

## MOAGEM DE ALTA ENERGIA EM PÓS DE ZIRCÔNIA-TITÂNIA SINTETIZADOS POR CO-PRECIPITAÇÃO

Cristiano M.B. Silva; Juliana Marchi; Dolores R.R. Lazar; Valter Ussui.

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CEP 05508-000 Cidade Universitária, São  
Paulo – SP. [vussui@ipen.br](mailto:vussui@ipen.br)

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Ipen

### RESUMO

*Cerâmicas à base de zircônia são conhecidas pelas suas destacadas propriedades mecânicas como dureza e tenacidade à fratura e, em aplicações biomédicas, são classificadas como bioinertes. Por seu turno, cerâmicas de titânia têm sido estudadas pela capacidade de se ligar diretamente ao tecido ósseo, sendo, porém, estruturalmente frágeis. As propriedades das cerâmicas são fortemente dependentes das características físicas e químicas dos pós precursores. No presente trabalho apresenta-se os estudos realizados para a síntese de pós cerâmicos de zircônia-titânia pela rota da coprecipitação, enfatizando o processo de condicionamento por moagem de alta energia em moinho tipo atritor, a classificação do produto obtido em peneiras vibratórias e conformação de amostras na forma de pastilhas cilíndricas seguida de sinterização a 1500 °C por 01 hora. Os produtos obtidos nas várias etapas foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X, adsorção gasosa de nitrogênio (BET) e análises granulométricas (Cilas).*

*Palavras chave: zircônia, titânia, moinho atritor, coprecipitação.*

## 1. Introdução

Cerâmicas à base de zircônia são amplamente conhecidas por sua resistência ao ataque químico e choque térmico, e quando apropriadamente estabilizadas com aditivos como ítria, céria ou outros óxidos de terras raras, exibem destacadas propriedades mecânicas e ou elétricas. De fato, cerâmicas de zircônia estabilizadas na fase tetragonal são reconhecidas como aquelas com maior resistência e tenacidade à fratura entre as cerâmicas de uma única fase<sup>(1)</sup>, e quando estabilizadas na fase cúbica, são ainda as mais empregadas na preparação de componentes para células a combustível do tipo óxido sólido<sup>(2)</sup>. Por seu turno, as cerâmicas à base de titânia destacam-se pelas propriedades superficiais, sendo amplamente empregadas como catalisadores, como material dielétrico<sup>(3)</sup> e mais recentemente, tem sido propostas como biomateriais, pela capacidade de se formar ligações com tecidos ósseos<sup>(4)</sup>.

As propriedades de materiais cerâmicos são fortemente dependente das características físicas dos seus pós precursores e das técnicas de processamento empregadas na sua conformação. Entre as alternativas que têm sido propostas para a preparação de cerâmicas com propriedades melhoradas, destaca-se a utilização de pós com dimensões nanométricas<sup>5</sup>. Contudo, o processamento de pós cerâmicos com dimensões nanométricas podem apresentar características diferenciadas daquelas associadas aos pós convencionais. O aumento na área superficial dos pós resulta em menor fluidez, em razão do maior atrito e os pós têm uma maior tendência para a formação de aglomerados. Entre outras conseqüências da elevada reatividade dos pós, os processos de sinterização ocorrem em menor temperatura, pois o processo de crescimentos de grãos é mais acelerado e precisa ser controlado porque resulta na degradação das propriedades. Revisões detalhadas sobre o tema podem ser encontradas na literatura.<sup>(5, 6)</sup>

Em trabalho previamente publicado<sup>(7)</sup>, os autores estudaram o comportamento de pós de zircônia estabilizada com 8 mol% de ítria (8YSZ) após tratamento térmico com temperatura de calcinação variando de 600 a 800 °C e submetendo o produto obtido a um processo de moagem de alta energia (moinho tipo atritor) seguido de classificação em peneira vibratória. Os pós

submetidos a este tratamento resultaram em cerâmicas constituídas de grãos com menores dimensões e microestrutura mais uniforme.

Em vista deste comportamento, o presente trabalho visa observar o efeito de tratamentos térmicos (calcinação) com temperaturas relativamente baixas (600 °C), seguido de moagem de alta energia e classificação em peneiras vibratórias, na microestrutura de cerâmicas de zircônia-titânia sintetizadas por coprecipitação. Os pós sintetizados foram submetidos a processamentos cerâmicos e as amostras assim preparadas foram caracterizadas.

## **2. Procedimento experimental**

As matérias-primas para o processo de síntese foram solução de oxiclreto de zircônio (99,8% ZrO<sub>2</sub>), solução de cloreto de titânio preparada no Ipen a partir de óxido de titânio comercial, ambas preparadas no Ipen, e demais reagentes grau PA.. O processo de coprecipitação, descrito em detalhes em trabalho previamente publicado<sup>8</sup>, consiste, em descrição sucinta, na mistura das duas soluções e sua adição a uma solução de hidróxido de amônio, mantendo-se o pH da solução em torno de 10, seguida de filtração e lavagem do precipitado assim obtido, sucessivamente com água, etanol e butanol, destilação azeotrópica em butanol e calcinação a 600 °C. Na tabela 01 apresenta-se a codificação e a composição das amostras. Em vista da fragilidade inerente às amostras de zircônia pura, estabilizou-se a zircônia com 3 mol% de ítria (3YTZP), pela adição de de cloreto de ítrio à solução de partida. O procedimento de moagem foi realizado em um moinho tipo atritor por 24 horas com meios de moagem de zircônia, enquanto a classificação foi realizada com peneiras padronizadas com granulometrias de 60, 150, 270, 325 e 500 mesh na série Tyler. Os pós foram conformados por prensagem uniaxial em matriz cilíndrica de 10mm de diâmetro e a sinterização foi realizada por meio de dois procedimentos diferentes. No primeiro utilizou-se uma rampa de aquecimento de 10 °C/min. até 1500 °C, por 1 hora e no segundo procedimento, a rampa de aquecimento inicial foi de 5 °C/min. até 800 °C, mantendo-se esta por 01 hora, seguida de rampa de 10 °C/min. até 1500 °C

por 01 hora. Os pós foram caracterizados quanto à sua área superficial por absorção gasosa de N<sub>2</sub> (Quantachrome Nova 1000), distribuição granulométrica por difração a Laser (Cilas 1064) A estrutura cristalina dos pós cerâmicos e das cerâmicas foi determinada por difração de raios X (Rigaku DMAX 2000) e a microestrutura das cerâmicas foi observada em um microscópio eletrônica de varredura (Philips XL 30). As densidades das cerâmicas foram determinadas por uma técnica de imersão baseada no princípio de arquimedes (ASTM C-20-00).

Tabela 01. Composição e codificação das cerâmicas de zircônia titânia.

Amostra	Composição (mol%)	
	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
TZP	100*	0
ZT2	60	40
ZT3	50	50
ZT4	40	60
ZT5	0	100

\* 3Y-TZP

### 3. Resultados e discussão

Na figura 01 apresentam-se as curvas de distribuição granulométrica dos pós. De uma forma geral, o tamanho médio dos pós se situa ao redor de 1-2 micras, e observa-se uma tendência a uma distribuição bimodal, tendência menos acentuada na amostra ZT2. Ressaltando-se ainda que na técnica empregada, os resultados refletem a presença de aglomerados. Na figura 02 são apresentadas os padrões de difração de raios X dos pós cerâmicos, e observa-se que após o tratamento a 600 °C, a estrutura cristalina das amostras TZP e ZT5 tendem a serem cristalinas, mas as demais são amorfas.

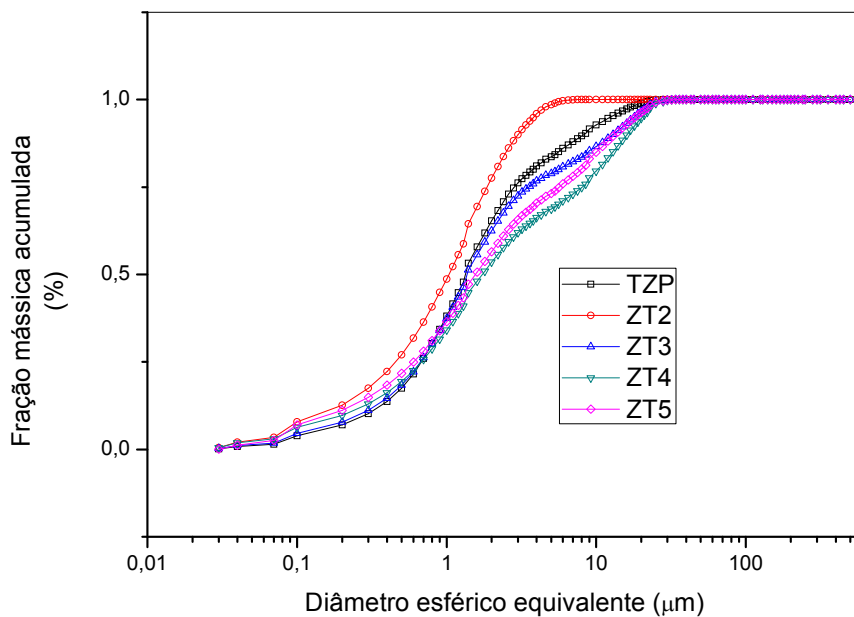


Figura 01. Curvas de distribuição granulométrica dos pós cerâmicos de zircônia-titânia após calcinação a 600°C e separação em peneira vibratória.

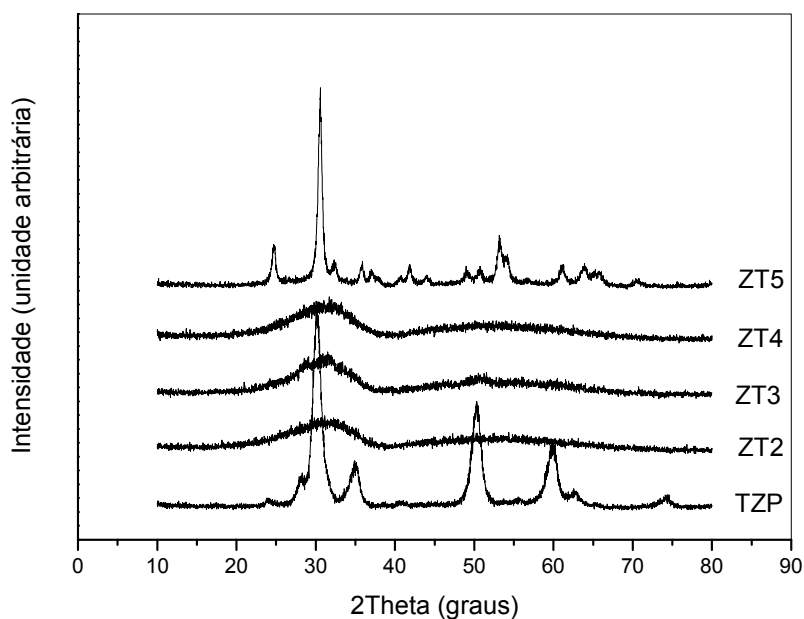


Figura 02. Padrões de difração em raios-X dos pós cerâmicos de zircônia-titânia após calcinação a 600°C e separação em peneira vibratória.

As amostras sinterizadas com o processo da rampa de aquecimento direta resultaram em corpos cerâmicos com grandes trincas, não retendo a integridade da pastilha, com exceção da amostra TZP, que todavia também não resultou em corpo cerâmico denso. As amostras desta série foram desconsideradas para o restante das caracterizações.

Por seu turno, o processo de sinterização com patamar em 800 °C resultou em cerâmicas densas, mas com trincas macroscópicas nas amostras ZT4 e ZT5. A área superficial dos pós e a densidade determinada é apresentada na tabela 02, onde observa-se que a área específica dos pós é elevada, embora os resultados não tenham sido homogêneos, e a densidade das cerâmicas são bastante próximas das densidades teóricas não obstante algumas trincas observadas

Tabela 02. Área superficial dos pós e densidades hidrostáticas das amostras cerâmicas e comparação com densidade teórica/calculada.

Amostra	Área Superficial (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Densidade hidrostática (g. cm <sup>-3</sup> )	Densidade relativa (%)
TZP	114	5,95	99*
ZT2	63	5,11	99**
ZT3	151	5,01	99**
ZT4	160	4,68	96**
ZT5	57	4,22	99*

\*em relação ao TZP(6,01 g.cm<sup>-3</sup>) e TiO<sub>2</sub> na fase rutilo(4,24 g.cm<sup>-3</sup>)

Na figura 03 apresentam-se as micrografias MEV das superfícies de fratura das amostras estudadas. Observa-se que a amostra TZP é formada por grãos com dimensões abaixo de 01 μm e a superfície de fratura é predominantemente intergranular, enquanto a amostra ZT5 é formada de grãos com dimensões acima de 10 μm e a superfície de fratura é quase integralmente intragranular. As demais amostras apresentam um comportamento intermediário, com grãos com dimensões de 01 a 10 μm e superfície de fratura nos modos intragranular e intergranular.

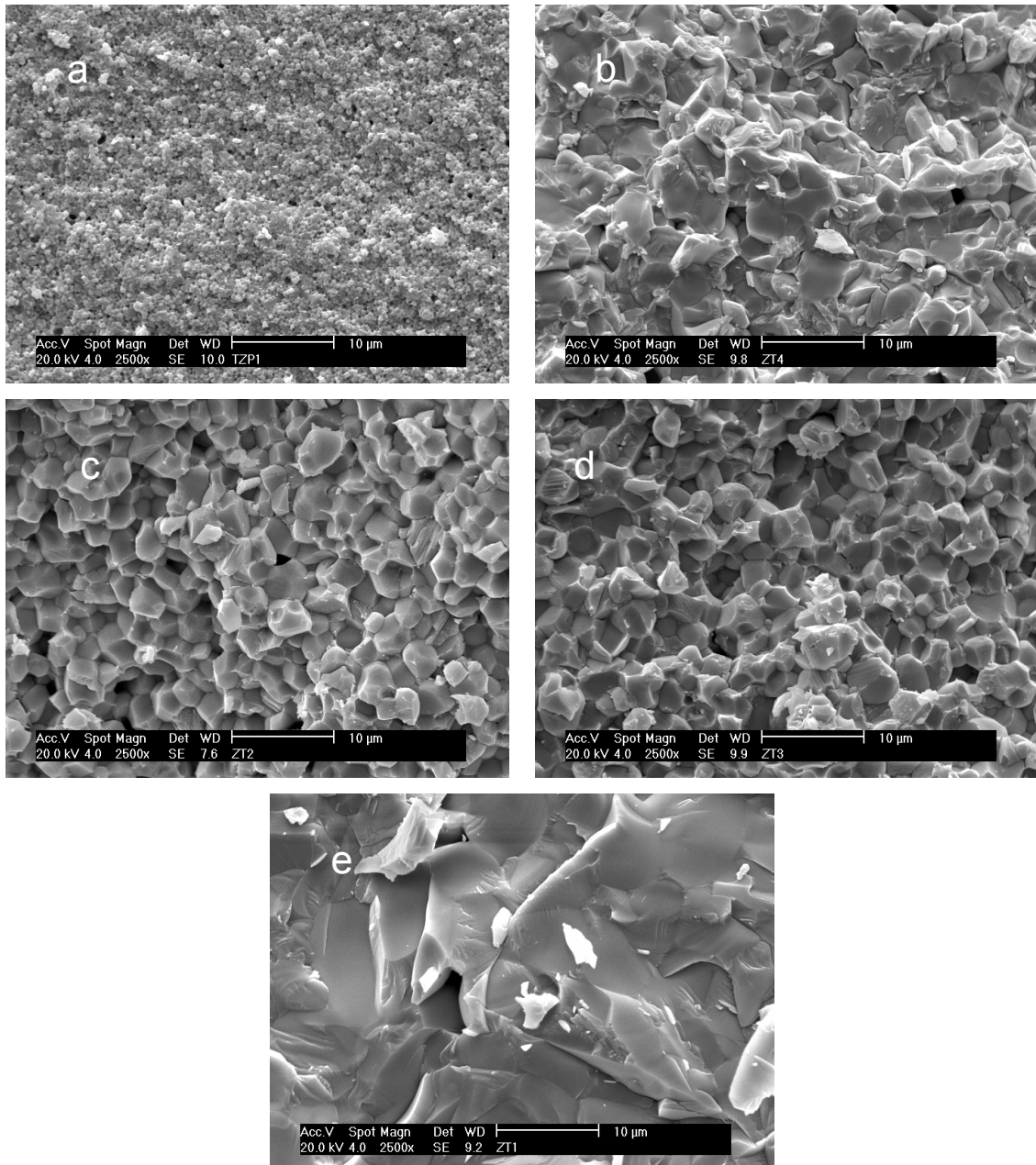


Figura 03. Micrografias MEV da superfície de fratura das amostras cerâmicas sinterizadas a 1500°C por 01 hora com patamar de 01 hora a 800 °C, onde **a**, **b**, **c**, **d** e **e** correspondem às composições TZP, ZT2, ZT3, ZT4 e ZT5, respectivamente.

Os padrões de difração das cerâmicas sinterizadas a 1500 °C com patamar de 800°C são apresentados na figura 03. Na amostra TZP podem ser observadas as inflexões características da zircônia na fase tetragonal, enquanto nas demais observa-se que são formadas por uma mistura de duas

fases de titanato de zircônio,  $ZrTiO_4$  e  $ZrTi_7O_{24}$  e de baddeleyta, ou zircônia na fase monoclinica.

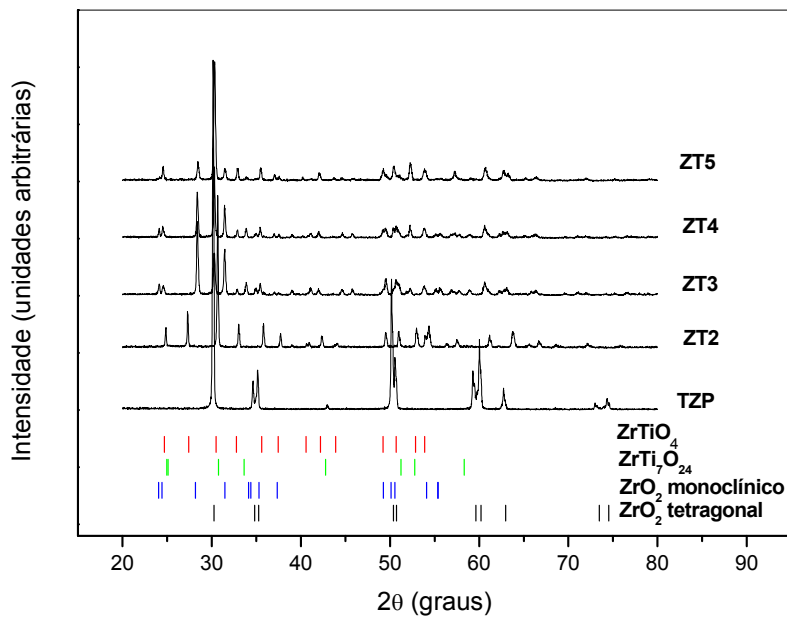


Figura 04. Padrões de difração em raios-X das cerâmicos de zircônia-titânia após sinterização a  $1500^{\circ}C$  com patamar de  $800^{\circ}C$  por 01 hora.

Em trabalhos anteriores<sup>(9)</sup> verificou-se que em cerâmicas de zircônia-titânia, a adição de ítria resulta em significativa melhora nas propriedades mecânicas. Ao mesmo tempo, sabe-se que o limite de solubilidade da titânia, quando em soluções sólidas onde a matriz é zircônia, está limitada a cerca de 30%. No presente trabalho buscou-se estudar composições com maiores concentrações de titânia visando possíveis aplicações em biomateriais.

#### 4. Conclusões

Os resultados mostraram que a condição de síntese e processamento de pós cerâmicos à base de zircônia e titânia adotados neste trabalho, como a redução na temperatura de calcinação, moagem de alta energia e a classificação em peneira vibratória resulta em pós cerâmicos com excelentes características físicas, destacando-se as reduzidas dimensões dos tamanhos



de partículas, elevada área superficial, boa densificação, quando utilizado procedimento alternativo de sinterização, e a homogeneidade na microestrutura da cerâmica. Contudo ainda são necessários ajustes na integridade da cerâmica, em razão das trincas observadas em algumas delas. Este comportamento pode ser atribuído às características intrínsecas da cerâmica. Estes ajustes incluem alterações na composição química da cerâmica, como a adição de dopantes como a ítria e a definição de um procedimento de sinterização que atinja elevadas mas não favoreça o crescimento de grãos.

Agradecimentos: Os autores agradecem a René R. Oliveira, Celso V. de Moraes, Nildemar A. M. Ferreira e Joana Andrade pelo apoio nas caracterizações e na execução dos experimentos.

#### 4. Referências bibliográficas

- 
- 1 HANNINK, R.H.J.; KELLY, P.M.; MUDDLE, B.C. Transformation toughening in zirconia – containing ceramics.  
*J. Am. Ceram. Soc.*, v.83, n.3, p.461-487, 2000.
  - 2 FERGUS, J.W., Electrolytes for solid oxide fuel cells,  
*J. Power Sources*, v.162, p. 30-40, 2006.
  - 3 LEE, G.H.; ZUO, J.M. Growth and Phase Transformation of Nanometer-Sized Titanium Oxide Powders Produced by the Precipitation Method.  
*J. Am. Ceram. Soc.*, v.87, n.3, p.473-479, 2004.
  - 4 KOKUBO, T.; MATSUSHITA, T.; TAKADAMA, H.; Titania-based bioactive materials.  
*J. Eur. Ceram. Soc.* V.27, p. 1553-1558, 2007.
  - 5 BOWEN, P.; CARRY, C. From powders to sintered pieces: forming, transformations and sintering of nanostructured ceramic oxides.  
*Powder Technology*, v. 128, p. 248-255, 2004.
  - 6 BINNER, J.; VAIDHYANATHAN, B. Processing of bulk nanostructured ceramics.  
*J. Eur. Ceram. Soc.* V.28, p. 1329-1339, 2008.
  - 7 SILVA, C.M.B.; SANTANA, L.P.; LAZAR, D.R.R.; USSUI, V. O efeito da temperatura de calcinação nas características de pós de zircônia estabilizada com 8 mol% de ítria: comparação entre pós cerâmicos comercial e sintetizada no ipen. In: 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, SC. *Anais...* São Paulo, ABC, 2008, p. 1-12. Ref. 02-013.
  - 8 USSUI, V.; LEITÃO, F.; YAMAGATA, C.; MENEZES, C.A.B.; LAZAR, D.R.R.; PASCHOAL, J.O.A., Synthesis of ZrO<sub>2</sub> based ceramics for applications in SOFC  
*Mater. Sci. Forum*, v.416-417, p. 681-686, 2003.

---

9 Ussui, V. *Preparação e caracterização de cerâmicas de ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> para aplicações em células a combustível do tipo óxido sólido*. 2003, 128p. Tese (Doutorado em tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

### Abstract

#### **High energy milling of zirconia-titania powders synthesized by coprecipitation**

Zirconia based ceramics are known by its remarkable mechanical properties as hardness and fracture toughness and in biomedical applications are classified as bioinert. By its turn, titania ceramics has been studied due to its ability to bond directly to bone tissue, but are structurally brittle. Properties of ceramics are strongly dependent of physical and chemical characteristics of its former powders. In the present work, research done for the synthesis of zircônia-titania ceramics by the coprecipitation route are presented, emphasizing the conditioning process through a high energy milling in a atritor mill, classifying of powders in vibratory sieves and forming of cylindrical ceramic samples followed by a sintering process at 1500 °C for 01 hour. The intermediary samples produced in the various steps of the process were characterized by scanning electroni microscope, X-ray diffraction, nitrogen gas adsorption (BET) and granulometric analysis (Cilas).

*Key words: zirconia, titânia, atritor mill, coprecipitation*