

## **AValiação DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DE REFRAtÁRIOS DOS SISTEMAS ALUMINA-ZIRCÔNIA E ALUMINA-ZIRCÔNIA-SÍLICA**

A.R.O Marinho, T.U.S. Carvalho, E. Fagury Neto, A.A. Rabelo  
Folha 17, Quadra 04, Lote Especial, Marabá-PA, CEP 68505-080  
adriano@unifesspa.edu.br  
Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará

### **RESUMO**

*Os refratários alumina-zircônia destacam-se por serem produtos de excelente custo-benefício, contudo, a zircônia pode limitar seu uso por ocasionar baixa resistência ao choque térmico. Este trabalho visa avaliar esses refratários com a adição de microssílica, que pode melhorar sobremaneira suas propriedades. Utilizou-se os materiais de partida: alumina calcinada, zircônia (monoclínica e estabilizada) em teores de 2%, 4% e 6% em peso, além de microssílica (5%p.). As amostras foram secas, calcinadas e sinterizadas a 1400 °C/2h, sendo caracterizadas a partir dos métodos de Arquimedes, bem como utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise química através de espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS) e ensaio mecânico de resistência à flexão à temperatura ambiente. As formulações com presença da microssílica apresentaram resultados satisfatórios e propriedades otimizadas.*

*Palavras-chave: refratários, alumina, zircônia, microssílica, resistência.*

### **INTRODUÇÃO**

Os processos produtivos atuais necessitam de materiais cada vez mais específicos e resistentes às suas solicitações de serviços, demandando avanços tecnológicos importantes.

A alumina é um dos materiais cerâmicos mais utilizados como refratário estrutural para a siderurgia. Entre suas propriedades estão alta refratariedade, dureza, resistência ao ataque químico, alta resistência em altas e baixas temperaturas e rigidez dielétrica, módulo de elasticidade e condutividade térmica superior à maioria dos óxidos cerâmicos <sup>(1)</sup>. Contudo, algumas propriedades, tais

como tenacidade à fratura baixa, microestruturas grosseiras e resistência à flexão baixa, limitam sua gama de aplicações estruturais, mas não chegam a ser problemas para aplicação como refratário. Assim, a alumina mantém-se na liderança da indústria de cerâmicas avançadas, devido ao seu custo moderado, sua versatilidade e comprovado desempenho. As composições cerâmicas a base de zircônia, entretanto, apresentam maior crescimento, visto que novas variedades com maior resistência estão sendo desenvolvidas <sup>(2)</sup>.

Dessa forma, estudos mostram que a introdução de partículas de zircônia no pó de alumina tem sido muito eficiente em melhorar as propriedades citadas anteriormente, devido principalmente ao aumento da tenacidade à fratura. O produto resultante é tido como um compósito, chamado de ZTA (“zircônia toughened alumina”, ou matriz de alumina reforçada com partículas de zircônia) <sup>(3)</sup>. A microestrutura de compósitos a base de alumina e zircônia é caracterizada pela presença de duas fases distintas, ao invés de uma solução sólida <sup>(4)</sup>.

Embora refratários de alumina-zircônia apresentem boas propriedades tecnológicas em condições de serviço, esses materiais sofrem certas limitações devido à baixa resistência ao choque térmico se a zircônia for totalmente estabilizada. Todavia, é conhecido que a adição de uma segunda fase resulta em uma melhoria de propriedades como resistência à flexão e tenacidade à fratura <sup>(5)</sup>. Assim, a adição de microsilica pode melhorar consideravelmente as propriedades tecnológicas desses materiais. Deve-se avaliar, no entanto, o empacotamento de partículas dos componentes dispersos na matriz para elevar a densificação, bem como a resistência ao ataque por escórias mesmo em baixas proporções.

Estudos de refratários de alta alumina contendo zircônia e sílica relatam que a microestrutura resultante logo após a sinterização não é ainda uma microestrutura de equilíbrio. Contudo, o mais importante é que a transformação em direção ao equilíbrio durante a operação do refratário em alta temperatura, em função do tempo, promove uma melhoria significativa da resistência à fluência <sup>(6)</sup>.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

As matérias-primas empregadas foram: alumina calcinada com pureza (A-2G, Alcoa, Brasil), zircônia monoclinica e zircônia estabilizada com 8% em mol de  $Y_2O_3$  (TZ0 e TZ8Y, Tosoh, Japão), todas com grau de pureza superior a 99%. Os pós foram moídos por 3 h em suspensão de álcool isopropílico, para melhor

homogeneização, utilizando-se 2,0% do ligante PVB (Butvar B-98) e 0,5% do lubrificante ácido olêico, adotando-se teores de 2, 4 e 6% de 1:1 da zircônia monoclinica e zircônia estabilizada. Também foi adotada formulação com 5%p.de microsilica para cada composição com zircônia, decrescendo o teor de alumina, como pode ser visto na Tab. 1.

Tabela 1 – Formulações dos corpos de prova confeccionados.

ID	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	ZrO <sub>2</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)
F1-SM	98	2	
F2-SM	96	4	
F3-SM	94	6	
F1-M	93	2	5
F2-M	91	4	5
F3-M	89	6	5

As composições foram secas, peneiradas, pesadas e em seguida conformadas em amostras de 60 x 20 x 6 mm por prensagem uniaxial a 39 MPa de tensão. Foram confeccionados 5 corpos de prova para cada composição e os mesmos foram secos em estufa por 24 h a 105 °C. Posteriormente seguiu-se com calcinação a 500 °C por 3 h e sinterização a 1400 °C por 2 h com taxa de aquecimento de 10 °C/min. As amostras obtidas foram caracterizadas utilizando-se o método de Arquimedes. A resistência mecânica foi medida por ensaio de Módulo de Ruptura à Flexão (MoR).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tab. 2 permite uma visão geral dos resultados obtidos para os ensaios pós-sinterização, tanto para os corpos de prova contendo somente zircônia, quanto para as formulações onde foram adicionados 5%p. de microsilica para avaliar uma eventual melhoria das propriedades. A zircônia apresenta vantagem sobre a alumina, pois tem maior resistência à flexão, maior tenacidade à fratura e menor módulo de elasticidade, porém as propriedades mecânicas ainda não são satisfatórias <sup>(2)</sup>. Por isso, a adição de microsilica torna-se um fator interessante. O que se vê é que realmente houve melhoria nas propriedades tecnológicas avaliadas com a adição da microsilica mesmo que em baixa proporção. Tudo indica que tal composto atua como segunda fase na matriz aluminosa, preenchendo interstícios na rede cristalina e, assim, diminuindo a porosidade.

Tabela 2 - Resultados de propriedades tecnológicas obtidos após sinterização a 1400 °C.

Teor de ZrO <sub>2</sub>	AA (%)	PA (%)	DA (g/cm <sup>3</sup> )	ΔL (%)
2% (F1-SM)	20,56	44,88	2,16	1,14
4% (F2-SM)	19,54	43,55	2,19	1,57
6% (F3-SM)	20,69	44,94	2,21	1,64
2%+5%SiO <sub>2</sub> (F1-M)	14,12	39,99	2,90	2,11
4%+5%SiO <sub>2</sub> (F2-M)	13,82	40,92	2,91	2,22
6%+5%SiO <sub>2</sub> (F3-M)	13,63	40,01	2,94	2,39

Uma análise da Fig. 1 (a) comprova tal fato, uma vez que a maior densidade dentre as formulações estudadas foi em F3-M (6%ZrO<sub>2</sub>+5%SiO<sub>2</sub>), chegando a 2,94 g/cm<sup>3</sup>, um ganho significativo em relação às formulações sem adição de microssílica, e que se notabiliza pela maior retração linear de queima, com percentual cerca de 26% superior em relação a mesma formulação sem SiO<sub>2</sub>.

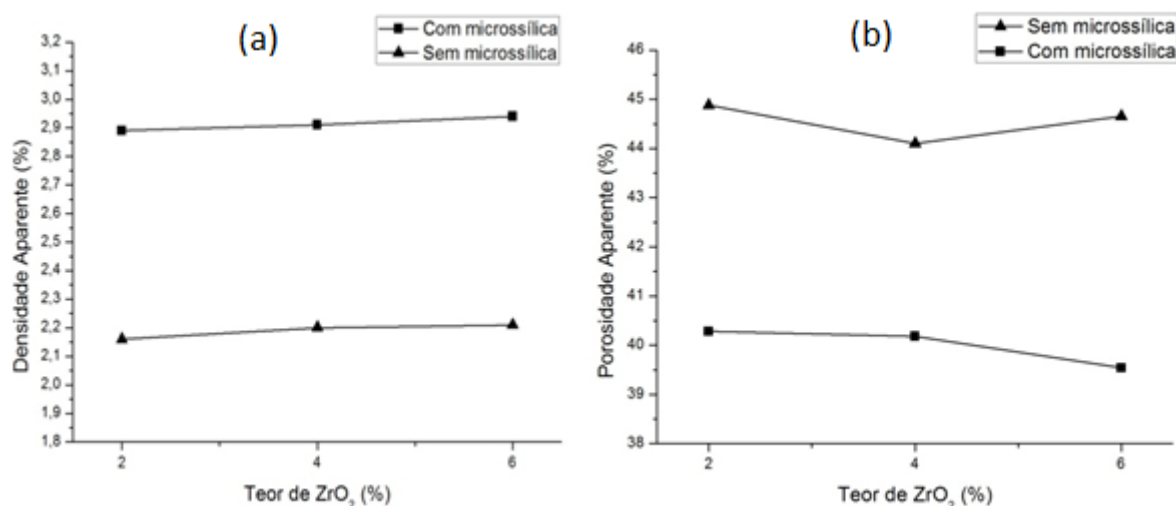


Figura 1 – (a) comparativo da densidade aparente (DA) em relação ao teor de zircônia; (b) comparativo da porosidade aparente (PA) para as 2 variações de formulações.

Como a sílica tem menor ponto de fusão em relação à alumina e zircônia, deve ter havido formação de fase vítrea. Tal fase pode melhorar a densificação através de sinterização em fase líquida <sup>(7)</sup>. A densidade aparente está dentro dos padrões para um refratário, pois a maioria das cerâmicas varia entre 2,1 a 3,3 g/cm<sup>3</sup>.

Refratários densos com baixa porosidade apresentam maior resistência à corrosão e à erosão, assim como à penetração por líquidos e gases <sup>(8)</sup>. Entretanto, pode-se observar que todas as formulações apresentaram um percentual muito alto de porosidade aparente, como visto na Fig. 1(b). Dessa forma, além de comprometer a resistência mecânica devido a alta porosidade, os resultados indicam

que o material poderia sofrer degradação prematura caso espécies reativas entrassem em contato com sua superfície e penetrassem seu interior.

A Absorção de Água (AA) se encontrou dentro do esperado em relação à densidade, sendo inversamente ligada à mesma, bem como à porosidade, ou seja, para corpos com adição de microssílica e aumento da densificação, a absorção de água foi cada vez menor com o aumento de zircônia, uma vez que a porosidade diminui. Já para as formulações contendo microssílica a absorção de água sofreu um decréscimo máximo cerca de 45% em relação às formulações sem microssílica, contudo, esta propriedade diminui cada vez mais com o aumento da porcentagem em peso de zircônia na formulação.

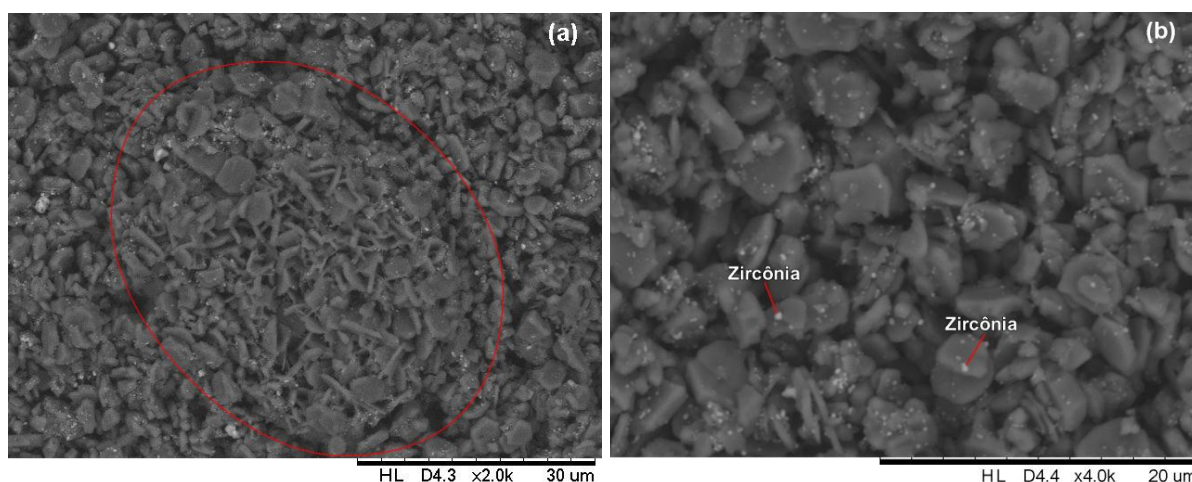


Figura 2 – (a) visão geral da superfície, com empacotamento das partículas e aglomerado formado em F1-SM; (b) partículas de zircônia dispersas na estrutura em F2-SM.

A análise da Fig. 2, oriunda do microscópio eletrônico de varredura (MEV) de amostra sem microssílica, leva ao entendimento de que a alta porosidade pode estar relacionada com o fato de as partículas apresentarem-se empacotadas, com a presença de alguns aglomerados (a) e com uma sinterização aparentemente insuficiente para promover uma maior coesão das partículas.

Assim, fica evidenciado que, dessa maneira, não houve formação da fase mulita ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) na sinterização, o que garantiria um microestrutura de grãos e contornos bem definidos. Com isso, a microestrutura revelada não apresentou contornos de grãos de fácil identificação, mostrando-se como uma superfície de granulometria grosseira.

A partir dessas formulações sem microssílica da Fig. 2 é possível identificar as partículas de zircônia dispersas na estrutura (b), o que indica que não houve

formação de solução sólida entre os componentes, chegando a haver pontos de segregação da mesma na formulação com maior quantidade dessa substancia.

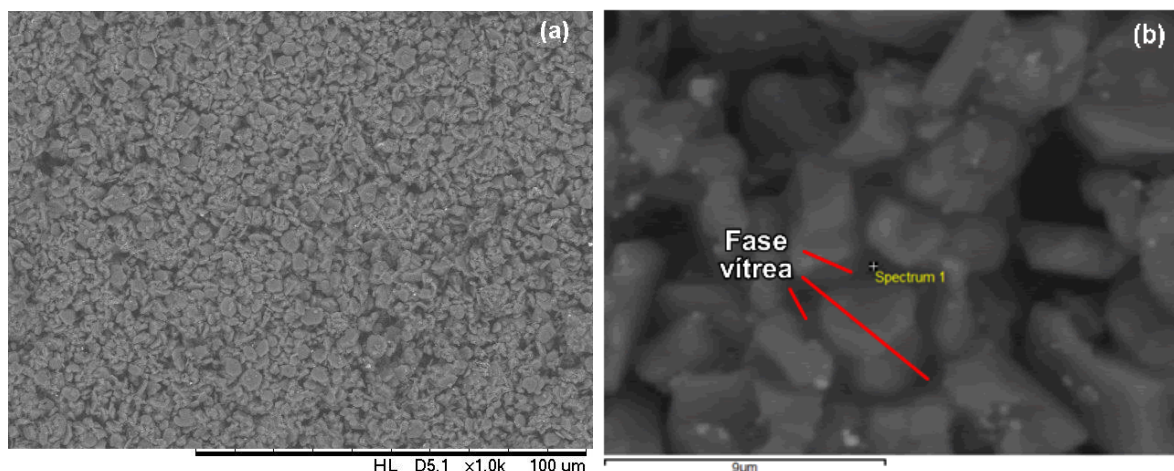


Figura 3 – (a) visão geral da superfície, com microestrutura mais refinada em F1-M; (b) fase vítrea formada a partir da microssilica em F2-M.

Em relação às formulações com adição de microssilica, a microscopia eletrônica revela uma estrutura um pouco mais refinada, vista na Fig. 3 (a). Contudo, ainda é incapaz de revelar contornos de grãos, provavelmente pelo mesmo motivo das formulações sem microssilica: uma sinterização pouco eficiente. Mas a microscopia também nos permite enfatizar a eficiência da microssilica como aditivo de sinterização, uma vez que comprova-se, como já citado, a formação de fase vítrea, que aumenta o desempenho sobremaneira dos corpos refratários.

Na Fig. 3 (b) fica evidente a presença de regiões de tal fase entre partículas de alumina, auxiliando a sinterização para essa composição. Tal fato é determinante para a estrutura mais homogênea encontrada para essas formulações, já que poros são eliminados pelo aumento na densificação. A análise por energia dispersiva (EDS) nessa região corroborou com os resultados obtidos, apontando a presença de Si no ponto averiguado.

A Fig. 4 demonstra a comparação entre as duas formulações em relação à resistência mecânica, a partir dos ensaios de flexão em 3 pontos. As formulações com adição de microssilica tiveram um ganho em resistência mecânica até 5 vezes maior em relação às composições somente com zircônia. Observa-se também que a variação da resistência para os corpos de prova sem microssilica foi quase nula, indicando que baixas frações de zircônia não influenciam de forma determinante a resistência à flexão.

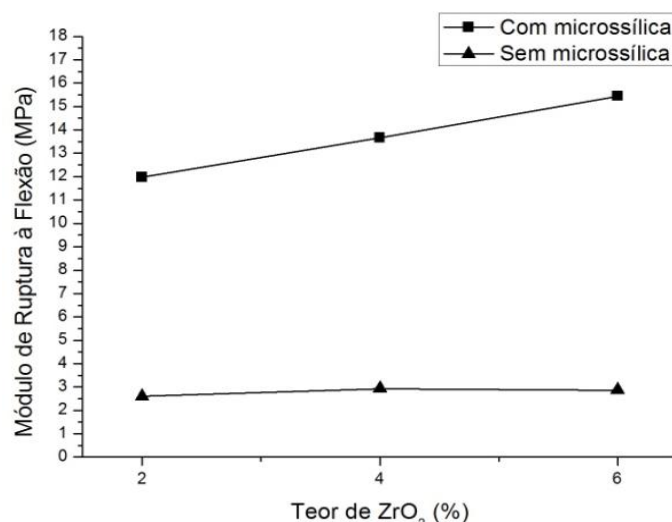


Fig. 4 – Resultados para MoR em 3 pontos com e sem adição de microsilica.

Enquanto isso, com adição de 5%p de microsilica o MoR cresce gradativamente com o aumento da fração de zircônia, um acréscimo de cerca de 30% da formulação com 2%p. para a formulação com 6%p. de ZrO<sub>2</sub>.

## CONCLUSÕES

As amostras com adição de microsilica apresentaram resultados satisfatórios comparadas com formulações somente com adições de zircônia sem microsilica, se destacando o aumento do módulo de ruptura à flexão linearmente com o teor de zircônia. Contudo, um aumento ainda mais significativo na proporção de SiO<sub>2</sub> poderia ser benéfico uma vez que a formação de mulita aumentaria a interligação entre os grãos, tanto maiores quanto menores, o que ocasionaria uma microestrutura mais coesa, de menor porosidade e densidades.

## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil.

## REFERÊNCIAS

1. MELO, F.C.L. **Conjugados cerâmicos obtidos a partir da sinterização reativa entre zirconita e alumina**. 1989, 82p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos.
2. DE SÁ, M.C.C., DE MORAES, B. **Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos alumina-zircônia para próteses dentárias**. 2004, 258p. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.



3. OSENDI, M.I.; JURADO, J.R. Zirconia'88 – ***Advances in zirconia science and technology***, p. 239-249, 1988.
4. WANG J., STEVENS R. Review zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics. ***Journal of Materials Science***, v.24, p. 3421-3440, 1989.
5. LANGE, F. F. Transformation toughening: Part 4 – Fabrication fracture toughness and strength of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> composites. ***Journal of Materials Science***, v.17, p. 247-254, 1982.
6. J.M. RINCON, T. R. DINGER, G. THOMAS, J.S. MOYA, M.I. OSENDI. Microstructure of mullite/zircônia and mullite/zirconia/alumina tough ceramic composites. ***Acta Materialia*** v.53, n.5 p. 1175-1179, 1987.
7. HAMIDOUCHE, M., BOUAOUADJAA, N., OSMANIA,H., TORRECILLIASB, R., FANTOZZIB, G. Thermo mechanical behaviour of mullite–zirconia composite. ***Journal of the European Ceramic Society*** v.16, p. 441-445, 1996. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0955221995001107> acesso em: 21 de junho de 2014.
8. MARTINS, J.G., SILVA, A.P. ***Materiais de Construção. Produtos Cerâmicos***. Série materiais. 2ª edição. 2004.

## EVALUATION OF TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF ALUMINA REFRACTORY SYSTEMS-ZIRCONIA AND ZIRCONIA-SILICA-ALUMINA

### ABSTRACT

*Alumina-zirconia refractories are noted for being products of excellent cost-effective, however, zirconia may limit its use due to decreasing resistance to thermal shock. This study aims to evaluate these refractories with the addition of microsilica, which can greatly improve their properties. Were used the following starting materials: calcined alumina, zirconia (stabilized and monoclinic) in amounts of 2%, 4% and 6% by weight, plus microsilica (5%w.). The powders were milled together with binder and lubricant for conformation bodies by uniaxial pressing. The samples were dried, calcined and sintered at 1400 °C/2h were characterized using the methods of Archimedes, and scanning electron microscopy (SEM), chemical analysis using energy dispersive X-ray (EDS), and mechanical flexural strength tests at room temperature. Formulations with the presence of microsilica showed satisfactory results and optimized properties.*

*Keywords: refractory, alumina, zircônia, microsilica, resistance*