



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

**INPE-15156-TDI/1288**

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA  
DE CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA-ÍTRIA TOTAL E  
PARCIALMENTE NANOESTRUTURADAS**

Sergio Luiz Mineiro

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia  
Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pela Dr<sup>a</sup> Maria do  
Carmo de Andrade Nono, aprovada em 28 de fevereiro de 2007.

INPE  
São José dos Campos  
2008

Publicado por:

**esta página é responsabilidade do SID**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)

Gabinete do Diretor – (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 – CEP 12.245-970

São José dos Campos – SP – Brasil

Tel.: (012) 3945-6911

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: [pubtc@sid.inpe.br](mailto:pubtc@sid.inpe.br)

**Solicita-se intercâmbio  
We ask for exchange**

**Publicação Externa – É permitida sua reprodução para interessados.**



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

**INPE-15156-TDI/1288**

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA  
DE CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA-ÍTRIA TOTAL E  
PARCIALMENTE NANOESTRUTURADAS**

Sergio Luiz Mineiro

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia  
Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pela Dr<sup>a</sup> Maria do  
Carmo de Andrade Nono, aprovada em 28 de fevereiro de 2007.

INPE  
São José dos Campos  
2008

620.1

Mineiro, S. L.

Processamento e caracterização física e mecânica de cerâmicas de zircônia-ítria total e parcialmente nanoestruturadas / Sergio Luiz Mineiro. - São José dos Campos: INPE, 2007.

196 p. ; (INPE-15156-TDI/1288)

1. Zircônia estabilizada com ítria. 2. Cerâmicas.  
3. Nanopartículas. 4. Compactação. 5. Propriedades mecânicas. I. Título.



*"Ciência é conhecimento organizado. Sabedoria é vida organizada."*

Immanuel Kant (1724 - 1804); Filósofo alemão.

*"O importante em ciência não é tanto obter fatos novos mas descobrir novos modos de pensar sobre eles."*

Sir William Bragg (1862 - 1942); Físico Britânico.



*A minha esposa e nossos filhos,  
a minha mãe.*





## AGRADECIMENTOS

À Prof<sup>ª</sup>. Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono pela orientação deste trabalho e pelo apoio e confiança a mim dedicados desde o início da minha jornada de pós-graduando. Uma pessoa a quem tenho muita admiração e respeito.

Ao MSc. Carlos Kuranaga pela sua amizade e pelas sugestões e ajuda no processamento dos pós de zircônia.

A todos do Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Centro de Tecnologias Especiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/CTE/INPE) por terem disponibilizado a infra-estrutura necessária para o desenvolvimento deste trabalho, e em especial à técnica Maria Lúcia Brison de Mattos, pelas análises e pela boa vontade nos encaixes na concorrida agenda de horários do MEV.

À Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial (AMR/IAE/CTA), pelas facilidades colocadas à disposição para a execução de etapas experimentais desta tese. Particularmente aos doutores Olivério Moreira de Macedo Silva, Francisco Piorino Neto, Francisco Cristóvão Lourenço de Melo, e Carlos Alberto A. Cairo, Daniel Soares Almeida e Rodolfo de Queiroz Padilha, sempre prestativos no auxílio dos trabalhos sempre urgentes que aparecem para fazer.

Ao Prof. Dr. José Augusto Jorge Rodrigues, do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP/INPE), pelas sugestões e pelas várias análises de massa específica, de porosimetria de mercúrio e adsorção de nitrogênio, sempre realizadas com muita solicitude.

À pós-graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais na Área de Concentração em Ciência de Materiais e Sensores pela oportunidade de realização deste curso de doutorado.

Ao Prof. Dr. Carlos Antonio Reis Pereira Baptista e ao técnico Francisco de Paiva Reis do Laboratório de Ensaios Mecânicos da Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP) pelos ensaios de compactabilidade dos pós.

Ao Prof. Dr. Hélcio José Izario Filho, do Departamento de Engenharia Química - DEQUI da Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP pela análise química do oxiclureto de zircônio.

Ao Sr. João Bernardes, do AMR/IAE/CTA, pelo auxílio na compactação isostática dos corpos de prova e pelos descontraídos e acalorados bate-papos sobre futebol.

Ao técnico Luciano Rodolfo do Laboratório de Ensaio da Embraer, pelas medidas de dureza Vickers das cerâmicas e medidas de comprimento de trinca para o cálculo de tenacidade à fratura.

Ao técnico Fábio Rogério de Oliveira Moraes, do Laboratório de Testes Mecânicos do AMR/IAE/CTA, pela sua colaboração na execução dos ensaios de flexão realizados.

Ao Dr. José Roberto Martinelli (IPEN) pelas análises de distribuição de tamanhos de partículas realizadas.

Ao Dr. Reginaldo Muccillo (IPEN) pela análise térmica diferencial e termogravimétrica realizada.

A todos do nosso grupo: Ana Cláudia de Oliveira, Dra. Danieli Aparecida Pereira Reis, Danilo Manzani, Haine Beck, Marcel Wada, Rodrigo de Matos Oliveira, Dr. Rogério de Almeida Vieira, Dra. Sonia Maria Zanetti, Solange Tâmara da Fonseca, Dr. José Vitor Cândido de Souza, Yuliya Koldayeva, pelo companheirismo e amizade cultivada durante esses anos, em que compartilhamos as alegrias e as dificuldades da nossa vida pessoal e acadêmica.

Ao CNPq pela bolsa de estudo concedida.

A todos que de alguma maneira tenham participado e me ajudado para a realização deste trabalho.

A todos da minha família, pelo apoio, carinho e compreensão em todos os momentos.

A Deus, o último desta lista, mas o primeiro no meu pensamento, por tudo o que me proporciona e pela força que ele me dá para enfrentar os desafios.

## RESUMO

Neste trabalho é analisado o comportamento de cerâmicas de zircônia-ítria nanoestruturadas e parcialmente nanoestruturadas durante os processos de compactação (ensaio de compactabilidade) e de sinterização (ensaio de dilatométrica). A avaliação das suas propriedades mecânicas de resistência à flexão, de dureza e de tenacidade à fratura também são apresentadas. Foram estudados dois grupos: um com o pó microparticulado obtido via co-precipitação de cloretos (MICRO-cloretos) misturado a um pó nanoparticulado comercial (ZYNC) e outro com o mesmo pó microparticulado misturado a um pó processado pelo método Pechini (PECH). Todos os pós foram estabilizados com 3 % em mol de ítria e os difratogramas de raios X mostraram a presença majoritária da fase tetragonal da zircônia na estrutura. Análises de microscopia eletrônica de varredura e de distribuição de partículas mostraram que o pó MICRO-cloretos é formado por partículas e aglomerados na escala micrométrica, enquanto que o pó ZYNC apresentou partículas aglomeradas com tamanhos em sua maioria abaixo de 300 nm. O pó PECH apresentou partículas com diâmetros equivalentes menores do que o pó ZYNC, apesar das suas curvas de distribuição de tamanhos de partículas serem semelhantes. As misturas foram realizadas em um moinho de bolas, com diferentes concentrações em massa do pó nanoparticulado e do pó microparticulado para os dois grupos. O comportamento das misturas do grupo de pós ZYNC/MICRO-cloretos nas curvas de compactação e na análise de dilatométrica mostrou ser dependente da quantidade de pó nanoparticulado incorporada à mistura, aumentando a densidade do compacto e posteriormente da cerâmica quanto maior o teor do pó ZYNC. O melhor empacotamento de partículas foi da combinação de 80 % de pó nanoparticulado ZYNC com 20 % de pó microparticulado MICRO-cloretos, que resultou no melhor desempenho na caracterização das propriedades mecânicas, com valores de 404 MPa na resistência à ruptura por flexão, 12 GPa na dureza Vickers e  $4,29 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  na tenacidade à fratura. As misturas preparadas a partir dos pós PECH/MICRO-cloretos apresentaram uma pequena melhora na compactabilidade em relação ao pó totalmente microparticulado, não sendo significativa a diferença no comportamento entre as curvas de compactação das misturas, apesar da diferente quantidade de pó PECH presente em cada uma. O pó PECH apresentou uma baixa sinterabilidade, ocasionada pelo estado de agregação de suas partículas. A porosidade residual observada nas microestruturas das cerâmicas do pó PECH e de suas misturas determinaram os baixos valores obtidos na caracterização das propriedades mecânicas.



# PROCESSING, PHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERIZATION OF TOTAL AND PARTIALLY NANOSTRUCTURED ZIRCONIA-YTTRIA CERAMICS

## ABSTRACT

In this work the behavior of nanostructured and partially nanostructured zirconia-yttria ceramics is analyzed during the compacting and sintering processes. The evaluation of the mechanical properties (flexure strength, fracture toughness and hardness) also is presented. They were studied two groups: one composed by a microparticulate powder obtained through chemical chloride coprecipitation (MICRO-cloretos) that was mixed with a commercial nanoparticulate powder (ZYNC), and another one composed by the same MICRO-cloretos powder mixed with a powder synthesized by Pechini method (PECH). All of the powders were stabilized with 3 mol% of  $Y_2O_3$  and the X-ray diffractions patterns showed the majority presence of the tetragonal phase of the zirconia. SEM analyses and particle size distribution showed that the MICRO-cloretos powder is formed by particles and agglomerates in the micrometric scale, while the ZYNC powder presented agglomerated particles with the majority sizes below 300 nm. The PECH powder presented particles with the equivalent diameters smaller than the ZYNC powder, in spite of their curves of particle size distributions be similar. The mixtures of the two powder groups were accomplished in a centrifugal ball mill with different mass concentrations of nano and microparticulate powder. The powder mixtures behavior of the ZYNC/MICRO-cloretos group in the compaction curves and in the dilatometry analysis showed to be dependent of the amount of nanoparticulate powder incorporate to the mixture, increasing the green density, and consequently the final density of the ceramic, as the content of the ZYNC powder is increased. The combination of 80 % of ZYNC nanoparticulate powder with 20 % of MICRO-cloretos powder resulted in the highest measurements in mechanical properties characterizations, with values of 404 MPa in the flexure strength, 12 GPa in the Vickers hardness and 4.29  $MPa \cdot m^{1/2}$  in the fracture toughness. The prepared mixtures starting from the PECH/MICRO-cloretos powders presented a small improvement during compaction in relation to the totally microparticulate powder, not being significant the difference among the behavior of the compaction curves of the mixtures, in spite of the different amount of PECH powder present in each mixture. The PECH powder presented a low sinterability, caused by the state of aggregation of their particles. The residual porosity observed in the microstructures of the PECH ceramic and of their mixtures determined the low values obtained in the characterization of their mechanical properties.



## SUMÁRIO

Pág.

### LISTA DE FIGURAS

### LISTA DE TABELAS

### LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

### LISTA DE SÍMBOLOS

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>31</b>
<b>CAPÍTULO 2 – REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>35</b>
2.1 Cerâmicas de zircônia.....	36
2.1.1 Zircônia dopada para a estabilização de fases cristalinas.....	36
2.1.2 Fatores que influenciam a formação e a transformação da fase tetragonal para a monoclinica .....	38
2.1.3 Cerâmicas de zircônia para aplicações estruturais .....	40
2.1.4 Mecanismos de aumento da tenacidade da zircônia.....	43
2.2 Cerâmicas de zircônia microestruturadas.....	47
2.2.1 Obtenção dos pós de zircônia estabilizados .....	47
2.2.2 Processamento cerâmico de pós de zircônia.....	50
2.2.2.1 Compactação .....	51
2.2.2.2 Curva de compactação.....	52
2.2.2.3 Sinterização .....	54
2.3 Cerâmicas de zircônia nanoestruturadas.....	56
2.3.1 Síntese dos pós nanoparticulados .....	57
2.3.2 Processamento de cerâmica de zircônia nanométrica.....	59
2.3.2.1 Compactação .....	59
2.3.2.2 Sinterização .....	62
2.4 Misturas de pós com diferentes distribuições de tamanhos de partículas .....	66
<b>CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>69</b>
3.1 Materiais utilizados.....	69
3.1.1 Pó comercial nanoparticulado de zircônia dopada com ítria.....	69
3.1.2 Preparação do pó microparticulado de zircônia dopada com ítria.....	70
3.1.3 Preparação do pó nanoparticulado de zirconia dopada com ítria.....	72
3.2 Procedimento experimental .....	72
3.2.1 Síntese dos pós .....	73
3.2.1.1 Obtenção do pó micrométrico de ZrO <sub>2</sub> dopado com 3 % em mol de ítria .....	73
3.2.1.2 Obtenção do pó de ZrO <sub>2</sub> dopado com ítria pelo método dos precursores poliméricos (Método de Pechini) .....	75
3.2.2 Mistura dos pós de ZrO <sub>2</sub> dopado com 3 % mol de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> microparticulado e nanoparticulado comercial .....	78
3.2.3 Mistura dos pós de ZrO <sub>2</sub> – 3 % mol de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> microparticulado e nanoparticulado obtido pelo método dos precursores poliméricos (método de Pechini) .....	80
3.2.4 Caracterização dos pós e das misturas preparadas .....	81



3.2.4.1	Análises térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG)	81
3.2.4.2	Massa específica real	82
3.2.4.3	Área específica e distribuição de tamanhos de poros dos pós	82
3.2.4.4	Distribuição de tamanhos de partículas	83
3.2.4.5	Análise das fases cristalinas presentes	84
3.2.4.6	Análise morfológica das partículas dos pós	84
3.2.4.7	Estudo da compactabilidade dos pós	85
3.2.4.8	Densidade e porosidade dos pós compactados	86
3.2.4.9	Microscopia eletrônica de varredura dos compactados a verde	87
3.2.5	Processamento das cerâmicas	87
3.2.5.1	Compactação dos corpos de prova	87
3.2.5.2	Análise da sinterização em dilatômetro	88
3.2.5.3	Sinterização em forno convencional	88
3.2.6	Caracterização das propriedades físicas das cerâmicas sinterizadas	88
3.2.6.1	Densidade relativa	88
3.2.6.2	Análise das fases cristalinas nos corpos sinterizados	89
3.2.6.3	Estrutura das cerâmicas sinterizadas	90
3.2.7	Caracterização das propriedades mecânicas das cerâmicas sinterizadas	90
3.2.7.1	Resistência à flexão em quatro pontos	90
3.2.7.2	Dureza	92
3.2.7.3	Tenacidade à fratura	93
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>		<b>97</b>
4.1	Características do pó microparticulado de $ZrO_2$ dopado com 3 % em mol de ítria	97
4.2	Estudo das mistura dos pós de $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ microparticulado (MICRO-cloretos) e nanoparticulado comercial (ZYNC)	100
4.2.1	Características do pó de zircônia nanoparticulado comercial (ZYNC)	100
4.2.2	Massa específica real dos pós micro e nanoparticulado comercial	103
4.2.3	Compactabilidade dos pós	104
4.2.3.1	Curvas de compactação	104
4.2.3.2	Densidade dos compactados	113
4.2.3.3	Porosidade dos compactados	115
4.2.3.4	Microestrutura dos compactados	118
4.2.4	Estudo do comportamento na sinterização dos compactados dos pós MICRO-cloretos, ZYNC e das suas misturas	123
4.2.5	Características das cerâmicas sinterizadas	128
4.2.5.1	Densidade das cerâmicas	129
4.2.5.2	Microestruturas	131
4.2.5.3	Fases cristalinas presentes	135
4.2.6	Determinação de valores de parâmetros de propriedades mecânicas	138
4.2.6.1	Resistência mecânica à flexão	138
4.2.6.2	Dureza Vickers	141
4.2.6.3	Tenacidade à fratura	143
4.3	Estudo das misturas dos pós de $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ microparticulado (MICRO-cloretos) e o obtido pelo método de Pechini (PECH)	145
4.3.1	Características do pó nanoparticulado de $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ obtido pelo Método de Pechini (PECH)	145

4.3.2	Massa específica real do pó obtido pelo método de Pechini (PECH) e das suas misturas com o pó MICRO-cloretos .....	153
4.3.3	Compactabilidade dos pós .....	154
4.3.3.1	Curvas de compactação dos pós .....	154
4.3.3.2	Densidade dos compactados .....	159
4.3.3.3	Porosidade dos compactados .....	161
4.3.3.4	Microestrutura da superfície de fratura dos compactados .....	163
4.3.4	Comportamento dos compactos dos pós em termodilatometria .....	166
4.3.5	Caracterização das cerâmicas sinterizadas .....	170
4.3.5.1	Densidade das cerâmicas sinterizadas .....	171
4.3.5.2	Caracterização das microestruturas .....	172
4.3.5.3	Fases cristalinas presentes nas cerâmicas sinterizadas .....	173
4.3.6	Determinação de valores dos parâmetros de propriedades mecânicas .....	176
4.3.6.1	Resistência à flexão .....	176
4.3.6.2	Dureza Vickers .....	178
4.3.6.3	Tenacidade à fratura .....	178
4.4	Comparação das misturas ZYNC/MICRO-cloretos e PECH/MICRO-cloretos.....	179
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES .....</b>		<b>181</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>		<b>185</b>
<b>AANEXO A - TRABALHOS PUBLICADOS E APRESENTADOS EM CONGRESSOS.....</b>		<b>195</b>



## LISTA DE FIGURAS

2.1	Diagrama de equilíbrio de fases do sistema $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ .....	37
2.2	Tenacidade à fratura de cerâmicas de zircônia estabilizadas com vários tipos de óxidos metálicos.....	43
2.3	Mecanismo de aumento de	
2.4	tenacidade por transformação de fase de partículas de zircônia tetragonal metaestável para monoclinica.....	45
2.4	Interação entre a superfície de uma partícula de zircônia tetragonal e a ponta da trinca e a conseqüente transformação para a fase monoclinica.....	46
2.5	Desenvolvimento de tensões superficiais originadas da transformação de partículas tetragonais metaestáveis para monoclinicas na cerâmica de zircônia...	47
2.6	Fluxograma do processo de compactação por prensagem, mostrando as diferenças nos comportamentos dos pós dúcteis e frágeis.....	54
2.7	Tipos de poros formados em pós nanométricos.....	61
2.8	Gráfico de um pó de zircônia nanoparticulado mostrando o volume de poros em função da pressão de compactação aplicada.....	62
2.9	Curvas de expansão volumétrica em função da temperatura de cerâmicas de zircônia com diferentes tamanhos de partículas nanométricas.....	64
3.1	Fluxograma mostrando as etapas para a obtenção do pó de zircônia-íttria.....	74
3.2	Modelos das estruturas durante o processo de formação do citrato metálico e do precursor polimérico .....	75
3.3	Fluxograma do processo de síntese do pó $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ utilizando o método dos precursores poliméricos (Método de Pechini) .....	77
3.4	Fluxograma mostrando as etapas de processamento e as caracterizações feitas para a obtenção das misturas de pós micro e nanoparticulado comercial.....	79
3.5	Curva de compactação uniaxial mostrando os pontos de inflexão. ....	86
3.6	Desenho esquemático do ensaio de flexão em 4 pontos e a conseqüente distribuição de tensões no corpo de prova .....	91
3.7	Técnica de impressão Vickers para a medida de microdureza na superfície de materiais .....	93
3.8	Desenho esquemático das microtrincas radiais originadas na superfície da cerâmica decorrente da impressão Vickers.....	94
4.1	Difratograma de raios X do pó de zircônia preparado com 3 % em mol de ítria, calcinado em 500 °C .....	97
4.2	Curva de distribuição de tamanhos de partículas do pó obtido por co-precipitação de cloretos (MICRO-cloretos) .....	98
4.3	Micrografias de MEV do pó de zircônia-íttria (MICRO-cloretos) mostrando a morfologia das partículas, dos aglomerados e dos agregados .....	99
4.4	Curva de distribuição granulométrica do pó comercial ZYNC .....	101
4.5	Fotomicrografias do pó nanométrico de zircônia ZYNC, mostrando um aglomerado característico deste pó (a) e a uniformidade das suas partículas (b) .....	101
4.6	Difratograma de raios X do pó de zircônia ZYNC, onde todos os picos representam a fase cristalina tetragonal da zircônia.....	103

4.7	Curvas de compactação obtidas por prensagem uniaxial dos pós ZYNC e MICRO-cloretos e das suas misturas .....	105
4.8	Comportamento da densificação do pó MICRO-cloretos, mostrando os pontos de inflexão analisados na curva de compactação deste pó .....	109
4.9	Gráfico mostrando o comportamento da relação entre a massa específica relativa e a proporção em massa do pó ZYNC adicionada ao pó MICRO-cloretos .....	110
4.10	Aumento na densificação de cada pó analisado sistema ZYNC/MICRO-cloretos, desde o início (P0) até o término do ensaio de compactação (P4).....	113
4.11	Curvas de distribuição de tamanhos de poros dos compactos ZYNC, MICRO-cloretos e das suas misturas, prensados isostaticamente com 300 MPa .....	117
4.12	Micrografias obtidas por MEV do pó ZYNC compactado por prensagem isostática com 300 MPa .....	119
4.13	Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do pó MICRO-cloretos compactado por prensagem isostática com 300 MPa .....	120
4.14	Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura do compactado da mistura 10%ZYNC com a pressão de 300 MPa .....	120
4.15	Micrografias da superfície de fratura do pó 20%ZYNC compactado por prensagem isostática com 300 MPa .....	121
4.16	Micrografias da superfície de fratura do pó 40%ZYNC compactado por prensagem isostática com 300 MPa .....	121
4.17	Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do pó 50%ZYNC compactado por prensagem isostática com 300 MPa .....	122
4.18	Micrografias da superfície de fratura do pó 60%ZYNC compactado por prensagem isostática com 300 MPa .....	122
4.19	Micrografias da superfície de fratura do pó 80%ZYNC compactado por prensagem isostática com 300 MPa .....	123
4.20	Retração térmica linear em função da temperatura para os compactados dos pós ZYNC, MICRO-cloretos e as suas misturas, durante o ensaio de sinterização realizado em dilatômetro.....	125
4.21	Curvas de retração térmica linear em função da taxa de retração para os compactos dos pós ZYNC, MICRO-cloretos e as suas misturas, durante o ensaio de sinterização em dilatômetro .....	126
4.22	Curvas relacionadas aos estágios de sinterização dos compactos das misturas de pós nanoparticulado e microestruturado .....	127
4.23	Superfície de fratura da amostra sinterizada ZYNC.....	132
4.24	Superfície de fratura da amostra sinterizada MICRO-cloretos .....	133
4.25	Superfície de fratura da amostra sinterizada 20%.ZYNC .....	133
4.26	Superfície de fratura da amostra sinterizada 40%ZYNC .....	134
4.27	Superfície de fratura da amostra sinterizada 50%ZYNC .....	134
4.28	Superfície de fratura da amostra sinterizada 60%ZYNC .....	135
4.29	Superfície de fratura da amostra sinterizada 80%ZYNC .....	135
4.30	Difratogramas de raios X das superfícies das cerâmicas sinterizadas ZYNC/MICRO-cloretos apresentando a fase tetragonal (t) majoritária.....	136
4.31	Curvas da quantidade de fase cristalina monoclinica presente nas superfícies das cerâmicas sinterizadas e retificadas, produzidas com os pós ZYNC, MICRO-cloretos e suas misturas.....	138

4.32	Curva de tensão mecânica de ruptura pelo método de flexão em quatro pontos, em relação à densidade relativa e à quantidade de fase t - m transformada .....	140
4.33	Valores de dureza Vickers das cerâmicas sinterizadas e produzidas com os pós ZYNC e MICRO-cloretos e as suas misturas .....	142
4.34	Comportamento da tenacidade à fratura das cerâmicas em função da quantidade de pó nanoparticulado nas cerâmicas obtidas a partir das misturas dos pós ZYNC e MICRO-cloretos.....	144
4.35	Impressões Vickers produzidas nas superfícies retificadas das cerâmicas 80%ZYNC .....	145
4.36	Curvas de ATG e ATD para a zircônia-ítria obtida a partir do método dos precursores poliméricos, utilizado neste trabalho (Método de Pechini) .....	146
4.37	Aparências dos materiais de acordo com as etapas de obtenção do pó de zircônia-ítria pelo método dos precursores poliméricos: (a) material após pirólise, (b) desaglomerado em almofariz e (c) após a calcinação .....	147
4.38	Difratogramas de raios X antes e após a calcinação da zircônia-ítria obtida pelo método dos precursores poliméricos (Método de Pechini).....	148
4.39	Micrografias obtidas em MEV para o pó sintetizado pelo método dos precursores poliméricos.....	149
4.40	Curvas de distribuição de tamanhos de partículas do pó PECH, de zircônia-ítria, antes e após as moagens.....	151
4.41	Imagens de MEV do pó de zircônia-ítria sintetizado pelo método dos precursores poliméricos (PECH).....	152
4.42	Curvas de compactação dos pós PECH e MICRO-cloretos e das suas mistura, obtidas por prensagem uniaxial.....	155
4.43	Gráfico mostrando a relação entre a densidade relativa e a quantidade em massa do pó PECH adicionada ao pó MICRO-cloretos .....	157
4.44	Aumento na densificação de cada pó analisado sistema PECH/MICRO-cloretos, desde o início (P0) até o final do ensaio de compactação (P4).....	159
4.45	Curvas de distribuição de tamanhos de poros dos compactos PECH e MICRO-cloretos.....	162
4.46	Micrografias da superfície de fratura do compacto PECH.....	164
4.47	Micrografias da superfície de fratura do compacto 10%PECH .....	164
4.48	Micrografias da superfície de fratura do compacto 20%PECH .....	165
4.49	Micrografias da superfície de fratura do compacto 50%PECH .....	165
4.50	Curvas de retração linear em função da temperatura para os compactos dos pós PECH, MICRO-cloretos e as suas misturas.....	166
4.51	Curva derivada da retração térmica linear em função da temperatura para os pós PECH, MICRO-cloretos e as suas misturas.....	168
4.52	Gráfico das curvas relacionadas aos estágios de sinterização dos compactos PECH e MICRO-cloretos em função da quantidade de pó PECH.....	169
4.53	Superfície de fratura da amostra sinterizada PECH .....	173
4.54	Superfície de fratura da amostra sinterizada 50%PECH.....	173
4.55	Difratogramas de raios X mostrando os picos característicos das fases tetragonal (t) e monoclinica (m) das superfícies sinterizadas e retificadas das cerâmicas PECH e MICRO-cloretos.....	174

4.56	Curva da transformação de fases cristalinas (t → m) ocorrida nas superfícies sinterizadas e retificadas das cerâmicas PECH e MICRO-cloretos.....	176
4.57	Curva da resistência à ruptura pelo método de flexão em quatro pontos obtida para os pós do PECH, 50%PECH e MICRO-cloretos.....	177
4.58	Curva de dureza superficial Vickers em função da quantidade do pó PECH nas cerâmicas estudadas .....	178

## LISTA DE TABELAS

2.1	Características ideais de um pó para a obtenção de cerâmicas densas nanocristalinas.....	65
3.1	Composição química do pó nanoparticulado de zircônia comercial (ZYNC) utilizado neste trabalho .....	70
3.2	Dados característicos do pó de zircônia nanoparticulado comercial (ZYNC) fornecidos pelo fabricante .....	70
3.3	Composição química do $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ utilizado na síntese do pó.....	71
3.4	Proporções e denominações adotadas para as misturas dos pós micro e nanoparticulado comercial .....	80
3.5	Proporções e denominações adotadas para as misturas dos pós microparticulado e o obtido pelo método de Pechini.....	81
4.1	Valores determinados para o pó com partículas micrométricas de zircônia-ítria (pó MICRO-cloretos) .....	99
4.2	Valores dos diâmetros característicos de partículas do pó ZYNC.....	100
4.3	Valores obtidos do pó ZYNC na análise por adsorção superficial de $N_2$ .....	102
4.4	Valores de massa específica real dos pós MICRO-cloretos e ZYNC e as suas misturas, preparadas neste trabalho .....	104
4.5	Valores de pressão nos pontos de inflexão das curvas de compactação dos pós ZYNC, MICRO-cloretos e das misturas analisadas.....	108
4.6	Valores de pressão e de densidade relativa obtidos nos estágios de compactação compreendidos entre os pontos de inflexão, em 300 MPa e no final do ensaio de compactabilidade .....	112
4.7	Comparação entre as medições da densidade relativa a verde das amostras compactadas com 300 MPa.....	115
4.8	Volumes de poros obtidos por porosimetria de Hg dos compactos dos pós ZYNC e MICRO-cloretos e suas misturas .....	116
4.9	Valores de densidade relativa, temperatura de retração linear e retração linear após a sinterização em dilatômetro, dos compactados dos pós ZYNC e MICRO-cloretos e suas misturas .....	128
4.10	Valores de densidade relativa das amostras sinterizadas a serem utilizadas para caracterização das propriedades mecânicas .....	130
4.11	Comparação dos valores de resistência mecânica à flexão deste trabalho com os dados obtidos da literatura .....	141
4.12	Valores de dureza Vickers ( $H_v$ ) medidos nas cerâmicas obtidas neste trabalho e dados obtidos da literatura .....	143
4.13	Valores do diâmetro de partículas do pó de zircônia-ítria obtido a partir do método de Pechini.....	153
4.14	Valores obtidos do pó PECH na análise de adsorção superficial de $N_2$ .....	153
4.15	Valores de massa específica real dos pós PECH, MICRO-cloretos e as suas misturas preparadas neste trabalho .....	154
4.16	Valores de pressão nos pontos de inflexão das curvas de compactação .....	156



4.17	Valores de pressão e de densidade relativa obtidos nos estágios de compactação compreendidos entre os pontos de inflexão P1 e P2, em 300 MPa e no final do ensaio de compactabilidade dos pós PECH e MICRO-cloretos .....	158
4.18	Densidade relativa das amostras de pós PECH e MICRO-cloretos compactadas isostaticamente em 300 MPa.....	160
4.19	Volume de poros medido para cada amostra compactada dos pós e misturas PECH-MICRO-cloretos.....	161
4.20	Valores de densidade relativa, temperatura de retração linear e retração linear após a sinterização em dilatômetro dos pós PECH e MICRO-cloretos .....	170
4.21	Relação dos valores de densidade relativa das amostras PECH e MICRO-cloretos sinterizadas e utilizadas para caracterização das propriedades mecânicas .....	171
4.22	Comparação dos valores de densidade relativa após a prensagem isostática e após a sinterização das misturas de pós estudadas.....	179
4.23	Comparação dos valores de propriedades mecânicas das cerâmicas obtidas a partir das misturas de pós estudadas .....	180

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AMR	Divisão de Materiais do IAE
ATD	Análise Térmica Diferencial
ATG	Análise Termogravimétrica
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
CCDM	Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais
CFC	Cúbica de Face Centrada
CTA	Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial
CTE	Centro de Tecnologias Especiais
DEMAR	Departamento de Engenharia de Materiais
DRX	Difração de Raios X
DTP	Distribuição de Tamanhos de Partículas
EEL	Escola de Engenharia de Lorena
HIP	Prensagem Isostática à Quente ( <i>Hot Isostatic Pressing</i> )
IAE	Instituto de Aeronáutica e Espaço
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
JCPDS	<i>Joint Commitee on Powder Diffraction Standards</i>
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LCP	Laboratório de Combustão e Propulsão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PSZ	Zircônia Parcialmente Estabilizada ( <i>Partially Stabilized Zirconia</i> )
SUCERA	Ciência em Engenharia de Superfícies e Cerâmicas Micro e Nanoestruturadas
UFSCAR	Universidade Federal de São Carlos
USP	Universidade de São Paulo
TZP	Zircônia Tetragonal Policristalina ( <i>Tetragonal Zirconia Polycrystal</i> )



## LISTA DE SÍMBOLOS

a	Comprimento médio da diagonal da impressão
Al	Alumínio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de alumínio ou alumina
c	Comprimento médio da trinca
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Etilenoglicol
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	Álcool isopropílico
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	Ácido cítrico
CuK $\alpha$	Radiação emitida por tubo catódico de cobre
Cl	Cloro
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
Cr	Cromo
Cu	Cobre
d	Diâmetro
E	Módulo de elasticidade
Fe	Ferro
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de ferro
GPa	Giga Pascal
h	Hora
H <sub>2</sub> O	Água
Hg	Mercúrio
HCl	Ácido clorídrico
HfO <sub>2</sub>	Dióxido de háfnio
H <sub>v</sub>	Dureza Vickers
K	Potássio
K <sub>IC</sub>	Tenacidade à fratura
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido de amônia
m	Monoclínica

Mg	Magnésio
Mn	Manganês
min	Minuto
mm	Milímetro
Mo	Molibdênio
M <sup>n+</sup>	Cátion metálico
MPa	Mega Pascal
N <sub>2</sub>	Gás nitrogênio
Na	Sódio
Ni	Níquel
nm	Nanômetro
P	Pressão ou carga aplicada
Pb	Chumbo
pH	Potencial hidrogênio iônico
Si	Silício
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Nitreto de silício
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de silício
t	Tetragonal
Ti	Titânio
TiO <sub>2</sub>	Óxido de titânio ou titânia
V	Vanádio
X <sub>m</sub>	Fração de fase monoclínica
YCl <sup>3-</sup>	Cloreto de ítrio
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de ítrio ou ítria
Zn	Zinco
Zr <sup>4+</sup>	Cátion tetravalente de zircônio
ZrO <sub>2</sub>	Dióxido de zircônio ou zircônia
ZrOCl <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	Oxicloreto de zirconila
ZrO <sub>2</sub> xH <sub>2</sub> O	Óxido hidratado de zircônio
ZrSiO <sub>4</sub>	Zirconita
2θ	Ângulo de difração de raios X

$\Delta G$	Energia livre
$\mu\text{m}$	Micrometro
$\Theta$	Ângulo de inclinação do penetrador
$\sigma_r$	Tensão de ruptura
$\text{Å}$	Angstrom
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius



## **CAPÍTULO 1**

### **INTRODUÇÃO**

A pesquisa de cerâmicas está em plena evolução na engenharia de materiais. O desenvolvimento de novos materiais conciliado ao avanço tecnológico e à abundância de matérias-primas, torna os materiais cerâmicos um dos principais objetos de estudo 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 temperaturas altas, resistência ao desgaste, inércia química, além de propriedades elétricas e magnéticas.

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 cristalina tetragonal da zircônia não existe na temperatura ambiente, sendo que a sua estabilização é obtida pela 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.

No Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), desde 1986 vem o interesse pela pesquisa e desenvolvimento de cerâmicas avançadas, acompanhando os



estudos e adquirindo a capacitação no processamento e fabricação destes materiais. Atualmente, pesquisa e desenvolvimento de cerâmicas estruturais micro e nanoestruturadas de alumina e de zircônia tetragonal e cúbica, e mais recentemente em compósitos cerâmicos do tipo alumina-zircônia <sup>[1]</sup>, titânia-zircônia <sup>[2,3]</sup> e nióbia-zircônia <sup>[4]</sup> estão sendo realizados pelo grupo de pesquisas SUCERA (Ciência em Engenharia de Superfícies e Cerâmicas Micro e Nanoestruturadas) do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS). Dentre os principais resultados estão a obtenção de zircônia tetragonal policristalina dopada com céria para aplicações estruturais <sup>[5]</sup>, zircônia estabilizada na fase cúbica para aplicação como sensores de oxigênio <sup>[6]</sup>, e também pós e cerâmicas de zircônia tetragonal dopada com ítria e terras raras <sup>[7,8]</sup>. Em trabalhos atualmente em curso, integrantes deste grupo de pesquisa vêm obtendo excelentes resultados na obtenção de pós cerâmicos com partículas de tamanhos na escala nanométrica via processos químicos <sup>[9]</sup>. No entanto, no processamento de cerâmicas a partir de pós nanoparticulados, um dos principais limitantes é a dificuldade de se obter corpos densos utilizando técnicas convencionais de compactação e de sinterização. Na conformação de pós nanoparticulados a prensagem a quente apresenta grande potencial para obtenção destas cerâmicas, mas está limitada à produção de peças com formatos simples e de tamanho pequenos. A prensagem isostática a quente seria mais adequada para a produção de cerâmicas nanoestruturadas, porém ainda é muito cara.

A experiência adquirida no processamento e caracterizações de cerâmicas, principalmente de cerâmicas de zircônia, e a crescente ascensão da investigação dos materiais nanoparticulados motivaram esta tese de doutorado. A proposta deste trabalho é a produção de pós nanoestruturados de zircônia dopada com ítria e a utilização de misturas de pó nanoestruturado com pó microestruturado, 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. 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.

O propósito básico deste trabalho é estudar a influência da adição de partículas nanométricas ao pó com tamanhos de partículas micrométricas em relação à compactabilidade e a sinterabilidade, utilizando pós de zircônia-ítria obtidos pelo processamento via co-precipitação de cloretos e pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) <sup>[10,11]</sup>, e também utilizando um pó nanoparticulado comercial. Pretende-se utilizar a prensagem uniaxial combinada com a isostática para a compactação na temperatura ambiente, de misturas de pós micro e nanoparticulados para a investigação da densificação na sinterização. O objetivo é estudar um processamento alternativo à prensagem a quente para a obtenção de cerâmicas totalmente e/ou parcialmente nanoestruturadas. As cerâmicas produzidas terão a determinação dos parâmetros de propriedades mecânicas (tensão de ruptura por flexão pelo método 4 pontos, dureza superficial Vickers, e tenacidade à fratura por penetração Vickers) e a correlação dos resultados com a quantidade de partículas nanométricas inseridas na mistura de pós e com a quantidade de fase tetragonal presente.



## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A zircônia, ou óxido de zircônio, é um material cerâmico excepcional devido principalmente ao grande número de possíveis aplicações. Desde a metade do século 20 a zircônia ( $ZrO_2$ ) tem atraído a atenção de um grande número de pesquisadores e, atualmente, o conhecimento deste material é substancial, assim como suas aplicações que vão desde em ferramentas de corte até em sensores de oxigênio.

O zircônio é um elemento químico abundante na crosta terrestre e supera em quantidade outros elementos como o níquel, o chumbo e o zinco, por exemplo. O zircônio é extraído comercialmente da zirconita e da badeleíta. A zirconita ( $ZrSiO_4$ ) é o minério de zircônio mais abundante na crosta terrestre e contém cerca de 67,2 % de  $ZrO_2$  e 32,8 % de  $SiO_2$ . Suas maiores reservas e conseqüente produção estão na Austrália, Ucrânia, África do Sul e Estados Unidos da América <sup>[12]</sup>. A badeleíta, descoberta no Brasil por Hussak em 1892, é um minério quase puro de  $ZrO_2$ , apresentando aproximadamente 2 % de  $HfO_2$ , o qual é tão similar a zircônia em estrutura e propriedades químicas, que tem pequeno efeito <sup>[13]</sup>. A sua ocorrência é bem menor do que a zirconita.

A zirconita é encontrada em quase todos os tipos de rochas plutônicas e vulcânicas e está freqüentemente associada às camadas de areia e de cascalho decorrente da erosão da rocha. Devido ao valor grande de massa específica ( $4,6 \text{ g/cm}^3$ ), a zirconita ocorre na forma concentrada naturalmente na areia e no cascalho de rios e de mares <sup>[13]</sup>.

Após o processamento adequado, o minério zirconita dá origem à zircônia. Esse mineral é comercialmente processado por método químico, através de fusão alcalina ou de cloração. Os graus de pureza química variam de 95 % a 99,6 % na fusão alcalina e de 98,5 % a 99,9 % na cloração <sup>[14]</sup>. A decomposição química por cloração é mais

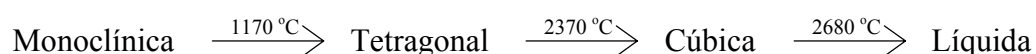
interessante, pois o grau de pureza química da zircônia resultante é alto e seu custo é menor. Porém o uso desta forma de processamento atualmente é pouco utilizado, pois polui o meio ambiente e o processo é corrosivo. A obtenção do pó de zircônia também pode ser feita pelo processamento por plasmas <sup>[13]</sup>, onde um controle adequado dos parâmetros do processo durante as várias etapas de processamento, pode resultar em um pó com partículas muito pequenas e com tamanho e forma regulares.

A seguir, é apresentada uma breve descrição da zircônia, incluindo suas principais características, 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.

## 2.1 Cerâmicas de zircônia

### 2.1.1 Zircônia dopada para a estabilização de fases cristalinas

A zircônia pura é polimórfica na pressão ambiente, passando por transformações de fase até seu ponto de fusão, apresentando-se em três fases cristalinas:



As fases cristalinas tetragonal e cúbica são obtidas em temperaturas altas e podem ser estabilizadas em temperaturas baixas, quando a zircônia é dopada com cátions que possuem números de valência pequenos como, por exemplo, os cátions alcalinos terrosos  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e os cátions com terras raras  $\text{TR}^{3+}$  e  $\text{Y}^{3+}$ , que se incorporam à estrutura cristalina da zircônia.

O interesse científico e tecnológico em zircônias estabilizadas é grande devido principalmente ao seu comportamento mecânico. Pode-se fazer uso da transformação

tetragonal-monoclínica para aumentar a resistência mecânica e a tenacidade à fratura dessa cerâmica. A estabilização da zircônia pode ser parcial ou total, sendo controlada 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 monoclínica, sendo que à medida que se adiciona óxido estabilizante é observado um aumento na quantidade de fase tetragonal presente. No diagrama de equilíbrio de fases do sistema zircônia-ítria (Figura 2.1) é possível observar a região de estabilidade da solução sólida tetragonal, cuja temperatura mínima de formação desta fase cristalina é da ordem de 520 °C. A região da fase tetragonal em solução sólida se estende até aproximadamente 5 % em mol de ítria. Isto, em conjunção com a temperatura baixa de transformação eutetóide da zircônia, que é em torno de 520 °C, favorece a estabilização da fase tetragonal em temperaturas de sinterização entre 1400 e 1600 °C.

A fase cristalina tetragonal é metaestável e a partir de um aumento na concentração de dopantes a quantidade desta fase diminui e a estrutura da cerâmica de zircônia tende a se transformar na fase cúbica [15].

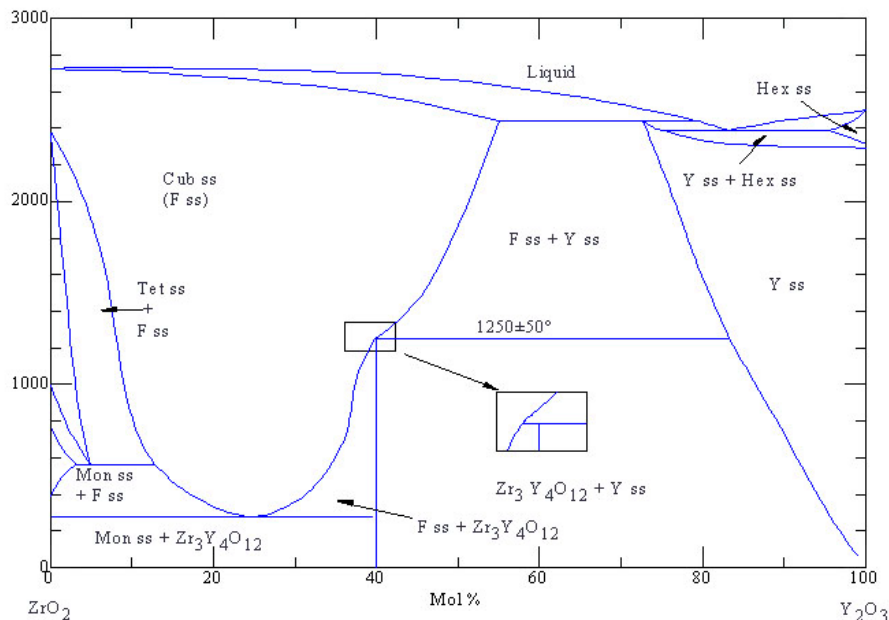


FIGURA 2.1 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ .

Fonte: [16].

A zircônia pode ser dividida em duas categorias: i) zircônia parcialmente estabilizada (PSZ - *Partially Stabilized Zirconia*), que contém aditivos estabilizantes suficientes para permitir a formação de precipitados de zircônia tetragonal em uma matriz cúbica, consistindo em quantidades maiores que 4 % em mol de  $Y_2O_3$ ; e ii) zircônia tetragonal policristalina (TZP - *Tetragonal Zirconia Polycrystalline*), com quantidade próxima de 100 % da fase cristalina tetragonal na temperatura ambiente, com teores de  $Y_2O_3$  comumente estabelecido em 3 % em mol <sup>[17,18]</sup>.

### **2.1.2 Fatores que influenciam a formação e a transformação da fase cristalina tetragonal para a monoclínica**

Nas cerâmicas de zircônia a ocorrência da fase cristalina tetragonal de temperatura alta, como fase cristalina metaestável na temperatura ambiente, tem sido muito documentada, porém a formação desta fase tetragonal e a sua estabilidade ou transformação para a fase monoclínica ainda não é completamente explicada <sup>[19]</sup>. A literatura relata que a fase tetragonal, cuja transformação para a fase monoclínica resulta no aumento da tenacidade à fratura das cerâmicas de zircônia, sofre a influência de vários fatores. Embora não atuem de maneira isolada, cada fator influencia para que a transformação de fases cristalinas aconteça ou seja dificultada. Na literatura, no estudo desta transformação estes fatores têm sido considerados de forma interdependente. Dentre os fatores que influenciam a transformação tetragonal → monoclínica das cerâmicas de zircônia podem ser citados:

- Defeitos: A presença de defeitos e/ou vacâncias de oxigênio dificulta a transformação de fases cristalinas através do impedimento dos movimentos atômicos necessários para se obter a fase mais estável, no caso a fase monoclínica <sup>[20]</sup>.
- Partículas ou grãos: Os grãos finos são mais propensos à transformação de fases cristalinas do que grãos grandes. Existe um tamanho de grão crítico, abaixo do qual não ocorre a transformação de fases (permanece tetragonal) e acima deste

tamanho a transformação ocorre espontaneamente <sup>[21,22]</sup>. 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.

- Tipo e quantidade do dopante / estabilizante: Existe uma quantidade correta de cada espécie de estabilizante que deve ser adicionado à cerâmica de  $\text{ZrO}_2$ , para otimizar a quantidade tetragonal metaestável presente <sup>[23,24]</sup>. Essa quantidade é dependente do tipo de microestrutura, do soluto usado, e da uniformidade do tamanho e da distribuição do estabilizante. O óxido estabilizante influencia na razão de tetragonalidade (c/a) da fase tetragonal <sup>[17,25]</sup>. A medida em que a quantidade de óxido estabilizante é aumentada, ocorre o decréscimo da energia livre associada à transformação e desta forma, partículas maiores são induzidas a permanecer na forma tetragonal metaestável <sup>[13]</sup>.
- Energia do sistema: a transformação da partícula é governada pela energia do sistema partícula-matriz <sup>[26]</sup>, 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>[26]</sup>. A energia (tensão) aplicada ao material contribui para a transformação de fase da partícula.
- Temperatura: algumas partículas são dependentes da temperatura para a transformação de fase. 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 <sup>[26,27]</sup>.



A transformação tetragonal → monoclínica, 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 é atérmica, pois não ocorre em uma temperatura, mas em uma faixa de temperatura [28,29]. 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.

Essa transformação é acompanhada por uma expansão volumétrica que varia em torno de 5 %, suficiente para exceder o limite elástico mesmo em pequenos grãos de zircônia monoclínica [28,29]. Esta expansão de volume 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.

### **2.1.3 Cerâmicas de zircônia para aplicações estruturais**

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 na sua produção.

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 confiabilidade e reprodutibilidade das propriedades no desempenho do produto cerâmico final.

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 mantêm 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: a tenacidade à fratura característica do material e as falhas estruturais presentes. A tenacidade à fratura é uma propriedade intrínseca do material, podendo ser 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 certa quantidade de defeitos estruturais.

Para aplicações estruturais, a principal limitação das cerâmicas não é a resistência mecânica ou a rigidez limitada, é 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), de acabamento superficial (retífica, polimento) ou durante a sua exposição à 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.

A zircônia apresenta um aumento na sua resistência mecânica quando submetida 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 monoclínica, 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.

Em meados da década de setenta, cientistas anunciaram que as cerâmicas à base de zircônia poderiam apresentar resistência mecânica e tenacidade à fratura, na temperatura ambiente, como os aços com transformação martensítica sob tensão. Por outro lado, aumentos adicionais na tenacidade não são traduzidos em aumentos correspondentes em resistência (Figura 2.2). Em cerâmicas com aumento de tenacidade devido à transformação de fase, como é o caso da zircônia, o aumento da tenacidade pode ser associado com a diminuição da resistência <sup>[30]</sup>. A resistência máxima a qual pode ser alcançada depende do valor de tenacidade na qual a transição do regime “defeito-limite” para o regime “transformação-limite” ocorre. Esta tenacidade transitória correlaciona-se com o tamanho de grão, que parece ser a mais importante dimensão microestrutural para cerâmicas de zircônia tenacificadas.

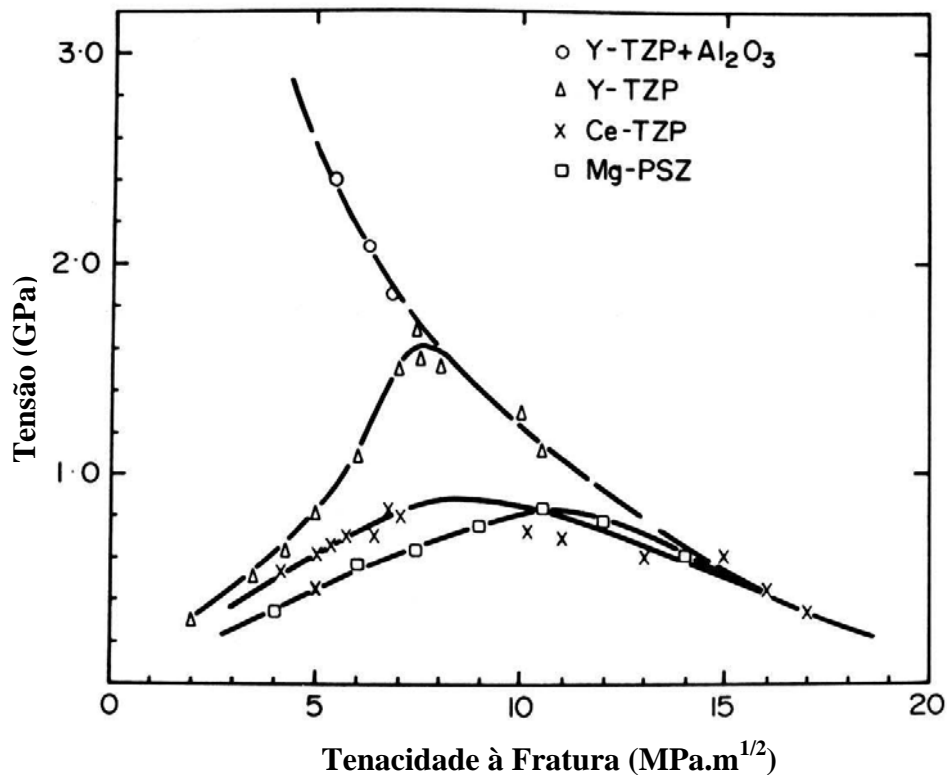


FIGURA 2.2 - Tenacidade à fratura de cerâmicas de zircônia estabilizadas com vários tipos de óxidos metálicos.

Fonte: adaptada de [30].

A retenção da fase tetragonal metaestável e sua conseqüente transformação para a fase monoclinica é considerada um pré-requisito para o aumento da tenacidade à fratura da cerâmica de zircônia, tornando-a um grande potencial para aplicações como cerâmicas estruturais.

#### 2.1.4 Mecanismos de aumento da tenacidade da zircônia

É conhecido o potencial da zircônia por aumentar tanto a resistência como a tenacidade de cerâmicas pela utilização da transformação de partículas tetragonais metaestáveis induzidas pela presença de um campo de tensões na ponta da trinca. A mudança de volume e a conseqüente deformação cisalhante desenvolvida na reação

martensítica foram reconhecidas por agir em oposição à abertura de uma trinca e ainda por aumentar a resistência do corpo cerâmico à propagação da trinca.

A transformação da fase tetragonal para a fase monoclinica, aliada a deflexão da trinca, pode desenvolver significativa melhoria na tenacidade da cerâmica de zircônia. Esta melhora é conseguida através de três diferentes mecanismos compreendendo microtrincas, aumento de tenacidade induzido por tensão e tensões superficiais compressivas, como comentado abaixo:

a) Aumento de tenacidade induzido por tensão: Uma trinca se propaga sob tensão, gerando um campo de tensões grande ao seu redor e principalmente na ponta da trinca. Como resultado, ocorre a transformação martensítica (fase tetragonal → monoclinica), formando um campo de tensões compressivas próxima à ponta da trinca, que está diretamente envolvida com a absorção de energia e inibição de propagação da trinca.

A expansão volumétrica (3 % a 5 %) e a deformação cisalhante (1 % a 7 %) desenvolvida durante a transformação resultam em uma deformação compressiva na matriz. Tais tensões fecham a trinca e agem como uma barreira energética para o crescimento da mesma. Como esses fenômenos ocorrem associados à trinca em propagação, um trabalho extra é requerido para propagar a trinca através da microestrutura cerâmica, o que se traduz em um aumento da tenacidade e da resistência mecânica <sup>[31]</sup>. Este mecanismo de tenacificação está ilustrado na Figura 2.3.

Duas aproximações semi-quantitativas da transformação foram apresentadas. O modelo inicial proposto por Evans <sup>[32]</sup>, baseou-se na mudança da energia total e explica o campo de tensão na ponta da trinca como uma zona do processo. A aproximação de Lange <sup>[33]</sup> é associada a um modelo termodinâmico, considerando as condições para reter a zircônia tetragonal metaestável na matriz com o objetivo de aumentar a tenacidade. Lange demonstrou que a mudança da energia livre  $\Delta G$ , associada com a transformação pode ser alterada com a temperatura e a composição usada, e a

maximização da tensão que induz a transformação pode ser obtida pelos seguintes métodos:

- maximizando a fração volumétrica das partículas de zircônia tetragonal retidas em temperatura ambiente;
- aumentando o módulo de elasticidade do compósito pela adição de uma segunda fase quimicamente compatível e com módulo elástico maior. No caso, a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tem módulo elástico aproximadamente duas vezes maior do que o da  $\text{ZrO}_2$  (380 e 210 GPa respectivamente);
- diminuindo a variação da energia livre associada com a transformação martensítica. Para esta transformação, a energia livre diminui com o aumento da temperatura e do teor de estabilizante ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ).

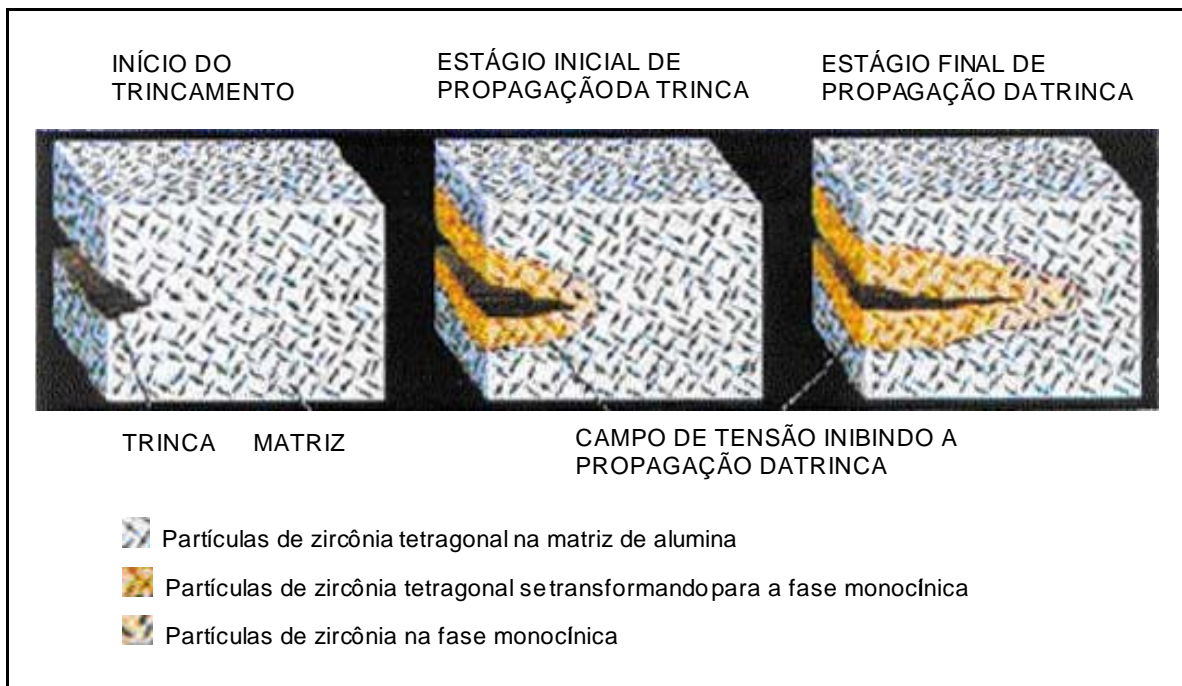


FIGURA 2.3 - Mecanismo de aumento de tenacidade por transformação de fase de partículas de zircônia tetragonal metaestável para monoclinica.

Fonte: adaptada de [5;13].

b) Microtrincas: O aumento do volume gerado na transformação gera tensões tangenciais ao redor da partícula transformada, que induzem a nucleação de microtrincas na matriz. A trinca propaga-se até encontrar a partícula de fase monoclinica, depois é desviada e torna-se ramificada (Figura 2.4).

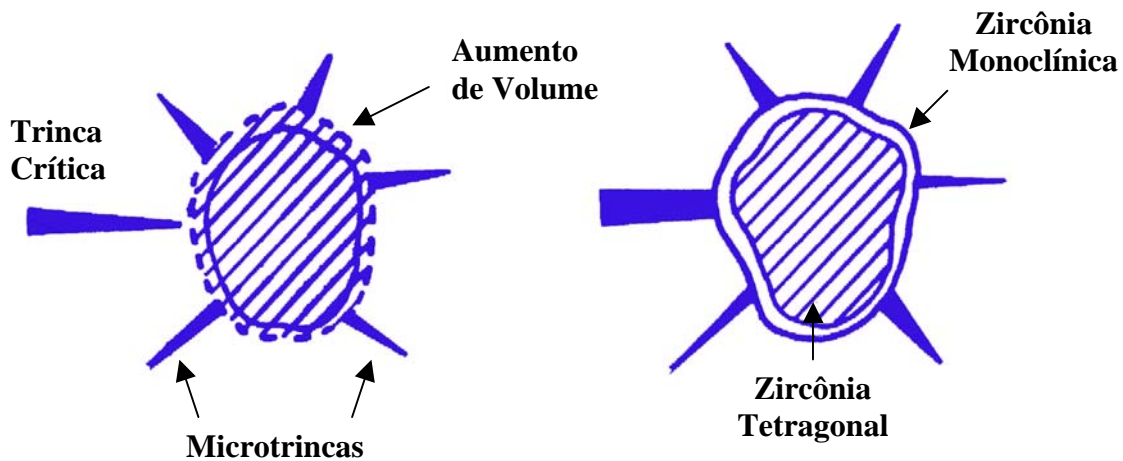


FIGURA 2.4 - Interação entre a superfície de uma partícula de zircônia tetragonal e a ponta da trinca e a conseqüente transformação para a fase monoclinica.

Fonte: [5;13].

O microtrincamento é responsável pelo aumento da energia de absorção durante a propagação de uma trinca, aumentando conseqüentemente a tenacidade do corpo cerâmico. A condição ótima é atingida quando as partículas são grandes o suficiente para sofrerem transformação, mas pequenas o suficiente para promover um microtrincamento limitado. A fração volumétrica máxima de partículas, transformadas da sua fase cristalina tetragonal para a fase monoclinica, a fim de que ocorra o aumento da tenacidade à fratura em função do microtrincamento é calculada de ser próxima de 0,3 % em volume<sup>[34]</sup>. Desta forma, é mais comum a ocorrência deste tipo de reforço em cerâmicas cuja matriz é de outro material cerâmico, ou seja, nos compósitos cerâmica-cerâmica.

c) Tensões superficiais compressivas: O desenvolvimento de camadas superficiais compressivas desenvolvidas na zircônia é um fenômeno bem conhecido [35]. Estas tensões se desenvolvem como resultado da transformação de partículas de zircônia tetragonal para monoclinica na superfície ou em sua vizinhança.

Através de tratamentos mecânicos superficiais como retífica e polimento, ocorre a transformação da partícula, em que são desenvolvidas tensões de compressão na superfície da cerâmica (Figura 2.5). Essas tensões compressivas podem ser geradas a uma profundidade entre 10 a 100  $\mu\text{m}$ . Como resultado, estas tensões aumentam a tenacidade à fratura e a resistência mecânica na superfície. Este tipo de processo é muito importante, visto que os defeitos superficiais são mais nocivos do que defeitos internos no corpo do material.

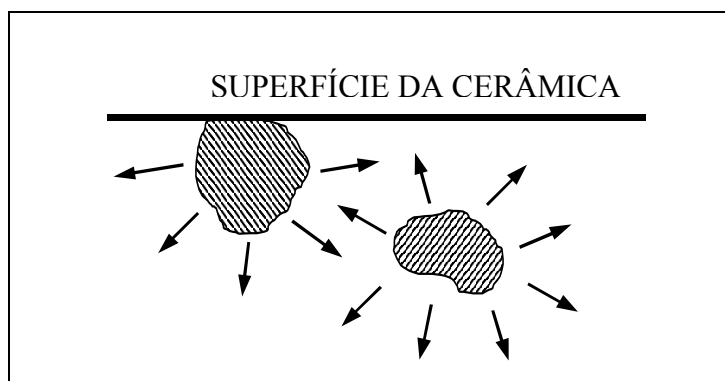


FIGURA 2.5 - Desenvolvimento de tensões superficiais originadas da transformação de partículas tetragonais metaestáveis para monoclinicas na cerâmica de zircônia. Fonte: [13; 36].

## 2.2 Cerâmicas de zircônia microestruturadas

### 2.2.1 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 consiste



basicamente em misturar os pós das matérias-primas em um moinho de bolas e/ou barras, é considerada uma das etapas mais críticas do processamento cerâmico. O grau de homogeneidade química e física após o processamento depende do tamanho e forma das partículas e aglomerados presentes nos pós precursores. 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 coprecipitados 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>[5]</sup>. Este processo envolve a coprecipitação 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>[37-39]</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, 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>[31]</sup>.

A secagem dos pós co-precipitados de maneira convencional (ao ar em aproximadamente 100 °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>[5]</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>[5]</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 (íttria, 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 [15].

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 [40].

### **2.2.2 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.

### 2.2.2.1 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 é bastante utilizada devido à sua praticidade e consiste na aplicação da pressão uni ou bidirecional sobre o pó <sup>[41]</sup>. 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 consequência, 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.

Na prensagem uniaxial 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 <sup>[42]</sup>.

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>[43]</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>[44]</sup>. O resultado é uma microestrutura mais uniforme, contribuindo para a diminuição do tamanho de poros.

#### **2.2.2.2 Curva de compactação**

A compactabilidade pode ser descrita como o comportamento do pó durante a etapa de compactação <sup>[45-47]</sup>. Tem sido relatada como a densidade relativa do compactado a verde. A densidade ideal para pós compostos de partículas com mesmo tamanho e compactadas em empacotamento denso, é de 74 % <sup>[48]</sup>. 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, para que 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 <sup>[47]</sup>.

Na Figura 2.6 são mostrados os estágios que definem os comportamentos característicos dos pós metálicos e cerâmicos. Na compactação em temperatura ambiente, 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.

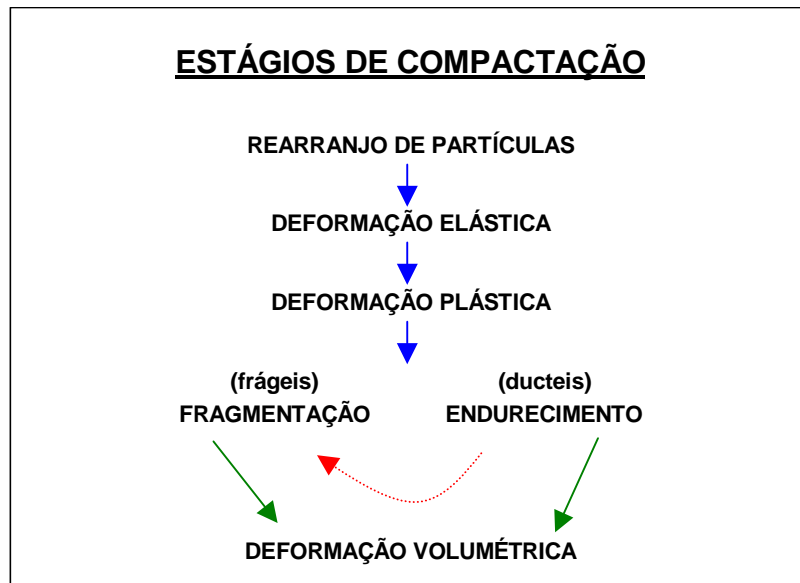


FIGURA 2.6 - Fluxograma do processo de compactação por prensagem, mostrando as diferenças nos comportamentos dos pós dúcteis e frágeis.

Fonte: [47].

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>[49]</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.

### 2.2.2.3 Sinterização

A sinterização pode ser considerada como um tratamento térmico no qual pós cristalinos ou não, compactados, são submetidos à uma temperatura abaixo de sua temperatura de fusão até suas partículas aderirem umas as outras, envolvendo uma

mudança na microestrutura desse material por meio de um ou mais mecanismos de transporte, que podem ser concorrentes ou consecutivos, para se obter um corpo densificado.

Na sinterização via estado sólido ocorrem reações que são termicamente ativadas. Algumas dessas reações ocorrem espontaneamente quando uma temperatura particular é atingida e outras reações ocorrem lentamente em um amplo intervalo de temperatura, somente entre as partículas em contato. Nesse caso, não só a temperatura mas também o tamanho de partícula e a área de contato entre elas são muito importantes. Em geral as reações no estado sólido envolvem três processos subsequentes: o transporte de substâncias potencialmente reativas (íons) para as superfícies de contato dos componentes em reação, a própria reação entre os componentes em contato e o transporte dos produtos das reações para fora dos lugares onde ocorre a reação, ou seja, as reações dependem da taxa de transporte dos reagentes e produtos das reações. Esse transporte de matéria leva o sistema à densificação e contração volumétrica preenchendo a região de contato inter-partículas.

A densificação máxima do material é atingida basicamente pela mudança na forma dos grãos constituintes. O fator mais relevante da sinterização é a redução da energia livre de superfície do sistema, ou seja, a tendência do sistema de atingir o estado de menor energia livre. Este estado de menor energia é assistido por uma redução nas áreas das superfícies e interfaces dos pós compactados. Basicamente a densificação ocorre através da conversão da maioria de pequenas partículas para uma menor quantidade partículas maiores, envolvendo crescimento de grão e a substituição das interfaces gás-sólido por interfaces sólido-sólido de menor energia.

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>[28,50,51]</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 <sup>[52-54]</sup> é um método alternativo que tem despertado interesse para se produzir cerâmicas estruturais e pode ser usado para fabricação de componentes de forma geométrica 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>[55,56]</sup> para sinterizar o corpo cerâmico, sendo que este método oferece vantagens, como taxa de aquecimento mais rápida, curto tempo de sinterização e evitamento de gradientes de temperatura no corpo.

### **2.3 Cerâmicas de zircônia nanoestruturadas**

A pesquisa e o desenvolvimento de cerâmicas nanoestruturadas é uma área em plena evolução na ciência e 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, particularmente em aplicações mecânicas. Exemplos de aplicações bem-sucedidas destes nanopós na área de materiais cerâmicos incluem a produção de cerâmicas estruturais com alta resistência mecânica, aumento de tenacidade, redução no peso (miniaturização), aumento de resistência química e resistência ao calor <sup>[57-60]</sup>.

As nanopartículas são sólidos policristalinos compostos por partículas de tamanhos menores que 100 nm (0,1 µm). Tanto os grãos, como também os poros, as interfaces e outros defeitos possuem tamanhos dentro desta escala nanométrica.

A indústria de nanopós começou a mostrar crescimento a partir dos anos 80 e continua em expansão, pois cada vez mais são identificadas aplicações que requerem nanopós como matéria inicial. Existe uma grande necessidade para desenvolvimento de

pós avançados, tais como aplicações que estão sendo desenvolvidas que exigem materiais para uso sob condições extremas. Este avanço na indústria do pó permite aos projetistas manipular os materiais em escala atômica. Como resultado, as propriedades dos materiais podem ser especialmente desenvolvidas para aplicações específicas, oferecendo um potencial quase ilimitado à inovação na indústria, particularmente na criação de novos produtos de alto valor agregado e são as principais condutoras da destacada mudança tecnológica dentro de aplicações estruturais, eletrônicas, biomédicas, óticas, calorimétricas, magnéticas e de catálise <sup>[61,62]</sup>. Além das propriedades citadas, as cerâmicas nanoestruturadas obtidas a partir de pós nanoparticulados apresenta a especial propriedade de superplasticidade <sup>[63]</sup>.

O uso de pós de escala nanométrica em cerâmica está se tornando crescentemente atraente devido às interessantes propriedades associadas à nanoestrutura de cerâmicas densas ou de compósitos cerâmicos obtidos a partir destes pós, como também a melhoria na sinterabilidade. A sinterabilidade de cerâmicas obtidas a partir de pós nanoparticulados é exatamente o grande desafio, pois é muito difícil obter cerâmicas densas a partir destes pós.

Como em todo ramo da ciência de materiais, o estudo de cerâmicas nanoestruturadas, em especial a cerâmica de zircônia, objeto deste trabalho, é bem abrangente, existindo vários métodos para a sua obtenção, que predominantemente é feita na forma de pó, e produção de corpos cerâmicos. Os parâmetros físicos e químicos inerentes ao método de obtenção do material irão influenciar e determinar as suas propriedades de interesse tecnológico. Existem muitos trabalhos sobre a obtenção de pós, principalmente pós de zircônia-ítria, mas poucos sobre processamento e obtenção das cerâmicas nanoestruturadas.

### **2.3.1 Síntese dos pós nanoparticulados**

O controle da síntese de pós e das diversas etapas de processamento pode conduzir a cerâmica a uma alta densidade e a obtenção de microestruturas mais

homogêneas com tamanhos de grãos nanométricos <sup>[64]</sup>. O processo cerâmico de pós nanoparticulados também tem peculiaridades benéficas devido à alta área superficial e à aumentada importância da tensão de superfície. Entre estes está o aumento na superfície e difusão de contorno de grão e em fluxo viscoso. A consequência é um acréscimo na cinética de reação de estado sólido, de recristalização e de crescimento de grão.

Diversas técnicas, incluindo precursores nas fases sólida, líquida e vapor, têm sido utilizadas na síntese de pós nanoparticulados. As cerâmicas nanoestruturadas de zircônia tetragonal policristalina dopadas com ítria (Y-TZP) têm sido preparadas por pirólise de soluções alcoólicas <sup>[65]</sup>, sol-gel <sup>[66,67]</sup>, combustão <sup>[68]</sup>, e condensação de gás inerte <sup>[69,70]</sup> entre outras técnicas. Entretanto, a co-precipitação a partir de soluções de sais solúveis <sup>[71,72]</sup> é a técnica de síntese mais utilizada na preparação de misturas homogêneas de pós para obtenção de cerâmicas formadas por 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. 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>[73]</sup>.

Um dos procedimentos mais utilizados para evitar a formação desses aglomerados consiste em fazer a lavagem do precipitado em meio alcoólico <sup>[5,74]</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 o uso da destilação azeotrópica do precipitado formado disperso em um determinado solvente [75].

O método Pechini tem sido estudado para a preparação de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria [10,61]. O método Pechini consiste de uma preparação de pó via precursores poliméricos feitos a partir de ácido cítrico e etilenoglicol [11]. Neste processo, um ácido cítrico é usado como um quelato com vários precursores catiônicos formando um ácido polibásico. Na presença de um álcool poli-hidroxílico (etilenoglicol), este quelato reage com ele para formar ésteres orgânicos e água como sub-produtos. Quando a mistura é aquecida, ocorre poliesterificação que conduz a 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.

## **2.3.2 Processamento de cerâmica de zircônia nanométrica**

### **2.3.2.1 Compactação**

A densidade à verde é altamente dependente das forças de fricção entre as partículas do pó, que por sua vez tem origem nas forças eletrostática, de van der Waals e

de adsorção superficial. Estas forças se tornam mais significativas de acordo com a diminuição do tamanho da partícula. Para nanopartículas os contornos de grãos são irregulares e a formação de agregados é favorecida pela tendência à minimização da energia superficial. Existem muitas dificuldades na preparação de compactos produzidos de pós nanoparticulados <sup>[76]</sup>, as quais são relacionadas à :

- baixa densidade aparente, causada por problemas de aglomeração das partículas;
- baixa taxa de fluxo;
- alto conteúdo de gases adsorvidos;
- grande fricção interpartículas;
- alta área superficial em relação ao volume.

A alta área superficial das partículas em escala nanométrica leva a um estado de aglomeração, afetando o comportamento do pó na compactação. Para superar esse problema é necessário controlar a resistência do aglomerado e/ou o seu tamanho.

Durante a compactação do pó, as amostras formadas resultam em duas diferentes populações de poros: os formados entre os aglomerados no compacto à verde são chamados de poros interaglomerados, enquanto que os espaços internos das partículas unidas são chamados de porosidade intra-aglomerado ou interpartícula (Figura 2.7).

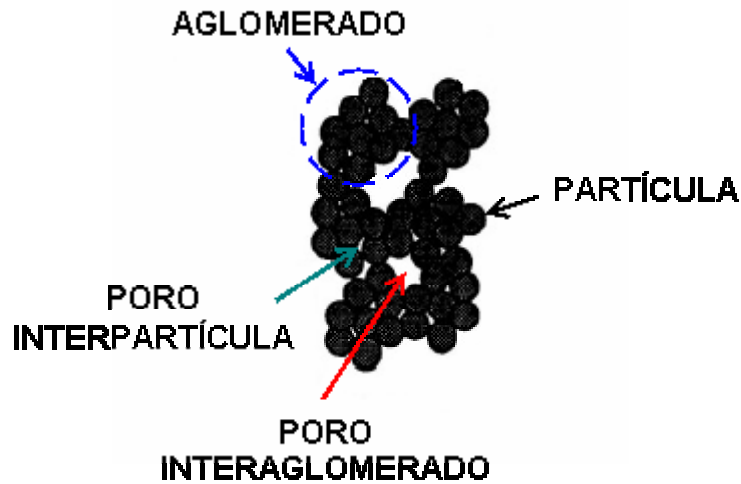


FIGURA 2.7 - Tipos de poros formados em pós nanométricos.

Fonte: [77].

A porosidade total do compactado é reduzida com o aumento da pressão aplicada ao pó. Aglomerados fracos podem ser destruídos e quebrados mais facilmente sob pressão de compactação, reduzindo a sua ocorrência em tamanho e número. A porosidade relacionada aos vazios intra-aglomerados sofre um maior decréscimo de seu volume. Os poros interaglomerados permanecem no compacto e tendem a ser removidos na etapa de sinterização (Figura 2.8). Os pós formados por aglomerados fracamente ligados costumam apresentar este tipo de comportamento descrito. Os pós constituídos de aglomerados duros ainda apresentam poros intra-aglomerados mesmo após a compactação.

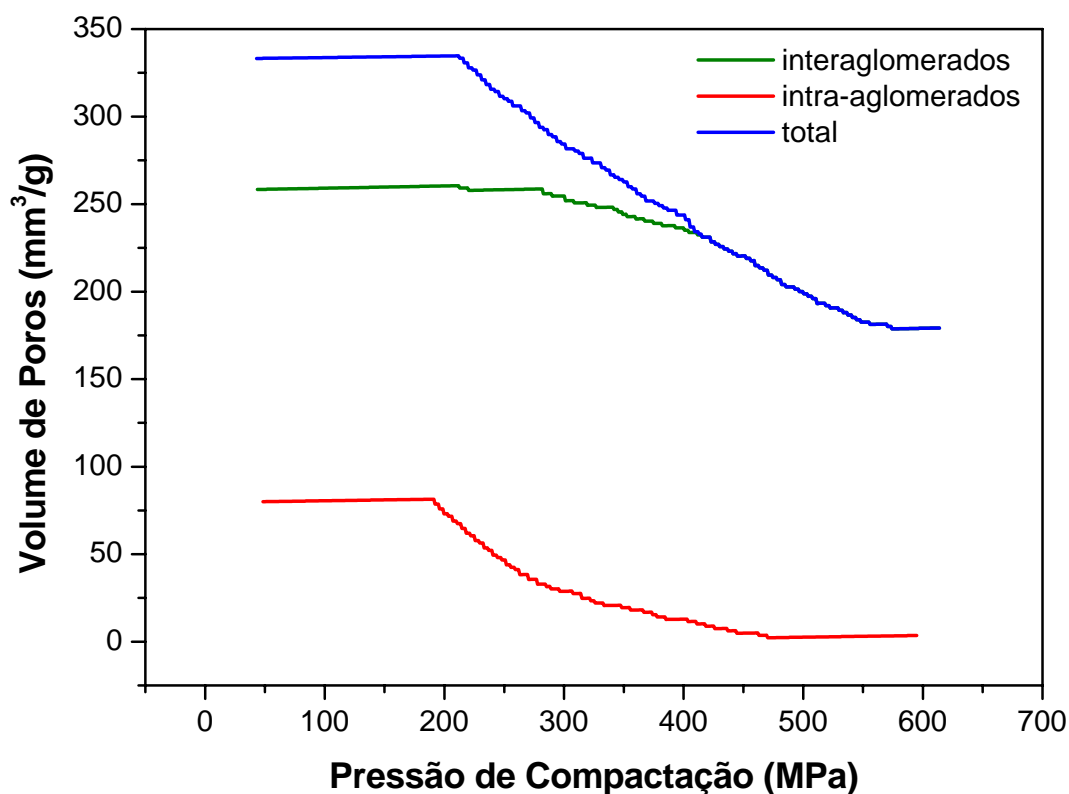


FIGURA 2.8 - Gráfico de um pó de zircônia nanoparticulado mostrando o volume de poros em função da pressão de compactação aplicada.

Fonte: [78].

### 2.3.2.2 Sinterização

A sinterização tem grande importância no processamento do pó, pois é nela que são determinadas as propriedades do produto final. O controle da síntese e processamento de pós nanométricos tem resultado na fabricação de cerâmicas completamente densas, mesmo por sinterização convencional. E as características do pó inicial têm uma profunda influência no processamento e na microestrutura final.

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.

A manutenção das características nanométricas do pó nas cerâmicas pode tornar-se um processo crítico devido à tendência inevitável do aumento do tamanho do grão na densificação, adicionado à necessidade da eliminação de poros para a obtenção de um corpo uniformemente denso e sólido.

O uso de pós cristalinos nanoparticulados tem permitido o emprego de temperaturas menores para a sinterização quando comparados aos pós microparticulados (Figura 2.9). Entretanto, nem sempre o uso de pós nanoparticulados resulta em cerâmicas nanoestruturadas. Diversos fatores, como o estado de aglomeração e/ou agregação das nanopartículas antes e durante a conformação de corpos, o grau de fricção interpartículas durante a prensagem e as condições superficiais ou contaminação da superfície destas partículas, têm influência nas características estruturais e irão favorecer ou dificultar a obtenção de uma granulação nanométrica das cerâmicas sinterizadas.

A diminuição da sinterabilidade das cerâmicas devido à presença de inclusões de nanopartículas e de impurezas, bem como a distribuição de tamanho de poros e os parâmetros de tratamento térmico de sinterização, também podem ser citados como fatores influenciadores das características estruturais dos corpos sinterizados [79].

Quando compactado, o pó tem um excesso de energia livre superficial, a qual é reduzida durante a sinterização pelos mecanismos de crescimento de grão e de densificação. A força motriz (“driving force”) necessária para a densificação é a diminuição na energia livre através do decréscimo na área superficial, e a redução da energia livre superficial pela eliminação das interfaces sólido-vapor e a formação das interfaces sólido-sólido de mais baixa energia. O mecanismo de crescimento de grão é importante durante a sinterização porque as propriedades mecânicas são sensíveis ao tamanho de grão em cerâmicas de zircônia. A força motriz para o crescimento do grão está na diminuição da energia livre com o aumento do raio de curvatura, ou seja, os pequenos grãos desaparecem enquanto grandes grãos crescem. Este efeito ocorre



principalmente durante o estágio final de sinterização [57]. 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 [80-82]. Além disso, a presença de aglomerados pode reduzir a taxa de densificação facilitando o crescimento de grãos e limitando a densidade da cerâmica sinterizada.

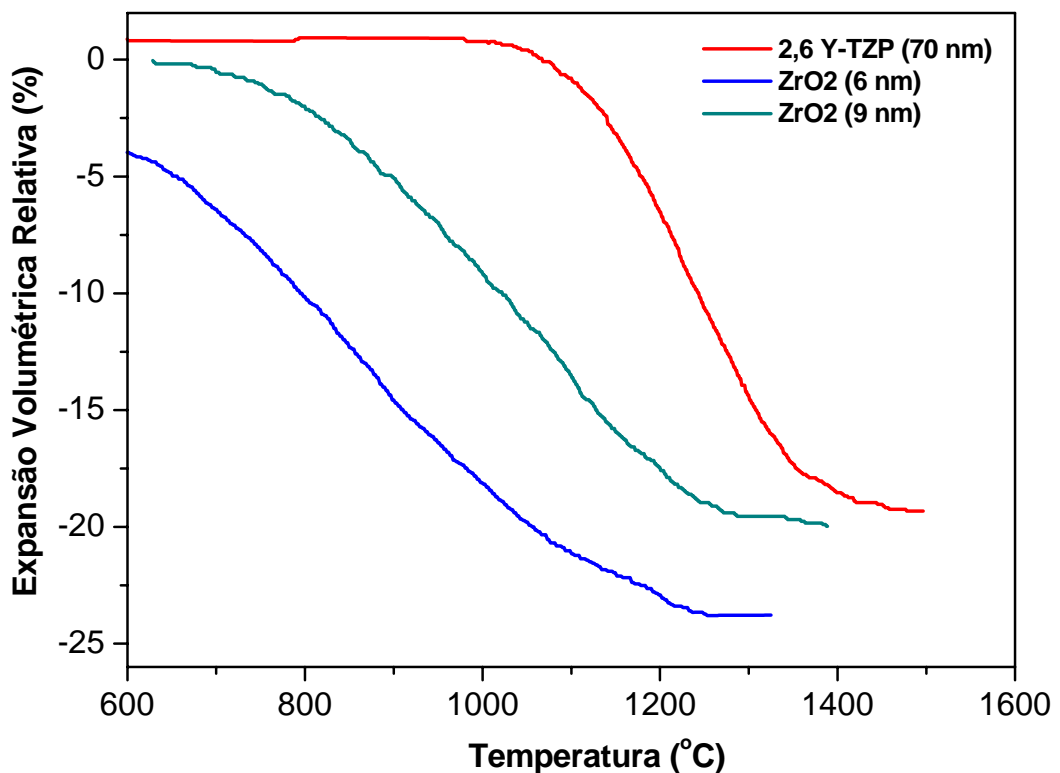


FIGURA 2.9 - Curvas de expansão volumétrica em função da temperatura de cerâmicas de zircônia com diferentes tamanhos de partículas nanométricas.

Fonte: [76].

Exercendo forte influência sobre a densificação e o crescimento de grão, os parâmetros de tempo e temperatura de sinterização desempenham um papel importante na obtenção de cerâmicas densas. Altas densidades com um crescimento de grão limitado podem ser, em princípio, conseguidas por um longo tempo de sinterização em

temperaturas intermediárias, ou por um curto tempo de sinterização em altas temperaturas <sup>[83]</sup>.

Mesmo em pós de alta qualidade com características consideradas ideais para a obtenção de uma microestrutura densa (Tabela 2.1), esforços têm sido empregados para suprimir o crescimento de grão na obtenção de uma cerâmica completamente densa. No processamento de materiais convencionais (em escala micrométrica), ciclos otimizados de sinterização, métodos de prensagem à quente ou a utilização de dopantes são usados para promover a densificação. Esses métodos também funcionam para materiais nanocristalinos <sup>[84]</sup>.

TABELA 2.1 - Características ideais de um pó para a obtenção de cerâmicas densas nanocristalinas.

<b>Características do pó</b>	<b>Efeito na microestrutura</b>
Pequeno tamanho de partículas	Temperatura e tempo de sinterização mais baixos
Estreita distribuição de tamanhos de partículas	Microestrutura homogênea
Sem aglomeração	Microestrutura homogênea, alta densidade final com grãos pequenos
Partículas com formato equiaxial	Fácil rearranjo de partículas, alta densidade final
Alta pureza, dopante homogeneamente distribuído	Inibição do crescimento de grão

Fonte: [84].

Entre os métodos empregados na densificação dos pós nanoparticulados está o de sinterização por forjamento (“sinter forging”). Durante a sinterização, a densificação e moldagem da cerâmica são combinadas em uma só etapa pela aplicação de pressão uniaxial em conjunto com a temperatura, o que diminui tanto o tempo como também a temperatura do processamento. Grandes tensões podem ser impostas à amostra durante o processo, fechando os poros por deformação plástica. Por isso os defeitos tendem a ser minimizados, aumentando assim a resistência do material, principalmente pela diminuição da porosidade e pelo refinamento da microestrutura <sup>[85]</sup>. Experimentos com pós de zircônia nanoparticulada processados por este método na temperatura de 950 °C e com pressão aplicada na amostra de 300 MPa, resultaram em uma cerâmica

completamente densa e com tamanho de grãos na microestrutura final em torno de 50 nm <sup>[86]</sup>.

Dentre outros métodos de densificação/sinterização estudados no processamento de nanopós podem ser citados a sinterização por microondas, a sinterização ativada por plasma (PAS) e a prensagem isostática à quente (HIP) <sup>[76]</sup>. Em comum, esses métodos são utilizados no intuito da retenção da estrutura nanocristalina na cerâmica.

#### **2.4 Misturas de pós com diferentes distribuições de tamanhos de partículas**

A compreensão das características de empacotamento de partículas em um processo cerâmico é importante devido à sua influência sobre a prensagem dos pós durante a compactação. O empacotamento de partículas em processamento cerâmico também tem um efeito significativo na retração e na densidade durante a sinterização e nas propriedades do produto cerâmico final.

Um máximo de densidade de empacotamento é diretamente dependente da distribuição de tamanho de partículas do pó. Sendo assim, o mecanismo para aumentar a densidade relativa é bastante simples, no qual as partículas pequenas devem preencher os interstícios deixados pelas partículas grandes sem dilatar o esqueleto de partículas grandes. Isto pode ser alcançado para relações de tamanho grande o suficiente para uma ótima fração de volume de partículas. Em empacotamentos bimodais, um dos recursos para melhorar a densidade relativa do empacotamento é a relação de tamanho entre partículas grandes e pequenas. Esta vantagem só é significativa para relações de tamanho grandes <sup>[87]</sup>.

O estudo neste campo do processamento de pós mantém interesse na relação entre densidade de empacotamento e distribuição de tamanho de partícula e em predizer a composição ótima de partícula que renderia a máxima densidade. Podem ser encontrados, na literatura, alguns modelos para a otimização da distribuição de tamanhos de partículas que maximiza o empacotamento, todos desenvolvidos para

sistemas de esferas perfeitas <sup>[88,89]</sup>. Porém, um rigoroso e preciso modelo para o empacotamento de sistemas complexos de partícula ainda está para ser desenvolvido. Esse modelo deverá abordar fatores que afetam as características do empacotamento, como fricção interpartícula, química da superfície e aglomeração das partículas. Além de considerar a distribuição de tamanhos de partículas e o formato das mesmas não como um sistema ideal, e sim um sistema real, pois os pós se apresentam nas mais variadas formas (geralmente não esféricas) e segundo uma distribuição aleatória de tamanhos de partículas.



## **CAPÍTULO 3**

### **MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

Neste trabalho é proposta a obtenção de dois tipos de pós de zircônia: um com partículas na escala nanométrica e um outro na escala micrométrica de tamanhos. Esses pós serão misturados em diferentes proporções e estudados para o conhecimento do efeito da adição do pó nanoparticulado ao pó microparticulado nos processos de compactação e de sinterização e nas propriedades mecânicas. Para comparação, serão estudadas composições de um pó comercial de zircônia nanoparticulado também misturado ao pó obtido na escala micrométrica de partículas.

As matérias-primas empregadas na elaboração dos pós cerâmicos estudados, os procedimentos adotados para a sua obtenção e caracterizações, como também os respectivos equipamentos utilizados são relacionados a seguir.

#### **3.1 Materiais utilizados**

##### **3.1.1 Pó comercial nanoparticulado de zircônia dopada com ítria**

O pó de zircônia nanoparticulado comercial dopada com 3 % em mol de ítria, nas fases cristalinas tetragonal e monoclinica, foi utilizado para o estudo do empacotamento nas misturas com o pó microparticulado. O objetivo será determinar a composição destas misturas que permita obter o melhor empacotamento de partículas nano e microestruturadas. Trata-se de um pó fornecido pela empresa Shandong Zhongshun Sci. & Tech. Devel. Co. Ltd., cuja composição química e demais dados do fabricante são apresentados nas Tabelas 3.1 e 3.2.

TABELA 3.1 - Composição química do pó nanoparticulado de zircônia comercial (ZYNC) utilizado neste trabalho.

<b>Componente</b>	<b>Quantidade (% em massa)</b>
Zr(Hf)O <sub>2</sub>	94,8
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,2
SiO <sub>2</sub>	0,005
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,006
TiO <sub>2</sub>	0,002
Cl <sup>1-</sup>	0,005

TABELA 3.2 - Dados característicos do pó de zircônia nanoparticulado comercial (ZYNC) fornecidos pelo fabricante.

<b>Especificação</b>	<b>Resultado</b>
D <sub>BET</sub>	20 - 30 nm
D <sub>TEM</sub>	20 - 30 nm
S <sub>BET</sub>	> 45 m <sup>2</sup> /g
Estrutura cristalina	monoclínica + tetragonal

D<sub>BET</sub>(nm) = Diâmetro de partículas determinado por B.E.T.

D<sub>TEM</sub>(nm) = Diâmetro de partículas medido por microscopia eletrônica de transmissão

S<sub>BET</sub>(m<sup>2</sup>/g) = Superfície específica das partículas do pó medida por B.E.T.

### 3.1.2 Preparação do pó microparticulado de zircônia dopada com ítria

O pó de zircônia-ítria microparticulado foi obtido pelo método de co-precipitação de hidróxidos de zircônio (ou zircônia hidroza) e de ítrio, a partir do oxiclreto de zirconila (ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O) e do cloreto de ítrio (YCl<sup>3-</sup>). O oxiclreto de zirconila foi produzido pelo DEMAR/EEL-USP (Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena) e a análise química desta matéria-prima é apresentada na Tabela 3.3. Todas as determinações analíticas dos elementos metálicos

de interesse foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica, marca PerkinElmer (Analyst 800), da Escola de Engenharia Química de Lorena (EEL-USP).

Os demais materiais utilizados na obtenção do pó de zircônia microparticulado são:

- Álcool isopropílico ( $C_3H_8O$ ) reagente de grau analítico fabricado pela Cromato Produtos Químicos Ltda. (Brasil);
- Ácido clorídrico (HCl), reagente de grau analítico fabricado pela Casa Americana de Artigos para Laboratórios Ltda. (Brasil) e pela Dinâmica Química Contemporânea Ltda. (Brasil);
- Óxido de ítrio ( $Y_2O_3$ ), produzido pela da H.C. Starck (Alemanha),  $d_{50} = 0,70 \mu m$  (50 % das partículas com diâmetros menores do que  $0,70 \mu m$ ) e  $d_{90} = 2,50 \mu m$  (90 % das partículas com diâmetros menores do que  $2,50 \mu m$ );
- Hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ) reagente de grau analítico fabricado pela Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda. (Brasil);
- Água deionizada.

TABELA 3.3 - Composição química do  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  utilizado na síntese do pó microparticulado, obtida por espectrometria de absorção atômica.

<b>Componente</b>	<b>% em massa</b>	<b>Componente</b>	<b>% em massa</b>
ZrO <sub>2</sub>	99,354	Zn	<0,0065
Cr	0,022	Ni	<0,01
Cd	0,00002	Mn	0,013
Mo	< 0,08	Si	0,016
Pb	0,0032	Cu	0,015
V	0,059	Al	0,0044
Mg	0,00038	Ti	<0,3
Ca	<0,02	Na	0,068
Fe	<0,02	K	0,0081



### 3.1.3 Preparação do pó nanoparticulado de zircônia dopada com ítria

No processamento do pó nanoparticulado de zircônia dopado com ítria, obtido pela técnica de precursores poliméricos (Pechini), a fonte de zircônia utilizada foi o oxiclreto de zirconila ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ), que também foi utilizado na obtenção do pó microparticulado e cuja composição é mostrada na Tabela 3.3.

Os demais materiais utilizados para a obtenção deste pó de zircônia são:

- Etilenoglicol ( $C_2H_6O_2$ ) reagente de grau analítico fabricado pela Cromato Produtos Químicos Ltda. (Brasil);
- Ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ), reagente de grau analítico fabricado pela Dinâmica Química Contemporânea Ltda. (Brasil) e pela Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda. (Brasil);
- Ácido clorídrico (HCl), reagente de grau analítico fabricado pela Casa Americana de Artigos para Laboratórios Ltda. (Brasil) e pela Dinâmica Química Contemporânea Ltda. (Brasil);
- Óxido de ítria ( $Y_2O_3$ ), produzido pela da H.C. Starck (Alemanha),  $d_{50} = 0,70 \mu m$  (50 % das partículas com diâmetros menores do que  $0,70 \mu m$ ) e  $d_{90} = 2,50 \mu m$  (90 % das partículas com diâmetros menores do que  $2,50 \mu m$ );
- Água destilada e deionizada.

### 3.2 Procedimento experimental

Na obtenção e na caracterização das misturas de pós cerâmicos de  $ZrO_2$  foram utilizadas técnicas de processamento convencionais e amplamente utilizadas. As cerâmicas foram submetidas a ensaios e análises que são conhecidos e bastante empregados para a caracterização e determinação das propriedades deste material.

### **3.2.1 Síntese dos pós**

#### **3.2.1.1 Obtenção do pó micrométrico de $ZrO_2$ dopado com 3 % em mol de ítria**

Na obtenção da zircônia tetragonal policristalina com tamanho de partículas na escala micrométrica foi utilizada a rota de co-precipitação de hidróxidos a partir dos respectivos oxiclreto de zircônio e cloreto de ítrio. Esta obtenção foi baseada em estudos realizados anteriormente pelo grupo de pesquisas SUCERA do LAS/CTE <sup>[5-7]</sup>, permitindo a obtenção de uma mistura quimicamente homogênea de  $ZrO_2$  e de  $Y_2O_3$ .

O pó de zircônia-ítria foi obtido através da secagem e calcinação seus respectivos hidróxidos co-precipitados, de acordo com o fluxograma de processamento mostrado na Figura 3.1.

A calcinação do pó foi realizada na temperatura de 500 °C por 3 horas. Esse valor de temperatura foi adotado com base em trabalhos pesquisados <sup>[5-7]</sup> e está dentro dos valores empregados para a ocorrência da transformação da fase amorfa da zircônia para a fase cristalina tetragonal metaestável de baixa temperatura.

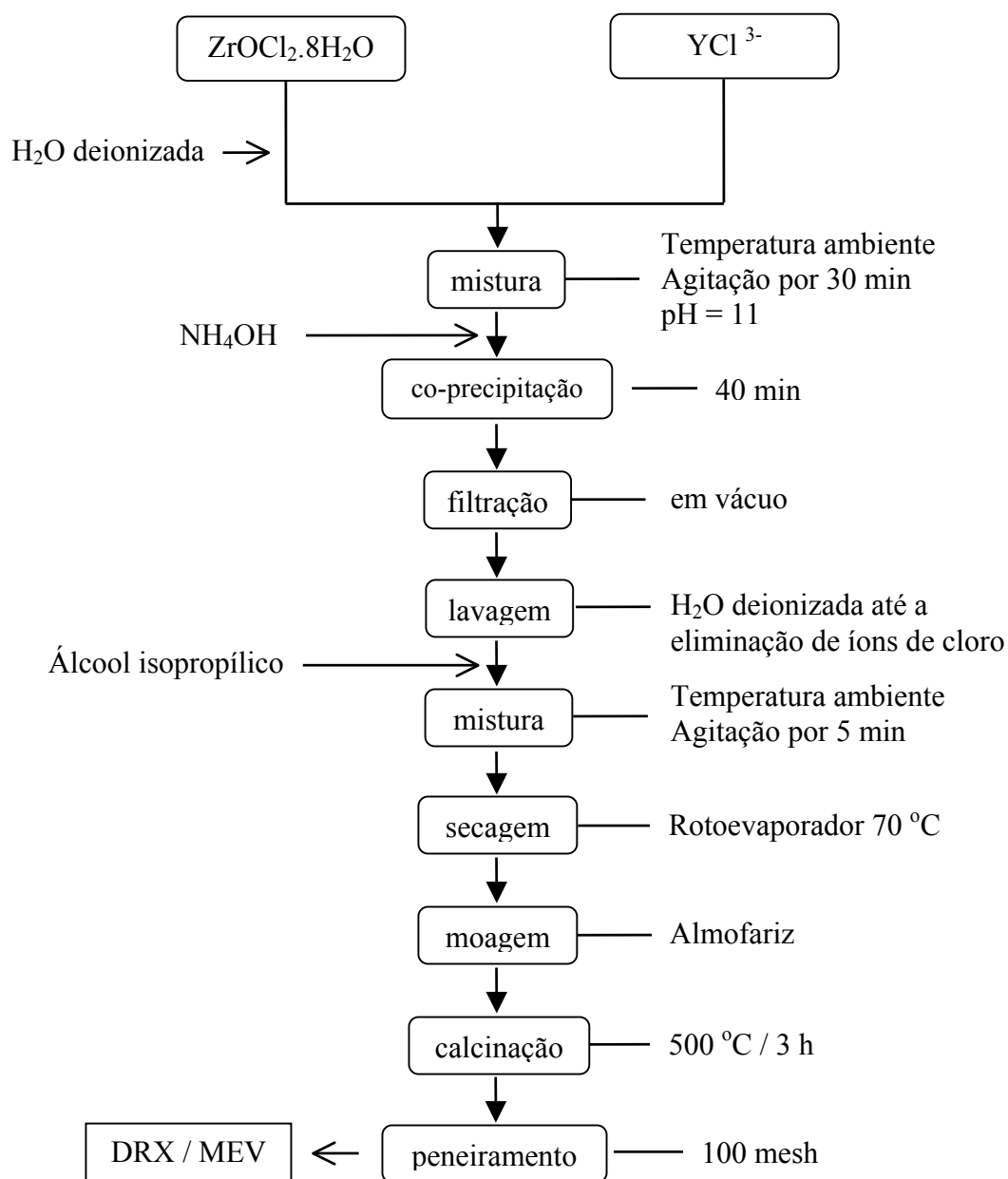


FIGURA 3.1 - Fluxograma mostrando as etapas para a obtenção do pó de zircônia-íttria a partir da co-precipitação de cloretos.

### 3.2.1.2 Obtenção do pó de $ZrO_2$ dopada com ítria pelo método dos precursores poliméricos (Método de Pechini)

A síntese do pó de zircônia nanoparticulado foi baseada no método dos precursores poliméricos (método de Pechini). Neste método foram utilizados o oxiclreto de zircônio e o cloreto de ítria como precursores da solução formada com o ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ), e o etilenoglicol ( $C_2H_6O_2$ ) foi utilizado para promover a polimerização desta solução. Na Figura 3.2 estão expostas as etapas deste processo.

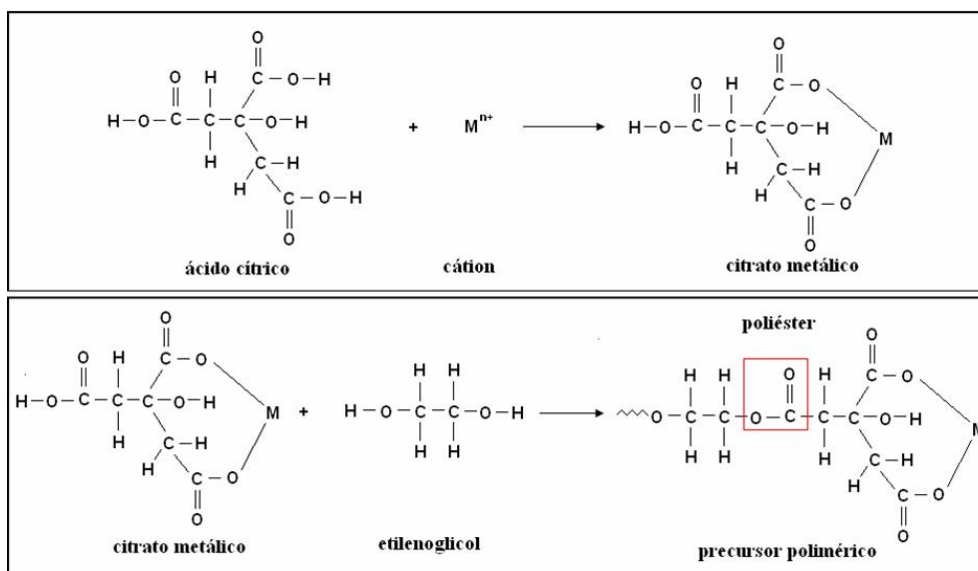


FIGURA 3.2 - Modelos das estruturas durante o processo de formação do citrato metálico e do precursor polimérico. Neste trabalho o cátion  $M^{n+}$  representa o cátion  $Zr^{4+}$ .

Primeiramente, o ácido cítrico na forma sólida e granulada, foi dissolvido em água deionizada e mantido sob agitação na temperatura de 80 °C. A seguir, foi adicionado o oxiclreto de zircônio ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ), que também se apresenta na forma de granulado (cristais). Após a sua completa dissolução, o cloreto de ítria foi acrescido à solução, que foi mantida sob agitação constante e na temperatura de 80 °C por 18 horas, até a homogeneização da solução. A quantidade de ítria foi calculada em 3 % em mol,

para resultar em uma zircônia na fase tetragonal. Depois, foi acrescentado o etilenoglicol com uma relação de massa de 1:4 entre o ácido cítrico e o etilenoglicol. Durante o aquecimento, que foi mantido em 120 °C, ocorreu a reação de poliesterificação, resultando em um gel. A continuação do aquecimento torna o gel em uma resina muito viscosa.

Após esta etapa foi realizada a secagem do material a partir da pirólise da resina, que corresponde à queima deste gel, por 4 horas na temperatura de 300 °C. O tratamento térmico foi realizado em um forno do tipo mufla, para eliminação do material orgânico residual na forma de CO<sub>2</sub> e da água.

O material resultante da pirólise foi desaglomerado em almofariz de ágata e passado em uma peneira de malha 100 mesh. O pó foi submetido à análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) para a identificação da temperatura mais adequada para a calcinação do material, com o objetivo de se obter o óxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>).

A etapa de desaglomeração do pó foi executada em um moinho de bolas de alta-energia (marca Fritsch, modelo pulverisette 6), com câmara e esferas de zircônia (10 mm de diâmetro). A relação de massa de esferas/pó utilizada foi de 4:1 a uma velocidade de rotação de 300 rpm, por um período de 2 horas. Após a moagem, o pó obtido foi seco em estufa em 70 °C.

No fluxograma apresentado na Figura 3.3 estão as etapas adotadas para a obtenção e caracterização deste pó.

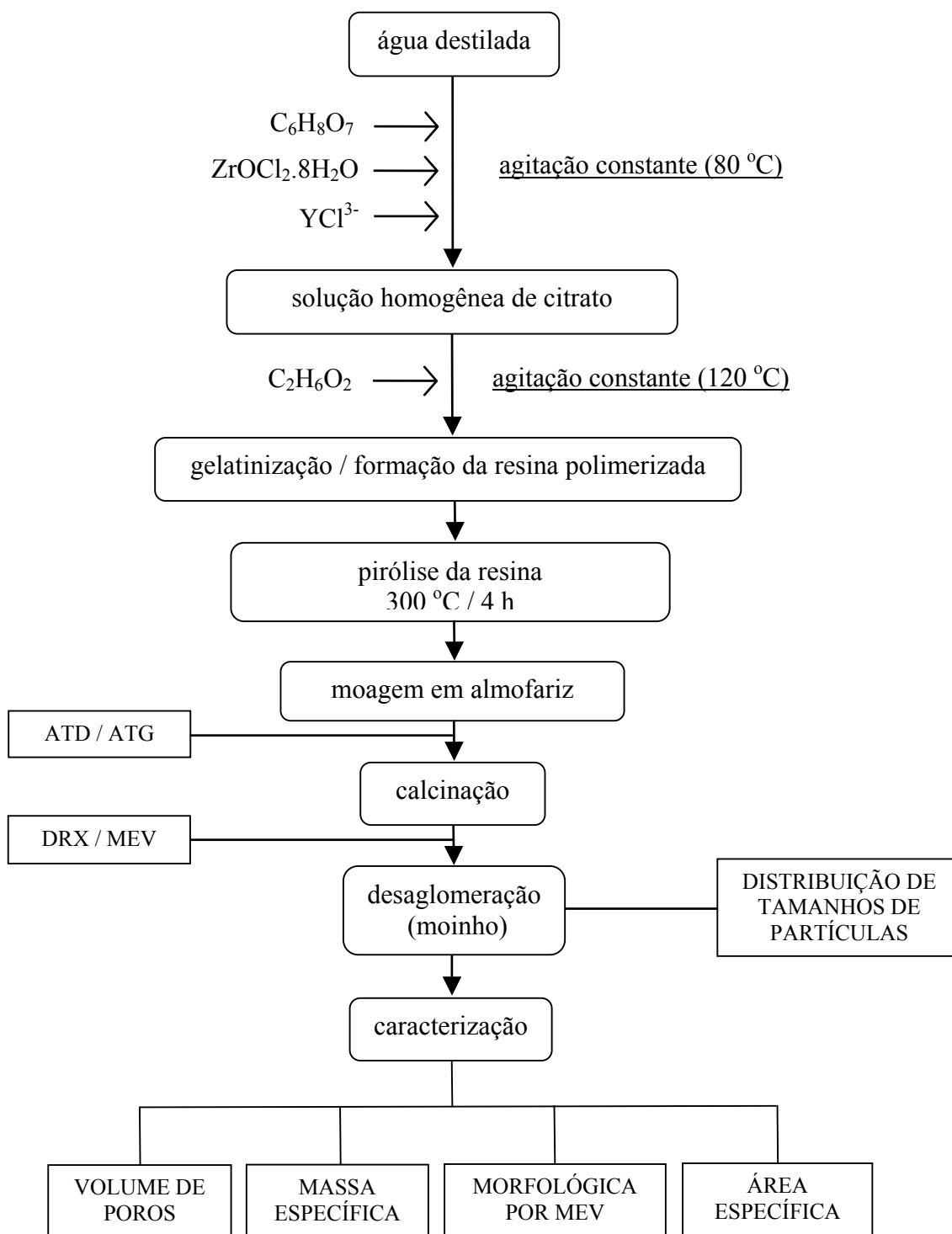


FIGURA 3.3 - Fluxograma do processo de síntese do pó ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando o método dos precursores poliméricos (Método de Pechini).

### **3.2.2 Mistura dos pós de $ZrO_2$ dopado com 3 % mol de $Y_2O_3$ microparticulado e nanoparticulado comercial**

O fluxograma do processamento das misturas realizadas entre o pó de zircônia microparticulado e o pó de zircônia nanoparticulado comercial e as respectivas caracterizações adotadas está mostrado na Figura 3.4. Para este estudo, as misturas entre o pó de zircônia-ítria microparticulado obtido a partir de co-precipitação de cloretos (MICRO-cloretos) e o pó de zircônia nanoparticulado comercial (ZYNC) foram feitas utilizando as proporções de 10 %, 20 % e 50 % em massa do pó ZYNC com o restante em massa do pó MICRO-cloretos. Na Tabela 3.4 estão expostas às denominações que serão adotadas para os pós iniciais e as suas misturas.

O procedimento estabelecido para a mistura dos pós nanoparticulado e microparticulado é similar à maioria dos procedimentos convencionais de mistura mecânica de pós cerâmicos com resultados satisfatórios relatados para pós micrométricos e sub-micrométricos na literatura <sup>[48,90]</sup>. Todas as misturas foram homogeneizadas em suspensão de álcool isopropílico em moinho de força centrífuga da marca Retsch, modelo S 100, utilizando-se copo de alumina e esferas de alumina com 10 mm de diâmetro. A rotação utilizada foi de 200 rpm durante 1 hora, seguida por mais 1h30min também em 200 rpm, porém no modo de inversão, alternando-se o sentido do moinho a cada minuto. Segundo a recomendação do fabricante do moinho, o sistema de inversão de direção se opõe ao efeito da aglomeração das partículas e aumenta o efeito de homogeneização da material. Nesta etapa das misturas foi adicionado álcool polivinílico (solução 5 % em massa) com a finalidade de promover a lubrificação das partículas do pó, para melhorar o seu escoamento durante a etapa de compactação, com a finalidade de aumentar a sua resistência mecânica a verde. Para a secagem das misturas dos pós foi utilizada uma estufa da marca Fanem, modelo 320-SE, na temperatura de 70 °C com circulação forçada de ar. Após secos os pós foram passados em peneira de malha 100 MESH para diminuir os tamanhos dos aglomerados das partículas do pó.

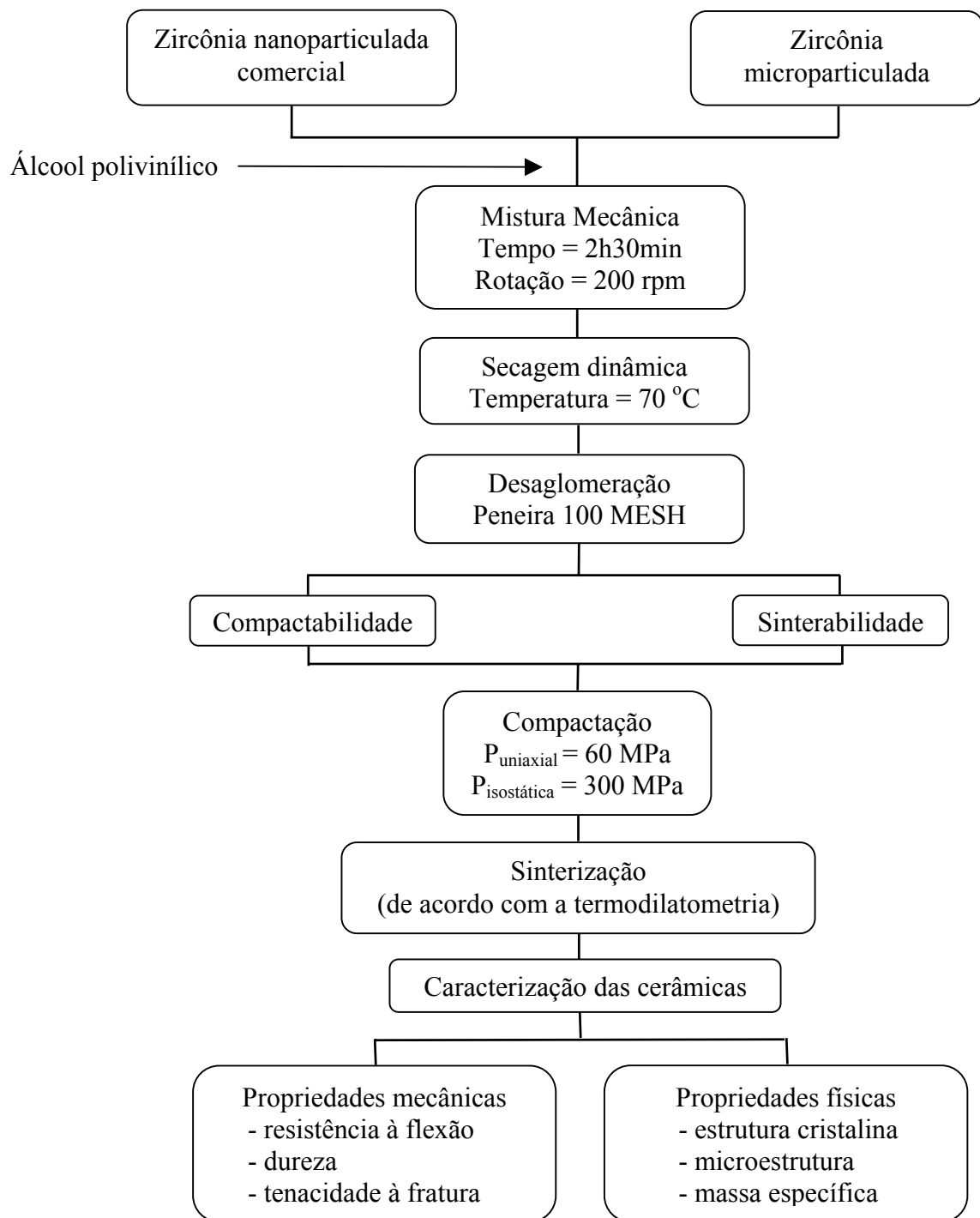


FIGURA 3.4 - Fluxograma mostrando as etapas de processamento e as caracterizações feitas para a obtenção das misturas de pós micro e nanoparticulado comercial.



TABELA 3.4 - Proporções e denominações adotadas para as misturas dos pós micro e nanoparticulado comercial.

DENOMINAÇÃO DA AMOSTRA	QUANTIDADE (% em massa)	
	ZYNC pó nanoparticulado (comercial)	MICRO-cloretos pó microparticulado (co-precipiação de cloretos)
MICRO	-	100
ZYNC	100	-
10%ZYNC	10	90
20%ZYNC	20	80
40%ZYNC	40	60
50%ZYNC	50	50
60%ZYNC	60	40
80%ZYNC	80	20

### 3.2.3 Mistura dos pós de $ZrO_2$ - 3 % mol de $Y_2O_3$ microparticulado e nanoparticulado obtido pelo método dos precursores poliméricos (método de Pechini)

As misturas feitas a partir do pó de zircônia-ítria microparticulado e do pó de zircônia-ítria processado pelo método de Pechini (PECH) seguiram o mesmo processamento e caracterizações escolhidos para as misturas preparadas dos pós MICRO-cloretos e ZYNC (Figura 3.4), utilizando a metodologia descrita no item 3.2.2.

Na Tabela 3.5 são mostradas as denominações atribuídas para os pós processados no LAS/CTE/INPE e as misturas feitas com eles.

TABELA 3.5 - Proporções e denominações adotadas para as misturas dos pós microparticulado e o obtido pelo método de Pechini.

DENOMINAÇÃO DA AMOSTRA	QUANTIDADE (% em massa)	
	PECH (método de Pechini)	MICRO-cloretos pó microparticulado (co-precipiação de cloretos)
PECH	100	-
10%PECH	10	90
20%PECH	20	80
50%PECH	50	50
MICRO-cloretos	-	100

### 3.2.4 Caracterização dos pós e das misturas preparadas

#### 3.2.4.1 Análises térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica (ATG) é uma técnica de análise térmica em que a variação de massa da amostra, seja perda ou ganho de massa, é medida em função da temperatura e/ou do tempo de tratamento térmico. Este teste permite a obtenção de informações sobre a formação e estabilidade dos compostos químicos na faixa de temperatura na qual é realizado o experimento.

A análise térmica diferencial (ATD) mede as variações de energia envolvidas na formação e decomposição de compostos químicos e na transformação de fases cristalinas da amostra, quando esta é exposta a uma determinada faixa de temperatura. Estas medições das temperaturas são diferenciais, pois se trata da diferença entre a temperatura da amostra e um material usado como referência, que deve ser termicamente inerte nas temperaturas de trabalho. As curvas obtidas são compostas por picos proporcionais à quantidade de calor das reações.

As curvas de ATG e ATD foram obtidas utilizando uma termobalança da marca Setaram, modelo TG\_DTA92, do LCP/CTE/INPE, em Cachoeira Paulista, SP. As medidas foram realizadas sob um fluxo de ar sintético, em condição de atmosfera com 20 % em volume de O<sub>2</sub>. O intervalo de temperatura adotado compreendeu desde a temperatura ambiente até 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Para a análise térmica diferencial foi utilizado um cadinho de alumina e pó de alumina na fase cristalina  $\alpha$ , como material de referência.

#### **3.2.4.2 Massa específica real**

A determinação da massa específica real dos pós foi feita pela uso da técnica de picnometria de hélio, no equipamento da marca Multivolume Pycnometer, modelo 1305, no LCP/CTE/INPE. Neste método a amostra de pó ou de um corpo sólido é colocada dentro de uma câmara, que em seguida é pressurizada com gás hélio, com um valor de pressão pré-determinado. O gás penetra nos poros interconectantes e/ou irregularidades superficiais da amostra. Em seguida, este gás é expandido em outra câmara, com pressão inicial zero e a pressão final é função do volume ocupado pela amostra. Como o volume e a temperatura das câmaras e a massa da amostra são conhecidos, a densidade da amostra pode ser determinada, admitindo o comportamento ideal do gás He.

#### **3.2.4.3 Área específica e distribuição de tamanhos de poros dos pós**

A técnica de adsorção superficial de gás N<sub>2</sub> permite a obtenção de informações relacionadas à área superficial das partículas (porosidade dos aglomerados/agregados) e aos poros presentes no pó. Esta técnica está baseada na adsorção física de moléculas do gás N<sub>2</sub> na superfície do pó, em uma temperatura pré-determinada, variando-se a pressão do gás N<sub>2</sub> injetado sobre a amostra de pó. Através dos dados da pressão parcial e do volume de N<sub>2</sub> adsorvido são obtidas as isotermas de adsorção e de dessorção do gás.

O valor da área específica dos pós foi calculado pelo método desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller (BET) <sup>[91]</sup>, cujo modelo é o mais aceito para quantificar as isotermas de adsorção e de dessorção a partir da formação de uma monocamada do gás adsorvido na superfície e nos poros das partículas.

Para a determinação da distribuição de tamanhos de poros (DTP) foi utilizado o método proposto por Barret, Joyner e Halenda (BJH), cujos cálculos envolvidos baseiam-se na equação de Kelvin e é válido para diferentes formatos de poros <sup>[91]</sup>. Este método permite obter dados de tamanho de poros compreendidos na faixa entre 20 Å e 200 Å, com grau elevado de confiabilidade.

As curvas de adsorção e dessorção foram obtidas no equipamento da marca Quantachrome Nova, modelo 1000, do LCP/CTE/INPE, com pré-tratamento em 200 °C durante 2 horas em vácuo para remoção de impurezas da superfície do pó.

#### **3.2.4.4 Distribuição de tamanhos de partículas**

A obtenção das curvas de distribuição de tamanho de partículas (DTP) (aglomerados e/ou agregados) foi feita em um analisador de partículas da marca CILAS, modelo 1064, no IPEN, em São Paulo. Nesta técnica, um feixe de laser é incidido sobre as partículas do pó dispersas em um fluido, ocorrendo a difração se os tamanhos das partículas forem maiores do que o comprimento da onda luminosa. A intensidade da luz refratada é proporcional ao quadrado do diâmetro da partícula e o ângulo de difração é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula.

As dispersões de partículas foram preparadas com água deionizada e dispersante pirofosfato de sódio. As soluções foram submetidas à dispersão por ultra-som por 4 min, com a finalidade de manter o máximo grau de desaglomeração possível entre as partículas. A obtenção das curvas de distribuição dos tamanhos de partículas foi feita utilizando o modelo de Fraunhofer <sup>[92]</sup>.

Na análise dos resultados fornecidos através desta técnica deve-se considerar que o equipamento não faz distinção entre partículas primárias, aglomerados e agregados que possam estar presentes no pó em estudo. A análise do pó por MEV pode auxiliar na identificação destas partículas e esclarecer os resultados encontrados.

#### **3.2.4.5 Análise das fases cristalinas presentes**

A técnica de difração de raios X, baseada na Lei de Bragg <sup>[93]</sup>, foi utilizada para a identificação das fases cristalinas presentes nos pós e nas cerâmicas sinterizadas. Esta identificação foi feita pela comparação dos dados obtidos nos difratogramas com os dados tabelados nas fichas JCPDS <sup>[94]</sup>. Foi utilizado o programa Trieste, que faz a simulação e refinamento dos parâmetros de rede através do uso de técnicas estatísticas dos mínimos quadrados <sup>[6]</sup>.

O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X da marca Philips, modelo PW1380/80, no LAS/CTE/INPE. As condições estabelecidas para a obtenção dos difratogramas foram: radiação  $\text{CuK}\alpha$  obtida em 40 kV (com corrente de filamento em 35 mA), intervalo de medição de  $20^\circ < 2\theta < 90^\circ$ , e varredura com passo angular de  $0,05^\circ$ .

#### **3.2.4.6 Análise morfológica das partículas dos pós**

Para a análise morfológica das partículas dos pós foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV). A obtenção das imagens é conseguida pelo princípio da reflexão de elétrons secundários resultante da incidência de um feixe de elétrons primários na superfície de uma amostra <sup>[95]</sup>.

A preparação dos pós foi feita por dispersão do material em álcool isopropílico e a sua mistura foi feita em um equipamento de ultra-som. Uma gota desta suspensão foi depositada sobre um porta-amostra metálico e em seguida foi secada em estufa na temperatura de  $80^\circ\text{C}$ . Os pós também foram preparados pela sua deposição direta sobre

uma fita de carbono colada à superfície de um porta-amostras. Em ambos os procedimentos foi necessária a deposição de um filme, por *sputtering*, de ouro 24 quilates. Este recurso foi usado porque a zircônia não é uma boa condutora elétrica e, portanto, os elétrons secundários não são refletidos adequadamente pela superfície deste material.

O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura da marca Jeol, modelo JMS 5310 acoplado a uma estação de trabalho, no LAS/CTE/INPE. Foi feita uma série de observações nas superfícies das amostras para o estudo da forma, tamanho de aglomerados e estado de aglomeração das partículas dos pós.

#### **3.2.4.7 Estudo da compactabilidade dos pós**

As prensagens uniaxiais dos pós e das suas misturas foram feitas usando uma matriz de aço adequada para a obtenção de compactados na forma de pastilhas cilíndricas. O pistão e a parede da matriz foram lubrificados com estearina. As amostras foram compactadas usando uma máquina universal de ensaios mecânicos da marca MTS, modelo 810, no DEMAR/EEL-USP (Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena). A pressão máxima utilizada foi de 500 MPa e a taxa de compressão foi de 0,5 mm/min.

As curvas de compactação foram construídas com os dados obtidos das variações de pressão e da altura do corpo cerâmico, sendo esta última medida pelo deslocamento do pistão durante a compactação na prensagem uniaxial do pó. Com os dados da altura parcial, diâmetro, massa e massa específica real da amostra, os valores de densidade relativa foram calculados e as curvas de compactação ( $\log P \times d$ ) foram construídas<sup>[8,96]</sup>.

Em trabalho anterior<sup>[97]</sup>, para as análises das curvas foram propostos 2 pontos de inflexão e 3 estágios de compactação para o pó (Figura 3.5). Como os estágios de deformação elástica e plástica representam pequenas alterações neste sistema, a divisão

da curva de compactação em 3 regiões é 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.

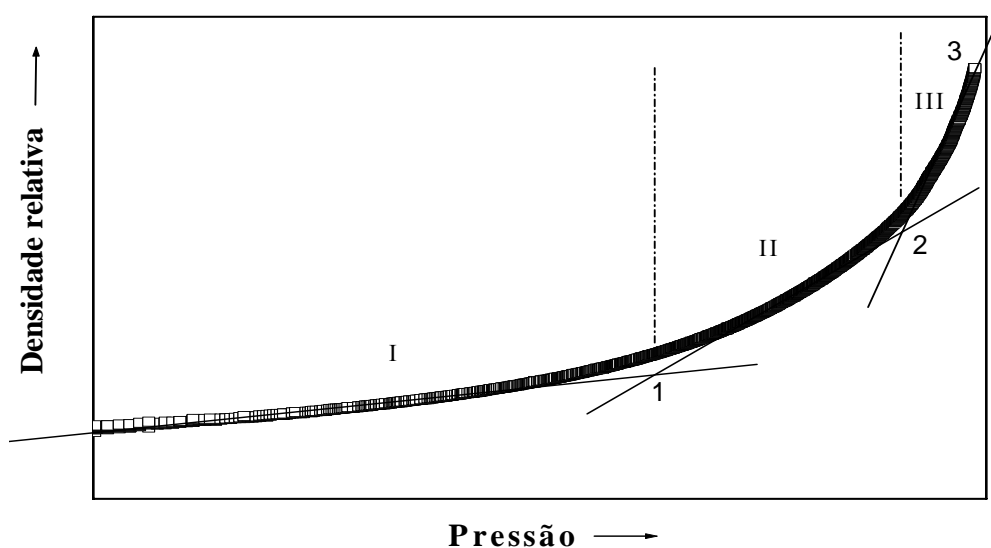


FIGURA 3.5 - Curva de compactação uniaxial mostrando os pontos de inflexão (1, 2) que limitam as regiões dos diferentes comportamentos dos pós.

Fonte: [5].

#### 3.2.4.8 Densidade e porosidade dos pós compactados

A densidade a verde dos compactados dos pós cerâmicos foi calculada usando a relação entre a massa e o volume dos mesmos. Os pós foram compactados na forma de cilindros até a pressão de 300 MPa. Os compactos foram medidos e pesados para o cálculo da densidade a verde.

A obtenção da porosidade foi realizada pela técnica de porosimetria de mercúrio. A porosimetria de mercúrio [8,98,99] é uma técnica que permite obter a

distribuição de tamanhos de poros interconectados em corpos sólidos. Nesta técnica, através da aplicação de pressão, o mercúrio líquido é introduzido nos poros da amostra. Medindo-se o volume de mercúrio penetrado na amostra, que varia com o aumento da pressão aplicada sobre a mesma, pode ser construído um gráfico de distribuição de tamanhos de poros em função deste volume. O poro é considerado como um cilindro, cujo valor de diâmetro é inversamente proporcional à pressão que atua sobre o mercúrio. O equipamento utilizado foi um porosímetro de mercúrio da marca Quantachrome, modelo Autoscan 33, no LCP/CTE/INPE

#### **3.2.4.9 Microscopia eletrônica de varredura dos compactados a verde**

A estrutura dos compactados foi examinada usando imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Foram feitas observações nas superfícies de fratura dos compactados a verde para a análise qualitativa da porosidade, de falhas de empacotamento e de distribuição de defeitos.

### **3.2.5 Processamento das cerâmicas**

#### **3.2.5.1 Compactação dos corpos de prova**

A compactação dos corpos de prova, feitos para caracterizar as propriedades mecânicas, foi realizada em duas etapas <sup>[5]</sup>. Primeiro o pó foi conformado em prensagem uniaxial, para adquirir forma e resistência ao manuseio. A pressão aplicada foi de 60 MPa e a matriz de aço utilizada, com dupla ação dos pistões, produziu compactados a verde em forma de barras, com dimensões aproximadas de 5 mm de espessura por 5 mm de largura por 53 mm de comprimento. Posteriormente os corpos foram submetidos à prensagem isostática, com pressão determinada a partir do estudo de compactabilidade dos pós, proporcionando a obtenção de compactos homogêneos e com efeitos de gradientes de densidade minimizados. A prensagem foi feita em uma prensa isostática automática da marca Paul Weber, modelo D7064, no AMR/IAE/CTA.



### **3.2.5.2 Análise da sinterização em dilatômetro**

Os comportamentos de densificação dos compactados durante a sinterização dos pós ZYNC, PECH, MICRO-cloretos e das suas misturas foram investigados pelo uso de ensaios de dilatometria. Neste ensaio é observada a retração linear característica da amostra em função da temperatura e do tempo de sinterização, sendo confiável e eficiente na definição de parâmetros para a sinterização do material. O pó compactado foi submetido à uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até aproximadamente 1550 °C, em atmosfera ambiente. A taxa de resfriamento empregada foi de 10 °C/min até 200 °C, sendo utilizado fluxo de ar sintético nesta etapa. O equipamento utilizado foi um dilatômetro da marca Netzsch, modelo DIL 402E, pertencente ao CCDM/UFSCAR.

### **3.2.5.3 Sinterização em forno convencional**

Os compactados dos pós precursores e suas misturas foram sinterizados cada qual na sua respectiva temperatura em que ocorreu a retração final, temperatura esta determinada pelo uso das curvas de dilatometria. Para os tratamentos térmicos nas temperaturas de até 1265 °C foi utilizado um forno do tipo mufla da marca Brasimet, modelo K150, no LAS/CTE/INPE. Os tratamentos térmicos em temperaturas acima da mencionada foi utilizado um forno do tipo mufla da marca EDG, modelo EDG10PS F-1700°C-V, no AMR/IAE/CTA. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min, com um tempo de permanência na temperatura de sinterização de 3 horas, sendo que as amostras foram retiradas da câmara do forno após a temperatura no seu interior ter atingido 200 °C.

## **3.2.6 Caracterização das propriedades físicas das cerâmicas sinterizadas**

### **3.2.6.1 Densidade relativa**

A densidade das cerâmicas sinterizadas foi determinada a partir das dimensões e da massa das amostras. Para a medição das dimensões do corpo cerâmico foi utilizado um paquímetro de precisão 0,02 mm. A massa foi medida com o uso de uma balança

analítica de precisão  $10^{-5}$  g. Nas amostras que foram selecionadas para a medição, tomou-se o cuidado de evitar que as mesmas apresentassem algum tipo de defeito que pudesse induzir a erros, como por exemplo o empenamento. O valor da densidade representa a média das medições de 5 amostras. A densidade relativa foi obtida comparando-se os valores calculados da densidade dos corpos sinterizados com a massa específica real do pó ou de sua correspondente mistura.

### 3.2.6.2 Análise das fases cristalinas nos corpos sinterizados

A caracterização das fases presentes nas cerâmicas sinterizadas foi realizada usando a técnica de difração de raios X, utilizando o mesmo equipamento com as mesmas condições adotadas para a análise dos pós. Também foi utilizado um difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo XRD-600, no DEMAR/EEL-USP.

Devido às limitações do programa Trieste, a indexação dos picos observados nos difratogramas foi feita através de comparações com as fichas do JCPDS. Foram analisadas as superfícies sinterizadas e retificadas das cerâmicas.

A análise quantitativa das fases tetragonal (t) e monoclinica (m) é muito importante para o estudo da transformação de fases característica da zircônia, considerando a sua relação com a tenacidade à fratura do material. Para a determinação da quantidade de fase  $t \rightarrow m$  transformada foram utilizadas as intensidades de reflexão obtidas nos difratogramas de raios X, pelo uso da seguinte expressão <sup>[100-102]</sup>:

$$X_m = I_m(111) + I_m(11-1) / I_m(111) + I_m(11-1) + I_t(111) \quad (3.1)$$

onde:

$X_m$  = fração de fase monoclinica presente

$I_m(111)$  = intensidade do plano monoclinico (111)

$I_m(11-1)$  = intensidade do plano monoclinico (11-1)

$I_t(111)$  = intensidade do plano tetragonal (111).

### **3.2.6.3 Estrutura das cerâmicas sinterizadas**

As estruturas das cerâmicas sinterizadas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura. As superfícies de fratura das amostras foram observadas com o propósito de se verificar o estado de densificação da estrutura, os tamanhos e as formas dos grãos e identificar os possíveis defeitos remanescentes após a etapa de sinterização (poros, falhas de compactação). Na preparação das amostras foram adotados os mesmos procedimentos utilizados para as amostras compactadas a verde.

### **3.2.7 Caracterização das propriedades mecânicas das cerâmicas sinterizadas**

#### **3.2.7.1 Resistência à flexão em quatro pontos**

O ensaio de resistência à flexão em quatro pontos é o mais adequado para a determinação da resistência à fratura de cerâmicas estruturais. Dentre os métodos existentes o ensaio de flexão em quatro pontos é o que resulta em valores mais confiáveis, devido a uma maior região de incidência do momento fletor <sup>[43]</sup>. Na configuração do ensaio de flexão em quatro pontos, o corpo de prova é apoiado em dois pontos e a carga é aplicada em dois pontos, permitindo que um volume maior do corpo seja submetido ao carregamento e criando uma região na qual a tensão e o momento fletor são máximos (Figura 3.6).

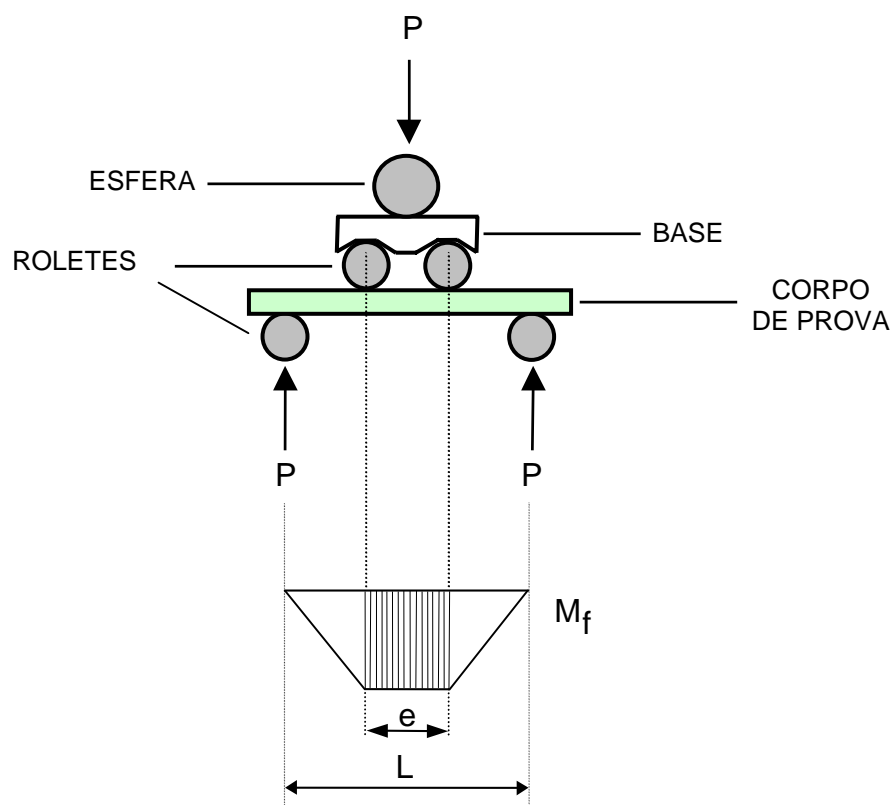


FIGURA 3.6 - Desenho esquemático do ensaio de flexão em 4 pontos e a conseqüente distribuição de tensões no corpo de prova.

Fonte: [5].

A tensão de ruptura, em flexão por 4 pontos, é dada pela equação:

$$\sigma = \frac{3P}{2bh^2} (L - e) \quad (3.2)$$

em que:

$\sigma$  = tensão de resistência à flexão (MPa)

P = carga aplicada (kgf)

b = largura do corpo de prova (mm)

h = espessura do corpo de prova (mm)

L = espaçamento dos apoios (mm)

e = espaçamento dos pontos de aplicação da carga (mm)

Os ensaios de flexão foram realizados em 10 corpos de prova sinterizados em cada uma das temperaturas selecionadas, sendo utilizada a velocidade de aplicação da carga de 0,5 mm/min. Antes do ensaio mecânico, as cerâmicas na forma de barras foram retificadas e apresentaram, após a etapa de retífica, as dimensões aproximadas de 35,0 x 4,0 x 2,6 mm. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaio Mecânicos, no AMR/IAE/CTA, utilizando a máquina de ensaios mecânicos universal da marca Instron, modelo 4301, acoplada a um microcomputador, para o controle dos parâmetros do ensaio e aquisição dos dados.

### 3.2.7.2 Dureza

A dureza superficial das cerâmicas foi determinada pelo uso da técnica de microdureza Vickers <sup>[103-104]</sup>. Nesta técnica, a determinação da dureza está baseada no tamanho da impressão causada na superfície do material pela carga aplicada no penetrador de diamante (Figura 3.7). Este penetrador tem formato piramidal, com seção quadrada.

A microdureza do material é calculada pela equação:

$$H_v = \frac{2P \operatorname{sen} \Theta / 2}{a^2} \quad (3.3)$$

onde:

$H_v$  = dureza Vickers (GPa)

P = carga aplicada pelo penetrador (kgf)

$\Theta$  = ângulo de inclinação do penetrador

a = comprimento médio da diagonal da impressão (cm)

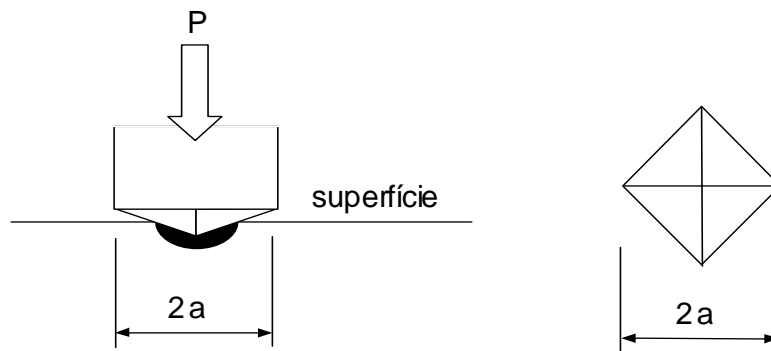


FIGURA 3.7 - Técnica de impressão Vickers para a medida de dureza na superfície de materiais.

Fonte: [5].

Para a análise da dureza, as amostras foram embutidas em um corpo de baquelite para facilitar o processo de polimento de suas superfícies. A carga aplicada nas superfícies das cerâmicas foi de 300 gf durante 10 segundos. As marcas de penetração foram feitas utilizando um microdurômetro Digital Microhardness Tester FM (Future Tech), pertencente ao Laboratório de Metalografia do AMR/IAE/CTA.

### 3.2.7.3 Tenacidade à fratura

Para a determinação da tenacidade à fratura das cerâmicas sinterizadas foi utilizado o método da impressão Vickers <sup>[105,106]</sup>. Este método permite a avaliação da tenacidade da superfície do material. No ensaio, um penetrador Vickers é empregado para produzir trincas radiais à impressão feita na superfície da cerâmica (Figura 3.8).

As trincas se originam em decorrência da carga aplicada e o seu comprimento é proporcional a essa carga. Assim, quanto maior a carga aplicada, maior o desenvolvimento da trinca no material. Nas cerâmicas estudadas neste trabalho a carga

para a obtenção das impressões foi fixada em 10 kgf, aplicada durante 15 segundos, sendo utilizado este valor em todas as amostras.

As impressões foram feitas usando um durômetro da marca Reicherter, modelo Briviskop BVR 187.5, pertencente ao Laboratório de Ensaios Metalográficos da Embraer.

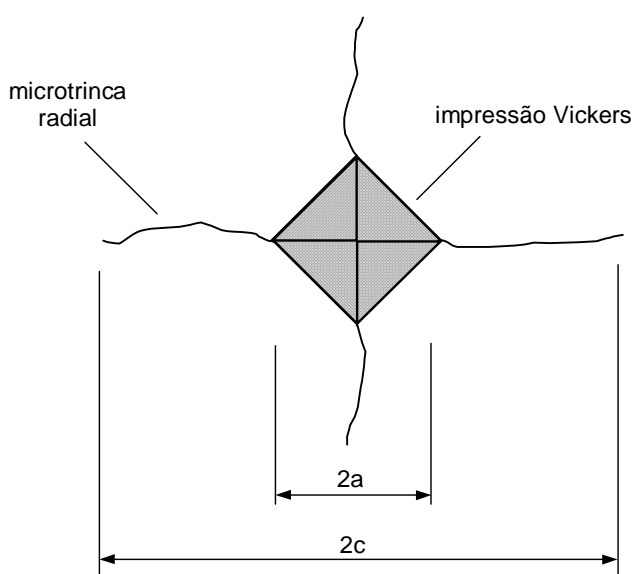


FIGURA 3.8 - Desenho esquemático das microtrincas radiais originadas na superfície da cerâmica decorrente da impressão Vickers.

Fonte: [5].

A equação usada para o cálculo da tenacidade à fratura foi desenvolvida por Evans e Charles <sup>[107]</sup>. São apresentadas duas expressões, que visam corrigir o valor de  $K_{IC}$ , baseadas em uma constante obtida experimentalmente para várias cerâmicas, e na relação  $c/a$ :

$$K_{IC} = 0,036 \cdot E^{0,4} \cdot P^{0,6} \cdot a^{-0,7} \cdot (c/a)^{-1,5} \quad , \text{ para } c/a > 2,5 \quad (3.4)$$

e

$$K_{IC} = 0,011 \cdot E^{0,4} \cdot P^{0,6} \cdot a^{-0,7} \cdot (c/a - 1)^{0,5}, \text{ para } c/a < 2,5 \quad (3.5)$$

em que:

E = módulo de elasticidade (MPa)

P = carga aplicada (kgf)

a = comprimento médio da diagonal da impressão (cm)

c = comprimento médio da trinca (cm)

O módulo de elasticidade foi determinado a partir dos dados obtidos nos ensaios de resistência à flexão das amostras. O valor de  $E$  foi calculado pelo programa de computador que controla os parâmetros do ensaio.

Na medição das trincas, os dados foram obtidos em um tempo inferior a 10 minutos, com o objetivo de minimizar o efeito de propagação da trinca no material. As trincas que apresentaram a sua propagação interrompida por falhas ou imperfeições encontradas na superfície da cerâmica, como poros e trincas, tiveram a sua respectiva impressão descartada.





## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1 Características do pó microparticulado de $ZrO_2$ dopado com 3 % em mol de ítria

A adição de 3 % em mol de  $Y_2O_3$  promoveu a estabilização da fase tetragonal metaestável de baixa temperatura no pó microparticulado, como pode ser observado na Figura 4.1. O difratograma de raios X mostra os picos característicos da fase tetragonal (de acordo com JCPDS 17-923), para o pó utilizado neste trabalho (MICRO-cloretos).

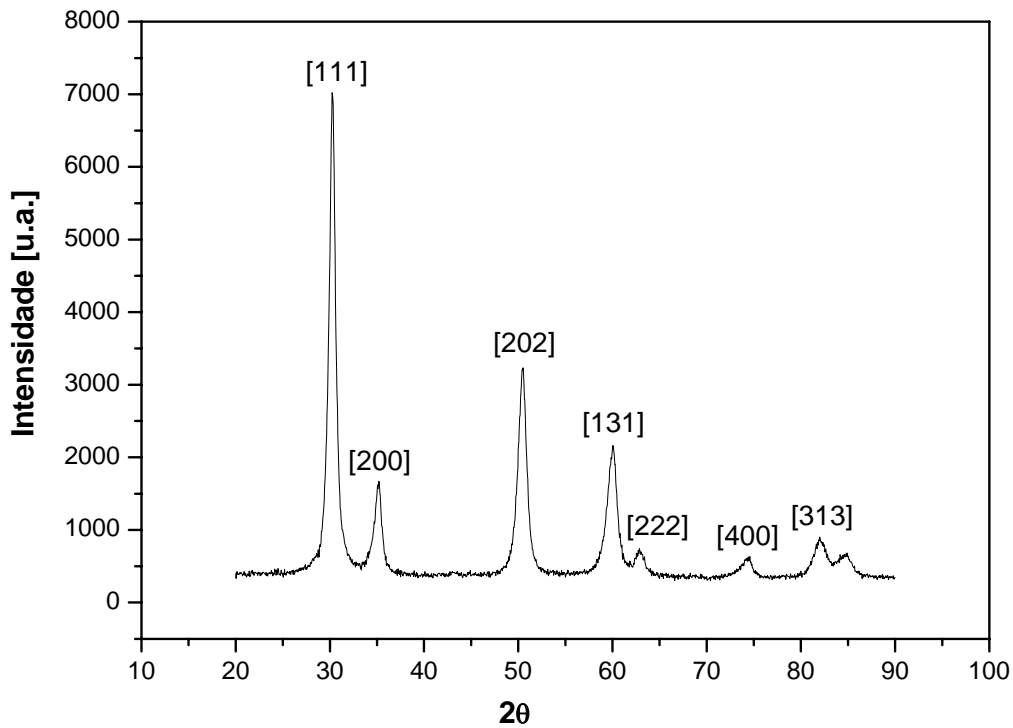
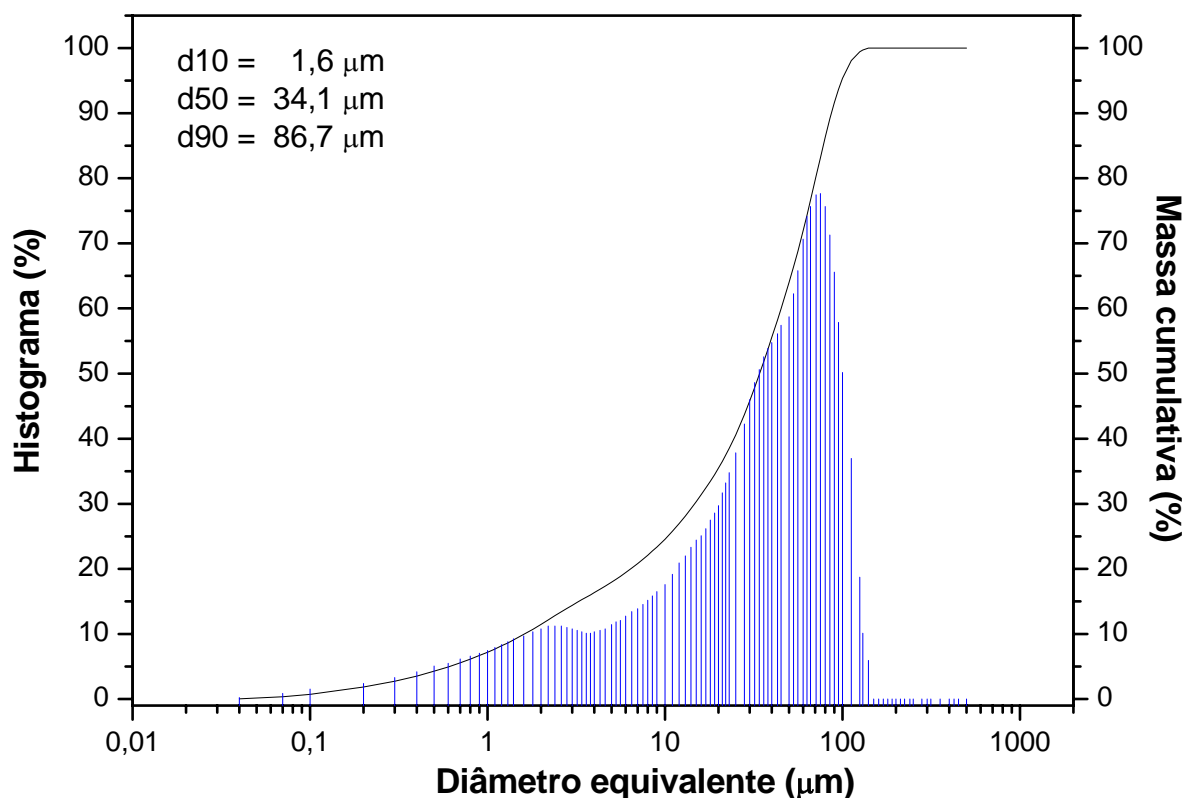


FIGURA 4.1 - Difratograma de raios X do pó de zircônia preparado com 3 % em mol de ítria, calcinado em 500 °C, mostrando apenas a presença da fase tetragonal metaestável (MICRO-cloretos).

A curva de distribuição granulométrica (Figura 4.2) indica que o tamanho médio de partículas é de aproximadamente 39  $\mu\text{m}$ . A faixa de distribuição se estende de 0,07  $\mu\text{m}$  até aproximadamente 105  $\mu\text{m}$ . Cerca de 60 % em massa das partículas apresentam tamanhos menores que 40  $\mu\text{m}$ .



$d_{10}$  = 10 % das partículas com diâmetros menores do que 1,6  $\mu\text{m}$   
 $d_{50}$  = 50 % das partículas com diâmetros menores do que 34,1  $\mu\text{m}$   
 $d_{90}$  = 90 % das partículas com diâmetros menores do que 86,7  $\mu\text{m}$

FIGURA 4.2 - Curva de distribuição de tamanhos de partículas do pó obtido por co-precipitação de cloretos (MICRO-cloretos).

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostram que este pó é formado por aglomerados e por grande quantidade de agregados com formas irregulares (Figura 4.3). Os tamanhos destas partículas se apresentam com uma distribuição bastante heterogênea, podendo ser observados, nas imagens, agregados com tamanhos de até aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ .

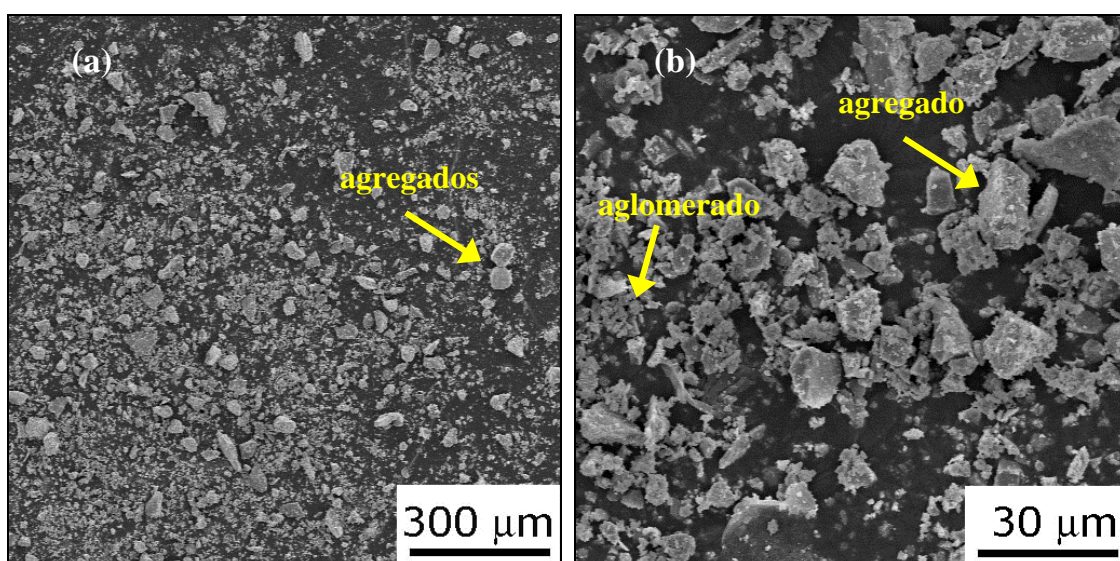


FIGURA 4.3 - Micrografias de MEV do pó de zircônia-ítria (MICRO-cloretos) mostrando a morfologia das partículas, dos aglomerados e dos agregados.

Na Tabela 4.1 são apresentados os valores da área específica, determinada a partir dos dados obtidos por BET, do diâmetro médio dos poros determinado pelo método BJH e do volume de poros do pó de zircônia com partículas na escala micrométrica. Pelos resultados obtidos, este pó possui uma área específica alta com poros pequenos, o que indica que este pó é composto predominantemente por aglomerados/agregados porosos. A resolução das imagens de MEV não foi suficiente para a observação destes poros.

TABELA 4.1 - Valores determinados para o pó com partículas micrométricas de zircônia-ítria (pó MICRO-cloretos).

Características	Valor determinado
Área específica	65,49 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
Diâmetro médio dos poros	74,81 Å
Volume total de poros	0,123 cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>

## 4.2 Estudo das mistura dos pós de $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ microparticulado (MICRO-cloretos) e nanoparticulado comercial (ZYNC)

### 4.2.1 Características do pó de zircônia nanoparticulado comercial (ZYNC)

A curva de distribuição de partículas do pó ZYNC mostra partículas com tamanhos na faixa de 0,06  $\mu\text{m}$  (60 nm) a 14,8  $\mu\text{m}$  (Figura 4.4). Trata-se de uma distribuição de tamanhos do tipo bimodal, com o maior e o menor pico localizados em 1,8  $\mu\text{m}$  e em 8,5  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Os diâmetros de partículas comumente medidos para 10, 20 e 50 % de massa cumulativa e o diâmetro médio das partículas presentes no pó ZYNC estão listados na Tabela 4.2.

TABELA 4.2 - Valores dos diâmetros característicos de partículas do pó ZYNC.

<b>pó</b>	<b><math>d_{10}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>d_{50}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>d_{90}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>d_{\text{médio}}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
ZYNC	0,5	1,6	7,2	2,6

As fotomicrografias do pó comercial ZYNC são mostradas na Figura 4.5. O pó apresenta-se com aglomerados bem uniformes em relação ao tamanho, com a sua maioria abaixo de 300 nm (Figura 4.5 (a)). Também são observados aglomerados com tamanhos próximos de 5  $\mu\text{m}$ , porém como são fracamente ligados a separação das partículas formadoras dos aglomerados é facilitada e conseqüentemente isto contribui para o aumento da densificação (Figura 4.5 (b)).

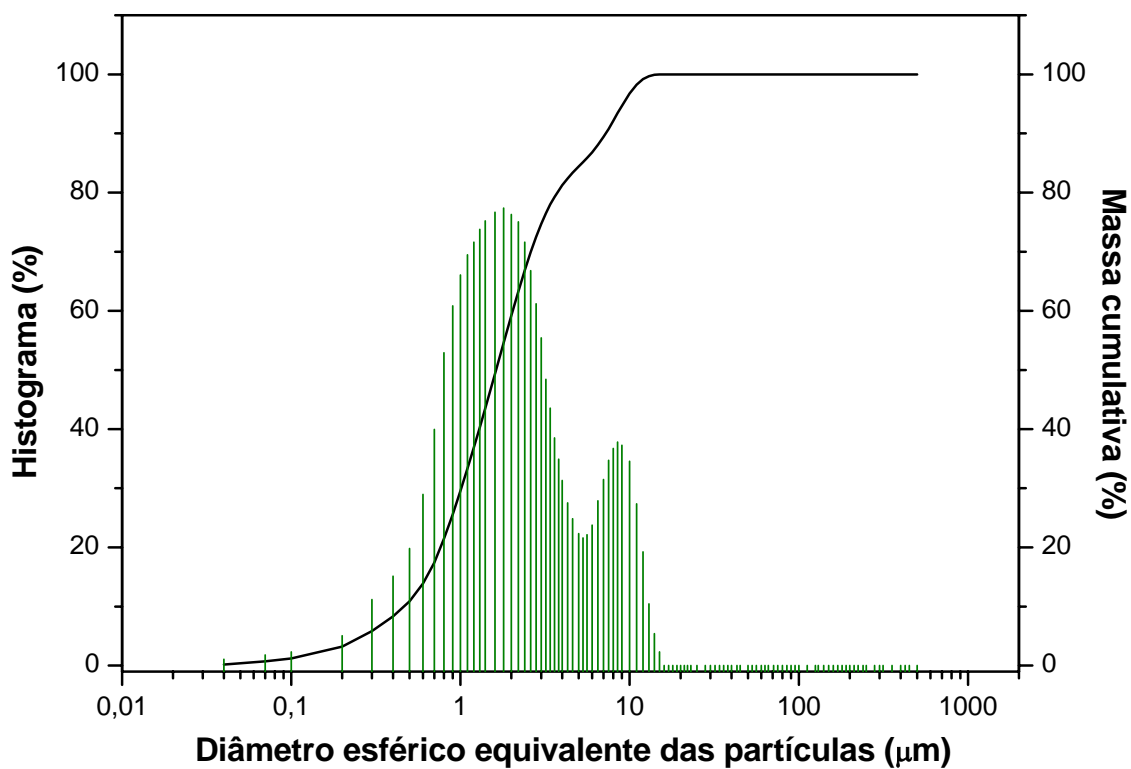


FIGURA 4.4 - Curva de distribuição granulométrica do pó comercial ZYNC.

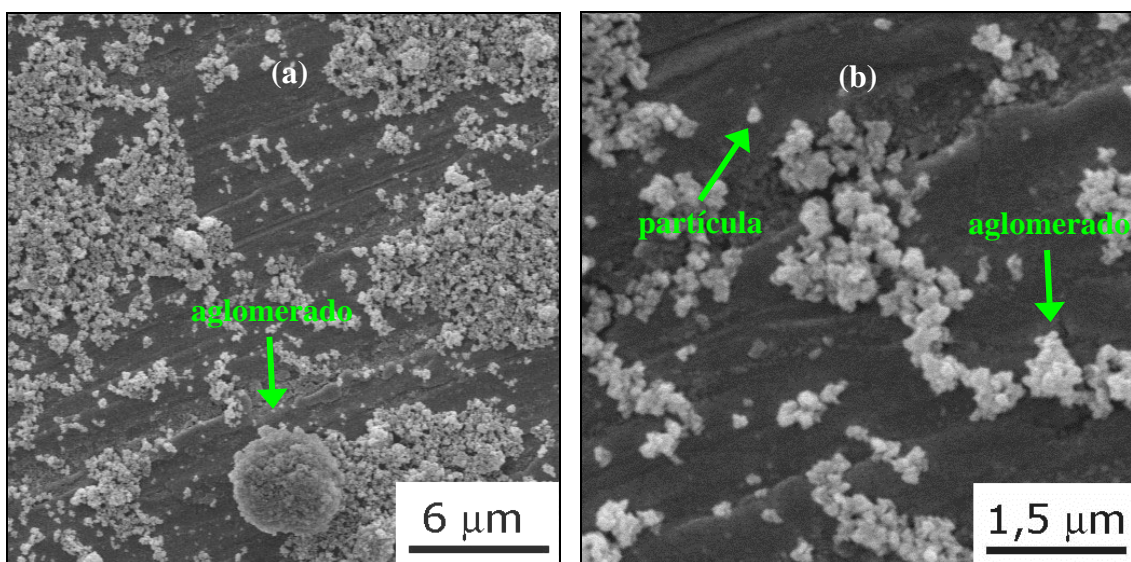


FIGURA 4.5 - Fotomicrografias do pó nanométrico de zircônia ZYNC, mostrando um aglomerado característico deste pó (a) e a uniformidade das suas partículas (b).

Na Tabela 4.3 são mostradas os resultados da caracterização do pó ZYNC pelo método de adsorção superficial de N<sub>2</sub>.

TABELA 4.3 - Valores obtidos do pó ZYNC na análise por adsorção superficial de N<sub>2</sub>.

<b>Característica</b>	<b>Valor determinado</b>
Área específica (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	41,73
Diâmetro médio dos poros (Å)	65,67
Volume total de poros (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	0,070

As imagens de MEV e os valores mostrados na Tabela 4.3 complementam o resultado mostrado na curva de distribuição de tamanhos de partículas. Na verdade, este pó é composto por aglomerados porosos com tamanhos pequenos. Embora não tenha sido possível observar esta porosidade por MEV, tanto a porosidade quanto a superfície específica apresentam valores característicos de aglomerados formados por partículas com tamanhos na escala nanométrica.

Este tipo de comportamento das curvas de distribuição tem sido observado em diversas análises de diversos pós nanoparticulados desenvolvidos pelo Grupo de Pesquisa SUCERA do LAS/CTE/INPE. Este comportamento tem sido associado ao fato de que as partículas com tamanhos menores do que 1 µm quando são colocadas em suspensão, para a análise, se aglomeram, provavelmente devido a quantidade insuficiente de defloculante.

O difratograma de raios X do pó ZYNC confirma a presença majoritária da fase cristalina tetragonal da zircônia estabilizada com a ítria na temperatura ambiente (Figura 4.6). Os picos de difração de raios X característicos da fase tetragonal foram indexados com o auxílio da microficha JCPDS 17-923.

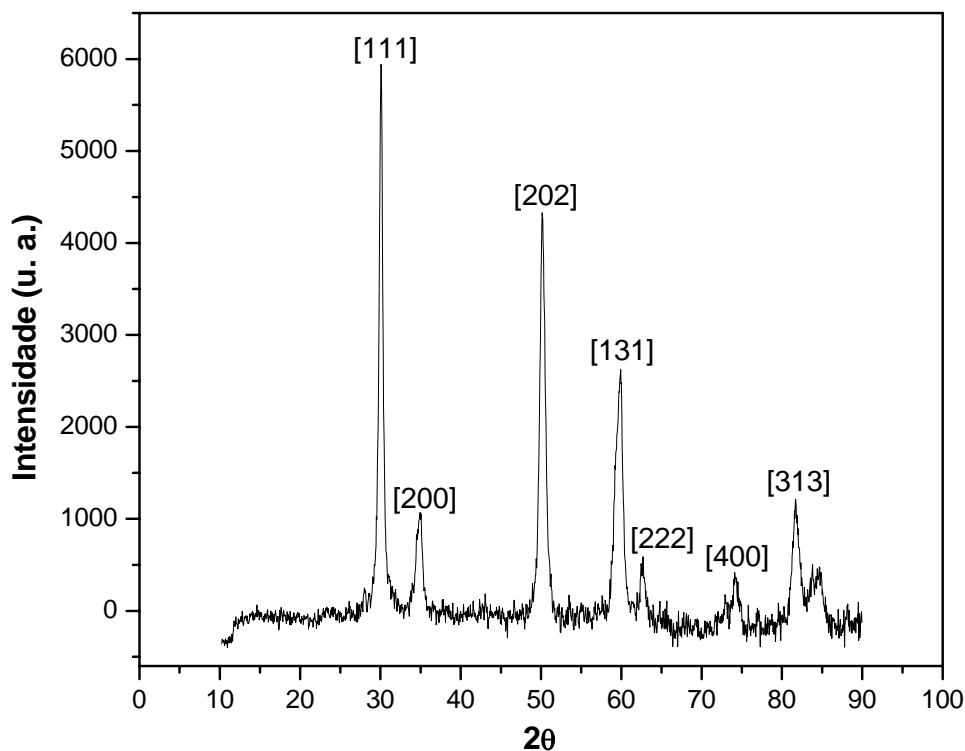


FIGURA 4.6 - Difratoograma de raios X do pó de zircônia ZYNC, onde todos os picos representam a fase cristalina tetragonal da zircônia.

#### 4.2.2 Massa específica real dos pós micro e nanoparticulado comercial e das suas misturas

Os valores de massa específica real dos pós MICRO-cloretos, ZYNC e de suas misturas, determinados pelo método de picnometria de hélio, são apresentados na Tabela 4.4. Os valores representam a média de 10 medidas realizadas em cada amostra, com máximo desvio padrão de 1,5 %, medido na amostra do pó 50%ZYNC.

O pó ZYNC apresentou um valor de massa específica real maior, em comparação ao pó microparticulado. O pó MICRO-cloretos obteve o menor valor de densidade real comparado aos pós ZYNC e as misturas realizadas com este pó. Os valores de massa específica real das misturas feitas com os pós MICRO-cloretos e



ZYNC mostram que com o aumento da quantidade de pó ZYNC ocorre uma gradual diminuição dos valores da mistura, exceto para o pó 80%ZYNC.

Esses valores são importantes, pois são utilizados no cálculo da massa específica relativa para a elaboração da curva de compactação dos pós.

TABELA 4.4 - Valores de massa específica real dos pós MICRO-cloretos e ZYNC e as suas misturas, preparadas neste trabalho.

<b>Pó / Mistura</b>	<b>Massa específica real (g.cm<sup>-3</sup>)</b>
MICRO-cloretos	5,682 ± 0,082
10%ZYNC	6,199 ± 0,044
20%ZYNC	5,938 ± 0,042
50%ZYNC	5,908 ± 0,088
80%ZYNC	6,110 ± 0,047
ZYNC	6,218 ± 0,076

### 4.2.3 Compactabilidade dos pós

#### 4.2.3.1 Curvas de compactação

Os comportamentos dos pós ZYNC, MICRO-cloretos e as suas misturas durante a compactação uniaxial são apresentados na Figura 4.7.

É claramente observado no início do ensaio que quanto menor o teor do pó nanoparticulado nas misturas, maiores são os resultados de densidade relativa medidos. Porém, este efeito torna-se contrário quando é comparado ao término do ensaio das curvas de compactação, em que pode ser observado que a maior proporção de pó nanoparticulado ZYNC presente nos pós resulta em maiores valores de densidade relativa.

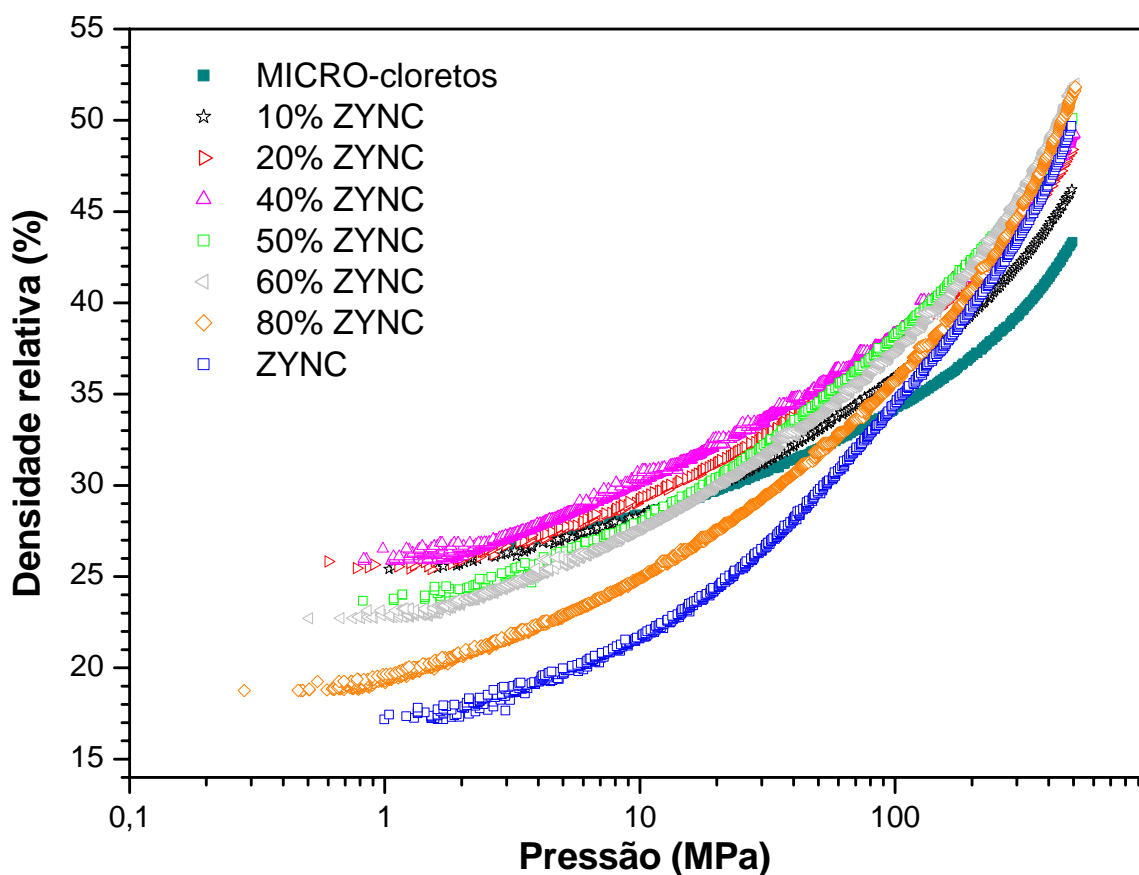


FIGURA 4.7 - Curvas de compactação obtidas por prensagem uniaxial dos pós ZYNC e MICRO-cloretos e das suas misturas.

Analisando-se as curvas dos pós precursores, o pó nanoparticulado ZYNC mostra uma curva de compactação distinta, com valores de densidade relativa inferiores a correspondente curva do pó MICRO-cloretos até a pressão aproximada de 90 MPa.

O menor efeito da compactação sobre a densidade relativa do pó ZYNC, nesta faixa de pressão, pode estar relacionado à facilidade do escoamento de suas partículas. Como o pó ZYNC é composto por partículas e aglomerados com tamanhos e formatos bem uniformes, os mesmos vão melhor se acomodando na matriz e diminuindo gradualmente os espaços interpartículas. Porém, durante a compactação ocorre um certo estado de relaxamento deste pó/compacto devido ao rearranjo das partículas e por isso vão acontecendo diminuições dos valores de pressão.

Vale ressaltar que o decréscimo medido da pressão não traz como consequência uma diminuição do valor de densidade relativa. O fato dos aglomerados serem porosos também precisa ser levado em consideração, pois a separação das suas partículas tem início em menores pressões. Isto tudo colabora para que a força aplicada tenha um efeito menor sobre a densidade relativa medida, fazendo com que a sua evolução seja mais lenta em relação ao pó totalmente microparticulado.

A partir do cruzamento da curva do pó MICRO-cloretos, a curva do pó ZYNC assumiu uma trajetória quase retilínea, cruzando as outras curvas e terminando com a sua densidade relativa com um valor maior do que a do pó MICRO-cloretos no final do ensaio. Esta compactação uniaxial menos eficiente do pó MICRO-cloretos ocorre provavelmente devido a problemas ligados ao maior tamanho de partículas e de agregados que formam este pó. Estas características, associadas à dureza e à irregularidade no formato destas partículas e aglomerados, geram dificuldades na quebra e no deslizamento e arranjo das partículas, criando um estado de travamento na microestrutura que resiste à força aplicada. Por consequência, a pressão do sistema matriz-compacto é aumentada sem que haja um ganho considerável no valor de densidade relativa, ou seja, a deformação volumétrica do compacto é pequena.

Por outro lado, essas características mencionadas das partículas e de agregados do pó microparticulado fazem com que ele resulte em maiores valores de massa específica medidos na parte inicial do ensaio, pois ao contrário do pó nanoparticulado ZYNC, a pressão sobre o pó vai aumentando gradativamente, sendo desprezível o efeito da redução da pressão causada pelo rearranjo das partículas e agregados, que é o mecanismo predominante neste primeiro estágio de compactação.

Ainda com relação às curvas de compactação (Figura 4.7), entre as misturas dos pós precursores as amostras preparadas com maior quantidade do pó MICRO-cloretos obtiveram maiores valores de densidade relativa em pressões menores de compactação, tornando evidente o efeito dominante das partículas com tamanhos em escala micrométrica nestes pós. Isto é observado até a pressão de 10 MPa, quando

progressivamente vão sendo superadas pelas demais curvas, de acordo com a maior quantidade de pó nanoparticulado presente na mistura, primeiro pelo pó 50%ZYNC e sucessivamente pelos pós 60%ZYNC, 80%ZYNC e ZYNC.

O comportamento das curvas dos pós 20%ZYNC e 40%ZYNC são bem parecidos e elas seguem próximas até o final da compactação, tendo sempre os seus valores de densidade maiores do que as curvas do pó MICRO-cloretos e do pó 10%ZYNC. Estas duas curvas estão sobrepostas até 20 MPa, quando se separam e o pó 10%ZYNC passa a ter valores de densidade maiores em relação ao pó MICRO-cloretos.

No começo do ensaio, as curvas de densidade relativa  $\times$  pressão dos pós 50%ZYNC, 60%ZYNC e 80%ZYNC apresentam um comportamento intermediário entre as curvas do pó ZYNC e dos demais pós em análise. As curvas dos pós 50%ZYNC e 60%ZYNC têm os seus comportamentos semelhantes e seguem próximas até quase o final do ensaio, pois em torno de 350 MPa a curva do pó 50%ZYNC apresenta um pequeno desvio e fica abaixo da curva do pó 60%ZYNC. Por outro lado, a curva do pó 80%ZYNC apesar de ter seu começo com baixos valores de densidade relativa, termina a compactação com o segundo maior valor entre os pós ZYNC/MICRO-cloretos estudados.

Na Tabela 4.5 estão listados os valores dos pontos de inflexão 1 (P1) e 2 (P2) e também das medidas de massa específica relativa em 300 MPa (P3) e dos dados do final (P4) e do início do ensaio (P0), determinados a partir da curva de compactação. Esses pontos de interesse são mostrados, como exemplo, na curva de compactação do pó MICRO-cloretos (Figura 4.8).

Como pode ser visto na Tabela 4.5, as curvas do pó MICRO-cloretos e das misturas preparadas com quantidade majoritária deste pó (10%ZYNC, 20%ZYNC e 40%ZYNC) têm os seus respectivos valores de densidade iniciando em torno de 25 %. Este valor de densidade relativa é maior em comparação as curvas dos demais pós, preparados com igual ou maior quantidade do pó nanométrico ZYNC. Também pode

ser visto que os valores de densidade relativa no ponto de inflexão 1 resultaram em uma variação em torno de 8 %, com os valores de pressão variando entre aproximadamente 17 MPa (pó ZYNC) e 35 MPa (pó MICRO-cloretos).

TABELA 4.5 - Valores de pressão nos pontos de inflexão das curvas de compactação dos pós ZYNC, MICRO-cloretos e das misturas analisadas.

PONTO	Medida	ZYNC	10 % ZYNC	20 % ZYNC	40 % ZYNC	50 % ZYNC	60 % ZYNC	80 % ZYNC	MICRO cloretos
Início do ensaio (P0)	Pressão (MPa)	1	1	1	1	1	1	1	2
	DR (%)	17,2	25,4	25,7	25,4	23,7	22,7	19,9	26,5
Inflexão 1 (P1)	Pressão (MPa)	17	20	19	27	23	26	22	35
	DR (%)	23,1	29,4	30,8	32,9	30,6	30,5	27,1	30,9
Inflexão 2 (P2)	Pressão (MPa)	105	136	133	129	139	125	124	172
	DR (%)	33,9	36,9	38,6	39,7	39,5	38,4	36,6	35,8
300 MPa (P3)	Pressão (MPa)	-	-	-	-	-	-	-	-
	DR (%)	43,5	41,9	44,1	45,3	45,2	45,5	44,9	39,2
Final do ensaio (P4)	Pressão (MPa)	492	493	493	495	493	495	496	496
	DR (%)	49,7	46,2	48,4	49,2	50,0	51,7	51,4	43,3

DR: densidade relativa.

No ponto de inflexão 2, a variação entre o valor maior e o menor de densidade relativa foi em torno de 6 %, com uma variação dos valores de pressão bem maior em relação ao ponto de inflexão 1, entre 105 (pó ZYNC) e 172 MPa (pó MICRO-cloretos). No ponto P2 o valor de pressão é menor para o pó nanoparticulado ZYNC, e pode-se considerar que vai aumentando à medida que é reduzida a quantidade do pó ZYNC na mistura com o pó MICRO-cloretos. Isto mostra que estes pós apresentam valores diferentes de resistência mecânica à compressão, devido às diferentes quantidades de pó

MICRO-cloretos na sua composição. Esse comportamento pode ser consequência dos tamanhos de partículas maiores e com formas irregulares e de agregados presentes neste pó. Estas características induzem a necessidade de pressões mais altas para estes agregados serem quebrados e/ou rearranjados, deslocando os pontos de inflexão da curva de compactação.

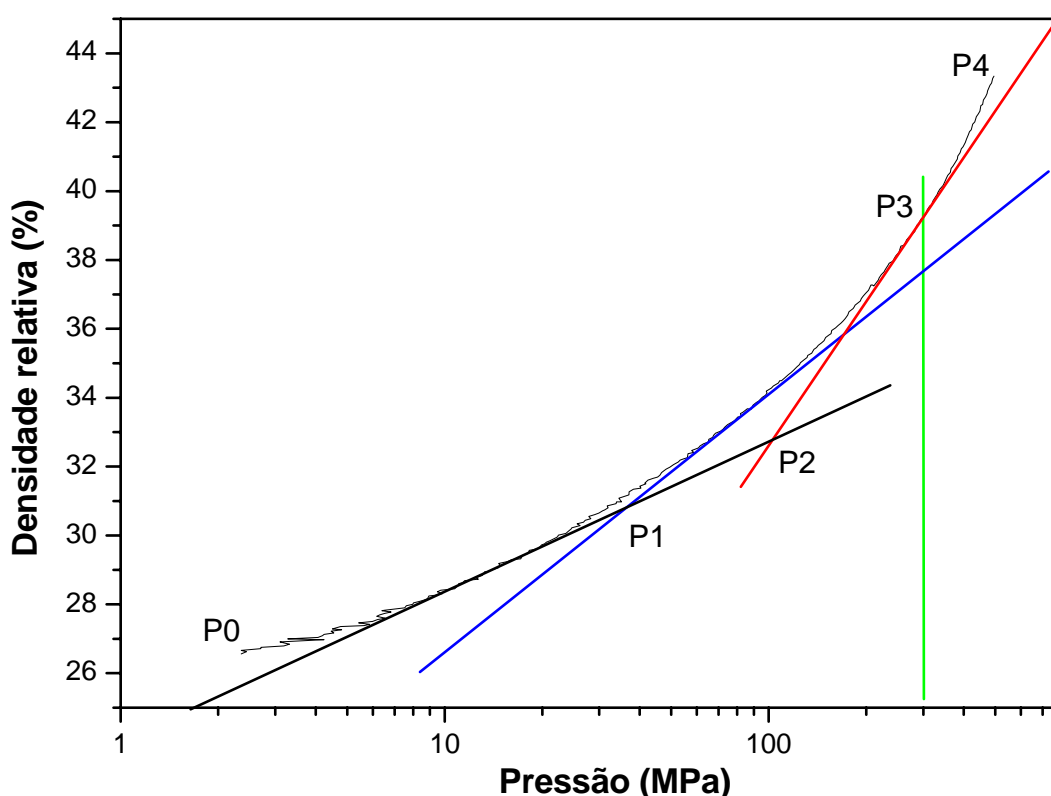


FIGURA 4.8 - Comportamento da densificação do pó MICRO-cloretos, mostrando os pontos de inflexão analisados na curva de compactação deste pó.

A densidade relativa máxima foi alcançada pelos pós 60%ZYNC e 80%ZYNC, com um valor em cerca de 51 % da massa específica real. A menor densidade relativa final foi alcançada pelo pó MICRO-cloretos, com 43,3 %. Apesar da incorporação do lubrificante melhorar a movimentação das partículas do pó na compactação, seu efeito é limitado, pois a fricção entre as partículas grosseiras e irregulares do pó MICRO-cloretos impedem o seu deslizamento e por consequência uma maior densificação. A

curva de compactação do pó MICRO-cloretos mostrou ser necessário maiores valores de pressão acima de 90 MPa para no mínimo se igualar a densidade dos demais pós.

Na Figura 4.9 estão plotados os valores medidos de densidade relativa nos pontos analisados em relação à quantidade do pó ZYNC. Através da comparação das curvas dos pontos medidos (P0, P1, P2, P3 e P4), pode ser percebida a contribuição dos aglomerados de nanopartículas do pó ZYNC para o aumento da densidade nas misturas dos pós em análise.

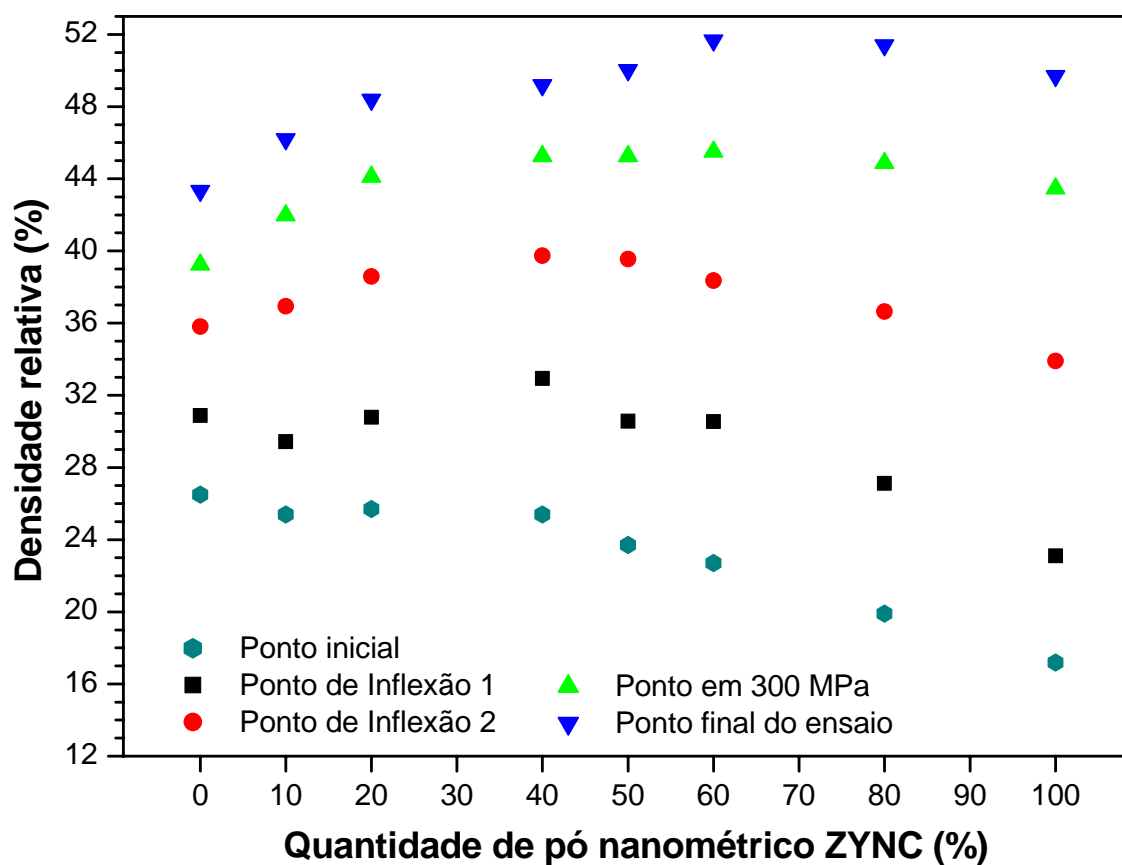


FIGURA 4.9 - Gráfico mostrando o comportamento da relação entre a densidade relativa e a proporção em massa do pó ZYNC adicionada ao pó MICRO-cloretos.

Nos pontos de início da compactação é observada a diferença da densidade relativa existente entre os pós ZYNC (menor valor) e MICRO-cloretos (maior valor), que conforme já discutido, pode estar relacionada às características das partículas e aglomerados/agregados e o seu conseqüente rearranjo/movimentação ocasionados no começo da prensagem de cada pó. Quanto às misturas destes pós, elas apresentam um comportamento linear e as suas medidas de densidade se situam entre as medidas dos pós nano e microparticulado. À medida que a quantidade do pó ZYNC é acrescida, ocorre um decréscimo gradual no valor da densidade relativa das misturas.

Esta tendência à diminuição da densidade também é vista nos pontos de inflexão 1 e 2 (tendência é menos acentuada) das curvas, porém, ela acontece para as misturas com teor de pó ZYNC a partir de 40 % (máximo valor medido de densidade relativa). Para os pós 80%ZYNC e ZYNC, a passagem do primeiro estágio de compactação, caracterizado pela quebra de aglomerados fracos e rearranjo das partículas, para o segundo, de fragmentação de agregados e rearranjo das partículas, resulta em menores valores de densidade relativa por influência do pó nanoparticulado.

De outra forma, esta influência do pó nanoparticulado é observada a partir do ponto de inflexão 2 das curvas dos pós 10%ZYNC e 20%ZYNC, que passam a ter maiores valores de densidade do que o pó totalmente microparticulado.

No ponto analisado em 300 MPa os valores de densidade praticamente não diferem de modo significativo para as misturas com quantidade de pó ZYNC acima de 40 %, e no final do ensaio, os pontos analisados desde o pó MICRO-cloretos até o pó 60%ZYNC (portanto, com aumento do teor do nanoparticulado) apresentam uma inclinação no sentido de aumento da densidade relativa.

Outra observação, é que o fato de ser necessário o uso de valores maiores de pressão para se atingir os pontos de inflexão da curva de compactação, não se traduz em ganhos maiores de densificação do pó. A Tabela 4.6 mostra a quantidade de pressão necessária para se atingir os pontos de interesse P2, P3 e P4 e a densidade relativa



obtida na faixa compreendida entre estes pontos estudados. Nesta tabela pode ser visto que o pó MICRO-cloretos aumenta a sua densidade em 4,9 % entre os pontos P1 e P2, sendo que o pó nanoparticulado ZYNC aumenta em mais de duas vezes a sua densidade relativa nesta região de compactação com uma pressão bem menor. Além disso, o pó ZYNC e o pó 80%ZYNC, formados total e majoritariamente, respectivamente, por aglomerados de nanopartículas (mais fracamente interligadas), apresentam os maiores ganhos de densidade relativa em todos os intervalos comparados.

Quando são somados os ganhos obtidos de densidade relativa desde o princípio até o final da curva de compactação (diferença entre o ponto P4 e o ponto P0), pode ser visto claramente a superioridade da compactabilidade e o resultado benéfico da adição do pó nanoparticulado no pó microparticulado estudado (Figura 4.10).

TABELA 4.6 - Valores de pressão e de densidade relativa obtidos nos estágios de compactação compreendidos entre os pontos de inflexão, em 300 MPa e no final do ensaio de compactabilidade.

PÓ	P1 - P2		P2 - P3		P3 - P4	
	Pressão (MPa)	DR (%)	Pressão (MPa)	DR (%)	Pressão (MPa)	DR (%)
MICRO-cloretos	137	4,9	128	3,4	196	4,1
ZYNC	88	10,8	195	9,6	192	6,2
10%ZYNC	116	7,5	164	5	193	4,3
20%ZYNC	114	7,8	167	5,5	193	4,3
40%ZYNC	102	6,8	171	5,6	195	3,9
50%ZYNC	116	8,9	161	5,7	193	4,8
60%ZYNC	99	7,9	175	7,1	195	6,2
80%ZYNC	102	9,5	176	8,3	196	6,5

DR: densidade relativa.

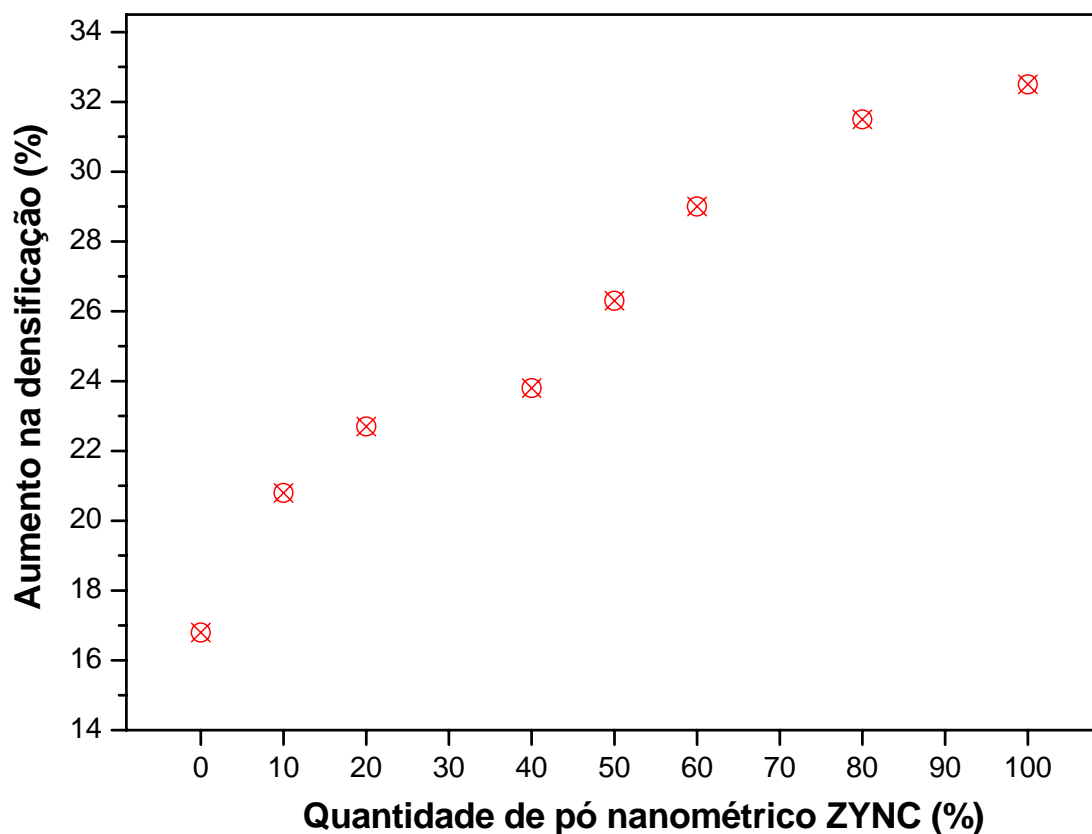


FIGURA 4.10 - Aumento na densificação de cada pó analisado sistema ZYNC/MICRO-cloreto, desde o início (P0) até o término do ensaio de compactação (P4).

#### 4.2.3.2 Densidade dos compactados

Os valores da densidade dos pós compactados por prensagem isostática são apresentados na Tabela 4.7. Os corpos de prova para caracterização das propriedades mecânicas e as amostras a serem utilizadas na análise de termodilatometria foram compactados com pressão de 300 MPa. Esta pressão foi determinada para prensagem dos compactos, pois resultou, pelas medições feitas na obtenção das curvas de compactação, em valores em torno de 40 % da densidade relativa (Tabela 4.7). Embora as características que são buscadas nos pós estejam diretamente relacionadas com a maior densidade possível do compactado a verde - que teria um empacotamento ideal

com uma estrutura CFC com partículas esféricas, com as partículas maiores ocupando posições normais da rede e as partículas bem menores ocupando os seus interstícios - na prática, foi determinada uma pressão de compactação no limite em que começaria a ocorrer problemas com laminação das amostras. Este valor também está coerente com os valores de densidade a verde aplicados para prensagem de amostras cerâmicas para posterior sinterização.

Um estudo preliminar mostrou que a pressão de compactação de 60 MPa fornecia compactados com resistência mecânica a verde adequada para o seu manuseio [5]. Desta forma, os pós foram compactados por prensagem uniaxial e unidirecional e em seguida por prensagem isostática de 300 MPa.

O pó nanoparticulado ZYNC e a mistura 10%ZYNC apresentaram valores de densidade abaixo do valor do pó MICRO-cloretos, enquanto que as misturas 20%ZNC e 50%ZNC apresentaram os valores mais altos, sendo que a mistura 50%ZYNC atingiu 50 % de densificação somente por compactação isostática. A compactação isostática favoreceu para este fato, facilitando o deslizamento e rearranjo da mistura de partículas nanométricas com as micrométricas durante a aplicação homogênea da carga na prensagem.

Outra observação é o fato da densidade relativa por compactação isostática, para todas as amostras de misturas de pós ZYNC e MICRO-cloretos, ter seus valores maiores do que os obtidos por compactação uniaxial. Essa diferença é resultado da pressão distribuída uniformemente por toda a superfície do compacto, minimizando o gradiente de pressão e proporcionando uma densidade maior e uma homogeneidade melhor do corpo compactado.

TABELA 4.7 - Comparação entre as medições da densidade relativa a verde das amostras compactadas com 300 MPa.

<b>Pó</b>	<b>Densidade relativa (Uniaxial) (%)</b>	<b>Densidade relativa (Isostática) (%)</b>
ZYNC	43,5	46,8
10%ZYNC	41,9	46,6
20%ZYNC	44,1	46,1
40%ZYNC	45,3	45,6
50%ZYNC	45,2	50,6
60%ZYNC	45,5	47,8
80%ZYNC	44,9	48,6
MICRO	39,2	48,5

#### 4.2.3.3 Porosidade dos compactados

O volume de poros, que foi medido por porosimetria de mercúrio, das amostras obtidas por prensagem isostática com 300 MPa do pó ZYNC, MICRO-cloretos e das suas três misturas apresentaram uma variação considerável nos resultados (Tabela 4.8). As misturas dos pós ZYNC e MICRO-cloretos mostram um maior volume de poros do que o pó nanoparticulado ZYNC. O pó MICRO-cloretos, apesar de suas características físicas, pois é composto por aglomerados e agregados microparticulados em sua maioria, apresentou o menor volume de poros entre os pós estudados neste grupo. Isto confirma as características deste pó observadas e medidas experimentalmente.

O pó nanoparticulado ZYNC foi adicionado ao MICRO-cloretos, para melhorar o empacotamento de partículas do pó microparticulado, pois possui uma faixa de distribuição de partículas com tamanhos menores do que as partículas do pó MICRO-cloretos (como visto anteriormente nos itens 4.1 e 4.2.1). Foi suposto que as misturas destes dois pós precursores resultariam numa porosidade do corpo a verde menor para o

compactado do pó MICRO-cloretos. No entanto, ocorreu o efeito oposto, com as misturas apresentando um volume de poros maior, sendo que a quantidade menor de pó ZYNC misturada ao pó MICRO-cloretos apresentou quase o dobro de volume de poros deste.

TABELA 4.8 - Volumes de poros obtidos por porosimetria de Hg dos compactos dos pós ZYNC e MICRO-cloretos e suas misturas.

<b>Pó / Mistura</b>	<b>Volume de poros (cm<sup>3</sup>/g)</b>
ZYNC	0,122
10%ZYNC	0,182
20%ZYNC	0,133
50%ZYNC	0,153
MICRO-cloretos	0,096

As curvas de distribuição de tamanhos de poros mostram que todos os pós são compostos por poros bem distribuídos na faixa de medição da análise (Figura 4.11). A curva do pó MICRO-cloretos possui um pico largo com tamanhos medindo entre 0,08 e 4  $\mu\text{m}$ . O pó 50%ZYNC também apresenta poros nesta faixa, e o pó 20%ZYNC tem um pico destacado entre 0,08 e 0,02  $\mu\text{m}$ . Para as misturas preparadas com os pós ZYNC e MICRO-cloretos pode ser observado que acima de 1  $\mu\text{m}$  praticamente não foram detectados poros.

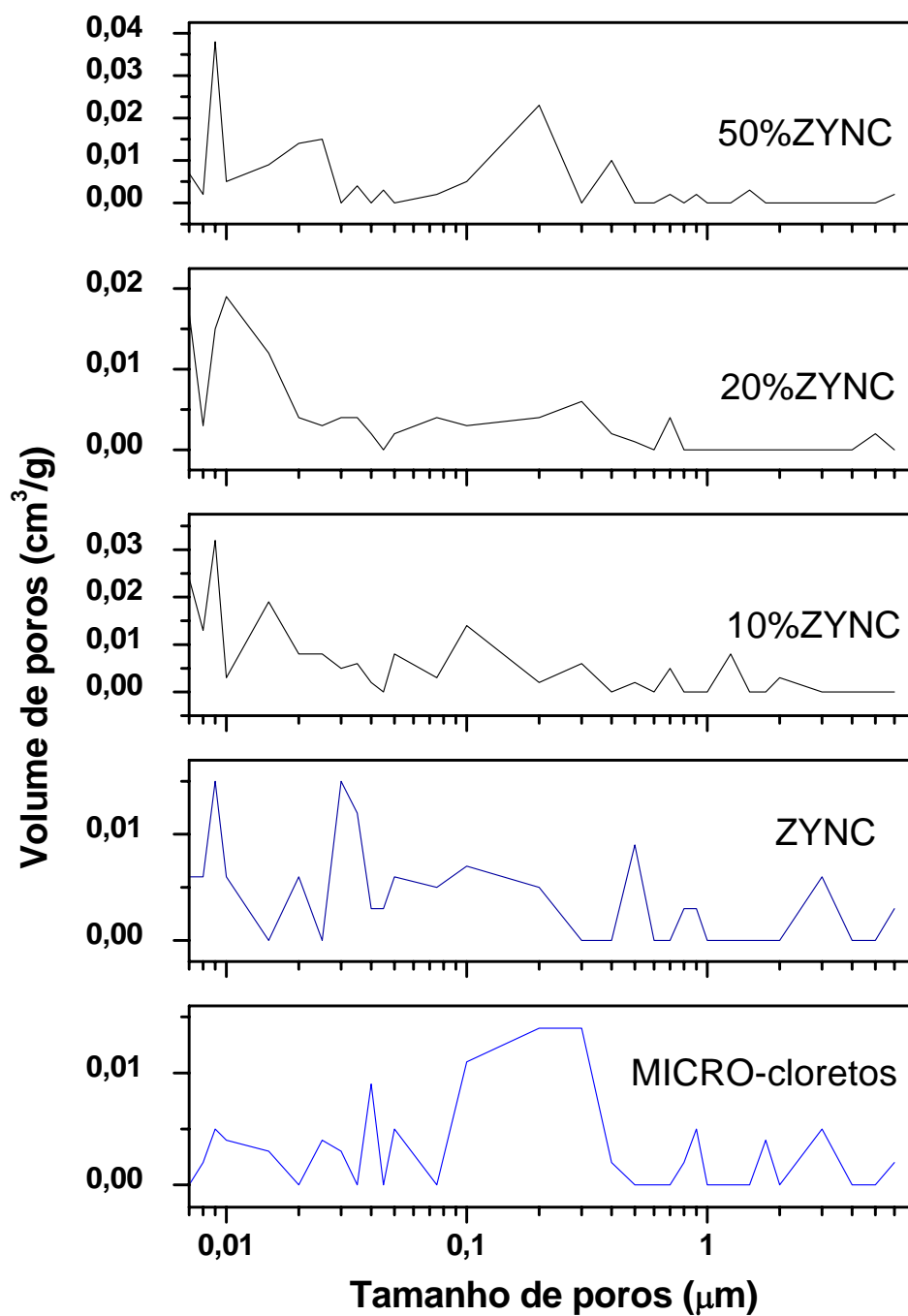


FIGURA 4.11 - Curvas de distribuição de tamanhos de poros dos compactos ZYNC, MICRO-cloretos e das suas misturas, prensados isostaticamente com 300 MPa.

#### 4.2.3.4 Microestrutura dos compactados

As análises dos ensaios de compactação demonstraram que os resultados obtidos são pouco sensíveis aos tipos e tamanho de defeitos presentes nos compactados. As curvas de porosidade, por outro lado, forneceram resultados de volume de vazios presentes em cada faixa de tamanho de poros. Esses resultados, porém, não fornecem informações sobre o tipo e forma dos defeitos e sobre a sua distribuição no compactado. Para esta análise foi necessária a observação dos compactados por MEV.

As superfícies de fratura dos compactados demonstram ser mais adequadas para estas observações. Todas as imagens das microestruturas dos compactados foram feitas nas regiões centrais dos compactados, nas quais o gradiente de compactação é muito menor.

O compacto do pó ZYNC apresenta a microestrutura mais plana entre as amostras observadas (Figura 4.12). A superfície de fratura mostra-se bastante regular, com um bom empacotamento das partículas. Pode ser observada uma pequena porosidade, porém os poros estão distribuídos de forma relativamente homogênea na microestrutura.

A fratura no compacto do pó MICRO-cloretos apresenta uma superfície muito irregular (Figura 4.13). É observada a existência de regiões muito densificadas. Os vazios presentes na microestrutura foram formados pela não aproximação dessas regiões, que podem ser resultado da irregularidade e dureza dos agregados existentes no pó.

As superfícies de fratura dos compactos 10%ZYNC e 20%ZYNC são parecidas e mostram-se bastante irregulares (Figura 4.14 e 4.15 respectivamente). Podem ser notadas regiões de grande densidade e agregados que não foram quebrados durante a compactação.

Os compactos dos pós 40%ZYNC, 50%ZYNC e 60%ZYNC apresentam superfícies de fratura mais uniforme pela maior aproximação entre as partículas (Figuras 4.16-4.18). Nas microestruturas podem ser vistas regiões muito densas, formadas por agregados oriundos do pó microparticulado e também regiões densas semelhantes à microestrutura de fratura do pó ZYNC. No entanto, pode ser observado que estas amostras apresentam algumas falhas de empacotamento (vazios alongados), que neste tipo de conformação são decorrentes da não aproximação das várias regiões densas que formam o compacto. Apesar do aspecto semelhante das microestruturas destas três amostras, o compacto 50%ZYNC é o mais denso e o compacto 40%ZYNC é o menos denso entre este grupo de pós.

A superfície de fratura da amostra compactada 80%ZYNC exibe partículas bem empacotadas e uma porosidade distribuída de forma homogênea na microestrutura (Figura 4.19). Também podem ser vistos agregados do pó microparticulado, os quais estão distribuídos de modo regular por toda a microestrutura observada.

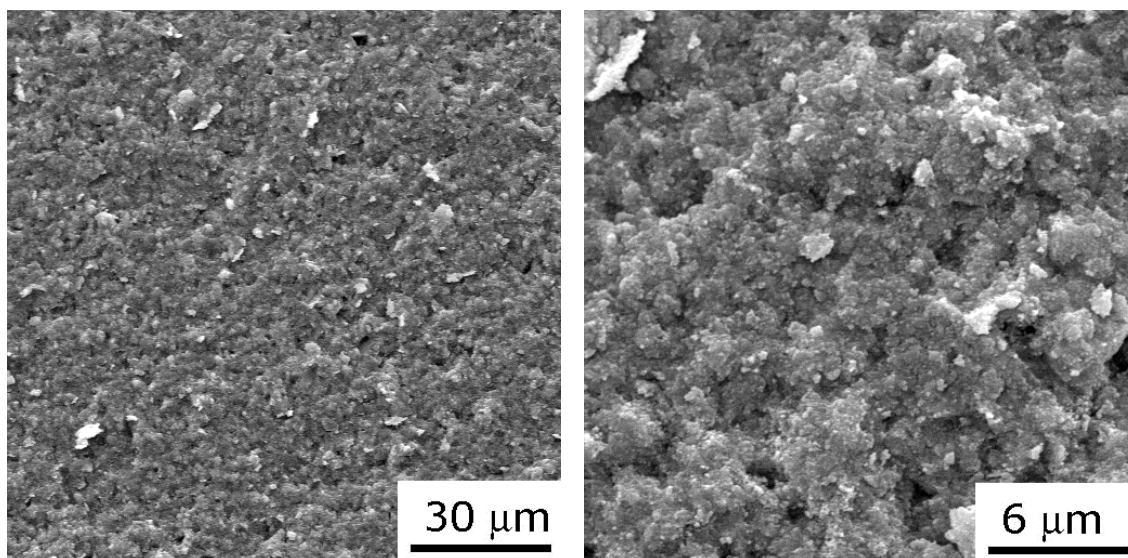


FIGURA 4.12 - Micrografias obtidas por MEV do pó ZYNC compactado por prensagem isostática com 300 MPa.



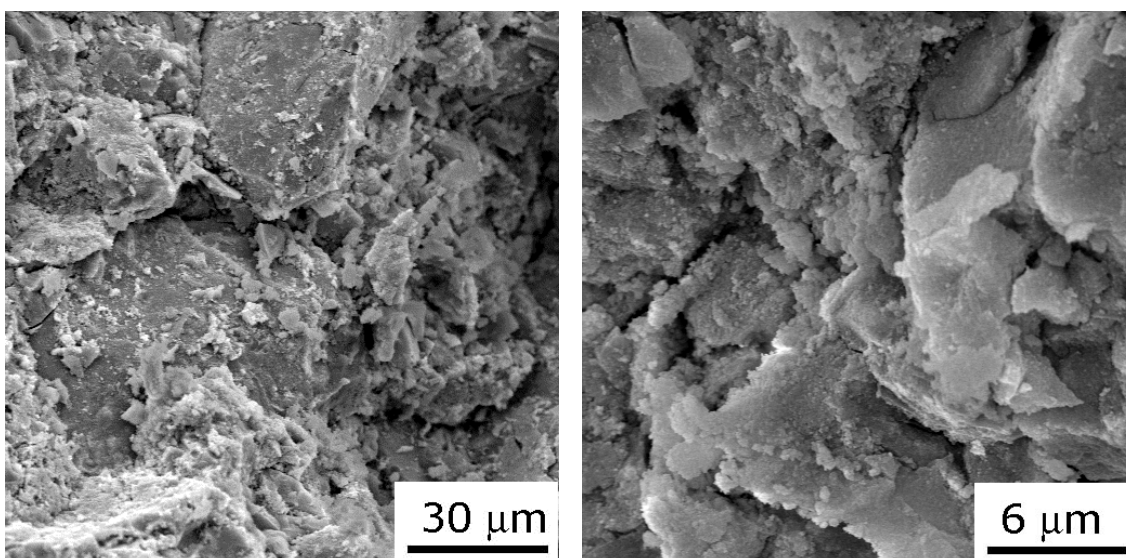


FIGURA 4.13 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do pó MICRO-cloretos compactado por prensagem isostática com 300 MPa.

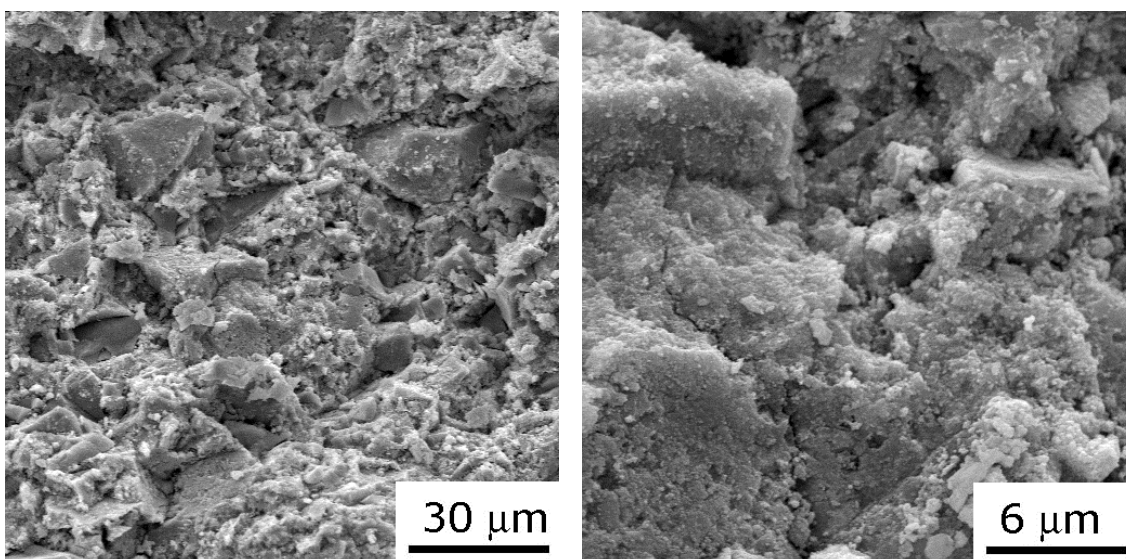


FIGURA 4.14 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do compactado da mistura 10%ZYNC com a pressão de 300 MPa.

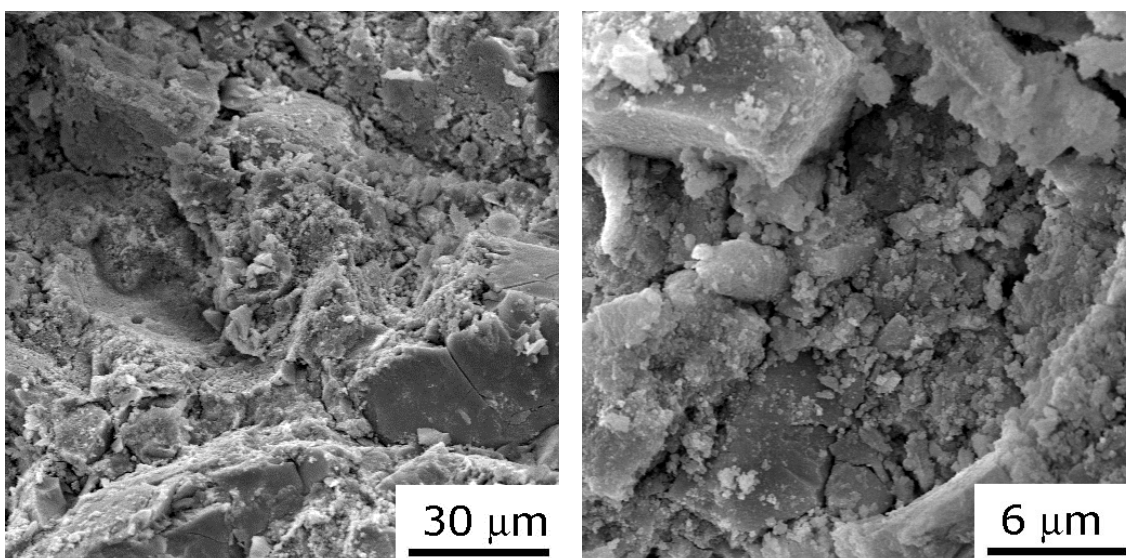


FIGURA 4.15 - Micrografias da superfície de fratura do pó 20%ZYNC compactado por prensagem isostática com 300 MPa.

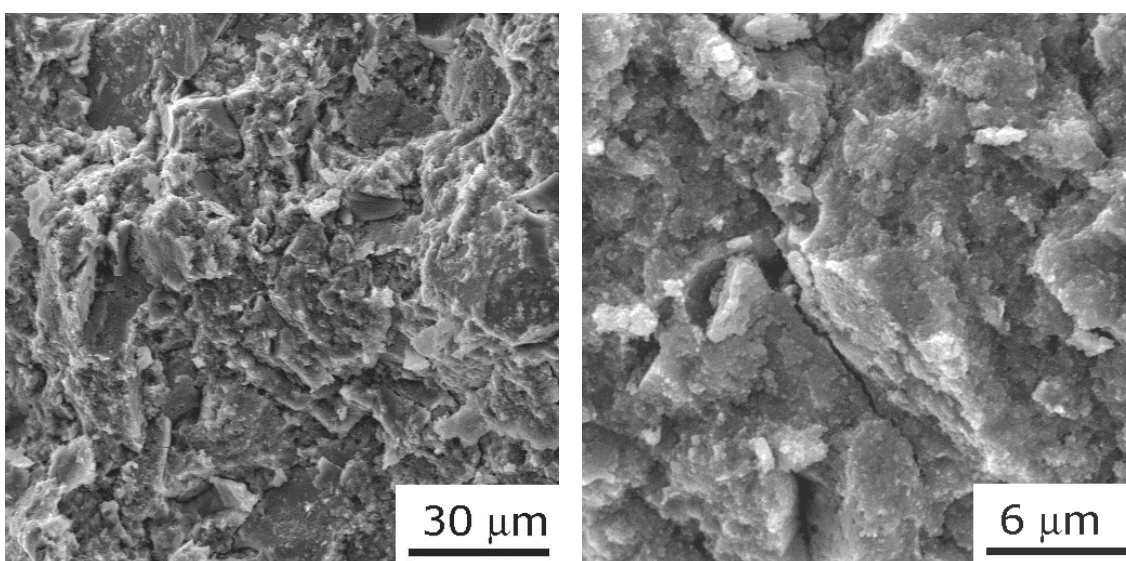


FIGURA 4.16 - Micrografias da superfície de fratura do pó 40%ZYNC compactado por prensagem isostática com 300 MPa.

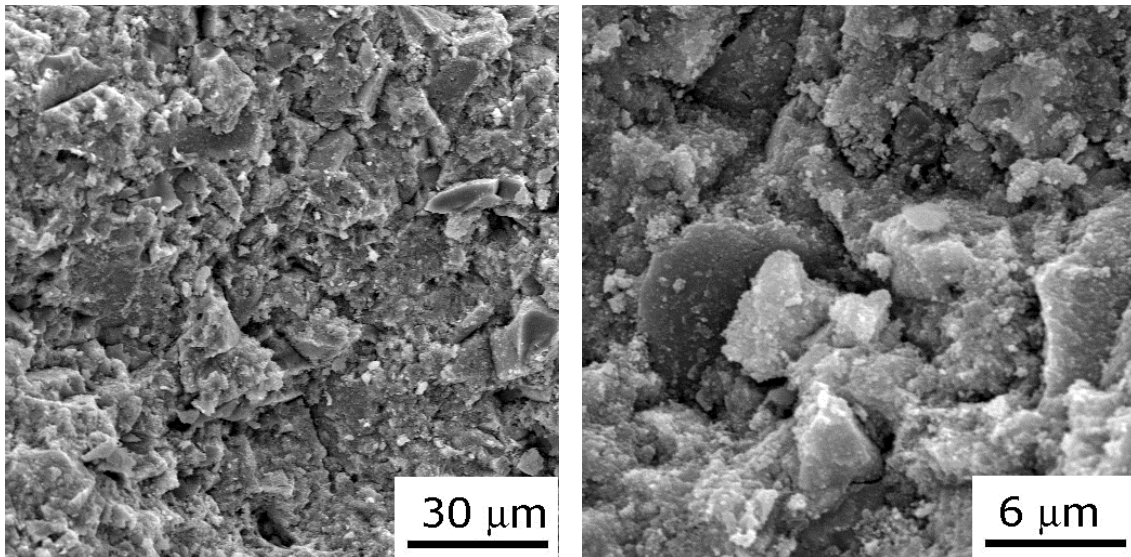


FIGURA 4.17 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do pó 50%ZYNC compactado por prensagem isostática com 300 MPa.

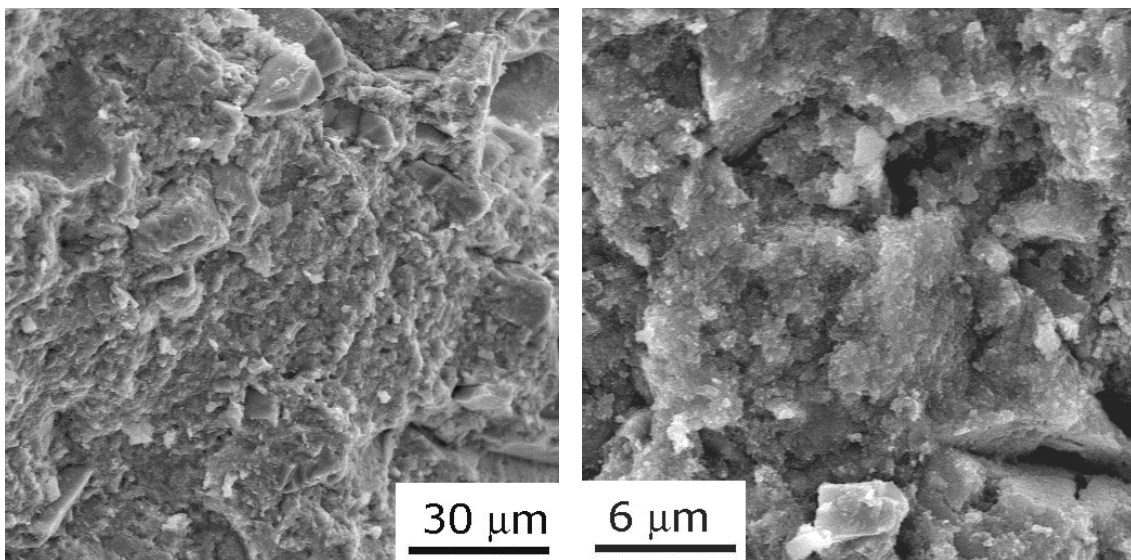


FIGURA 4.18 - Micrografias da superfície de fratura do pó 60%ZYNC compactado por prensagem isostática com 300 MPa.

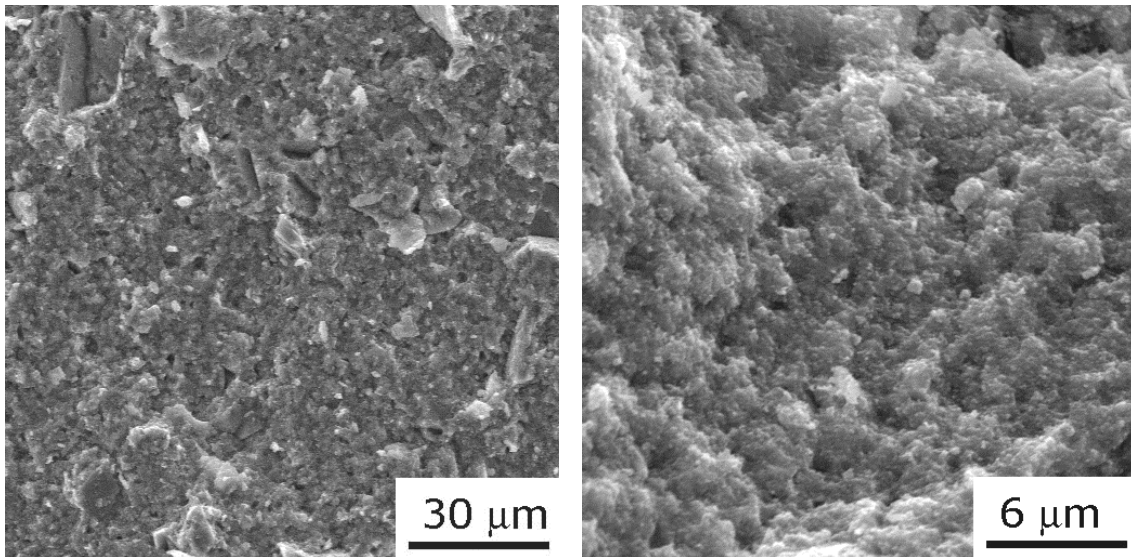


FIGURA 4.19 - Micrografias da superfície de fratura do pó 80%ZYNC compactado por prensagem isostática com 300 MPa.

Embora as medidas de densidade relativa das amostras compactadas por prensagem isostática em 300 MPa tenham apontado o compacto 50%ZYNC como o melhor resultado, pelas micrografias observadas os melhores resultados obtidos da combinação entre as nanopartículas e os aglomerados porosos do pó ZYNC e as partículas e agregados na escala micrométrica do pó MICRO-cloretos (cuja distribuição de tamanhos de partículas situa-se em uma faixa mais abrangente do que a distribuição de partículas do pó ZYNC) são dos compactos 80%ZYNC e ZYNC.

#### **4.2.4 Estudo do comportamento na sinterização dos compactados dos pós MICRO-cloretos, ZYNC e das suas misturas**

O comportamento em sinterização dos compactados dos pós ZYNC e MICRO-cloretos foi analisado utilizando-se curvas de retração térmica linear em função da temperatura ( $dL/L_0 \times T$ ). Para estas análises foram preparadas amostras compactadas por prensagem isostática, as quais foram sinterizadas em dilatômetro com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera ambiente.

Nas curvas mostradas na Figura 4.20, se destaca a curva do compactado do pó 50%ZYNC, que teve o seu término antes das demais curvas, o que resultou em uma retração linear um pouco menor do que a dos demais compactados. Os demais compactados apresentam curvas de retração linear com o mesmo comportamento do compactado do pó MICRO-cloretos, (microparticulado) apresentando os mesmos estágios característicos para a maioria dos sistemas cerâmicos [6,108].

Observando-se o comportamento do compactado do pó microparticulado, são verificados três estágios distintos de sinterização. O primeiro estágio compreende desde o início do aquecimento até o início da retração, em torno de 890 °C. Este primeiro estágio é caracterizado por um ligeiro rearranjo das partículas, tendo início a transferência de matéria entre as partículas vizinhas, via contatos formados na etapa de compactação, formando os "pescoços". Neste estágio da sinterização, a retração do corpo cerâmico é desprezível. O segundo estágio compreende uma faixa intermediária da sinterização, que se estende do início da retração até a máxima retração medida. Este estágio está relacionado ao isolamento e decréscimo de diâmetro e quantidade dos poros existentes e ao coalescimento dos grãos. É nesse estágio que ocorre a retração máxima do corpo cerâmico. Para a amostra produzida com o pó MICRO-cloretos, o final do segundo estágio ocorreu em 1260 °C, com uma retração linear de 14,7 %, que corresponde ao valor máximo atingido por este corpo cerâmico. A partir deste ponto até o término do ensaio de dilatométrica, que foi realizada até a temperatura de 1550 °C (para todas as amostras estudadas), ocorre o estágio final da sinterização. Esse estágio é caracterizado pela eliminação gradual da porosidade e pelo crescimento dos grãos. As curvas mostram variações muito pequenas de retração térmica linear neste estágio da sinterização. Na amostra compactada do pó MICRO-cloretos houve uma diminuição de 0,3 % no valor da retração linear, totalizando uma retração final de 14,4 %.

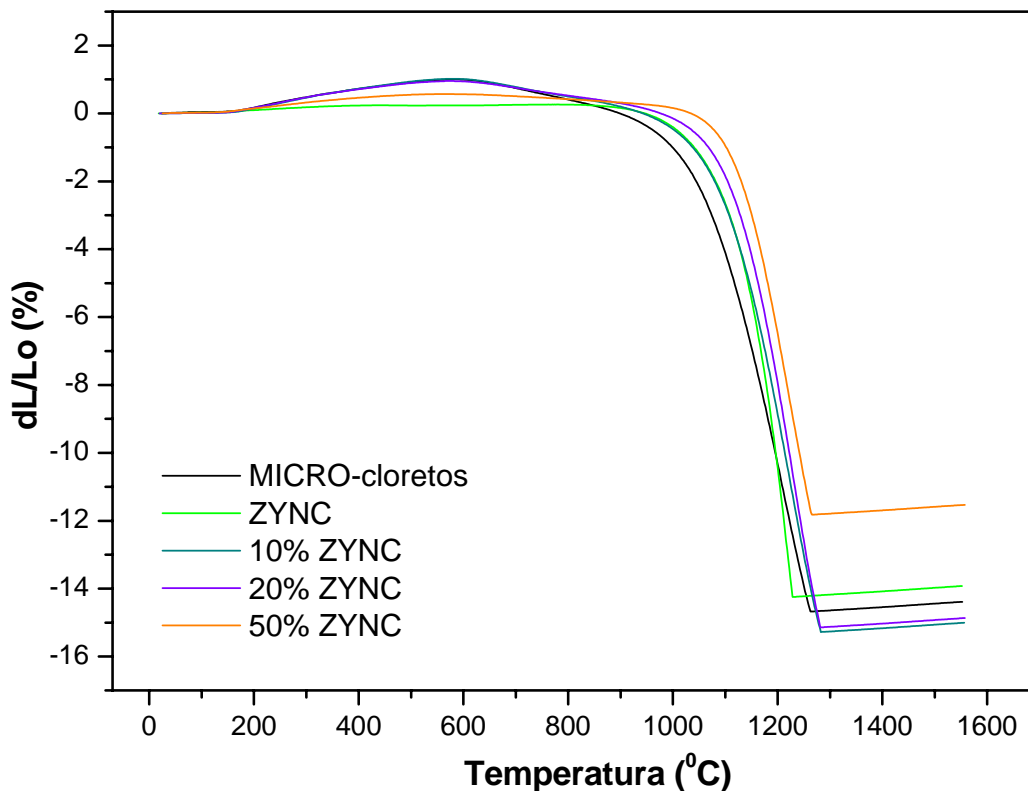


FIGURA 4.20 - Retração térmica linear em função da temperatura para os compactados dos pós ZYNC, MICRO-cloretos e as suas misturas, durante o ensaio de sinterização realizado em dilatômetro.

O resultado da análise das curvas de retração térmica linear em função da temperatura, para o compactado do pó ZYNC, foi comparativamente coerente com o esperado devido às características das partículas presentes (área específica e porosidades altas). Os comportamentos dos compactados feitos com as misturas realizadas do pó nanoparticulado com o pó microparticulado, também são coerentes e mostram ser influenciados pela presença das nanopartículas nos pós. A região final das curvas mostra comportamentos semelhantes, o que se percebe são somente pequenas diferenças em relação aos dados de temperatura. O compactado obtido a partir da mistura 50%ZYNC apresentou a menor retração linear final que foi associado à sua capacidade de compactabilidade a verde na prensagem isostática.

As curvas de derivada da retração linear em função do tempo de sinterização ( $d(L/L_0)/dT$ ) (Figura 4.21), mostram que o comportamento no segundo estágio das misturas são coerentes com as características do pó utilizado para a obtenção do compactado. Este resultado é indicativo da influência das nanopartículas na taxa de sinterização das misturas dos pós, ou seja, elas contribuem no aumento da velocidade de densificação dos compactados.

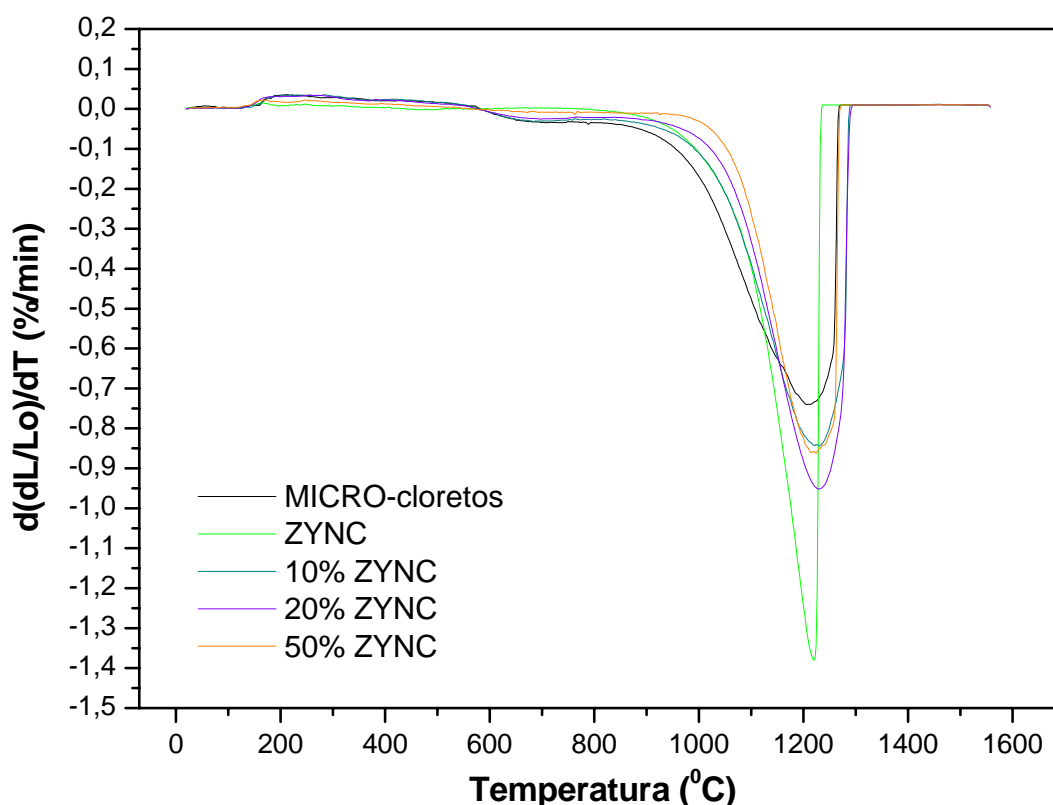


FIGURA 4.21 - Curvas de retração térmica linear em função da taxa de retração para os compactos dos pós ZYNC, MICRO-cloretos e as suas misturas, durante o ensaio de sinterização em dilatômetro.

Na Figura 4.22 são mostradas as temperaturas do início, da taxa de retração máxima e da retração final. A temperatura de início da retração foi a que apresentou maior variação entre corpos cerâmicos produzidos com os pós ZNYC e MICRO-cloretos e suas misturas. A retração térmica linear da amostra 50%ZYNC teve seu início

em temperatura mais elevada em relação às demais. Pode ser observado também que com o aumento da massa de pó nanoparticulado no pó microparticulado mostrou uma tendência ao aumento de temperatura do início da retração para as composições com até 50 % de pó ZYNC.

Este fato pode ser atribuído à acomodação das partículas com tamanhos na escala nanométrica na matriz de micropartículas. Nas curvas para as demais temperaturas, os valores da taxa de retração linear máxima e da retração final, não apresentaram variação significativa.

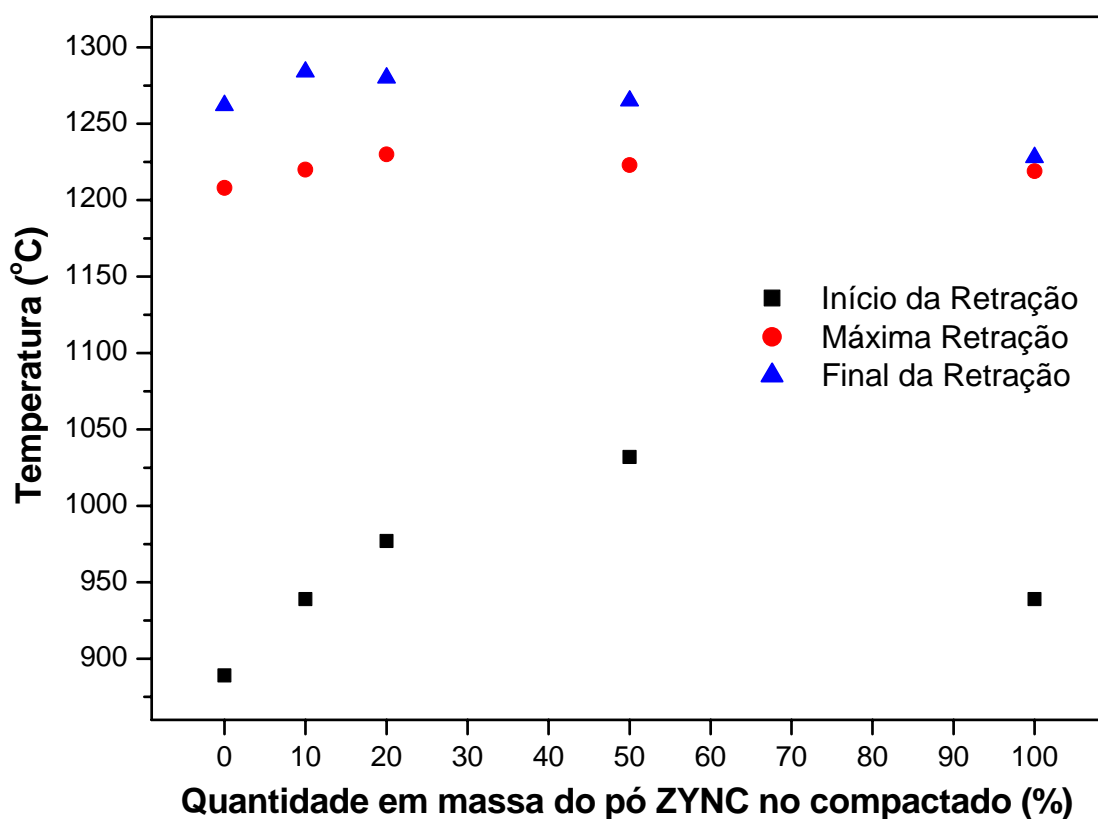


FIGURA 4.22 - Curvas relacionadas aos estágios de sinterização dos compactos das misturas de pós nanoparticulado e microestruturado, em função da quantidade de pó ZYNC.



Os valores da temperatura e da retração obtidos no final do segundo estágio estão listados na Tabela 4.9. Esta tabela também apresenta os valores da densidade final das cerâmicas sinterizadas no dilatômetro até a temperatura de 1550 °C e a retração final do ensaio. A amostra do pó microparticulado apresentou os valores maiores de retração térmica linear e de densidade em comparação ao pó nanoparticulado.

É importante observar que neste grupo de pós, a amostra que apresenta o valor de retração linear maior não corresponde àquela com o valor de densidade maior, entre as cerâmicas analisadas. Entre as amostras estudadas, embora os valores de retração térmica linear sejam próximos, na faixa entre 14 e 15 %, o corpo cerâmico do pó 10%ZYNC obteve o valor de retração linear maior e de densidade relativa menor após o ensaio de termodilatometria. O valor de densidade maior foi a da amostra produzida com o pó 50%ZYNC, apesar do valor de retração térmica linear menor, de 11,6 %.

TABELA 4.9 - Valores de densidade relativa, temperatura de retração linear e retração linear após a sinterização em dilatômetro dos compactados dos pós ZYNC/MICRO-cloretos e de suas misturas.

Pó / mistura	Final do 2 <sup>o</sup> estágio		Final da retração	
	Temperatura (°C)	Retração térmica linear (%)	Retração térmica linear (%)	Densidade relativa (%)
ZYNC	1219	14,2	13,9	93,5
10%ZYNC	1224	15,3	15,0	90,4
20%ZYNC	1230	15,1	14,9	96,2
50%ZYNC	1223	11,8	11,6	98,7
MICRO-cloretos	1208	14,7	14,4	95,0

#### 4.2.5 Características das cerâmicas sinterizadas

A temperatura em que ocorreu a retração final medida para cada amostra, de acordo com os dados obtidos pela termodilatometria, foi a temperatura escolhida para a

sinterização dos corpos de prova destinados à caracterização das propriedades mecânica. O patamar de 3 horas de sinterização foi igual para todas as amostras preparadas.

Para as misturas 40%ZYNC, 60%ZYNC e 80%ZYNC a temperatura de sinterização escolhida foi de 1250°C. A escolha desta temperatura decorre da quantidade em massa de pó nanoparticulado das amostras produzidas com os pós 60%ZYNC e 80%ZYNC, constituídos por um valor intermediário entre o compactado com pó ZYNC (sinterizado em 1230 °C) e o compactado com pó 50%ZYNC (sinterizado em 1265 °C). Também este último possui uma quantidade do pó ZYNC bem próxima àquela com o pó 40%ZYNC, permitindo o uso desta temperatura para a sua sinterização.

No prosseguimento das caracterizações a serem realizadas, a amostra 10%ZYNC foi descartada por ter apresentado valor de densidade baixo após a sinterização no ensaio de termodilatometria.

#### **4.2.5.1 Densidade das cerâmicas**

Os valores de densidade relativa das cerâmicas sinterizadas são mostrados na Tabela 4.10. As amostras com menores porcentagens do pó nanoparticulado apresentam os menores valores de densidade relativa.

As misturas 60%ZYNC, 80%ZYNC e 50%ZYNC, com igual ou maior quantidade de pó nanoparticulado apresentam valores de densidade relativa maiores que seus pós precursores. A amostra 60%ZYNC tem uma densidade 2 % menor do que a amostra 50%ZYNC. A cerâmica 80%ZYNC, com maior quantidade do pó nanoparticulado, apresenta o valor de densidade relativa maior entre essas cerâmicas. Os valores determinados para estas três cerâmicas estão relacionados com a melhor compactabilidade obtida após a compactação isostática, na qual também resultaram nos

maiores valores de densidade relativa entre as misturas ZYNC/MICRO-cloretos analisadas.

Os baixos valores de densidade das misturas com maior teor de pó microparticulado em sua composição, podem estar relacionados à concentração de micropartículas e a conseqüente densidade a verde baixa, conforme já discutido. Outro fator que pode ter contribuído para a baixa sinterabilidade dos compactos destes pós foi a temperatura utilizada na sinterização, provavelmente menor do que a requerida.

Os valores de densidade relativa das cerâmicas sinterizadas são inferiores em relação aos valores finais medidos após a sinterização em dilatômetro. A diferença entre os dois valores de densidade foi em torno de 4,5% para as cerâmicas dos pós ZYNC e 50%ZYNC, 9,4 % para a cerâmica MICRO-cloretos e chegou a 14,9% para a cerâmica 20%ZYNC, sendo nesta última a maior diferença observada. Os baixos valores obtidos de densidade devem afetar as propriedades mecânicas das cerâmicas.

TABELA 4.10 - Valores de densidade relativa das amostras sinterizadas a serem utilizadas para caracterização das propriedades mecânicas.

<b>Pó / misturas</b>	<b>Temperatura de Sinterização (°C)</b>	<b>Densidade relativa (%)</b>
ZYNC	1230	89,2
80%ZYNC	1250	95,5
60%ZYNC	1250	92,4
50%ZYNC	1265	94,5
40%ZYNC	1250	87,1
20%ZYNC	1280	81,3
MICRO-cloretos	1265	85,6

#### 4.2.5.2 Microestruturas

As amostras sinterizadas do grupo de cerâmicas ZYNC/MICRO-cloretos foram quebradas e as superfícies de fratura foram analisadas por MEV.

A fratura da cerâmica ZYNC apresenta uma superfície plana bem densificada, parecendo ser formada por grupos de partículas consolidadas com tamanhos de até 2  $\mu\text{m}$  (Figura 4.23). Essas partículas são nanométricas e a maioria possui tamanho abaixo de 500 nm. Na microestrutura também são observadas porosidades, com tamanhos de poros medindo abaixo de 2  $\mu\text{m}$ .

A microestrutura da cerâmica produzida com o pó MICRO-cloretos apresenta uma superfície irregular, formada por regiões compostas por grandes partículas e aglomerados bem densificados, com tamanhos medindo até em torno de 48  $\mu\text{m}$  de extensão (Figura 4.24). A porosidade vista no compactado do pó MICRO-cloretos, resultado da falha de empacotamento das suas partículas grosseiras e aglomerados, persistiu na microestrutura sinterizada, podendo ser observadas fendas delineando as regiões densificadas.

A amostra 20%ZYNC tem a sua superfície de fratura parecida com a microestrutura da cerâmica feita com o pó MICRO-cloretos. Nela podem ser vistos os mesmos defeitos observados no pó MICRO-cloretos, como as áreas de porosidade entre as densas regiões observadas (Figura 4.25). As partículas nanométricas do pó ZYNC estão aderidas a estas áreas densificadas. Na amostra 20%ZYNC, os vazios encontrados são maiores que os observados nas outras amostras processadas com maior quantidade de pó MICRO-cloretos, resultando na baixa densificação desta cerâmica, medida em pouco mais de 81 % em relação à densidade teórica.

As microestruturas das amostras 40%ZYNC (Figura 4.26), 50%ZYNC (Figura 4.27) e 60%ZYNC (Figura 4.28) são semelhantes, apresentando as respectivas superfícies fraturadas com aspectos observados na cerâmica produzida com o pó

MICRO-cloretos, tais como vazios existentes entre as densas áreas sinterizadas e certo grau de porosidade. As micrografias de maior aumento dessas cerâmicas mostram que as partículas do pó ZYNC estão homogeneamente distribuídas na superfície, de forma a envolver as partículas do pó micrométrico.

A amostra 80%ZYNC mostra uma superfície de fratura homogênea com boa densificação (Figura 4.29). A maioria dos poros vistos na microestrutura está distribuída de forma homogênea e tem tamanhos entre 170 e 300 nm. Esses nanoporos se encontram entre as partículas do pó nanométrico. Porém, poros com tamanho de até 2  $\mu\text{m}$  podem ser observados e embora em tamanho eles se pareçam com os encontrados na microestrutura da cerâmica ZYNC, provavelmente nesta cerâmica são decorrentes das falhas ocasionadas pelas partículas do pó MICRO-cloretos presentes em menor quantidade.

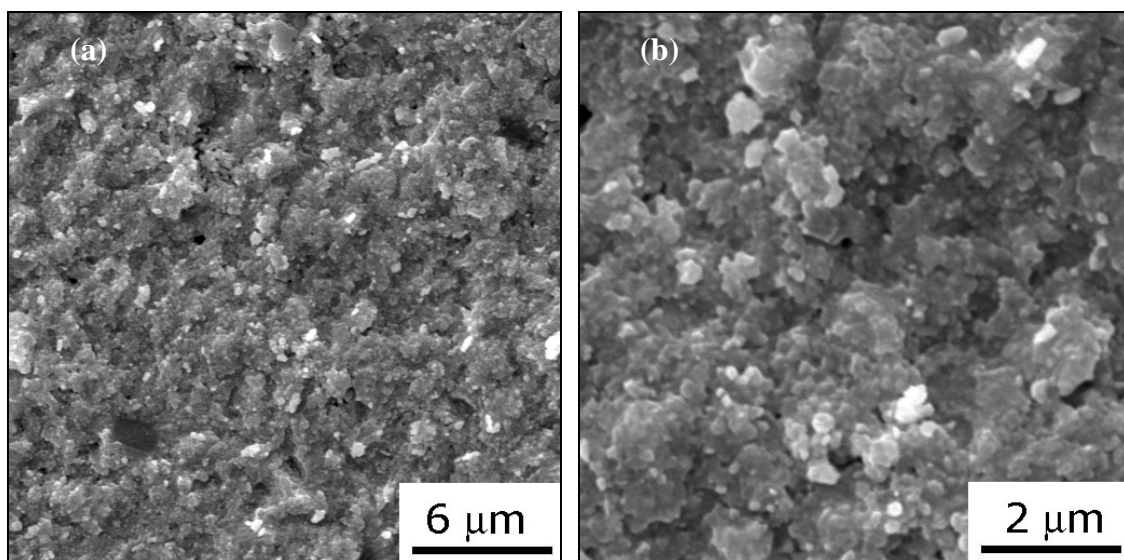


FIGURA 4.23 - Superfície de fratura da amostra sinterizada ZYNC observada com aumentos de 5000 (a) e 15000 vezes (b).

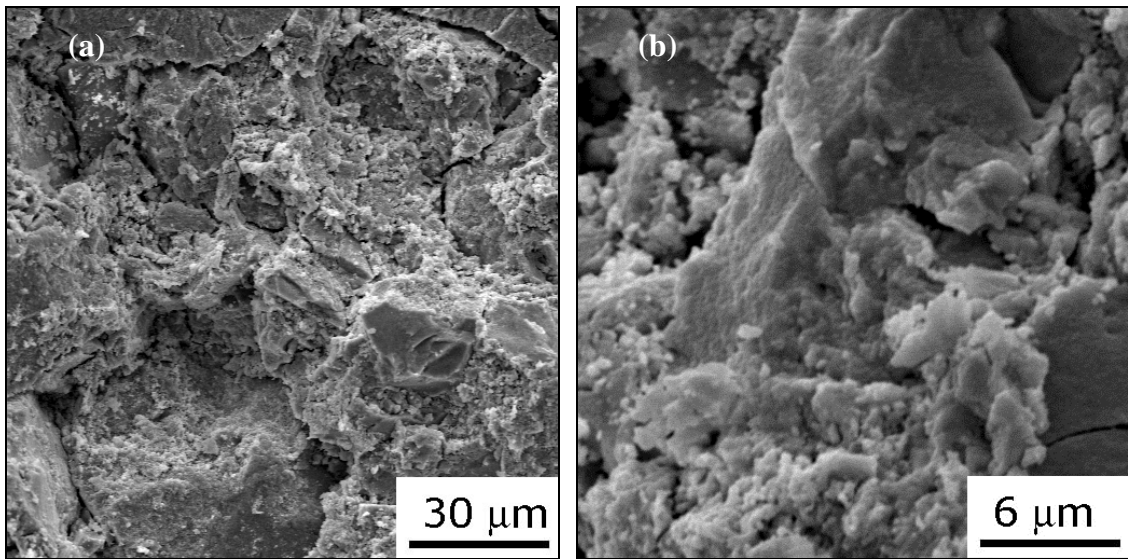


FIGURA 4.24 - Superfície de fratura da amostra sinterizada MICRO-cloretos observada com aumentos de 1000 (a) e 5000 vezes (b).

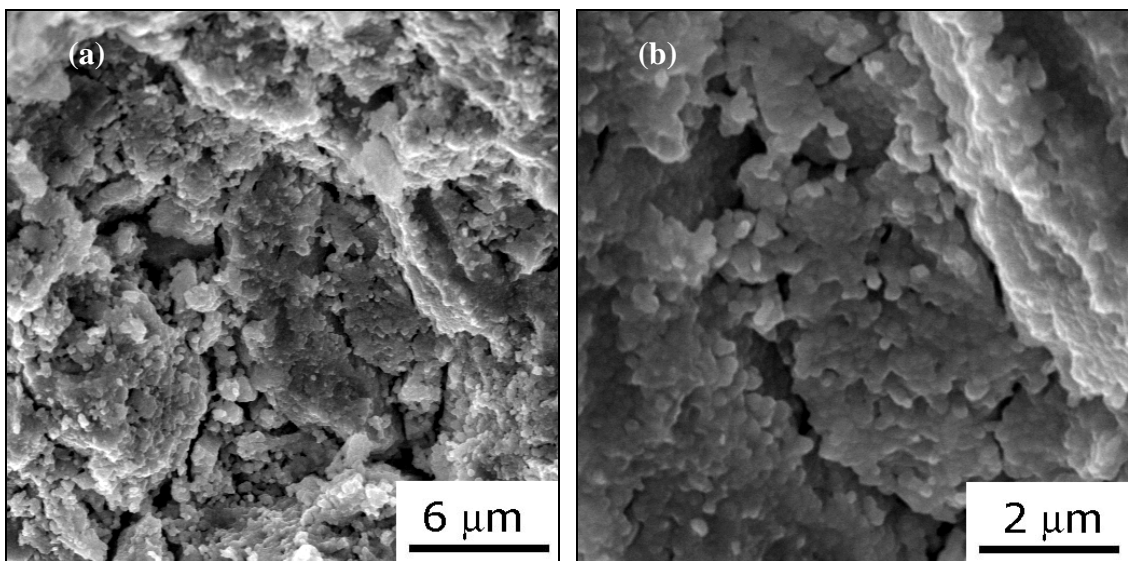


FIGURA 4.25 - Superfície de fratura da amostra sinterizada 20%ZYNC observada com aumentos de 5000 (a) e 15000 vezes (b).

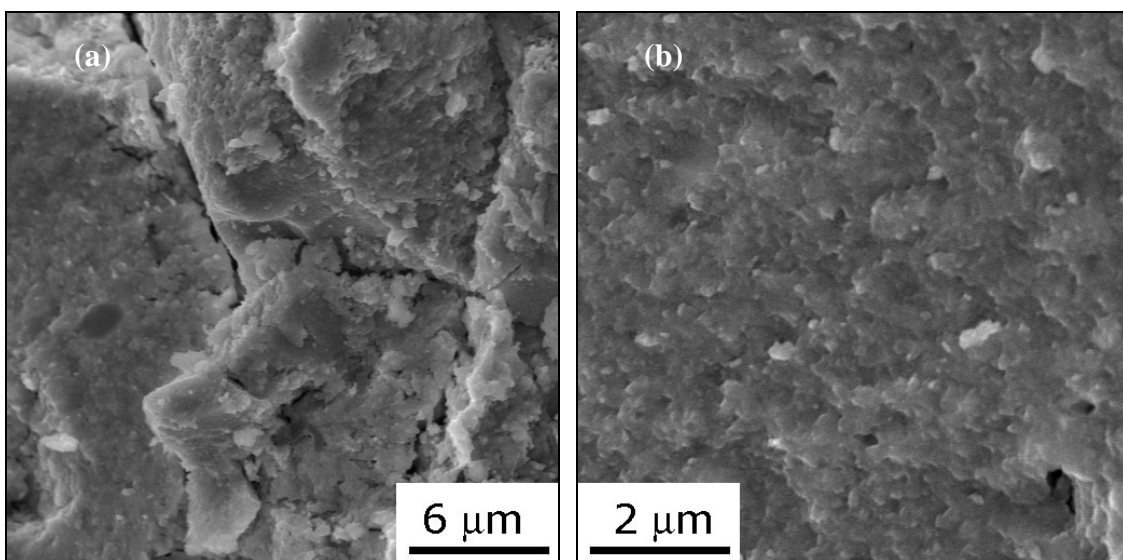


FIGURA 4.26 - Superfície de fratura da amostra sinterizada 40%ZYNC observada com aumentos de 5000 (a) e 15000 vezes (b).

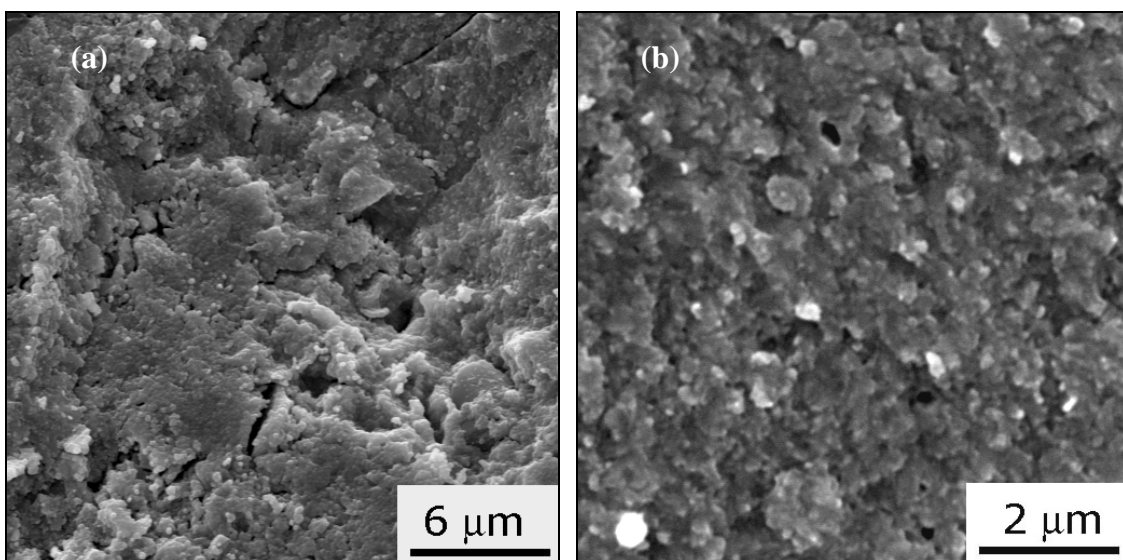


FIGURA 4.27 - Superfície de fratura da amostra sinterizada 50%ZYNC observada com aumentos de 5000 (a) e 15000 vezes (b).

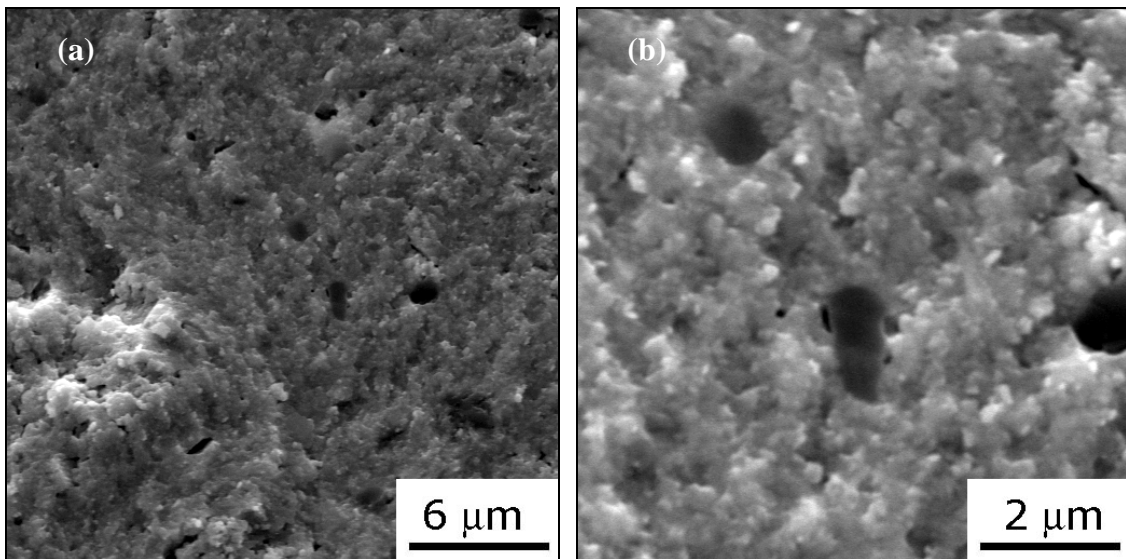


FIGURA 4.28 - Superfície de fratura da amostra sinterizada 60%ZYNC observada com aumentos de 5000 (a) e 15000 vezes (b).

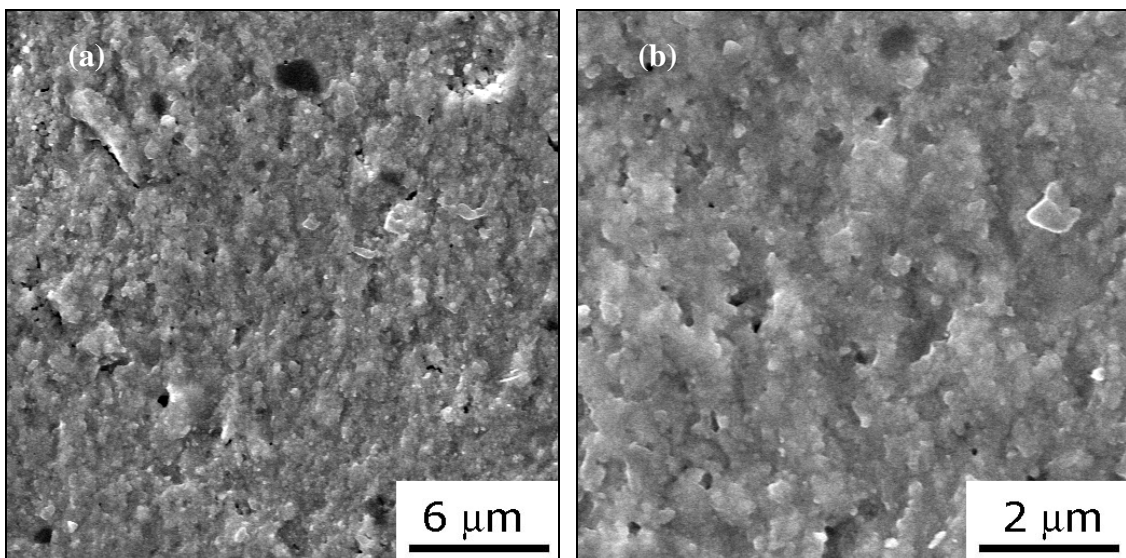


FIGURA 4.29 - Superfície de fratura da amostra sinterizada 80%ZYNC observada com aumentos de 5000 (a) e 15000 vezes (b).

#### 4.2.5.3 Fases cristalinas presentes

A difração de raios X realizada nas superfícies das cerâmicas sinterizadas mostra que a etapa de sinterização foi determinante na transformação de fases cristalinas



ocorridas nas cerâmicas de zircônia-ítria estudadas. Na Figura 4.30 são mostrados os difratogramas de raios X. Apesar da quantidade de 3 % em mol de óxido de ítria adicionado a zircônia ter estabilizado a fase tetragonal na temperatura ambiente, pode-se considerar que o efeito da temperatura de sinterização das cerâmicas, entre 1230 e 1290 °C, promoveu o aparecimento da fase monoclinica em todas as cerâmicas.

Nas cerâmicas preparadas com o pó ZYNC e com o pó MICRO-cloretos, a análise da superfície sinterizada mostra quantidades pequenas de fase monoclinica transformada, calculada em torno de 6,5 %. Quanto às misturas feitas a partir destes pós, na Figura 4.31 pode ser observado que não há uma tendência associada ao aumento ou a queda da quantidade de fase monoclinica de acordo com a quantidade de pó ZYNC misturada ao pó MICRO-cloretos.

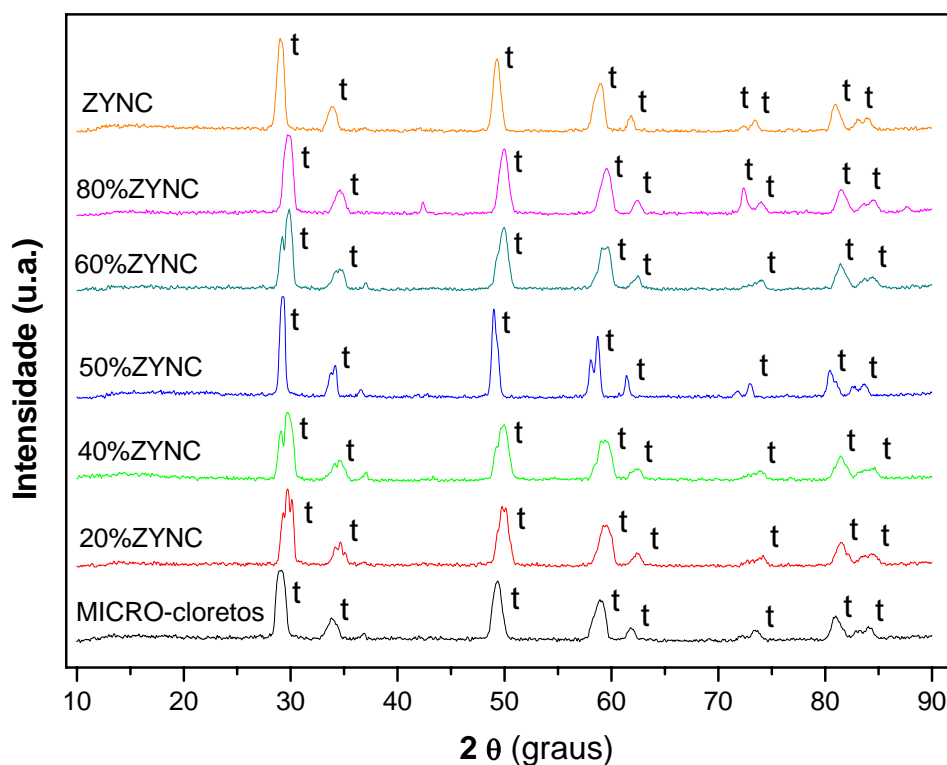


FIGURA 4.30 - Difratogramas de raios X das superfícies das cerâmicas sinterizadas ZYNC/MICRO-cloretos apresentando a fase tetragonal (t) majoritária.

É sabido que alguns fatores, como o tipo e a quantidade de dopantes utilizados, o tamanho de partículas e defeitos na estrutura, entre outros, influenciam a transformação tetragonal-monoclínica nas cerâmicas à base de zircônia. Embora esses fatores não atuem de forma isolada, os mesmos contribuem ou dificultam esta transformação. No caso das cerâmicas em estudo, a temperatura de sinterização criou condições especiais para que essa fase metaestável da zircônia se transformasse em monoclínica.

Exceto para a cerâmica ZYNC, que praticamente não teve alteração da quantidade de fase monoclínica, as superfícies retificadas das amostras com as misturas destes pós apresentam uma variação na quantidade de fase monoclínica transformada quando comparada às superfícies sinterizadas. Isto ocorre devido à tensão aplicada sobre a superfície da cerâmica que induz a transformação da fase tetragonal para monoclínica nos grãos da microestrutura, chamada de transformação de fases cristalinas induzidas por tensão mecânica aplicada <sup>[5]</sup>.

Na Figura 4.31 também pode ser observado que a quantidade de fase monoclínica transformada está associada à quantidade de pó ZYNC presente na mistura com o pó MICRO-cloretos. Quanto maior a porcentagem do pó microparticulado na cerâmica, maior o valor calculado da fase monoclínica na superfície retificada.

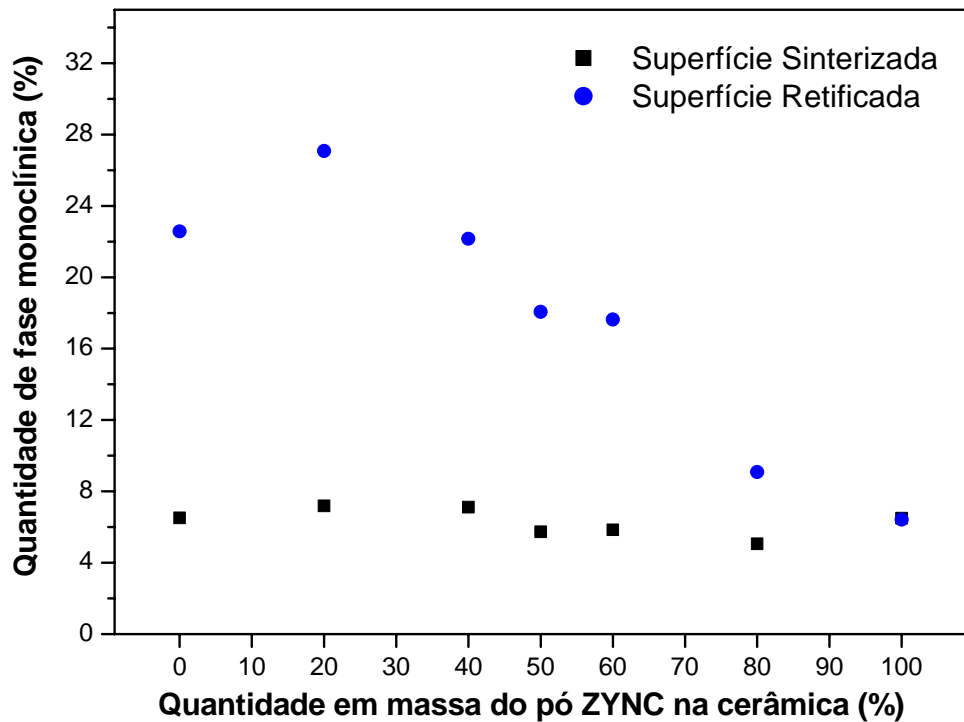


FIGURA 4.31 - Curvas da quantidade de fase cristalina monoclinica presente nas superfícies das cerâmicas sinterizadas e retificadas, produzidas com os pós ZYNC, MICRO-cloretos e suas misturas.

#### 4.2.6 Determinação de valores de parâmetros de propriedades mecânicas

##### 4.2.6.1 Resistência mecânica à flexão

As cerâmicas sinterizadas preparadas com os pós ZYNC, MICRO-cloretos e suas misturas foram submetidas ao ensaio de resistência à flexão pelo método quatro pontos (Figura 4.32). Os valores medidos representam a média da medição em 10 amostras preparadas com cada tipo de pó analisado.

As cerâmicas produzidas somente com o pó microestruturado apresentaram-se muito frágeis, resultado da baixa densidade medida ao final da sua sinterização, exibindo um valor muito baixo da resistência mecânica à ruptura. As características

físicas deste tipo de pó e os poros observados em sua microestrutura, que atuam como concentradores de tensão, também influenciaram decisivamente nos valores obtidos.

Porém, à medida que a quantidade de pó nanoparticulado é aumentada na mistura realizada com o pó microparticulado, os valores de tensão mecânica de ruptura das cerâmicas ( $\sigma_r$ ) vão progredindo, provando o resultado favorável da adição deste pó nas misturas.

O valor máximo de 404 MPa foi atingido pela composição 80%ZYNC. Este resultado é superior ao valor médio das cerâmicas produzidas com o pó nanoparticulado ZYNC, que ficou em torno de 345 MPa, e mostra que o arranjo das distribuições de partículas/aglomerados dos pós micro e nanoparticulado resulta em uma cerâmica com o maior valor de tensão de ruptura do que os pós precursores utilizados.

Em relação aos resultados de densidade relativa após a sinterização, as cerâmicas com maior densificação (aquelas com quantidade igual ou maior de pó ZYNC) e, portanto com menores quantidades e tamanhos de defeitos, apresentaram maior resistência à flexão, conforme também apresentado na Figura 4.32.

Quanto à concentração da fase monoclinica presente na superfície após a retificação, as cerâmicas apresentam uma tendência crescente ao aumento da fase tetragonal transformada para monoclinica de acordo com o aumento da presença do pó MICRO-cloretos na mistura de pós.

A importância do efeito da fase monoclinica transformada é devido à formação de uma superfície com tensões compressivas na matriz tetragonal, em que há um aumento na resistência à fratura da cerâmica. Desta forma, os índices da fase monoclinica das cerâmicas abaixo de 20 %, favorecem o aumento da resistência. Para as amostras com teores acima de 20 % de fase monoclinica transformada, é possível que ocorra o efeito contrário e a transformação pode estar prejudicando as cerâmicas. Neste

caso, o microtrincamento excessivo gerado na transformação das partículas pode estar fragilizando a microestrutura, comprometendo a resistência mecânica da cerâmica.

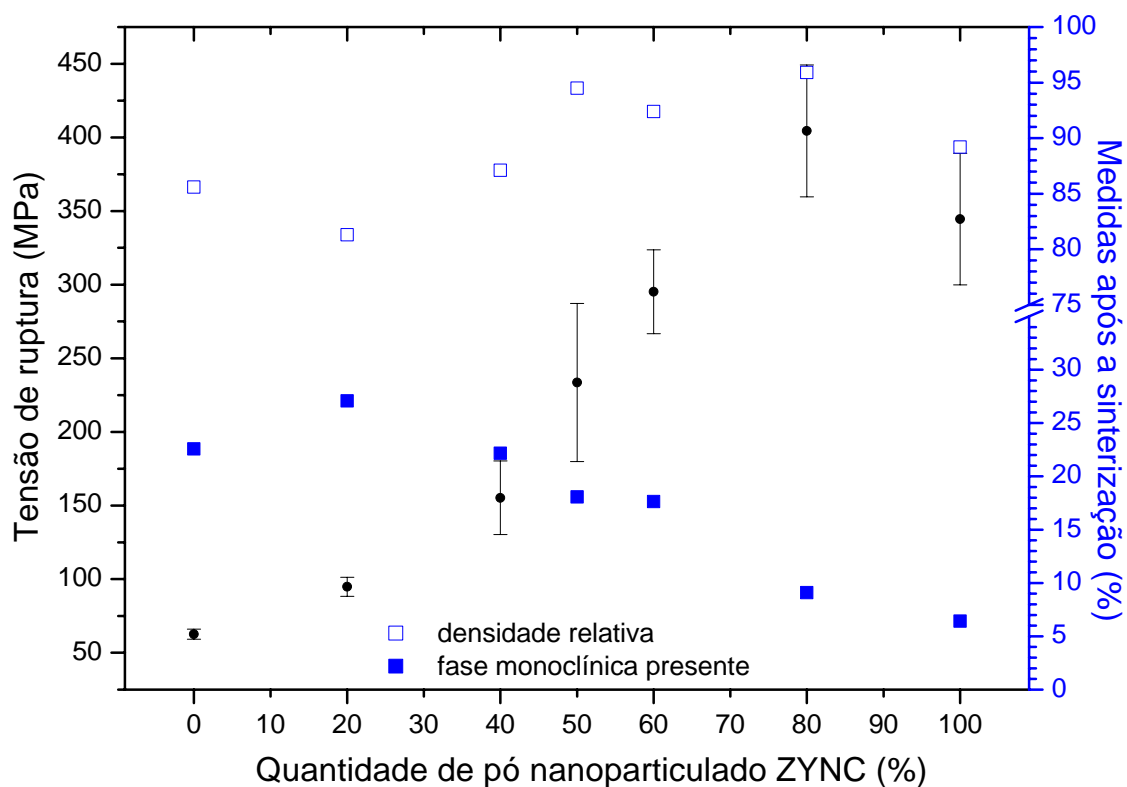


FIGURA 4.32 - Curva de tensão mecânica de ruptura pelo método de flexão em quatro pontos, em relação à densidade relativa e à quantidade de fase  $t \rightarrow m$  transformada das cerâmicas sinterizadas produzidas com os pós ZYNC, MICRO-cloretos e as suas misturas.

Na comparação destes dados obtidos para as de zircônia-ítria com aqueles encontrados na literatura ( $ZrO_2$  com 3 % mol de  $Y_2O_3$ ), os resultados obtidos neste trabalho foram inferiores (Tabela 4.11). A cerâmica TZ-3Y-E <sup>[109]</sup> apresenta uma densidade acima de 96 % e é parcialmente estabilizada. A granulação homogênea da microestrutura com tamanhos médios de grãos de 0,3  $\mu m$  e a alta densidade explicam o seu valor de tensão de ruptura, que segundo dados do fabricante, atinge 1.200 MPa. A cerâmica 3Y-TZP <sup>[18]</sup> foi sinterizada em uma temperatura acima da utilizada para as

cerâmicas deste trabalho, tem maior densidade relativa e uma pequena quantidade (6 %) de fase t → m transformada. A alta densidade atingida também resultou em um maior valor de tensão de ruptura que as cerâmicas ZYNC/MICRO-cloretos.

TABELA 4.11 - Comparação dos valores de resistência mecânica à flexão deste trabalho com os dados obtidos da literatura.

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>sint</sub> (°C)</b>	<b>DR (%)</b>	<b>Fase cristalina</b>	<b>σ<sub>r</sub> (MPa)</b>
TZ-3Y-E <sup>[109]</sup>	1350	< 96,0	t + m	1.200
3Y-TZP <sup>[18]</sup>	1500	99,0	t + m	700
ZYNC	1230	89,2	t + m	344
80%ZYNC	1250	95,5	t + m	404

T<sub>sint</sub> = temperatura de sinterização e

DR = densidade relativa.

#### 4.2.6.2 Dureza Vickers

A dureza da superfície das cerâmicas sinterizadas do sistema ZYNC e MICRO-cloretos foram medidas pela técnica de penetração Vickers e os valores obtidos são mostrados na Figura 4.33. Os valores obtidos são referentes à média de cinco medições feitas em cada amostra.

No gráfico é observado que existe uma relação do valor de dureza medido com a quantidade de pó nanoparticulado ZYNC misturado ao pó microparticulado MICRO-cloretos. Quanto maior a quantidade do pó ZYNC presente na mistura, mais alto é o valor medido da dureza. Sendo assim, o valor mais alto de microdureza foi obtido na amostra sinterizada ZYNC, cuja dureza foi de quase 14 GPa. As cerâmicas processadas com quantidade de 50, 60 e 80 % de pó ZYNC tiveram valores de dureza na faixa de 9 a 12 GPa, e esta variação pode ser dependente da heterogeneidade da microestrutura, em

que a maior quantidade do pó microparticulado com os seus grãos maiores na matriz cerâmica diminui os valores de dureza medidos.

As cerâmicas com maior quantidade de pó MICRO resultaram em valores baixos de dureza, com a amostra 40%ZYNC medindo cerca de 6,50 GPa e as amostras 20%ZYNC e MICRO com valor de dureza em torno de 4 GPa.

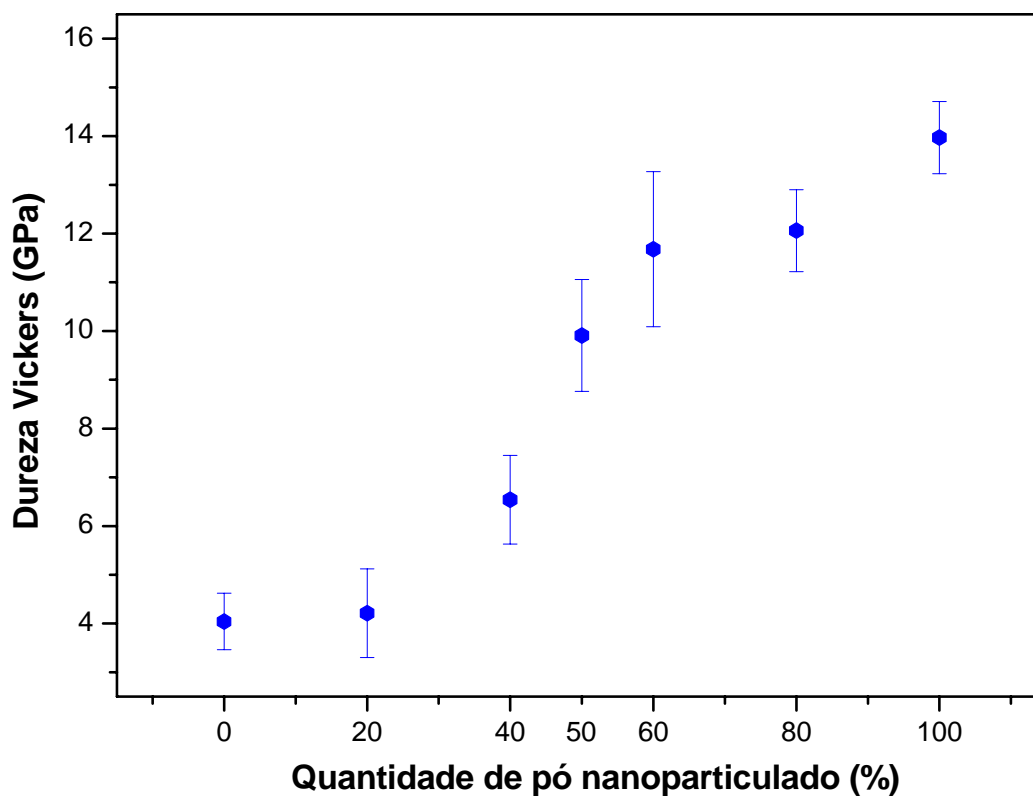


FIGURA 4.33 - Valores de dureza Vickers das cerâmicas sinterizadas e produzidas com os pós ZYNC e MICRO-cloretos e as suas misturas.

Os valores de dureza Vickers obtidos neste trabalho são coerentes com dados da literatura e são mostrados na Tabela 4.12.

TABELA 4.12 - Valores de dureza Vickers ( $H_v$ ) medidos nas cerâmicas obtidas neste trabalho e dados obtidos da literatura.

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>sint</sub> (°C)</b>	<b>DR (%)</b>	<b>Fase cristalina</b>	<b>H<sub>v</sub> (GPa)</b>
3Y-TZP [110]	-	93,0	t	10,00
3Y-TZP [110]	-	98,5	t	6,00
3Y-TZP [111]	1150	98,0	t	11,40
ZYNC	1230	89,2	t + m	13,97
80%ZYNC	1250	95,5	t + m	12,06

T<sub>sint</sub> = temperatura de sinterização

DR = densidade relativa.

#### 4.2.6.3 Tenacidade à fratura

Os valores de tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) foram obtidos pelo cálculo da média de três medições em cada amostra. Os resultados são mostrados na Figura 4.34. As amostras MICRO-cloretos, 20%ZYNC e 40%ZYNC tiveram as indentações realizadas. No entanto, devido à quantidade de poros e de trincas nas superfícies destas cerâmicas, a medição da trinca foi dificultada e não confiável. Portanto, preferiu-se não calcular os respectivos valores de tenacidade à fratura destas amostras.

As demais amostras apresentaram valores de tenacidade abaixo dos valores encontrados na literatura para cerâmicas de zircônia dopadas com 3 % de ítria, cujos valores estão acima de 6 MPa.m<sup>1/2</sup> [112].



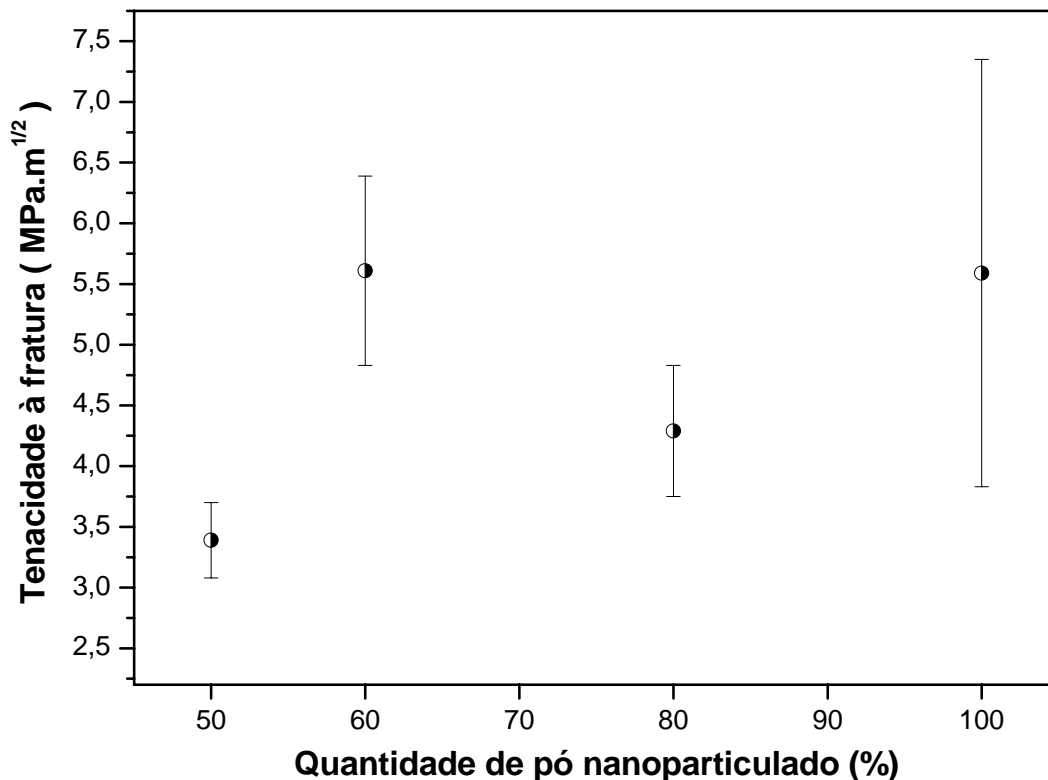


FIGURA 4.34 - Comportamento da tenacidade à fratura das cerâmicas em função da quantidade de pó nanoparticulado nas cerâmicas obtidas a partir das misturas dos pós ZYNC e MICRO-cloretos.

As cerâmicas ZYNC e 60%ZYNC se equivaleram e resultaram no valor máximo de  $K_{IC}$  obtido de  $5,60 \text{ MPa.m}^{1/2}$ , porém, com maior dispersão de valores da amostra feita totalmente com o pó nanoparticulado. A cerâmicas produzidas com 80 % do pó ZYNC apresentou o valor de  $K_{IC}$  de  $4,29 \text{ MPa.m}^{1/2}$ . O mais baixo valor foi obtido da cerâmica 50%ZYNC com  $3,39 \text{ MPa.m}^{1/2}$ .

Os baixos resultados e altos valores de dispersão de  $K_{IC}$  observados nas cerâmicas estão relacionados com a quantidade e tamanhos de defeitos microestruturais existentes na superfície medida, tais como poros e a arrancamento de partículas devido à etapa de retificação da superfície, que podem ser observados na Figura 4.35.

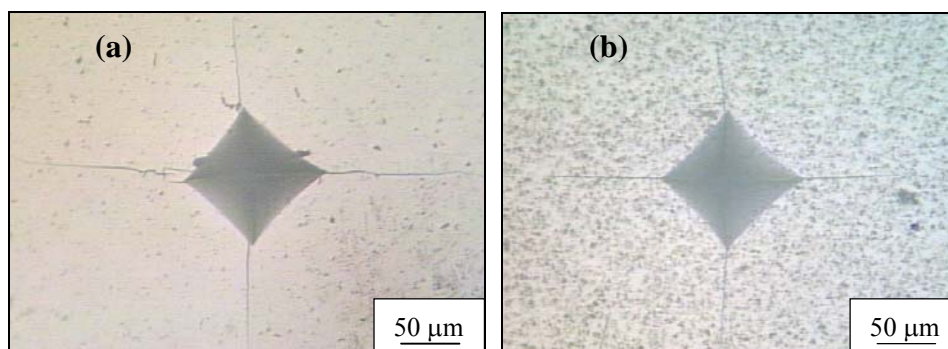


FIGURA 4.35 - Impressões Vickers produzidas nas superfícies retificadas das cerâmicas 80%ZYNC (a) e da cerâmica ZYNC (b), mostrando as trincas provocadas pelas cargas aplicadas e os defeitos superficiais.

### 4.3 Estudo das misturas dos pós de $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ microparticulado (MICRO-cloretos) e o obtido pelo método de Pechini (PECH)

#### 4.3.1 Características do pó nanoparticulado de $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ obtido pelo Método de Pechini (PECH)

Na obtenção do pó de zircônia-ítria pelo método dos precursores poliméricos, após a formação da resina, a próxima etapa foi a pirólise desta resina por 4 h em 300 °C. O material obtido foi desagregado em almofariz e o pó marrom fino resultante foi submetido às análises térmicas. As curvas de análise termogravimétrica e análise térmica diferencial são apresentadas na Figura 4.36. A curva de ATG mostra uma perda de massa de 5 % até aproximadamente 340 °C. Nessa temperatura ocorre uma queda bem acentuada da curva até 590 °C, associada a uma perda de massa de 13,4 % neste intervalo. Na faixa de temperatura de 590 a 690 °C, não foi observada perda de material e a partir dessa temperatura até o final da análise, em 980 °C, a diminuição de massa foi de 2,9 %. A perda total de massa medida atingiu 21,3 %.

A curva de ATD mostra um pico endotérmico na temperatura de 115 °C, que está relacionado à perda de massa inicial observada na curva ATG devido à

desidratação e a evaporação de água do material. O grande pico exotérmico que inicia em cerca de 200 °C e se estende até aproximadamente 610 °C corresponde a combustão do gel polimérico, com a eliminação do material orgânico na forma de CO<sub>2</sub> e da água de hidratação <sup>[113]</sup>, ocorrendo uma grande perda de massa devido a estas reações. O pico exotérmico observado em 460 °C pode está relacionado à transição da fase amorfa para a fase cristalina do material <sup>[114]</sup>. O pico exotérmico em 700 °C corresponde à queima de material orgânico residual.

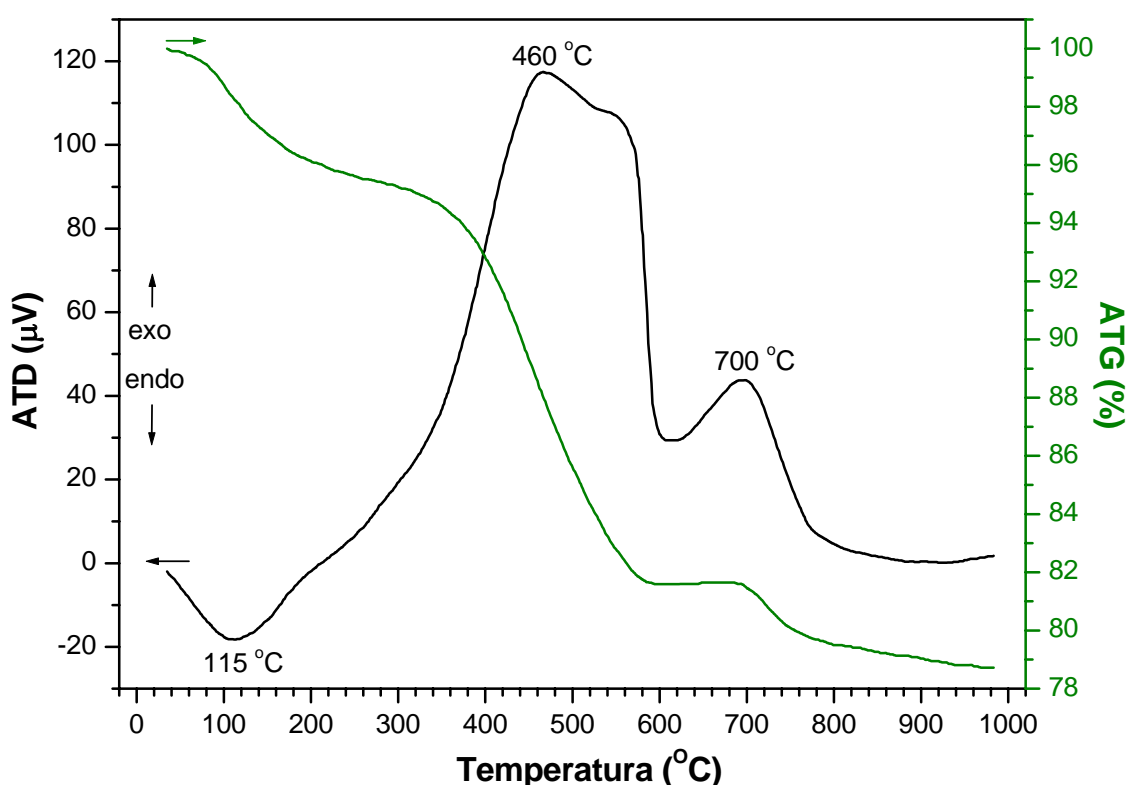


FIGURA 4.36 - Curvas de ATG e ATD para a zircônia-ítria obtida a partir do método dos precursores poliméricos, utilizado neste trabalho (Método de Pechini).

Como medida para evitar o crescimento do cristal durante a calcinação do pó foi adotada a temperatura de 450 °C. O pó foi então calcinado durante 3 horas, resultando na diminuição do seu volume e em uma cor marrom claro. Como era esperado que o pó

se tornasse branco, indicativo de uma completa calcinação (somente zircônia-ítria), o pó foi submetido ao tratamento térmico por mais 7 horas em 450 °C, apresentando no final a coloração branca esperada (Figura 4.37).

A difração de raios X da resina após a pirólise e do pó calcinado são apresentados na Figura 4.38. A resina após a pirólise mostrou ser amorfa. O difratograma do pó calcinado apresentou 6 picos de grande largura em sua base, sendo que os 3 picos de menor intensidade são pouco definidos. Essa largura dos picos é característica de óxidos com cristais de tamanhos na escala nanométrica, que pode ser explicada pela temperatura e tempo de calcinação a que foi submetido o pó. A indexação dos picos apresentou certa dificuldade, pois as posições dos picos de difração das fases cúbica e tetragonal apresentarem-se bem próximos. Entretanto, com o cálculo dos parâmetros de rede pelo programa Trieste apontando um menor erro para a fase tetragonal, e também o grande número de artigos publicados relatando a quantidade utilizada de 3 % de ítria como estabilizadora da fase tetragonal, é possível afirmar que esta fase cristalina está presente em quantidade maior no pó analisado <sup>[115,116]</sup>.

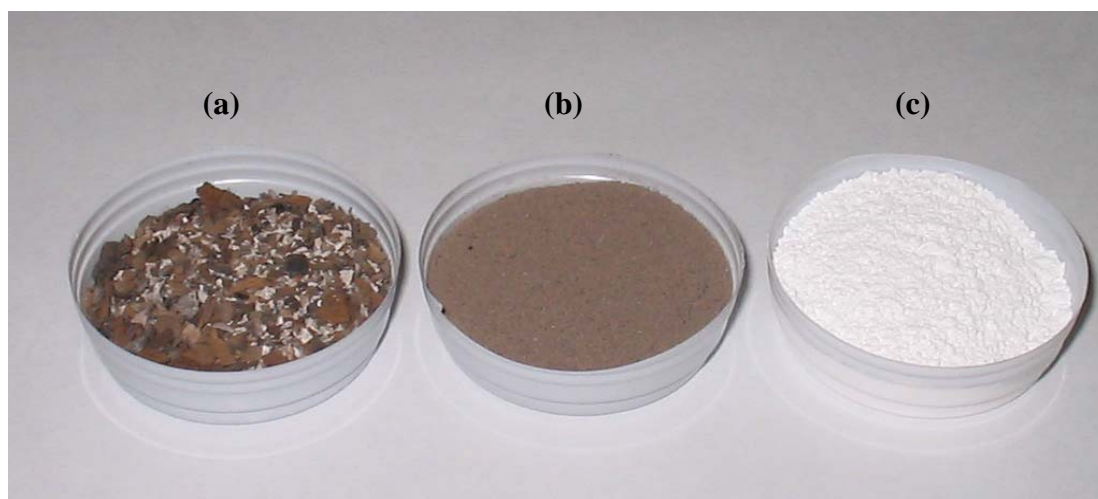


FIGURA 4.37 - Aparências dos materiais de acordo com as etapas de obtenção do pó de zircônia-ítria pelo método dos precursores poliméricos: (a) material após pirólise, (b) desaglomerado em almofariz e (c) após a calcinação.

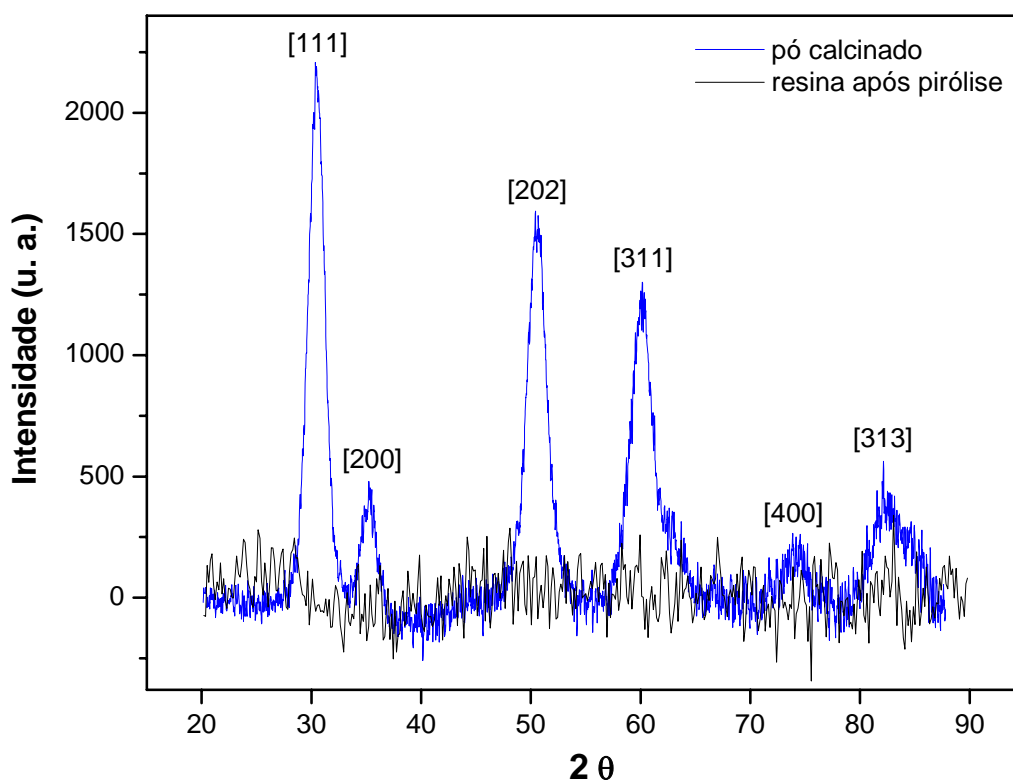


FIGURA 4.38 - Difratoformas de raios X antes e após a calcinação da zircônia-ítria obtida pelo método dos precursores poliméricos (Método de Pechini).

As fotomicrografias obtidas no MEV mostram agregados com uma distribuição larga de tamanhos, como pode ser observado na Figura 4.39 (a), com agregados com tamanho em torno de 30  $\mu\text{m}$ . Estes agregados são formados principalmente por partículas com tamanhos na escala submicrométrica (Figura 4.39 (b) e (c)). Neste caso, o tempo de calcinação pode ter sido o principal responsável para a ocorrência do ligamento das partículas do pó e a formação dos agregados.

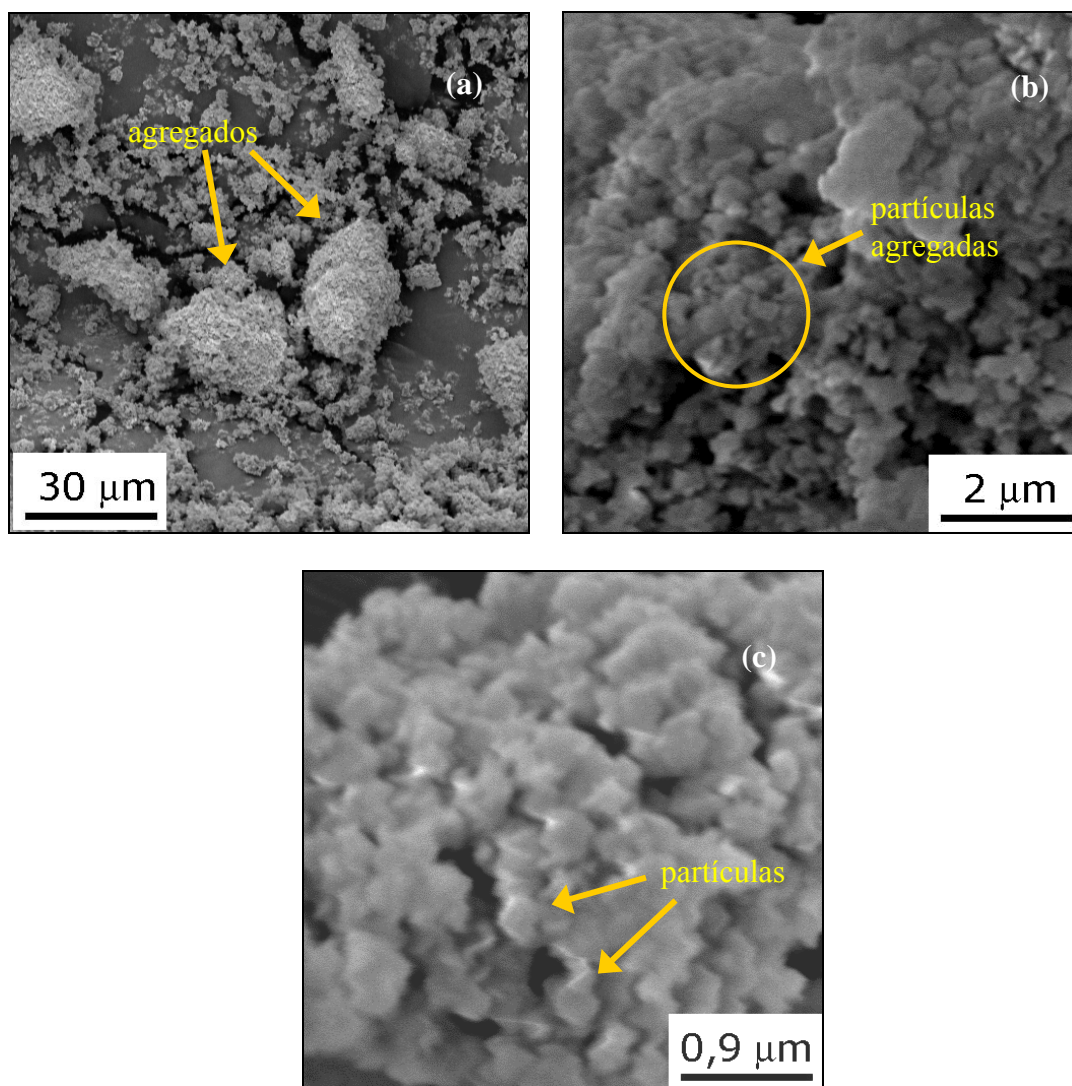


FIGURA 4.39 - Micrografias obtidas em MEV para o pó sintetizado pelo método dos precursores poliméricos, mostrando: (a) a morfologia dos agregados, (b) e (c) as partículas submicrométricas que formam estes agregados.

Devido à alta energia de superfície e à alta atividade química de partículas nano e submicrométricas, freqüentemente estas partículas dão origem a agregados. E a agregação das partículas é considerada um dos obstáculos principais enfrentados na preparação de pós cerâmicos. Dependendo da força de ligação das partículas, fraca ou duramente ligadas, e a morfologia dos agregados, eles têm uma forte influência na sinterabilidade e em outras propriedades do pó. Estes eventos dependem das

características físicas e químicas do pó inicial, entre elas o tamanho de partícula e a forma e a natureza de sua superfície. A significância de tais características depende de interações entre as matérias-primas envolvidas e é governada principalmente pelas forças de capilaridade, eletrostáticas e de van der Waals.

Embora a temperatura de calcinação empregada fosse baixa, mas o suficiente para garantir a síntese final do pó, eliminando os resíduos orgânicos e transformando o gel seco em um pó cristalizado, a formação de agregados observada pode ter tido origem ao longo tempo de exposição a que foi submetido o pó na etapa de calcinação.

Como recurso para diminuir o tamanho dos agregados do pó, foi realizado um processo de desagregação/moagem em um moinho de bolas de alta energia, utilizando esferas e pote de zircônia e álcool isopropílico. As curvas de distribuição de tamanho de partículas do pó antes e após o processamento de moagem de alta energia são mostradas na Figura 4.40. O pó como calcinado apresenta distribuições de partículas e agregados entre 0,20 e 200  $\mu\text{m}$ . Após a moagem por 1h30min os agregados tiveram uma redução de volume na faixa de tamanhos entre 10 e 100  $\mu\text{m}$ , com desaparecimento dos agregados com tamanhos maiores que 60  $\mu\text{m}$  e um aumento no volume das partículas e agregados menores que 6  $\mu\text{m}$ . A curva de distribuição de tamanhos de partículas permaneceu na forma trimodal, porém, as posições máximas do volume ocorreram em aproximadamente 0,60; 2,40 e 17  $\mu\text{m}$ . A moagem por 2h30min produziu um pó com tamanhos de partículas na faixa de 40 nm a 10  $\mu\text{m}$ , com distribuição bimodal. Neste caso, o ponto máximo da curva ocorreu em 1  $\mu\text{m}$ . É necessário observar que as curvas são de volume de material (e não quantidade de partículas)  $\times$  diâmetro equivalente de partículas. Desta forma, o maior volume de partículas está na faixa micrométrica de tamanhos ( $\geq 1 \mu\text{m}$ ) e na submicrométrica (de 0,1 a 1  $\mu\text{m}$ ) e um volume bem menor está na faixa nanométrica ( $< 0,1 \mu\text{m}$  ou 100 nm).

As imagens obtidas por MEV do pó PECH moído por 2h30min, mostraram a presença de agregados com tamanhos coerentes com a respectiva curva de distribuição

de tamanhos de partículas (Figura 4.41 (a)). Os formatos das partículas e aglomerados são irregulares, podem ser observadas nanopartículas primárias e secundárias (com pré-sinterização), sendo que esta última tem como possíveis causas a sua formação ainda na etapa de calcinação ou o processo de moagem de alta energia que potencializou a agregação das partículas (Figura 4.41 (b)).

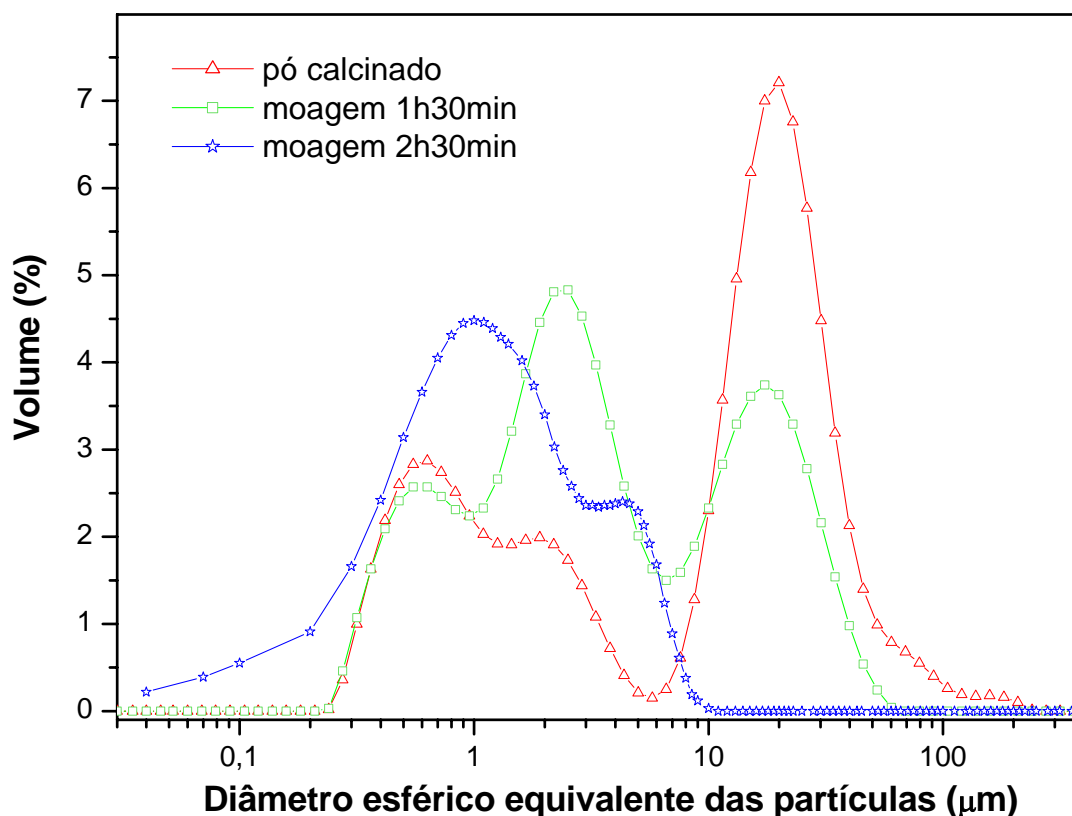


FIGURA 4.40 - Curvas de distribuição de tamanhos de partículas do pó PECH, de zircônia-ítria, antes e após as moagens.



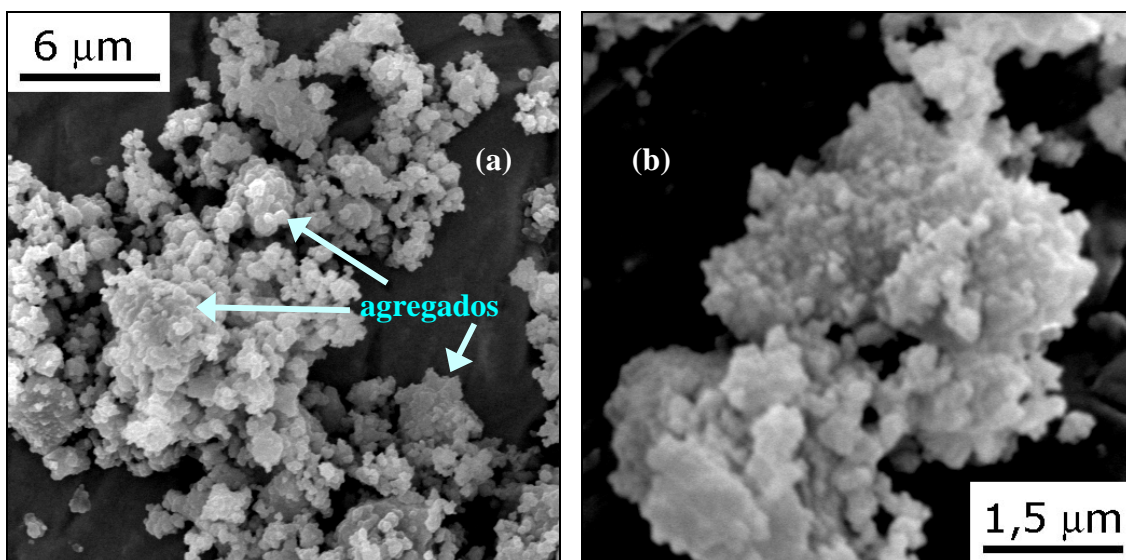


FIGURA 4.41 - Imagens de MEV do pó de zircônia-ítria sintetizado pelo método dos precursores poliméricos (PECH) mostrando: (a) os agregados resultantes após 2h30min de moagem e (b) o detalhe de um agregado característico deste pó.

A aplicação do processo de moagem de alta energia ao pó PECH alterou a sua distribuição de partículas e provocou o desarranjo de agregados. Porém, a união entre as partículas dos agregados restantes após o processamento no moinho de alta energia é muito mais forte que a união entre partículas atraídas por forças de van der Waals, portanto, sendo necessária uma duração maior da moagem e/ou o uso de uma rotação mais alta para separar e diminuir estas partículas. Contudo, como este pó de  $ZrO_2-Y_2O_3$  apresentou partículas com valores de diâmetros menores do que o pó ZYNC (Tabela 4.13), embora com um comportamento da curva de distribuição de tamanhos de partículas parecido, para a realização das misturas com o pó com partículas na escala micrométrica a serem analisadas neste trabalho, será utilizado o pó PECH resultante do processamento após 2h30min no moinho de alta energia.

TABELA 4.13 - Valores do diâmetro de partículas do pó de zircônia-ítria obtido a partir do método de Pechini.

<b>Pó</b>	<b>d<sub>10</sub> (µm)</b>	<b>d<sub>50</sub> (µm)</b>	<b>d<sub>90</sub> (µm)</b>	<b>d<sub>médio</sub> (µm)</b>
PECH	0,21	0,96	3,92	1,53
ZYNC	0,46	1,62	7,21	2,64

Na Tabela 4.14 são mostradas os resultados da análise do pó PECH obtidos por adsorção superficial de N<sub>2</sub>. O valor da área específica confirma que o pó é formado por agregados pouco porosos.

TABELA 4.14 - Valores obtidos do pó PECH na análise de adsorção superficial de N<sub>2</sub>.

<b>Característica</b>	<b>Valor determinado</b>
Área específica	16,83 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
Diâmetro médio dos poros	64,72 Å
Volume total de poros	0,0263 cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>

#### **4.3.2 Massa específica real do pó obtido pelo método de Pechini (PECH) e das suas misturas com o pó MICRO-cloretos**

Os valores de massa específica real dos pós PECH e suas misturas com os pós MICRO-cloretos são apresentadas na Tabela 4.15. As composições feitas com estes pós apresentaram resultados bem similares, com uma diferença de 0,5 % entre o maior (20%PECH) e o menor valor (50%PECH). Os valores de massa específica real das misturas PECH e MICRO-cloretos ficaram em torno de 9,3 % abaixo do valor obtido para o pó PECH e ficaram mais próximos do valor de densidade obtidos para o pó MICRO-cloretos. Esta diferença pode estar relacionada a erros experimentais e às quantidades de fases cristalinas tetragonal e monoclinica presentes nos pós PECH e MICRO-cloretos.

Tabela 4.15 - Valores de massa específica real dos pós PECH, MICRO-cloretos e as suas misturas preparadas neste trabalho.

<b>Pó / Mistura</b>	<b>Massa específica real (g.cm<sup>-3</sup>)</b>
PECH	6,344 ± 0,108
10%PECH	5,764 ± 0,070
20%PECH	5,783 ± 0,044
50%PECH	5,752 ± 0,095
MICRO-cloretos	5,682 ± 0,082

### 4.3.3 Compactabilidade dos pós

#### 4.3.3.1 Curvas de compactação dos pós

O comportamento da compactação durante a prensagem uniaxial dos pós PECH, MICRO-cloretos e das suas misturas está mostrado na Figura 4.42. Pode-se observar que a compactação do pó MICRO-cloretos resultou em uma curva posicionada abaixo das curvas do pó PECH e das três misturas destes pós, desde o início da compactação até o final do ensaio. As demais curvas tiveram o seu comportamento muito parecido, com uma pequena diferença entre elas na densidade, para todos os valores de pressão utilizados.

Na Tabela 4.16 estão listados os dados de pressão e de densidade relativa obtidos. No início do ensaio, os pós partem com valores próximos de densidade relativa.

Quanto aos pontos de inflexão P1 e P2 e ao ponto analisado em 300 MPa, conforme já mencionado, não houve variação significativa nos valores de densidade relativa medida nestes pontos, porém, o pó MICRO-cloretos sempre apresenta os menores valores de densidade relativa medidos. Somente houve pequena variação na

pressão nos pontos de inflexão 1 e 2, sendo que a diferença entre o maior e o menor valor de pressão foi calculada em 15 e 24 MPa, respectivamente em cada ponto.

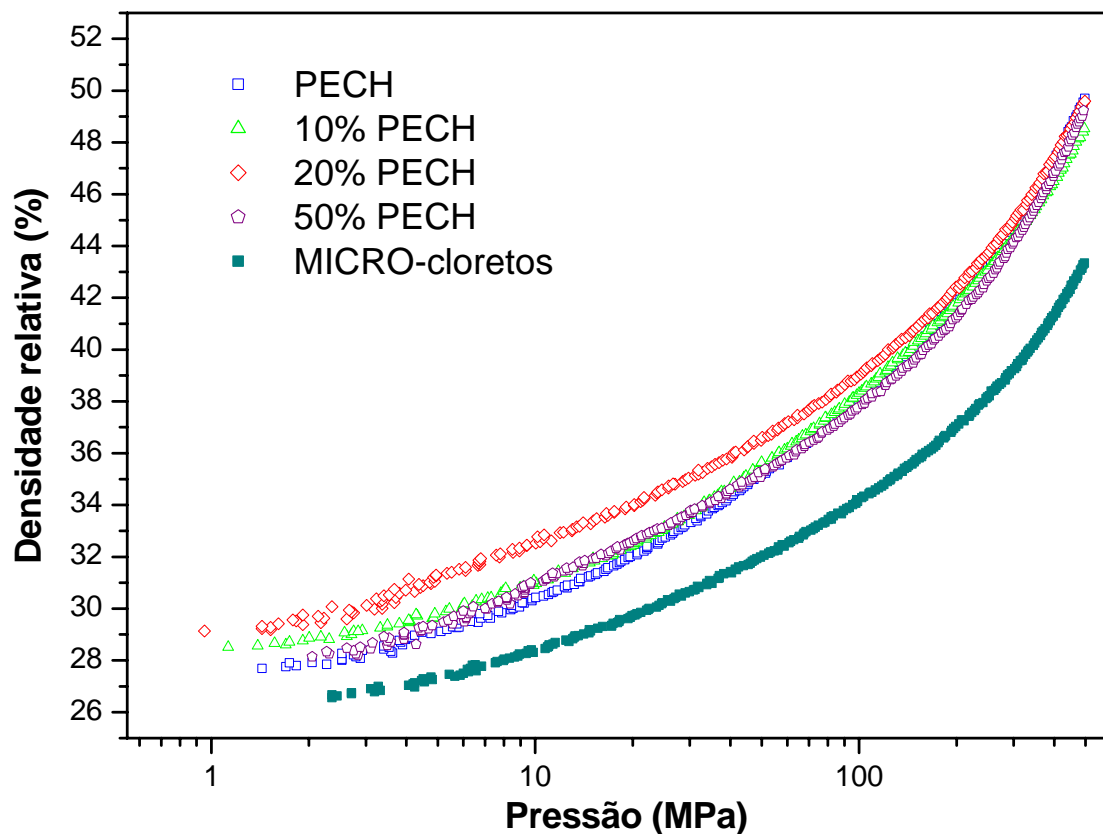


FIGURA 4.42 - Curvas de compactação dos pós PECH e MICRO-cloretos e das suas misturas, obtidas por prensagem uniaxial.

Tanto no ponto de inflexão P1 como no P2 pode ser verificado que a pressão necessária para se alcançar estes pontos diminui quanto menor for a presença do pó PECH nas misturas. O maior valor de pressão nos dois pontos fica com o pó MICRO-cloretos (35 e 172 MPa), pois no caso do pó MICRO-cloretos, os grandes agregados e partículas com formatos irregulares observados neste pó exigem uma pressão superior para a sua quebra e rearranjo. Os valores de pressão dos demais pós não seguem um comportamento comum. Os pós PECH, 10%PECH e 20%PECH resultaram valores de

pressão em torno de 130 MPa, enquanto que o pó 50%PECH ficou com um valor intermediário (151 MPa) aos pós citados anteriormente e o pó MICRO-cloretos.

A maior variação de densidade ocorreu entre as medidas obtidas no final do ensaio dos pós PECH e MICRO-cloretos, calculada em 6,4 %. A densidade final do pó MICRO-cloretos foi a menor atingida entre os pós estudados, ficando o pó PECH com a maior densificação, porém com uma diferença quase desprezível em relação aos pós originados das misturas PECH e MICRO-cloretos.

TABELA 4.16 - Valores de pressão nos pontos de inflexão das curvas de compactação.

<b>Ponto</b>	<b>Medida</b>	<b>PECH</b>	<b>10% PECH</b>	<b>20% PECH</b>	<b>50% PECH</b>	<b>MICRO-cloretos</b>
Início do ensaio (P0)	Pressão (MPa)	1	1	1	2	2
	DR (%)	27,7	28,5	29,1	28,0	26,5
Inflexão 1 (P1)	Pressão (MPa)	20	20	24	35	35
	DR (%)	31,5	32,2	34,1	33,8	30,9
Inflexão 2 (P2)	Pressão (MPa)	135	130	136	151	172
	DR (%)	39,0	39,1	39,8	39,2	35,8
300 MPa (P3)	Pressão (MPa)	-	-	-	-	-
	DR (%)	44,7	44,3	45,0	44,2	39,2
Final do ensaio (P4)	Pressão (MPa)	497	496	498	495	496
	DR (%)	49,7	48,5	49,6	49,3	43,3

DR: densidade relativa.

Considerando a quantidade de pó PECH na mistura feita com o pó MICRO-cloretos, a densidade relativa parece ter um pequeno acréscimo à medida que há um aumento na proporção de pó PECH adicionado ao pó MICRO-cloretos, em todos os

pontos analisados (Figura 4.43). O pó 50%PECH já não apresenta esta tendência, mas seus valores de densidade são bem próximos das demais misturas.

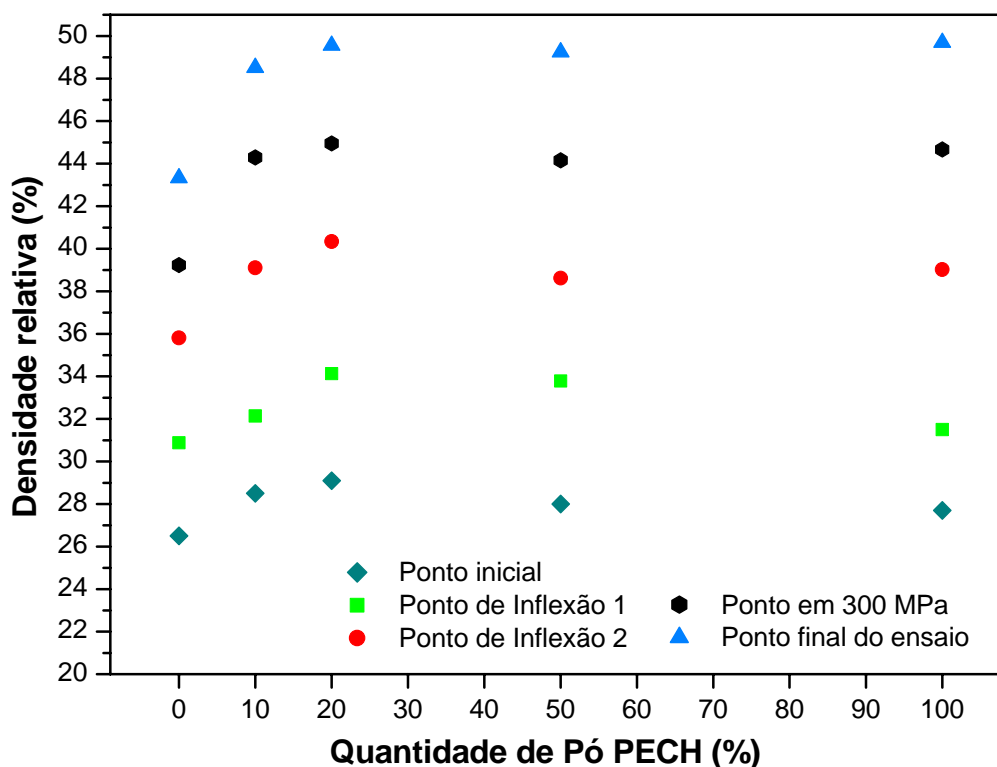


FIGURA 4.43 - Gráfico mostrando a relação entre a densidade relativa e a quantidade em massa do pó PECH adicionada ao pó MICRO-cloretos.

Analisando-se a densidade atingida nos estágios de compactação, pode ser observado que não há uma diferença significativa entre os valores obtidos, sendo a máxima variação calculada em 2,6 % entre os pós PECH e MICRO-cloretos (Tabela 4.17). A maior densidade medida no primeiro estágio de compactação, na região compreendida entre os pontos de inflexão P1 e P2, a qual é caracterizada pela fragmentação de aglomerados mais densos e pela reorganização das partículas do pó, foi a densidade do pó PECH (7,5 %), porém, bem próxima do valor do pó 10%PECH (6,9 %). Deste estágio até o ponto medido no final do ensaio, o pó PECH também obteve o maior ganho de densificação entre os pós estudados, juntamente com o pó 50%PECH. Nesta região, que está associada à deformação das partículas e aglomerados sob o

carregamento compressivo, a densificação por deformação volumétrica foi favorecida por pós formados com menores tamanhos de partículas e aglomerados, no caso o pó PECH e a mistura 50%PECH, que é a mistura estudada com maior quantidade de pó PECH. Embora o pó PECH também seja composto por densos agregados.

TABELA 4.17 - Valores de pressão e de densidade relativa obtidos nos estágios de compactação compreendidos entre os pontos de inflexão P1 e P2, em 300 MPa e no final do ensaio de compactabilidade dos pós PECH e MICRO-cloretos.

PÓ	P1 - P2		P2 - P3		P3 - P4	
	Pressão (MPa)	DR (%)	Pressão (MPa)	DR (%)	Pressão (MPa)	DR (%)
PECH	115	7,5	165	5,7	197	5,0
10%PECH	110	6,9	170	5,2	196	4,2
20%PECH	112	5,7	164	5,2	198	4,6
50%PECH	116	5,4	149	5,0	195	5,1
MICRO-cloretos	137	4,9	128	3,4	196	4,1

DR: densidade relativa.

O pó processado pelo método Pechini obteve maior valor de densidade desde o início até o final da compactação, porém o efeito da sua adição ao pó microparticulado pode ser mais bem observado no gráfico da Figura 4.44.

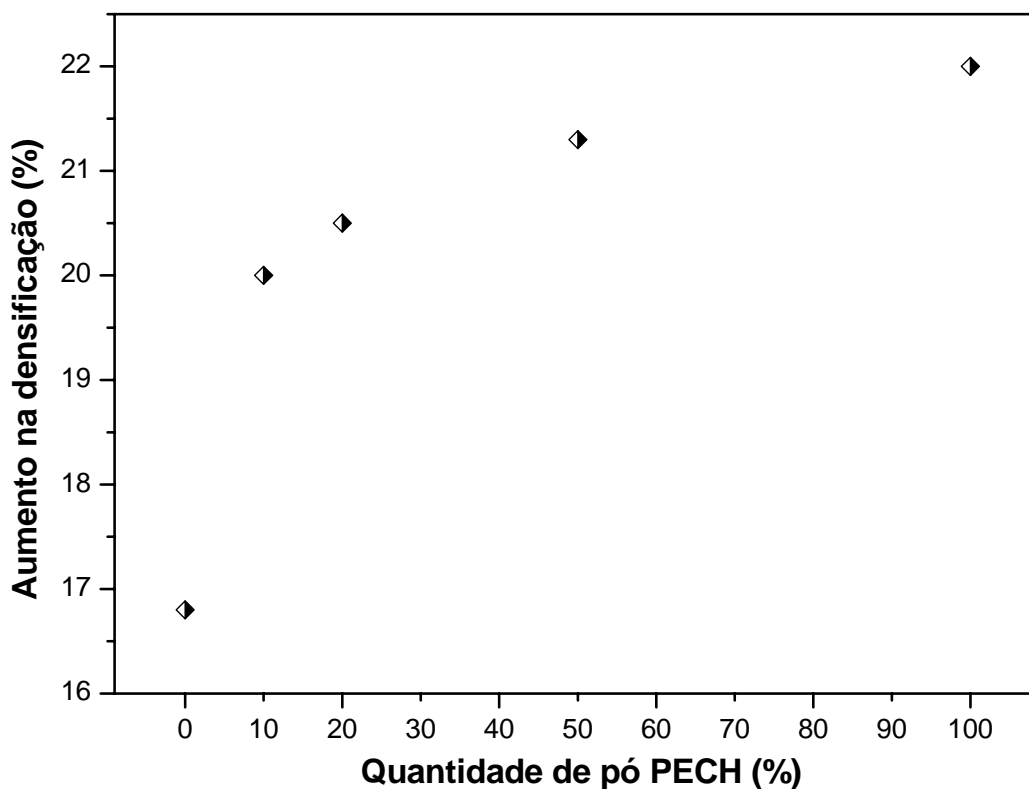


FIGURA 4.44 - Aumento na densificação de cada pó analisado sistema PECH/MICRO-cloretos, desde o início (P0) até o final do ensaio de compactação (P4).

O mínimo aumento da densidade das misturas de pós PECH/MICRO-cloretos ocorre conforme há o aumento da quantidade do pó PECH presente na composição. Apesar das distribuições de tamanhos de partículas/aglomerados se situarem em faixas complementares, o que favorece a uma melhor disposição e aproximação das partículas/aglomerados que compõem o pó e, por conseguinte, contribui para uma melhora na densificação, a densidade das misturas analisadas não se sobressaíram, principalmente em relação ao pó MICRO-cloretos.

#### 4.3.3.2 Densidade dos compactados

Para a compactação isostática das amostras a serem utilizadas no seguimento do trabalho, as quais passarão por análise de termodilatometria e testes mecânicos, foi



escolhida a pressão de 300 MPa devido a densidade média aproximada de 44 % (excluindo a amostra do pó MICRO-cloretos) obtida nas curvas de compactação. Essa pressão é considerada adequada para compactação dos corpos cerâmicos. Para conferir o formato de uma barra aos corpos compactados, foi feita um pré-prensagem em 60 MPa.

A densidade relativa das amostras após compactação isostática pode ser vista na Tabela 4.18, que também lista os valores obtidos por pressão uniaxial na curva de compactação. A adição do pó PECH em conjunto com a compactação isostática melhorou a densidade do pó MICRO-cloretos. Os pós misturados a partir do pó PECH e do pó MICRO-cloretos atingiram valores acima de 50 % de densidade relativa. O pó 50%PECH atingiu a maior densidade, com um valor de 55 %. A combinação de diferentes tamanhos de partículas provenientes dos pós PECH e MICRO-cloretos aumentou a compactabilidade deste pó, e no rearranjo das partículas provocou uma maior aproximação destas com um maior preenchimento dos espaços vazios, diminuindo o volume dos poros presentes e aumentando a densidade à verde do compacto.

TABELA 4.18 - Densidade relativa das amostras de pós PECH e MICRO-cloretos compactadas isostaticamente em 300 MPa.

<b>Pó</b>	<b>DR (Uniaxial) (%)</b>	<b>DR (Isostática) (%)</b>
PECH	44,7	49,4
10%PECH	44,3	53,2
20%PECH	44,9	51,1
50%PECH	44,2	55,1
MICRO-cloretos	39,2	48,5

DR: densidade relativa.

Fato observado nas amostras ZYNC e MICRO-cloretos, a superioridade na densidade dos compactos preparados via compactação isostática sobre as amostras prensadas de forma uniaxial igualmente ficou comprovada para os pós PECH e MICRO-cloretos.

#### 4.3.3.3 Porosidade dos compactados

Na Tabela 4.19 estão relacionados os valores de volume de poros medidos para os pós PECH, MICRO-cloretos e as suas três misturas estudadas. Os valores foram obtidos por porosimetria de Hg e em sua maioria os volumes devem estar representando poros medidos interpartículas. Os pós PECH, MICRO-cloretos e 10%PECH apresentaram pouca diferença na porosidade medida, enquanto que a mistura 20%PECH teve o maior valor de volume de poros (0,130 cm<sup>3</sup>/g). O pó 50%PECH apresentou o menor volume de poros (0,078 cm<sup>3</sup>/g), mostrando o bom resultado do empacotamento das partículas, comprovado pelo melhor resultado de densidade à verde obtido entre os pós analisados, visto no item anterior (4.3.3.3).

TABELA 4.19 - Volume de poros medido para cada amostra compactada dos pós e misturas PECH-MICRO-cloretos.

<b>Pó / Mistura</b>	<b>Volume de poros (cm<sup>3</sup>/g)</b>
PECH	0,102
10%PECH	0,094
20%PECH	0,130
50%PECH	0,078
MICRO-cloretos	0,096

A distribuição de tamanhos de poros para os pós compactados está mostrada na Figura 4.45. Pode ser observado que o compacto do pó PECH apresenta tamanhos de poros abaixo de 0,8 µm, com a maior faixa medida entre 0,04 e 0,3 µm. No pó

10%PECH está entre 0,1 e 0,4  $\mu\text{m}$  a principal faixa de concentração de tamanhos de poros, que está dentro do intervalo do maior volume de poros contabilizados para o pó MICRO-cloretos. O pó 20%PECH tem tamanhos de poros por quase todo o intervalo de medição, apresentando melhor compactabilidade com a redução do volume dos poros com tamanhos na escala micrométrica (0,1 a 0,4  $\mu\text{m}$ ), e com aumentos moderado na região submicrométrica (0,01 a 0,1  $\mu\text{m}$ ) e maior na região nanométrica de tamanhos de poros.

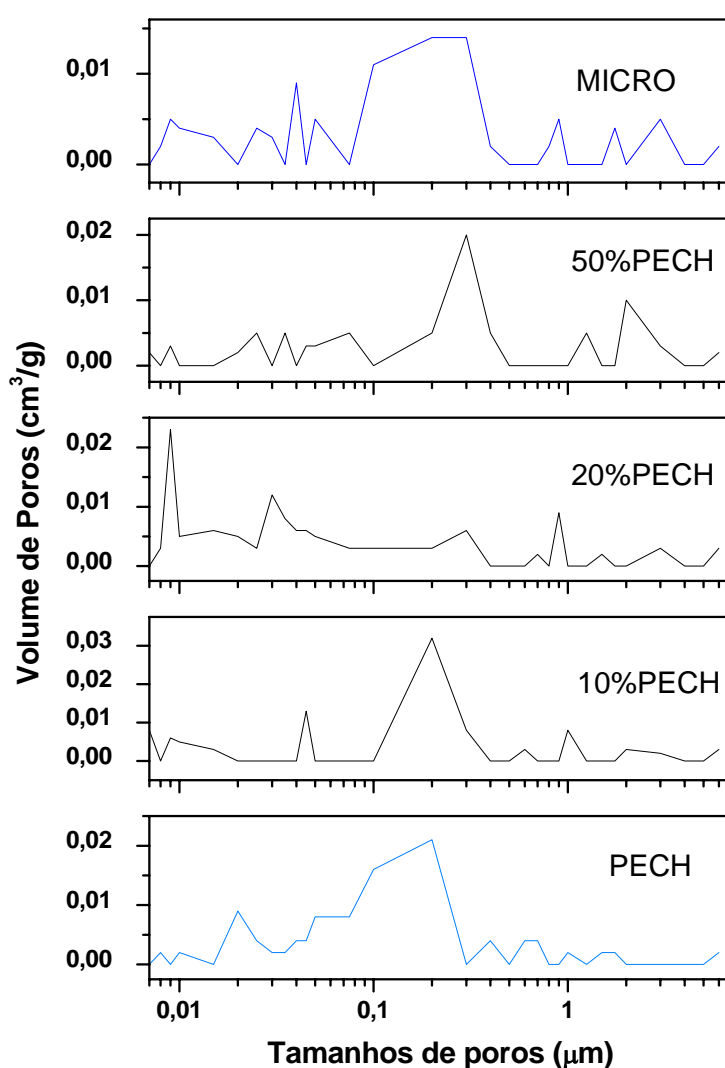


FIGURA 4.45 - Curvas de distribuição de tamanhos de poros dos compactos PECH e MICRO-cloretos.

O pó 50%PECH apresenta maioria de tamanhos de poros entre 0,1 e 0,5  $\mu\text{m}$ , faixa de tamanhos em que apresenta um maior volume de poros medidos. Acima de 1  $\mu\text{m}$ , como observado no pó MICRO-cloretos, também há certo grau de porosidade.

A quantidade de pó PECH adicionada ao pó MICRO mostra uma redução do volume medido, o que é um indicativo da melhoria da compactabilidade destas composições.

#### **4.3.3.4 Microestrutura da superfície de fratura dos compactados**

Para as análises das microestruturas dos compactos dos pós PECH e MICRO-cloretos obtidos por prensagem isostática com 300 MPa de pressão, foram observadas regiões das superfícies de fratura dos compactados. As micrografias do pó MICRO-cloretos estão mostradas na Figura 4.13.

O compacto do pó PECH tem uma microestrutura uniforme em relação à distribuição de tamanhos de partículas, quando comparada ao compacto obtido a partir do pó MICRO-cloretos (Figura 4.46). Apesar de áreas bem densas, existe uma porosidade distribuída de forma homogênea pela superfície fraturada, que parece ter sido formada pelo espaço deixado entre os agregados de partículas que compõe o pó, que resistem à força de prensagem, não se quebram e permanecem no compacto. As micrografias das superfícies de fratura dos compactos obtidos com os pós 10%PECH, 20%PECH e 50%PECH são semelhantes, apresentando regiões densas com poros nas interfaces entre estas regiões (Figura 4.47 a 4.9).

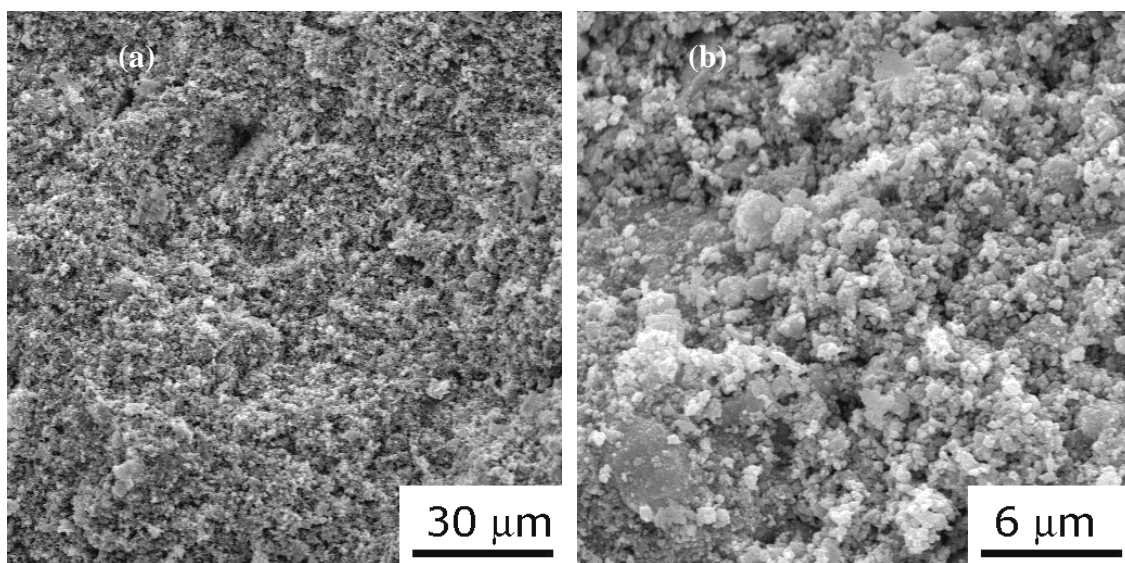


FIGURA 4.46 - Micrografias da superfície de fratura do compacto PECH nos aumentos de 1000X (a) e 5000X (b).

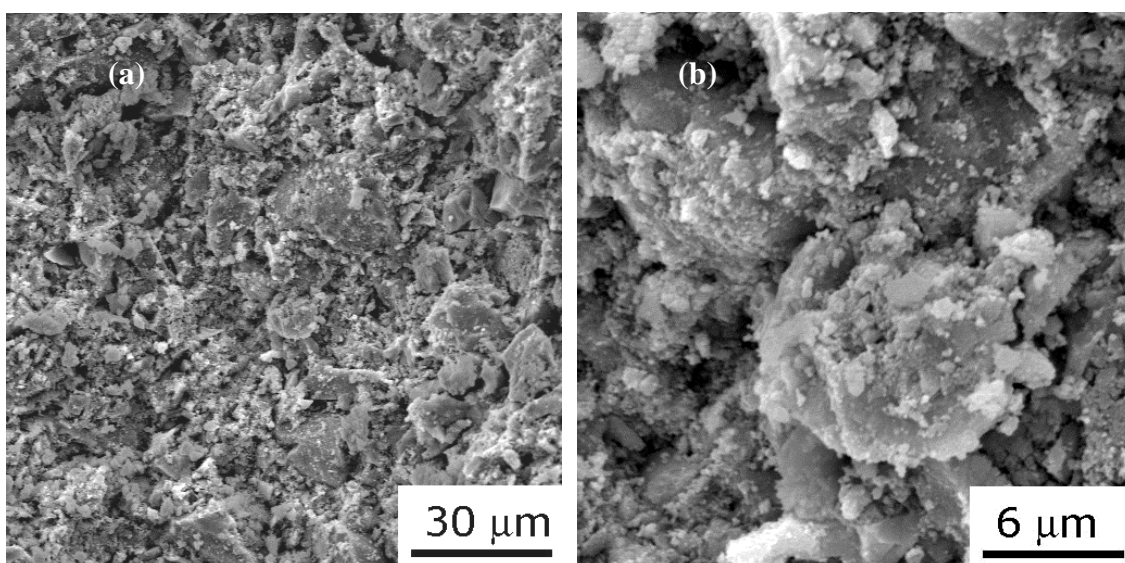


FIGURA 4.47 - Micrografias da superfície de fratura do compacto 10%PECH nos aumentos de 1000X (a) e 5000X (b).

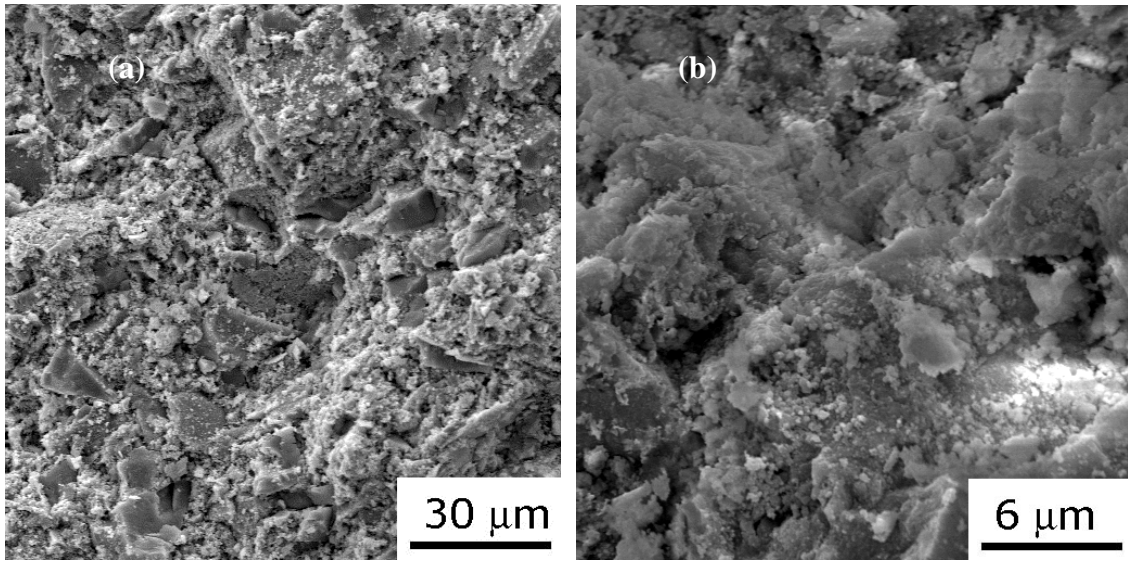


FIGURA 4.48 - Micrografias da superfície de fratura do compacto 20%PECH nos aumentos de 1000X (a) e 5000X (b).

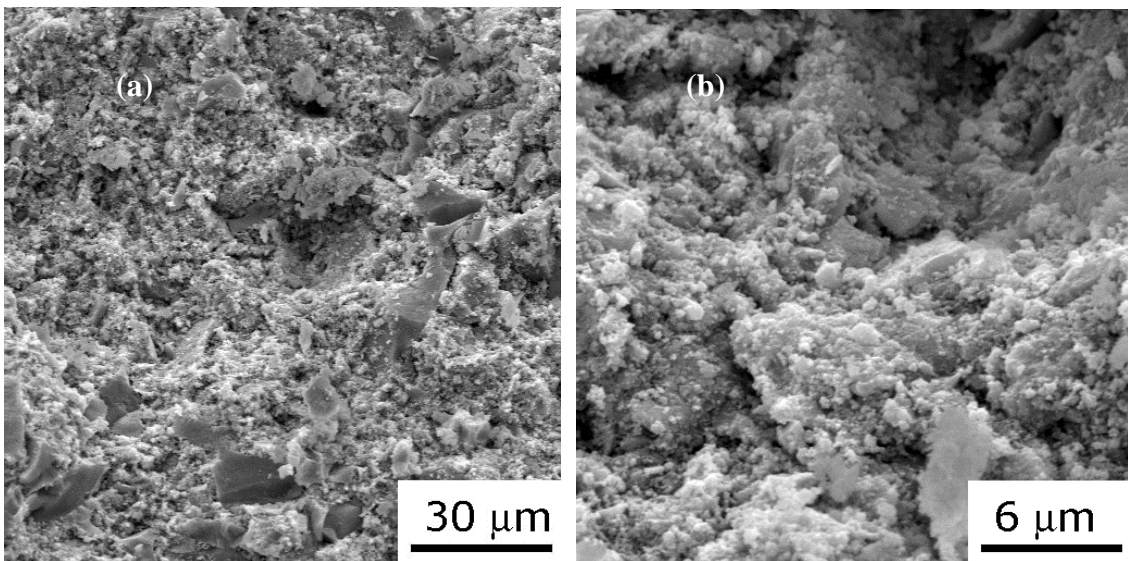


FIGURA 4.49 - Micrografias da superfície de fratura do compacto 50%PECH nos aumentos de 1000X (a) e 5000X (b).

#### 4.3.4 Comportamento dos compactos dos pós em termodilatometria

As curvas da retração linear em função da temperatura, obtidas pelo ensaio de dilatometria, para os compactos com os pós PECH, MICRO-cloretos e as misturas destes dois pós são apresentadas na Figura 4.50.

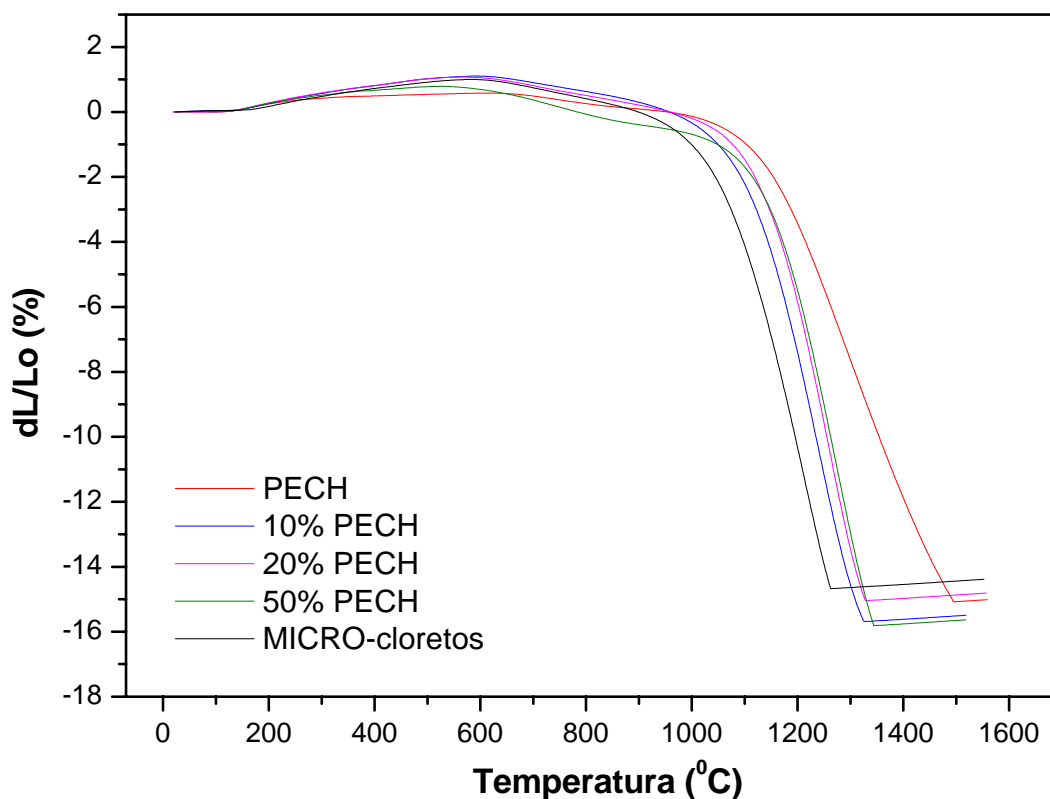


FIGURA 4.50 - Curvas de retração linear em função da temperatura para os compactos dos pós PECH, MICRO-cloretos e as suas misturas, obtidas por sinterização em dilatômetro.

As curvas referentes aos compactos do pó MICRO-cloretos e das misturas PECH e MICRO-cloretos mostraram comportamentos semelhantes, com pequenas variações nos estágios iniciais de sinterização, em que ocorrem, principalmente, as formações dos contatos entre as partículas e a redução de poros. A retração do compacto do pó MICRO-cloretos inicia e termina em temperaturas inferiores às demais amostras e

apresenta uma retração total menor. Os compactos obtidos a partir das três misturas de pós apresentaram comportamentos intermediários aos pós que as originaram. As amostras das composições 20%PECH e 50%PECH praticamente descrevem a mesma linha de retração linear entre 1100 e 1300 °C, intervalo em que ocorreu a etapa de retração máxima para esses compactos. Este comportamento está relacionado ao segundo estágio de sinterização, que corresponde aos decréscimos do tamanho e da quantidade de poros interligados e ao coalescimento dos grãos, resultando na maior retração do compacto.

A curva referente ao compacto do pó PECH apresenta um comportamento semelhante às demais curvas até o final do primeiro estágio de sinterização, em aproximadamente 960 °C. A partir desta temperatura mostra o início da retração relacionada ao segundo estágio de sinterização, que ocorreu em um intervalo maior de temperatura em comparação aos compactos dos outros pós, terminando em cerca de 1490 °C. Esta variação pode estar relacionada à porosidade interpartículas/interaglomerados observada na microestrutura do compactado, que dificulta a transferência de massa entre as partículas e aglomerados e necessita de temperaturas maiores para a densificação.

A Figura 4.51 mostra os gráficos da derivada da retração em função do tempo, que corresponde à taxa de sinterização para os compactos estudados. Nesta figura, pode ser visto que a curva do compacto do pó PECH apresenta valores bem inferiores aos dos compactos das misturas de pós e do pó MICRO-cloretos. A retração do pó PECH acontece mais lentamente e em uma faixa de temperatura maior, como já mencionado anteriormente.

O compacto do pó 50%PECH apresenta o início da retração em uma temperatura menor em relação às demais amostras estudadas. Os compactos das misturas 10%PECH e 20%PECH, ao invés de promoverem a redução da temperatura do início da retração devido à presença do pó MICRO-cloretos na composição, apresentam



deslocamentos do início da retração para uma temperatura próxima à do compacto de pó PECH.

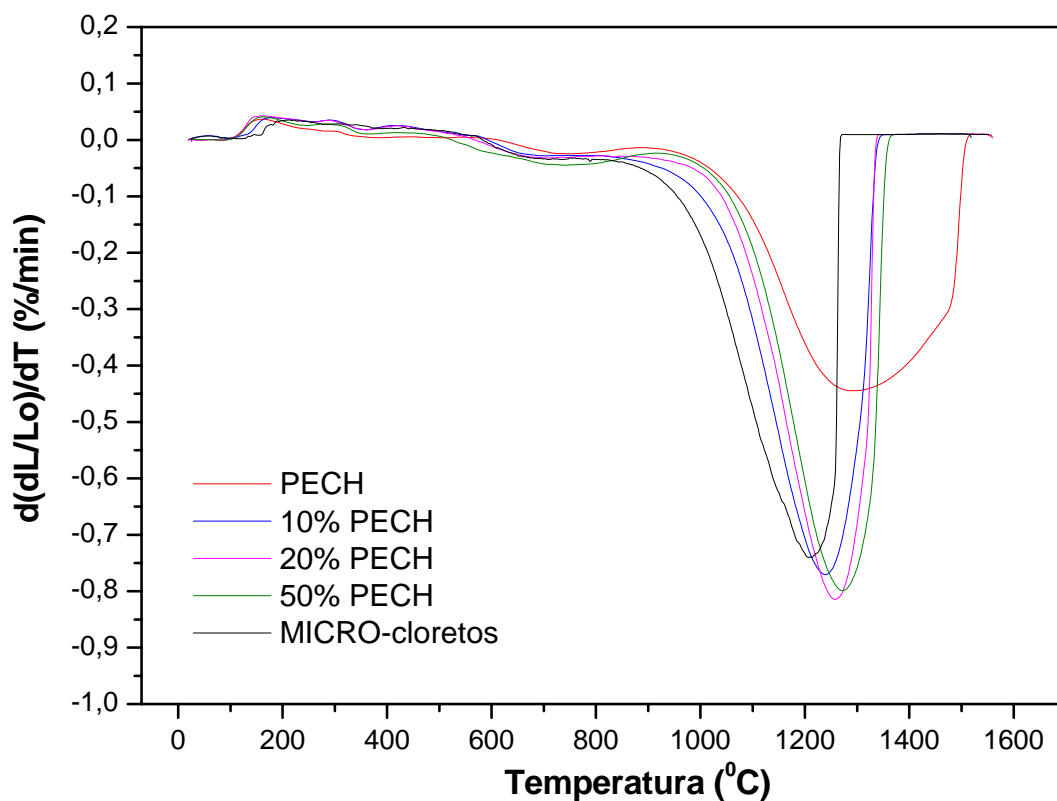


FIGURA 4.51 - Curva derivada da retração térmica linear em função da temperatura para os pós PECH, MICRO-cloretos e as suas misturas, durante a sinterização em dilatômetro.

O compacto pó PECH, por ser formado por partículas com tamanhos menores, deveria ter tanto o início quanto o término da retração em temperaturas inferiores ao compacto do pó MICRO-cloretos e as misturas com ele produzidas (Figura 4.52). No entanto, os pós com distribuição de tamanhos de partículas em uma faixa maior, apresentaram densificação em faixas de temperatura menores.

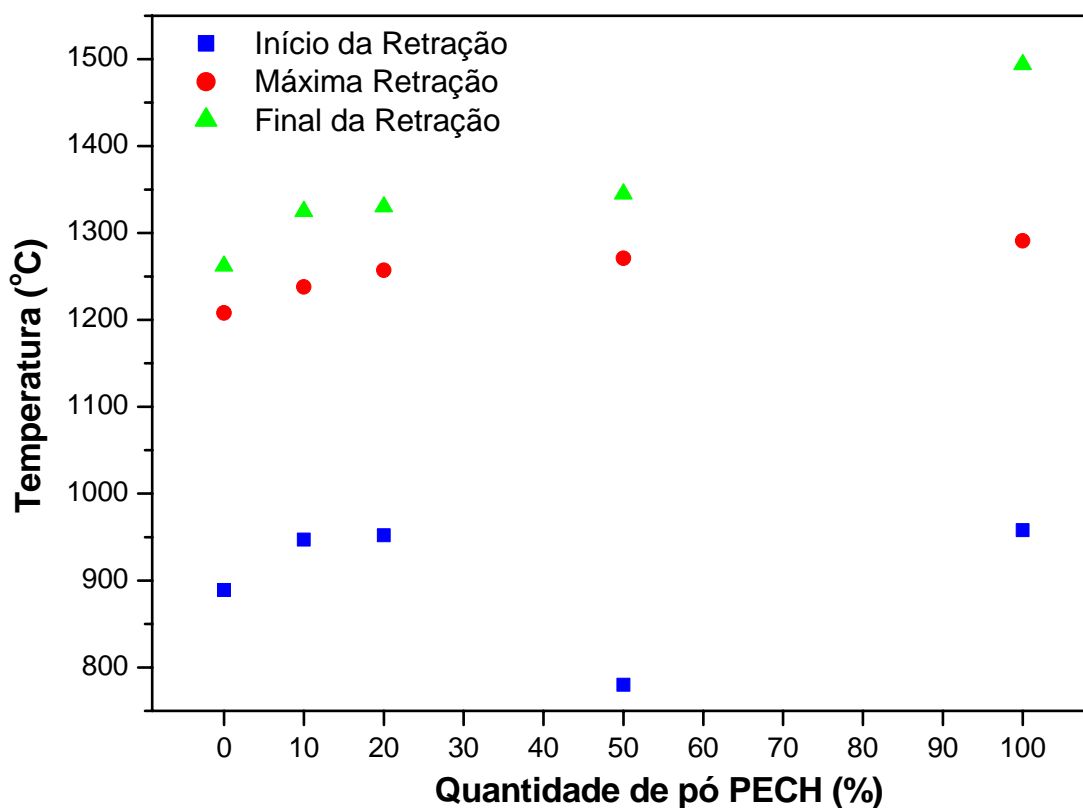


FIGURA 4.52 - Gráfico das curvas relacionadas aos estágios de sinterização dos compactos PECH e MICRO-cloretos em função da quantidade de pó PECH.

Na Tabela 4.20 são apresentados as temperaturas e valores aproximados de retração e densidade final dos compactos sinterizados. As temperaturas finais de retração das amostras obtidas a partir das misturas dos pós estão próximas, com uma variação de cerca de 20 °C.

Os valores de retração linear medidos após o ensaio de dilatométrica apresentam pouca variação para os compactos sinterizados dos pós PECH e das suas misturas. O compacto do pó MICRO-cloretos apresentou um valor de retração 1,2 % menor que o valor do compacto do pó 50%PECH, que resultou no maior valor medido. O pó 50%PECH também resulta em um valor máximo de densidade relativa atingindo 99 %, valor obtido por medições geométricas e massa final da amostra cerâmica. Ainda com

relação à densidade final, a quantidade de 10 % de pó PECH adicionada ao pó MICRO-cloretos, contribuiu para a diminuição da densidade relativa final do compacto sinterizado, enquanto que as quantidades de 20 e 50 % de pó PECH melhoram a densificação deste pó.

A densidade final do compacto do pó PECH é menor, quando comparada aos compactos das demais composições de pós. O valor de densidade relativa de aproximadamente de 90 % deste corpo cerâmico pode ser explicado pelo estado de aglomeração das partículas, com agregados que podem ter comprometido o seu empacotamento. O valor baixa da área específica ( $16,83 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) também pode ser um dos principais fatores que afetaram o valor baixo de densidade relativa nesta sinterização via estado sólido.

TABELA 4.20 - Valores de densidade relativa, temperatura de retração linear e retração linear após a sinterização em dilatômetro dos pós PECH e MICRO-cloretos.

<b>PÓ</b>	<b>Temperatura final da retração (°C)</b>	<b>Retração linear total (%)</b>	<b>Densidade relativa final (%)</b>
PECH	1494	15,1	88,2
10%PECH	1325	15,6	93,7
20%PECH	1330	15,0	97,6
50%PECH	1345	15,8	99,9
MICRO-cloretos	1262	14,6	95,0

#### 4.3.5 Caracterização das cerâmicas sinterizadas

Para a caracterização das propriedades mecânicas dos pós PECH, MICRO-cloretos e suas misturas decidiu-se optar pelos dois pós precursores e a mistura 50%PECH, a qual foi escolhida por ter apresentado boa compactabilidade e também os

maiores valores de densidade a verde e após a sinterização (obtido no ensaio de termodilatometria).

A temperatura em que foi alcançada a retração final medida para cada amostra na termodilatometria foi a temperatura escolhida para a sinterização dos corpos de prova destinados à caracterização da microestrutura, fases cristalinas presentes e obtenção dos valores dos parâmetros de propriedades mecânicas. O tempo de patamar de 3 horas foi utilizado nas sinterizações de todas as amostras.

#### 4.3.5.1 Densidade das cerâmicas sinterizadas

As cerâmicas sinterizadas apresentaram valores baixos de densidade relativa, conforme mostrados na Tabela 4.21. Estas cerâmicas apresentam valores de densidade relativa cerca de 10 % menos densas em relação aos compactos obtidos após o ensaio de dilatometria e o compacto da mistura 50%PECH apresenta um valor de 24 % inferior de da densidade relativa. A temperatura de sinterização escolhida, com base na análise de termodilatometria, não foi suficiente para promover uma densificação igual à obtida nesta análise.

TABELA 4.21 - Relação dos valores de densidade relativa das amostras PECH e MICRO-cloretos sinterizadas e utilizadas para caracterização das propriedades mecânicas.

<b>PÓ</b>	<b>Temperatura de sinterização (°C)</b>	<b>Densidade relativa (%)</b>
PECH	1500	78,3
50%PECH	1340	75,5
MICRO-cloretos	1265	85,6

#### 4.3.5.2 Caracterização das microestruturas

As amostras sinterizadas foram fraturadas e observadas em MEV. A superfície de fratura da cerâmica PECH apresenta regiões bem densas, formadas por agregados, com poros de vários tamanhos distribuídos por toda a microestrutura (Figura 4.53). Estes poros são resultantes da diferença de retração dos agregados (interna) e entre os agregados. Além disto, os poros maiores podem também estar relacionados às falhas de empacotamento dos agregados que tiveram origem na etapa de compactação e permaneceram na cerâmica sinterizada. Esses poros apresentam diâmetros equivalentes de até 2,50  $\mu\text{m}$ .

Na microestrutura da cerâmica 50%PECH também existem grandes regiões densificadas, de até 8  $\mu\text{m}$  de extensão (Figura 4.54). As partículas pequenas do pó PECH, variando de 0,16  $\mu\text{m}$  a 0,42  $\mu\text{m}$ , aderiram às partículas maiores do pó MICRO-cloretos. Os poros estão distribuídos por toda a superfície de fratura, podendo ser vistos poros com diâmetros equivalentes da ordem de 0,20 até 4,70  $\mu\text{m}$ , que se encontram com freqüência maior entre as regiões mais densas da microestrutura. Os vazios observados são decorrentes da falha de empacotamento, dos espaços deixados após a compactação, que apesar de resultar em alta densidade a verde (55 % da massa específica real), não foi o suficiente para estabelecer os contatos entre as partículas de forma necessária. Estes contatos são necessários, visto que o processo de difusão é o mecanismo principal de sinterização neste sistema cerâmico, responsável pela transferência de massa e pelo fechamento dos poros.

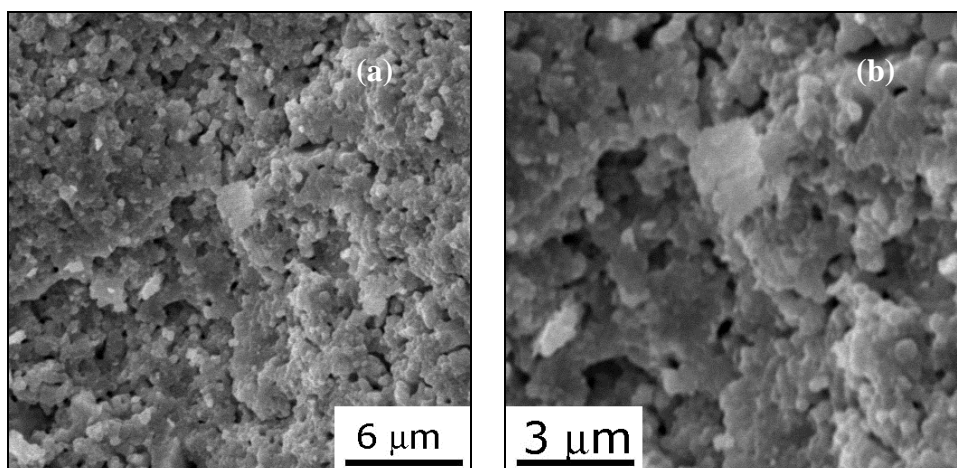


FIGURA 4.53 - Superfície de fratura da amostra sinterizada PECH observada com aumentos de 5000 (a) e 10000 vezes (b).

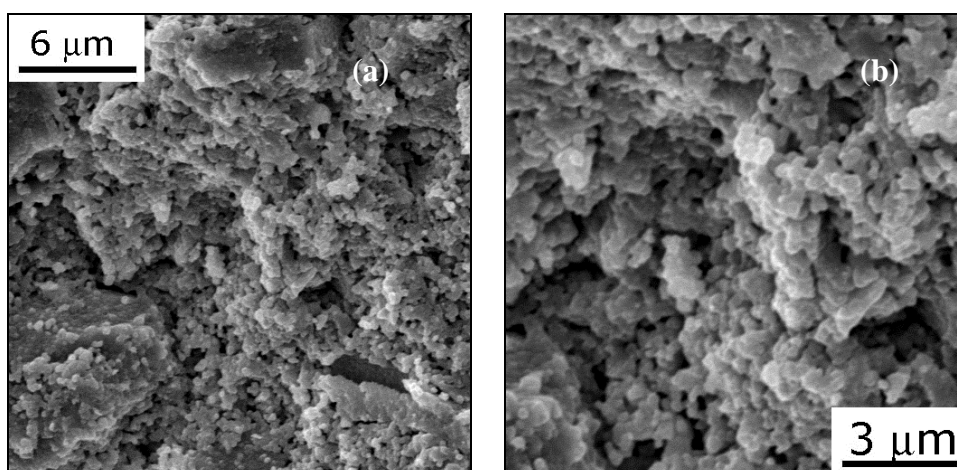


FIGURA 4.54 - Superfície de fratura da amostra sinterizada 50%PECH observada com aumentos de 5000 (a) e 10000 vezes (b).

#### 4.3.5.3 Fases cristalinas presentes nas cerâmicas sinterizadas

As três amostras estudadas do sistema PECH-MICRO-cloretos foram analisadas por difração de raios X após a etapa de sinterização e após a etapa de retifica das superfícies de cada lote de cerâmica.

Como ocorrido nas cerâmicas produzidas com o pó MICRO-cloretos, as cerâmicas sinterizadas do pó PECH sofreram transformação das fases cristalinas tetragonal para monoclínica. Na Figura 4.55 são mostrados os difratogramas de raios X e identificados os picos do plano tetragonal [111] e dos planos monoclínicos [111] e [11-1], os quais são utilizados para o cálculo da razão de fase monoclínica/tetragonal presentes nas cerâmicas de zircônia-ítria.

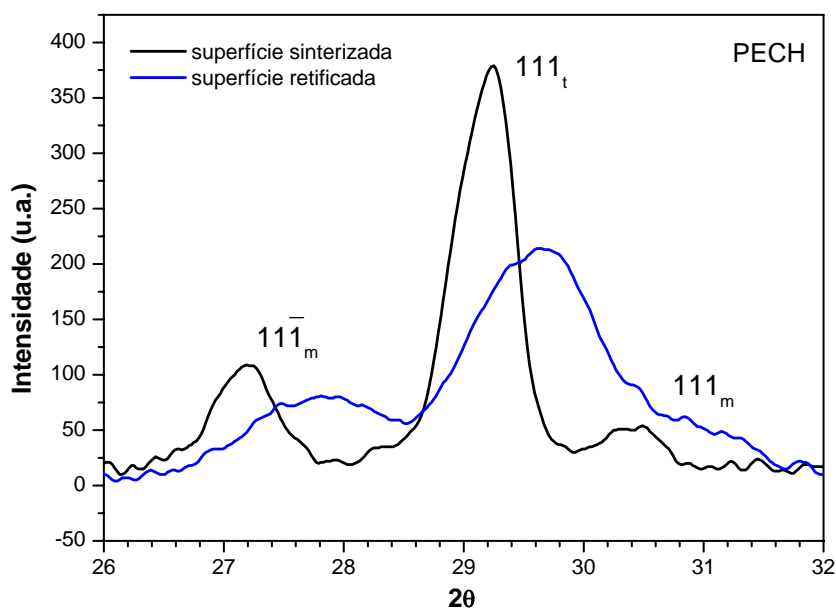


FIGURA 4.55 - Difratogramas de raios X mostrando os picos característicos das fases tetragonal (t) e monoclínica (m) das superfícies sinterizadas e retificadas das cerâmicas PECH/MICRO-cloretos. (Continua)

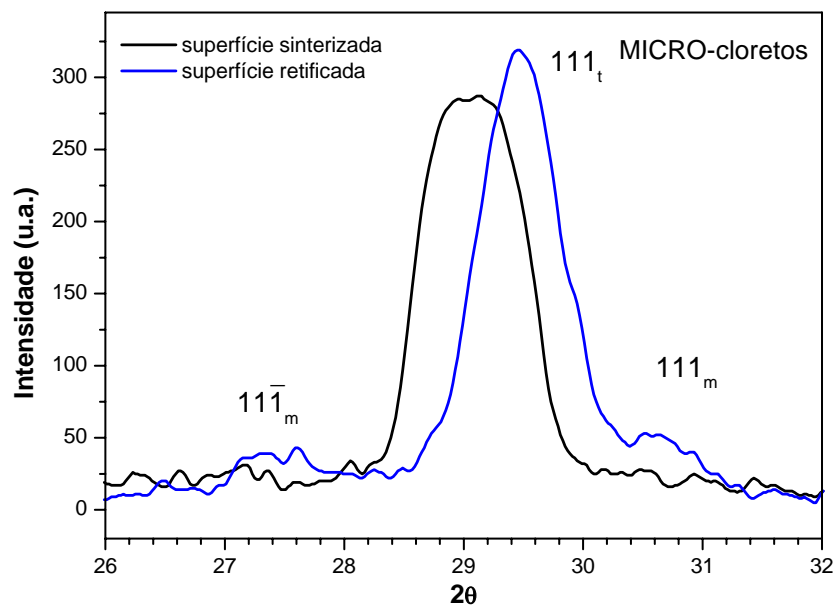
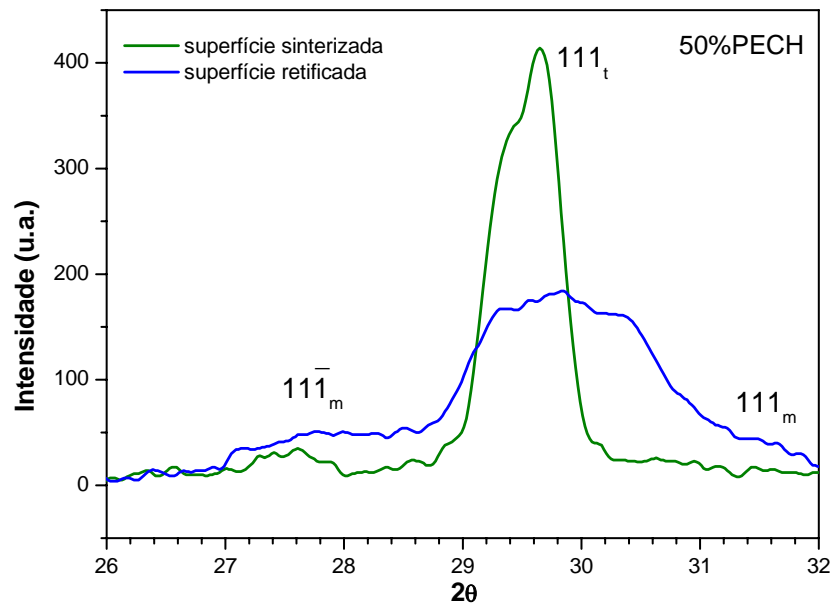


FIGURA 4.55 - Conclusão.

As superfícies retificadas apresentam um aumento na quantidade de fase monoclinica transformada quando comparada às superfícies sinterizadas (Figura 4.56). As cerâmicas sinterizadas obtidas dos pós MICRO-cloretos apresentam um acréscimo considerável da fase monoclinica com o tratamento superficial de retífica. Este resultado



é coerente com a literatura que relata que quantidade de energia necessária para a transformação  $t \rightarrow m$  induzida por tensão mecânica diminui com o aumento do tamanho de grãos da microestrutura [5].

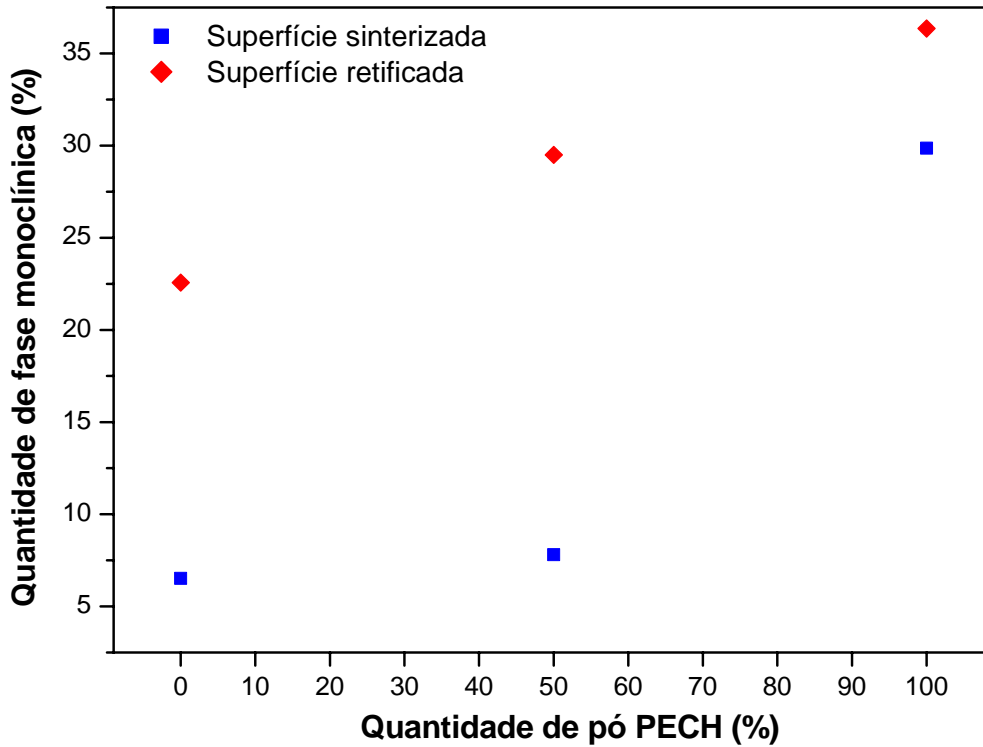


FIGURA 4.56 - Curva da transformação de fases cristalinas ( $t \rightarrow m$ ) ocorrida nas superfícies sinterizadas e retificadas das cerâmicas PECH e MICRO-cloretos.

### 4.3.6 Determinação de valores dos parâmetros de propriedades mecânicas

#### 4.3.6.1 Resistência à flexão

Os valores de tensão de ruptura por flexão em quatro pontos das cerâmicas PECH, 50%PECH e MICRO-cloretos estão mostrados na Figura 4.57. Os baixos resultados obtidos são consequência da baixa densidade relativa das cerâmicas PECH/MICRO-cloretos.

As cerâmicas obtidas a partir do pó processado pelo método de Pechini apresentam valores baixos de tensão de ruptura. A porosidade observada na sua microestrutura foi determinante para as medidas realizadas. As cerâmicas sinterizadas obtidas com o pó MICRO-cloretos, já mostrado no item 4.2.6.1, também teve um valor de tensão de ruptura igual ao medido para o pó PECH, um pouco mais de 60 MPa.

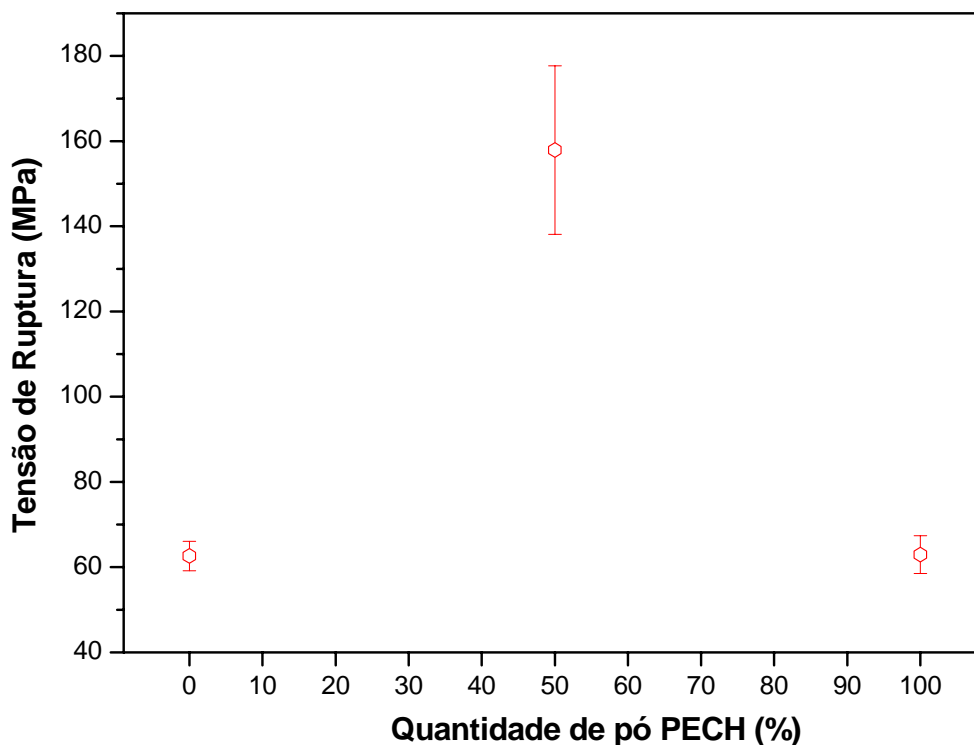


FIGURA 4.57 - Curva da resistência à ruptura pelo método de flexão em quatro pontos obtida para os pós do PECH, 50%PECH e MICRO-cloretos.

Apesar da porosidade residual oriunda do pó PECH ter impedido a densificação, a combinação deste pó com as partículas e agregados do pó MICRO-cloretos fez com que as cerâmicas obtidas a partir da mistura em igual quantidade destes dois pós apresentassem um valor médio de tensão de ruptura de 158 MPa. Embora seja um valor inadequado para o uso deste material como cerâmica estrutural, o valor obtido para a cerâmica 50%PECH é 2,5 vezes superior que o valor dos pós da qual foi originada.

#### 4.3.6.2 Dureza Vickers

A dureza Vickers das cerâmicas sinterizadas PECH, 50%PECH e MICRO-cloretos foram medidas por indentações Vickers produzidas nas superfícies retificada dessas cerâmicas e são apresentadas na Figura 4.58. Os valores obtidos representam a média de 3 medições feitas em cada amostra. O valor maior de dureza foi obtido na amostra sinterizada PECH (7 GPa). As cerâmicas processadas com os pós 50%PECH e MICRO-cloretos resultaram em valores de dureza semelhantes, um pouco acima de 4 GPa.

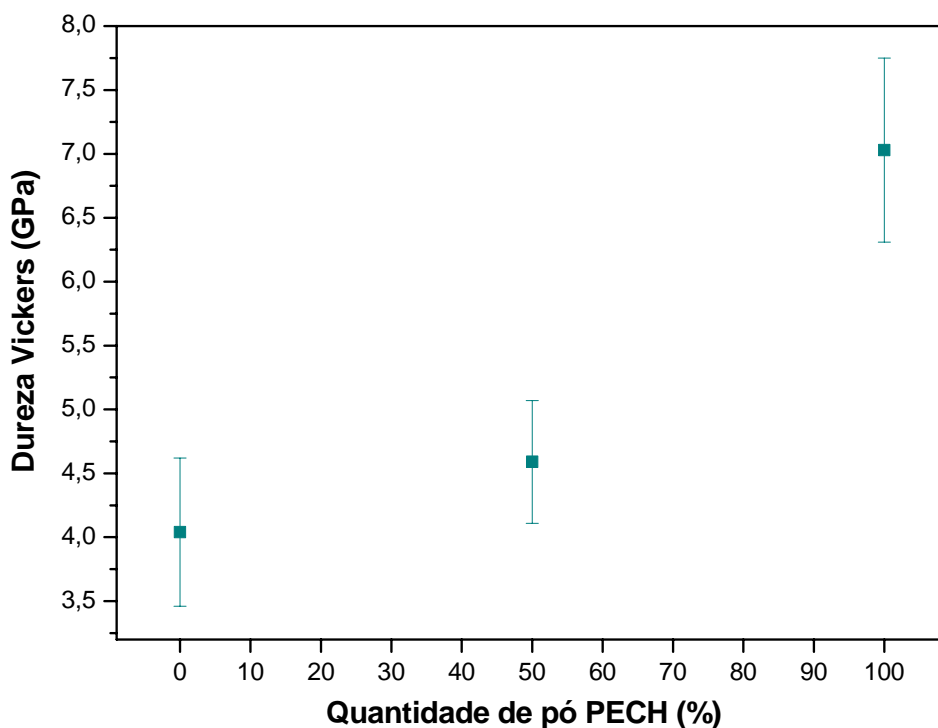


FIGURA 4.58 - Curva de dureza superficial Vickers em função da quantidade do pó PECH nas cerâmicas estudadas.

#### 4.3.6.3 Tenacidade à fratura

Os valores de tenacidade à fratura das cerâmicas sinterizadas e obtidas a partir do pó PECH e do pó 50%PECH são de 4,82 e 2,64  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , respectivamente. Este

resultado está relacionado aos valores baixos de densidade relativa resultante da porosidade observada nas microestruturas destas cerâmicas.

#### 4.4 Comparação das misturas ZYNC/MICRO-cloretos e PECH/MICRO-cloretos

Fazendo-se uma análise comparativa dos resultados obtidos para os dois tipos de misturas de pós, a densidade relativa após a prensagem isostática das misturas PECH/MICRO-cloretos atingiu maiores valores em todas as proporções produzidas, conforme mostrado na Tabela 4.22. O compacto produzido somente com o pó PECH também tem o seu valor de densidade superior ao valor do compacto do pó ZYNC. A combinação das diferentes distribuições do pó MICRO-cloretos e do pó PECH resultou em compactos com melhor densidade de empacotamento. A eficiência do pó PECH quando adicionado ao pó microparticulado pode ser atribuída aos tamanhos menores de partículas e de agregados deste pó. Porém, os agregados, que são formados por partículas fortemente unidas, presentes no pó PECH e que não foram destruídos durante a compactação, dificultaram a sinterização e contribuíram para a baixa densidade final das cerâmicas PECH/MICRO-cloretos, como também está mostrado na Tabela 4.22.

TABELA 4.22 - Comparação dos valores de densidade relativa após a prensagem isostática e após a sinterização das misturas de pós estudadas.

Proporção de pó PECH ou ZYNC na mistura (%)	Densidade relativa (Isostática) (%)		Densidade Relativa (sinterizado) (%)	
	PECH	ZYNC	PECH	ZYNC
10	53,2	46,6	-	-
20	51,1	46,1	-	81,3
50	55,1	50,6	75,5	94,5
100	49,4	46,8	78,3	89,2

No pó nanoparticulado ZYNC, ao contrario do pó PECH, os aglomerados que formam este pó foram eliminados ou tiveram o seu tamanho reduzido na prensagem dos

compactos, fato que influenciou na densificação das cerâmicas ZYNC/MICRO-cloretos, que resultaram em valores maiores de densidade relativa após a sinterização em comparação as cerâmicas PECH/MICRO-cloretos.

Nas propriedades mecânicas, embora somente as cerâmicas 50%PECH e 50%ZYNC possam ser comparadas, além das cerâmicas preparadas totalmente com o pó ZYNC e com o pó PECH, os melhores valores obtidos estão relacionados com a microestrutura das cerâmicas feitas com as misturas ZYNC/MICRO-cloretos, pois elas apresentaram-se com uma densificação maior (Tabela 4.23). A menor quantidade e tamanho de defeitos encontrados na microestrutura das cerâmicas ZYNC/MICRO-cloretos também contribuem para a superioridade na avaliação dos parâmetros de propriedades mecânicas. Diferentemente das cerâmicas PECH e 50%PECH, que por apresentarem elevada porosidade na microestrutura, tiveram os seus valores de propriedades mecânicas abaixo dos necessários para a utilização como cerâmicas estruturais.

TABELA 4.23 - Comparação dos valores de propriedades mecânicas das cerâmicas obtidas a partir das misturas de pós estudadas.

<b>Proporção de pó PECH ou ZYNC na mistura (%)</b>	<b>Resistência à ruptura [MPa]</b>		<b>Dureza Vickers [GPa]</b>		<b>Tenacidade à fratura [MPa.m<sup>1/2</sup>]</b>	
	PECH	ZYNC	PECH	ZYNC	PECH	ZYNC
50	158	233	4,6	9,9	2,6	3,4
100	63	344	7,1	14,0	4,8	5,6

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

- Para a obtenção de cerâmicas a partir de misturas de pós micro e nanoestruturados, são necessários os estudos da compactabilidade a verde e da dilatação térmica linear para as determinações dos parâmetros do processamento.
- O estudo da compactabilidade do pó nanoparticulado comercial (ZYNC) e do pó microparticulado obtido via co-precipitação a partir de cloretos (MICRO-cloretos) mostrou que as curvas de compactação são sensíveis ao aumento da densidade relativa das misturas realizadas, alterando o comportamento de acordo com a quantidade de pó ZYNC presente na composição.
- Nas determinações das propriedades mecânicas das misturas do pó nanoparticulado comercial (ZYNC) e do pó microparticulado MICRO-cloretos os melhores resultados foram obtidos para a composição de pós com 80 % de pó nanoparticulado ZYNC e 20 % de pó microparticulado MICRO-cloretos, que resultou nos valores de 404 MPa na resistência à ruptura por flexão, 12 GPa na dureza Vickers e 4,29 MPa.m<sup>1/2</sup> na tenacidade à fratura.
- Neste trabalho, o método de Pechini mostrou não ser adequado para obtenção de pós nanoparticulados. O tratamento térmico de calcinação provoca a formação de agregados com tamanhos na faixa micrométrica. Os tamanhos destes agregados podem ser reduzidos para a faixa submicrométrica, por moagem em moinho de alta energia. No entanto, este processo apresenta dificuldades no controle do processo de obtenção o que dificulta a reprodutibilidade das características físicas do pó. Desta forma, o método de obtenção de pós de zircônia por precipitação a partir de oxicloreto de zircônio apresenta uma viabilidade maior para a obtenção de pós de zircônia nanoparticulado.

- Os pós preparados a partir das misturas do pó microparticulado e do pó obtido pelo método de Pechini apresentaram um comportamento na compactabilidade bem parecido, apesar da diferente distribuição de tamanhos de partículas de cada pó e independente da quantidade de pó PECH adicionado ao pó microparticulado.
- As misturas PECH/MICRO-cloretos apresentaram melhor empacotamento de partículas em comparação as misturas ZYNC/MICRO-cloretos, resultando em maiores valores de densidade relativa na compactação isostática.
- As cerâmicas de zircônia PECH/MICRO-cloretos não apresentaram uma densificação completa após a sinterização (< 90 %), ocasionando em baixos valores nas propriedades mecânicas medidas.

O principal resultado deste trabalho foi a identificação de temas que necessitam de estudos mais sistemáticos para o seu entendimento, como as composições das misturas de pós micro e nanoparticulado e seus respectivos parâmetros de processamento e o estudo da sinterização de pós nanoparticulados.

### **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Investigar as características dos compactados e das cerâmicas sinterizadas das misturas dos pós ZYNC e MICRO-cloretos, na faixa de composição entre 60 e 100 % de pó nanoparticulado comercial, variando estes valores de 5 em 5 %.
- Estudar os pós sintetizados pelo método de Pechini quanto ao uso de tratamentos térmicos de secagem e calcinação utilizando fornos de microondas com objetivo de minimizar a quantidade de agregados presentes no pó.

- Estudar os comportamentos das curvas de compactação de pós de zircônia compostos por partículas aglomeradas ou por partículas agregadas e também as suas misturas.
- Desenvolver processos de retífica menos agressivos com o intuito de preservar a superfície da cerâmica a ser submetida a testes, e assim evitar o surgimento de defeitos (riscos, arrancamento de partículas, entre outros) que possam dificultar ou até mesmo introduzir erros nas medidas.





## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Koldayeva Y. **Estudo da estrutura e do comportamento mecânico de compósitos cerâmicos de Ce-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> total e parcialmente nanoestruturados**. Tese (Doutorado em Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2007 Em andamento.
- [2] Kuranaga, C.; Nono, M. C. A.; Silva, M. D.; Mineiro, S. L. Influence of porous microstructure on humidity sensing properties of ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ceramics. In: Brazil-MRS Meeting, 3., 2004, Foz do Iguaçu/PR. **Proceedings...** Rio de Janeiro: SBPMat, 2004.
- [3] Oliveira, R. M.; Nono, M. C. A.; Kuranaga, C. ; Mineiro, S. L.. Development of ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ceramic as soil humidity sensor for application in environmental monitoring. In: Brazil-MRS Meeting, 3., 2004, Foz do Iguaçu/PR. **Proceedings...** Rio de Janeiro: SBPMat, 2004.
- [4] Souza, J. V. C.; Nono, M. C. A.; Mineiro, S. L. Effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the microstructure and crystalline phase composition of zirconia ceramics. In: Brazil-MRS Meeting, 5., 2006, Florianópolis/SC. **Proceedings...** Rio de Janeiro: SBPMat, 2006.
- [5] Nono, M. C. A. **Cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina no sistema CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Ce-TZP)**. 140p. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA, São José dos Campos, 1990.
- [6] Freitas, D. **Desenvolvimento de uma cerâmica à base de zircônia dopada com concentrado de óxidos de ítrio e de terras raras para aplicação em sensores de oxigênio**. 119p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena - FAENQUIL, Lorena, 2000.
- [7] Kuranaga, C. **Obtenção de ZrO<sub>2</sub> dopada com concentrado de óxidos de ítrio e de terras raras**. 80p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena - FAENQUIL, Lorena, 1997.
- [8] Mineiro, S.L. **Processamento e caracterização de cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina estabilizada com mistura de óxidos de ítrio e de terras raras**. 86p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena - FAENQUIL, Lorena, 2000.
- [9] Fonseca, S. T.; Nono, M. C. A.; Cairo, C. A. A.. Microstructure study of alumina ceramics from powder mixtures of nano and microsized particles. **Materials Science Forum**, v.530, p.661-664, 2006.

- [10] Robert, C. L.; Ansart, F.; Deloget, C.; Gaudon, M.; Rousset, A. Powder synthesis of nanocrystalline  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  via a polymerization route. **Materials Research Bulletin**, v.36, p.2083-2101, 2001.
- [11] Quinelato, A. L.; Longo, E.; Perazolli, L. A. and Varela, J. A. Effect of ceria content on the sintering of  $ZrO_2$  based ceramics synthesized from a polymeric precursor. **Journal of the European Ceramic Society**, v.20, p.1077-1084, 2000.
- [12] Silva, M. B. F. **Balanço mineral brasileiro 2001**. Disponível em: <[http://www.dnrm.gov.br/mostra\\_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=361](http://www.dnrm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=361)>. Acesso em 06 set. 2006.
- [13] Stevens, R. **Zirconia and zirconia ceramics**. 2 ed. Twickenham: Magnesium Elektron Publication, n.113, 1986.
- [14] Oliveira, A. P. A.; Torem, M.L. Produção de pós de zircônia por precipitação. **Metalurgia & materiais**, v. 51, n. 444, p.702-708, 1995.
- [15] Norman, C.J.; Jones, S.L.; Leigh, B.M. The preparation of zirconia powders. **Trans. Brit. Ceram. Soc.**, v.85, p.173-174, 1986.
- [16] Stubican, V. S.; Hink, R. C.; Ray, S. P. Phase equilibriums and ordering in the system zirconia-yttria. **Journal of the American Ceramic Society**, v.61, n.1-2, p.17-21, 1978.
- [17] Luo, J.; Stevens, R. Tetragonality of nanosized 3Y-TZP powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v.82, n.7, p.1922-1924, 1999.
- [18] Montanaro, L.; Ferroni, L.; Pagliolico, S. Influence of calcination temperature on the microstructure and mechanical properties of a gel-derived and sintered 3 mol% Y-TZP material. **Journal of the American Ceramic Society**, v.79, n.4, p.1034-1040, 1996.
- [19] 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**, v.18, p.1201-1210, 1998.
- [20] Norman, C. J.; Jones, S. L. **Questions on the formation & transformation of zirconium oxide**. Magnesium Elektron Inc Publication. Disponível em: <<http://www.zrchem.com/pdf/MEL7010.pdf>> Acesso em 12 abr. 2006.
- [21] Subbarao, E. C. Grain size effects in advanced ceramics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.133, p.3-11, 1998.

- [22] Jansen, S. R.; Winnubst, A. J. A.; He, Y. J.; Verweij, H.; van der Varst, P. G. Th.; de With, G. Effects of grain size and ceria addition on ageing behaviour and tribological properties of Y-TZP ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v.18, n.5, p.557-563, 1998.
- [23] 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**, v.249, p.251-255, 1997.
- [24] Shi, Y.; Huang, X.; Yan, D. Toughening of hot pressed ZrSiO<sub>4</sub> ceramics by addition of Y-TZP. **Materials Letters**, v.35, p.161-165, 1998.
- [25] Khor, K. A.; Yang, J. Lattice parameters, tetragonality (c/a) and transformability of tetragonal zirconia phase in plasma-sprayed ZrO<sub>2</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings. **Materials Letters**, v.31, p.23-27, 1997.
- [26] Hirano, M.; Watanabe, S.; Kato, E.; Mizutani, Y.; Kawai, M.; Nakamura, Y. Fabrication, electrical conductivity and mechanical properties of Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped tetragonal zirconia ceramics. **Solid State Ionics**, v.111, p.161-169, 1998.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 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 Science**, v.20, n.10, p.3479-3486, 1985.
- [30] Swain, M. V. Structure and properties of ceramics. In: Cahn, R.W.; Haasen, P.; Kramer, E.J. (Editors). **Materials science and technology - a comprehensive treatment**. Weinheim, Wiley-VCH, v.11, p.414-419, 1994.
- [31] Mamott, G.T. et al. Dynamic studies of zirconia crystallization. **Journal of Material Science**, v.26, p.4054-4061, 1991.
- [32] Ruf, H.; Evans, A. G. Toughening by monoclinic zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v.66, n.5, p.328-323, 1983.
- [33] 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.

- [34] Evans, A. G.; Faber, K. T. Crack-growth resistance of microcracking brittle materials. **Journal of the American Ceramic Society**, v.67, n.4, p.255-260, 1984.
- [35] Reed, J. S.; Lejus, A. M. Effect of grinding and polishing on near surface phase transformations in zirconia. **Materials Research Bulletin**, v.12, p.949-954, 1977.
- [36] Evans, A. G. Engineering property requirements for high performance ceramics. **Mater. Sci. Eng.**, v.71, p.2-3, 1995.
- [37] 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: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT, 12., 1996, Águas de Lindóia/SP. **Anais...** Águas de Lindóia: CBECIMAT, 1996.
- [38] Benedetti, A.; Fagherazzi, G.; Pinna, F.; Polizzi, S. Structural properties of ultra-fine zircônia powders obtained by precipitation methods. **Journal of Materials Science**, v.25, p.1473-1478, 1990.
- [39] 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**. 91p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - FTI FAENQUIL/CEMAR, Lorena, 1991.
- [40] Wang, F. F. Y. **Treatise on materials science and technology: ceramic fabrication processes**. New York: Academic Press, v.9, 1976.
- [41] Subhash, G.; Nemat-Nasser, S. Uniaxial stress behaviour of Y-TZP. **Journal of Materials Science**, v.28, p.5949-5952, 1993.
- [42] Gomes, U. U. **Tecnologia dos pós: fundamentos e aplicações**. Natal: Editora Universitária - UFRN, 1993.
- [43] Piorino, F. N. **Sobre as variáveis que afetam a avaliação do módulo de ruptura em ensaios de flexão**. 153p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - UFSCar, São Carlos, 1990.
- [44] Tseng, W. J.; Liu, D.; Hsu, C. Influence of stearic acid on suspension structure and green microstructure of injection-molded zirconia ceramics. **Ceramics International**, v.25, p.191-195, 1999.
- [45] Thummler, F.; Oberacker, R. **An introduction to powder metallurgy**. London: The Institute of Materials, 1993.
- [46] Lenel, F. V. **Powder metallurgy - principles and applications**. New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1980.

- [47] German, R. M. **Powder metallurgy science**. 2. ed., New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1994.
- [48] Silva, A. P.; Segadães, A. M.; Devezas, T. C. Aplicação de métodos estatísticos na otimização da densidade de empacotamento de distribuições de pós de alumina. **Cerâmica**, v.50, p.345-354, 2004.
- [49] Messing, G. L.; Markhoff, C. J.; McCoy, L. G. Characterization of Ceramic Powder Compaction. **Pennsylvania State University**, v.61, n.8, 1982.
- [50] 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, n.8, p.2173-2183, 1992.
- [51] Mineiro, S. L.; Nono, M.C.A.; Kuranaga, C.; Mattos, M.L.B. Sintering behavior of tetragonal zirconia ceramic stabilized with yttria and rare earth oxide (YRE) mixtures. **Materials Science Forum**, v.416-418, p.609-614, 2003.
- [52] Hirano, M.; Inagaki, M.; Mizutani, Y; Nomura, K.; Kawai, M.; Nakamura, Y. Mechanical and electrical properties of Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped zirconia ceramics improved by postsintering with HIP. **Solid State Ionics**, v.133, p.1-9, 2000.
- [53] Khor, K. A.; Gu, Y. W. Hot isostatic pressing of plasma sprayed yttria-stabilized zirconia. **Materials Letters**, v.34, p. 263-268, 1998.
- [54] Sadangi, R. K.; Shukla, V.; Kear, B. H. Processing and properties of ZrO<sub>2</sub>(3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v.23, p.363-368, 2005.
- [55] 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**, v.38, p.190-196, 1999.
- [56] Ramakrishnan, K. N. Powder particle size relationship in microwave synthesized ceramic powders. **Materials Science and Engineering: A**, v.259, n.1, p.120-125, 1999.
- [57] Luo, J.; Adak, S.; Stevens, R. Microstructural evolution and grain growth in the sintering of 3Y-TZP ceramics. **Journal of Materials Science**, v.33, p.5301-5309, 1998.
- [58] Bravo-Leon, A.; Morikawa, Y.; Kawahara, M.; Mayo, M. J. Fracture toughness of nanocrystalline tetragonal zirconia with low yttria content. **Acta Materialia**, v.50, p.4555-4562, 2002.

- [59] Zhang, Y. W.; Tang, M.; , Jin, X.; Liao, C. S.; Yan, C. H. Polymeric adsorption behavior of nanoparticulate yttria stabilized zirconia and the deposition of as-formed suspensions on dense  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates. **Solid State Sciences**, v.5, p.435–440, 2003.
- [60] Espitia-Cabrera, I. et al. Synthesis of nanostructured zirconia electrodeposited films on AISI 316L stainless steel and its behaviour in corrosion resistance assessment. **Materials Letters**, v.58, p.191–195, 2003.
- [61] Robert, C. L.; Ansart, F.; Deloget, C.; Gaudon, M.; Rousset, A. Dense yttria stabilized zirconia: sintering and microstructure. **Ceramics International**, v.29, p.151-158, 2003.
- [62] Allen, A. J. et al. Sintering studies of nanophase ceramics oxide using small angle scattering. **Ceramics International**, v.22, p.275-280, 1996.
- [63] Gutiérrez-Mora, F.; Domínguez-Rodríguez, A.; Jiménez-Melendo, M. Plasticity of nanocrystalline yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals. **Journal of the European Ceramic Society**, v.22, p.2615-2620, 2002.
- [64] 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**, v.16, p.945-952, 1996.
- [65] Ramamoorthy, R.; Viswanath, R. N.; Ramasamy, S. Synthesis and study of nanostructured yttria stabilized zirconia. **Nanostructured Materials**, v.6., p.337-340, 1995.
- [66] Hench, L. L.; West, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v.90, p.33-72, 1990.
- [67] Bokhimi; Morales, A; Lopes, T; Gomez, R. Crystalline structure of MgO<sub>2</sub> prepared by the sol-gel technique with different hydrolysis catalysts. **Journal of Solid State Chemistry**, v.115, n.2, p.411-415, 1995.
- [68] 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**, v.57, p.2792–2797, 2003.
- [69] Nitsche, R.; Winterer, M.; Hahn, H. Structure of nanocrystalline zirconia and yttria. **Nanostructured Materials**, v.6, p.679-682, 1993.
- [70] Betz, U.; Sturm, A.; Loeffler, J. F.; Wagner, W.; Wiedenmann, A.; Hahn, H. Low-temperature isothermal sintering and microstructural characterization of nanocrystalline zirconia ceramics using small angle neutron scattering. **Nanostructured Materials**, v.12, p.689-692, 1999.

- [71] Vijayakumar, M; Selvasekarapandian, S. et-al. Synthesis and ion dynamics studies of nanocrystalline Mg stabilized zirconia. **Physica B**, v.334, p.390-397, 2003.
- [72] Qian, Z. and Shi, J.L. Characterization of pure and doped zirconia nanoparticles with infrared transmission spectroscopy. **Nanostructured Materials**, v.10, p.235-244, 1998.
- [73] Vasylykiv, O.; Sakka Y. Synthesis and colloidal processing of zirconia nanopowder. **Journal of the American Ceramic Society**, v.84, n.11, p.2489-94, 2001.
- [74] Tarjat, J.; Fernández, J. F.; Moure, C.; Durán, P. Influence of seeding on the crystallization kinetics of air-calcined Y-TZP gel-derived precursors. **Materials Research Bulletin**, v.32, n.11, p.1525-1533, 1997.
- [75] Shan, H.; Zhang, Z. Preparation of nanometre-sized  $ZrO_2/Al_2O_3$  powders by heterogeneous azeotropic distillation. **Journal of the European Ceramic Society**, v.17, p.713-717, 1997.
- [76] Groza, J. R.; Dowding, R. J. Nanoparticulate materials densification. **Nanostructured Materials**, v.7, p.749-768, 1996.
- [77] Vaben, R.; Stover, D. Processing and properties of nanophase ceramics. **Journal of Materials Processing Technology**, v.92, n.93, p.77-84, 1999.
- [78] Pedzich, Z.; Haberko, K. Coprecipitation conditions and compaction behaviour of Y-TZP nanometric powders. **Ceramics International**, v.20, p.85-89, 1994.
- [79] Groza, J. R. Nanosintering. **Nanostructured Materials**, v.12, p.987-992, 1999.
- [80] Srdic, V. V.; Winterer, M.; Hahn, H. Sintering behavior of nanocrystalline zirconia doped with alumina prepared by chemical vapor synthesis. **Journal of the American Ceramic Society**, v.83, n.8, p.1853-1860, 2000.
- [81] Markmann, J.; Tschöpe, A.; Birringer, R. Low temperature processing of dense nanocrystalline yttrium-doped cerium oxide ceramics. **Acta Materialia**, v.50, p.1433-1440, 2002.
- [82] Merkert, P.; Hahn, H.; Rodel, J. Sintering behaviour of nanocrystalline  $Y_2O_3$ . **Nanostructured Materials**, v.12, p.701-704, 1999.
- [83] Kanters, J; Eisele, U.; Rodel, J. Effect of initial grain size on sintering trajectories. **Acta Materialia**, v.48, p.1239-1246, 2000.



- [84] Winterer, M. **Nano-crystalline ceramics: synthesis and microstructure**. New York: Ed. Springer, p.90-96, 2002.
- [85] Boutz, M. M. R.; Olde Scholtenhuis, R. J. M.; Winnubst, A. J. A.; Burggraaf, A. J. Preparation, microstructural control and superplasticity of nanostructured yttria/ceria stabilised tetragonal zirconia ceramics. In: Freer, R. (Ed.). **Nanoceramics** - british ceramic proceedings. London: The Institute of Materials, p.75-86, 1993.
- [86] Skandan, G. Processing of nanostructured zirconia ceramics. **Nanostructured Materials**, v.5, n.2, p.111-126, 1995.
- [87] Martin, C. L.; Bouvard, D. Isostatic compaction of bimodal powder mixtures and composites. **International Journal of Mechanical Sciences**, v.46, p.907-927, 2004.
- [88] Lam, D. C. C. Packing model for bimodal particle packing with aligned fibers. **Journal of Materials Processing Technology**, v.79, p.170-176, 1998.
- [89] Liu, S.; Ha, Z. Prediction of random packing limit for multimodal particle mixtures. **Powder Technology**, v.126, p.283-296, 2002.
- [90] Jones, M. I.; Valecillos, M. C.; Hirao, K.; Yamauchi, Y. Grain growth in microwave sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics sintered from different starting powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v.22, p.2981-2988, 2002.
- [91] Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. **Adsorption by powders and porous solids**. London: Academic Press, 1999.
- [92] Cilas Laser Particle Size Analyzers. **Fraunhofer theory**. Disponível em: <<http://www.cilas.com/theory/ffrau.html>>. Acesso em 16 fev. 2007.
- [93] Woolfson, M. M. **An introduction to X-ray crystallography**. 2. ed., Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- [94] JCPDS. **Selected powder diffraction data for metals and alloys**. Newton Square, PA: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1978.
- [95] Goldstein, J. I. et al. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. 2. ed., New York: Plenum Press, 1992.
- [96] Mineiro, S. L.; Kuranaga, C.; Nono, M. C. A.; Freitas, D. Study of the compaction behavior of stabilized zirconia added with yttria and rare earth oxides concentrate co-precipitated powders. In: International Latin-American Conference on Powder Technology, 2., 1999, Foz do Iguaçu/PR. **Proceedings...** São Paulo: ABC - Associação Brasileira de Cerâmica, 1999.

- [97] Mineiro, S. L.; Nono, M. C. A.; Kuranaga, C.; Freitas, D. Compaction properties of yttria and rare earth oxides doped zirconia synthesized by coprecipitation method. **Key Engineering Materials**, v.189-191, p. 54-59, 2001.
- [98] Varela, J. A.; Whittemore, O. J. Uso de porosimetria de mercúrio para caracterização física durante a sinterização de compactos cerâmicos. **Cerâmica**, v.28, n.152, 1982.
- [99] Whittemore, O.J Mercury Porosimetry of Ceramics. **Powder Technology**, v.29, p.167-175, 1981.
- [100] Evans, P. A.; Stevens, R.; BinneR, J. G. P. Quantitative X-ray diffraction analysis of polymorphic mixes of pure zirconia. **British Ceramic Transactions Journal**, v.83., p.39-43, 1984.
- [101] Batchelor, W. J.; Finlayson, T.R.; Kelly, G. L. Monoclinic phase measurement in Mg-PSZ using X-ray diffraction. **Journal of the American Ceramic Society**, v.79, n.9, p.2477-2480, 1996.
- [102] Toraya, H., Yoshimura, M., Somiya, S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO<sub>2</sub> system by X-ray diffraction. **Journal of the American Ceramic Society**, v.67, n.6, p.119-121, 1984.
- [103] Anton, R. J.; Subhash, G. Dynamic Vickers indentation of brittle materials. **Wear**, v.239, p.27-35, 2000.
- [104] Chantikul, P., Anstis, G. R., Lawn, B. R., Marshall, D. B. A Critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: II, strength method. **Journal of the American Ceramic Society**, v.64, n.9, p.539-543, 1981.
- [105] Gogotsi, G. A. Mechanical behaviour of yttria- and ferric oxide-doped zirconia at different temperatures. **Ceramics International**, v.24, p.589-595, 1998.
- [106] Piorino, F. N.; 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**, v.36, n.245, 1990.
- [107] Evans, A. G.; Charles, E. A. Fracture toughness determinations by indentation. **Journal of the American Ceramic Society**, v.59, n.7-8, p.371-372, 1976.
- [108] Ribeiro, S.; Strecker, K.; Vernilli, F.J. Uso da técnica de dilatométrica no estudo de efeito de diferentes aditivos na sinterização de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. **Cerâmica**, v.46, n.297, 2000.

- [109] Tosoh Advanced Ceramics. **Zirconia powders basic grades**. Disponível em: <[http:// www.tosoh.com/Products/basic2\\_grades.htm](http://www.tosoh.com/Products/basic2_grades.htm)>. Acesso em 16 jan. 2007.
- [110] Cottom, B. A.; Mayo, M. J. Fracture toughness of nanocrystalline ZrO<sub>2</sub>-3% mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> determined by Vickers indentation. **Scripta Materialia**, v.34, n.5, p.809-814, 1996.
- [111] Vasylykiv, O.; Sakka Y.; Skorokhod, V. V. Low-temperature processing and mechanical properties of zirconia and zirconia–alumina nanoceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v.86, n.2, p.299-304, 2003.
- [112] Schwartz, M. M. **Handbook of structural ceramics**. New York: McGraw-Hill, 1992.
- [113] Zhang, Y.; Li, A.; Yan, Z.; Xu, G.; Liao, C.; Yan, C. (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.85</sub>(REO<sub>1.5</sub>)<sub>0.15</sub> (RE=Sc, Y) solid solutions prepared via three Pechini-type gel routes: 1 - gel formation and calcination behaviors. **Journal of Solid State Chemistry**, v.171, p.434–438, 2003.
- [114] Mineiro, S. L.; Nono, M. C. A.; Kuranaga, C Synthesis and characterization of yttria-stabilized zirconia nanometric powder. In: Brazil-MRS Meeting, 3., 2004, Foz do Iguaçu/PR. **Proceedings...**, Rio de Janeiro: SBPMat, 2004.
- [115] Chevalier, J.; Drouin, J. M.; Cales, B. Low temperature ageing of 3Y-TZP: influence of microstructure. **Key Engineering Materials**, v.132-136, p.635-638, 1997.
- [116] Srdic, V. V.; Radonjic, L. Synthesis and sintering behavior of nanocrystalline ZrO<sub>2</sub>-3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders. **Key Engineering Materials**, v.132-136, p.45-48, 1997.

## ANEXO A

### TRABALHOS PUBLICADOS E APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Mineiro, S. L.; Nono, M. C. A.; Kuranaga, C.; Vieira, R. A. Utilização do método Pechini para a obtenção de pós de zircônia dopada com ítria. In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto Alegre-RS. Anais do congresso, 2004.

Mineiro, S. L.; Nono, M. C. A. Desenvolvimento e estudo das propriedades mecânicas de cerâmicas de zircônia-ítria total e parcialmente nanoestruturadas. INPE-11663-PUD/154, 2004.

Mineiro, S. L.; Nono, M. C. A.; Kuranaga, C. Synthesis and characterization of yttria-stabilized zirconia nanometric powder. In: III Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – Brazilian MRS Meeting, 2004, Foz do Iguaçu-PR, 2004.

Mineiro, S. L.; Nono, M. C. A.; Kuranaga, C. Behaviour of yttria-zirconia nanopowder during compaction. In: IV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - Brazilian MRS Meeting. Recife-PE, 2005.

Mineiro, S. L.; Nono, M. C. A.; Kuranaga, C. Sintering properties of  $ZrO_2$ -3 mol %  $Y_2O_3$  obtained by mixture of nano and microcrystalline powders. In: Fifth International Latin American Conference on Powder Technology – PTECH, Costa do Sauípe-BA, 2005.

Mineiro, S. L.; Nono, M. C. A. Effect of high-energy grinding on yttria-zirconia powder deagglomeration. In: V Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – Brazilian MRS Meeting. Florianópolis-SC, 2006.

Mineiro, S. L.; Nono, M. C. A.; Kuranaga, C. Sintering properties of  $ZrO_2$  - 3 Mol %  $Y_2O_3$  obtained from mixture of nano and microcrystalline powders. *Materials Science Forum*, v. 530-531, p. 456-460, 2006.

Mineiro, S. L.; Nono, M. C. A. Compaction behaviour of yttria-zirconia powders obtained from micro and nanoparticles mixtures. Trabalho aceito para apresentação no Sixth International Latin American Conference on Powder Technology – PTECH. Búzios-RJ, 2007.

## **PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE**

### **Teses e Dissertações (TDI)**

Teses e Dissertações apresentadas nos Cursos de Pós-Graduação do INPE.

### **Manuais Técnicos (MAN)**

São publicações de caráter técnico que incluem normas, procedimentos, instruções e orientações.

### **Notas Técnico-Científicas (NTC)**

Incluem resultados preliminares de pesquisa, descrição de equipamentos, descrição e ou documentação de programa de computador, descrição de sistemas e experimentos, apresentação de testes, dados, atlas, e documentação de projetos de engenharia.

### **Relatórios de Pesquisa (RPQ)**

Reportam resultados ou progressos de pesquisas tanto de natureza técnica quanto científica, cujo nível seja compatível com o de uma publicação em periódico nacional ou internacional.

### **Propostas e Relatórios de Projetos (PRP)**

São propostas de projetos técnico-científicos e relatórios de acompanhamento de projetos, atividades e convênios.

### **Publicações Didáticas (PUD)**

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

### **Publicações Seriadas**

São os seriados técnico-científicos: boletins, periódicos, anuários e anais de eventos (simpósios e congressos). Constam destas publicações o Internacional Standard Serial Number (ISSN), que é um código único e definitivo para identificação de títulos de seriados.

### **Programas de Computador (PDC)**

São a seqüência de instruções ou códigos, expressos em uma linguagem de programação compilada ou interpretada, a ser executada por um computador para alcançar um determinado objetivo. São aceitos tanto programas fonte quanto executáveis.

### **Pré-publicações (PRE)**

Todos os artigos publicados em periódicos, anais e como capítulos de livros.