

EFEITO DA ADIÇÃO DE TITÂNIA NA SINTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS A BASE DE ZIRCÔNIA PARA APLICAÇÃO EM CONDIÇÕES EXTREMAS

Bruna de S. Constantino^{1*}, Ricardo A. S. Ferreira² e Yogendra P. Yadava²

1 – Centro Multidisciplinar de Bom Jesus da Lapa (CMBJL), Universidade Federal do Oeste da Bahia (UFOB). Av. Dr. Manoel Novaes, 1028, Bom Jesus da Lapa - BA, 47600-000
brunaconstantino8@gmail.com

2 - Departamento de Engenharia de Mecânica (DEMEC), Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, PE.

RESUMO

No presente trabalho, cerâmicas à base de zircônia incorporadas com TiO_2 (titânia) foram produzidas e caracterizadas como candidatas material para uso como revestimento de barreira térmica (TBC). A zircônia foi estabilizada na fase metaestável tetragonal a partir da adição de 24% em peso de MgO (magnésia). Materiais alternativos, como esses, vêm sendo estudados mundialmente com o objetivo de prospectar candidatos para aplicação TBC com comportamento de temperatura melhorado. Titânia foi adicionada à matriz de zircônia-magnésia nas proporções de 0, 7,5, 15 e 22,5% em peso. As amostras compactadas foram sinterizadas por 24 h em ciclos térmicos a 1250 °C. O comportamento das cerâmicas sinterizadas foi avaliado, sendo a identificação da fase investigada por difratometria de raios X e a caracterização microestrutural das cerâmicas sinterizadas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura. Características físicas e mecânicas também foram medidas. Os resultados indicam uma influência positiva do TiO_2 (até 7,5% em peso) no aspecto microestrutural das cerâmicas, com aumento da microdureza acompanhado de redução da porosidade, além de bom efeito na estabilização da fase de zircônia tetragonal.

Palavras-chave: microestrutura; óxido de titânio; óxido de zircônio; sinterização em estado sólido.

INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos avançados são conhecidos por sua capacidade de apresentar características superiores, como resistência a altas temperaturas e à corrosão e boa resistência mecânica. A utilização de revestimentos para uso em altas temperaturas, produzidos a partir de cerâmicas vem se destacando devido à boa capacidade em suportar temperaturas extremas e à necessidade de menor refrigeração a ar, reduzindo também o consumo de combustível e melhorando o desempenho de componentes [1-3].

Óxidos cerâmicos como óxidos de zircônia, alumina, magnésia e os óxidos de terras raras são materiais atrativos para esta aplicação, pois reúnem alta resistência mecânica, estabilidade química e tenacidade à fratura aliada a uma boa resistência ao desgaste e coeficiente de expansão térmica próximo ao ferro e ligas à base de ferro [4].

Cerâmicas à base de óxido de zircônio são amplamente utilizadas como *top coat* de revestimento de barreira térmica, cuja finalidade é fornecer isolamento a componentes metálicos que operam em alta temperatura. A zircônia possui três fases cristalinas: monoclinica (m), tetragonal (t) e cúbica (c) [5]. Suas excelentes propriedades mecânicas estão associadas à estabilização da fase tetragonal metaestável (t-ZrO₂) [6]. A adição de óxidos estabilizantes, como o óxido de ítrio (6-8% em peso) é frequentemente utilizada para este fim. A ítria tem influência na vida em ciclos térmicos oxidantes [7-11]. Também são alcançados benefícios pela estabilização com óxido de cério, cujo material demonstra boa resistência à corrosão [12]. Enquanto a zircônia parcialmente estabilizada com magnésia (Mg-PSZ) apresenta alta resistência ao choque térmico [13].

O presente trabalho tem como objetivo estudar o efeito da adição do óxido de titânio nas propriedades de cerâmicas a base de zircônia estabilizada com óxido de magnésio, motivado pela possibilidade de produzir cerâmicas com potencial para uso como revestimento para aplicações em ambientes expostos em altas temperaturas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Na formulação das cerâmicas, foram utilizados óxidos comerciais de alta pureza: zircônia monoclinica (ZrO₂, 99%, Sigma-Aldrich), óxido de magnésio (MgO, 95%, Vetec) e óxido de titânio (TiO₂, 99%, Sigma-Aldrich).

As amostras cerâmicas foram preparadas através de processo termomecânico. Em que, inicialmente, 24% em peso de magnésia foram incorporados à massa cerâmica. Diferentes teores de óxido de titânio foram adicionados à matriz de zircônia-magnésia - 7,5, 15 e 22,5 (% em peso, a fim de se avaliar a influência da titânia nesta cerâmica. Sendo produzidas, no total, quatro espécimes diferentes, sendo uma amostra de referência em que não foi adicionado TiO₂ e as outras três contendo diferentes teores de titânia, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Exemplo de uma tabela e sua disposição no corpo do texto.

	ZrO ₂ .24MgO (% em peso)	TiO ₂ (% em peso)
CRef	100	0
C7,5	92,5	7,5
C15	85	15
C22,5	77,5	22,5

As matérias-primas foram moídas em moinho de bolas Marconi (modelo MA-500) durante 24 horas, em processo a seco, utilizando cilindro de aço e bolas de alumina. As amostras foram compactadas em por compactação uniaxial, em prensa hidráulica SCHWING SIWA, utilizando uma carga de 10 toneladas.

Em seguida, os corpos verdes foram sinterizados em forno mufla a 1250°C, durante 24h.

A porosidade das cerâmicas sinterizadas foi medida baseando-se no princípio de Arquimedes. A caracterização das fases presentes foi realizada em um difratômetro de raios X Shimadzu (modelo XRD 7000), utilizando velocidade de varredura de 1,00 graus/min, nas faixas de 2 teta de 0 a 90°. A análise da microestrutura das cerâmicas foi realizada em microscópio eletrônico de varredura Tescan (modelo Mira 3).

A dureza Vickers foi medida utilizando um microdurômetro Vickers Importecnica (modelo HVS-5), em que foram oram realizadas dez indentações na superfície lixada e polida.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O valor médio da microdureza Vickers medida é apresentado na Figura 1.

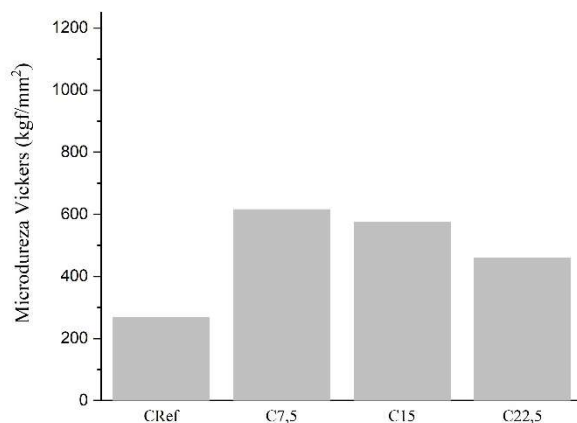


Figura 1: Microdureza Vickers das cerâmicas sinterizadas.

A adição de titânia adicionadas à massa promoveu o aumento da dureza das cerâmicas. Sendo o valor máximo de obtido para a amostra dopada com 7,5% em peso de TiO_2 , valor médio igual a HV615.

A Figura 2 exibe a porosidade aparente das cerâmicas sinterizadas, em função do teor de TiO_2 .

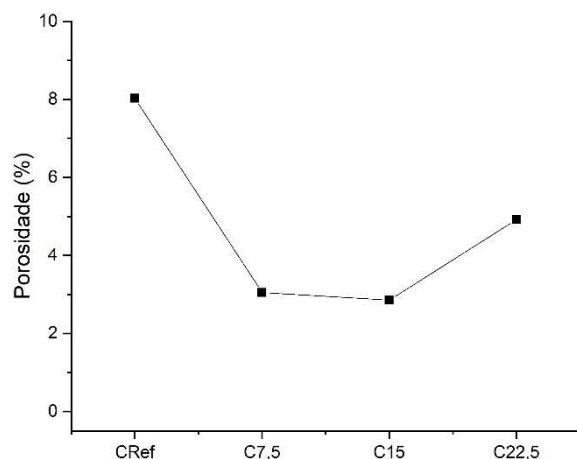


Figura 2: Porosidade aparente das cerâmicas sinterizadas.

Com a adição de titânia, evidenciou-se uma redução da porosidade aparente das cerâmicas, o que indica uma maior efetividade da sinterização nessas amostras. Os menores valores medidos correspondem às amostras C7,5 e C15.

A Figura 3 apresenta os padrões de DRX das cerâmicas sinterizadas.

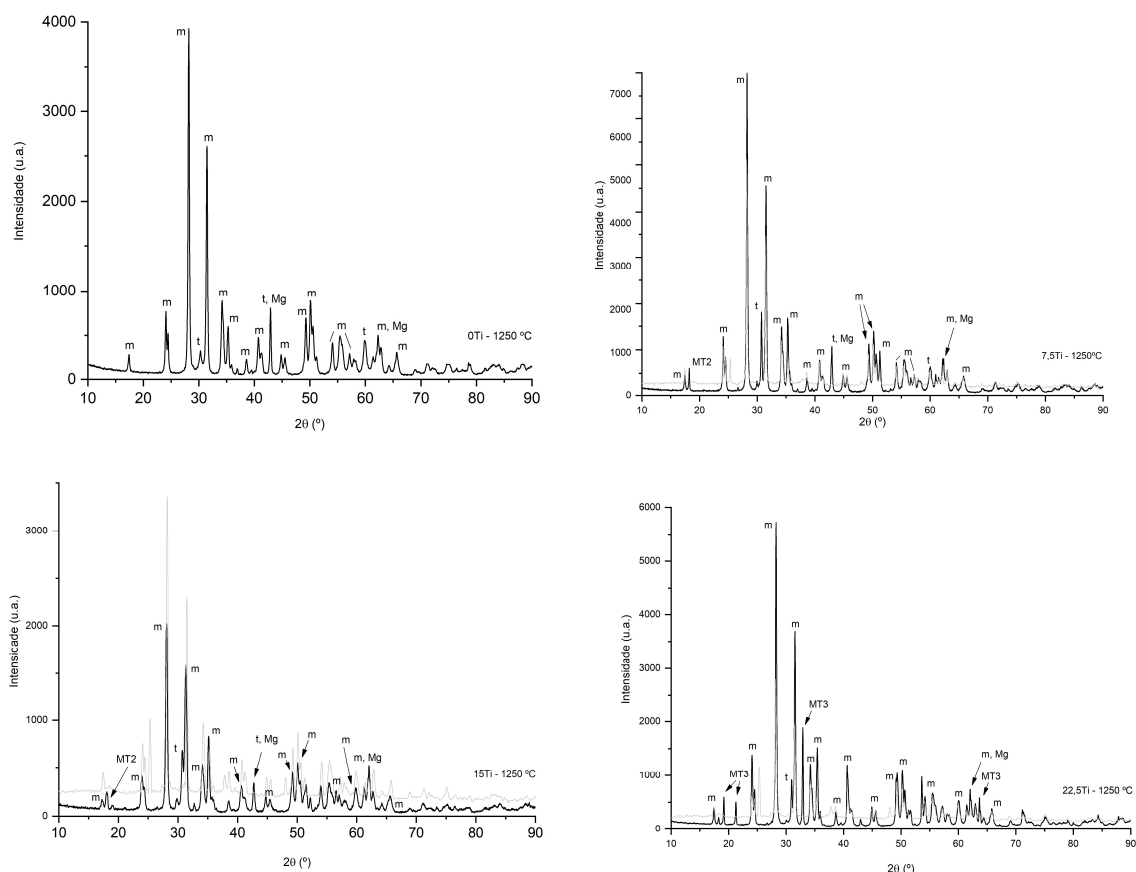


Figura 3: Difratomogramas das cerâmicas sinterizadas.

Os resultados de XRD mostraram que a fase tetragonal foi parcialmente estabilizada pela adição de 24% em peso de magnésia. Em todas as amostras, foram observados picos refratados da fase zircônia monoclinica, além dos de óxido e hidróxido de magnésio. Não foram observados picos relacionados ao óxido de titânio. A adição de 7,5% em peso de TiO_2 promoveu o aumento na intensidade do principal plano cristalino referente à zircônia tetragonal, em $2\theta \sim 31^\circ$. Nesta amostra, verificou-se ainda a formação de dititanato de magnésio, MgTi_2O_5 (MT2), em $2\theta \sim 18^\circ$. A amostra C15 apresenta comportamento semelhante, mas com redução da intensidade da fase tetragonal. A amostra C22,5 apresentou o composto MgTiO_3 (MT3). Acredita-se que a formação das novas fases se deva a reações entre MgO e TiO_2 .

A Figura 4 exibe as imagens de microscopia eletrônica de varredura das cerâmicas sinterizadas a 1250°C , magnificação de 5000x.

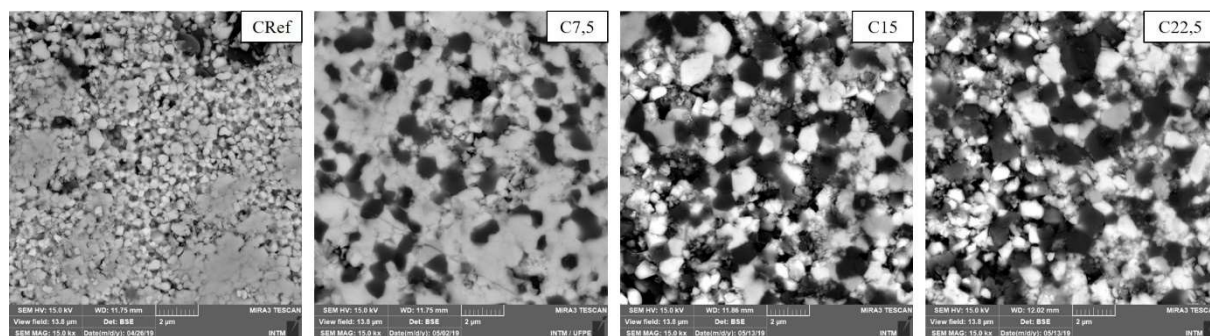


Figura 4: Micrografias das cerâmicas sinterizadas.

As imagens de MEV indicam que as cerâmicas apresentaram partículas bem distribuídas. As amostras dopadas com titânia apresentam grãos poligonais bem conectados e pequena porosidade residual.

CONCLUSÕES

No presente trabalho foram produzidas cerâmicas à base de zircônia, em que foi possível estabilizar a fase tetragonal após o resfriamento, pela adição de 24% em peso de magnésia. A microdureza das cerâmicas é beneficiada pela adição de óxido de titânio, atingindo seu valor máximo para a amostra C7,5. Em geral, uma menor porosidade foi verificada nas amostras contendo titânia, verificado através das imagens de MEV e dos ensaios experimentais para medição da porosidade.. Pequenas quantidades de titânia contribuíram para aumentar a intensidade da fase zircônia tetragonal e também levaram à formação de novas fases, ainda que em baixa intensidade.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro a este projeto de pesquisa.

REFERÊNCIAS

1. MECHAM, M. Out of the Lab. Aviation Week & Space Tech., v. 174, 2012.
2. WILHELMI, C., MACHRY, T., KNOCHE, R., KOCH, D. Processing of oxide/oxide composites for gas turbine applications based on braiding technique. In: 35th INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXPOSITION ON ADVANCED CERAMICS AND COMPOSITES, Daytona Beach, FL, USA, 2011.
3. ZAWADA, L.P., HAY, R.S., LEE, S.S., STAEHLER, J. Characterization and high-temperature mechanical behavior of an oxide/oxide composite. Journal of the American Ceramic Society, v. 86, 2003.
4. LIANG, Y., DUTTA, S.P. Application trend in advanced ceramic technologies. Technovation, v. 21, p. 61–65, 2001.
5. LI, D., LIU, Y., ZHONG, Y., LIU, L., ADOLFSSON, E., SHEN, Z. Dense and strong ZrO₂ ceramics fully densified in <15 min. Advances in Applied Ceramics, v. 118, n. 1–2, p. 23–29, 2019.
6. WU, Z.G., ZHAO, Y.X., LIU, D.S. The synthesis and characterization of mesoporous Silica-Zirconia aerogels. Microporous and Mesoporous Materials, v. 68, p. 127-132, 2004.
7. ALMEIDA, D.S. Estudo de revestimentos cerâmicos sobre substrato metálico, obtidos por deposição física de vapores por feixe de elétrons para aplicação como barreira térmica. 2005, 177p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.
8. PICONI, C., MACCAURO, G. Review: Zirconia as a ceramic biomaterial. Biomaterials, v. 20, p. 1-25, 1999.
9. MACAULEY, C.A., FERNANDEZ, A.N., LEVI, C.G. Phase equilibria in the ZrO₂-YO_{1.5}-TaO_{2.5} system at 1500 °C. Journal of the European Ceramic Society, v. 37, p. 4888–4901, 2017.
10. LAVASANI, H.Q., VALEFI, Z., EHSANI, N., MASOULE, S.T. Comparison of the effect of sintering on the microstructure, micro hardness and phase composition of conventional and nanostructured YSZ TBCs. Ceramics International, v. 43, p. 12497–12504, 2017.
11. BACOS, M.-P., DORVAUX, J.-M., LAVIGNE, O., MÉVREL, R., POULAIN, M., RIO, C., VIDAL-SÉTIF, M.-H. Performance and Degradation Mechanisms of Thermal Barrier Coatings for Turbine Blades: a Review of Onera Activities. Journal Space Lab., v. 3, p. 3-11, 2011.
12. SCHULZ, U., FRITSCHER, K., PETER, M. EB-PVD Y₂O₃ - and CeO₂/Y₂O₃-stabilized zirconia thermal barrier coatings - crystal habit and phase composition. Surface and Coatings Technology, v. 82, p. 259-269, 1996.

13. CAPRONI, E., CARVALHO, F.M.S., MUCCILLO, R. Development of zirconia–magnesia/zirconia–yttria composite solid electrolytes. *Solid State Ionics*, v. 179, p. 1652–1654, 2008.

EFFECT OF THE ADDITION OF TITANIUM OXIDE IN THE SINTERING OF ZIRCONIA-BASED CERAMIC FOR EXTREME CONDITIONS APPLICATIONS

ABSTRACT

In the present work, zirconia-based ceramics doped with TiO_2 (titania) were produced and characterized as material candidates for use as thermal barrier coatings (TBC). The zirconia was stabilized in the tetragonal metastable phase by adding 24% by weight of MgO (magnesia). Alternative materials have been studied worldwide in order to prospect candidates for TBC application with improved temperature behavior. Titania was added to the zirconia-magnesia matrix in proportions of 0, 7.5, 15 and 22.5% by weight. The compacted samples were sintered for 24 h at 1250 °C. The behavior of the sintered ceramics was evaluated, X-ray diffractometry for phase identification and scanning electron microscopy for microstructural characterization of the sintered ceramics. Physical and mechanical characteristics were also measured. The results indicate a positive influence of TiO_2 (up to 7.5% by weight) on the microstructural aspect, it can be noted an increase in microhardness accompanied by the reduction of the porosity, besides the stabilization of the tetragonal zirconia phase.

Keywords: *microstructure; titanium oxide; zirconium oxide; solid state sintering.*