

## ÍNDICE

1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	1
2	PROPOSTA DO TEMA	1
3	INTRODUÇÃO	1
4	CERÂMICAS ESTRUTURAIS À BASE DE ZIRCÔNIA	2
4.1	DEFEITOS ESTRUTURAIS NAS CERÂMICAS	2
4.2	CERÂMICAS À BASE DE ZIRCÔNIA PARA APLICAÇÕES ESTRUTURAIS	3
4.2.1	CERÂMICAS À BASE DE ZIRCÔNIA COM ALTA TENACIDADE À FRATURA EM RELAÇÃO ÀS CERÂMICAS CONVENCIONAIS	4
4.2.2	FATORES QUE INFLUENCIAM A FORMAÇÃO E A TRANSFORMAÇÃO DA FASE TETRAGONAL	4
4.2.3	MECANISMOS DE AUMENTO DA TENACIDADE À FRATURA ASSOCIADO À TRANSFORMAÇÃO DA FASE $t \rightarrow m$	5
4.2.4	CLASSIFICAÇÃO DAS CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA	6
4.3	OBTENÇÃO DOS PÓS DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADOS	6
4.4	PROCESSAMENTO CERÂMICO DE PÓS DE ZIRCÔNIA	8
4.4.1	COMPACTAÇÃO	8
4.4.2	COMPACTABILIDADE DE PÓS CERÂMICOS	9
4.4.3	SINTERIZAÇÃO	10
4.5	PROCESSAMENTO DE CERÂMICAS NANOMÉTRICAS DE ZIRCÔNIA	11
5	OBJETIVOS	12
6	METODOLOGIA	13
6.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS	14
6.2	PROCESSAMENTO DE CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA-ÍTRIA	14
6.3	DETERMINAÇÃO DOS VALORES DOS PARÂMETROS DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS CERÂMICAS	15
7	RESULTADOS ESPERADOS	15
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	15
9	CRONOGRAMA DE ATIVIDADES	20

## 1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A pesquisa de cerâmicas nanoestruturadas é uma área em plena evolução na engenharia de materiais. O desenvolvimento de novos processos de produção aliado à otimização dos processos já conhecidos melhora o desempenho e tornam as propriedades desta classe de material ainda mais atrativas para a sua utilização em várias aplicações.

Como em todo ramo da ciência de materiais, o estudo de cerâmicas nanométricas, em especial a cerâmica de zircônia objeto deste trabalho, é bem abrangente, existindo vários métodos para a sua obtenção (geralmente na forma de pó) e produção de corpos cerâmicos, tendo muitos parâmetros que irão influenciar e determinar as suas propriedades de interesse tecnológico.

No INPE, desde 1986 vem o interesse pela pesquisa e desenvolvimento de cerâmicas avançadas de zircônia, acompanhando os estudos e adquirindo a capacitação no processamento e fabricação destes materiais. Atualmente, cerâmicas de zircônia estão sendo estudadas pelo Grupo de Cerâmicas Avançadas e Nanoestruturadas - TECAMB/INPE do Laboratório de Sensores e Materiais. Dentre os principais resultados estão a obtenção de zircônia tetragonal policristalina dopada com céria para aplicações estruturais<sup>[1]</sup>, zircônia estabilizada na fase cúbica para aplicação como sensores de oxigênio<sup>[2]</sup> e também pós e cerâmicas de zircônia tetragonal dopada com ítria e terras raras<sup>[3,4]</sup>. Neste ano de 2003, vários integrantes deste grupo de pesquisa vem obtendo excelentes resultados na obtenção de pós cerâmicos com partículas com tamanhos nanométricos via processos químicos.

## 2. PROPOSTA DO TEMA

As propostas deste estudo são: i) a produção de pós nanométricos de zircônia-ítria e ii) a utilização de partículas nanométricas de  $ZrO_2$  com partículas micrométricas de zircônia, visando à diminuição da temperatura de produção de cerâmicas à base de zircônia com alta densidade. A principal aplicação deste material na área espacial e aeroespacial será como cerâmica estrutural. No entanto, poderá ser utilizado nas aplicações atuais da zircônia, cuja temperatura de uso não exceda 2/3 da temperatura de sinterização utilizada para a fabricação da cerâmica. A diminuição desta temperatura de sinterização, no entanto, deverá diminuir a temperatura de uso desta cerâmica, mas poderá permitir um aumento dos parâmetros de propriedades mecânicas.

## 3. INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico e a necessidade de desenvolvimento de novos materiais, aliados à abundância de matérias-primas, fazem dos materiais cerâmicos, um dos principais objetos de pesquisa atualmente.

O aperfeiçoamento dos processos conhecidos e o desenvolvimento de novos métodos de processamento e produção de cerâmicas são constantes. As propriedades dos materiais cerâmicos podem torná-los substitutos eficientes em aplicações que exijam refratariedade alta, resistência mecânica em altas temperaturas, resistência ao desgaste, inércia química, além de boas propriedades elétricas e magnéticas.

As aplicações das cerâmicas estruturais de alto desempenho mecânico como substitutas de materiais convencionais são consideradas muito promissoras. Contudo, a principal barreira para estas aplicações é a sua baixa confiabilidade, causada pela dificuldade de manter uma adequada reprodutibilidade de produção destas cerâmicas.

Para se obter uma cerâmica estrutural com propriedades mecânicas compatíveis com a sua utilização é necessária uma microestrutura com características químicas (composição e homogeneidade) e físicas (distribuição de tamanho e forma de grãos e de poros) adequadas. O

objetivo é se obter uma cerâmica sinterizada densa com o menor tamanho de defeitos possíveis, a fim de se garantir a sua confiabilidade e reprodutibilidade das propriedades no desempenho do produto cerâmico final.

Dentre os materiais pesquisados destacam-se as cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina. Essas cerâmicas apresentam um aumento na sua resistência mecânica quando submetidas à ação de uma força externa aplicada, na temperatura ambiente. Esses materiais são conhecidos como cerâmicas tenazes, uma vez que apresentam uma pequena deformação plástica, o que aumenta a sua resistência ao choque mecânico. Esta propriedade especial é decorrente da transformação da fase tetragonal para monoclinica, acompanhada de um aumento de volume, o qual provoca um estado de compressão interna no material.

Quando uma trinca é iniciada no interior da cerâmica, a energia associada a este estado de compressão na região próxima a ponta da trinca é absorvida por esta e interrompe ou minimiza a propagação do defeito.

A fase tetragonal não existe na temperatura ambiente, sendo que a sua estabilização é feita com a adição de certos óxidos, como o óxido de ítrio. O óxido de ítrio é considerado individualmente como dopante da zircônia para a retenção de fases de alta temperatura na temperatura ambiente.

Nesta proposta é apresentada uma revisão bibliográfica com os métodos mais utilizados para a obtenção dos pós de zircônia e as principais etapas de processamento cerâmico deste tipo de pó. Também é abordado o comportamento mecânico das cerâmicas de zircônia, enfatizando a transformação da fase tetragonal para a monoclinica, característica especial que torna essa cerâmica atrativa para aplicações estruturais.

## **4. CERÂMICAS ESTRUTURAIS À BASE DE ZIRCÔNIA**

### **4.1 DEFEITOS ESTRUTURAIS NAS CERÂMICAS**

Para aplicações estruturais é necessário um controle rigoroso do processamento da cerâmica desde a obtenção do pó até a fabricação do corpo cerâmico final, com o objetivo de minimizar os defeitos presentes na sua microestrutura. Nas cerâmicas sinterizadas, as trincas se iniciam em defeitos ou poros presentes na estrutura do material. Este comportamento é uma consequência da natureza das ligações atômicas dos materiais cerâmicos que dificulta o desenvolvimento de mecanismos de acomodação de tensões durante o processo de deformação. Nos materiais cerâmicos, os microdefeitos atuam como concentradores de tensão. Este campo de tensões é amplificado localmente quando o material é submetido a uma tensão externa aplicada. Esta amplificação é diretamente proporcional ao tamanho do maior defeito. Os defeitos superficiais são mais críticos que os defeitos internos na microestrutura do material cerâmico, como pode ser visto na Figura 1, que mostra o comportamento das curvas de tensão de fratura-tamanho de defeitos.

Portanto, para aumentar a resistência mecânica e a confiabilidade é necessária a diminuição da quantidade, da forma e do tamanho dos defeitos estruturais.<sup>[1]</sup>

Entre os fatores que influenciam as propriedades mecânicas das cerâmicas podem ser citados aqueles de características químicas, como inclusões (orgânicas e inorgânicas) e gradientes de composição (homogeneidade de composição química do pó), e físicas, como por exemplo tamanho e forma dos grãos, aglomerados e poros.

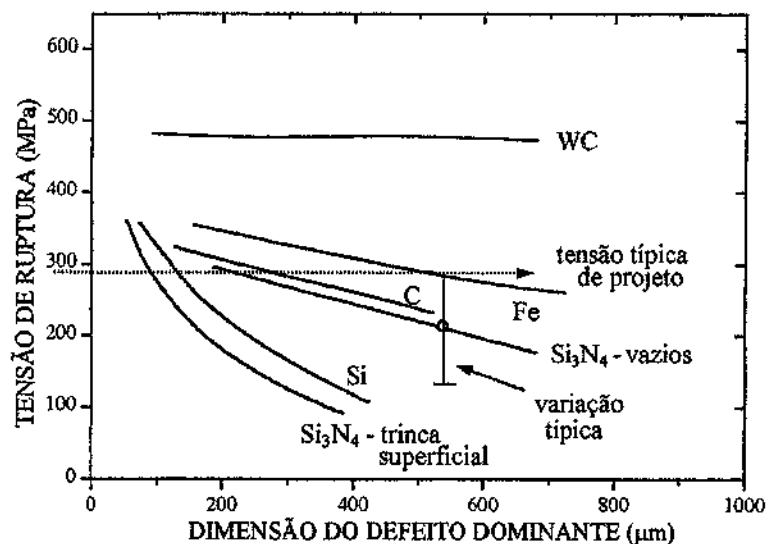


Figura 1 Relação entre a tensão de ruptura e os tipos e tamanho de defeitos em uma cerâmica estrutural de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e outros materiais<sup>[5]</sup>

#### 4.2 CERÂMICAS A BASE DE ZIRCÔNIA PARA APLICAÇÕES ESTRUTURAIS

Os materiais cerâmicos são caracterizados por ligações atômicas fortes, de caráter iônico e/ou covalente entre seus átomos, sendo que os óxidos possuem ligações predominantemente iônicas e os carbeto e nitreto predominantemente covalentes. A natureza destas ligações é responsável por algumas propriedades altamente desejáveis destes materiais, como a dureza e o ponto de fusão altos, estabilidade química e a resistência à abrasão. No entanto essas mesmas fortes energias de ligação que mantém os átomos coesos, como consequência, fazem com que estes materiais apresentem um comportamento mecânico de caráter frágil.

A resistência mecânica de um material é influenciada, basicamente, por dois fatores:

- Tenacidade à fratura característica do material
- Falhas estruturais presentes

A tenacidade à fratura é uma propriedade intrínseca do material, definida como a energia necessária para iniciar e propagar uma falha no material até que ocorra a sua fratura. Nas cerâmicas convencionais esta propriedade, de um modo geral, apresenta valores muito baixos.

As falhas estruturais ocorrem principalmente devido às características químicas e físicas e aos tipos de processamentos utilizados para a obtenção do pó e da cerâmica.

Para aumentar a reprodutibilidade e a confiabilidade das cerâmicas, têm sido desenvolvidas microestruturas que contribuam para o aumento da resistência à ruptura e a tenacidade à fratura, e que possam tolerar uma certa quantidade de defeitos estruturais.

Para aplicações estruturais, a principal limitação das cerâmicas não é a resistência mecânica ou a rigidez limitada, mas a falta de confiabilidade que impede a reprodutibilidade das propriedades, devido à fragilidade inerente desta classe de materiais. Isto ocorre devido à facilidade com que as trincas se iniciam e se propagam nas cerâmicas. Sabe-se que as trincas se iniciam em defeitos que são introduzidos durante o processo de fabricação (poros, inclusões, aglomerados densos), acabamento superficial (retífica, polimento) ou durante a sua exposição a ambientes agressivos (químicos, mecânicos). Entretanto, as trincas podem ser interrompidas quando a sua energia for consumida, como, por exemplo, quando elas encontram contornos de grão, barreiras, ou se especialmente, ocorre uma transformação de fases na ponta da trinca, como é o caso da zircônia.

Em meados da década de setenta, cientistas anunciaram que as cerâmicas à base de zircônia poderiam apresentar resistência mecânica e tenacidade à fratura altas, na temperatura ambiente, como os aços com transformação martensítica sob tensão. No entanto, para se obter uma cerâmica com as propriedades esperadas é necessário uma microestrutura com características químicas (composição e homogeneidade) e físicas (tamanho e forma de grãos e de poros) adequadas, além da adição de óxidos.<sup>[6]</sup>

A retenção da fase tetragonal<sup>[7]</sup> metaestável, e sua conseqüente transformação para a fase monoclinica, é considerado um pré-requisito para o aumento da tenacidade à fratura da cerâmica de zircônia, tornando-as um grande potencial para aplicações como cerâmicas estruturais.

#### 4.2.1 CERÂMICAS A BASE DE ZIRCÔNIA COM ALTA TENACIDADE À FRATURA EM RELAÇÃO ÀS CERÂMICAS CONVENCIONAIS

A transformação tetragonal → monoclinica<sup>[8]</sup>, durante o resfriamento da zircônia pura, apresenta um grande interesse tecnológico devido à sua natureza semelhante à transformação martensítica, relacionada com algumas evidências:

- A transformação martensítica<sup>[9,10]</sup> é atermica, pois não ocorre em uma temperatura, mas em uma faixa de temperaturas. Isso quer dizer que a quantidade de fase transformada varia de acordo à mudança de temperatura, não como uma função do tempo.

- A fase tetragonal de alta temperatura não pode ser estabilizada na temperatura ambiente através do abaixamento súbito da temperatura.

- A transição ocorre com uma velocidade próxima à velocidade de propagação do som nos sólidos.

Monoclinica  $\xrightarrow{1170^{\circ}C}$  Tetragonal  $\xrightarrow{2370^{\circ}C}$  Cúbica  $\xrightarrow{2680^{\circ}C}$  Líquida

Essa transformação é acompanhada por uma expansão volumétrica<sup>[9,10]</sup> que varia em torno de 6,0%. Isto provoca tensões internas na microestrutura do material, gerando microtrincas ao redor da partícula transformada, tornando o corpo cerâmico extremamente frágil, prejudicando as propriedades mecânicas e refratárias da zircônia pura. Por outro lado, nas cerâmicas de zircônia dopadas, as tensões internas que se originam, absorvem energias de tensões externas aplicadas e melhoram as propriedades mecânicas, especialmente a tenacidade à fratura.

Essa melhora nas propriedades é conseguida através da adição de óxidos estabilizantes de fases cristalinas (CaO, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, ThO<sub>2</sub> e óxidos de terras raras) para a retenção da fase cúbica e/ou tetragonal metaestável, visto que essas fases não existem na temperatura ambiente.

#### 4.2.2 FATORES QUE INFLUENCIAM A FORMAÇÃO E A TRANSFORMAÇÃO DA FASE TETRAGONAL

Nas cerâmicas de zircônia a ocorrência da fase tetragonal de alta temperatura como fase metaestável na temperatura ambiente tem sido muito documentada, porém a formação desta fase tetragonal e a sua estabilidade ou transformação para a fase monoclinica ainda não é completamente explicada<sup>[11]</sup>. É sabido que a fase tetragonal, que é a responsável pela alta tenacidade a fratura da cerâmica de zircônia, sofre a influência de alguns fatores. Embora não atue de maneira isolada, cada fator tem influência para que a mudança de fase aconteça ou seja dificultada. No estudo dessa transformação esses fatores devem ser focalizados de forma interdependente. Dentre os fatores que influenciam a transformação tetragonal → monoclinica das cerâmicas de zircônia podem ser citados:

**a) Defeitos:**

- A presença de defeitos/vacâncias de oxigênio<sup>[11]</sup> evita a mudança de fase através do impedimento dos movimentos atômicos necessários para se obter a fase mais estável, no caso a fase monoclinica.

**b) Partícula / Grão:**

- Grãos finos<sup>[12,13]</sup> são mais propensos à transformação do que grãos grosseiros.  
- Existe um tamanho de grão crítico, abaixo deste tamanho não ocorre a transformação (permanece tetragonal) e acima deste tamanho a transformação ocorre espontaneamente. Este tamanho crítico é dependente do tipo de matriz ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  -  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc.), em que está contida a zircônia.

**c) Tipo e quantidade do dopante / estabilizante:**

- Existe uma quantidade correta de cada espécie de estabilizante<sup>[6,14]</sup> que deve ser adicionado à cerâmica de  $\text{ZrO}_2$ , para otimizar a quantidade tetragonal metaestável presente. Essa quantidade é dependente do tipo de microestrutura, do soluto usado, e da uniformidade do tamanho e distribuição do estabilizante. O óxido estabilizante influencia na razão de tetragonalidade (c/a) da fase tetragonal.<sup>[15,16]</sup>

**d) Energia do sistema:**

- A transformação da partícula é governada pela energia do sistema partícula/matriz<sup>[17]</sup> (energias: livre + superficial + química), com a adição de dopantes a energia química livre de cada polimorfia muda de um tal modo que a fase cúbica e ou tetragonal pode ser estabelecida em temperatura ambiente. Além disso, o efeito da energia superficial também contribui para a estabilidade das fases em zircônias puras e dopadas, porque a energia correspondente à fase monoclinica é mais alta que a da tetragonal em zircônia dopada com ítria, por exemplo. Visto que o transporte de massa por difusão pela superfície é mais baixo que para a zircônia pura, o crescimento do cristal é impedido e a transição de fase é retardada.<sup>[17]</sup>

- A energia aplicada ao material (tensão), contribui para a transformação de fase da partícula.

**e) Temperatura:**

- Algumas partículas são dependentes da temperatura para a transformação de fase.<sup>[17,18]</sup> Existem partículas que se transformam na temperatura ambiente, e outras que devido ao seu tamanho e outros fatores, necessitam de um aumento na temperatura para a transformação.

### **4.2.3 MECANISMOS DE AUMENTO DA TENACIDADE À FRATURA ASSOCIADO À TRANSFORMAÇÃO DA FASE $t \rightarrow m$**

**a) Microtrincas**

O aumento do volume gerado na transformação gera tensões tangenciais ao redor da partícula transformada, que induz ao aparecimento de microtrincas (Fig. 2). A trinca propaga-se até encontrar a partícula de fase monoclinica, depois é desviada e torna-se ramificada.

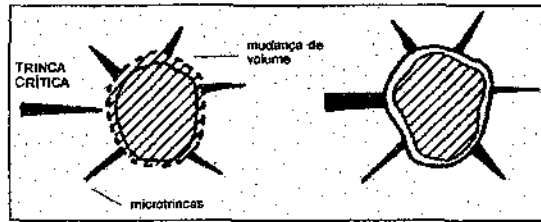


Figura 2 Interação entre a partícula de zircônia monoclinica transformada e a ponta da trinca<sup>[1,19]</sup>

#### b) Transformação de fase induzida por tensão

Uma trinca se propaga sob tensão, e é gerado um campo de tensões grande ao seu redor, principalmente na ponta da trinca (Fig. 3). Como resultado, ocorre a transformação martensítica (fase tetragonal → monoclinica), criando um estado de compressão na matriz, sendo necessário que ocorra uma energia extra para a propagação da trinca no material. Este fato tem como consequência um aumento na tenacidade da cerâmica de zircônia.<sup>[20]</sup>



Figura 3 Representação esquemática do campo de tensão criado na microestrutura da cerâmica decorrente da transformação induzida de fase de partículas de zircônia tetragonal metaestável para monoclinica<sup>[1,19]</sup>

### 4.2.4 CLASSIFICAÇÃO DAS CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA

As cerâmicas de zircônia podem ser especificadas de acordo com a sua microestrutura final, que por sua vez é determinada através da quantidade de óxidos estabilizantes de fase que são adicionados à matriz de zircônia. Na zircônia pura, na temperatura ambiente, há uma predominância da fase monoclinica, sendo que à medida que se adiciona óxido estabilizante é observado um aumento na quantidade de fase tetragonal presente.

A zircônia tenaz<sup>[10]</sup> pode ser dividida em duas categorias: zircônia parcialmente estabilizada (PSZ - Partially Stabilized Zirconia), que contém aditivos estabilizantes suficiente para permitir a formação de precipitados de zircônia tetragonal em uma matriz cúbica, e zircônia tetragonal policristalina (TZP - Tetragonal Zirconia Polycrystalline), próxima de 100% da forma tetragonal em temperatura ambiente.

Estabilizada a fase tetragonal a partir de um aumento na concentração de dopantes<sup>[21]</sup>, a presença da fase tetragonal diminui, e a microestrutura da cerâmica de zircônia tende para a formação da fase cúbica.

### 4.3 OBTENÇÃO DOS PÓS DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADOS

A forma convencional e mais simples de se produzir cerâmicas com multicomponentes é a mistura mecânica dos pós. Este tipo de mistura, que é geralmente feita simultaneamente com a

moagem dos pós, é considerada uma das etapas mais críticas do processamento cerâmico. O grau de homogeneidade química e física depende do tamanho e forma das partículas e aglomerados presentes nos pós originais. A mistura mecânica de pós consiste basicamente, em misturar os pós das matérias-primas em um moinho de bolas e/ou barras, em quantidades adequadas. Quando é feita a úmido, esta mistura é quimicamente mais homogênea sendo possível destruir os aglomerados (fortemente ligados) e os agregados (fracamente ligados). O processo de mistura mecânica também é usado para adicionar aos pós, os aditivos que atuam como agentes aglomerantes e lubrificantes de partículas, necessários para minimizar os gradientes de compactação do pó e a resistência mecânica a verde durante a etapa de conformação do corpo cerâmico.

A mistura de pós a partir de soluções e suspensões é um método muito utilizado para a produção de pós de zircônia com reatividade alta, que é conseguido através da precipitação de soluções dos sais precursores deste óxido. Esta técnica oferece vantagens na facilidade de preparação, no controle rígido da composição e no grau de pureza e homogeneidade química da mistura dos pós. Para a produção de cerâmicas de zircônia estabilizada com cálcia, ítria, ou magnésia, como exemplos, os pós são co-precipitados a partir de seus respectivos sais precursores. Estes sais podem ser inorgânicos (cloretos, nitretos, sulfatos) ou compostos orgânicos dos metais desejados (organometálicos ou alcóxidos metálicos).

A síntese dos pós via desidratação de soluções salinas aquosas, usando um líquido higroscópico (álcool, acetona) para a remoção do solvente (água), pode ser um caminho para a produção de cerâmicas de zircônia<sup>[1]</sup>. Este processo envolve a co-precipitação de solução de sulfatos de zircônio e de óxidos estabilizantes (como a ítria) em álcool.

A técnica de precipitação de óxidos hidratados de zircônio ( $ZrO_2 \cdot xH_2O$ ) a partir de solução aquosa de cloretos de zircônio<sup>[22-24]</sup>, geralmente usa como agente precipitante básico, uma solução de  $NH_4OH$ . A precipitação de soluções de óxidos hidratado dos estabilizantes de fase (ítria, céria, cálcia, etc.) também pode se feita pelo uso desta técnica. As características físicas dos óxidos hidratados co-precipitados podem variar em função da temperatura de precipitação, da concentração do sal, do pH do meio de precipitação e do grau de agitação da solução-precipitados. O processo de hidrólise da zircônia hidratada é acelerado com o aumento da temperatura. As concentrações das soluções envolvidas (cloretos, amônia) são fatores importantes na formação dos precipitados, influenciando o tamanho das partículas e dos aglomerados, e também as suas porosidades. Quanto mais concentrada é a solução de cloretos, maior o número de núcleos que podem ser formados, e portanto maior é a possibilidade de se ter partículas e/ou aglomerados menores. O grau de agitação também é importante, pois contribui para a homogeneização química e dificulta a formação de aglomerados grandes.<sup>[20]</sup>

A secagem dos pós co-precipitados de maneira convencional (ao ar,  $\approx 100^\circ C$ ) é uma etapa muito crítica, pois alguns materiais como a zircônia hidratada e o sulfato de zircônio hidratado, tendem a formar aglomerados densos, grandes e duros, devido à polimerização e aos efeitos de capilaridade<sup>[1]</sup>. O processo de secagem de precipitados por atomização (spray drying) é uma maneira não convencional de retirada, relativamente rápida, de água e fornece pós com aglomerados porosos e fracos que podem ser desintegrados durante a compactação. Na secagem por atomização, uma suspensão, com as partículas precipitadas, é atomizada e injetada contra um jato de ar quente, fornecendo aglomerados esféricos, cujo tamanho pode ser controlado. No entanto, pode ocorrer uma certa segregação do soluto durante o processo, e assim, uma diminuição da homogeneidade da mistura<sup>[1]</sup>. A secagem dinâmica em vácuo é uma técnica bastante eficiente para a obtenção de aglomerados fracos e produz pós com boa escoabilidade. Neste processo o material é colocado em uma câmara de baixo vácuo aquecida e em movimento. Desta forma, o pó é seco em condições que dificultam o crescimento de aglomerados densos.

A calcinação é o tratamento térmico feito no pó seco com o objetivo de estabilizá-lo na sua estrutura cristalina. Na calcinação, em temperatura adequada, obtém-se os óxidos de zircônio e óxidos dos estabilizantes de fase (ítria, magnésia, terras raras, etc.) a partir dos óxidos hidratados



( $ZrO_2 \cdot xH_2O$ ). A etapa de calcinação é um ponto crítico, pois a temperatura, o tempo e a atmosfera ambiente exercem grande influência nas características físicas dos pós finais.

De um modo geral, à medida que a temperatura de calcinação aumenta, a área superficial das partículas diminui. Este fato está associado com o aumento na densidade do pó, para o qual contribuem a eliminação de microporosidades e um aumento no tamanho e na densidade dos aglomerados. Durante a calcinação, em temperaturas altas, pode haver um aumento na velocidade de reação de oxidação e uma significativa taxa de sinterização das partículas do pó. Isto conduz a formação de aglomerados densos através de mecanismos de difusão, o que prejudica de forma significativa as propriedades de fluidez e o grau de compactabilidade do pó e, conseqüentemente, o grau de sinterização. Se a temperatura de calcinação for baixa, a velocidade da reação pode ser muito lenta e resultar em pós com baixa homogeneidade química.<sup>[21]</sup>

A calcinação pode servir também para eliminar resíduos orgânicos e produtos inorgânicos, antes do uso do pó. A temperatura de calcinação é determinada pela temperatura de formação dos óxidos. Na zircônia hidratada, este tratamento térmico é geralmente realizado entre as temperaturas de 300 a 900°C.<sup>[25]</sup>

#### 4.4 PROCESSAMENTO CERÂMICO DE PÓS DE ZIRCÔNIA

O processamento cerâmico de pós de zircônia é determinante para a obtenção de componentes cerâmicos com resistência à flexão e tenacidade à fratura altas. O objetivo do processamento cerâmico é a produção de pós finos de alta reatividade, atingindo uma densificação máxima durante a etapa de sinterização, minimizando a quantidade e tamanho de defeitos microestruturais na cerâmica. As propriedades do pó inicial (tamanho, forma, estado de agregação e distribuição de tamanho das partículas) estabelecem as etapas subseqüentes nos processos cerâmicos e a qualidade do produto final.

##### 4.4.1 COMPACTAÇÃO

O processo de compactação dos pós é uma etapa muito importante e consiste na prensagem do pó em um molde, originando um corpo no formato desejado e com resistência suficiente para o manuseio. É necessário que a compactação seja adequada, para minimizar os gradientes de densidade, devido às próprias características do processo e ao estado de aglomeração dos pós.

A compactação é necessária para se colocar as partículas do pó tão próximas quanto possível, com o objetivo de se reduzir ao máximo a porosidade residual durante a sinterização. Pressões baixas de compactação fazem com que o corpo cerâmico não atinja a densidade final prevista, sendo que pressões em excesso podem introduzir defeitos na microestrutura, como falhas de empacotamento de partículas (regiões mais densas e regiões menos densas), em função da não homogeneidade na distribuição de tensões.

A prensagem uniaxial<sup>[26]</sup> é bastante utilizada devido à sua praticidade e consiste na aplicação da pressão uni ou bidirecional sobre o pó. Normalmente a pressão aplicada é unidirecional, o que causa grande atrito entre o pó e as paredes da matriz, dificultando a movimentação do pó e distribuindo de forma irregular a pressão. Este efeito pode fornecer compactos com densidade não uniforme e como conseqüência, introduzir defeitos no compactado. A utilização de matrizes com dupla ação dos pistões de compressão, aplicando uma pressão uniaxial e bidirecional, fornece um compacto com melhor distribuição de densidade, pois são aplicadas pressões iguais na parte superior e inferior da matriz diminuindo os gradientes de densidade durante a compactação.

A utilização da prensagem isostática resulta em um compacto de alta uniformidade. Existem basicamente duas técnicas de compactação isostática: i) corpo pré-compactado e ii)

prensagem direta do pó em moldes especiais. No primeiro caso o pó pode ser conformado por diversas técnicas para conferir a forma da peça, com resistência mecânica adequada ao manuseio do compacto. Em seguida, o compactado é colocado em um invólucro de borracha especial e prensado isostaticamente com a pressão de compactação final<sup>[27]</sup>. A compactação isostática acontece dentro de um vaso de pressão, sendo que o compacto encapsulado fica imerso em um fluido. Como a pressão é distribuída uniformemente por toda a superfície do compacto, o gradiente de pressão é quase que totalmente eliminado, resultando numa alta densidade e homogeneidade do corpo cerâmico.

A incorporação de lubrificante ao pó minimiza os efeitos devido ao atrito entre partículas, provocado por seus movimentos relativos, facilitando o seu deslizamento e rearranjo durante a prensagem<sup>[28]</sup>. O resultado é uma microestrutura mais uniforme, contribuindo para a diminuição do tamanho de poros<sup>[29]</sup>.

A utilização de lubrificantes na parte interna do molde reduz o atrito das partículas de pó com as paredes da matriz, diminuindo perdas de energia de compactação e facilitando a ejeção do corpo cerâmico.

#### 4.4.2 COMPACTABILIDADE DE PÓS CERÂMICOS

A compactabilidade pode ser descrita como o comportamento do pó durante a etapa de compactação<sup>[30-32]</sup>. Tem sido relatada como a densidade relativa do compactado a verde. A densidade relativa ideal, para pós compostos de partículas esféricas, com mesmo diâmetro e tamanho e compactadas em empacotamento denso, é de 74%. No entanto, em pós cerâmicos reais, as partículas se apresentam também em forma de aglomerados que podem ser fracamente ou fortemente ligados. Estes aglomerados fortes são quebrados por moagem e dão origem a partículas de formas irregulares e tamanhos diferentes.

Estas características físicas comuns nos pós cerâmicos, requerem um cuidadoso estudo de seu comportamento em compactação para minimizar os defeitos ocasionados por falhas de empacotamento. Estes defeitos tornam-se mais críticos se a densificação final da cerâmica for via sinterização no estado sólido. Neste caso, a existência de contatos físicos entre as partículas componentes do pó é necessária para que ocorra o transporte de massa, e assim, o sistema atinja a sua densificação. Desta forma, o que se procura é um estado de compactação a verde em que todas as partículas do pó estejam em contato umas com as outras (número de coordenação alto).

Estudos anteriores têm defendido a densidade relativa do compactado como um parâmetro para este controle. No entanto, este parâmetro não fornece informações sobre o grau de homogeneidade de empacotamento do pó. Estes estudos têm se baseado em curvas de compactação, que são construídas usando o logaritmo dos valores da pressão de compactação versus a densidade relativa do compactado.

Na Figura 4 são mostrados os estágios que definem os comportamentos característicos dos pós metálicos e cerâmicos. Na compactação em temperatura ambiente (ou a frio), o estágio de rearranjo deve apresentar comportamento semelhante para ambos os pós, desde que possuam características idênticas. Este estágio é caracterizado pela quebra e rearranjo de aglomerados fracos do pó. No estágio dominado pelas deformações elásticas, os pós começam a apresentar comportamentos diferentes, uma vez que os metais possuem um módulo de elasticidade menor e, portanto, se deformam mais plasticamente. O estágio onde ocorre a densificação do compactado por deformações plásticas das partículas do pó, é muito pequeno ou mesmo inexistente para os pós cerâmicos. O estágio seguinte é caracterizado por comportamentos diferentes dos pós. O pó cerâmico se fragmenta e se rearranja novamente, enquanto que o pó metálico se deforma para aumentar a densificação, que é limitada pelo seu endurecimento.



Figura 4 Fluxograma do processo de compactação por prensagem, mostrando as diferenças nos comportamentos dos pós dúcteis e frágeis<sup>[32]</sup>

O estágio final é comum para ambos os pós e se caracteriza pela deformação em volume do compactado, e tem a função de diminuir a porosidade intra-aglomerados densos dos pós.

A partir do conhecimento geral do comportamento dos pós durante a compactação, muitos pesquisadores têm procurado usar as curvas de compactação para estabelecer parâmetros para o processamento de pós cerâmicos por prensagem<sup>[33]</sup>. No entanto, é necessário se ter pós com características físicas reprodutíveis, pois qualquer alteração pode resultar em variação do comportamento do pó e, conseqüentemente, dos parâmetros de processamento.

Na dissertação de mestrado de Sergio Luiz Mineiro<sup>[4]</sup> foram propostos 2 pontos de inflexão (Fig. 5) e 3 estágios de compactação para a curva. Como os estágios de deformação elástica e plástica representam pequenas alterações neste sistema, a divisão da curva de compactação em 3 regiões parece ser uma proposta viável para este estudo de compactabilidade de pós cerâmicos. Assim, foi considerado que a referida curva apresenta 3 estágios dominantes: I) quebra de aglomerados fracos e rearranjo das partículas, II) fragmentação de aglomerados fortes (densos) e rearranjo das partículas e III) deformação volumétrica.

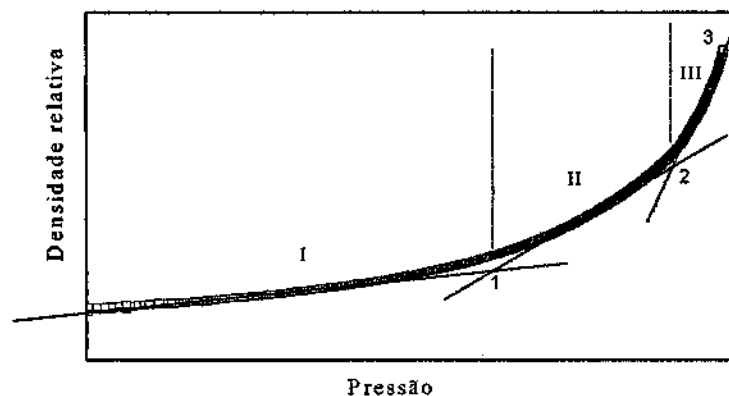


Figura 5 Curva característica de compactação de pós, mostrando os pontos de inflexão (1, 2 e 3), que limitam as regiões de comportamentos diferentes dos pós durante a compactação uniaxial<sup>[34]</sup>

#### 4.4.3 SINTERIZAÇÃO

Tratamento térmico do corpo compactado em que a temperatura ao qual o mesmo é submetido, varia de acordo com os componentes do pó inicial e dos processamentos anteriores a esta etapa.

Na sinterização as partículas do corpo compactado se ligam formando uma sólida estrutura. Nesta etapa, a formação de contornos de grãos e o crescimento de pescoços de união interpartículas ocorrem por mecanismos de transporte de matéria, normalmente processos difusionais atômicos ativados termicamente, em temperaturas abaixo do ponto de fusão. Esse transporte de matéria leva o sistema à densificação e contração volumétrica, preenchendo a região de contato interpartículas (poros).

No processo de sinterização são obtidas a fase e a microestrutura final, e é também nessa etapa que ocorre a densificação máxima do corpo cerâmico.<sup>[9,35,36]</sup>

A sinterização das cerâmicas à base de zircônia geralmente é feita em fornos convencionais, com controle ou não da atmosfera através de um gás adequado.

A pressão isostática à quente parece ser um método alternativo muito atrativo para se produzir cerâmicas estruturais, e pode ser usado para fabricação de componentes de forma complexa. A aplicação simultânea de pressão e calor aumenta a força para a sinterização, reduzindo ou até mesmo eliminando a necessidade de aditivos para a sinterização e diminuindo a porosidade com uma melhora na microestrutura.

Pesquisas vêm sendo feitas com a utilização de microondas<sup>[37,38]</sup> para sinterizar o corpo cerâmico, sendo que este método oferece vantagens, como taxa de aquecimento mais rápida, curto tempo de sinterização e evita gradientes de temperatura no corpo.

#### **4.5 PROCESSAMENTO DE CERÂMICAS NANOMÉTRICAS DE ZIRCÔNIA**

O controle da síntese de pós e das diversas etapas de processamento pode conduzir a cerâmicas com altas densidades e tamanho de grãos nanométricos. O uso de pós nanocristalinos tem permitido o emprego de menores temperaturas de sinterização e a obtenção de microestruturas mais homogêneas<sup>[39]</sup>. Além disso, cerâmicas nanoestruturadas (tamanho médio de grãos  $\leq 150$  nm), obtidas a partir de pós ultrafinos, apresentam propriedades especiais tal como a superplasticidade<sup>[40]</sup>. Entretanto, nem sempre o uso de pós nanocristalinos conduz a cerâmicas nanoestruturadas. Isto é explicado como uma consequência das características microestruturais das cerâmicas sinterizadas, que dependem de diversos fatores como: aglomeração das partículas, distribuição de tamanho de poros, impurezas e tratamento térmico de sinterização.

Diversas técnicas (incluindo precursores nas fases sólida, líquida e vapor) têm sido utilizadas na síntese de pós ultrafinos. Cerâmicas nanoestruturadas de zircônia tetragonal policristalina dopadas com ítria (Y-TZP) têm sido preparadas por pirólise de soluções alcoólicas<sup>[41]</sup>, sol-gel<sup>[42-45]</sup>, combustão<sup>[46]</sup> e condensação de gás inerte (IGC)<sup>[47,48]</sup>. Entretanto, a co-precipitação<sup>[40,49,50]</sup> é a técnica de síntese mais utilizada na preparação de soluções sólidas com matriz de zircônia.

A técnica de solução conhecida como co-precipitação, é uma das mais antigas e utilizadas no preparo de soluções sólidas à base de zircônia, tanto em escala de laboratório, quanto industrial, devido sua pequena razão custo/benefício. Em geral, os pós obtidos usando esta técnica são constituídos por aglomerados de partículas nanométricas. Esses aglomerados podem dar origem a heterogeneidades química e/ou física na microestrutura da cerâmica sinterizada. Dependendo da resistência dos aglomerados, durante a sinterização estes podem induzir retração preferencial dando origem a poros consideravelmente grandes, que somente podem ser removidos em alta temperatura e longo tempo de sinterização, podendo resultar em um crescimento de grão exagerado<sup>[51-53]</sup>. Além disso, a presença de aglomerados pode reduzir a taxa de densificação facilitando o crescimento de grãos e limitando a densidade da cerâmica sinterizada. Para materiais cerâmicos particulados preparados por técnicas de solução, a resistência dos aglomerados pode ser entendida como a ligação das moléculas de água e/ou grupos hidroxila incorporados na estrutura coordenada que são capazes de formar fortes pontes

de hidrogênio entre as moléculas adjacentes. Diversas técnicas para controlar a aglomeração durante a síntese e o processamento dos pós foram sugeridas. Algumas destas envolvem a otimização das condições de precipitação, o uso de tratamentos especiais dos precipitados antes ou após a secagem e a seleção cuidadosa das condições empregadas na calcinação.<sup>[54]</sup>

Um dos procedimentos mais utilizados para evitar a formação desses aglomerados consiste em fazer a lavagem do precipitado em meio alcoólico<sup>[1,55]</sup>. Esta etapa de lavagem com solventes orgânicos facilita a remoção de compostos solúveis presentes no meio em que a reação de precipitação foi realizada. A composição da solução de lavagem depende da solubilidade e das propriedades químicas do precipitado, das impurezas a serem removidas e da influência de traços da solução de lavagem sobre o tratamento subsequente do precipitado. Apesar de ter demonstrado ser bastante eficaz, esse procedimento não elimina completamente a água residual do precipitado. Uma forma simples de eliminar toda a água dos géis e, com isto, evitar a formação desses aglomerados sólidos, nesta fase do processamento, é com o uso da destilação azeotrópica do precipitado formado disperso em um determinado solvente.<sup>[56]</sup>

O método Pechini tem sido estudado para a preparação de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria<sup>[57-59]</sup>. O método Pechini consiste de uma preparação de pó via precursores poliméricos feitos a partir de ácido cítrico e etilenoglicol<sup>[60]</sup>. Neste processo, um ácido cítrico é usado como um quelato com vários precursores catiônicos formando um ácido polibásico. Na presença de um álcool poli-hidroxiílico (etilenoglicol), este quelato reage com ele para formar ésteres orgânicos e água como sub-produtos. Quando a mistura é aquecida, ocorre poliesterificação e conduz à uma solução homogênea, na qual íons metálicos são uniformemente distribuídos por toda a matriz orgânica. Quando a solução posteriormente é aquecida para remover o excesso de solventes, uma resina intermediária será formada. A resina sólida é então aquecida em elevadas temperaturas para remover resíduos orgânicos e as combinações estequiométricas desejadas são formadas durante a pirólise. A morfologia desta resina intermediária influencia o pó óxido final e pode modificar suas propriedades dentro de uma determinada composição.

Com relação a sinterização, a manutenção das características nanométricas do pó nas cerâmicas pode tornar-se um processo crítico devido a tendência inevitável do aumento do tamanho do grão na densificação, adicionado a necessidade da eliminação de poros para a obtenção de um corpo uniformemente denso e sólido. Estudos sobre a densificação de pós nanométricos têm permitido um melhor conhecimento dos numerosos parâmetros que influenciam na sinterização tais como: aglomeração do pó, condições superficiais ou contaminação, evolução da porosidade e crescimento de grão<sup>[61]</sup>. O controle da síntese e processamento de pós nanométricos tem resultado na fabricação de cerâmicas completamente densas, mesmo por sinterização convencional. Embora algumas diferenças distintas na densificação de pós nanométricos e micrométricos pareça emergir e um melhor conhecimento da *nanosinterização* ter sido adquirido, o efeito específico das variáveis de densificação na densidade final e nas propriedades de *nanomateriais* ainda é uma área em plena pesquisa.

## 5. OBJETIVOS

1. Desenvolvimento de pós com tamanhos nanométricos de zircônia pela técnica da co-precipitação de hidróxidos com extração líquido-líquido via álcoois<sup>[1]</sup> e pelo método Pechini<sup>[60]</sup>.
2. Estudar os pós nanométricos e as misturas de pós nanométricos com tamanhos de partículas micrométricas em relação a compactabilidade e a sinterabilidade.
3. Estudar a influência da quantidade relativa (em peso) de partículas nanométricas nas temperaturas de sinterização das cerâmicas, na microestrutura resultante e na quantidade de fase tetragonal presente.

4. Determinar os valores dos parâmetros de propriedades mecânicas: tensão de ruptura por flexão em 4 pontos, microdureza superficial Vickers, tenacidade à fratura por penetração Vickers.
5. Correlacionar os valores dos parâmetros de propriedades mecânicas com a quantidade de partículas nanométricas inseridas na mistura de pós.

## 6. METODOLOGIA

Na figura 6 são mostradas as etapas adotadas na obtenção dos pós e no processamento da cerâmica  $Y_2O_3-ZrO_2$ . Os materiais e métodos a serem empregados, bem como as caracterizações a serem realizadas, estão detalhados nos subitens 6.1 a 6.3.



Figura 6 Fluxograma mostrando as etapas de processamento para a obtenção das cerâmicas propostas neste projeto de tese

## 6.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

A produção do pós nanométricos de zircônia estabilizado com ítria será feita através de dois processos químicos: o método Pechini e a técnica da co-precipitação de hidróxidos de zircônio e de ítrio acompanhada de extração líquido-líquido via álcoois.

Serão obtidos pós compostos totalmente de partículas de tamanhos nanométricos e misturas de pós com quantidades variáveis de partículas com tamanhos micrométricos e nanométricos. Neste trabalho, as misturas serão obtidas fazendo-se a precipitação de partículas nanométricas em suspensões de partículas micrométricas de zircônia-ítria.

Para a caracterização dos pós serão utilizadas as seguintes técnicas:

- Análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/ATG) (LCP/INPE) - visando o estudo das temperaturas de transformação de fases durante os tratamentos térmicos e a determinação da temperatura de calcinação adequada para cada mistura de pós.
  - Técnica de picnometria de hélio (LCP/INPE) - será empregada para a determinação da massa específica dos pós.
  - Técnica B.E.T. por adsorção de nitrogênio (LCP/INPE) - fornecerá os valores de área superficial específica dos pós.
  - Porosimetria de mercúrio e de adsorção de nitrogênio (LCP/INPE) - irão fornecer a distribuição de tamanhos de poros com diâmetros na faixa de 0,001-6  $\mu\text{m}$ .
  - Microscopia eletrônica de varredura (LAS/CTE/INPE ou LIT/INPE) - será realizada com o objetivo de caracterizar os pós com relação ao grau de aglomeração das partículas, tamanho e forma das partículas e dos aglomerados.
  - Difração de raios X (LAS/CTE/INPE) - será utilizada para a determinação das fases cristalinas presentes nos pós estudados. *e determinação do tamanho de cristais*
- MET

## 6.2 PROCESSAMENTO DE CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA-ÍTRIA

O conhecimento do comportamento dos pós durante o processo da compactação é muito importante na tecnologia dos pós. Neste trabalho, a compactabilidade dos pós será feita através do estudo dos parâmetros de compactação por prensagem uniaxial e isostática, utilizando curvas de compactação e MEV das superfícies de fratura dos compactados. Através desta análise será determinada a pressão de compactação adequada para cada pó produzido. A compactação dos corpos de prova para caracterizar as propriedades mecânicas será realizada em duas etapas. Primeiro o pó será conformado em prensagem uniaxial, para adquirir forma e resistência ao manuseio. Posteriormente os corpos serão submetidos à prensagem isostática para compactação final.

A massa específica dos compactados será determinada a partir das dimensões e da sua massa após prensagem isostática. Para medir as dimensões do corpo compactado será utilizado um micrômetro de precisão decimal. A massa será medida através de uma balança analítica de precisão  $10^{-5}$  g.

O comportamento do compactado da mistura de pós durante a sinterização será verificado por ensaio de dilatométrica<sup>[36,62]</sup>. Neste ensaio é observada a retração linear característica da amostra em função da temperatura e do tempo de sinterização da amostra. De acordo com os resultados obtidos na análise de dilatométrica, será possível determinar as melhores temperaturas e tempo de sinterização para cada tipo de pó.

As massas específicas das amostras sinterizadas serão determinadas pelo método de Arquimedes. A retração linear, que consiste na diminuição do comprimento da cerâmica a verde na etapa de sinterização, causada pela densificação e/ou conseqüente diminuição quantidade dos poros na cerâmica, será determinada pela relação entre o comprimento da amostra antes e após a sinterização. Para a caracterização da microestrutura, incluindo tamanho e forma dos grãos e dos

possíveis defeitos, será utilizada a microscopia eletrônica de varredura. As superfícies das cerâmicas serão primeiramente polidas para em seguida passarem por um processo de tratamento térmico (ataque térmico) para revelação dos contornos de grãos.

### 6.3 DETERMINAÇÃO DOS VALORES DOS PARÂMETROS DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS CERÂMICAS

Serão utilizados os seguintes ensaios para caracterização das propriedades mecânicas:

- Ensaio de resistência à flexão em quatro pontos (AMR/IAE/CTA) - será utilizado para a medição da resistência à fratura das cerâmicas, pois dentre os métodos existentes<sup>[27]</sup> o ensaio de flexão pelo método quatro pontos é o que resulta em valores mais confiáveis, devido a um maior volume do corpo sendo submetido ao carregamento.
- Microdureza superficial (AMR/IAE/CTA) - será utilizada a técnica de penetração Vickers para obtenção dos valores de dureza superficial da cerâmica.
- Tenacidade à fratura por indentação Vickers (LAB. MET. EMBRAER) - Este método permite a determinação da tenacidade da superfície da material. No ensaio, um penetrador Vickers é empregado para produzir trincas radiais à impressão feita na superfície da cerâmica.<sup>[63,64]</sup>

Os dados a serem obtidos por difração de raios X (LAS/CTE/INPE), antes e após a ruptura das cerâmicas sinterizadas (determinação da quantidade de fase tetragonal transformada), e na análise da microestrutura da superfície de fratura por feita por MEV (LAS/CTE/INPE), serão correlacionados com os dados que serão obtidos nos ensaios de flexão e de tenacidade à fratura.

## 7. RESULTADOS ESPERADOS

Os resultados específicos esperados decorrentes deste trabalho de tese de doutorado são:

- 1) Obtenção de pós de zircônia aditivada com ítria e estabilizada na fase tetragonal com tamanhos de partículas nanométricas e sua mistura com pós com tamanhos de partículas micrométricas.
- 2) Estabelecimento de um procedimento normalizado para a produção de pós com tamanhos de partículas nanométricas com repetibilidade das suas características físicas e químicas.
- 3) Produzir cerâmicas de  $Y_2O_3-ZrO_2$  tetragonais com microestruturas formadas por grãos nanométricos a partir dos pós policristalinos com tamanhos de partículas nanométricas.
- 4) Reduzir a temperatura de sinterização e obter cerâmicas altamente densificadas usando a mistura de pós com partículas de tamanhos nanométricos e micrométricos.
- 5) Obtenção de cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina com propriedades mecânicas adequadas para a sua utilização em aplicações estruturais e estabelecimento dos parâmetros de processamento que propiciam a obtenção dessas propriedades, a fim de garantir a reprodutibilidade das suas características.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NONO, M.C.A. Cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina do sistema  $CeO_2-ZrO_2$  (Ce-TZP). São José dos Campos: ITA/CTA, 1990. (Tese de doutorado)
- [2] FREITAS, D. Desenvolvimento de uma cerâmica à base de zircônia dopada com concentrado de óxidos de ítria e de terras raras para aplicação em sensores de oxigênio. Lorena: FAENQUIL/DEMAR, 2000. Tese de Doutorado
- [3] KURANAGA, C. Obtenção de  $ZrO_2$  a partir de uma zirconita brasileira, procedente da região de Pitinga, Amazonas, dopada com concentrado de óxidos de ítria e de terras raras e



- determinação das características físicas e químicas dos pós Lorena: FAENQUIL/DEMAR, Out/1997. Dissertação de Mestrado
- [4] MINEIRO, S.L. Processamento e caracterização de cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina estabilizada com mistura de óxidos de ítrio e de terras raras. Lorena: FAENQUIL/DEMAR, 2000. Dissertação de Mestrado
  - [5] EVANS, A.G. Engineering property requirements for high performance ceramics. *Mater. Sci. Eng.*, (1995) 71: 2-3
  - [6] CHANG, W., WANG, A.A., LEE, Y. Oxygen-induced structural change of zirconia by adding rare earth oxides with solid state method. *Journal of Alloys and Compounds*, 249 (1997), p.251-255
  - [7] GUPTA, T.K., BECHTOLD, J.H., KUZNICKI, R.C., CADOFF, L.H., ROSSING, B.R. Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia. *Journal of Materials Science*, v.12, p.2421-2426, 1977
  - [8] ÁLVAREZ, M.R., LANDA, A.R., OTERO-DIAZ, L.C., TORRALVO, M.J. Structural and Textural Study on  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  Powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 18 (1998), p.1201-1210
  - [9] EVANS, A.G., HEUER, A.H. Transformation toughening in ceramics: Martensitic transformations in crack – TIP Stress Fields. *Journal of the American ceramic Society*, v.63, n.5-6, p.241-248, 1980
  - [10] GARVIE, R.C. Thermodynamic analysis of the tetragonal to monoclinic transformation in a constrained zirconia microcrystal. Part 2: In the presence of an applied stress. *Journal of Material Sciece*, n.20 (1985), p.3479-3486
  - [11] NORMAN, C.J. , JONES, S.L. Questions on the Formation & Transformation of Zirconium Oxide. (Magnesium Elektron Inc Publication)
  - [12] SUBBARAO, E.C. Grain size of effects in advanced ceramics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 133 (1998), p.3-11
  - [13] JANSEN, S.R., WINNUBST, Y.J.H.E., VERWEIJ, H., TH VAN DER VARST, P.G., WITH, G DE. Effects of Grain Size and Ceria Addition on Ageing Behaviour and Tribological Properties of Y-TZP Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 18 (1998), p.557-563
  - [14] SHI, Y., HUANG, X., YAN, D. Toughening of Hot Pressed  $ZrSiO_4$  Ceramics by addition of Y-TZP. *Materials Letters*, 35 (1998), p.161-165
  - [15] LUO, J., STEVENS, R. Tetragonality of Nanosized 3Y-TZP Powders. *Journal of the American Ceramic Society*, v.82, [7], p.1922-24, 1999
  - [16] KHOR, K.A., YANG, J. Lattice parameters, tetragonality (c/a) and transformability of tetragonal zircônia phase in plasma-sprayed  $ZrO_2$ - $Er_2O_3$  coatings. *Materials Letters*, 31 (1997) 23-27
  - [17] HIRANO, M., WATANABE, S., KATO, E., MIZUTANI, Y., KAWAI, M., NAKAMURA, Y. Fabrication, electrical conductivity and mechanical properties of  $Sc_2O_3$ -doped tetragonal zirconia ceramics. *Solid State Ionics*, 111 (1998), p161-169
  - [18] BECHER, P.F., SWAIN, M.V. Grain Size-dependent Transformation Behaviour in Polycrystalline Tetragonal Zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, v.75, n.3, p.493-502, 1992
  - [19] STEVENS, R. Zirconia and zirconia ceramics. 2 ed. Twickenham: Magnesium Elektron, 1986. (Magnesium Elektron Publication, n.113)
  - [20] MAMOTT. G.T. et al. Dynamic studies of zirconia crystallization. *Journal of Material Science*, v.26 (1991), p.4054-61
  - [21] NORMAN, C.J., JONES, S.L., LEIGH, B.M. The preparation of zirconia powders. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, v.85, p.173-174, Fev. 1986
  - [22] KURANAGA, C., NONO, M.C.A., MACHADO, A.J.S. Estudo de concentrados de óxidos de ítrio e terras raras na obtenção de zircônia tetragonal policristalina (TZP). In: 12°

- CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, CBECIMAT, 1996. Águas de Lindóia, SP. Anais
- [23] BENEDETTI, A., FAGHERAZZI, G., PINNA, F., POLIZZI, S. Structural properties of ultra-fine zirconia powders obtained by precipitation methods. *Journal of Materials Science*, v.25, (1990), p.1473-1478
- [24] RIBEIRO, S. Obtenção de óxido de zircônio e óxido de zircônio parcialmente estabilizado com óxido de ítrio e terras raras, a partir da zirconita brasileira, para fins cerâmicos. Tese de mestrado. FTI/FAENQUIL/CEMAR, Lorena, 1991
- [25] WANG, F.F.Y. Treatise on materials science and technology: Ceramic fabrication processes. New York: Academic Press., 1976. v.9
- [26] SUBHASH, G., NEMAT-NASSER, S. Uniaxial stress behaviour of Y-TZP. *Journal of Materials Science*, v.28, (1993), p.5949-5952
- [27] PIORINO, F.N. Sobre as variáveis que afetam a avaliação do módulo de ruptura em ensaios de flexão. São Carlos: UFSCar, 1990. (Tese de Mestrado)
- [28] TSENG, W.J., LIU, D., HSU, C. Influence of stearic acid on suspension structure and green microstructure of injection-molded zirconia ceramics. *Ceramics International*, 25 (1999), p.191-195
- [29] GOMES, U.U. Tecnologia dos pós: Fundamentos e aplicações, Natal: UFRN - Editora Universitária, 1993
- [30] THUMMLER, F., OBERACKER, R. An Introduction to Powder Metallurgy. The Institute Of Materials, 1993
- [31] LENEL, F.V. Powder Metallurgy - Principles and Applications. Metal Powder Industries Federation, 1980
- [32] GERMAN, R.M. Powder Metallurgy Science. Metal Powder Industries Federation, 1994, 2<sup>ND</sup> ed.
- [33] MESSING, G.L., MARKHOFF, C.J., McCOY, L.G. Characterization of Ceramic Powder Compaction. Pennsylvania State University, v.61, n.8, 1982
- [34] MINEIRO, S.L.; NONO, M.C.A.; KURANAGA, C. and FREITAS, D. Compaction Properties of Yttria and Rare Earth Oxides Doped Zirconia Synthesized by coprecipitation Method. *Key Engineering Materials*, Vols. 189-191, pp. 54-59, 2001
- [35] CUTLER, R.A., REYNOLDS, J.R., JONES, A. Sintering and Characterization of Polycrystalline Monoclinic, Tetragonal, and Cubic Zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, v.75, [8], (1992), p.2173-83
- [36] MINEIRO, S.L.; NONO, M.C.A.; KURANAGA, C. and MATTOS, M.L.B. Sintering Behavior of Tetragonal Zirconia Ceramic Stabilized with Yttria and Rare Earth Oxide (YRE) Mixtures. *Materials Science Forum*, Vols. 416-418, pp. 609-614, 2003
- [37] XIE, Z., WANG, C., FAN, X., HUANG, Y. Microwave processing and properties of Ce-Y-ZrO<sub>2</sub> ceramics with 2.45 GHz irradiation. *Materials Letters*, 38 (1999) 190-196
- [38] RAMAKRISHNAN, K.N. Powder particle size relationship in microwave synthesized ceramic powders. *Materials Science and Engineering*, A259 (1999) 120-125
- [39] DURAN, P.; VILLEGAS, M.; CAPEL, F.; RECIO, P & MOURE, C. Low-temperature Sintering and Microstructural Development of Nanocrystalline Y-TZP Powders. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 16, pp. 945-952, 1996
- [40] QIU, H. B.; GAO, L.; QIAO, H. C.; GUO, J. K. and YAN, D. S. Nanocrystalline Zirconia Powder Processing Through Innovate Wet-chemical Methods. *NanoStructured Materials*, Vol. 6, pp. 373-376, 1995
- [41] RAMAMOORTHY, R.; VISWANATH, R. N. and RAMASAMY, S. Synthesis and study of Nanostructured Yttria Stabilized Zirconia. *NanoStructured Materials*, Vol. 6. pp. 337-340, 1995
- [42] KENCH, L. L. and WEST, J. K. The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.*, Vol. 90, pp. 33-72, 1990

- [43] ROSE, J.; DE BRUIN, T. J. M.; CHAUVETEAU, G.; TABARY, R.; HAZEMANN, J.-L.; PROUX, O.; OMARI, A.; TOULHOAT, H. and BOTTERO, J.-Y. Aqueous Zirconium Complexes for Gelling Polymers. A Combined X-ray Absorption Spectroscopy and Quantum Mechanical Study. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 107, pp. 2910-2920, 2003
- [44] BRENIER, R. and GAGNAIRE, A. Densification and aging of ZrO<sub>2</sub> films prepared by sol-gel. *Z. Thin Solid Films*, Vol. 392, pp. 142-148, 2001
- [45] BOKHIMI, and MORALES, A.; LOPES, T. and GOMEZ, R. Crystalline Structure of MgO<sub>2</sub> Prepared by The Sol-gel Technique With Different Hydrolysis Catalysts. *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 115, pp. 411-415, 1995
- [46] YANG, J.; LIAN J.; DONG, Q.; GUAN, Q.; CHEN, J.; GUO, Z. Synthesis of YSZ nanocrystalline particles via the nitrate-citrate combustion route using diester phosphate (PE) as dispersant. *Materials Letters*, vol. 57, pp. 2792-2797, 2003
- [47] NITSCHKE, R.; WINTERER, M.; and HAHN, H. Structure Of Nanocrystalline Zirconia And Ytria. *NanoStructured Materials*, Vol. 6, pp. 679-682, 1993
- [48] BETZ, U.; STURM, A.; LOEFFLER, J. F.; WAGNER, W.; WIEDENMANN, A. and HAHN, H. Low-temperature Isothermal Sintering and Microstructural Characterization of Nanocrystalline Zirconia Ceramics Using Small Angle Neutron Scattering. *NanoStructured Materials*, Vol. 12, pp. 689-692, 1999
- [49] VIJAYAKUMAR, M; SELVASEKARAPANDIAN, S. et-al. Synthesis and ion dynamics studies of nanocrystalline Mg stabilized zirconia. *Physica B*, Vol. 334, pp. 390-397, 2003
- [50] QIAN, Z. and SHI, J. L. Characterization Of Pure And Doped Zirconia Nanoparticles With Infrared Transmission Spectroscopy. *NanoStructured Materials*, Vol. 10, No. 2, pp. 235-244, 1998
- [51] SRDIC, V. V.; WINTERER, M. AND HAHN, H. Sintering Behavior of Nanocrystalline Zirconia Doped with Alumina Prepared by Chemical Vapor Synthesis. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 83 [8], pp. 1853-60, 2000
- [52] MARKMANN, J.; TSCHOPE, A.; BIRNINGER, R. Low Temperature Processing Of Dense Nanocrystalline Yttrium-Doped Cerium Oxide Ceramics. *Acta Materialia*, Vol. 50, p. 1433-1440, 2002
- [53] MERKERT, P.; HAHN, H. and RODEL, J. Sintering Behaviour of Nanocrystalline Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *NanoStructured Materials*, Vol. 12, pp. 701-704, 1999
- [54] Vasylykiv, O. and Sakka Y. Synthesis and Colloidal Processing of Zirconia Nanopowder. *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 [11], p. 2489-94, 2001
- [55] TARJAT, J.; FERNÁNDEZ, J.F.; MOURE, C. and DURÁN, P. Influence of Seeding on the Crystallization Kinetics of Air-Calcined Y-TZP Gel-Derived Precursors. *Materials Research Bulletin*, Vol. 32, N. 11, pp. 1525-1533, 1997
- [56] SHAN, H. AND ZHANG, Z. Preparation of Nanometre-Sized ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powders by Heterogeneous Azeotropic Distillation. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 17, p. 713-717, 1997
- [57] ROBERT, C.L.; ANSART, F.; DELOGET, C.; GAUDON, M. and ROUSSET, A. Dense Ytria Stabilized Zirconia: Sintering and Microstructure. *Ceramics International*, Vol. 29, p. 151-158, 2003
- [58] LAMAS, D.G.; LASCALEA, G.E. and DE RECA, N.E.W. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Powders for Partially Stabilized Zirconia Ceramics. *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 18, p. 1217-1223, 1998
- [59] QUINELATO, A.L.; LONGO, E.; PERAZOLLI, L.A. and VARELA, J.A. Effect of Ceria Content on the Sintering of ZrO<sub>2</sub> Based Ceramics Synthesized from a Polymeric Precursor. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 20, p. 1077-1084, 2000
- [60] ROBERT, C.L.; ANSART, F.; DELOGET, C.; GAUDON, M. and ROUSSET, A. Powder Synthesis of Nanocrystalline ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Via a Polymerization Route. *Materials Research Bulletin*, Vol. 36, p. 2083-2101, 2001

- [61] GROZA, J.R. Nanosintering. NanoStructured Materials, Vol. 12, pp. 987-992, 1999
- [62] ALI, M.E.S., SORENSEN, O.T., MERIANI, S. Dilatometric Sintering Studies on Ceria-Zircônia Powders. International Conference on Science of Ceramics, 12. Saint-Vincent, Italy. 1984. 355-360
- [63] GOGOTSI, G.A. Mechanical Behaviour of Yttria- and Ferric Oxide-Doped Zirconia at Different Temperatures. Ceramics International, 24, (1998), 589-595
- [64] NETO, F.P., FURLAM, J.P., CUNHA, P.A., MELLO, F.C.L., CAIRO, C.A.A. Estudo comparativo para ensaios de tenacidade à fratura em cerâmicos de alto desempenho. Cerâmica, 36, (245), 1990

- [61] GROZA, J.R. Nanosintering. NanoStructured Materials, Vol. 12, pp. 987-992, 1999
- [62] ALI, M.E.S., SORENSEN, O.T., MERIANI, S. Dilatometric Sintering Studies on Ceria-Zircônia Powders. International Conference on Science of Ceramics, 12. Saint-Vincent, Italy. 1984. 355-360
- [63] GOGOTSI, G.A. Mechanical Behaviour of Yttria- and Ferric Oxide-Doped Zirconia at Different Temperatures. Ceramics International, 24, (1998), 589-595
- [64] NETO, F.P., FURLAM, J.P., CUNHA, P.A., MELLO, F.C.L., CAIRO, C.A.A. Estudo comparativo para ensaios de tenacidade à fratura em cerâmicos de alto desempenho. Cerâmica, 36, (245), 1990



**Título**

LISTA ANEXA

**Autor**

LISTA ANEXA

**Tradutor**

**Editor**

Origem	Projeto	Série	No. de Páginas	No. de Fotos	No. de Mapas
LAS/CTE					

**Tipo**

RPQ  PRE  NTC  PRP  MAN  PUD  TAE

**Divulgação**

Externa  Interna  Reservada  Lista de Distribuição Anexa

**Periódico / Evento**

LISTA ANEXA

**Convênio**

**Autorização Preliminar**

\_\_\_/\_\_\_/\_\_\_  
Data

*Eduardo Romão*  
Titular da Unidade

**Revisão Técnica**

Solicitada  Dispensada

Recebida \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_ Devolvida \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

HORACIO HIDEKLYANASSE  
Chefe do  
Centro de Tecnologias Espaciais  
Titular de Nível "A"

Assinatura do Revisor

**Revisão de Linguagem**

Solicitada  Dispensada

Recebida \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_ Devolvida \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

HORACIO HIDEKLYANASSE  
Chefe do  
Centro de Tecnologias Espaciais  
Titular de Nível "A"

Assinatura do Revisor

**Autorização Final**

\_\_\_/\_\_\_/\_\_\_  
Data

*Eduardo Romão*  
Titular da Unidade

**Palavras Chave**



Secretaria	
_ / _ / _ Data	Recebida _ / _ / _      Devolvida _ / _ / _
_____	_____
Encaminhado Por	Devolvido Por

Controle e Divulgação	
_ / _ / _ Data	Recebido Por: _____
	Devolvido Para: _____
Pronto Para Publicação em: _ / _ / _	_ / _ / _ Data
No. _____ Quant. _____	_____
	Assinatura

Observações
Artigos apresentados em congressos e/ou submetidos para publicação em anais ou revistas.