor o cálcio) sobre a sílica presente na matéria-prima, melhorando a densificação durante a sinterização e favorecendo a estabilização da fase cúbica e a presença de fase tetragonal [64]. Quanto à presença de alumina, teores entre 0,05% e 0,20% em peso já podem promover a sua reação com MgO, formando espinélio [17].

#### 2.4.5.2 Curvas de Sinterização

Diversos ciclos térmicos para a sinterização de componentes em zircônia PSZ-Mg são encontrados na literatura. As divergências estão entre as máximas temperaturas, taxas de aquecimento e resfriamento, patamares e uso ou não de tratamentos térmicos posteriores ao ciclo normal de sinterização [11, 17, 18, 63]. Zircônias dopadas com cerca de 3% em peso de MgO estabilizam a fase cúbica quando sinterizadas em temperaturas superiores à 1750°C [4, 19] e, a partir de tratamento térmico posterior à sinterização, ocorre a precipitação de pequenas partículas de simetria tetragonal sobre a matriz cúbica [4].

Entretanto, a determinação da temperatura requerida para o tratamento térmico adequado deve ser feita em função da microestrutura formada no ciclo de sinterização e da microestrutura final desejada. Estudos indicam que tratamentos térmicos efetuados abaixo da temperatura eutetóide (1400°C), para zircônias PSZ-Mg rapidamente resfriadas, podem levar à transformação (ou decomposição) da fase cúbica em zircônia tetragonal e MgO nos contornos de grão, sendo que a fase tetragonal se transformaria em monoclinica no resfriamento, enquanto tratamentos em temperaturas muito acima de 1400°C dificultam o controle do crescimento dos precipitados tetragonais, sendo que, em ambos os casos, as propriedades mecânicas ficam comprometidas [29].

No entanto, tratamentos térmicos em temperaturas menores do que a temperatura eutetóide (em, aproximadamente, 1100°C), podem beneficiar cerâmicas de PSZ-Mg que já contenham precipitados tetragonais com tamanho próximo ao crítico [29]. Este tipo de tratamento térmico, em composições entre

6,8 e 7,9% em mol de MgO não levaria à decomposição da fase cúbica e permitiria a produção de uma zircônia forte e resistente ao choque térmico [4]. Estudos demonstram que o tratamento térmico realizado em torno de 1100°C, resulta no crescimento de precipitados coerentes de zircônia tetragonal e de uma fase metaestável com estrutura de fluorita distorcida e simetria romboédrica na matriz cúbica –  $Mg_2Zr_5O_{12}$ , responsável pela melhoria nas propriedades termomecânicas das cerâmicas PSZ-Mg [11, 63].

A Tabela 2.2 apresenta alguns ciclos de sinterização e tratamentos térmicos para cerâmicas em zircônia PSZ-Mg descritos na literatura [17, 18].

Uma particularidade das zircônias parcialmente estabilizadas é o seu mecanismo de tenacificação por transformação martensítica, o qual é fortemente dependente da microestrutura e, conseqüentemente, dentre outros fatores, do ciclo térmico utilizado, especialmente em relação à taxa de resfriamento [18, 32, 34]. Acredita-se que se o compacto for resfriado muito lentamente a partir da temperatura de sinterização, a transformação da fase tetragonal em monoclinica ocorre espontaneamente, resultando em perda de resistência do produto [18, 63]. No entanto, se o resfriamento for rápido demais, uma cerâmica mais fraca será obtida, uma vez que os precipitados tetragonais apresentarão tamanhos abaixo do crítico, ou seja, um tamanho inferior ao necessário para a transformação martensítica ocorrer durante a aplicação de uma tensão, o qual para cerâmicas de PSZ-Mg é de 0,2 microns [5, 17, 18, 32].

Em relação à taxa de aquecimento, altas taxas podem ser inadequadas para sinterização de cerâmicas de zircônia parcialmente estabilizadas, especialmente devido ao baixo valor intrínseco da condutividade térmica da zircônia que, associado à baixa condutividade térmica de compactos porosos, pode produzir gradientes durante a sinterização, resultando em densificação diferenciada [29].

Tabela 2.2 Curvas de queima sugeridas para componentes em zircônia parcialmente estabilizada com óxido de magnésio.

<b>Ciclo Térmico</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Taxa<sup>1</sup></b>	<b>Patamar<sup>1</sup></b>	<b>Tratamento Térmico<sup>2</sup></b>
Ciclo 1 [17]	30 a 1600/1800°C	ND	ND	1000/1500°C
	1600/1800°C a 1400°C	100-500°C/h	ND	
	1400 a 1200°C	40-200°C/h	ND	
	1200 a 600°C	100-300°C/h	ND	
Ciclo 2 [17]	30 a 400°C	25°C/h	ND	1090°C por 1,5 h – taxa de 100°C/h
	400 a 1700°C	50°C/h	0,5 h	
	1700 a 1400°C	200°C/h	ND	
	1400 a 1200°C	100°C/h	ND	
Ciclo 3 [18]	1200 a 30°C	200°C/h	ND	NA
	30 a 1675/1800°C	ND	ND	
	1675/1800 a 800/1400°C	200-1000°C/h	ND	
Ciclo 4 [18]	800/1400 a 30°C	Resf. Natural <sup>3</sup>	ND	NA
	30 a 1700/1750°C	50-100°C/h	2-6 h	
	1700/1750 a 800/1100°C	250-500°C/h	ND	
	800/1100 a 30°C	Resf. Natural <sup>3</sup>	ND	

<sup>1</sup>ND = não disponível

<sup>2</sup>NA = não aplicável

<sup>3</sup>Resf. Natural = resfriamento natural, a partir do desligamento do forno.





### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O projeto de pesquisa foi efetuado em parceria com a indústria Engecer Ltda., a qual se destina à fabricação e comercialização de componentes em cerâmica técnica, a base de alumina e zircônia, os quais são voltados para aplicações onde a resistência mecânica e, em especial, a resistência ao desgaste são os principais requisitos. A indústria parceira está localizada em São Carlos, interior do Estado de São Paulo, e atende hoje parte significativa do mercado deste tipo de produto.

O trabalho foi iniciado com um levantamento bibliográfico dos conceitos associados a cada etapa do processo de fabricação de pós cerâmicos por moagem via úmida, processo este adotado pela indústria parceira para dopagem de zircônia com óxido de magnésio. O objetivo da dopagem da zircônia é a obtenção de componentes em zircônia parcialmente estabilizada, o que é atingido durante o tratamento térmico adotado para sinterização desses componentes devido à formação de solução sólida entre os óxidos de zircônio e do dopante.

O objetivo de definição dos parâmetros de monitoramento do processo de produção para garantia da qualidade dos produtos fabricados em zircônia PSZ-Mg foi estabelecido em função da observação da divergência de comportamento dos pós produzidos na indústria na produção de componentes com geometrias e massas diferenciadas. Foi constatado que alguns lotes de pós de zircônia dopada com magnésia tinham comportamento diferente durante a sinterização, sendo esses lotes incapazes de produzir componentes com grandes massas (superior a 2,0 kg) e/ou grandes dimensões (acima de 250 mm de diâmetro – anéis, ou perfil complexo – ponteiras), ou seja, as peças produzidas com esses lotes fraturavam durante a queima. Devido a grande participação da indústria no mercado de componentes em zircônia parcialmente estabilizada e ao fato de que grande parte dos produtos comercializados apresentam grande massa ou geometrias complexas, algo precisava ser feito na indústria para garantir a integridade e a qualidade desses produtos antes mesmo da etapa de sinterização.

Analisando-se criteriosamente os laudos da caracterização padrão adotada pela indústria de 18 lotes de zircônia dopada com magnésia produzidos nos últimos 1,5 anos, notou-se que o parâmetro de monitoramento com maior divergência de valores entre os lotes era o de pH da barbotina. Quando confrontados com os registros mensais de defeitos em componentes, foi observado que para os lotes cujo pH da barbotina se encontrava abaixo de 10,70 o índice de defeitos era baixo (menor do que 20%), enquanto que para lotes com pH acima de 10,75 o índice de defeitos e perdas de componentes era alto (aproximadamente 70%).

Com base na revisão bibliográfica efetuada para o projeto de pesquisa, verificou-se que há uma correlação entre o pH das suspensões (ou barbotinas) de zircônia e o formato e resistência dos grânulos do processo de atomização [49-51]. Para a zircônia, barbotinas com pH na faixa de 10,0 apresentariam um melhor grau de dispersão e, conseqüentemente, melhor comportamento durante a etapa de secagem, formando grânulos sólidos [49].

Assim, foi feito um acompanhamento da etapa de mistura e secagem de dois lotes de zircônia com magnésia, sendo feitas caracterizações ao longo de cada etapa desses processos, com o objetivo de se avaliar futuramente o comportamento dos pós produzidos nas etapas de conformação e tratamento térmico.

Os lotes de zircônia dopada padrões da indústria são de 100 kg de pó, sendo normalmente processado um lote por mês. Como o consumo desse produto cresceu no início do ano de 2011, passou-se a produzir 2 lotes por mês de zircônia dopada com magnésia para produção de componentes em PSZ-Mg. A produção dos dois lotes é feita concomitantemente, sendo segregados os 100 kg correspondentes a cada lote somente ao final do processo de secagem. No entanto, com a constatação de que a barbotina que seria utilizada para produção dos dois lotes de zircônia que seriam acompanhados nesse projeto apresentava pH superior ao ótimo estabelecido na literatura, conforme explanação acima, uma proposta de correção desse pH em parte da barbotina a ser atomizada foi feita. Após secagem dos primeiros 100 kg de pó de

zircônia, à barbotina residual, a qual produziria os outros 100 kg esperados, foi adicionada uma solução aquosa de ácido clorídrico (1 N) até que o seu pH fosse próximo ao valor estabelecido na literatura consultada como mais adequado para produção de grânulos sólidos [49-51]. Nesse processo, entretanto, observou-se que após a adição de cerca de 2,5% em volume da solução ácida foi atingido um pH de 10,70 contra os 11,50 observados na barbotina sem adição de ácido, e que novas adições dessa solução não mais alteravam o pH da barbotina (observado a partir de teste em laboratório com uma fração da barbotina).

Dessa forma, os dois lotes de pós de zircônia dopada com magnésia cuja produção foi acompanhada foram parcialmente segregados para avaliação na promoção da estabilização parcial da zircônia após tratamento térmico. De modo a facilitar o tratamento desses dois lotes de pós, foi utilizada a seguinte denominação: (i) Material A – material produzido sem a adição de ácido à barbotina; e (ii) Material B – produzido com a adição de ácido clorídrico para correção de pH.

No acompanhamento da produção desses lotes de pó foram feitos diversos ensaios de caracterização, com o propósito de se atingir o objetivo proposto para o presente trabalho. Os métodos de avaliação dos resultados do processo produtivo foram definidos, em sua grande maioria, pelo aspecto de facilidade de reprodução no ambiente industrial, com o uso de recursos da própria indústria, quando possível. Visando obter informações adicionais, outros ensaios de caracterização foram propostos e realizados, com base em amostragens e corpos de prova, para permitir uma caracterização mais precisa nas diferentes etapas do processo e maior compreensão entre causa e efeito no material e nos seus componentes.

Os ensaios de caracterização, juntamente com a metodologia adotada, são descritos nos itens subsequentes.

### 3.1 Materiais Utilizados e Processo de Preparação da Massa para Conformação

As matérias primas precursoras para produção de uma zircônia dopada com magnésia foram um óxido de zircônio monoclinico (comercializado pela empresa Saint-Gobain ZirPro – SEPR) e um óxido de magnésio – MgO, produzido pela empresa Buschle & Lepper S.A.. A Tabela 3.1 apresenta a composição química destes materiais informada pelos seus respectivos fornecedores.

Tabela 3.1 Composição química das matérias primas utilizadas no projeto, segundo seus fornecedores.

<b>Composição</b>	<b>Zircônia (ZrO<sub>2</sub>)</b>	<b>Óxido de Magnésio (MgO)</b>
ZrO <sub>2</sub> / HfO <sub>2</sub> (%)	99,50	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,08	0,07
SiO <sub>2</sub> (%)	0,05	0,24
CaO (%)	0,02	1,53
MgO (%)	< 0,01	90,75
Demais óxidos (%)	0,12	0,15
Perda ao fogo (%)	0,14	7,23

O processo de mistura da zircônia com a magnésia, convencionalmente utilizado na indústria parceira e acompanhado durante esse projeto, foi realizado em meio aquoso, utilizando-se entre 3,0 e 3,2% em peso de óxido de magnésio.

O processo se iniciou com a mistura das matérias primas, em moinho vibratório por cerca de 8 horas, com água e defloculante. Em seguida, foi feita a adição de um ligante orgânico à suspensão, sendo esta processada no moinho por mais 2 horas. O defloculante utilizado foi um poliacrilato de sódio (Disperlan LP6 – Lambra Produtos Químicos Auxiliares Ltda.), e o ligante

utilizado foi o álcool polivinílico (PVAI), ambos na proporção de 1% em peso sobre o peso de zircônia.

As barbotinas obtidas foram, então, secas por atomização em equipamento Spray-dryer (GEA Niro Atomizer), e os grânulos (ou pós) resultantes foram peneirados em malha 50 ASTM para eliminação dos grânulos mais grosseiros produzidos na atomização.

A Figura 3.1 apresenta um fluxograma resumindo o processo de produção de pós utilizado no projeto.

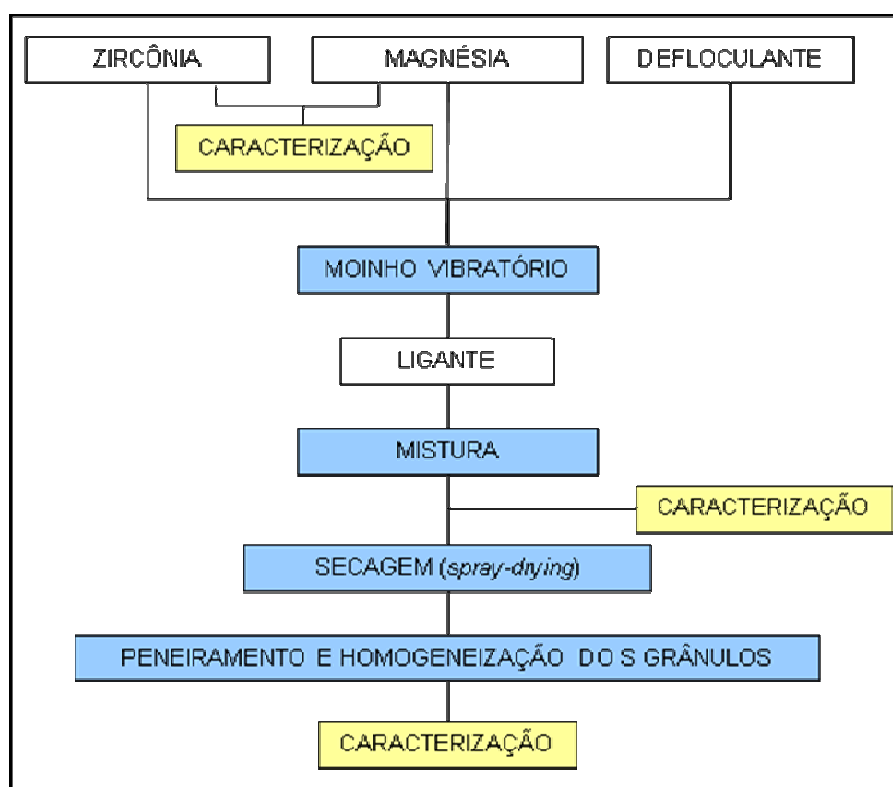


Figura 3.1 Fluxograma do processo de mistura e produção de pós de zircônia com magnésia utilizado no projeto de pesquisa.

A caracterização das matérias primas foi feita antes do processo de mistura. Os ensaios de caracterização das barbotinas foram feitos imediatamente antes do processo de atomização, e os efetuados nos pós foram feitos logo após essa etapa de processo.

### 3.2 Ensaio de Caracterização e Controle de Processo na Preparação da Massa

Nesse item é feita uma breve descrição dos ensaios de rotina adotados pela indústria e dos equipamentos utilizados para caracterização dos pós de zircônia dopada com magnésia, desde os materiais precursores até os grânulos obtidos no processo de secagem por atomização. A Tabela 3.2 apresenta um resumo dos ensaios realizados.

Tabela 3.2 Ensaio de caracterização efetuados na indústria entre as etapas de produção da mistura de zircônia com magnésia.

<b>Produto</b>	<b>Ensaio Realizado</b>
Matérias primas	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Distribuição do Tamanho de Partículas</li> <li>▪ Área Superficial Específica</li> </ul>
Barbotina	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Distribuição do Tamanho de Partículas</li> <li>▪ Densidade e pH</li> </ul>
Grânulos	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Análise de Distribuição Granulométrica</li> <li>▪ Densidade de Empacotamento</li> <li>▪ Fluidez, Umidade e pH</li> </ul>

Em relação às matérias primas, foram investigados os seus parâmetros físicos através de ensaios para caracterização da distribuição do tamanho de partículas e da área superficial específica.

Nas barbotinas foram analisados os seguintes parâmetros: densidade (com auxílio de densímetro); pH (em pHmetro); ensaios de sedimentação em suspensões diluídas e defloculadas das barbotinas, para determinação do diâmetro esférico equivalente das partículas de pó após a etapa de mistura. Esta técnica foi escolhida, embora pouco precisa, devido à facilidade de reprodução em todos os lotes de barbotina da indústria, sendo utilizada, portanto, com propósito comparativo.

Os pós obtidos do processo de secagem foram submetidos aos seguintes ensaios: análise granulométrica, por meio de ensaio de

peneiramento; determinação da densidade de empacotamento; fluidez, pela técnica do ângulo de repouso; determinação da umidade, com analisador de umidade por infravermelho; e determinação do pH.

### 3.2.1 Distribuição do Tamanho de Partículas pela Técnica de Sedimentação

Este ensaio foi utilizado tanto para a caracterização das matérias primas – zircônia e magnésia, quanto para a barbotina, para identificação do diâmetro esférico equivalente para as partículas dispersas em uma suspensão aquosa.

O ensaio consiste em medir a mudança na concentração de um material suspenso em um fluido de viscosidade conhecida e baixa densidade, em função do tempo [37]. Para isso, um feixe de raios X é projetado através de uma célula de vidro contendo a suspensão, a uma altura conhecida, sendo a intensidade do feixe transmitido medida por um detector de raios X localizado do lado oposto ao de incidência [54].

O princípio do ensaio é baseado na lei de Stokes, na qual partículas esféricas, de densidade conhecida e que estão dispersas em um fluido de viscosidade definida e baixa densidade, caem em velocidade constante e suficientemente lenta [37]. Quando uma partícula não tem formato de esfera, o tamanho de partícula medido é dito como diâmetro esférico equivalente [54], uma vez que esta técnica de caracterização não distingue partículas primárias de aglomerados ou agregados de partículas que possam estar presentes [37].

De modo a evitar ou reduzir a aglomeração das partículas do material sob análise, um defloculante é adicionado à suspensão, a qual normalmente também passa por um equipamento de vibração ultrassônica para melhorar a dispersão entre as partículas [37].

Os materiais utilizados no projeto tiveram seu diâmetro esférico equivalente analisado em equipamento Sedigraph 5000 ET – Micromeritics, equipamento esse de propriedade da indústria parceira. A faixa de detecção do

equipamento utilizado compreende entre 100 e 0,1 microns, sendo os extremos com precisão limitada devido ao seu princípio de funcionamento.

Para as matérias primas, foi feita uma suspensão aquosa com algumas gotas de defloculante e utilizada dispersão por ultrassom. As barbotinas foram somente um pouco mais diluídas com água, para permitir a leitura do feixe de raios X pelo equipamento, e também submetidas ao ultrassom.

### 3.2.2 Área Superficial Específica

Técnicas de medida da área superficial específica se baseiam no fenômeno de adsorção de gás, ou seja, a condensação de gases nas superfícies livres do sólido [54]. A adsorção pode ocorrer através de forças físicas entre o material sólido e as moléculas de gás ou de fortes ligações químicas com a superfície das partículas [54]. Os equipamentos mais comuns de medida automatizada da área superficial específica (ASE) de pós se baseiam na Técnica de Adsorção de Nitrogênio ou, mais genericamente, na Técnica de BET (iniciais dos inventores da técnica – Brunauer-Emmet-Teller). Medidas de área superficial específica incluem as áreas superficiais de todas as partículas de pó, mesmo as muito grandes e as muito pequenas para serem analisadas por técnicas convencionais de análise do tamanho de partícula [65].

A área superficial específica das matérias primas utilizadas no projeto foi verificada em equipamento disponível na indústria parceira – FlowSorb II 2300 Micromeritics, o qual indica a quantidade de gás nitrogênio adsorvido fisicamente à superfície das partículas de uma pequena amostra de pó seco, em temperatura criogênica (segundo princípio da técnica de BET). O resultado final é obtido pela razão entre o valor lido no equipamento e a massa de pó utilizada, correspondendo, portanto, à área superficial específica mássica, dada em metros quadrados por grama ( $m^2/g$ ).



### 3.2.3 Densidade das Suspensões e Densidade de Empacotamento dos Pó

A densidade de uma suspensão está associada ao seu teor de sólidos e de fluido, e é definida como sendo a razão entre o somatório das massas dos sólidos e do fluido e o volume total da suspensão [65]. Uma forma prática e simples de se determinar a densidade de uma suspensão é a partir do uso de um densímetro, o qual opera segundo o princípio do empuxo descoberto por Arquimedes. Esse foi o procedimento adotado para avaliação da densidade das barbotinas analisadas no projeto. O ensaio consistiu na imersão livre, sem esforço, de um densímetro com capacidade de leitura entre 1,5 e 2,0 g/cm<sup>3</sup> em uma amostra de 200 ml de barbotina. A densidade da suspensão corresponde à marca de graduação do instrumento coincidente com a superfície do fluido após o equilíbrio ser atingido – instrumento flutuando.

Por sua vez, a densidade de empacotamento (ou densidade volumétrica) de um pó considera a capacidade das partículas em empacotar e inclui as porosidades inter e intragranulares [65]. Ela corresponde à razão entre a massa de sólidos contidos em um recipiente de volume conhecido e o seu volume total (sólidos e vazios) [54].

A densidade de empacotamento foi determinada para os grânulos, após etapa de secagem, a partir do uso de uma proveta graduada. O ensaio consistiu em verter uma fração do pó em uma proveta com volume conhecido, sendo a densidade obtida pela razão entre a massa de pó acondicionada e o volume lido na escala da proveta no nível máximo de pó. Em seguida, a avaliação da capacidade de empacotamento do pó foi feita submetendo-se a proveta contendo o material granulado a um esforço capaz de fazer com que o ar presente entre os grânulos fosse parcialmente eliminado. O resultado obtido nesse ensaio infere sobre como será o comportamento do pó durante o enchimento do molde antes da compactação.

Ambos os ensaios de densidade (da barbotina e de empacotamento dos grânulos) foram efetuados na indústria parceira, segundo procedimentos já adotados pelos seus colaboradores.

### 3.2.4 Umidade e pH

A umidade é uma característica importante nos materiais granulados cujo ligante é o álcool polivinílico, uma vez que a umidade é uma das responsáveis pela redução na temperatura de transição vítrea desse orgânico, o que o torna mais adequado para o processo de compactação [66-67].

Para avaliação da umidade dos grânulos após secagem em Spray-dryer, utilizou-se de um Analisador de Umidade por Infravermelho – Marte Balanças, ID-50. Nesse equipamento, a umidade é obtida diretamente a partir da diferença entre a massa de pó úmido e pó seco a 130°C.

O pH, por sua vez, é um importante parâmetro de controle, uma vez que está associado ao estado de dispersão de uma suspensão. Para zircônias, que possuem ponto isoelétrico entre 4,0 e 5,0, quando em suspensão aquosa com polieletrólitos portadores de sítios negativos (como o poliacrilato de sódio), uma boa dispersão é alcançada em pH's em torno de 10,0 [45, 49-51, 54].

A partir de leitura direta em equipamento denominado pHmetro foi possível verificar o pH de suspensões antes e após secagem (barbotinas e dispersão dos pós granulados, respectivamente). Para isso, utilizou-se de um pHmetro modelo MB10 da Marte Balanças. As barbotinas foram colocadas em um béquer em quantidade suficiente para imersão do eletrodo, sendo o pH registrado após a leitura do equipamento atingir o equilíbrio.

O ensaio de pH nos pós granulados somente foi efetuado para complementação dos procedimentos de caracterização, uma vez que já é executado pela indústria parceira. Nesse caso, foi feita uma suspensão aquosa com 10% em peso de sólidos, sendo adotada agitação magnética durante o período de leitura do equipamento, até a estabilização.

Ambos os equipamentos de análise da umidade e do pH foram disponibilizados pela indústria parceira.

### 3.2.5 Distribuição Granulométrica por Ensaio de Peneiramento

O ensaio de distribuição granulométrica a partir de peneiramento consiste na classificação dos grânulos em termos de sua habilidade em passar através de uma abertura de tamanho conhecido. O procedimento consiste em

submeter uma amostra de pó a uma série de peneiras com aberturas sucessivamente menores, de modo que os grânulos vão caindo de uma malha para outra até que fiquem retidos em uma malha com abertura menor do que o seu tamanho [37].

O ensaio de peneiramento, realizado também com recursos da indústria, consistiu na pesagem de uma massa de aproximadamente 100g de pó, o qual foi vertido sobre peneiras na seguinte ordem de gramatura: malhas 50, 100, 200 e 325 ASTM. A passagem dos grânulos pelas malhas foi promovida através de agitação manual das peneiras, sendo pesados os resíduos retidos e passantes em cada malha, conforme procedimento adaptado da norma ASTM C136 [68].

### 3.2.6 Fluidez por Ângulo de Repouso

A estimativa do comportamento de fluidez de um pó através da técnica de verificação do ângulo de repouso é utilizada com grande frequência nos processos industriais, apesar de sua menor sensibilidade em relação ao ensaio de velocidade de fluxo [60, 69].

Há dois principais tipos de ângulos de repouso – estático e dinâmico. No entanto, há pelo menos oito diferentes métodos de medir esses ângulos [70]. O princípio adotado no projeto segue o procedimento padrão da indústria, o qual se baseia na norma ASTM C1444 [71]. No ensaio, uma placa de Pétri é posicionada centralizada abaixo de um funil, fixado a uma altura conhecida. O pó é então vertido no funil, escoando e preenchendo toda a placa. A adição de pó é feita até se atingir a máxima altura, ou seja, até que novas adições reduzam a altura da montanha de pó formada, conforme esquema da Figura 3.2. O ângulo de repouso ( $\alpha$ ) é então determinado a partir de um cálculo matemático (equação 3.1) que considera a altura atingida pela montanha de pó e a altura e o raio da placa de Pétri:

$$\tan(\alpha) = \frac{H - h}{r} \quad (3.1)$$

onde:  $H$  corresponde à altura da montanha de pó acumulada desde a base da placa de Pétri,  $h$  é a altura da placa de Pétri e  $r$  é o raio da placa de Pétri.

Estudos indicam que pós com ângulo de repouso de até  $30^\circ$  apresentam boa fluidez, entre  $30^\circ$  e  $45^\circ$  alguma coesão, entre  $45^\circ$  e  $55^\circ$  uma coesão verdadeira e, acima de  $55^\circ$  uma fluidez muito limitada. Outros indicam que pós com ângulos de repouso de até  $40^\circ$  apresentam fluidez adequada e que a partir de  $50^\circ$  o comportamento de escoamento do pó fica comprometido [70].

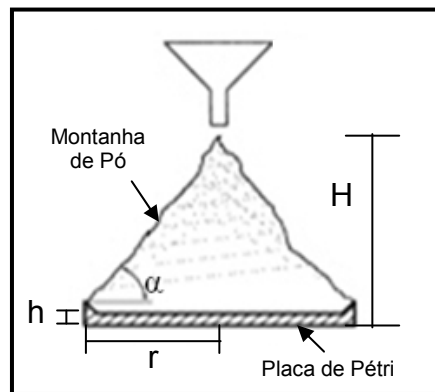


Figura 3.2 Representação esquemática do ensaio de ângulo de repouso adotado para teste de fluidez dos pós granulados após atomização.

### 3.3 Ensaio de Caracterização Complementares aos Ensaio de Rotina

Visando obter informações adicionais às acima descritas que pudessem contribuir para a discussão dos resultados comparativos entre os dois lotes de material analisados, foram efetuados os ensaios listados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Ensaios de caracterização complementares, realizados em laboratório externo à indústria.

<b>Produto</b>	<b>Ensaio Realizado</b>
Matérias primas	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Microscopia Eletrônica de Varredura</li> </ul>
Barbotina	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Viscosidade</li> </ul>
Grânulos	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Microscopia Eletrônica de Varredura</li> <li>▪ Composição Química</li> <li>▪ Densidade Teórica (DT)</li> <li>▪ Curva de Compactação</li> </ul>

Para complementar os ensaios de distribuição do tamanho de partículas e área superficial específica, nas matérias primas foi feito ainda um estudo da morfologia de suas partículas por meio de microscopia eletrônica de varredura. Nas barbotinas, a principal característica a ser observada – viscosidade, não é diretamente analisada na indústria, tendo sido necessária a realização do ensaio em laboratório externo.

Para os pós resultantes do processo de secagem, foi também feito um ensaio de microscopia eletrônica para avaliação de sua morfologia. Outro ensaio realizado a partir de amostras dos pós de ambos os materiais foi o de análise química, feito através da técnica de fluorescência de raios X, com o objetivo de confirmação da formulação estabelecida. Outros ensaios complementares realizados nos pós foram: picnometria a gás hélio, para determinação da densidade real dos materiais; e compactação, para determinação da pressão de fluência, bem como para identificação dos estágios de compactação dos pós.

A seguir é feita uma breve descrição dos ensaios e das técnicas associadas aos mesmos efetuados em laboratórios externos à indústria.

### 3.3.1 Reologia de Suspensões

Reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação de materiais, quando submetidos a uma determinada tensão [47]. A viscosidade é a principal propriedade reológica de um fluido, e é definida como a razão entre a tensão e a taxa de cisalhamento [65]. As características reológicas de suspensões (partículas-líquido) dependem diretamente da sua estrutura física que, por sua vez, depende de diversos fatores, tais como o formato e a distribuição de tamanhos de partículas, da fração volumétrica de sólidos e das forças atuantes sobre as partículas [47].

Viscosímetros são equipamentos que medem a viscosidade de fluidos e suspensões. Quando as viscosidades são medidas em uma variedade de taxas de cisalhamento, esses equipamentos também medem as propriedades reológicas dessas suspensões ou fluidos. As propriedades reológicas e de viscosidade fazem parte da rotina de controle de processo, uma vez que a sua constante verificação permite a previsão do comportamento do material durante seu processamento [65]. Um dos principais tipos de viscosímetros utilizados nas indústrias cerâmicas é o dito como rotacional, dentre os quais está o viscosímetro Brookfield, no qual a viscosidade é obtida em função da velocidade de rotação de um pêndulo (ou haste) [37, 65].

O ensaio de viscosidade das barbotinas dos materiais A e B foi realizado no Laboratório de Ensino de Cerâmica do DEMa/UFSCar, utilizando-se de viscosímetro Brookfield modelo LV-DV III, uma vez que a indústria não dispõe de equipamento adequado para esta medida. A indústria adota como procedimento para avaliação da viscosidade das suspensões um ensaio de tempo de escoamento, que consiste em verificar o tempo necessário para que uma amostra da barbotina escoar por um orifício na parte inferior de um tubo com diâmetro conhecido (Tubo de Mariot). No ensaio em laboratório, com viscosímetro Brookfield, a variação da viscosidade aparente das barbotinas foi observada em função da velocidade de rotação da haste do equipamento disponível (6, 12, 30 e 60 rpm), tendo-se adotado um tempo de 4 minutos de permanência em cada rotação.

### 3.3.2 Fluorescência de Raios X

Um procedimento padronizado existe na indústria para confirmação da composição de seus lotes de pós produzidos a partir da mistura de zircônia com magnésia. O ensaio é feito a partir da técnica de fluorescência de raios X e de espectrometria de absorção atômica, no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (LDCM) do SENAI de Criciúma – Santa Catarina, utilizando-se de um Espectômetro de Raio-X, modelo PW 2400, Philips, por dispersão de comprimento de onda (WDXRF).

A técnica de fluorescência de raios X é utilizada para análise quantitativa de elementos com número atômico maior ou igual a 5,0 que compõem os materiais em geral, incluindo cerâmicas, metais e corpos sinterizados [65].

A composição elementar (quali e quantitativa) é determinada pelo comprimento de onda, ou ângulo de difração, e pela intensidade das transições de elétrons dos níveis de energia do átomo mais interno para os mais externos, quando uma amostra é submetida a uma fonte de raios X [37, 54].

### 3.3.3 Picnometria a Gás Hélio

A densidade real de um pó corresponde à sua massa por unidade de volume sem a presença de qualquer poro [65]. Para partículas porosas, como os grânulos do processo de secagem, a densidade real pode ser obtida por um ensaio de picnometria em meio líquido ou gasoso, sendo o ensaio a gás preferido para pós com a maior parte das partículas com tamanhos inferiores a 10 microns [37].

O ensaio de picnometria a gás normalmente é efetuado com hélio, uma vez que o pequeno tamanho do átomo desse gás permite sua penetração em poros muito finos. O ensaio consiste em várias medidas do peso de uma câmara com volume conhecido, quando vazia, preenchida somente com o pó, preenchida com gás e preenchida com a amostra e o gás. A densidade é,

então, obtida a partir da relação entre as diferentes massas observadas e o volume da câmara [54].

A densidade real dos pós de ambos os materiais analisados no projeto foi obtida a partir de ensaio efetuado em picnômetro a hélio MOD. 1330 – Micromeritics, do Laboratório de Ensino de Cerâmica do DEMa/UFSCar. As amostras foram secas em estufa a 100°C por 8 horas após calcinação à 500°C por 3 horas para eliminação dos orgânicos presentes, sendo a massa de cada amostra, utilizada para o cálculo de densidade, determinada por balança Micronal com quatro casas decimais do mesmo laboratório.

### 3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise da morfologia e do tamanho das partículas que compõem um material é fundamental para a compreensão do seu comportamento em todas as etapas de processamento. Dessa forma, um ensaio de microscopia eletrônica de varredura, utilizando-se de emissão de campo de um feixe de elétrons (FEG – *Field Emission Electron Gun*) foi efetuado tanto para as matérias primas quanto para os pós obtidos no processo de atomização.

Na microscopia eletrônica de varredura, a superfície de uma amostra a ser examinada é varrida por um feixe de elétrons e o feixe refletido (ou retroespalhado) é coletado e exibido sobre um tubo de raios catódicos, ou seja, sobre uma tela, podendo ser fotografada [72]. Dois dos detectores de elétrons geralmente disponíveis nos equipamentos de microscopia são os de elétrons secundários e os de elétrons retroespalhados. Os detectores de elétrons secundários permitem a visualização da topografia da amostra, enquanto os de elétrons retroespalhados permitem a visualização de contrastes químicos, sendo que elementos com pesos atômicos baixos aparecem em tons mais escuros do que elementos com pesos atômicos mais altos [65].

O preparo das amostras para o ensaio de microscopia foi diferenciado para os materiais precursores e para os grânulos após secagem, em função do resultado desejado. Para análise das matérias primas, um procedimento de



dispersão de uma fração do pó em álcool e ultrassom por 20 minutos foi efetuado para quebra dos aglomerados fracos. Em seguida, uma fração da dispersão foi gotejada diretamente em porta-amostra devidamente limpo e polido. Para os pós do processo de secagem, foi feita a aplicação direta de uma fração dos grânulos sobre a superfície de uma fita condutora aplicada ao porta-amostra. Em ambos os casos, foi feito um posterior recobrimento com ouro na superfície das amostras, para garantir uma boa reflexão dos elétrons durante o ensaio de microscopia. Esse recobrimento foi efetuado no equipamento Sputter Coater – SCD004 – Balzers Bal-Tec.

Para o ensaio de microscopia das amostras em pó foi utilizado um microscópio eletrônico de emissão de campo (FEG) modelo XL30 – Philips, do Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (LCE – DEMa/UFSCar).

### 3.3.5 Curva de Compactação

Para o ensaio de compactação foram pesadas alíquotas de 2,5 gramas de pó, as quais foram, então, acondicionadas individualmente em um molde rígido de aço inoxidável com diâmetro interno de 10,20 mm. Sobre esse molde foi aplicada uma pressão progressiva de 0 até 300 MPa, através de uma máquina de ensaios universal – Instron 5500R, do Laboratório de Ensaios Mecânicos do DEMa/UFSCar, adotando-se velocidade de 0,5 mm/min e coleta de dados a cada segundo. Antes do início do ensaio de compressão, utilizou-se silicone em spray como lubrificante das partes da matriz que entrariam em contato com o pó, retirando-se o excesso com papel absorvente.

Uma curva de compactação foi, então, obtida a partir da razão de compactação em função da pressão aplicada ao longo do processo de compressão para cada amostra de pó. A razão de compactação corresponde ao quociente da densidade do componente prensado e da densidade real do pó [37]. A primeira foi obtida pela razão entre a massa e o volume do corpo e a

última foi obtida a partir do ensaio de picnometria realizado nas amostras dos pós, conforme descrito no subitem 3.3.3.

### 3.4 Produção de Corpos de Prova

Dando continuidade ao propósito de investigação dos parâmetros de monitoramento do processo produtivo, para permitir a análise do comportamento dos dois materiais nas etapas subsequentes de conformação e de queima, bem como visando a verificação das propriedades após sinterização, foram conformados corpos de prova a partir de cada uma das massas granuladas (Materiais A e B).

A Figura 3.3 apresenta um fluxograma que faz referência às etapas envolvidas no processo de fabricação dos corpos de prova. Essa figura também indica os pontos onde foram feitos os ensaios de caracterização desses corpos, mencionando as características analisadas em cada etapa.

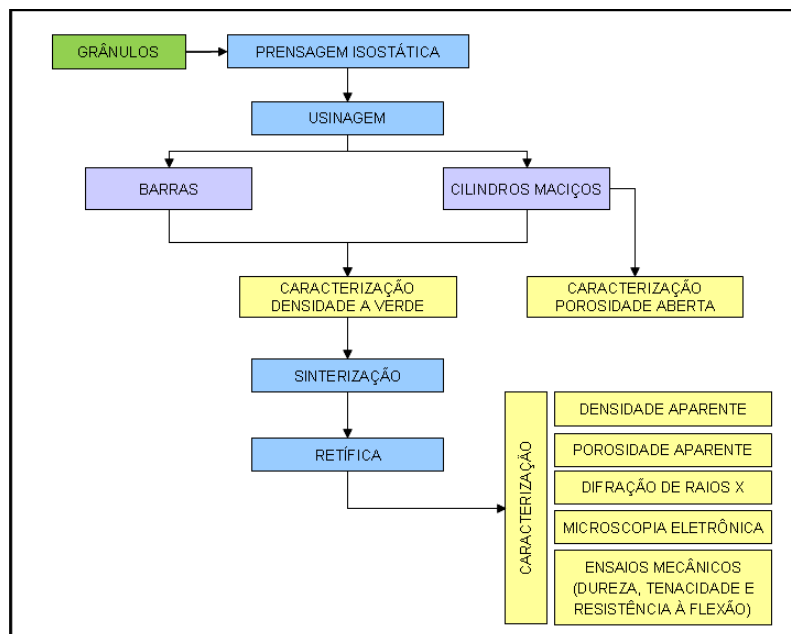


Figura 3.3 Fluxograma representando os ensaios de caracterização efetuados nos corpos de prova produzidos com os materiais em estudo.

### 3.4.1 Conformação dos Corpos de Prova

Para caracterização dos Materiais A e B em termos práticos, ou seja, caracterização em função do produto esperado – componentes em zircônia parcialmente estabilizada com magnésia, foram conformados corpos de prova, cuja geometria foi definida em função dos ensaios que seriam realizados – barras e cilindros.

Em primeiro lugar, corpos cilíndricos maciços foram conformados para avaliação da porosidade residual do processo de compactação pela técnica de porosimetria de mercúrio. A geometria desses corpos de prova foi definida com base nos corpos de prova produzidos convencionalmente pela indústria parceira para avaliação da qualidade de seus lotes de material PSZ-Mg. Ou seja, a indústria adota como procedimento de aprovação de seus lotes de pós de zircônia com magnésia a fabricação de corpos de prova cilíndricos, com massa aproximada de 30 gramas, com o objetivo principal de avaliar a densidade final obtida e, com isso, identificar se o lote de material produzido está adequado à produção de componentes para comercialização.

Paralelamente, foram produzidos corpos de prova na geometria definida pela norma ASTM C1161 [73], que estabelece o procedimento para o ensaio de resistência à flexão para componentes em cerâmica avançada. As dimensões escolhidas foram de 8,0 mm de largura, por 90 mm de comprimento e 6 mm de espessura – corpos de prova no formato de barras.

Independentemente da geometria final desejada, seguindo-se o esquema produtivo da indústria parceira, a prensagem isostática a frio foi a escolhida para a conformação dos corpos de prova, tendo sido adotada uma pressão de 15000 psi – limite de pressão do equipamento disponível para uma boa produtividade na indústria.

### 3.4.2 Usinagem a Verde dos Corpos de Prova

Para obtenção das geometrias estabelecidas, foi necessário submeter os corpos prensados a um processo de usinagem em verde. Para os corpos cilíndricos, o processo de usinagem foi feito com ferramenta de vídia (metal duro) em torno mecânico. Não foram observadas dificuldades nesse processo, em especial pelo domínio dos colaboradores da indústria na usinagem de corpos cilíndricos e pela geometria simples desses corpos, tendo-se obtido ao final 10 corpos de prova.

Com relação aos corpos de prova no formato de barras, o processo de usinagem foi efetuado em máquina retificadora plana. Nesse processo, o difícil controle do avanço da ferramenta de desbaste (neste caso, rebolo de alumina) não permitiu a remoção lenta de material para definição da geometria desejada. Essa restrição do equipamento utilizado, associada à dimensão desejada para esses corpos de prova – aproximadamente 10-12 mm em verde para atingir os 6 e 8 mm após a sinterização, somada à vibração da ferramenta de corte foram os responsáveis pela quebra de alguns dos corpos de prova durante a etapa de usinagem. Assim, foram obtidos, ao final desse processo, 10 (dez) corpos de prova do Material A, mas somente 6 (seis) corpos produzidos a partir do Material B. Devido à disponibilidade de tempo e recursos para preparo dos corpos de prova e sinterização, optou-se por manter essa quantidade de corpos de prova para os demais ensaios de caracterização.

Após a conclusão da usinagem, os corpos de prova foram submetidos a determinação da densidade a verde, a partir da razão entre sua massa e seu volume, antes de serem encaminhados à etapa de queima. No caso dos corpos de prova no formato de cilindros, além da densidade a verde, foi feito um ensaio para determinação da porosidade residual, conforme descrito anteriormente. Os princípios dos ensaios de caracterização supra citados são descritos nos itens subsequentes.

### 3.4.3 Queima dos Corpos de Prova

O processo térmico adotado para a sinterização dos corpos de prova, após as etapas de conformação e usinagem, está apresentado na Tabela 3.4, tendo-se utilizado nesse processo o forno industrial, o qual é alimentado por gás liquefeito de petróleo (GLP). A queima desses corpos foi feita sem a quebra na rotina operacional, ou seja, foi feita conjuntamente à queima de outros componentes comercializados pela indústria. O ciclo térmico adotado foi definido pela indústria após diversos experimentos anteriores ao período de execução do projeto atual, tendo sido a temperatura máxima definida em função do limite de operação do forno.

Tabela 3.4 Ciclo de sinterização utilizado para queima dos corpos de prova.

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Taxa (°C/min)</b>	<b>Patamar (min.)</b>
30 a 450	1,0	Zero
450 a 900	5,0	240
900 a 1170	1,0	270
1170 a 1700	1,0	360
1700 a 800	2,0	Zero
800 a 400	1,0	Zero

O procedimento padrão da indústria para sinterização de seus componentes consiste na montagem de um carrinho com tijolos isolantes e diversos níveis, conforme mostra a Figura 3.4(a), para maximizar o aproveitamento da estrutura interna do forno na queima de grande volume de componentes. Sendo o processo industrial praticado desta forma, os corpos de prova que seriam submetidos aos ensaios mecânicos (barras) foram distribuídos em cinco diferentes regiões do forno (cinco grupos), de modo a se avaliar a homogeneidade da distribuição de calor dentro do mesmo. Como demonstra a Figura 3.4(b) (representando uma vista superior da estrutura de queima), três grupos de componentes foram posicionados na parte central do

forno, sendo um em cada nível, e dois grupos na parte lateral do carrinho (nos níveis 1 e 2), correspondendo à região de maior proximidade com a parede do forno. Para confirmação da temperatura atingida em cada região do forno, ao lado dos corpos de prova foram posicionados anéis de controle de temperatura (*Process Temperature Control Rings – Degussa*), indicados para temperaturas entre 1450 e 1750°C, os quais estão identificados na Figura 3.4(c).

Com relação aos corpos de prova no formato de cilindros, alguns deles foram submetidos à sinterização para que pudessem ser utilizados no ensaio de difração de raios X, cujo objetivo era o de avaliar as fases da zircônia formadas na sinterização. Esses corpos foram colocados em uma região correspondente ao Grupo 3 da Figura 3.4(b), ou seja, centralizada e no segundo nível do carrinho do forno. A escolha de apenas uma região do forno para sinterização dos corpos de prova que seriam submetidos à análise por difração de raios X foi definida em função do investimento exigido para esse ensaio, limitando-o a somente dois ensaios para cada material investigado.

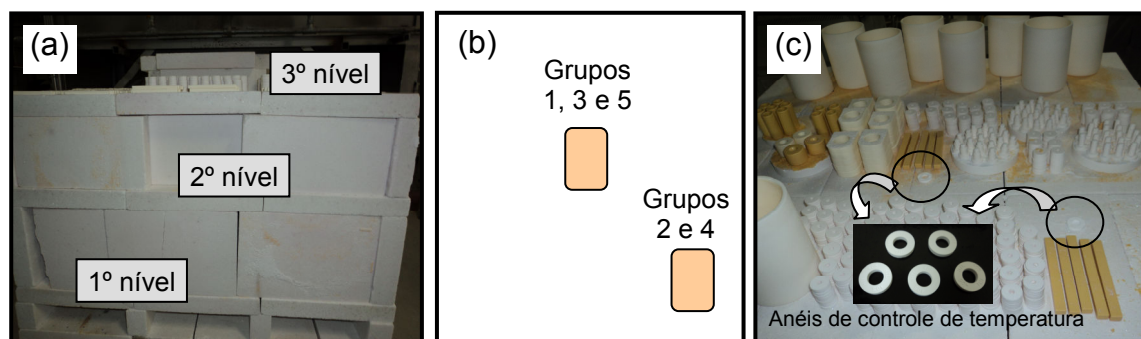


Figura 3.4 Estrutura de queima adotada para os corpos de prova: (a) imagem do carrinho completamente montado; (b) representação da distribuição dos corpos de prova na base do carrinho – vista superior; (c) imagem de um dos níveis do carrinho indicando o posicionamento real dos corpos de prova, entre outros componentes comercializados, e dos anéis de controle de temperatura.

Após a conclusão do ciclo térmico, os anéis de controle de temperatura foram submetidos à avaliação da temperatura máxima atingida. O resultado

dessa característica é apresentado na Tabela 3.5, a qual também apresenta uma referência do posicionamento dos grupos de corpos de prova no forno.

Tabela 3.5 Temperaturas obtidas a partir dos anéis de controle e descrição do posicionamento dos mesmos no interior do forno industrial durante etapa de sinterização dos corpos de prova.

<b>Grupos</b>	<b>Descrição da Posição no Forno</b>	<b>Temp.máxima</b>
Grupo 1	1º nível – centralizado	1661°C
Grupo 2	1º nível – perto dos tijolos isolantes (laterais)	1671°C
Grupo 3	2º nível – centralizado	1671°C
Grupo 4	2º nível – perto dos tijolos isolantes (laterais)	1680°C
Grupo 5	3º nível – centralizado	1698°C

De acordo com os dados da Tabela 3.5, as temperaturas são ligeiramente diferentes em cada ponto do forno. Pode-se observar que a temperatura cresce a partir do primeiro até o terceiro nível e que, em um mesmo nível, a região central do forno é menos aquecida que a região lateral.

#### 3.4.4 Caracterizações dos Corpos de Prova

Nesse item são brevemente descritos os ensaios de caracterização, bem como as técnicas utilizadas, aos quais os corpos de prova foram submetidos.

Antes de serem submetidos ao processo térmico para sinterização, os corpos de prova foram avaliados em termos de densidade a verde. Três corpos de prova de cada um dos Materiais A e B com formato cilíndrico foram ainda submetidos a um ensaio de porosimetria de mercúrio, em verde, para identificação da porosidade residual do processo de conformação.

Nos corpos de prova sinterizados foram feitos diversos ensaios para caracterização do comportamento dos materiais sob investigação (conforme Figura 3.3):

- Densidade e Porosidade Aparente;
- Difração de Raios X, com refinamento de Rietveld para identificação das fases presentes;
- Resistência à Flexão em 3 pontos;
- Dureza e Tenacidade por Identação Vickers;
- Microscopia Eletrônica de Varredura.

#### 3.4.4.1 Densidade a Verde

Para um corpo compactado antes do processo de sinterização, a densidade, denominada *densidade a verde* ( $DV$ ), é obtida a partir da determinação de sua massa e da medida direta de suas dimensões para cálculo do volume, sendo  $DV$  igual à massa dividida pelo volume.

Uma forma conveniente de expressar  $DV$  é dar seu valor em termos da densidade real, definida como sendo a densidade esperada para um corpo isento de porosidade. A conveniência desse procedimento ocorre quando o material caracterizado é poroso, pois a diferença em porcentagem com relação ao material 100% denso corresponde à porosidade total, dada em percentual em volume. A equação 3.2 apresenta o cálculo da densidade a verde em função do percentual da densidade real ( $DT$  ou  $\rho_{real}$ ):

$$DV(\%DT) = 100 \times \left( \frac{DV}{\rho_{real}} \right) \quad (3.2)$$

Como densidade real para os cálculos de densidade a verde, foram utilizados os valores determinados experimentalmente através do ensaio de picnometria a gás, realizado nas amostras de ambos os pós, descrito no subitem 3.3.3.



#### 3.4.4.2 Porosimetria de Mercúrio

O ensaio de porosimetria de mercúrio é muito utilizado para a avaliação da distribuição do tamanho de poros nos materiais cerâmicos [65]. No ensaio, uma câmara especial é parcialmente preenchida com a amostra a ser analisada devidamente seca, e, após aplicação de vácuo, é totalmente preenchida com mercúrio. Somente a partir da aplicação de uma pressão elevada sobre o mercúrio líquido é possível que este penetre nos poros interconectados presentes nos materiais sólidos, uma vez que o mercúrio não molha a maioria dos materiais cerâmicos [37]. Monitorando-se a pressão aplicada e o volume de mercúrio forçado para dentro do sistema de poros, o equipamento de ensaio pode medir o tamanho e volume dos poros abertos presentes na amostra, que deve ser pequena – apenas alguns centímetros cúbicos [65]. Instrumentos que operam com pressões entre 200 e 420 MPa são capazes de identificar poros com tamanhos entre 200  $\mu\text{m}$  a 2 nm [37].

Para o ensaio de porosimetria de mercúrio, com o objetivo de avaliar a distribuição de tamanhos dos poros, bem como o diâmetro médio dos mesmos, presentes em corpos de prova compactados (em verde) de ambos os materiais sob investigação, foi utilizado um Porosímetro Aminco (USA) modelo 5000psi, do Laboratório de Ensino de Cerâmica do DEMa/UFSCar. Os corpos de prova utilizados foram levados à secagem em estufa por 8 horas antes do ensaio, para eliminação da umidade.

#### 3.4.4.3 Densidade e Porosidade Aparente dos Corpos de Prova

Uma vez que os poros presentes em sua estrutura não são completamente removidos na etapa de sinterização, para os corpos de prova após etapa de queima adota-se um ensaio específico para a determinação de sua densidade, denominada *Densidade Aparente*, o qual é descrito na norma ASTM C373 [74]. Nesse procedimento, a densidade é uma função da massa do corpo e do volume de água por ele deslocado quando armazenado em um

recipiente de tamanho conhecido. No processo com água, caso o corpo seja poroso, parte da água será absorvida e a massa final do corpo será maior.

O ensaio adotado, adaptado do procedimento normalizado para que pudesse ser utilizado na rotina da indústria para inspeção de seus produtos, consistiu na verificação da massa dos componentes sinterizados ( $M_{inicial}$ ) antes de sua imersão em água a temperatura ambiente por um período de 24 horas. Em seguida, com o corpo ainda submerso em água, foi efetuada nova verificação de sua massa, dita como *massa imersa* ( $M_{imersa}$ ). Após retirada do corpo da água, foi efetuada uma secagem superficial com papel absorvente e a massa final ( $M_{úmida}$ ) foi verificada. A densidade aparente ( $DA$ ) foi, então, calculada a partir da equação 3.3. Essa densidade aparente também pode ser expressa em porcentagem da densidade teórica ( $\rho_{teórica}$ ), dada pela equação 3.4. Os valores das densidades teóricas dos Materiais A e B foram obtidos a partir dos ensaios de difração de raios X, conforme procedimento descrito no subitem subsequente.

$$DA = \frac{M_{inicial}}{M_{úmida} - M_{imersa}} \quad (3.3)$$

$$DA(\%DT) = 100 \times \left( \frac{DA}{\rho_{teórica}} \right) \quad (3.4)$$

Caso haja porosidade aberta nos corpos de prova a massa úmida será maior que a massa inicial. Assim, verificou-se também a Porosidade Aparente ( $PA$ ) dos corpos de prova, a partir da equação 3.5:

$$PA(\%) = 100 \times \left[ \frac{(M_{úmida} - M_{inicial})}{(M_{úmida} - M_{imersa})} \right] \quad (3.5)$$

#### 3.4.4.4 Difração de Raios X e Refinamento de Rietveld

Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética que possui altas energias e comprimentos de onda da ordem dos espaçamentos atômicos nos sólidos. Quando um feixe de raios X incide sobre um material sólido, uma fração desse feixe será dispersa em todas as direções pelos elétrons que estão associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe [72].

As fases cristalinas difratam os raios X de acordo com a lei de Bragg (equação 3.6):

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (3.6)$$

onde:  $\theta$  é o ângulo de difração para um espaçamento de rede  $d$ ,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X, e  $n$  é um número inteiro [37].

No ensaio de difração de raios X (DRX), a identificação das fases cristalinas pode ser feita pela comparação da sequência de picos de difração, e respectivos espaçamentos de rede, e das intensidades desses picos com padrões de referência – materiais conhecidos [37, 54]. O limite de detecção de fases pela difração de raios X é de 1,0% em peso. Assim, fases cristalinas presentes em menores percentuais não são detectadas.

O ensaio de difração de raios X foi especialmente utilizado para constatação das fases formadas nos corpos de prova de ambos os materiais sob investigação após etapa de sinterização, ou seja, para verificação da estabilização das fases cúbica e tetragonal da zircônia pela formação de solução sólida com o magnésio. Com esse objetivo, duas condições de ensaio foram observadas. Em um primeiro ensaio, foram analisadas por difração de raios X as superfícies externas dos corpos de prova sinterizados. Porém, deve-se lembrar que o ensaio de difração de raios X somente atua sobre a superfície de um corpo, e que a superfície corresponde a uma região não representativa de seu volume, ou seja, de que a estrutura interna do corpo cerâmico deve ter um ordenamento diferenciado de átomos e estrutura mais rígida em relação à superfície. Assim, para um segundo ensaio de difração de raios X, as superfícies externas dos corpos de prova foram submetidas a um desbaste

lento, com rebolo com deposição de diamante com grana de 15  $\mu\text{m}$ , para remoção de cerca de 1 mm de material da superfície, sendo a nova superfície criada submetida ao ensaio de DRX.

A relação de intensidade entre os picos de diferentes fases na mesma amostra é proporcional ao teor de cada fase. Uma vez que as estruturas cristalinas das fases são conhecidas, a concentração de cada fase pode ser determinada pelo método de refinamento de Rietveld [75, 88]. No método Rietveld, um padrão de difração teórico é computado e a diferença entre os padrões teóricos e os observados deve ser minimizada [54]. O sucesso no uso prático desse método está diretamente relacionado à qualidade dos dados de difração e à ampla experiência e habilidade do pesquisador para selecionar, de modo adequado, a sequência na qual vários grupos de parâmetros são refinados [75].

No presente caso, as fases esperadas nas amostras são conhecidas (monoclínica, tetragonal e cúbica da zircônia), mas, como formam soluções sólidas com magnésio, os parâmetros de rede dessas fases na zircônia parcialmente estabilizada são alterados. Assim, um refinamento adequado pelo método de Rietveld, além de possibilitar a identificação das fases presentes, pode identificar o valor dos parâmetros de rede para as soluções sólidas e viabilizar o cálculo do volume das células unitárias e, conseqüentemente, da densidade das fases individualmente. Dessa forma, com o conhecimento do percentual de cada fase presente, obtido pela técnica de refinamento de Rietveld, foi possível a obtenção da densidade teórica dos Materiais A e B, tendo-se considerado o ensaio feito nas superfícies retificadas dos corpos de prova sinterizados.

O ensaio de difração de raios X, assim como o refinamento de Rietveld, foi realizado no Laboratório de Cristalografia de Policristais do Instituto de Química da UNESP (Universidade Estadual Paulista), em Araraquara, sob coordenação do Professor Carlos de Oliveira Paiva Santos, o qual possui grande experiência no uso desse método de caracterização dos materiais. A região de  $2\theta$  medida foi de 20 a 100°, adotando-se varredura com passo de

0,02° e radiação CuK $\alpha$  obtida em 42 KV, com corrente de filamento de 120 mA, no equipamento Rigaku RINT2000.

#### 3.4.4.5 Resistência à Flexão em 3 pontos

A resistência à flexão é uma importante propriedade dos materiais cerâmicos. Para o projeto foi escolhido o ensaio de flexão em 3 pontos, devido ao número de apoios disponível, e todo o procedimento foi feito com base na norma ASTM C1161 [73]. No ensaio em 3 pontos, uma pequena porção da amostra fica exposta à tensão máxima e, dessa forma, os valores de resistência obtidos são maiores que os encontrados nos ensaios em 4 pontos.

A configuração do ensaio de resistência à flexão em 3 pontos é exemplificada na Figura 3.5, na qual o corpo de prova tem um formato de barra e os apoios estão representados como círculos.

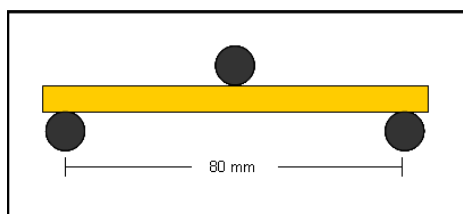


Figura 3.5 Representação da configuração utilizada para o ensaio de resistência à flexão em 3 pontos.

A resistência à flexão ( $\sigma_f$ ) no ensaio em 3 pontos é calculada a partir da equação 3.7:

$$\sigma_f = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot b \cdot d^2} \quad (3.7)$$

onde:  $P$  corresponde à carga de ruptura,  $L$  é a distância entre os apoios,  $b$  é a largura e  $d$  a espessura do corpo de prova.

O ensaio foi realizado utilizando-se velocidade de 1 mm/min, com coleta de dados em um intervalo de 0,1 segundos até a ruptura do corpo de

prova, em Máquina de Ensaio Universal, Instron – 5500R, do Laboratório de Ensaio Mecânicos do DEMa/UFSCar, acoplada a um computador para controle dos parâmetros do ensaio e aquisição dos dados.

O programa computacional utilizado, além dos valores da tensão de fratura (resistência à flexão), permitiu ainda a obtenção do módulo de elasticidade de cada corpo de prova. O módulo de elasticidade, ou módulo de Young, é uma propriedade intrínseca dos materiais e está relacionada a sua composição química, microestrutura e defeitos [72].

Para obtenção do módulo de elasticidade, foram estabelecidas as faixas de tensão onde a resistência em função da deformação dos corpos de prova apresentava comportamento linear. Assim, a faixa estabelecida de tensões para o cálculo dessa propriedade foi de 100 a 300 MPa.

#### 3.4.4.6 Dureza Vickers e Tenacidade por Identação

A dureza não é uma propriedade única, mas uma medida da reação da cerâmica ao tipo de força de distúrbio imposta [76]. Diversas técnicas podem ser utilizadas para o ensaio de dureza, as quais diferem quanto ao tipo de penetrador utilizado – Rockwell, Brinell, Knoop, Vickers [69].

Para cerâmicas, o ensaio mais adotado é o de dureza Vickers [77]. No ensaio de dureza Vickers utiliza-se um penetrador de diamante com ponta em formato piramidal e a dureza ( $HV$ ) é calculada a partir do comprimento médio das duas diagonais resultantes e da carga aplicada, segundo a equação 3.8 [76]:

$$HV(GPa) = 72,742 \times \frac{P}{(d_1 + d_2)^2} \quad (3.8)$$

onde:  $P$  corresponde à carga aplicada (em gramas), e  $d_1$  e  $d_2$  são os comprimentos da primeira e segunda diagonais (em microns), respectivamente.

A Figura 3.6 exemplifica a marca obtida no ensaio de tenacidade por indentação, identificando a metade do comprimento médio da trinca ( $c$ ), utilizado no cálculo de  $K_C$ .

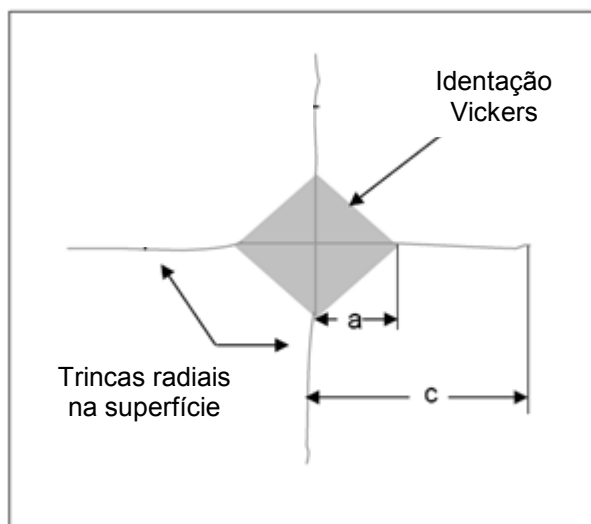


Figura 3.6 Representação esquemática da marca de indentação e das trincas radiais originadas na superfície dos corpos cerâmicos a partir de ensaio com indentador piramidal tipo Vickers [27].

Para o ensaio de dureza, foram utilizados dois corpos de prova de cada material, escolhidos em função do resultado do ensaio de resistência à flexão, procurando-se avaliar um corpo com alta e outro com baixa resistência para ambos os Materiais A e B.

Os corpos de prova utilizados no ensaio de dureza corresponderam a partes, devidamente cortadas com disco diamantado, dos corpos fraturados no ensaio de resistência à flexão. Esses corpos foram embutidos em baquelite, por pressão a quente, de modo a facilitar a etapa de polimento da superfície a ser submetida ao ensaio de dureza. O polimento foi realizado em politriz automatizada, com discos de feltro impregnados com pastas de diamante nas granas 15, 9, 6, 3 e 1 micron sucessivamente. Antes de cada troca de feltro e pasta de diamante as amostras foram submetidas a um banho de ultrassom por 3 minutos para eliminação de possíveis resíduos da pasta de polimento, impedindo a contaminação dos demais feltros.

As identações para determinação da dureza dos materiais analisados nesse projeto foram realizadas nas superfícies polidas dos corpos de prova de ambos os materiais, adotando-se carga de penetração de 0,3 kg. O ensaio foi efetuado em microdurômetro – Buehler Micromet 5100 Series, da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo (USP-FZEA), campus de Pirassununga, ao qual estava acoplado um sistema ótico que permitiu a medição dos comprimentos das diagonais e a visualização das indentações resultantes, sem, entretanto, a captura de imagens, as quais foram posteriormente efetuadas em microscópio eletrônico de varredura.

Utilizando-se do mesmo equipamento e das mesmas superfícies dos corpos de prova, novas identações foram feitas com o objetivo de se avaliar a tenacidade dos materiais sob investigação. Para isso, alterou-se apenas a carga de penetração para 0,5 kg – carga escolhida por ser suficiente para provocar a formação de trincas ao longo das diagonais do indentador.

A tenacidade é a habilidade de um material em resistir à propagação de trincas. Materiais dúteis, como os metais e os elastômeros, são mais tenazes do que os materiais frágeis, como as cerâmicas [76]. No entanto, algumas cerâmicas especiais, como é o caso das de zircônia, apresentam tenacidades incomuns devido a um mecanismo de mudança de fase. Na zircônia, o campo de tensão à frente da ponta de uma trinca permite a transformação de grãos metaestáveis tetragonais na fase estável monoclinica, em uma reação martensítica [32, 34]. A fase monoclinica tenta, então, se expandir, mas a expansão é contida pela matriz cúbica, o que torna a região da ponta da trinca em compressão, impedindo a sua propagação [76].

Para determinação da tenacidade por ensaio de indentação, uma carga de 0,5 kg foi escolhida por ter sido suficiente para provocar a formação de trincas ao longo das diagonais do indentador de diamante. Após a conclusão dos procedimentos de indentação, para o cálculo da tenacidade ( $K_C$ ) dos corpos de prova foi utilizada a equação 3.9 [76]:

$$K_C = 0,016 \cdot \sqrt{\frac{E}{HV}} \cdot \frac{P}{(c)^{3/2}} \quad (3.9)$$



onde:  $E$  corresponde ao módulo elástico do material (em GPa),  $HV$  é a dureza Vickers (em GPa),  $P$  corresponde à carga de indentação (em MN), e  $c$  corresponde à metade do comprimento médio da trinca (em metros).

#### 3.4.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise microestrutural dos corpos de prova sinterizados foi feita em dois diferentes microscópios eletrônicos de varredura de emissão de campo de elétrons: (i) FEG modelo XL30, com sistema de análise por EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*); (ii) MEV – INSPECT S50, com elevada resolução. Ambos os equipamentos são pertencentes ao Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (LCE – DEMa/UFSCar). Foram feitas imagens tanto em superfícies polidas quanto em superfícies de fratura dos corpos de prova, sendo que essas últimas foram propositadamente induzidas.

As amostras polidas foram as mesmas utilizadas para o ensaio de dureza, sendo ainda duas amostras, uma de cada material, submetidas a um ataque químico antes da análise microestrutural, cujo objetivo era o de revelar os contornos de grão e as fases presentes no material. Nesse ataque, realizado em temperatura ambiente, foi utilizada uma solução feita com 45 ml de água, 45 ml de  $\text{HNO}_3$  (ácido nítrico) e 9 ml de ácido fluorídrico –  $\text{HF}(\text{aq})$  [76]. As amostras foram submetidas à solução ácida por um período de 2,5 minutos – esse tempo foi definido em função da observação qualitativa do resultado do ataque químico em microscópio ótico antes da avaliação em MEV.

Independentemente da superfície a ser analisada, foi necessário um recobrimento das amostras com ouro para evitar carregamento elétrico da superfície durante o ensaio no microscópio, o que foi feito no equipamento Sputter Coater – SCD004 – Balzers Bal-Tec, do LCE – DEMa/UFSCar.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados de todos os ensaios de controle do processo produtivo efetuados durante o projeto de pesquisa. Conforme proposta inicial, foram investigados os aspectos associados a todas as etapas do processo de fabricação, desde a dopagem da zircônia até a sinterização de corpos de prova para confirmação da produção de uma zircônia parcialmente estabilizada com óxido de magnésio – PSZ-Mg.

### 4.1 Caracterização das Matérias Primas

Com relação aos materiais precursores, as características passíveis de monitoramento e que interferem consideravelmente nas propriedades do produto final são: a composição química, a distribuição de tamanhos de partículas, área superficial específica e morfologia das partículas.

A composição química das matérias primas foi analisada conforme laudo dos respectivos fornecedores. A Tabela 3.1 da seção 3.1 apresenta essa informação.

A distribuição do tamanho das partículas das matérias primas foi observada por duas técnicas distintas – ensaio de sedimentação e microscopia eletrônica de varredura, sendo a primeira feita na indústria parceira e a última no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (LCE – DEMa/UFSCar).

A curva obtida para a zircônia monoclinica (Figura 4.1) no ensaio de sedimentação demonstra que o material apresenta uma distribuição estreita de tamanhos:

- 90% das partículas com diâmetro esférico equivalente inferior a 1,5  $\mu\text{m}$ ;
- 10% das partículas com diâmetro esférico equivalente inferior a 0,22  $\mu\text{m}$ ;
- 50% das partículas com diâmetro esférico equivalente inferior a 0,74  $\mu\text{m}$ .

No ensaio de sedimentação não foi possível a identificação do diâmetro esférico equivalente para o óxido de magnésio utilizado. Uma tentativa de curva de distribuição de tamanhos em Sedigraph foi feita, porém, devido à limitação de leitura desse equipamento, pode-se apenas observar que somente 10% das partículas apresentavam diâmetro esférico equivalente superior a 0,1  $\mu\text{m}$  (ou 100 nm).

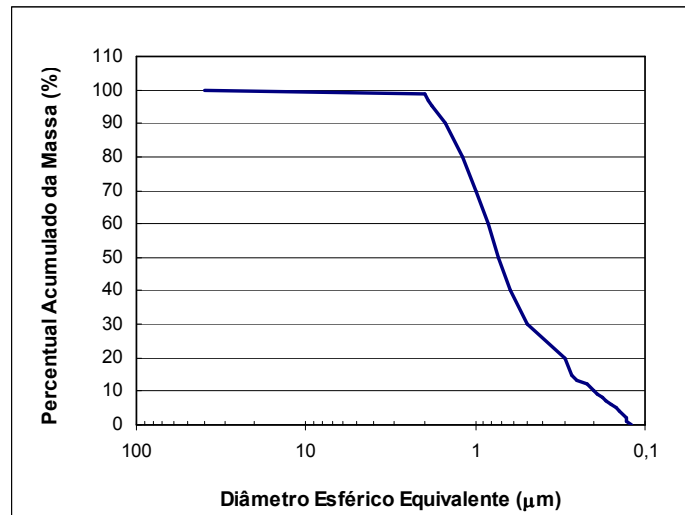


Figura 4.1 Curva de distribuição do tamanho de partículas, indicando o diâmetro médio equivalente das partículas de zircônia em torno de 0,74 microns.

No ensaio de microscopia eletrônica de varredura, efetuado para ambas as matérias primas dispersas em meio líquido, foi possível a verificação da morfologia e dos tamanhos de partícula presentes – Figuras 4.2 e 4.3, respectivamente para a zircônia monoclinica e para o óxido de magnésio. Em ambos os materiais observa-se um formato irregular alongado das partículas e uma condição de aglomeração das mesmas, para as amostras observadas, tornando difícil a determinação quantitativa dos tamanhos de partículas. Entretanto, pode-se verificar que um grande número de partículas de zircônia apresenta tamanho inferior a 1  $\mu\text{m}$ , apesar de serem também visualizadas partículas com até aproximadamente 2  $\mu\text{m}$  em pelo menos uma das dimensões. Esses resultados indicam boa correlação com a distribuição de tamanho de partículas apresentada na Figura 4.1. Essas imagens de MEV não

permitem concluir sobre o estado de agregação dessas partículas, ou seja, as unidades observadas podem ser partículas primárias densas ou aglomerados.

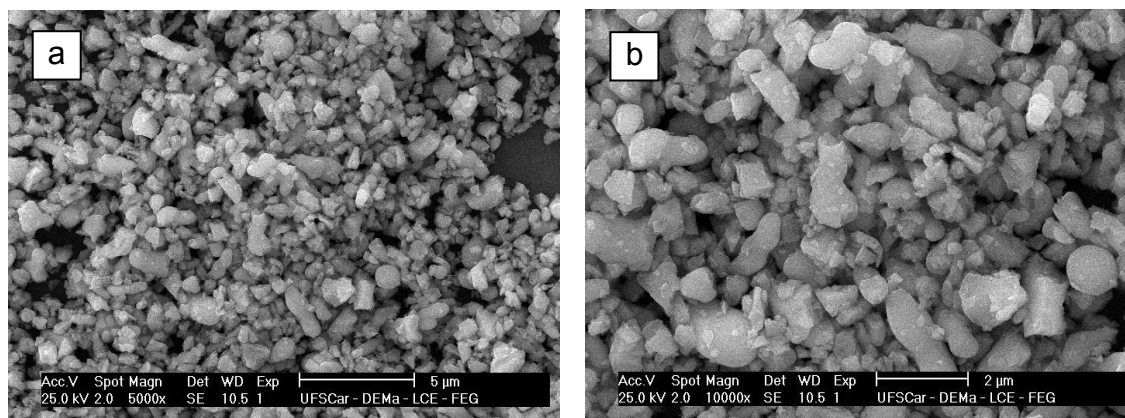


Figura 4.2 Microscopia eletrônica de varredura das partículas que compõem a zircônia monoclínica, mostrando a sua distribuição de tamanhos e o seu formato irregular. Imagens com elétrons secundários e ampliações de (a) 5.000 vezes e (b) 10.000 vezes.

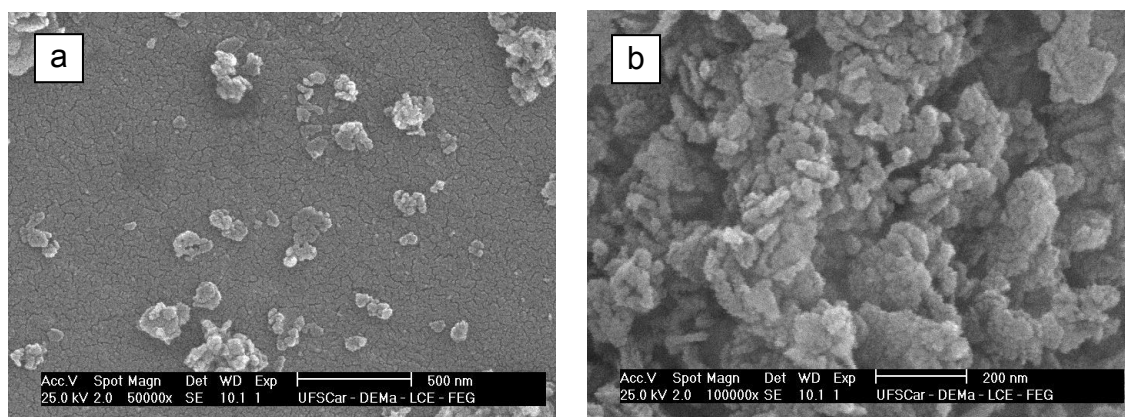


Figura 4.3 Microscopia eletrônica de varredura do óxido de magnésio, mostrando a presença de aglomerados de partículas na faixa de 50 nm, com formato alongado. Imagens efetuadas com elétrons secundários e ampliações de: (a) 50.000 vezes e (b) 100.000 vezes.

Quanto ao óxido de magnésio, observa-se que o material é composto por aglomerados porosos de partículas com formato irregular e alongado. As

altas ampliações, como as mostradas na Figura 4.3, permitem observar que os tamanhos das partículas que formam esses aglomerados estão na faixa em torno de 50 nm.

Outro ensaio adotado para caracterizar as partículas das matérias primas foi o de determinação da área superficial específica pela técnica de BET. O ensaio, cujo resultado é obtido diretamente da razão entre o valor lido pelo equipamento e a massa de amostra utilizada, foi realizado em ambas as matérias primas e o resultado é apresentado na Tabela 4.1. Nessa tabela também são apresentados os resultados do diâmetro esférico equivalente calculado para os respectivos valores de área superficial específica. Nos dois casos pode-se afirmar que houve boa concordância entre os resultados obtidos e as observações qualitativas obtidas das imagens de MEV, indicando que provavelmente as partículas observadas são densas, ou seja, tais partículas podem ser caracterizadas como sendo partículas primárias. Para a zircônia monoclinica, pode-se observar que o diâmetro esférico equivalente observado pela técnica de sedimentação é semelhante ao calculado a partir do valor da área superficial específica.

Tabela 4.1 Área superficial específica (ASE) e diâmetro esférico equivalente calculado a partir da ASE das matérias primas inorgânicas.

<b>Material</b>	<b>Zircônia Monoclínica</b>	<b>Óxido de Magnésio</b>
ASE (m <sup>2</sup> /g)	3,60	30,0
Diâmetro Esférico Equivalente para ASE (µm)	0,3 µm ou 300 nm	0,06 µm ou 60 nm

Associado ao fato de que o tamanho médio das partículas de MgO indicado pela microscopia eletrônica de varredura está na escala nanométrica, a elevada área superficial específica observada para este material sugere que, caso o mesmo possa ser bem distribuído quando em suspensão com a zircônia, com uma boa homogeneização da mistura, pode-se esperar a alta

reatividade e distâncias de difusão menores durante a queima, favorecendo a desejada formação de solução sólida.

## 4.2 Caracterização da Barbotina

O primeiro ensaio de caracterização convencionalmente efetuado na indústria para análise de suas barbotinas é o de determinação da distribuição do tamanho de partículas pela técnica de sedimentação. Esse ensaio, apesar de pouco conclusivo com relação ao estado de aglomeração das partículas, é utilizado para uma avaliação comparativa entre os diferentes lotes de produção quanto ao estado de dispersão e moagem das misturas das matérias primas que compõem a barbotina que sai do moinho e que vai alimentar o atomizador.

A Figura 4.4 apresenta o resultado obtido no ensaio de sedimentação efetuado para ambas as barbotinas dos materiais analisados nesse projeto. As barbotinas analisadas eram compostas pelas matérias primas e defloculante em suspensão aquosa de baixo teor de sólidos e foram submetidas ao ultrassom por 2 minutos antes do ensaio.

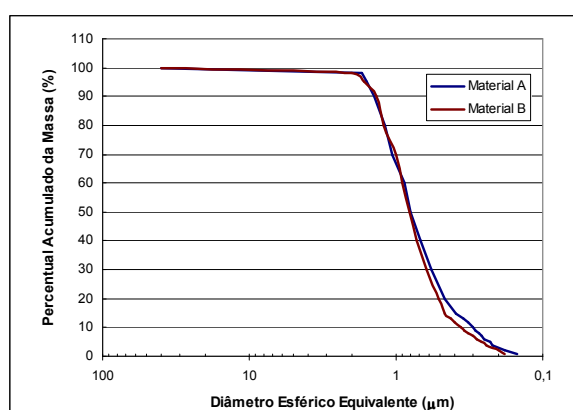


Figura 4.4 Curvas de distribuição do tamanho de partículas para os Materiais A e B obtidas por ensaio de sedimentação após processo de mistura.

Na Tabela 4.2, os resultados de distribuição de tamanho de partículas, são resumidos por três pontos significativos da curva de DTP, dados pelo maior diâmetro esférico equivalente para 90% ( $D_{90}$ ), 10% ( $D_{10}$ ) e 50% ( $D_{50}$ ) do total

de sólidos das suspensões. Na mesma tabela são apresentados o pH e a densidade das barbotinas analisadas.

As suspensões dos Materiais A e B apresentaram curvas de DTP semelhantes entre si, sugerindo que há uma boa reprodutibilidade do processo de mistura das matérias primas efetuado pela indústria, já que a composição das massas é a mesma. Também se pode observar dos dados da Tabela 4.2 que o valor médio de tamanhos de partícula de ambas as barbotinas está muito próximo ao valor encontrado para a matéria prima pura. O pequeno aumento no valor de  $D_{50}$  para as barbotinas em relação ao tamanho médio encontrado para a zircônia pura não pode ser um indicativo direto de que as barbotinas apresentavam partículas com algum grau de aglomeração. Essa diferença, além de estar dentro do erro do ensaio, ainda pode estar associada à diferenças nas condições do mesmo, tais como, a concentração da suspensão e a presença de aditivos de conformação.

Tabela 4.2 Resultados dos ensaios de caracterização das barbotinas dos Materiais A e B realizados na indústria.

Materiais	Diâmetro esférico equivalente			pH	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
	D <sub>90</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>10</sub>		
Material A	1,40 μm	0,79 μm	0,30 μm	11,53	2,00
Material B	1,35 μm	0,81 μm	0,36 μm	10,70	1,75

Quanto ao valor de pH das barbotinas apresentado também na Tabela 4.2, observa-se que o Material B, produzido com adição de ácido clorídrico em solução aquosa, reduziu em cerca de 7,2% o pH em relação ao Material A. Entretanto, com a quantidade de ácido adicionada não foram atingidos os valores de pH mais próximos aos valores relatados pela literatura e indicados como mais adequados a suspensões de zircônia parcialmente estabilizada, que seria de pH em torno de 10,0 [49-51] – observou-se em teste com uma fração da barbotina em laboratório que novas adições de ácido não reduziam mais o pH.

Um aspecto a ser considerado com relação aos altos valores de pH das amostras é que, devido às dimensões nanométricas das partículas de MgO, é



muito provável que este tenha reagido com a água para formar hidróxido de magnésio. Este apresenta muito baixa solubilidade em altos pH's, e, se presente em quantidade elevada na barbotina, contribui para manter o pH elevado.

Na Tabela 4.2 também se pode observar uma certa diferença nos valores de densidade entre os Materiais A e B. Essa diferença pode estar associada a uma pequena diferença no teor de sólidos da barbotina. A adição do ácido clorídrico para redução do pH foi feita a partir da diluição prévia do ácido puro em aproximadamente 2 litros de água, aumentando o teor de água total na barbotina e, conseqüentemente, reduzindo a sua densidade em relação à barbotina original (Material A). Vale ressaltar ainda que a formação de hidróxido em substituição ao óxido de magnésio também pode diminuir a densidade da barbotina.

O controle de viscosidade das suspensões na indústria não é feito por ensaio direto, com o uso de viscosímetros específicos. O procedimento de rotina de avaliação das suspensões é a verificação do tempo de escoamento de uma alíquota da barbotina através de um orifício na parte inferior de um tubo com diâmetro conhecido (tubo de Mariot). Dessa forma, foi proposto um ensaio em viscosímetro tipo Brookfield para melhor avaliação do efeito da adição da solução aquosa de HCl nas características reológicas da barbotina do Material B, comparado ao comportamento observado para a barbotina do Material A. O resultado desse ensaio está apresentado de forma gráfica na Figura 4.5.

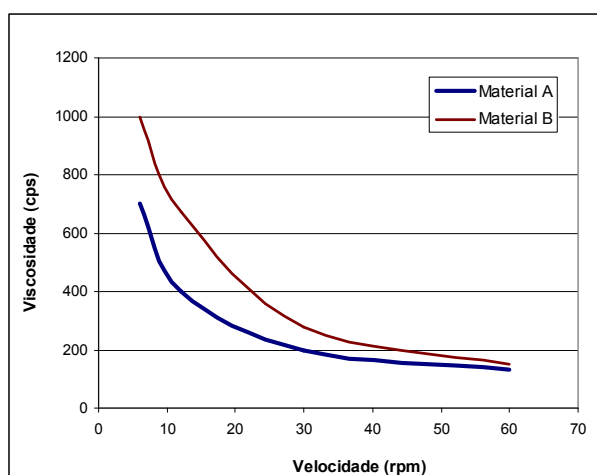


Figura 4.5 Viscosidade em função da velocidade de rotação em viscosímetro Brookfield para as barbotinas correspondentes aos Materiais A e B.

Pode-se observar pela Figura 4.5 que a barbotina correspondente ao Material B apresenta viscosidade consideravelmente maior do que a do Material A, sugerindo a ocorrência de uma possível floculação das partículas sólidas nessa suspensão. A diferença de viscosidade das suspensões deve ser responsável por um comportamento diferenciado das mesmas durante a etapa de secagem por atomização. Apesar disso, durante o processamento industrial não houve necessidade de nenhuma mudança das condições de operação do equipamento.

#### 4.3 Caracterização do Produto do Processo de Secagem – Grânulos

Assim que concluído o processo de secagem, os grânulos obtidos foram peneirados em malha 50 ASTM e homogeneizados antes das caracterizações químicas e físicas.

##### 4.3.1 Composição Química dos Materiais A e B

A composição química dos materiais produzidos foi avaliada através da técnica de fluorescência de raios X, utilizando-se os grânulos obtidos após etapa de secagem e homogeneização do pó. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.3. Os resultados desse ensaio confirmam a composição química desejada no momento do estabelecimento da formulação do material (zircônia dopada com cerca de 3,0% em peso de magnésia) e indicam que não existem diferenças químicas significativas entre os lotes produzidos, pois ambos foram produzidos de acordo com o procedimento padronizado adotado pela indústria. Convertendo-se o valor em peso para moles, as composições analisadas continham cerca de 9,1% em mol de óxido de magnésio, ficando dentro da faixa estabelecida na literatura para cerâmicas comerciais em PSZ-Mg – entre 8 e 11% em mol [5, 17, 29, 32].

Tabela 4.3 Composição química dos materiais em estudo.

<b>Composição</b>	<b>Material A</b>	<b>Material B</b>
ZrO <sub>2</sub> (+HfO <sub>2</sub> ) (%)	96,24	96,32
MgO (%)	3,22	3,16
Na <sub>2</sub> O (%)	0,23	0,26
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,12	0,09
CaO (%)	0,10	0,10
SiO <sub>2</sub> (%)	NA	NA
Demais óxidos (%)	< 0,10	< 0,10

#### 4.3.2 Características Físicas dos Grânulos Determinadas Conforme Rotina da Indústria

Em termos de caracterização física, os grânulos (ou pós) obtidos do processo de secagem por atomização foram analisados na própria indústria quanto às seguintes propriedades: distribuição granulométrica por ensaio de peneiramento, densidade de empacotamento ( $\rho$ ), fluidez (ângulo de repouso), umidade e pH. A Tabela 4.4 apresenta os resultados desses ensaios.

Os dados da Tabela 4.4 sugerem que o material produzido com correção de pH apresenta tamanho de grânulos ligeiramente menor do que o Material A, conforme correlação entre os resíduos retidos e passantes a partir da malha 200 ASTM. Este fato, somado ao maior teor de umidade observado para o Material B, devem ter sido os responsáveis pela perda em termos de fluidez (ângulo de repouso maior) e de densidade de empacotamento dos grânulos, em relação ao material produzido sem adição de solução aquosa de ácido clorídrico – Material A.

Por fim, quanto ao pH dos pós obtidos no processo de secagem, observa-se total semelhança em ambos os materiais, o que induz à suposição de que o ácido utilizado na correção de pH da barbotina foi quimicamente anulado no processo de secagem, provavelmente devido à hidratação do óxido

de magnésio, presente em grande excesso em relação ao ácido. Deve-se considerar, sobretudo, que o ensaio de pH nos pós atomizados é feito a partir de suspensões aquosas contendo 10% em peso de sólidos sob constante agitação.

Tabela 4.4 Resultados de ensaios de caracterização física das amostras dos pós granulados realizados na indústria.

Característica		Material A	Material B
Distribuição Granulométrica	Retido em # 50 (%)	0,08 ± 0,01	0,09 ± 0,06
	Retido em # 100 (%)	16,6 ± 0,4	12,7 ± 0,5
	Retido em # 200 (%)	25,0 ± 0,3	20,9 ± 0,6
	Retido em # 325 (%)	37,4 ± 0,5	45,2 ± 0,4
	Passante em # 325 (%)	20,1 ± 0,6	20,4 ± 0,5
Fluidez	Ângulo de Repouso (graus)	32,4 ± 0,5	36,5 ± 0,9
$\rho_{\text{empacotamento}}$ (g/cm <sup>3</sup> )		1,76 ± 0,02	1,73 ± 0,02
Umidade (%)		1,50 ± 0,02	1,85 ± 0,04
pH		9,8 ± 0,1	9,8 ± 0,1

#### 4.3.3 Características Físicas dos Grânulos – Resultados dos Ensaios Complementares

Complementando a caracterização dos grânulos do processo de atomização, foram feitos ensaios em laboratório para determinação da densidade real dos materiais sob investigação através de ensaio de picnometria a gás hélio. Para isso, foram coletadas amostras de ambos os Materiais, A e B, na forma de grânulos, como obtidos da atomização, as quais foram calcinadas para eliminação dos orgânicos presentes (ligante e

defloculante), além da umidade. O resultado desse ensaio é apresentado na Tabela 4.5. O ensaio indicou pouca variação entre as densidades reais dos pós dos Materiais A e B, o que faz sentido, visto que a composição de ambos é bastante similar, conforme apresentado na Tabela 4.3.

Tabela 4.5 Densidade real dos pós granulados para os materiais analisados.

Característica	Material A	Material B
Densidade Real ( $\text{g/cm}^3$ )	$5,65 \pm 0,01$	$5,67 \pm 0,01$

Finalizando o procedimento de caracterização física, foi efetuada a análise por microscopia eletrônica de varredura dos grânulos diretamente aplicados a uma fita condutora, com o objetivo de se avaliar a morfologia e distribuição de tamanhos dos mesmos. As micrografias obtidas para os pós dos Materiais A e B são exemplificadas na Figura 4.6. Foram capturadas imagens com o uso tanto de detectores de elétrons secundários quanto de elétrons retroespalhados.

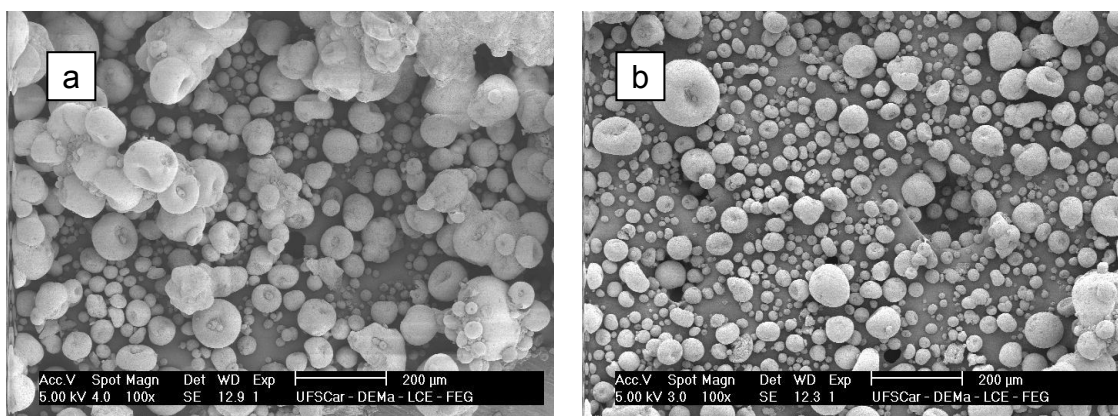


Figura 4.6 Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura dos grânulos dos Materiais (a) A e (b) B, mostrando geometria esférica e a presença de alguns aglomerados de grânulos.

A Figura 4.6 mostra a forma predominantemente esférica dos grânulos obtidos para os dois materiais sendo que, na amostra observada,

aparentemente no Material A se observa maior proporção de grânulos maiores. Na Figura 4.6(a), correspondente ao Material A, pode-se observar também a presença de aglomerados de grânulos aparentemente bem aderidos um ao outro, com tamanhos de até 220 microns. Para o Material B, também foram observados esses aglomerados de grânulos, porém com menor frequência, como exemplifica a Figura 4.6(b).

Analisando-se as imagens da Figura 4.6 comparativamente ao ensaio de peneiramento, algumas observações podem ser feitas. Quanto ao Material A, pode-se supor que parte dos resíduos retidos em malha 100 ASTM (abertura de 149  $\mu\text{m}$ ) corresponde a aglomerados de grânulos, uma vez que os maiores grânulos isolados desse material apresentam tamanho inferior à 140  $\mu\text{m}$ . Já para o Material B a microscopia confirma a predominância dos grânulos menores do que 74  $\mu\text{m}$ , verificada no peneiramento (passante em malha 200 ASTM). Pode-se notar na microscopia que um grande número dos grânulos desse material apresenta tamanhos inferiores a 30  $\mu\text{m}$ .

Durante a análise por microscopia foram encontrados aleatoriamente grânulos parcialmente deformados ou fraturados, o que permitiu a identificação de que os grânulos das duas amostras são maciços – Figura 4.7.

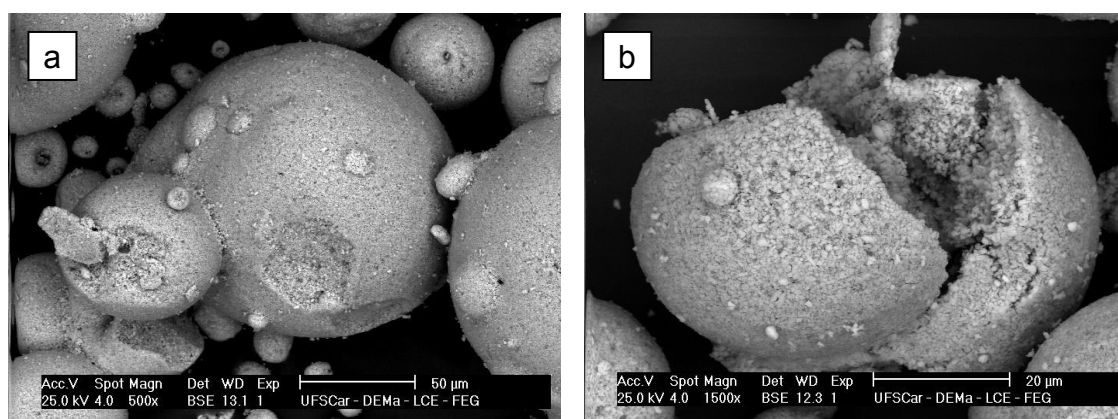


Figura 4.7 Micrografias de MEV de grânulos fraturados dos Materiais A e B, respectivamente (a) e (b), mostrando que ambos são maciços.

Analisando-se os grânulos em maiores ampliações e com o recurso de elétrons retroespalhados (BSE – *backscattered electrons*), foram observados

pontos de segregação de magnésio – pontos mais escuros na Figura 4.8 (a) e (b) para os grânulos do Material A e (c) e (d) para os grânulos do Material B, indicados por setas.

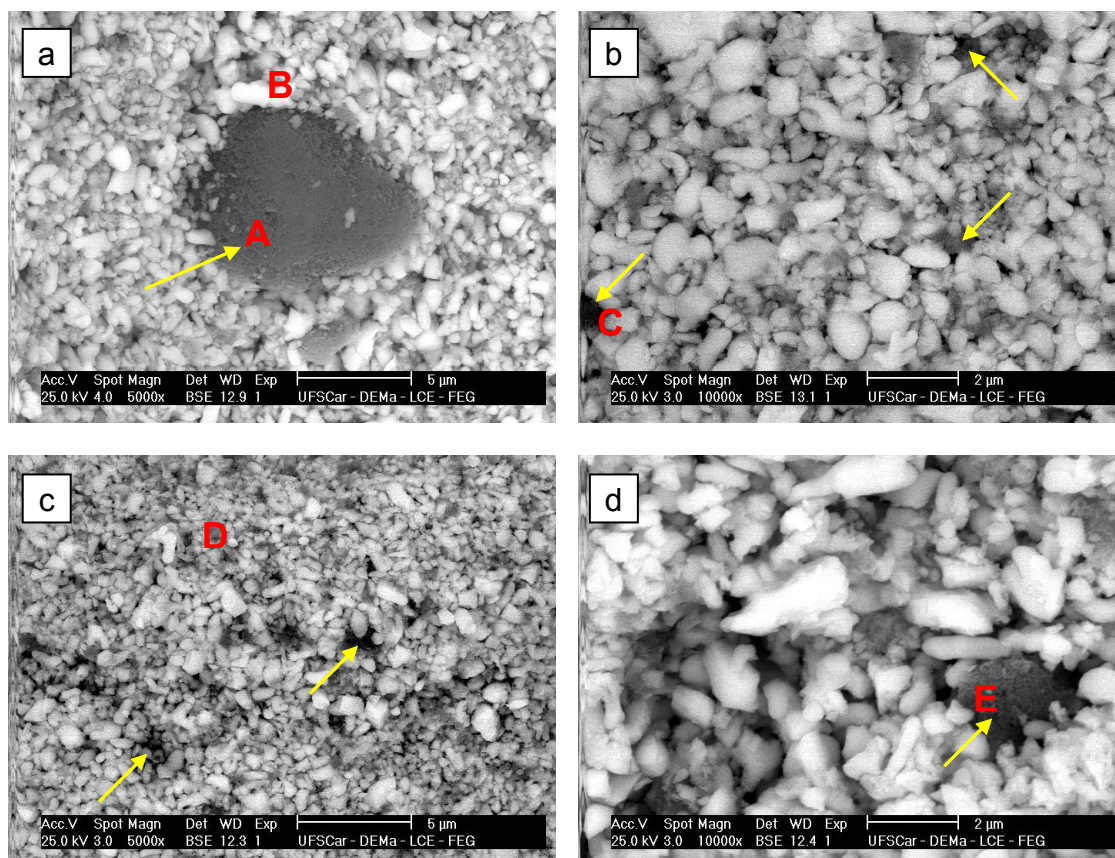


Figura 4.8 Micrografias de MEV das superfícies dos grânulos feitas com detectores de BSE, com setas indicando pontos de maior concentração de magnésio e letras maiúsculas indicando regiões analisadas por EDS – (a) e (b) Material A; (c) e (d) Material B.

Uma análise de espectroscopia de energia dispersiva – EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*), com o sistema de análise acoplado ao microscópio eletrônico, permitiu a confirmação da diferença de composição entre diferentes pontos da superfície dos grânulos de ambos os materiais, indicados na Figura 4.8 pelas letras maiúsculas. A Tabela 4.6 apresenta os resultados de EDS realizados nesses pontos específicos.

Tabela 4.6 Resultado de análise de EDS das regiões indicadas na Figura 4.8.

Elemento Presente	Regiões Analisadas				
	A	B	C	D	E
Oxigênio	46,17%	37,03%	23,17%	31,30%	38,34%
Zircônio	22,47%	59,77%	70,18%	64,88%	47,74%
Magnésio	29,62%	0,99%	4,52%	1,95%	12,46%
Háfnio	0,56%	2,21%	2,12%	1,87%	1,45%
Cálcio	1,19%	-	-	-	0,01%

Como se pode observar dos dados da Tabela 4.6, os pontos de coloração mais escura, indicados pelas letras A, C e E na Figura 4.8, contém maior teor de magnésio que as demais regiões, confirmando uma segregação parcial do óxido desse elemento no pó resultante da etapa de secagem por atomização, na forma de aglomerados, mesmo após as misturas realizadas em moinho por via úmida.

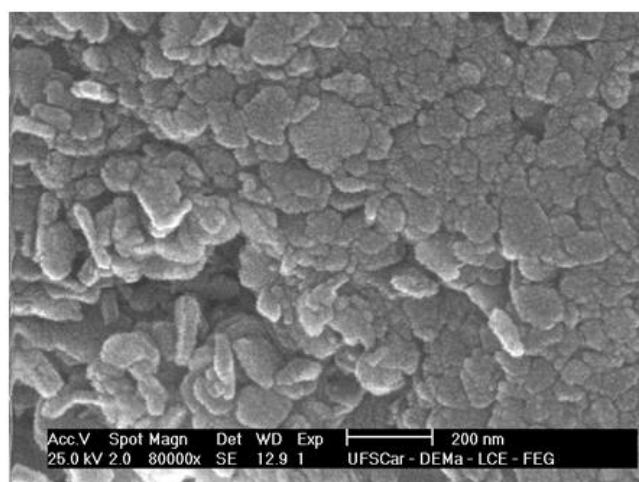


Figura 4.9 Superfície da região A, identificada na Figura 4.8(a), em maior aumento.

Na Figura 4.9 é apresentada a micrografia da superfície da região de concentração de óxido de magnésio observada para o Material A (Figura 4.8(a)) em alto aumento, revelando a estrutura de partículas de óxido de



magnésio, como as observadas na Figura 4.3. A partir da Figura 4.8, pode-se observar, qualitativamente, que esses aglomerados de magnésio apresentam tamanhos maiores no Material A em relação ao Material B, o que indica que a distribuição do óxido de magnésio na zircônia foi melhor no segundo material, com correção de pH. De qualquer modo, a identificação desses aglomerados nas massas granuladas, compostas por ambos os materiais, prontas para a conformação, mostra uma ocorrência que é, em princípio, prejudicial para o processo de homogeneização do teor de magnésio em solução sólida, por difusão, durante a sinterização e, conseqüentemente, para a formação das fases desejadas.

#### 4.3.4 Curva de Compactação

A partir de uma curva de compactação é possível prever qual a densidade que um corpo poderá ter dependendo da pressão de conformação adotada [78]. Este foi, então, o último ensaio de caracterização efetuado nos grânulos. O resultado desse ensaio é apresentado de forma gráfica nas Figuras 4.10 e 4.11 para os Materiais A e B, respectivamente.

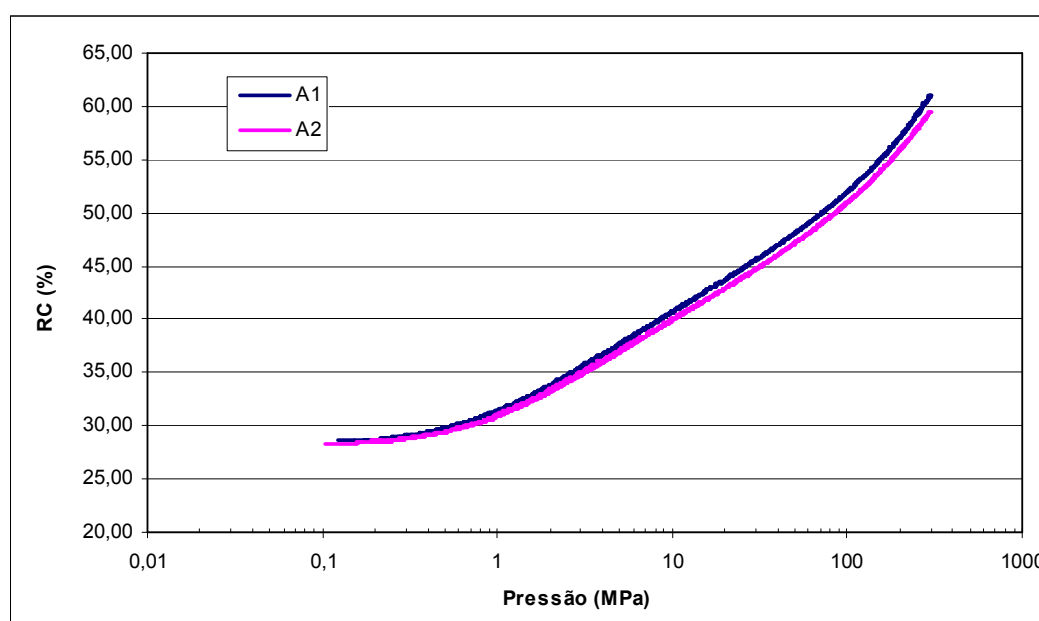


Figura 4.10 Curvas de compactação para Material A.

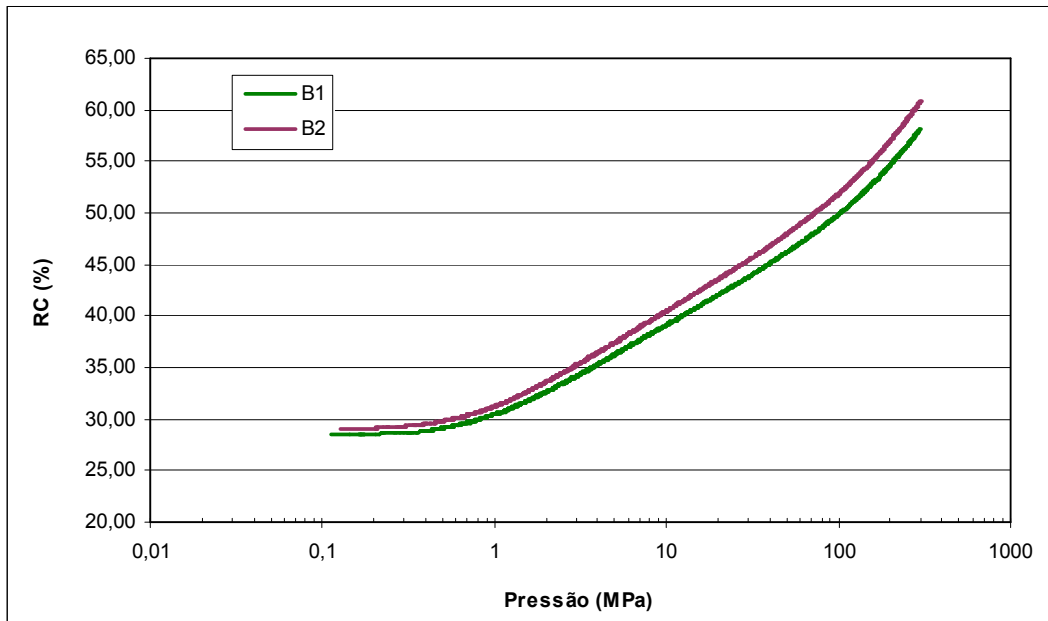


Figura 4.11 Curvas de compactação para Material B.

O comportamento de um material durante a compactação é ditado pela resistência dos grânulos. As curvas de razão de compactação em função da pressão aplicada são divididas em três estágios, os quais estão associados aos fenômenos que ocorrem com os grânulos no processo de conformação. São ainda identificados nas curvas de compactação dois pontos de inflexão, os quais são parâmetros importantes na definição da pressão necessária para conformar um material cerâmico a partir de grânulos [37, 78].

A pressão de fluência ( $P_f$ ) corresponde à mínima pressão necessária para promover a deformação do grânulo, e corresponde ao primeiro ponto de inflexão do gráfico de razão de compactação em função da pressão aplicada [37]. Para obtenção da  $P_f$  dos materiais em estudo as curvas de compactação foram seccionadas para evidenciar o seu comportamento até 10 MPa, pressão dentro de uma região onde o comportamento da razão de compactação em função da pressão é praticamente linear. Para o Material A observou-se uma pressão de fluência de aproximadamente 0,65 MPa enquanto para o Material B foi observada uma pressão de cerca de 0,75 MPa.

O outro ponto de inflexão, observado nas curvas de compactação apresentadas nas Figuras 4.10 e 4.11, corresponde à pressão a partir da qual ocorre um deslizamento e rearranjo das partículas que compõem os grânulos, aumentando-se a densificação do corpo verde pela redução no tamanho dos poros [37]. Evidenciando-se a região das curvas de compactação próxima ao segundo ponto de inflexão, conseguiu-se verificar que essa pressão era de aproximadamente 120 MPa para ambos os Materiais A e B.

Dessa forma, o ensaio de compactação dos grânulos demonstrou que o Material B requer pressões maiores iniciar a deformação dos grânulos do que o Material A – início do processo de compactação. Entretanto, ambos os materiais apresentam comportamento semelhante em pressões mais elevadas.

Analisando-se os demais ensaios de caracterização física efetuados nos pós granulados pode-se notar que o comportamento observado nesse ensaio de compactação está de acordo com o ensaio de densidade de empacotamento efetuado em laboratório, o qual indicou que o Material B apresentou menor compactação (menos denso) do que o Material A. Esse comportamento deve estar associado ao fato de que o Material B apresenta um percentual maior de grânulos finos (menores do que 74  $\mu\text{m}$ ) quando comparado ao Material A. Para confirmação do comportamento de compactação de ambos os materiais, foram produzidos corpos de prova, os quais passaram por caracterizações antes e após a sinterização, cujos resultados são apresentados nos itens subsequentes.

#### 4.4 Caracterizações do Corpo Verde

Para avaliar o comportamento dos materiais em estudo quanto a sua adequação à produção de componentes, foram conformados corpos de prova os quais foram inicialmente caracterizados em verde, ou seja, antes de serem submetidos ao ciclo térmico para estabilização da zircônia e sinterização.

#### 4.4.1 Densidade a Verde

O primeiro ensaio fundamental para a caracterização de componentes após a compactação é o de densidade a verde. Essa densidade corresponde à razão entre a massa e o volume de um corpo e, normalmente, é indicada em função do percentual sobre a densidade teórica do material.

A Tabela 4.7 apresenta a densidade a verde média (*DV*), juntamente com o desvio padrão, obtida para os corpos de prova no formato de tarugos maciços e barras dos Materiais A e B, em função da densidade real (*DT*) de ambos os materiais determinada por ensaio de picnometria, como apresentado na seção 4.3.3 – Tabela 4.5. Na literatura, são relatados valores de densidade a verde entre 45 e 60% [29, 54].

Tabela 4.7 Densidade a verde dos corpos de prova em percentual sobre a densidade teórica.

Propriedade	Material A		Material B	
	Tarugos	Barras	Tarugos	Barras
DV (%DT)	56,0 ± 0,4	55,5 ± 0,4	56,3 ± 0,2	55,9 ± 0,3

Como se pode observar, independentemente da geometria, os corpos de prova de ambos os materiais apresentam densidades semelhantes, de acordo com o desvio padrão observado. Esses resultados podem ser comparados com os resultados das curvas de compactação correspondentes aos valores de elevadas pressões, para as quais os comportamentos dos dois materiais são semelhantes.

A pressão adotada para compactação dos corpos de prova foi de 15.000 psi, que corresponde a aproximadamente 103 MPa. Voltando um pouco nas curvas de compactação das Figuras 4.9 e 4.10, a densidade a verde obtida para a pastilha resultante desse ensaio, feito por compactação unidirecional, na pressão correspondente à utilizada para conformação dos corpos de prova por prensagem isostática, obteve-se uma média de 51,6% para o Material A e 51,0% para o Material B. Na pressão máxima – 300 MPa, a DV obtida nas

pastilhas foi de 60,3% e 59,5%, na média, respectivamente para os Materiais A e B. Dessa forma, pode-se supor que caso a indústria adotasse uma pressão de conformação superior à utilizada atualmente, a densidade a verde de seus componentes poderia ser aumentada em até 8%.

#### 4.4.2 Porosidade Aberta – Porosimetria de Mercúrio

Complementando-se o ensaio de caracterização em verde, uma característica importante dos materiais cerâmicos a ser observada é a porosidade total do corpo verde. Espera-se que essa porosidade seja eliminada, ou pelo menos reduzida, durante o ciclo de sinterização.

Outro aspecto importante a ser observado com relação à porosidade presente em um corpo em verde é a distribuição de tamanho de poros e, em particular, a presença de poros grandes remanescentes do processo de conformação, ou seja, poros intergranulares, como ilustrado na Figura 2.7. Tais poros dificilmente são eliminados na sinterização e são muito prejudiciais para a resistência mecânica dos produtos.

A partir de um ensaio de porosimetria de mercúrio foi possível a identificação do volume e do tamanho médio dos poros presentes nos corpos verdes – dados apresentados na Tabela 4.8. De acordo com os dados dessa tabela, observa-se coerência da quantidade percentual de poros, na média, com relação à densidade a verde obtida para os mesmos corpos de prova, ou seja, o material com correção de pH (B) apresenta menor percentual de poros do que o Material A, cuja DV foi menor. De fato, considerando uma densidade a verde próxima de 56 %DT, pode-se deduzir que a porosidade total deve ser de 44%. O valor obtido pela porosimetria de mercúrio, de porosidade próxima a 41% indica que provavelmente 3% em volume dos poros não foram atingidos pela penetração do mercúrio. Isso também é esperado devido aos poros submicrométricos inter-partículas primárias, cuja penetração pelo mercúrio exige altas pressões do equipamento de ensaio.

O ensaio de porosimetria de mercúrio também permitiu a observação de que os materiais em estudo apresentam diâmetro médio de poros idênticos e iguais a 0,12 microns.

Tabela 4.8 Dados de porosidade dos corpos verdes no formato de tarugos maciços, obtidos por ensaio de porosimetria de mercúrio.

<b>Material</b>	<b>Porosidade Média (%)</b>	<b>Diâmetro Médio dos Poros (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
A	40,7 $\pm$ 0,4	0,12 $\pm$ 0,00
B	40,5 $\pm$ 0,2	0,12 $\pm$ 0,00

A partir de gráficos da Penetração de Mercúrio, em volume, em função da Pressão Absoluta aplicada, efetuados para as amostras analisadas (Figuras 4.12 e 4.13, respectivamente para os corpos de prova dos Materiais A e B), foi possível identificar diferenças no comportamento de ambos os pós. As curvas obtidas para os corpos de prova do Material A apresentam distribuição trimodal no final do ensaio, ou seja, em pressões elevadas. Já os corpos de prova do Material B apresentam um comportamento bimodal nesse mesmo intervalo do ensaio de porosimetria.

Uma vez que o diâmetro do poro é inversamente proporcional à pressão aplicada, ou seja, poros menores requerem maiores pressões para penetração do mercúrio em seu volume, pode-se dizer que as curvas de distribuição do tamanho de poros correspondem exatamente às curvas de distribuição do volume de mercúrio penetrado em função da pressão aplicada – gráficos das Figuras 4.12 e 4.13. A partir da avaliação qualitativa desses gráficos e dos resultados numéricos obtidos no decorrer do ensaio de porosimetria, pode-se verificar que, para o Material A 80% dos poros apresentam tamanhos entre 0,175 e 0,065 microns, enquanto para o Material B 80% dos poros apresentam tamanhos entre 0,16 e 0,058  $\mu\text{m}$ . Assim, o Material B apresenta poros menores do que o Material A, apesar de o tamanho médio e do volume total de poros ser praticamente o mesmo para ambos os materiais.

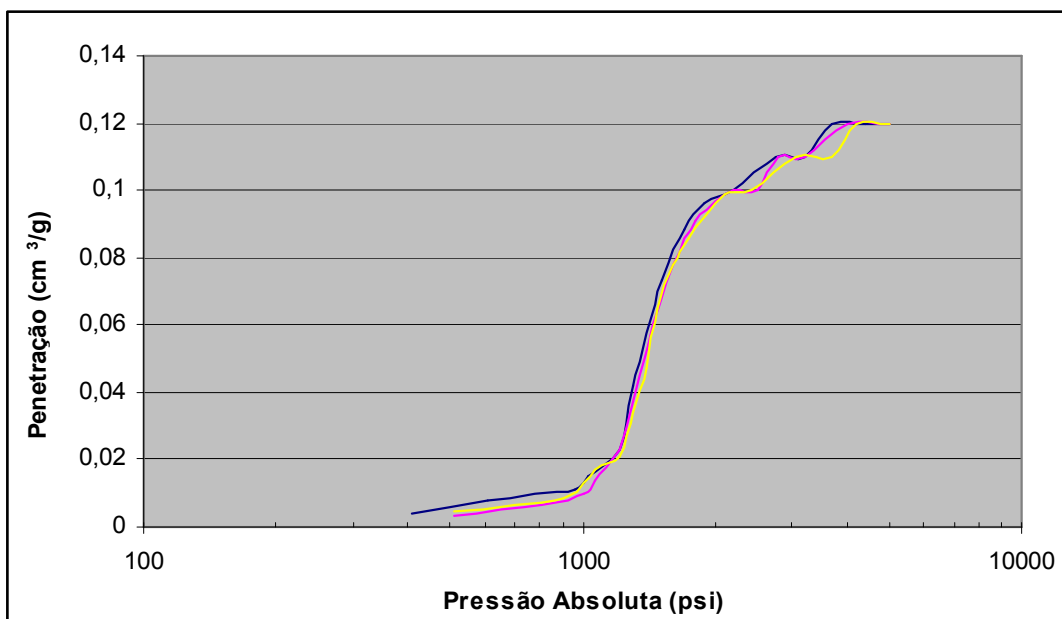


Figura 4.12 Curva do comportamento de três corpos de prova produzidos a partir do Material A, durante ensaio de porosimetria de mercúrio.

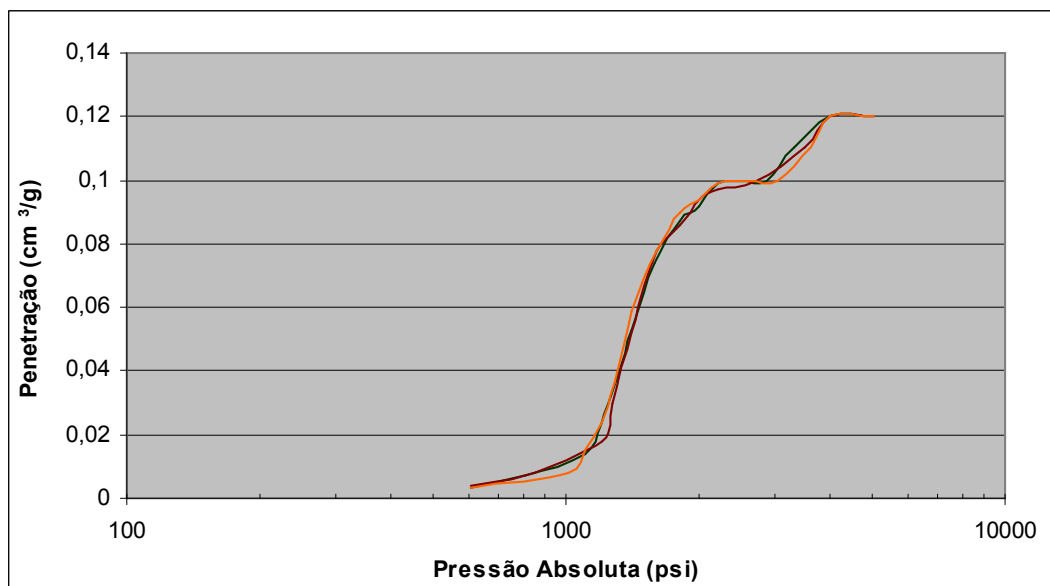


Figura 4.13 Curva do comportamento de três corpos de prova produzidos a partir do Material B, durante ensaio de porosimetria de mercúrio.

#### 4.5 Caracterização dos Corpos de Prova após Sinterização

O resultado dos ensaios de caracterização efetuados após a sinterização, tanto nos corpos de prova cilíndricos quanto nos corpos com formato de barras, é apresentado nos próximos itens.

##### 4.5.1 Difração de Raios X – Fases Formadas

A análise por meio de difração de raios X (DRX) foi especialmente utilizada para a identificação das fases formadas durante a etapa de sinterização, ou seja, para verificar se o produto obtido correspondia, em termos de composição de fases, a uma zircônia do tipo PSZ, como pretendido.

Os difratogramas obtidos para os Materiais A e B estão apresentados nas Figuras 4.14 e 4.15, respectivamente. Nessas figuras são mostrados os resultados tanto para a superfície dos corpos de prova após a sinterização quanto para a superfície analisada após etapa de desbaste em retífica, conforme discutido na seção 3.4.3.4.

É importante considerar que a transformação tetragonal – monoclinica é retida mecanicamente pela tensão na matriz, que é um mecanismo interno ao corpo de PSZ. A difração de raios X é uma análise do volume próximo à superfície do corpo de prova e, portanto, a análise da superfície do corpo de prova não representa o seu interior. A superfície retificada, além do simples alívio de tensões na superfície, é submetida à ação mecânica de abrasão, e também não representa o interior do corpo. Dessa forma, os resultados das análises de difração de raios X podem revelar quantidades de fase monoclinica maiores que as do interior do corpo de prova.

Nos difratogramas das Figuras 4.14 e 4.15, os principais picos são identificados pelas iniciais das fases correspondentes – monoclinica (M), tetragonal (T) e cúbica (C). Devido à dificuldade de análise desses difratogramas, em especial pela proximidade dos ângulos de difração e consequente sobreposição dos picos das fases tetragonal e cúbica, a técnica



de refinamento de Rietveld permitiu a identificação e quantificação das fases presentes. Os resultados obtidos são apresentados nas mesmas figuras dos respectivos difratogramas.

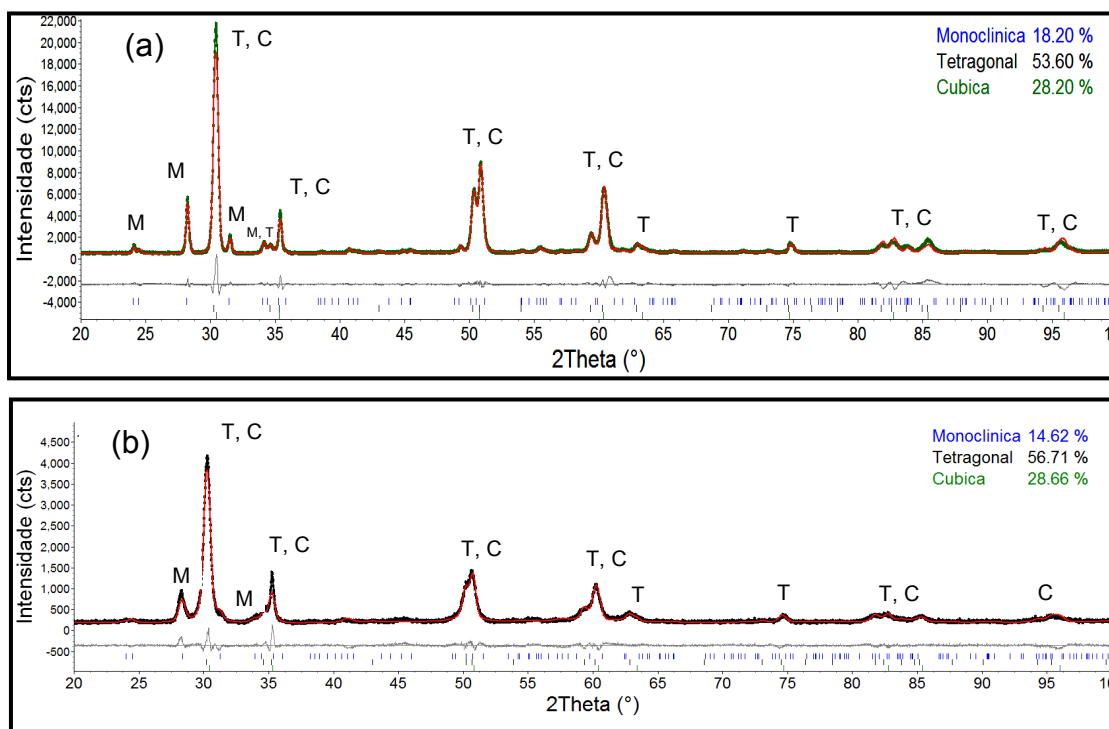


Figura 4.14 Difratograma de raios X e análise de Rietveld para o Material A após sinterização (a) e após sinterização e acabamento superficial com rebolo diamantado (b). O teor das fases identificadas é apresentado nos cantos superiores direitos dos difratogramas.

Pelos difratogramas apresentados (Figuras 4.14 e 4.15), nas superfícies não retificadas observa-se a maior presença de fase monoclinica em ambas as amostras, porém sendo mais significativo para a amostra do Material B (Figura 4.15(a)). Nesse caso, ocorre menor retenção da fase tetragonal nas proximidades da superfície, onde as tensões da expansão associadas a essa transformação são aliviadas.

Nas superfícies retificadas, observa-se uma menor fração das fases tetragonal e cúbica, metaestáveis à temperatura ambiente, no corpo de prova do Material B em relação ao corpo de prova do Material A. Considerando que a

composição e o tratamento térmico em ambas as amostras são iguais, as diferenças observadas são possíveis pela presença de fases metaestáveis e podem ter sido causadas pelas diferenças de microestrutura – por exemplo, pela diferenças de homogeneidade na dispersão do dopante, como observado anteriormente.

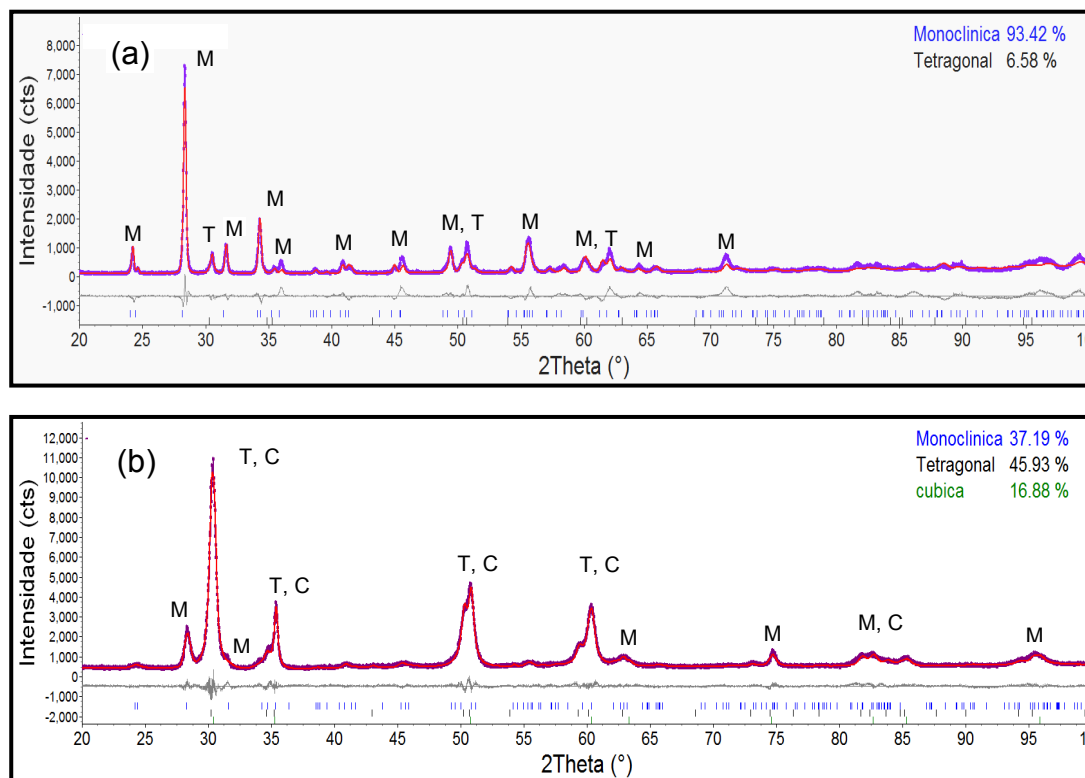


Figura 4.15 Difratoograma de raios X e análise de Rietveld para o Material B após sinterização (a) e após sinterização e acabamento superficial com rebolo diamantado (b). O teor de cada fase identificada é apresentado nos cantos superiores direitos dos difratogramas.

Outra característica que pode ser verificada a partir dos dados do ensaio de difração de raios X e refinamento de Rietveld foi a densidade teórica dos materiais sinterizados. Essa propriedade foi determinada a partir do conhecimento dos parâmetros de rede, fornecidos pelo refinamento de Rietveld, os quais permitiram a verificação do volume e, por consequência, da densidade teórica de cada fase. As Tabelas 4.9 e 4.10 apresentam os resultados dos parâmetros de rede e das densidades das fases individuais para

os Materiais A e B, respectivamente, enquanto a Tabela 4.11 apresenta as mesmas características para a zircônia pura [4].

Tabela 4.9 Dados de parâmetro de rede e densidade das fases presentes nas superfícies analisadas do corpo de prova do Material A.

<b>Características Analisadas</b>		<b>Monoclínica</b>	<b>Tetragonal</b>	<b>Cúbica</b>
Face Externa	Parâmetros de Rede (Å)	a = 5,154 b = 5,209 c = 5,330	a = b = 3,5929 c = 5,1822	a = b = c 5,0803
	Densidade	5,794 g/cm <sup>3</sup>	6,117 g/cm <sup>3</sup>	6,242 g/cm <sup>3</sup>
Face Retificada	Parâmetros de Rede (Å)	a = 5,122 b = 5,200 c = 5,331	a = b = 3,6001 c = 5,178	a = b = c 5,098
	Densidade	5,820 g/cm <sup>3</sup>	6,097 g/cm <sup>3</sup>	6,247 g/cm <sup>3</sup>

Tabela 4.10 Dados de parâmetro de rede e densidade das fases presentes nas superfícies analisadas do corpo de prova do Material B.

<b>Características Analisadas</b>		<b>Monoclínica</b>	<b>Tetragonal</b>	<b>Cúbica</b>
Face Externa	Parâmetros de Rede (Å)	a = 5,159 b = 5,213 c = 5,328	a = b = 3,598 c = 5,145	NA
	Densidade	5,787 g/cm <sup>3</sup>	6,142 g/cm <sup>3</sup>	NA
Face Retificada	Parâmetros de Rede (Å)	a = 5,145 b = 5,234 c = 5,236	a = b = 3,601 c = 5,184	a = b = c 5,084
	Densidade	5,879 g/cm <sup>3</sup>	6,089 g/cm <sup>3</sup>	6,229 g/cm <sup>3</sup>

Tabela 4.11 Dados de parâmetro de rede e densidade das fases para a zircônia pura [4].

Propriedade	Monoclínica	Tetragonal	Cúbica
Parâmetros de Rede (Å)	a = 5,156 b = 5,191 c = 5,304	a = b = 3,598 c = 5,145	a = b = c 5,124
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	5,56	6,10	5,83

De acordo com os dados das Tabelas 4.9, 4.10 e 4.11, observa-se que a densidade das fases nos materiais dopados com magnésia é ligeiramente superior à densidade das fases na zircônia pura. Uma possível explicação para isso é a de que o magnésio presente em solução sólida com a zircônia seria o responsável pela alteração nos parâmetros de rede e, conseqüentemente, na densidade de cada fase.

Com base no percentual e nas densidades das fases presentes, foi possível, então, a determinação da densidade teórica dos corpos de prova sinterizados, chegando-se ao resultado de 6,10 g/cm<sup>3</sup> para o Material A e, para o Material B, 6,03 g/cm<sup>3</sup>. Para isso foram utilizados os valores obtidos no ensaio realizado na face retificada, por estar mais próximo de representar a proporção de fases presente no interior dos corpos do que os dados obtidos a partir do ensaio na face não retificada.

#### 4.5.2 Densidade e Porosidade Aparente

A determinação da densidade e porosidade aparente de corpos sinterizados é um ensaio prático simples e facilmente aplicável na indústria para controle diário da qualidade de seus produtos. Para o projeto atual foram avaliados quanto a essas características os corpos de prova que seriam utilizados nos ensaios mecânicos. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.12, de acordo com a distribuição dos grupos de queima (conforme

Figura 3.4). Essa tabela também apresenta a densidade aparente obtida para os corpos de prova após etapa de retífica, identificada pela sigla “ $DA_R$ ”. Nessa etapa de preparo dos corpos de prova, entretanto, alguns corpos fraturaram e, conseqüentemente, foram descartados e não considerados para os demais ensaios de caracterização – os ensaios mecânicos.

Tabela 4.12 Densidade aparente antes da retífica (DA) e após retífica ( $DA_R$ ), e porosidade aparente (PA) dos corpos de prova.

Grupos	Material	Corpo de Prova	DA (g/cm <sup>3</sup> )	$DA_R$ (g/cm <sup>3</sup> )	PA (%)
Grupo 1	A	1	5,619	5,671	0,00
		2	5,629	5,631	0,00
	B	I	5,651	5,681	0,00
Grupo 2	A	3	5,649	5,655	0,00
		4	5,655	-	0,00
	B	II	5,676	5,680	0,00
Grupo 3	A	5	5,678	5,682	0,00
		6	5,678	-	0,00
	B	III	5,684	5,710	0,00
Grupo 4	A	7	5,653	5,677	0,00
		8	5,676	5,700	0,00
	B	IV	5,662	5,708	0,00
Grupo 5	A	9	5,621	-	0,35
		10	5,628	-	0,22
	B	V	5,670	5,644	0,00
		VI	5,642	-	0,00
<b>Média Material A ± Desvio Padrão</b>			<b>5,65 ± 0,02</b>	<b>5,67 ± 0,02</b>	<b>0,1 ± 0,1</b>
<b>Média Material B ± Desvio Padrão</b>			<b>5,66 ± 0,02</b>	<b>5,68 ± 0,03</b>	<b>0,0 ± 0,0</b>

Como apresenta a Tabela 4.12, o número de corpos de prova produzidos com o Material A é diferente do número de corpos produzidos com o Material B. Isso se deve ao fato de que, durante o processo de usinagem em verde para definição da geometria correta das barras, somente 6 peças produzidas com o Material B saíram íntegras, devido às dificuldades inerentes a este processo, conforme explanado na seção 3.4.1, enquanto que para o Material A conseguiu-se 10 corpos de prova após etapa de usinagem. A Figura 4.16 apresenta um gráfico com a densidade aparente em %DT dos corpos de prova, sendo a DT determinada pela análise de difração de raios X, como descrito na seção 4.5.1.

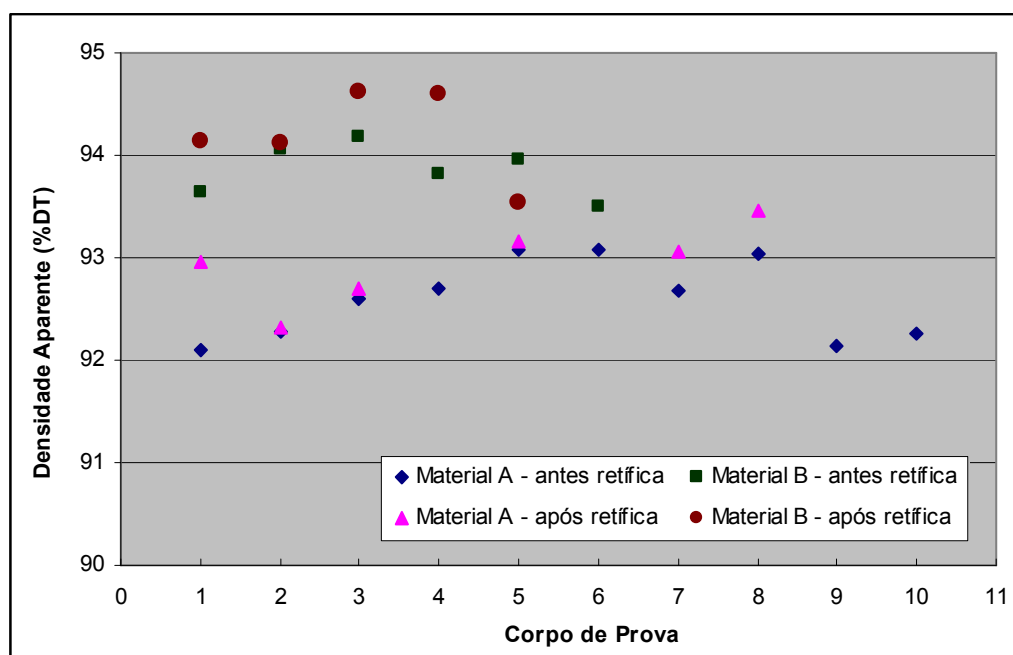


Figura 4.16 Densidade aparente dos corpos de prova dos Materiais A e B, antes e após etapa de retificação para acabamento superficial, em função da densidade teórica.

De acordo com o ensaio de densidade aparente, não se observa correlação entre a posição no forno, e, conseqüentemente, a temperatura máxima de queima, e a densidade obtida para os corpos de prova. Isso indica que a diferença de temperatura existente entre as regiões do forno é muito

pequena para produzir resultados variáveis em termos de densificação para os componentes produzidos pela indústria em PSZ-Mg.

Comparando-se os resultados obtidos para os diferentes materiais (Tabela 4.12), observa-se que a diferença em densidade aparente entre os valores médios das duas amostras está dentro do desvio, sendo este pequeno. A densidade aparente relativa às densidades teóricas, como apresentadas na Figura 4.16, por outro lado, apresentam uma diferença mais significativa, com o material B apresentando maior densidade. Os valores médios para a DA dos corpos de prova produzidos com este material, em %DT, foram de  $93,9 \pm 0,3\%$  e  $94,2 \pm 0,4\%$  para as superfícies com e sem retífica, respectivamente.

Observa-se também que a retífica dos corpos de prova resulta em um valor de densidade maior e, provavelmente, mais próximo do real, pois nestes são eliminados defeitos e rugosidades superficiais. Algumas referências de densidade (DA) encontradas na literatura e em websites de fabricantes de produtos em zircônia PSZ-Mg são apresentadas na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 Referências de densidade para zircônias comerciais parcialmente estabilizadas com magnésia.

<b>Produto Comercial</b>	<b>Descrição Composicional</b>	<b>DA (g/cm<sup>3</sup>)</b>
Mg-PSZ MS-grade (K-Style) <sup>[79]</sup>	10% mol de MgO + ZrO <sub>2</sub>	5,74
Technox 500 (Dynamic) <sup>[80]</sup>	Não disponível	5,60
Mg-PSZ (Nilcra Ceramics) <sup>[81]</sup>	Não disponível	5,73
Mg-PSZ (Refractron) <sup>[82]</sup>	Não disponível	5,75 a 5,85

Como se pode notar dos dados das Tabelas 4.12 e 4.13, as densidades aparentes obtidas para os materiais sob investigação são inferiores à maioria das cerâmicas comerciais de referência [79-82]. Para efeito de comparação, uma variação da DA de 5,68 g/cm<sup>3</sup> para 5,74 g/cm<sup>3</sup> corresponde a uma variação de densidade de 93%DT para 94%DT.

Em termos de porosidade, a sua observação nos corpos de prova 9 e 10 pode estar associada ao fato de ambos os corpos apresentarem trincas – as

quais abriram durante a etapa de retífica, levando-os à fratura. Nos demais corpos de prova, o ensaio adotado demonstra que os corpos de prova não apresentavam porosidade aberta. A porosidade fechada pode ser deduzida da diferença entre a DA em termos de porcentagem da densidade teórica e o valor livre de poros (100%DT), o que representa uma porosidade fechada em torno de 6 a 7% para as amostras ensaiadas.

#### 4.5.3 Propriedades Mecânicas – Resistência à Flexão, Dureza e Tenacidade

A resistência à flexão foi determinada a partir de ensaio com 3 pontos, seguindo-se os parâmetros da norma ASTM C1161 [73]. Todos os corpos de prova íntegros, ou seja, 6 corpos de prova do Material A e 5 corpos do Material B, foram submetidos ao ensaio, e os pedaços resultantes após a fratura foram utilizados nos demais ensaios mecânicos e na avaliação microestrutural. Os demais corpos de prova fraturaram durante os processos de usinagem ou retífica, conforme descrito anteriormente.

Para obtenção do módulo de elasticidade de cada corpo de prova, conforme exposto na seção 3.4.4.5, foram estabelecidas as faixas de tensão onde a resistência em função da deformação dos corpos de prova apresentava comportamento linear (de 100 a 300 MPa). Entretanto, este comportamento linear não ocorreu em todos os corpos de prova nessa faixa de tensões. Com isso, os valores do módulo de elasticidade obtidos para alguns corpos de prova podem não ser verdadeiros.

A Tabela 4.14 apresenta os resultados de resistência obtidos para cada corpo de prova, isoladamente, e a média dos valores obtidos para os materiais em estudo. Para o Material B, em particular, um dos corpos de prova teve comportamento muito diferente dos demais no ensaio de flexão, fraturando em menor tensão (corpo de prova II), o que pode estar associado ao esforço do processo de usinagem, conforme descrito na seção 3.4.1. Assim, para o cálculo da média da resistência à flexão e do módulo elástico referentes ao Material B, os dados do corpo de prova II foram desprezados.



Tabela 4.14 Dados de resistência à flexão ( $\sigma_f$ ) e módulo de elasticidade (E) dos corpos de prova dos Materiais A e B.

Material	Corpo de Prova	$\sigma_f$ (MPa)	E (GPa)
A	1	288,42	144,98
	2	264,74	85,04
	3	273,56	142,18
	5	369,23	148,55
	7	391,00	49,83
	8	318,01	150,11
	<b>Média A</b>	<b>317,5 ± 52,2</b>	<b>120,1 ± 42,4</b>
B	I	367,93	140,69
	II	219,19 <sup>(*)</sup>	76,61 <sup>(*)</sup>
	III	460,86	68,33
	IV	426,42	142,01
	V	496,23	109,53
	<b>Média B</b>	<b>437,9 ± 54,6</b>	<b>115,1 ± 34,6</b>

(\*) valores desprezados no cálculo da média.

Pelos dados da Tabela 4.14 pode-se observar que, apesar do pequeno número de corpos de prova ensaiados, é possível verificar uma evidente diferença de resistência à flexão entre as amostras, superior às faixas de desvio padrão das médias. É, então, provável que o Material B apresente elementos microestruturais que favoreçam a resistência mecânica, em particular quanto ao tamanho de defeitos como trincas ou poros, sem deixar de considerar a hipótese de que tal diferença seja consequência das diferenças na composição de fases. Os valores de módulo elástico, por outro lado, apresentam grande dispersão, o que provavelmente seja devido à grande sensibilidade dessa medida, principalmente quando realizada com materiais

frágeis, aos pequenos defeitos dos corpos de prova e de ajuste dos corpos de prova no suporte de ensaio, bem como a acomodação dos mecanismos da máquina de ensaio.

Complementando os ensaios mecânicos, para determinação da dureza e tenacidade dos materiais em estudo, um ensaio com indentador piramidal Vickers foi utilizado. Foram escolhidas partes dos corpos de prova “1” e “7” do Material A e dos corpos “I” e “V” do Material B resultantes do ensaio de resistência à flexão, os quais foram escolhidos em função do valor de resistência apresentado por esses corpos – optou-se por analisar uma amostra com baixa e outra com alta resistência, e dos grupos de queima (mais baixa e mais alta temperatura). Assim, uma das partes das barras resultantes do ensaio de flexão foi seccionada e a superfície que seria utilizada foi devidamente polida antes dos ensaios de microdureza e tenacidade.

Para os cálculos de dureza ( $HV$ ) e tenacidade ( $K_C$ ) foram feitas dez indentações em cada amostra, totalizando vinte resultados para cada material. A Tabela 4.15 apresenta o resultado médio e o desvio padrão de dureza observada para os corpos de prova dos Materiais A e B. Quanto à tenacidade, essa tabela também apresenta os valores calculados utilizando o valor de módulo elástico determinado no ensaio mecânico para o respectivo corpo de prova e utilizando um valor típico encontrado na literatura para o módulo de elasticidade – de 207 GPa [4].

De acordo com os dados da Tabela 4.15, os valores de dureza estão muito próximos entre todos os corpos de prova, com pequena diferença entre as amostras de materiais diferentes. Além disso, não se observa correlação entre a resistência à flexão e a dureza ou tenacidade para os corpos de prova individualmente. Considerando os erros das medidas, não é possível afirmar que haja uma diferença significativa entre as amostras estudadas.

Os dados obtidos para os corpos de prova dos materiais em estudo podem ser comparados aos dados de produtos comerciais em zircônia PSZ-Mg, constantes na Tabela 4.16. Temos, assim, que os resultados do ensaio de resistência mecânica à flexão estão, de um modo geral, abaixo dos valores apresentados nessa tabela. Por outro lado, os resultados dos ensaios de

identação são similares aos da referida tabela. Uma possível explicação para isso pode estar na presença de defeitos superficiais nos corpos de prova do ensaio mecânico, causados pelo método de conformação e acabamento utilizados, que procuraram reproduzir as condições de processamento da indústria parceira (conformação por prensagem isostática seguida de usinagem em verde e retífica após sinterização). Os ensaios de indentação, por sua vez, são menos afetados pelas condições superficiais dos corpos de prova, além de que também nesses ensaios procura-se evitar que a indentação seja feita sobre defeitos, tais como poros.

Tabela 4.15 Dureza e tenacidade dos Materiais A e B.

Material	Corpo de Prova	HV (GPa)	$K_C^{(1)}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	$K_C^{(2)}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )
A	1	9,7 ± 0,4	12 ± 1	13,8 ± 1,5
	7	9,6 ± 0,6	8 ± 1	13,3 ± 1,9
B	I	9,9 ± 0,3	10,4 ± 0,9	12,6 ± 1,0
	V	9,7 ± 0,6	12,4 ± 0,9	14,9 ± 1,1

(1) Calculado com módulo elástico da Tabela 4.14, para o respectivo corpo de prova.

(2) Calculado com módulo elástico de 207 GPa para todos os corpos de prova.

Tabela 4.16 Propriedades mecânicas de zircônias PSZ-Mg comerciais.

Fornecedores	$\sigma_f$ (MPa)	E (GPa)	HV	$K_C$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )
K-Style <sup>[79]</sup>	820	ND	ND	8,0 a 12,0
Dynamic <sup>[80]</sup>	545	352	ND	6,0
Nilcra <sup>[81]</sup>	761	195	12 GPa	10,3
Refractron <sup>[82]</sup>	620	200	10,7 GPa	10,0

A Figura 4.17 apresenta uma imagem da marca do indentador, obtida por microscopia eletrônica de varredura, promovida sobre a superfície de um dos corpos de prova, mostrando as microtrincas resultantes.

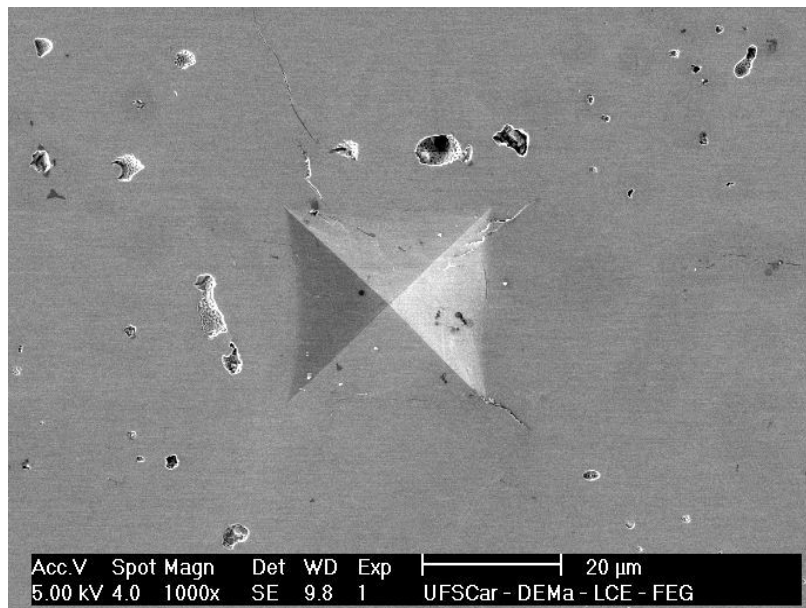


Figura 4.17 Exemplo de marca de indentação feita sobre a superfície dos corpos de prova polidos, mostrando as microtrincas resultantes. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura.

#### 4.5.4 Microscopia Eletrônica dos Corpos de Prova após Sinterização

A Figura 4.18 apresenta micrografias das superfícies polidas, sem ataque químico, de corpos de prova representativos dos Materiais A e B. Sem revelar a microestrutura, essas micrografias mostram semelhança entre os materiais com relação à presença de poros e manchas escuras.

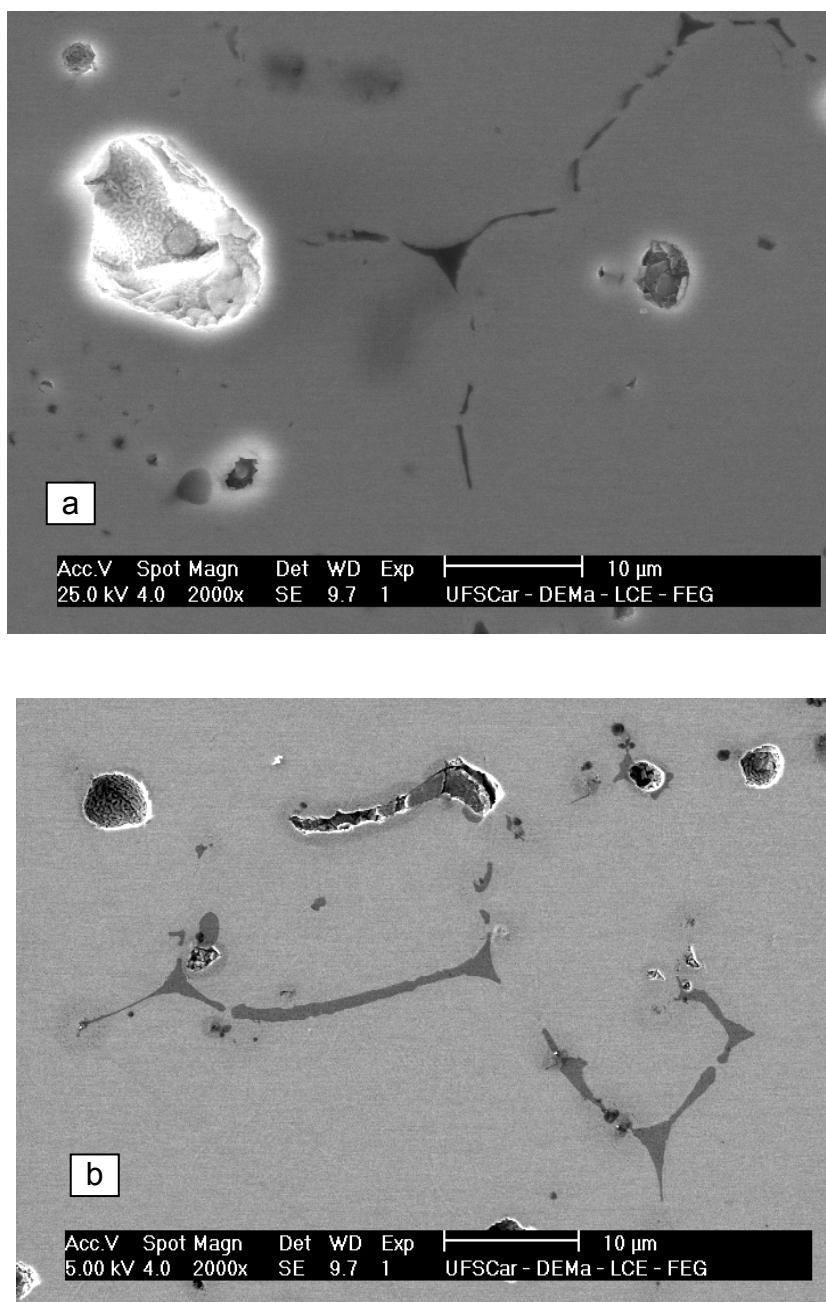


Figura 4.18 Micrografias obtidas por MEV da superfície polida dos corpos de prova dos Materiais A (a) e B (b), evidenciando regiões com presença de fase líquida.

Os pontos mais escuros nas imagens da Figura 4.18 parecem indicar os contornos de grão da microestrutura dos materiais. Esse mesmo tipo de micrografia foi observado em estudo com materiais de zircônia parcialmente estabilizada com óxido de magnésio contendo teores de sílica superiores a

0,35% em peso – exemplificada na Figura 4.19 [83]. De acordo com este estudo, as regiões mais escuras da micrografia correspondem a um acúmulo de fase líquida nos contornos de grão.

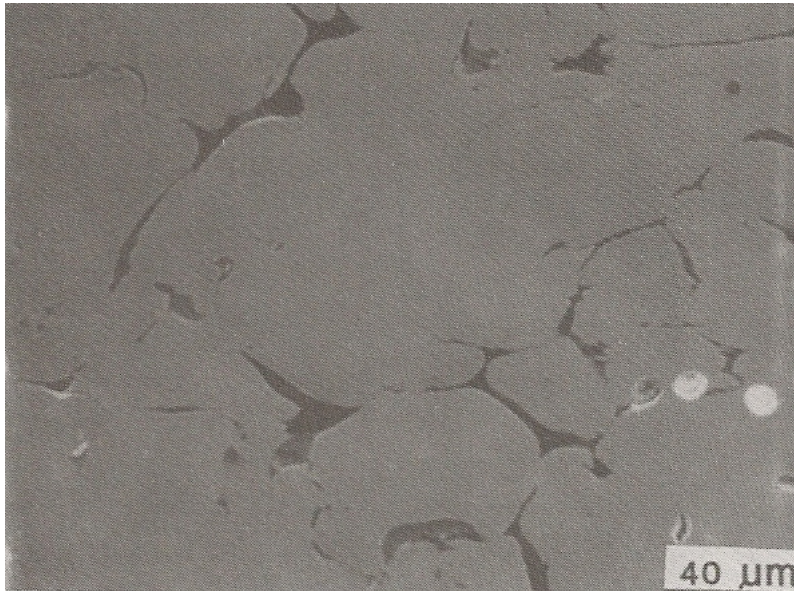


Figura 4.19 Micrografia de um material contendo elevado teor de sílica [83].

De acordo com a análise química pela técnica de fluorescência de raios X efetuada em ambos os materiais sob investigação (Tabela 4.3), não foi detectada a presença de sílica. Entretanto, observou-se cerca de 0,25% em peso de óxido de sódio, 0,10% em peso de alumina e 0,10% de óxido de cálcio em ambos os materiais. Esses óxidos poderiam formar soluções sólidas ou fase líquida com o óxido de magnésio, segregando-o para as regiões dos contornos de grão durante a sinterização [29, 62].

Para confirmar esta hipótese, uma análise de EDS foi feita na região supostamente do contorno de grão (menos contraste – região escura) e no interior dos grãos (região com contraste mais claro), identificadas na Figura 4.18. Os resultados dessa análise indicam que as regiões escuras apresentam teores de magnésio muito superiores quando comparadas às regiões claras– 14,50% contra 1,45%, respectivamente. Além disso, constatou-se que a região de contorno de grão também apresentou elevado teor de alumínio (7,2%), sugerindo que houve uma reação entre os óxidos de alumínio e magnésio,

segregando, dessa forma, o MgO presente para essas regiões. A presença de alumínio não foi detectada no ensaio de EDS realizado para a região clara.

A Figura 4.20 apresenta uma micrografia de baixo aumento feita sobre a superfície polida e não atacada de corpo de prova do Material B, demonstrando um grande volume de poros na microestrutura, sendo bastante semelhante a microestruturas de componentes comerciais em zircônia PSZ-Mg [31, 80].

Como descrito nas discussões de outros ensaios de caracterização – densidade e distribuição e tamanho de poros nos corpos em verde, e densidade e porosidade aparente nos corpos sinterizados, ambos os materiais em estudo apresentaram teores elevados de porosidade, como exemplifica a Figura 4.20. Nessa imagem fica claro que grande parte dos poros apresenta tamanho em torno de 5 microns, apesar de serem também observados poros com mais de 10 microns, e geometria predominantemente esférica.

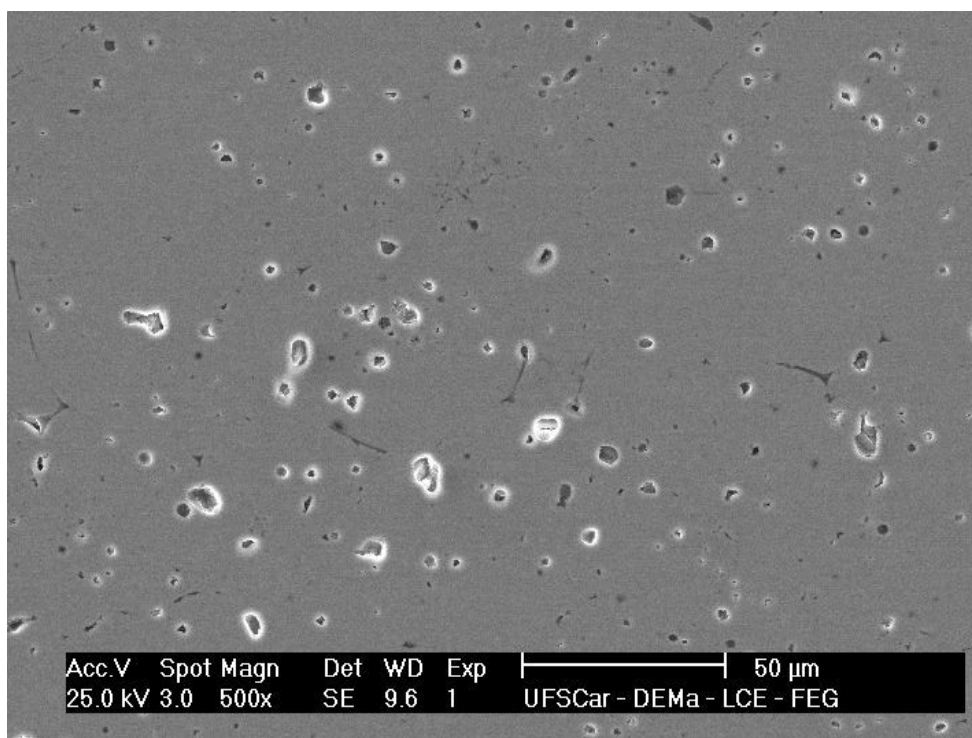


Figura 4.20 Micrografia de MEV de superfície polida e não atacada de corpo de prova do Material B, evidenciando o grande volume de poros de sua microestrutura, e alguns pontos de fase líquida.

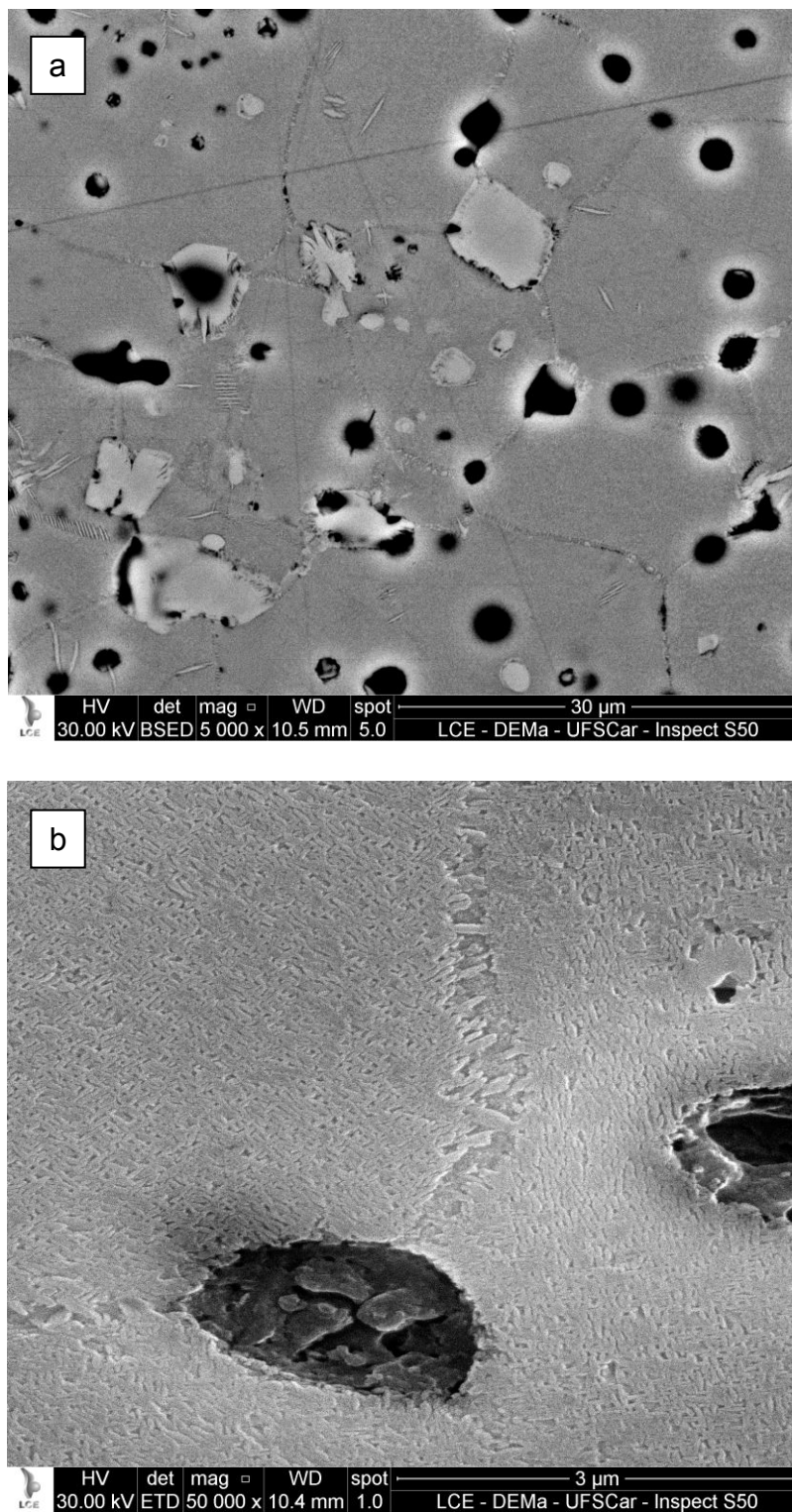


Figura 4.21 Micrografias de MEV para superfícies polidas e atacadas de corpo de prova do Material A, identificando em (a) visão geral e em (b) região de contorno de grão, mostrando porosidade residual no ponto triplo e estrutura da fase tetragonal na matriz cúbica.



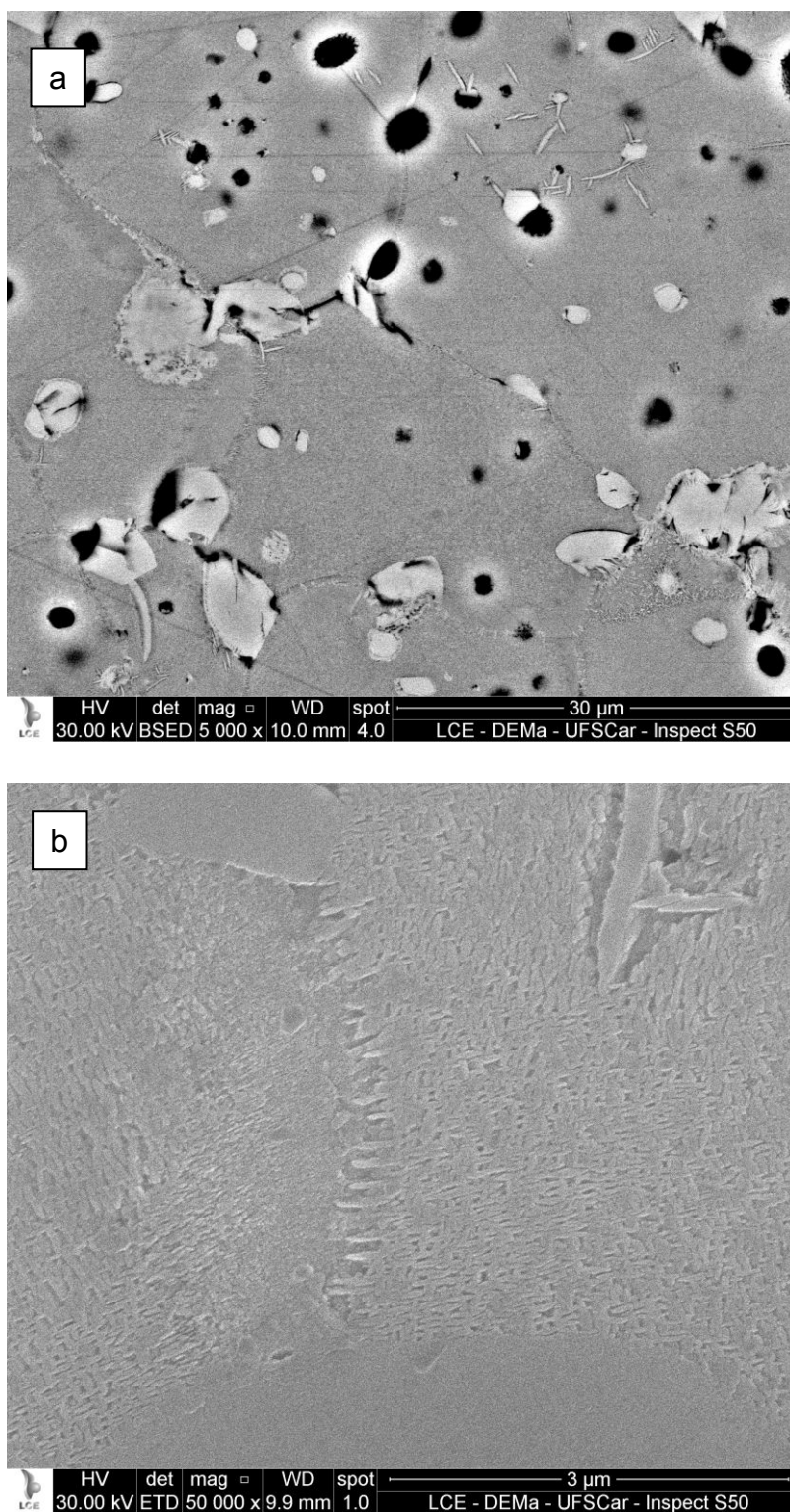


Figura 4.22 Micrografias de MEV para superfícies polidas e atacadas de corpo de prova do Material B, identificando em (a) visão geral e em (b) região de contorno de grão, mostrando a estrutura da fase tetragonal na matriz cúbica e partes de grãos monoclinicos.

Ao se submeter as superfícies polidas a um ataque químico, foi possível a revelação de outras características da microestrutura dos materiais em estudo, a partir do ensaio de MEV. De acordo com as imagens registradas para as superfícies polidas e quimicamente atacadas, foi possível a visualização de uma grande semelhança entre a microestrutura do Material A e a do Material B, como exemplificam as Figuras 4.21 e 4.22, respectivamente.

Nos materiais de zircônia parcialmente estabilizada com magnésia a microestrutura esperada após a sinterização em temperaturas entre 1700°C e 1800°C é a de uma matriz cúbica, com precipitados tetragonais distribuídos dentro dos grãos cúbicos ou nos contornos de grão [5, 6, 59, 84]. Normalmente os precipitados tetragonais se apresentam como grãos alongados, em formato geralmente lenticular ou elipsóide [85-87]. Essa estrutura foi confirmada nos materiais em estudo, conforme mostram as Figuras 4.21(b) e 4.22(b) para os Materiais A e B, respectivamente.

Nas Figuras 4.21(a) e 4.22(a), o uso de elétrons retroespalhados (BSE) permitiu a visualização de contraste químico entre diferentes regiões da microestrutura dos materiais em estudo. Nessas imagens, fica claro que existe uma diferença significativa de composição química entre os grãos da matriz e os grãos mais claros, próximos às regiões de contorno de grão. Para se caracterizar bem essa diferença composicional, a amostra correspondente ao Material B foi levada a ensaio de MEV em microscópio com sistema de EDS, capaz de identificar a composição elementar de uma determinada região da microestrutura. Nesse equipamento, novas imagens foram obtidas, as quais são apresentadas nas Figuras 4.23 e 4.24. Na Tabela 4.17 são apresentados os resultados dessa análise de EDS feita em diferentes regiões da microestrutura da amostra do Material B.

Os dados da Tabela 4.17 sugerem que os grãos claros são resultantes de aglomerados de zircônia que não formaram solução sólida com o óxido de magnésio durante a sinterização e que, portanto, devem apresentar estrutura monoclinica. Isso deve ter ocorrido em virtude da aglomeração desse óxido nas etapas de mistura e secagem, conforme discutido nas seções anteriores.

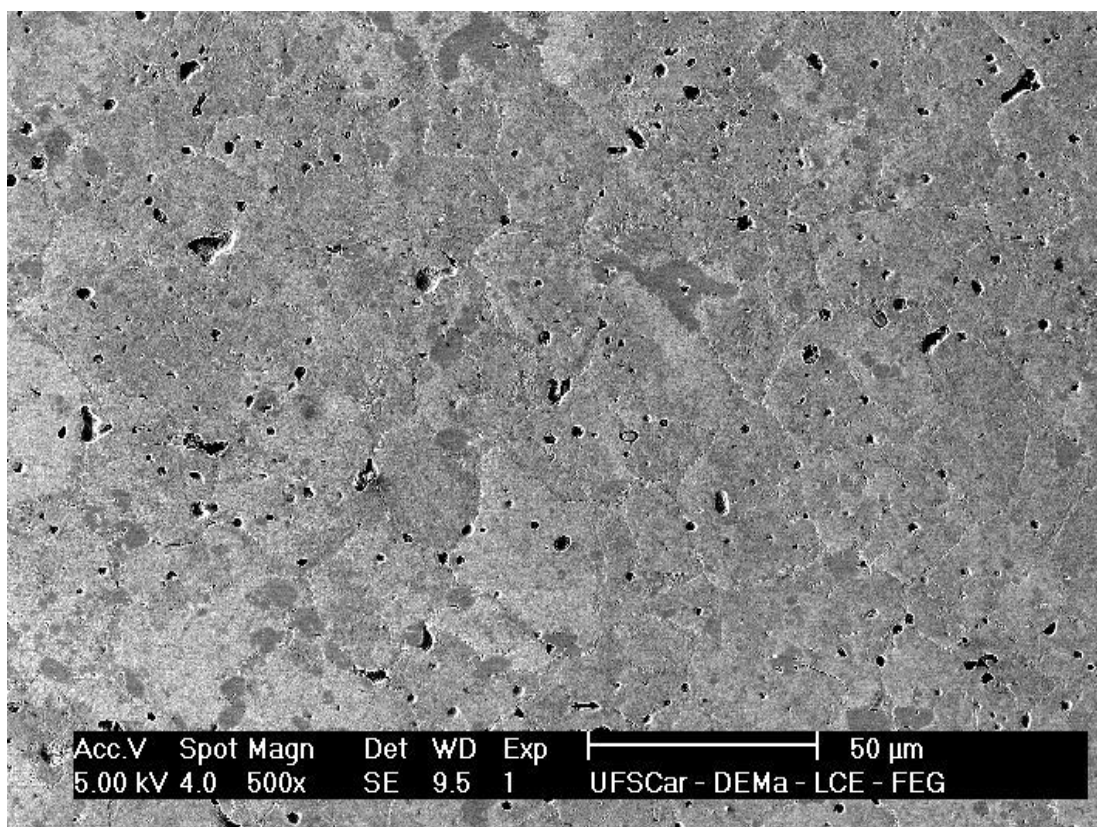


Figura 4.23 Micrografia de MEV de corpo de prova polido e atacado quimicamente do Material B, evidenciando os grãos da matriz cúbica da ordem de 30 a 50  $\mu\text{m}$  e a distribuição de poros na microestrutura.

Tabela 4.17 Composição elementar da matriz e dos grãos observados na microestrutura dos corpos de prova do Material B (Figura 4.24(b)), a partir de análise por EDS.

Elementos Presentes	Matriz	Grãos Claros
Oxigênio	31,05%	29,37%
Magnésio	1,43%	0,10%
Zircônio + Háfnio	67,52%	70,53%

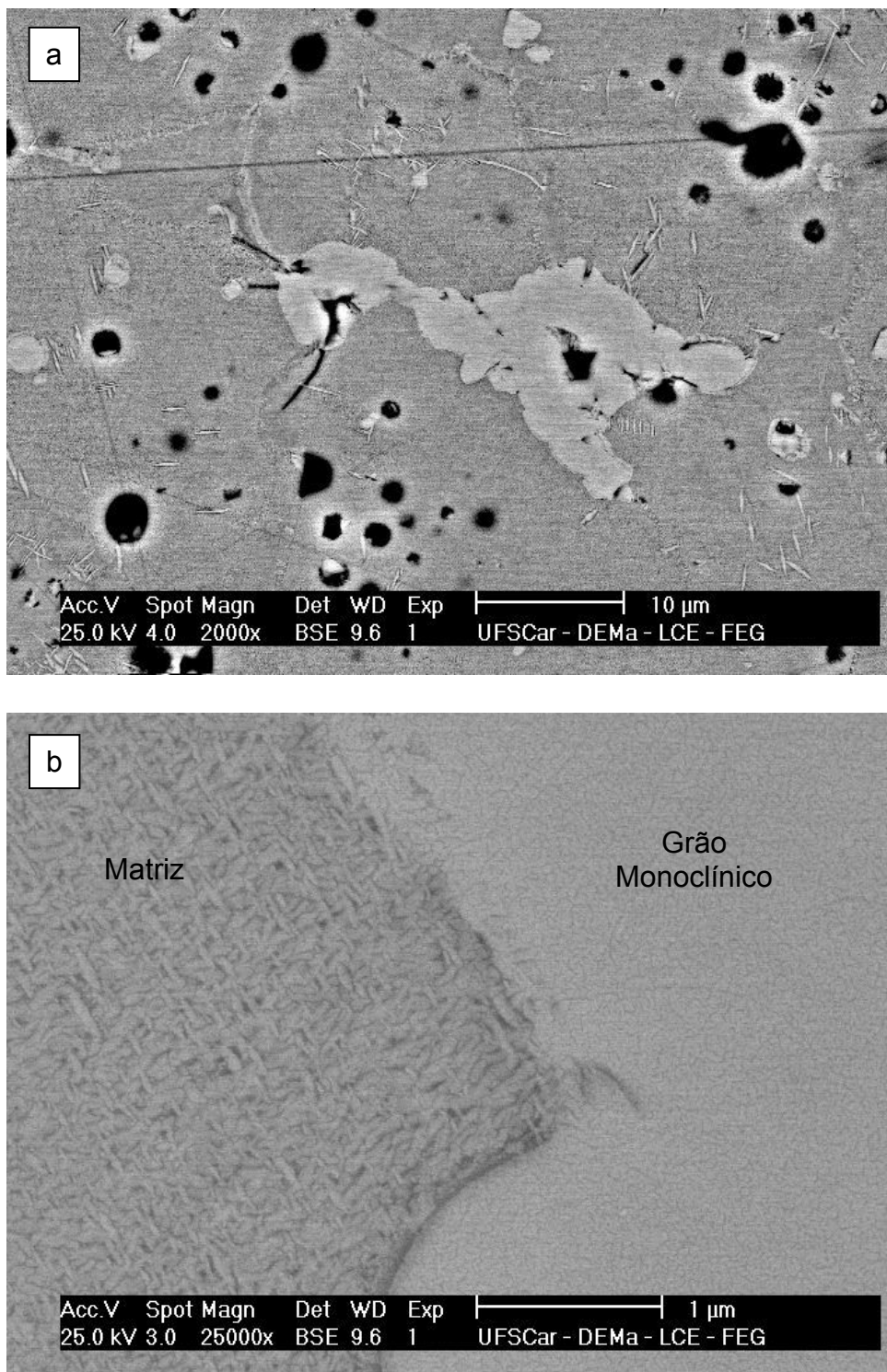


Figura 4.24 Micrografias de MEV de amostra do Material B: (a) evidenciando a diferença entre a estrutura da matriz e de um grão de zircônia monoclinica próximo às regiões de contorno de grão, (b) destaque para o contraste de microestrutura da matriz, à esquerda, e do grão monoclinico, à direita.

Nas micrografias de ambos os Materiais A e B ainda é possível a visualização de grãos no formato de agulhas distribuídos aleatoriamente na matriz cúbica – Figuras 4.21(a), 4.22(a) e 4.24(a). Esses grãos não apresentam a mesma estrutura dos precipitados tetragonais da matriz cúbica, porém aparentemente estão alinhados a algumas direções específicas dentro da matriz. Dessa forma, acredita-se que essas agulhas são produto da transformação martensítica espontânea dos precipitados tetragonais em monoclinicos durante o resfriamento dos corpos de prova após a sinterização.

Essa estrutura de agulhas também foi observada na superfície de fratura, também analisada por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 4.25 apresenta a micrografia de fratura obtida para o Material B para efeito de comparação com a microestrutura apresentada na Figura 4.24 correspondente à superfície polida e atacada quimicamente de corpo de prova produzido com o mesmo material.

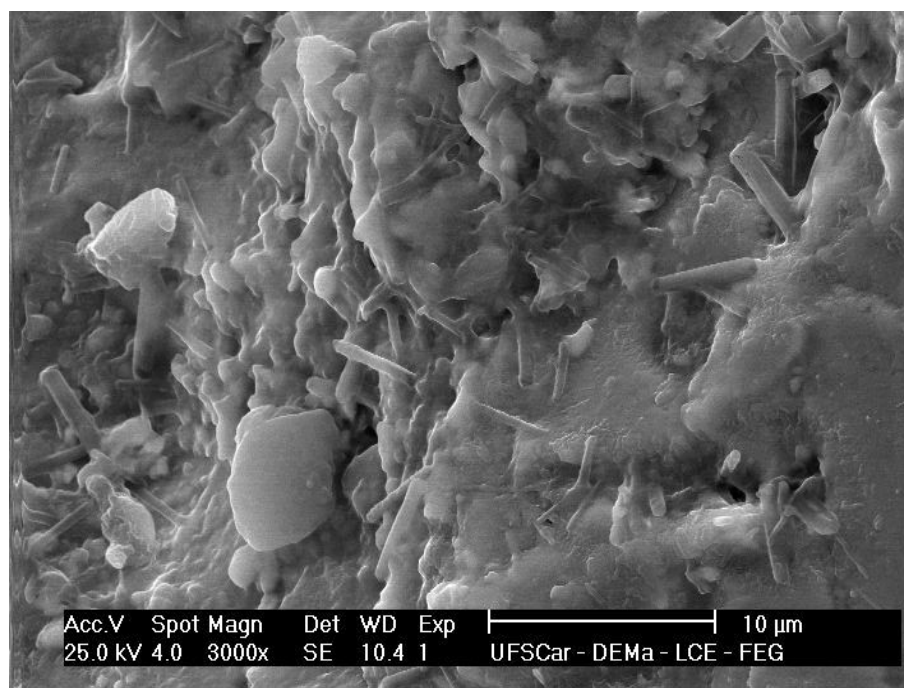


Figura 4.25 Micrografia da superfície de fratura de corpo de prova sinterizado produzido a partir do Material B, mostrando diferentes formatos de grãos.

#### 4.6 DISCUSSÕES GERAIS

Com o objetivo de compreender melhor a relação entre os parâmetros de processo, as características e propriedades determinadas por meio de ensaios do produto intermediário de cada etapa de processamento e as características finais de produtos fabricados em zircônia parcialmente estabilizada com magnésia, foram analisados dois lotes de produção industrial, identificados como Materiais A e B. Entre esses, a introdução de pequena diferença nas etapas iniciais de processamento foi associada a uma significativa mudança de comportamento durante a sinterização.

Ambos os materiais foram obtidos por mistura de óxidos, via úmida, seguida por um processo de secagem por atomização para produzir as massas cerâmicas de pó granulado. A diferença entre eles, mantidos constantes os parâmetros de controle dos processos (tempo de mistura, equipamentos, parâmetros de secagem), foi apenas a adição de ácido clorídrico à barbotina do Material B, antes da etapa de secagem, para redução do seu pH, com o objetivo de se alterar o estado de dispersão da suspensão. Essa correção no pH foi estabelecida com base na revisão da literatura sobre estado de dispersão e produto da secagem para barbotinas de zircônia [49-51], e observação na indústria de problemas na produção de componentes feitos com lotes de pó produzidos a partir de barbotinas com pH's mais básicos – às barbotinas com pH inferior à 10,90 normalmente estavam associadas perdas, por trinca ou fratura, durante a sinterização de componentes de grande volume comercializados pela indústria.

Com base na rotina de controle de processo da indústria e, considerando os principais aspectos teóricos e práticos levantados na literatura relacionados ao processo produtivo, foram realizados ensaios de acompanhamento da evolução dos produtos intermediários de processamento para os dois materiais, com o objetivo de se identificar o que ocorre de diferente no processo para gerar resultados tão distintos. Esse acompanhamento teve início na caracterização das matérias primas, passando pelos produtos das etapas de mistura e secagem, até a avaliação das

características microestruturais e propriedades mecânicas de corpos de prova após a sinterização.

Quanto às matérias primas, foram investigadas as suas características químicas e físicas. As primeiras foram baseadas na informação coletada junto aos respectivos fornecedores, tendo-se identificado que ambas as matérias primas apresentavam baixo teor de impurezas, o que garantia a qualidade da mistura. As características físicas investigadas foram tamanho médio de partículas e área superficial específica, tendo-se identificado que ambos os materiais apresentam-se na forma de aglomerados de partículas.

Como a homogeneidade da mistura de matérias primas depende das características destas e da barbotina na qual são dispersas, tornou-se importante o controle das características das suspensões. Nesse sentido, durante os ensaios realizados nas barbotinas, constatou-se que o abaixamento do pH na barbotina de preparação do Material B foi acompanhado de um aumento na viscosidade desta, o qual foi compensado parcialmente por um volume de água adicional, introduzido junto com a adição do ácido. Assim, a barbotina do Material B apresentou maior viscosidade e menor densidade com relação à barbotina do Material A. Essas duas diferenças nas propriedades das barbotinas influenciaram o processo de secagem por atomização e, conseqüentemente, as propriedades dos grânulos produzidos.

Os grânulos obtidos no processo de atomização foram caracterizados pelos ensaios de rotina da indústria e também foram submetidos aos ensaios de compactação e análise microestrutural por MEV. Os resultados que apresentaram diferenças mais significativas entre as amostras estudadas foram a maior presença de grânulos finos (abaixo da malha 200 ASTM) no Material B com relação ao A, observada no ensaio de peneiramento e na análise por MEV, e a presença de aglomerados de grânulos no Material A, enquanto para o B os grânulos encontravam-se individualizados (ensaio em MEV). Essas diferenças foram associadas às características diferentes das barbotinas dos respectivos materiais, o que afetou o processo de formação dos grânulos durante a atomização.

Outra característica interessante observada a partir do ensaio de microscopia foi a identificação de aglomerados ricos em magnésio na superfície dos grânulos de ambos os materiais. Entretanto, no Material B o tamanho e a quantidade de aglomerados era menor do que no Material A. A presença desses aglomerados indicou que o processo de mistura adotado não foi suficiente para quebra dos aglomerados que compõem o óxido de magnésio e que, provavelmente, ocorreu uma hidratação deste óxido nesse processo.

Por outro lado, os resultados obtidos para as demais propriedades do pó granulado não mostram diferenças significativas entre os dois materiais. Considerando os fundamentos e os dados de processamento de pós granulados relatados na literatura consultada [37, 54], pode-se ainda observar que, apesar dos resultados satisfatórios de fluidez do granulado e de densidade a verde e distribuição do tamanho de poros nos corpos compactados, de um modo geral, todas essas propriedades não estão entre as melhores. Os resultados obtidos no projeto, considerando-se os dados da literatura, sugerem que melhorias no processo podem ser esperadas se forem feitas modificações nas propriedades da barbotina e nos parâmetros de controle do processo de atomização.

Por fim, os ensaios de caracterização efetuados nos corpos de prova após a sinterização demonstram semelhança entre os dois materiais analisados em termos de densidade aparente, microestrutura, dureza e tenacidade, e divergência quanto à composição de fases e resistência à flexão.

Com relação à densidade, os resultados obtidos estavam muito próximos aos valores reportados para produtos comerciais de PSZ-Mg [79-82], apesar de ligeiramente abaixo da média.

A técnica de refinamento utilizada para análise dos resultados do ensaio de difração de raios X, baseada no método de Rietveld, demonstrou que ambas as amostras apresentaram a combinação das três fases polimórficas da zircônia (monoclínica, tetragonal e cúbica), mas em diferentes proporções, apesar de serem quimicamente iguais e terem sido submetidas ao mesmo ciclo térmico. Isso pode ser consequência da diferença observada na homogeneidade da mistura das matérias primas, discutida anteriormente.



Em termos de propriedades mecânicas, observou-se um comportamento significativamente melhor para os corpos produzidos a partir do Material B em comparação aos de Material A, em especial quanto à resistência à flexão, o que, provavelmente, está associado à divergência na composição de fases desses materiais. No entanto, mesmo para o Material B os valores de resistência à flexão são inferiores às reportadas para outros produtos comerciais similares de PSZ-Mg. Já quanto à tenacidade, as amostras analisadas de ambos os materiais se igualam aos valores de referência [79-82].

A análise microestrutural por MEV, com recursos de alta resolução e análise química localizada, também permitiu a caracterização detalhada das amostras. No entanto, não se observam diferenças que possam corresponder às diferenças de composição de fases determinadas pela DRX. As microestruturas das amostras dos dois materiais são muito semelhantes entre si e semelhantes a algumas das microestruturas apresentadas na literatura [31, 80, 83]. No caso das amostras analisadas, destacam-se as inclusões de zircônia pura, provavelmente originárias de aglomerados densos presentes na mistura de partida e inclusões ricas em magnésio, ambas dispersas em uma matriz mais homogênea formada pelos grãos contendo os precipitados da fase tetragonal na matriz cúbica. Também foram observados grãos em formato lenticular distribuídos aleatoriamente na matriz cúbica, provavelmente de fase monoclinica provenientes da transformação martensítica tetragonal-monoclinica. A semelhança das microestruturas reforça a suposição de que a diferença de resistência para os dois materiais analisados está associada à composição de fases. Sobre essa questão, a busca na literatura não encontrou subsídios, verificando-se que, além dos conhecidos mecanismos de tenacificação por transformação de fases, existe uma ausência de conhecimento sistematizado correlacionando as características microestruturais de cerâmicas tipo PSZ com suas propriedades. Certamente não deixam de serem importantes os efeitos deletérios da porosidade e trincas causadas por heterogeneidades de compactação e pelos esforços associados aos processos de usinagem e acabamento superficial, mas os efeitos das

características particulares das microestruturas do sistema aqui estudado não são discutidos na literatura.

Considerando-se o objetivo do projeto de determinação dos parâmetros de monitoramento do processo de fabricação de cerâmicas de zircônia parcialmente estabilizada, a partir da mistura de pós para adição do óxido estabilizante, os resultados da caracterização permitiram a identificação de alguns ensaios passíveis de execução pela indústria no decorrer do processo. A partir desse monitoramento, a indústria pode definir ações para adequação do processo ou das características observadas (no caso da barbotina) com o propósito de conseguir os melhores resultados em termos de compactação e sinterização para os seus componentes. Para isso a indústria pode adotar como referência os resultados observados para o Material B, uma vez que este demonstrou um melhor comportamento não somente nos ensaios de caracterização efetuados no projeto, como também na produção industrial de componentes com grandes e complexas geometrias.

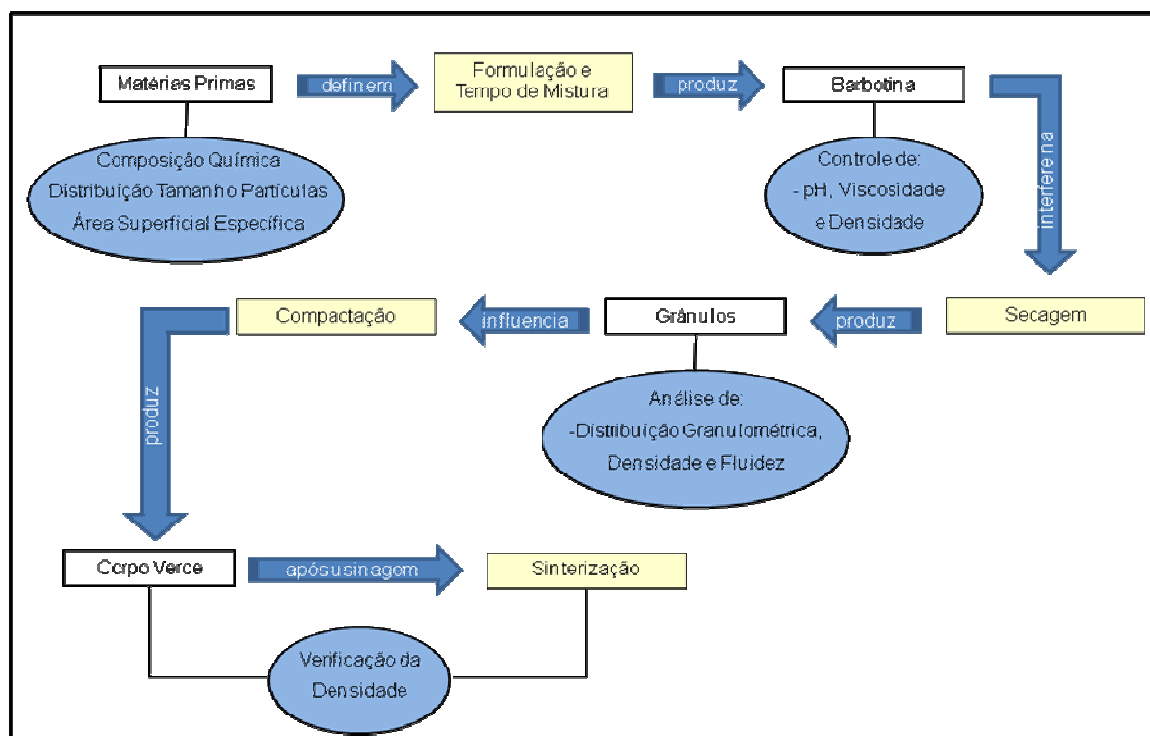


Figura 4.26 Fluxograma do processo de produção de cerâmicas em zircônia parcialmente estabilizada, considerando os parâmetros de monitoramento entre as etapas de processamento.

No projeto foi identificado que o maior impacto nas propriedades finais dos componentes produzidos em zircônia PSZ-Mg está relacionado às propriedades dos produtos das etapas de mistura e secagem por atomização, uma vez que esses determinam o comportamento do material durante as etapas de conformação e sinterização. Assim, as características sugeridas para serem observadas no ambiente industrial são descritas na Figura 4.26, juntamente com as etapas do processo influenciados por elas. Essa figura é complementada com as etapas de conformação e sinterização para produção de componentes, nas quais o parâmetro de fácil monitoramento pela indústria é a densidade, tanto no corpo verde quanto no corpo sinterizado.



## 5 CONCLUSÕES

Nesse trabalho foi proposta a investigação dos parâmetros de monitoramento necessários para controle da qualidade do processo produtivo de componentes em zircônia parcialmente estabilizada com magnésia, a partir de uma mistura dos óxidos de zircônio e magnésio feita pela própria indústria parceira desse projeto. Com esse objetivo, foi feito um acompanhamento da produção de dois lotes de material de zircônia com magnésia, tendo-se analisado os produtos de cada uma das etapas de processamento, com base nas características relatadas na literatura como determinantes dos resultados desejados, partindo-se da caracterização das matérias primas até a análise da microestrutura de corpos de prova.

Após observação de dificuldades na produção de componentes em zircônia PSZ-Mg pela indústria e de que esses problemas estavam associados a lotes específicos de pós, foi feita uma investigação desses lotes e constatado que os componentes produzidos a partir dos lotes cuja barbotina apresentava pH superior a 10,75 fraturavam durante a sinterização, em especial, os de grande massa e geometria complexa. Com base na revisão da literatura, foi constatado que o pH da barbotina tem grande influência no comportamento desta na etapa de secagem por atomização, devido à alterações no estado de dispersão da suspensão. Dessa forma, para o projeto foram utilizados um lote de pó produzido a partir de uma barbotina padrão, com pH elevado, e um lote produzido a partir de abaixamento do pH da barbotina com solução ácida – denominados Materiais A e B, respectivamente.

Os ensaios de caracterização tiveram início na identificação da composição química das matérias primas relatada por seus respectivos fornecedores, com o objetivo de se conhecer as impurezas presentes. Essas impurezas, em especial os óxidos de silício e alumínio, podem influenciar o comportamento do material durante a sinterização e, por isso, precisam ser monitoradas. Além disso, para cerâmicas de zircônia é importante que a quantidade do óxido estabilizante seja precisa. Em seguida foi verificado que

ambas as matérias primas são compostas por aglomerados de partículas menores, o que pode dificultar a homogeneização destas na etapa de mistura.

Após etapa de mistura, a barbotina resultante de cada lote foi analisada em termos de densidade, viscosidade, pH e distribuição do tamanho de partículas, tendo sido somente o ensaio de viscosidade realizado em laboratório externo à indústria. Nos pós granulados, obtidos do processo de secagem, foram feitos os ensaios de distribuição granulométrica, densidade de empacotamento, fluidez, umidade e pH na indústria, além de ensaios de compactação, microscopia eletrônica, composição química e densidade real em laboratórios externos. Nesses ensaios vale destacar a observação de diferenças na distribuição granulométrica e na homogeneidade dos grânulos para os dois materiais. Quanto ao primeiro quesito, obtido a partir de ensaio de peneiramento e análise por microscopia eletrônica, o Material A apresentava alguns aglomerados de grânulos com tamanhos de até 220  $\mu\text{m}$ , enquanto no Material B a frequência e tamanho desses aglomerados eram bem menores. Quanto à homogeneidade, o ensaio de MEV permitiu a observação de aglomerados ricos em magnésio na superfície dos grânulos de ambos os materiais, porém o tamanho desses aglomerados era bem menor nos grânulos produzidos a partir do Material B. A presença desses aglomerados está associada ao grau de dispersão da barbotina e, para o caso do magnésio, a uma possível hidratação do óxido desse elemento, quando em contato com a água, na etapa de mistura das matérias primas.

No que se refere aos ensaios de densidade de empacotamento e fluidez feitos a partir dos grânulos, a pequena diferença observada não representou um comportamento significativamente diferente na densificação dos corpos verdes, após compactação. Entretanto, a principal diferença observada entre os corpos verdes dos dois materiais estava relacionada à distribuição do tamanho de poros, tendo sido observado um menor tamanho de poros residuais nos corpos produzidos com o Material B, o que influencia o comportamento do material durante a sinterização.

Os ensaios de caracterização de corpos de prova conformados e sinterizados realmente demonstraram um comportamento diferenciado

dependendo do material utilizado, sendo os resultados, em geral, melhores para o Material B – em especial quanto à resistência à flexão. Esse comportamento diferenciado foi associado à divergência da composição das fases polimórficas da zircônia nos Materiais A e B, apesar de não terem sido encontrados na literatura estudos que avaliam a relação entre a composição de fases e as propriedades de cerâmicas de zircônia PSZ-Mg.

Com base nos resultados observados ao longo de todo o processo de caracterização, identificou-se que as etapas iniciais do processo produtivo, ou seja, mistura e secagem, tem grande influência sobre a estabilização parcial da zircônia durante a sinterização e sobre as propriedades dos componentes produzidos com este material. Assim, foram definidos os parâmetros de processo que requerem um monitoramento especial e que, se necessário, podem ser ajustados para garantia da qualidade do produto final para a fabricação de zircônias parcialmente estabilizadas com magnésia. Esses parâmetros foram definidos em função da facilidade de execução durante o processo industrial. São eles:

- Teor de impurezas das matérias primas, o que pode ser ajustado pela substituição do lote de material adquirido ou pela introdução de elementos que anulem os possíveis efeitos dessas impurezas;
- Grau de aglomeração das partículas das matérias primas, por ensaio de distribuição granulométrica e área superficial específica, podendo ser ajustado o tempo de mistura, por exemplo, para melhorar a homogeneização, e o teor de defloculante adicionado à barbotina para melhorar a dispersão das partículas;
- Viscosidade, pH e densidade da barbotina. O pH altera estado de dispersão das partículas em suspensões de zircônia e, em conjunto com alterações na viscosidade e/ou na densidade da barbotina, pode interferir no resultado do processo de secagem por atomização, se mantidos constantes os demais parâmetros desse processo (tais como, temperaturas de entrada e saída, vazão de ar e de barbotina);
- Nos grânulos, a distribuição granulométrica, a fluidez e a densidade de empacotamento estão relacionadas ao comportamento do material durante a

conformação e, conseqüentemente, ao volume de poros residuais após a etapa de sinterização, o que é identificado a partir de ensaio de densidade a verde.

Por fim, para confirmação da estabilização parcial da zircônia durante o processo de sinterização, o ensaio de densidade aparente nos componentes produzidos com este material pode auxiliar a indústria à confirmar a qualidade de seus produtos. Este ensaio permite dizer se o componente apresenta um baixo ou alto volume de poros, o que está diretamente associado à resistência mecânica – muitos poros reduzem a resistência de produtos cerâmicos em geral. Esse ensaio é não destrutivo e, portanto, pode ser feito para todos os produtos comercializados, não sendo necessário a confecção constante de corpos de prova.



## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Algumas sugestões são apresentadas a seguir para trabalhos futuros, com o objetivo de melhorar a qualidade do processo de fabricação de produtos comerciais em zircônia parcialmente estabilizada:

- Estudo detalhado da barbotina, quanto aos aspectos de dispersão do óxido de magnésio nas etapas de moagem/mistura das matérias primas e sua influência na microestrutura final;
- Otimização da produção dos grânulos, através de ajustes dos parâmetros de secagem, com foco na redução das pressões necessárias para a conformação, com conseqüente ganho de densidade e propriedades mecânicas;
- Estudo da relação entre a proporção de fases e as propriedades de cerâmicas de zircônia PSZ.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BUSTAMANTE, G.M.; BRESSIANI, J.C. A indústria cerâmica brasileira. **Cerâmica Industrial**, v.5 (3), Maio/Junho, p. 31-36, 2000.
- [2] CARTER, C.B.; NORTON, M.G. *Ceramic materials: science and engineering*. New York: Springer, 2007.
- [3] SUBBARAO, E.C. Zirconia – an overview. In: HEUER, A.H.; HOBBS, L.W. (Eds.). **Advances in ceramics v.3: Science and technology of zirconia**. Columbus, Oh.: The American Ceramic Society, 1981, p.1-13.
- [4] STEVENS, R. **Zirconia and zirconia ceramics**. United Kingdom: Magnesium Elektron Ltd, 1986.
- [5] KISI, E.H.; HOWARD, C.J. Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation. In: KISI, E. **Zirconia engineering ceramics**. Switzerland: Trans Tech Publications, 1998.
- [6] KELLY, J.R.; DENRY, I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview. **Dental Materials**, v.24, p. 289-298, 2008.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] LUKIN, E.S. *et al.* Development of new generation ceramics for their potencial use in domestic industries. **Refractories and Industrial Ceramics**, v.45, no. 2, 2004.

- [10] MANICONE, P.F.; IOMMETTI, P.R.; RAFFAELLI, L. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. **Journal of Dentistry**, v.35, p. 819-826, 2007.
- [11] ROSSELL, H.J.; HANNINK, R.H.J. The phase  $Mg_2Zr_5O_{12}$  in MgO partially stabilized zirconia. In: CLAUSSEN, N.; RÜHLE, M.; HEUER, A.H. (Eds.). **Advances in ceramics v.12: Science and technology of zirconia II**. Columbus, Oh.: The American Ceramic Society, 1984, p.139-151.
- [12] OLIVEIRA, A.P.; TOREM, M.L. The influence of precipitation variables on zirconia powder synthesis. **Powder Technology**, v.119, p. 181-193, 2001.
- [13] 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.
- [14] SEGAL, D. Soft chemistry routes to zirconia ceramics. In: KISI, E. **Zirconia engineering ceramics**. Switzerland: Trans Tech Publications, 1998.
- [15] BUSH, E.A.; REDDY, K.P.; SOCHA, Jr., L.S. Magnesia partially-stabilized zirconia. **US Patent** 4.835.123, 1989.
- [16] GARVIE, R.C.; HANNINK, R.H.J.; MCKINNON, N.A. Partially stabilized zirconia ceramics. **US Patent** 4.279.655, 1981.
- [17] STUART, M.D.; TA, W.H. High-strength magnesia partially stabilized zirconia. **US Patent** 6.723.672, 2004.
- [18] WIRTH, D.G.; SIBOLD, J.D.; SEEGMILLER, B. Magnesia partially-stabilized zirconia ceramics and process for making the same. **Canadian Patent**, CA1313035, 1993.
- [19] GE, R.; LIU, Z.; CHEN, H; ZHANG, D.; ZHAO, T. Wet-milling effect on the properties of ultrafine yttria-stabilized zirconia powders. **Ceramics International**, v.22, p.123-130, 1996.
- [20] JANG, J.H.; LEE, J. Microstructure and mechanical properties of fine-grained magnesia-partially-stabilized zirconia containing titanium carbide particles. **Journal of the American Ceramic Society**, v.83, p.1813-1815, 2000.

- [21] FLOCK, W. M. Characterization and Process Interactions. In: ONODA Jr., G.Y.; HENCH, L.L. **Ceramic processing before firing**. United States of America: John Wiley & Sons, 1978, p. 31-34.
- [22] RUSSO, F.P.; PARTIS, D.A. Zirconium dioxide. **American Ceramic Society Bulletin**, v.80, Agosto de 2001.
- [23] LOBATO, E. **Relatório Técnico 49 – Perfil da Zirconita**. Disponível em: [http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano\\_duo\\_decenal/a\\_mineracao\\_brasileira/P28\\_RT49\\_Perfil\\_da\\_Zirconita.pdf](http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_brasileira/P28_RT49_Perfil_da_Zirconita.pdf). Acesso em: 02 de janeiro de 2012.
- [24] MINEIRO, S.L. **Processamento e caracterização física e mecânica de cerâmicas de zircônia-ítria total e parcialmente nanoestruturadas**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE, São José dos Campos.
- [25] NASAR, R.S. **Estabilização da fase  $ZrO_2.MgO$  e sinterização do pó com  $TiO_2$ ,  $CuO$  e  $ZnO$** . 1994. Tese (Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Química) – Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos.
- [26] FABRIS, S.; PAXTON, A.T.; FINNIS, M.W. A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only. **Acta Materialia**, v.50, p. 5171-5178, 2002.
- [27] MORAES, M.C.C.S.B. **Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos alumina-zircônia para próteses dentárias**. 2004. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, IME, Rio de Janeiro. Disponível em: [http://www.ime.eb.br/arquivos/teses/se4/cm/dissert\\_dout\\_maria\\_cecilia\\_Moraes.pdf](http://www.ime.eb.br/arquivos/teses/se4/cm/dissert_dout_maria_cecilia_Moraes.pdf) (acessado em 07/09/11).
- [28] MUSTAFA, E.; WILLELM, M.; WRUSS, W. Phase stability and microstructural characteristics of 12 mol% (Mg, Ca)-PSZ prepared via polymeric route. **Ceramics International**, v.29, p. 189-194, 2003.

[29] STANDARD, O.C.; SORRELL, C.C. Densification of zirconia – conventional methods. In: KISI, E. **Zirconia engineering ceramics**. Switzerland: Trans Tech Publications, 1998.

[30] INGEL, R.P.; LEWIS, D.; BENDER, B.A.; RICE, R.W. Physical, microstructural, and thermomechanical properties of ZrO<sub>2</sub> single crystals. In: CLAUSSEN, N.; RÜHLE, M.; HEUER, A.H. (Eds.). **Advances in ceramics v.12: Science and technology of zirconia II**. Columbus, Oh.: The American Ceramic Society, 1984, p.408-414.

[31] MESCHKE, F.; CLAUSSEN, N. Phase stability of fine-grained (Mg,Y)-PSZ. **Journal of the American Ceramic Society**, v.78, no. 7, p. 1997-1999, 1995.

[32] HEUER, A.H. Alloy design in partially stabilized zirconia. In: HEUER, A.H.; HOBBS, L.W. (Eds.). **Advances in ceramics v.3: Science and technology of zirconia**. Columbus, Oh.: The American Ceramic Society, 1981. p. 98-111.

[33] LEVIN, E.M.; ROBBINS, C.R.; McMURDIE, H.F. **Phase diagrams for ceramists**. United States of America: The American Ceramic Society, 1964.

[34] CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends. **Journal of the American Ceramic Society**, v.92, p. 1901-1920, 2009.

[35] KELLY, P.M.; ROSE, L.R.F. The martensitic transformation in ceramics – its role in transformation toughening. **Progress in Materials Science**, v.47, p. 463-557, 2002.

[36] BASU, B.; VLEUGELS, J.; BIEST, O. Transformation behaviour of tetragonal zirconia: role of dopant content and distribution. **Materials Science and Engineering**, A366, p. 338-347, 2004.

[37] REED, J.S. **Principles of ceramics processing**. United States of America: John Wiley & Sons Inc., 1995.

[38] RIBEIRO, M.J.P.M.; ABRANTES, J.C.C. Moagem em moinho de bolas: estudo de algumas variáveis e otimização energética do processo. **Cerâmica Industrial**, v.6, p. 7-11, 2001.

- [39] CARVALHO, R.C. **Projeto de um mini-moinho vibratório auxiliado por técnicas de metodologia de projeto**, 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, EESC – USP / SP, São Carlos.
- [40] SEGAL, D. **Chemical synthesis of advanced ceramic materials**. Cambridge University Press, 1989.
- [41] AMARAL, L.F.; SALOMÃO, R.; FROLLINI, E.; PANDOLFELLI, V.C. Mecanismos de hidratação do óxido de magnésio. **Cerâmica**, v. 53, p. 368-372, 2007.
- [42] AMARAL, L.F. **Mecanismos de controle da hidratação da magnésia visando sua utilização em concretos refratários**, 2009. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, UFSCar / SP, São Carlos.
- [43] LIU, D-M. Influence of dispersant on powders dispersion and properties of zirconia green compacts. **Ceramics International**, v.26, p. 279-287, 2000.
- [44] ZAINUDDIN, M.I.; TANAKA, S.; FURUSHIMA, R.; UEMATSU, K. Correlation between slurry properties and structures and properties of granules. **Journal of the European Ceramic Society**, v.30, p. 3291-3296, 2010.
- [45] OLIVEIRA, I.R.; STUDART, A.R.; PILEGGI, R.G.; PANDOLFELLI, V.C. **Dispersão e empacotamento de partículas**. São Paulo: Fazendo Arte, 2000.
- [46] GOMES, C.M. *et al.* Defloculação de massas cerâmicas triaxiais obtidas a partir do delineamento de misturas. **Cerâmica**, v.51, p. 336-342, 2005.
- [47] ORTEGA, F.S.; PANDOLFELLI, V.C.; RODRIGUES, J.A.; SOUZA, D.P.F. Artigo revisão: Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte I: Fundamentos. **Cerâmica**, v.43, p. 5-10, Jan/Fev, 1997.
- [48] LIU, D-M.; LIN, J-T.; TUAN, W.H. Interdependence between green compact property and powder agglomeration and their relation to the sintering behaviour of zirconia powder. **Ceramics International**, v.25, p. 551-559, 1999.

- [49] MAHDJOUR, H.; ROY, P.; FILIATRE, C.; BERTRAND, G.; CODDET, C. The effect of the slurry formulation upon the morphology of spray-dried yttria stabilized zirconia particles. **Journal of the European Ceramic Society**, v.23, p. 1637-1648, 2003.
- [50] BERTRAND, G.; ROY, P.; FILIATRE, C.; CODDET, C. Spray-dried ceramic powders: a quantitative correlation between slurry characteristics and shapes of the granules. **Chemical Engineering Science**, v.60, p. 95-102, 2005.
- [51] ROY, P.; BERTRAND, G.; CODDET, C. Spray drying and sintering of zirconia based hollow powders. **Powder technology**, v.157, p. 20-26, 2005.
- [52] ORTEGA, F.S.; PANDOLFELLI, V.C.; RODRIGUES, J.A.; SOUZA, D.P.F. Artigo revisão: Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte II: Mecanismos de estabilidade eletrostática e estérica. **Cerâmica**, v.43, p. 77-83, Mar/Abr, 1997.
- [53] ORTEGA, F.S.; PANDOLFELLI, V.C.; RODRIGUES, J.A.; SOUZA, D.P.F. Artigo revisão: Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte III: Mecanismo de estabilização eletroestérica de suspensões com alumina. **Cerâmica**, v.43, p. 5-10, Jan/Fev, 1997.
- [54] RAHAMAN, M.N. **Ceramic processing**. United States of America: Taylor & Francis Group, 2007.
- [55] MASTERS, K. Applying spray drying to ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v.73, p. 63-72, 1994.
- [56] RIBEIRO, M.J.; VENTURA, J.M.; LABRINCHA, J.A. A atomização como processo de obtenção de pós para a indústria cerâmica. **Cerâmica Industrial**, v.6, p. 34-40, 2001.
- [57] NANDIYANTO, A.B.; OKUYAMA, K. Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: from the nanometer to submicrometer size ranges. **Advanced Powder Technology**, v.22, p. 1-19, 2011.



- [58] ZAINUDDIN, M.I.; TANAKA, S.; FURUSHIMA, R.; UEMATSU, K. Influence of particles packing in granules on the particles orientation in compacts. **Journal of the European Ceramic Society**, v.31, p. 3-11, 2011.
- [59] BRITO-CHAPARRO, J.A.; AGUILAR-ELGUEZABAL, A.; ECHEBERRIA, J.; BOCANEGRA-BERNAL, M.H. Using high-purity MgO nanopowder as a stabilizer in two different particle size monoclinic ZrO<sub>2</sub>: its influence on the fracture toughness. **Materials Chemistry and Physics**, v.114, p. 407–414, 2009.
- [60] ALBARO, J.L.A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte I: o preenchimento das cavidades do molde. **Cerâmica Industrial**, v.5, p. 23-28, Set/Out, 2000.
- [61] ALBARO, J.L.A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte II: a compactação. **Cerâmica Industrial**, v.5, p. 14-20, Nov/Dez, 2000.
- [62] BARSOUM, M.W. Fundamentals of ceramics. New York: Taylor & Francis Group, 2003.
- [63] FARMER, S.C.; MITCHELL, T.E.; HEUER, A.H. Diffusional decomposition of c-ZrO<sub>2</sub> in Mg-PSZ. In: CLAUSSEN, N.; RÜHLE, M.; HEUER, A.H. (Eds.). **Advances in ceramics v.12: Science and technology of zirconia II**. Columbus, Oh.: The American Ceramic Society, 1984. p. 152-163.
- [64] PÁDUA, 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.
- [65] DINGER, D.R. **Characterization techniques for ceramists**. United States of America: Morris Publishing, 2005.
- [66] DIMILIA, R.A.; REED, J.S. Dependence of compaction on the glass transition temperature of the binder phase. **Ceramic Bulletin**, v.62, no. 4, p.484-488, 1983.

[67] SAITO, Y. *et al.* Kinetics of property change associated with atmospheric humidity changes in alumina powder granules with PVA binder. **Journal of the European Ceramic Society**, v.22, p. 2835-2840, 2002.

[68] ASTM C136 – Standard test method for sieve analysis of fine and coarse aggregates. United States of America, 1996.

[69] GELDART, D.; ABDULLAH, E.C.; VERLINDEN, A. Characterization of dry powders. **Powder Technology**, v.190, p. 70-74, 2009.

[70] GELDART, D.; ABDULLAH, E.C.; HASSANPOUR, A.; NWOKE, L.C.; WOUTERS, I. Characterization of powder flowability using measurement of angle of repose. **China Particuology**, v.4, no. 3-4, p. 104-107, 2006.

[71] ASTM C1444 – Standard test method for measuring the angle of repose of free flowing mold powders. United States of America, 2000.

[72] CALLISTER Jr., W.D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Tradução de Sérgio M. S. Soares. 7ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

[73] ASTM C1161 – Standard test method for flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature. United States of America, 2006.

[74] ASTM C373 – Standard test method for water absorption, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravity of fired whiteware products. United States of America, 1988.

[75] PECHARSKY, V.K.; ZAVALIJ, P.Y. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. Cap. 7. New York: Springer, 2005.

[76] CHINN, R.E. **Ceramography: preparation and analysis of ceramic microstructures**. United States of America: ASM International, 2002.

[77] ASTM C1327 – Standard test method for Vickers indentation hardness of advanced ceramics. United States of America, 1996.

[78] MESSING, G.L.; MARKHOFF, C.J.; McCOY, L.G. Characterization of ceramic powder compaction. **Ceramic Bulletin**, v.61, no. 8, p. 857-860, 1982.

- [79] **About Zirconia, ZrO<sub>2</sub> material.** Disponível em: <http://www.zro2.com/>. Acesso em: 20 de dezembro de 2010.
- [80] Technox® Zirconia Ceramics – data sheet. Disponível em: [http://www.dynacer.com/PDF/Technox%20properties%20\(USA\)%20cm%202000.pdf](http://www.dynacer.com/PDF/Technox%20properties%20(USA)%20cm%202000.pdf). Acesso em: 20 de dezembro de 2010.
- [81] BERG, van der, P.H.J.; WITH, G. Strength and residual stress of Mg-PSZ after grinding. **Wear**, v.160, p. 30-308, 1993.
- [82] **Zirconia components for wear & corrosion.** Disponível em: <http://www.refractron.com/technical-library/structural-ceramic-library/Zirconia-Components-for-Wear-Corrosion/>. Acesso em: 02 de janeiro de 2012.
- [83] DRENNAN, J.; CLARKE, D.R.; HANNINK, R.H.J.; SHAW, T.M. Effect of oxygen partial pressure during sintering on the microstructure of Mg-PSZ with strontia and silica additions. **Journal of the American Ceramic Society**, v.77, no. 8, p. 2001-2008, 1994.
- [84] CHAIM, R.; BRANDON, D.G. Microstructure evolution and ordering in commercial Mg-PSZ. **Journal of Materials Science**, v.19, p. 2934-2942, 1984.
- [85] LEE, W.S.; SU, A.C.; SHEN, P. Phase transformation and microstructure in (Mg,Ti)-PSZ. **Journal of Materials Science**, v.26, p. 4561-4566, 1991.
- [86] HUGHAN, R.R.; HANNINK, R.H.J. Precipitation during controlled cooling of magnesia-partially-stabilized zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v.69, no. 7, p. 556-563, 1986.
- [87] LANTERI, V.; MITCHELL, T.E.; HEUER, A.H. Morphology of tetragonal precipitates in partially stabilized ZrO<sub>2</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, v.69, no. 7, p. 564-569, 1986.
- [88] HILL, R.J.; REICHERT, B.E. Measurement of phase abundance in magnesia-partially-stabilized zirconia by Rietveld analysis of X-ray diffraction data. **Journal of the American Ceramic Society**, v.73, no. 10, p. 2822-2827, 1990.