

# Obtenção de suspensões aquosas de $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ para conformação por colagem de barbotinas

W.K. Yoshito; V. Ussui; J.O.A. Paschoal; S. Mello Castanho.

IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Travessa R, 400 - Cidade Universitária  
Cep. 05508 - 900 - São Paulo/SP  
[wyoshito@net.ipen.br](mailto:wyoshito@net.ipen.br) [vussui@net.ipen.br](mailto:vussui@net.ipen.br)

## Resumo

Apresentam-se os estudos realizados com suspensões aquosas de óxido de zircônio estabilizado com ítria, produzido no IPEN. A estabilidade das suspensões são avaliadas baseando-se nas variações do potencial zeta ( $\zeta$ ), da viscosidade aparente, do uso de dispersante em função do pH do meio. O comportamento reológico foi estudado utilizando-se a concentração de 60 % em peso de sólido. As amostras conformadas por colagem em gesso utilizando-se suspensões preparadas nas condições otimizadas neste estudo foram sinterizadas e a morfologia dos grãos e os valores de densidade após a sinterização foram comparados com os resultados obtidos em amostras de zircônia, conformadas por prensagem e sinterizadas nas mesmas condições. As conclusões preliminares, permitiram o estabelecimento das condições adequadas, para a preparação de suspensões estáveis de  $ZrO_2$ -3%  $Y_2O_3$  com 60% em sólidos, obtidas no IPEN para a obtenção de corpos densos após sinterização.

## 1. Introdução

A zircônia estabilizada com óxidos metálicos di e trivalentes apresenta uma série de propriedades interessantes, destacando-se, a sua resistência mecânica, tenacidade, inércia química e também a sua condutividade iônica <sup>(1,2)</sup>.

A zircônia estabilizada com a ítria pode ser obtida tanto por mistura mecânica como por processos químicos de co-precipitação. Evidentemente, os pós obtidos por co-precipitação, apresentam uma maior homogeneidade da fase estabilizada resultante e, em geral, também resultam em peças com alta densidade <sup>(3)</sup>.

A conformação de peças cerâmicas pode ser realizada empregando diversas técnicas, entre as quais se destacam a prensagem e a colagem a partir de suspensão aquosa em moldes de gesso ou resina polimérica.

Ambas as técnicas de conformação são normalmente utilizadas para a obtenção de peças com formato simples. Entretanto, quando se deseja a conformação de peças com geometrias complexas (ex. aletas, engrenagens etc), e de paredes delgadas (ex. cadinhos, placas etc), a conformação por colagem, tem-se demonstrado bastante eficiente.

Para a obtenção peças com alta densidade à verde e com baixa concentração de defeitos por colagem, são necessárias a utilização de suspensões com boas características reológicas tais como: estabilidade com o tempo, alta concentração de sólidos e baixa viscosidade.

As partículas de óxido, quando em suspensão em líquido polar, no caso a água, estarão sujeitas a forças de atração e de repulsão superficial devido à interação de suas superfícies com o meio. Se as forças de atração predominam, a aglomeração é facilitada e estes podem precipitar, comprometendo a estabilidade e a homogeneidade do sistema partícula/meio líquido. Este comportamento é a causa de muitos defeitos como o empenamento e heterogeneidades em peças coladas. A fim de reduzir estas ocorrências e, obter peças homogêneas, é importante obter suspensões estáveis <sup>(4)</sup>.

Embora os mecanismos que controlam a estabilidade das suspensões sejam muito estudados e conhecidos, é consenso, na literatura de que ainda não há uma técnica geral aplicável diretamente, para estabilização de todos os pós de  $ZrO_2-3Y_2O_3$  <sup>(5)</sup>. Tanto as propriedades químicas como as físicas e, em particular, as relacionadas com as superfícies, podem variar significativamente dependendo tanto dos métodos de obtenção, como dos de processamento utilizados para o material <sup>(4,5,6)</sup>.

Em particular, os fatores que exercem maior influência nas propriedades reológicas são: o pH do meio, a concentração de sólidos, a natureza dos modificadores, sua concentração e a sua interação com outros agentes superficiais.

Entre os modificadores utilizados, o ácido cítrico tem despertado o interesse de vários pesquisadores por apresentar características como alta afinidade superficial com interfaces sólido/liquido, alta densidade de carga e baixo peso molecular. A ligação destas moléculas de pequeno tamanho na superfície da partícula além de não apresentarem variações dimensionais significativas nas vizinhanças das partículas, contribuem para o aumento da força de repulsão entre as mesmas <sup>(7-10)</sup>.

De uma maneira geral, a estabilidade de uma suspensão coloidal pode ser avaliada em função do seu potencial zeta ( $\zeta$ ), determinado a partir da mobilidade iônica das espécies, quando submetidas a uma determinada diferença de potencial <sup>(4, 6)</sup>.

O presente trabalho apresenta um estudo do comportamento reológico da zircônia produzida no IPEN e estabilizada com 3mol% de  $Y_2O_3$ , utilizando-se ácido cítrico como dispersante. A partir deste estudo, obteve-se amostras conformadas por colagem, sinterizadas com valores de densidade superiores às das amostras conformadas por prensagem e microestrutura fina (tamanho de grãos  $< 1\mu m$ ).

## 2. Procedimento experimental

O material de partida utilizado foi um pó de zircônia, obtido no IPEN (Usina Piloto de Zircônio), estabilizado com 3 mol % de ítria pelo processo de coprecipitação <sup>(3)</sup>. Após uma hora de calcinação a  $800^\circ C$  e, 4 horas de moagem em moído em moinho de alta energia, este material apresentou as seguintes características: - tamanho médio de partículas, determinado pela técnica da sedimentação, igual a  $0,3\mu m$ ; - a área de superfície específica, determinada pela adsorção de nitrogênio gasoso (BET), de  $48,9\ m^2/g$  e, - estrutura cristalina identificada por difração de raios-X, indicou a predominância da fase tetragonal.

O estudo da estabilidade das suspensões aquosas de  $ZrO_2$  estabilizada com  $Y_2O_3$  ( $ZrO_2-3Y$ ), foi realizado calculando-se o potencial zeta a partir da mobilidade eletroforética das partículas em suspensão (ZetaPALS – Zeta Potential Analyzer, BrookHaven Corp.). Neste estudo, utilizou-se suspensão de  $ZrO_2-3Y$ , com concentração de sólidos de 0,01% em volume, em água deionizada e dispersas ultrasonicamente. Os valores de potencial zeta para a zircônia em meio aquoso foram determinados para o intervalo de pH entre 2 e 10. O mesmo estudo foi realizado variando-se a concentração do ácido cítrico entre 0,25 e 5,00 %, em relação à massa

de  $ZrO_2$ . O ajuste do pH das suspensões foi realizado com adições de KOH (0,1M) ou HCl (0,1 M).

Para o estudo da variação da viscosidade utilizou-se suspensões preparadas com água deionizada, homogeneizadas em moinho de bolas por 24 horas e mantidas sob agitação mecânica branda, até o momento da análise. O moinho de bolas consistiu de um frasco de polietileno carregado com bolas de zircônia numa proporção de 1:10 em volume de material sólido. Em todos os ensaios de viscosidade fixou-se a concentração de sólidos em 60 % em massa. As medidas de viscosidade das suspensões estudadas foram realizadas à temperatura ambiente, utilizando-se Reômetro Brookfield de cilindros concêntricos (mod. DV-III - V3.1 – LV). As curvas de fluxo e de viscosidade foram determinadas em função do pH, variando-se a taxa de cisalhamento entre 0 e  $70 \text{ s}^{-1}$ .

A partir das condições otimizadas, foram conformadas amostras em molde de gesso (65x10x6mm). Para efeitos comparativos conformou-se por prensagem, amostras a partir do mesmo pó, desagregado, sem aditivos de conformação. Utilizou-se uma matriz na forma de barra (70x10x6mm) e, uma prensa uniaxial, utilizando-se uma pressão de 200 MPa. As amostras conformadas tanto por colagem como por prensagem, foram sinterizadas a  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ , por tempos de 3 a 6 horas. Após a sinterização determinou-se as densidades das amostras pelo método de imersão em água ou de Arquimedes e observou-se a morfologia microestrutural a partir da superfície de fratura analisada em microscópio eletrônico de varredura.

### **3. Resultados e discussão**

A interação repulsiva entre as partículas em suspensão em meio polar, que resulta da formação da dupla camada em torno das mesmas, é uma função do pH, da concentração de íons especificamente adsorvidos e da resistência iônica da suspensão. Tanto a força de atração como de repulsão entre as partículas diminuem com o aumento da separação entre as mesmas. É bem conhecido que suspensões estáveis estão relacionadas com o aumento de carga na superfície das partículas. Deste modo, a possibilidade e a eficiência da estabilização eletrostática pode ser avaliada pelos valores de potencial zeta em função do pH<sup>(4-7)</sup>. O ponto isoelétrico (P.I.E.) para um pó, é igual o pH no qual a carga média da superfície da partícula é zero.

A estabilidade das suspensões aquosas coloidais de zircônia foram analisadas utilizando-se as determinações de potencial zeta, variando-se o pH da suspensão. Os resultados são apresentados na Figura 1.

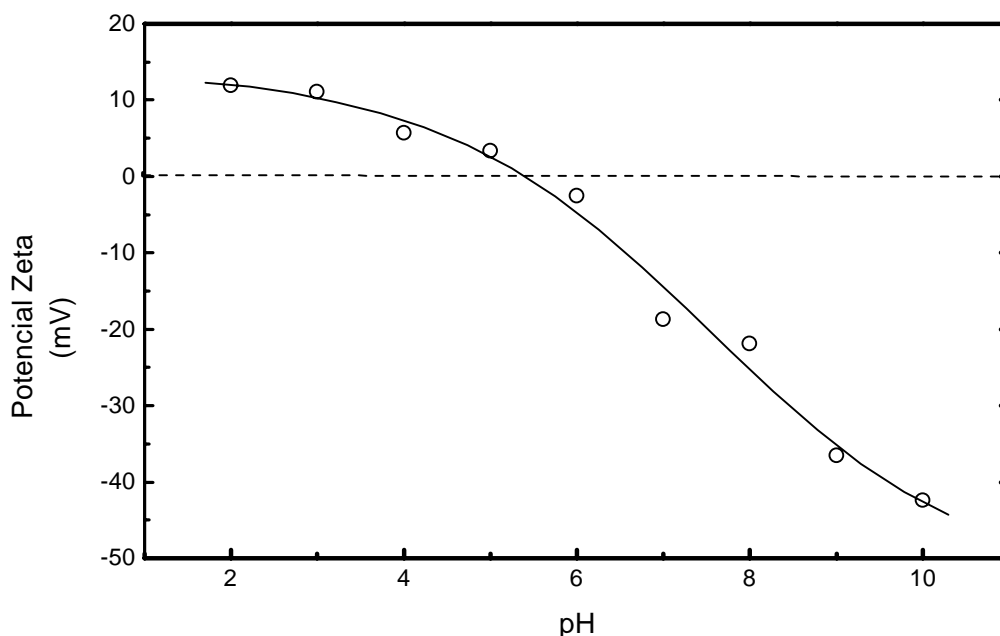


Figura 1. Variação do potencial zeta de suspensão aquosa de zircônia em função do pH.

O valor de encontrado para o ponto isoelétrico da suspensão de  $ZrO_2$  foi de  $pH_{p.i.e} = 5,8$ . Observa-se que, para valores de  $pH < pH_{p.i.e}$ , os resultados de potencial zeta foram inferiores a 10mV, indicando condições de suspensões de baixa estabilidade. Este fato foi confirmado por ensaios de sedimentação. Para valores de  $pH > 5,8$ , observou-se que o potencial zeta aumenta continuamente até o valor limite medido a pH 10. Para valores de  $pH > 7,0$ , o potencial zeta é maior que 20,0 mV, indicando que para os valores de  $pH > 7$  é possível preparar suspensões estáveis.

Utilizando o ácido cítrico como dispersante estudou-se, a estabilidade das suspensões aquosas de zircônia, em função da variação da concentração de ácido. A Figura 2, mostra a os valores de potencial zeta obtidos para estas suspensões, em função da variação da concentração de ácido cítrico (mantendo-se o valor do pH em torno de  $pH = 3$ ). Observa-se que pequenas adições de ácido cítrico são suficientes para influenciar marcadamente o comportamento de carga na superfície das partículas em suspensão. O ponto isoelétrico de carga é deslocado do valor de  $pH = 5,8$  da zircônia sem dispersante (Figura 1), para o valor de  $pH = 3$ , com a adição de apenas 0,3 % em peso de ácido cítrico. Ainda na figura 2, observa-se que para concentrações superiores a 3% em massa de ácido cítrico, não ocorre

acentuada variação de potencial zeta, indicando possivelmente, a ocorrência de saturação da espécie adsorvida na superfície.

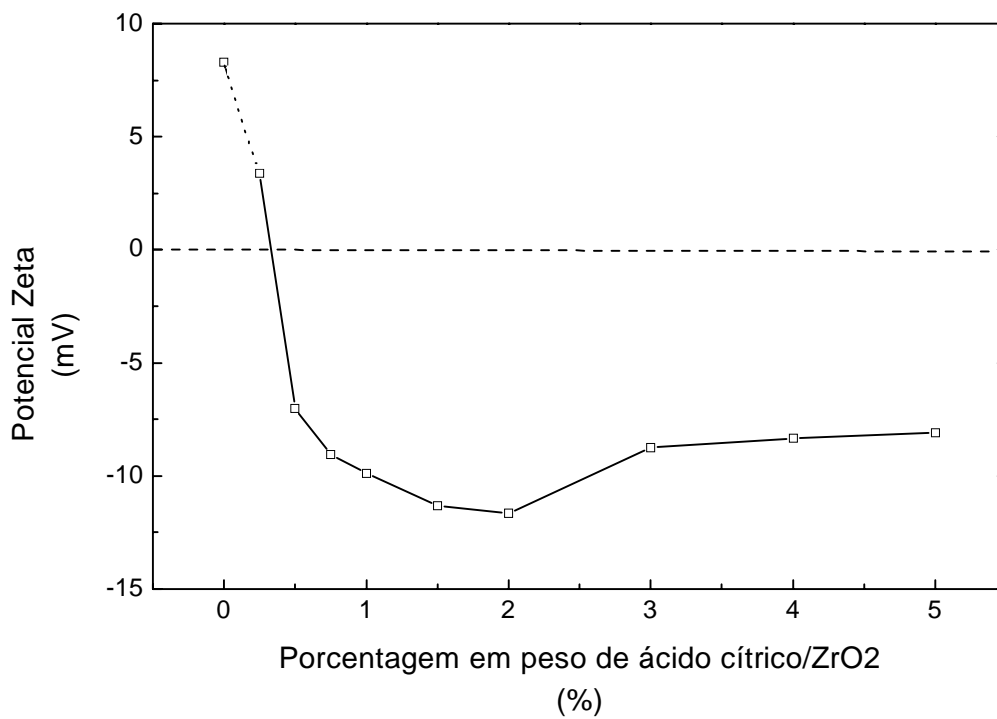


Figura 2. Variação do potencial zeta da suspensão aquosa de zircônia em função da concentração de ácido cítrico, mantendo-se  $\text{pH} = 3$ .

Segundo Biggs e col.<sup>(9)</sup>, tal comportamento é fortemente indicativo da adsorção de íons citrato na superfície das partículas. Por outro lado Hidber e col<sup>(8)</sup>, aponta para dois aspectos: primeiro, é que praticamente, não ocorre dissociação do ácido cítrico nestas condições de  $\text{pH}$  e de concentração de sólidos, e segundo, que os grupos hidroxílicos presentes na molécula de ácido cítrico também podem estar atuando na geração de cargas negativas na interface sólido/líquido. Este fato, ainda é questionável e motivo de estudos mais detalhados.

O máximo valor absoluto do potencial zeta determinado para o valor de  $\text{pH} = 3$  é obtido com a adição de 2,0% em massa de ácido cítrico.

Além dos modificadores adsorvidos na superfície, a força iônica do meio influencia no comportamento reológico das suspensões. Com base nestes resultados, prepararam-se suspensões contendo 60% em massa de sólidos para estudar a influência da variação do  $\text{pH}$  nos valores de potencial zeta, em presença de ácido cítrico (2,0% em massa). Na Figura 3

observa-se um comportamento análogo ao da figura anterior, onde a presença do ácido cítrico desloca o valor do pH no ponto de isoeletricidade de  $\text{pH} = 5,8$  em meio aquoso (Figura 1), para um valor inferior a  $\text{pH} = 2$ , de acordo com a tendência da curva. À medida que os valores de pH aumentam para valores básicos, o poder de ionização do ácido cítrico aumenta <sup>(8,9)</sup>. Com esta aumento, também aumenta a atuação dos íons citratos nas superfícies do sistema, obtendo-se um valor máximo absoluto de potencial zeta igual a  $46,0 \text{ mV}$  a  $\text{pH} = 10,0$ .

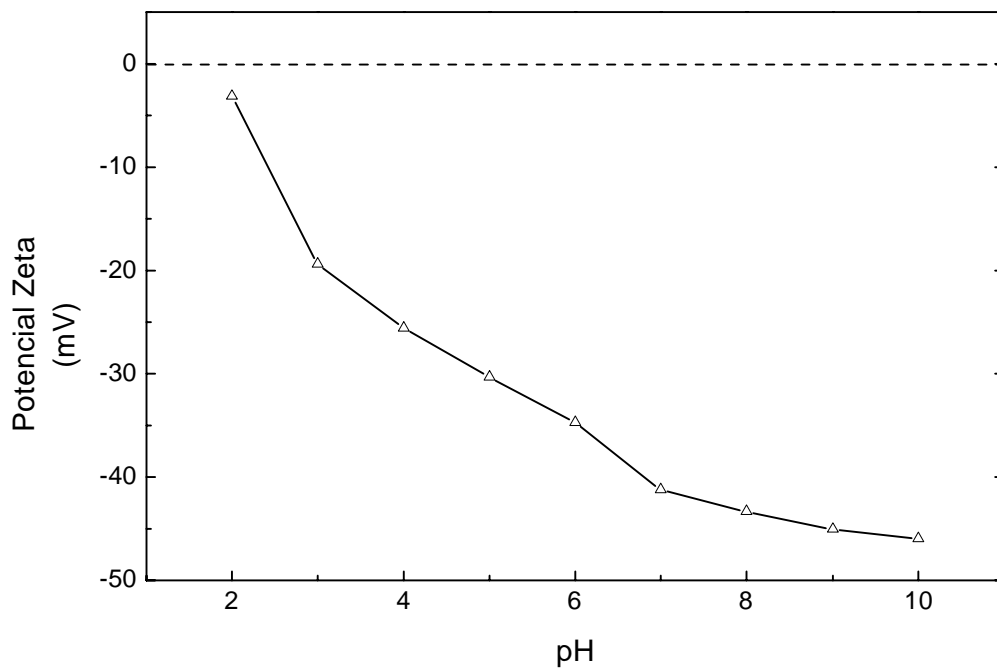


Figura 3. Variação do potencial zeta de suspensão aquosa de zircônia em função do pH, contendo 2,0 % em massa de ácido cítrico.

A partir destes dados, estabeleceram-se como condições adequadas para o estudo posterior da viscosidade da zircônia IPEN, suspensões aquosas contendo 60% em massa de  $\text{ZrO}_2$ , ácido cítrico, 2% em massa, e valores de  $\text{pH} > 7$ .

A Figura 4 mostra o comportamento de fluxo de suspensões para valores de  $\text{pH} = 9,0$ ,  $9,5$  e  $10$ .

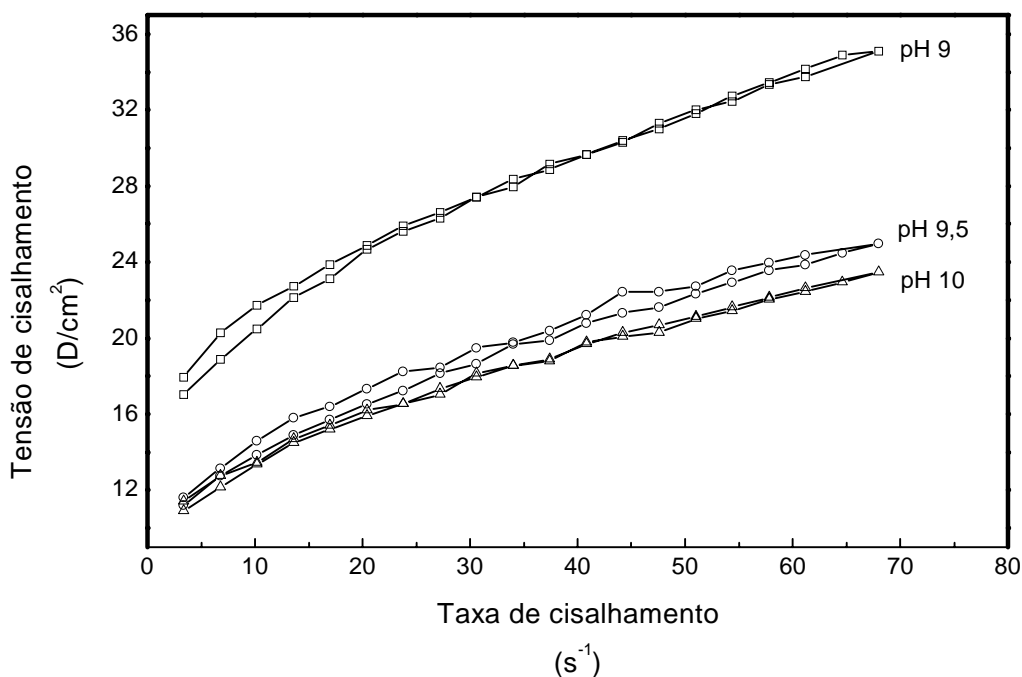


Figura 4. Tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento em função do pH para suspensão aquosa otimizada

Como se observa, os valores de tensão de cisalhamento no intervalo da taxa de cisalhamento estudados (0 a  $70 \text{ s}^{-1}$ ), diminuem quando se aumenta o pH de 9,0 a 10,0. As curvas indicam que as suspensões não apresentam tixotropia em todas as condições de pH estudadas.

O comportamento da viscosidade é ilustrado na Figura 5. Para todo o intervalo estudado, a viscosidade é menor para valores maiores de pH. Este resultado está bastante coerente com o estudo realizado analisando o comportamento do potencial zeta com adições de ácido cítrico nas suspensões de  $\text{ZrO}_2$  ( Fig. 3 ), onde o maior valor absoluto de potencial zeta também ocorre a  $\text{pH} = 10$ .



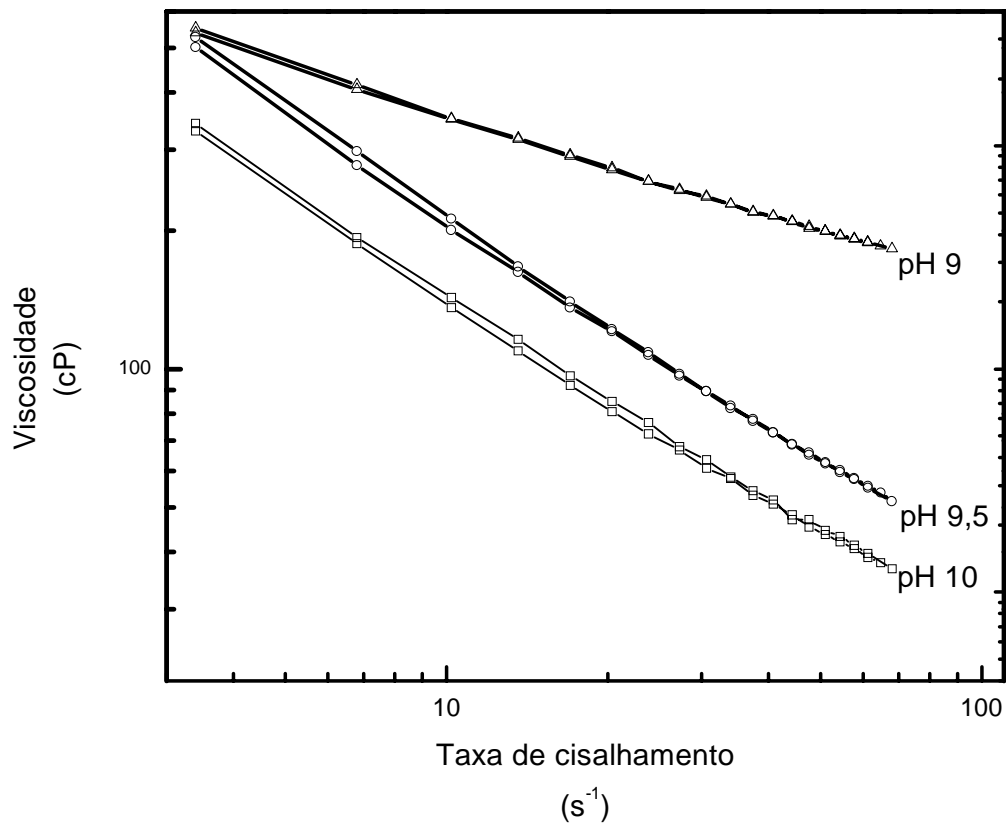


Figura 5. Viscosidade x taxa de cisalhamento em função do pH para suspensão aquosa otimizada.

Fixando-se o valor da taxa de cisalhamento em  $40 \text{ s}^{-1}$ , os valores da viscosidade para pH= 9, 9,5 e 10 foram respectivamente 72,7 , 51,0 e 48,5 mPa.s. Estas observações confirmam que o valor de pH = 10 é o mais adequado para a preparação das suspensões, além das condições definidas anteriormente.

A partir das suspensões preparadas com 60 % em massa de sólidos, concentração de ácido cítrico de 2,0% e pH = 10, foram conformadas amostras por colagem, em moldes de gesso, e apresentaram densidade à verde de  $2,18 \text{ g/cm}^3$ . Por outro lado, as amostras preparadas por prensagem uniaxial apresentaram densidade a verde de  $2,51 \text{ g/cm}^3$ .

Na tabela 01, são apresentados valores de densidade das amostras conformadas tanto por colagem, como por prensagem uniaxial e, sinterizadas a  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  em diversos tempos de

patamar de sinterização. Os valores de densidade relativa foram calculados assumindo-se amostras com estrutura cristalina na fase tetragonal, com densidade teórica de  $6,1 \text{ g/cm}^3$ <sup>(11)</sup>.

Tabela 01. Densidades relativas dos corpos de prova

Tempo de sinterização (horas)	Densidade relativa (%)	
	Colada	Prensada
3	93,6	86,2
4	95,1	85,4
5	95,1	87,2
6	95,6	95,1

Os valores determinados das densidades após a sinterização mostram que as amostras conformadas por colagem apresentaram densidades relativas maior que as amostras conformadas por prensagem. Evidentemente, após tempos excessivos de sinterização nesta temperatura, os efeitos de conformação deixam de ter influência marcante no aumento da densidade<sup>(12)</sup>. Após 6 horas de tratamento térmico, as densidades das amostras provenientes dos dois processos de conformação praticamente se igualam.

As superfícies de fratura das amostras sinterizadas a  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  por 05 horas, foram observadas no microscópio eletrônico de varredura. As Figuras 06 e 07 apresentam as micrografias relativas às amostras conformadas por colagem e por prensagem uniaxial, respectivamente.

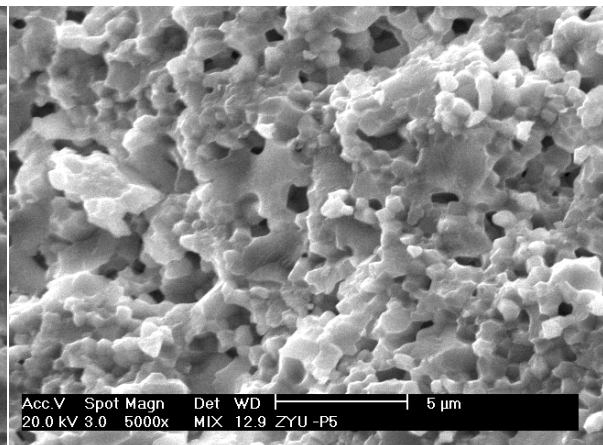
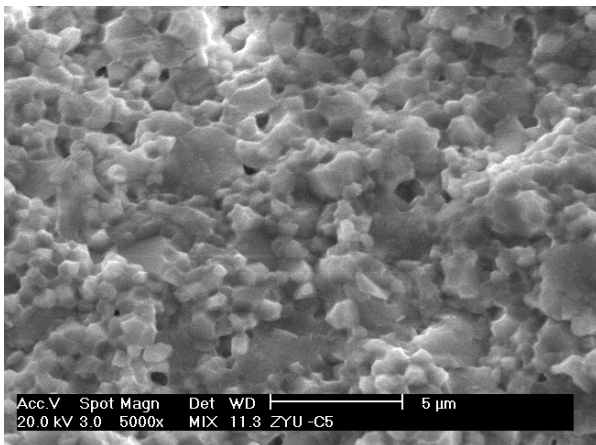


Fig. 6 Micrografia da superfície de fratura de amostra conformada por colagem (MEV).

Fig. 7 Micrografia da superfície de fratura de amostra conformada por prensagem uniaxial (MEV).

Comparando-se as micrografias das figuras 6 e 7, observa-se que não ocorre diferenças significativas na morfologia dos grãos, mesmo após 5 horas de sinterização a 1500°C. Entretanto, a porosidade remanescente na amostra prensada é visivelmente superior à da amostra conformada por colagem a partir da suspensão otimizada.

#### 4. Conclusão

Determinaram-se, neste estudo, as condições adequadas para obtenção de suspensões estáveis de  $ZrO_2-3Y_2O_3$ , obtida e estabilizada no IPEN, cujos valores são: teor de sólidos de 60%, concentração de ácido cítrico de 2,0 %, e pH = 10. Nestas condições, obteve-se viscosidade igual a 48,5 mPa.s, a uma taxa de cisalhamento de  $40\text{ s}^{-1}$ .

O ácido cítrico mostrou-se adequado para utilização como estabilizante para suspensões coloidais à base de zircônia.

As amostras conformadas por colagem a partir das suspensões otimizadas apresentaram valores de densidade de 95,1 % da teórica, microestrutura fina e mais homogênea quando comparadas com as amostras conformadas por prensagem e sinterizadas nas mesmas condições.

#### Referências bibliográficas

1. D.L. Porter; A. H. Heuer, Mechanism of toughening partially stabilized zirconia(PSZ). *J. Am. Ceram. Soc.* 60 (3-4), p.183-184, 1977.
2. E.C. Subbarao, Zirconia an overview, *Advances in Ceramics*, A.H. Heuer, L.W. Hobbs(eds), The American Ceramic Society, v. 3, 01-24, 1981.
3. C.A.B. Menezes; F. Menezes; V. Ussui; D.R. R., Lazar; J.O.A. Paschoal, Conformação de peças cerâmicas  $ZrO_2-Y_2O_3$  por colagem de barbotinas. *Anais do 12º CBECIMAT*, Águas de Lindóia, SP, v.1, 129-132, 1996.
4. J. S. Reed, “Principles of Ceramics Processing”, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc. USA, 1995.
5. F. Shojai, A.B.A. Pettersson, T. Mäntylä, J.B. Rosenholm, Electrostatic and electrosteric stabilization of aqueous slips of 3Y-ZrO<sub>2</sub>, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, 277-283, 2000.
6. R.J. Hunter, “Zeta Potential in Colloid Science”, Academic Press, London, 1981.

7. R. Moreno, The role of the slip additives in the tape casting technology: part I- solvents and dispersants. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 71, 1521-1527, 1992.
8. P.Hidber, T. Graule, L. Gauckler, Citric Acid – A dispersante for aqueous alumina dispersions. *J. Amer. Ceram. Soc.* 79(7):18957-76, 1996.
9. S. Biggs; P.J. Scales; Y.K. Leong; T.W. J. Healy, Effects of citrate adsorption on the interactions between zirconia surfaces, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 (17): 2921-2928, 1995.
10. I.R. Oliveira, A.R. Studart, R.G. Pillegi, V.C. Pandofelli, “Dispersão e Empacotamento de Partículas, Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico”, ed. Fazendo Arte, 2000, São Paulo, Brasil, 224 p.
11. R.P. Ingel; D. Lewis III, Lattice parameters and density for Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized ZrO<sub>2</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.* , 69 (4): 325-332, 1986.
12. R. Moreno, J. Requena, J.S. Moya, Slip Casting of Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal. *J. Am. Ceram. Soc.*, 47(12): 1036-1040, 1988.

**Agradecimentos:** Os autores agradecem à FAPESP/SP, pelo apoio financeiro e aos técnicos Daniela Maria Ferreira e René Ramos de Oliveira, pelo apoio laboratorial.

## ABSTRACT

### Preparation of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aqueous suspensions for slip casting forming

#### Summary

Aqueous suspensions of Yttria-doped zirconia powder (3Y-ZrO<sub>2</sub>) produced in IPEN were studied. The stability of the suspensions was evaluated in terms of zeta potential, apparent viscosity and the concentration of the dispersant as a function of pH. The rheologic behavior using 60 wt % in solid was studied. The samples slipped casting in plaster moulds from the suspensions prepared in the optimized conditions were sinterized and after that the microstructure and density values were compared with the results obtained to zirconia samples, conformed by pressing and sinterized in the same conditions. The preliminary conclusions of this study, allowed the establishment of the appropriate conditions, for the

preparation of stable suspensions of ZrO<sub>2</sub>-3% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with 60% in solids, obtained in IPEN to produce dense sintered pieces.