

666-3/7 C749C.94,1,2,3

IPEN-DOC-  
5208

## MEIOS DE MOAGEM DE $ZrO_2-Y_2O_3$

Valter Ussui, Fredner Leitão e José Octavio A. Paschoal

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Comissão Nacional de Energia Nuclear

C.P. 11049, Pinheiros, CEP 05499-970, São Paulo, S.P.

### RESUMO

O presente trabalho descreve os experimentos realizados com a finalidade de obter meios de moagem de zircônia estabilizada com ítria a 3 mol% feitos com matéria prima produzida em operações experimentais de um processo de coprecipitação em meio aquoso na Usina piloto de zircônio do IPEN. Os pós de zircônia estabilizada obtidos foram prensados na forma de cilindros e sinterizados a 1500°C por 1 hora. As peças cerâmicas produzidas foram testadas como meio de moagem, apresentando boa resistência ao-desgaste e eficiência na moagem de pós de zircônia.

### ABSTRACT

This paper describes an experiment carried out to test yttria 3 mol% stabilized zirconia as a grinding media. The Powders were produced in experimental operations of a wet chemical coprecipitation process at the Zirconium Pilot Plant in IPEN. The stabilized zirconia powders obtained were cold pressed in to cylindrical shapes and sintered at 1500°C for 1 hour. The ceramics produced presented good wear resistance and were found to be efficient as zirconia powders grinding media.

## 1-INTRODUÇÃO

A zircônia estabilizada com óxidos di ou trivalentes é reconhecidamente um importante insumo para a cerâmica avançada em razão das diferentes propriedades que apresenta ao se variar os teores de óxido estabilizante(dopante)<sup>1,2</sup>. Quando este está presente em quantidade suficiente para a estabilização de sua estrutura tetragonal ou da estabilização parcial da zircônia, o produto obtido encontra aplicação como cerâmica estrutural ou resistente à abrasão. Adotou-se a rota da precipitação simultânea de hidróxidos por apresentar pós de zircônia estabilizada de boa qualidade e de custo relativamente baixo<sup>3</sup>. As condições de processo foram definidas em estudos prévios em escala de laboratório<sup>4</sup>.

Os processos que utilizam a rota da coprecipitação necessitam que as matérias primas utilizadas sejam solúveis. Desta forma, compostos como o sulfato básico de zircônio e o hidróxido de zircônio que são excelentes precursores para a obtenção de sais solúveis de zircônio são fundamentais para o seu desenvolvimento, No entanto apresentam a desvantagem de alterar suas propriedades com o decorrer do tempo, tornando-se apenas parcialmente solúveis, mesmo em ácidos fortes como o sulfúrico, nítrico ou clorídrico. O carbonato básico de zircônio, que é obtido a partir do sulfato básico de zircônio, apresenta melhor solubilidade em ácidos, a não contaminação com íons como o sulfato e a estabilidade frente a estocagem por longos períodos. Os três compostos citados acima como precursores são produzidos na Usina de zircônio do IPEN, os dois primeiros como produtos de suas etapas intermediárias, e o terceiro com resultado de um desenvolvimento experimental<sup>5</sup>.

O presente trabalho descreve os experimentos realizados visando testar meios de moagem de zircônia estabilizada com ítria a 3 mol%, obtidos a partir de pós produzidos em processo de coprecipitação de hidróxidos. O processo para a síntese de pós de zircônia estabilizada, em escala de laboratório, resulta em pós de qualidade adequada para estes testes. Para a produção de matéria prima em quantidade suficiente, adaptou-se o processo para operar em escala ampliada utilizando as instalações da Usina Piloto de zircônio do IPEN. Em razão dos custos e da sua disponibilidade, utilizou-se como matéria prima para o ítrio o carbonato de ítrio com 75% de  $Y_2O_3$  da Nuclemon.

## 2-PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O procedimento utilizado na síntese dos pós foi o da coprecipitação de hidróxidos adaptado às condições existentes na Usina. A figura 01 mostra um diagrama esquemático do processo. A preparação de soluções foi feita em um tanque de fibra de vidro reforçada com resina estervinílica. A precipitação foi realizada em um reator de aço inox com agitador mecânico e a filtração e as lavagens superficiais foram feitas em um filtro de aço inox, e incluem lavagens com água e com álcool etílico. As etapas de secagem e calcinação foram feitas em laboratório. Em cada operação produziu-se cerca de 1 Kg de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria.

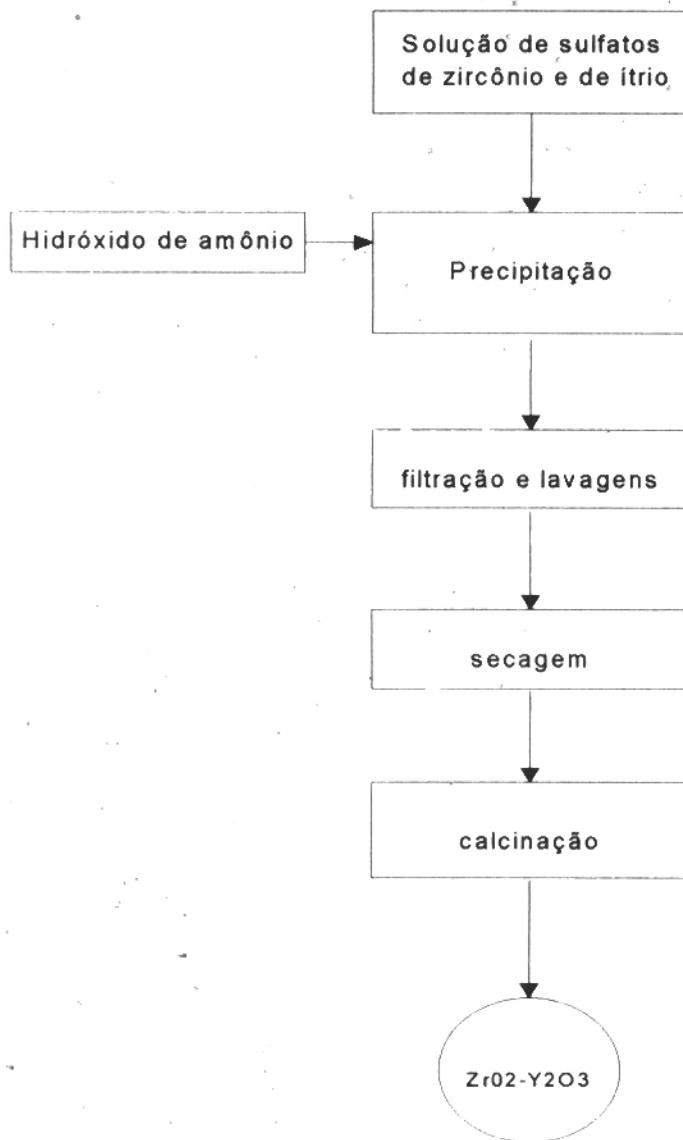


Figura 1. Diagrama esquemático do procedimento experimental

Os pós de zircônia-ítria obtidos foram submetidos a moagem de 12 horas em potes de plástico com bolas de alumina e prensados na forma de cilindros de 10 e 20 mm de diâmetro em uma prensa uniaxial com pressão de 100 MPa. A sinterização foi efetuada ao ar a 1500 °C por 1 hora.

As matérias primas utilizadas foram o carbonato básico de zircônio e o carbonato de ítrio da Nuclemon, a tabela 01 mostra as principais impurezas presentes nestes materiais. Os demais reagentes como ácido sulfúrico, álcool etílico e hidróxido de amônio foram grau técnico. A caracterização dos produtos foram feitas utilizando técnicas de análises químicas, difratometria de raios X, análise de tamanho de partículas por sedígrafo, análise de superfície específica pelo método de BET, espectrometria de fluorescência de raios-X, espectrometria de plasma e outros.

Tabela 01. Principais impurezas das matérias primas

carbonato básico de zircônio		carbonato de ítrio	
Elemento	teor* (%)	Elemento	teor* (%)
Al	0.01	Dy	14.50
Si	0.03	Eu	0.05
Ti	0.05	Gd	2.10
Mn	0.01	Ho	2.60
Fe	0.01	La	0.50
		Nd	0.30
		Pr	0.20
		Sm	0.20
		Tb	1.50

\*teores de impurezas em relação à massa total dos elementos presentes.

O carbonato básico de zircônio seco contém cerca de 25% carbonatos e 0.13% de enxofre na forma de sulfatos. O teor de ítrio no carbonato de ítrio é de 78%. A técnica da espectrometria de plasma não analisa todas as terras raras.

### 3-RESULTADOS E DISCUSSÃO

A torta obtida após as operações de precipitação e lavagens com água e álcool apresenta coloração branca, como os produtos obtidos em laboratório. Após secagem, torna-se levemente acinzentada e após a calcinação, torna-se mais escura. Os produtos com a mesma composição obtidos em laboratório tem cor creme, e os produtos da usina apresentam coloração marron claro, provavelmente devido à presença de impurezas originadas de incrustações nos tanques, reatores e filtros da usina, das impurezas originárias do desgaste dos equipamentos e daqueles presentes nos reagentes de grau técnico utilizados.

Após o processo de moagem, obteve-se pós com partículas de diâmetro médio ao redor de 1  $\mu\text{m}$ , e área superficial de 38  $\text{m}^2/\text{g}$ , contra 0.2  $\mu\text{m}$  e 100  $\text{m}^2/\text{g}$  obtidos nos produtos do laboratório. Este resultado é provavelmente devido às operações de filtração e lavagens na escala ampliada, que não tem a mesma eficiência da escala em laboratório, resultando em um aumento no nível de água residual, o que provoca o aparecimento de aglomerados fortes.

A conformação dos pós na forma de cilindros em prensa uniaxial resultou em peças com densidade a verde de cerca de 30% da densidade teórica, resultado semelhante aos obtidos em laboratório.

Após sinterização, as peças cerâmicas apresentaram densidades hidrostáticas ao redor de 96.5% da densidade teórica, enquanto as peças produzidas em laboratório apresentaram valores ao redor de 98%. As peças apresentam coloração bege em tons levemente mais escuros que as peças com a mesma composição obtidas em escala laboratorial. As análises de difração de raios X mostraram que a sua estrutura cristalina é quase totalmente tetragonal.

Os testes de moagem foram feitos utilizando potes de plástico (polietileno) e pós de zircônia como material a ser moído. As massa dos cilindros foram pesadas após cada etapa de moagem como forma de se aferir o desgaste das peças. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Perda de massa dos cilindros no decorrer das moagens

Tempo de moagem (horas)	Massa pesada (gramas)	Perda de massa (%)
0	105.8	--
4	105.4	0.4
19	103.3	2.1
34	103.1	0.1

Após esta etapa de moagens, cerca de 5% dos cilindros apresentaram defeitos como trincas e rachaduras que são aparentemente provenientes de imperfeições nas operações de prensagem/conformação. Os demais cilindros continuaram a ser utilizadas e não apresentaram defeitos mesmo com tempo de uso superior a 100 horas. Observou-se também que a coloração dos cilindros tornou-se mais clara com a sua utilização. Os pós de zircônia utilizados como material a ser moído apresentaram, após a moagem, tamanho médio de partículas de cerca de  $0.20\mu\text{m}$ , resultados reproduzidos em 09 experimentos. Em moagens manuais utilizando almofariz de ágata, os pós produzidos em geral não atingem estes valores, apresentando valores médios ao redor de  $1\mu\text{m}$ .

#### 4. CONCLUSÕES

Os estudos para a produção e testes de meios de moagem de zircônia estabilizada com ítria produzidas no IPEN mostraram que os cilindros produzidos apresentam boa resistência ao desgaste e são eficientes na moagem de pós de zircônia. As operações do processo de coprecipitação de hidróxidos em escala ampliada, ainda que necessitem de ajustes, resultam em pós de qualidade adequada à aplicação proposta.

**Agradecimentos:** Aos colegas da Usina de zircônio, pela produção dos pós, ao colega Luis A. Genova pelo auxílio na preparação das peças.

### 5-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1-Farmworth,F;Jones,S.L.;McAlpine,I;"The Production, Properties and Uses Of Zirconium Chemicals" Magnesium Elektron Special Publication N° 40. Royal Society of Chemistry.

2-Subbarao,E.C."Zirconia an Overview" Advances in Ceramics,vol 3, p1, A.H. Heuer and L.W.Hobbs(Ed)1981.

3-Haberko ,K."Characteristics and Sintering Behaviour of Zirconia Ultrafine Powders" Cerm. Int.,5,148(1979)

4-Ussui,V; Leitão,F; Paschoal,J.O.A. "Síntese de  $ZrO_2-Y_2O_3$  por coprecipitação" Trabalho apresentado no 36º Congresso Brasileiro de Cerâmica em Caxambu,MG.1992.

5-Ussui,V; Leitão,F; Paschoal,J.O.A. "Obtenção de Carbonato Básico de Zircônio" Trabalho apresentado no 34º Congresso Brasileiro de Cerâmica em Blumenau,SC.1990.