



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

**CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA E DAS PROPRIEDADES  
MECÂNICAS DE CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA PARCIALMENTE  
NANOESTRUTURADAS EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PARA  
APLICAÇÕES ESPACIAIS.**

RELATÓRIO PARCIAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA  
(PIBIC/CNPq/INPE)

André Luiz Guerra Fernandes (USP - EEL, Bolsista PIBIC/CNPq)

E-mail: [guerra.andre1@gmail.com](mailto:guerra.andre1@gmail.com)

José Eduardo de Góes Antunes1 (EEL, Bolsista PIBIC/CNPq)

E-mail: [jeduardo.antunes@gmail.com](mailto:jeduardo.antunes@gmail.com)

Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono (LAS/CTE/INPE, Orientadora)

E-mail: [maria@las.inpe.br](mailto:maria@las.inpe.br)

Dr. José Vitor Candido de Souza (LAS/CTE/INPE, Co-Orientador)

E-mail: [vitor@las.inpe.br](mailto:vitor@las.inpe.br)

COLABORADOR

Dr. Sergio Luiz Mineiro (LAS/CTE/INPE)

JULHO DE 2008

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

LAS: Laboratório Associado de Sensores e Materiais

CTE: Centro de Tecnologias Especiais

**CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA E DAS PROPRIEDADES  
MECÂNICAS DE CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA PARCIALMENTE  
NANOESTRUTURADAS EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PARA  
APLICAÇÕES ESPACIAIS.**

Autor: André Luiz Guerra Fernandes

Iniciação Científica na área de Engenharia e Tecnologia Espaciais, orientado  
pela Prof<sup>a</sup>. Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça. Agradeço pela minha vida, minha inteligência, minha família e meus amigos;

Agradeço ao CNPq pela concessão da bolsa de iniciação científica, que me permitiu realização do projeto de Caracterização da Microestrutura e das Propriedades Mecânicas de Cerâmicas de Zircônia Parcialmente Nanoestruturadas em Função da Quantidade de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, para Aplicações Espaciais; Ressaltando sua parcela no fomento no campo da ciência e tecnologia no País.

Agradeço à minha orientadora Prof<sup>a</sup> Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono, pela oportunidade, orientação, colaboração e companheirismo;

Agradeço ao Co-Orientador Dr. José Vitor Candido de Souza, que me ajudou durante todo o processo de confecção das amostras e na análise dos resultados;

Agradeço ao LAS/CTE/INPE, pela utilização de suas instalações na confecção desse trabalho;

Aos colegas e amigos do LAS/CTE/INPE, pelo apoio e companheirismo;

Agradeço aos meus pais, por me apoiar e acreditar no meu potencial.

## RESUMO

Nos últimos anos os materiais cerâmicos estruturais vêm apresentando uma contínua evolução e ampliação do campo de utilização, já sendo utilizados como componentes estruturais nas indústrias aeronáuticas, aeroespaciais, nucleares, biomédicas, petroquímicas, automotivas, etc. Dentre esses materiais se destaca as cerâmicas a base de zircônia e suas fases; tetragonal, cúbica e monoclinica, que despertam grandes interesses industriais pelas suas importantes propriedades. Essas fases são estáveis em temperatura ambiente dependendo dos tipos de dopantes e temperaturas utilizadas em seus processamentos. Entre as fases citadas acima, a tetragonal apresenta decisiva vantagem para aplicações espaciais, devido a sua transformação de tetragonal para monoclinica quando submetida a determinadas cargas e condições ambientais, além de apresentar leveza, baixa condutividade térmica, resistência ao desgaste, baixo coeficiente de atrito, etc. Isso faz com que a zircônia na fase tetragonal se adapte a várias condições de solicitações sem fraturar, promovendo transformações e adaptações ao meio solicitado, razão que dá a essa cerâmica uma possível conotação de um material “camaleão”.

O objetivo desse projeto foi desenvolvimento, caracterização da microestrutura e das propriedades mecânicas de cerâmicas de zircônia parcialmente nanoestruturadas em função da quantidade de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , para aplicações espaciais. A utilização da nióbia como dopante em quantidades variadas tem como objetivo promover estabilização da fase tetragonal, com conseqüentes características para aplicações espaciais.

Foram desenvolvidas 4 composições à base de  $\text{ZrO}_2$  com quantidades de 5, 10, 15 e 20 wt %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , com objetivos de obter cerâmicas densas. As composições foram sinterizadas pelo processo de sinterização normal na temperatura de 1300 °C. Os resultados obtidos mostraram a estabilização de fases diferentes da fase monoclinica da  $\text{ZrO}_2$ , no campo  $2\theta = 32^\circ$ , o que pode caracterizar como fase tetragonal e/ou ortorrômbica. As propriedades obtidas nessas cerâmicas são promissoras para aplicações em componentes estruturais de satélites com importante redução de custo,

motivado pelo uso de um dopante nacional, que possui custo muito mais reduzido do que outros dopantes importados.

Em etapas posteriores serão realizados estudos das propriedades mecânicas das cerâmicas obtidas.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE TABELAS	
LISTA DE SIMBOLOS	
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	12
1.1 –Objetivo.....	12
1.2 –Justificativas.....	13
1.3 –Revisão Bibliográfica.....	14
1.3.a – Aplicações de Materiais Cerâmicos nas Indústrias Espaciais.....	14
CAPITULO 2 – CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA.....	15
2.1– Estrutura cristalina da zircônia.....	15
2.1.a - zircônia monoclinica.....	15
2.1.b - zircônia tetragonal.....	16
2.1.c– zircônia cúbica.....	17
2.2– TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA.....	18
CAPÍTULO 3 – COMPÓSITOS A BASE DE ZIRCONIA E NIÓBIA.....	20
CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
4.1 – Preparação das Amostras.....	21
4.1.a – Compactação das pastilhas por prensagem uniaxial.....	21
4.1.b – Compactação dos corpos cerâmicos por prensagem isostática.....	22
4.2–Sinterização.....	22
4.3 – Caracterização das amostras sinterizadas.....	22
4.3.a– Fases presentes.....	22
4.3.b – Microscopia eletrônica de varredura.....	23
CAPITULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	24
5.1– Caracterização das fases presentes nos pós de partida.....	26
5.2 – Análise por Difração de Raios X.....	24
5.3 – Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	25
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES.....	28
CAPITULO 7 – ETAPAS FUTURAS.....	28
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	29

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 – Estrutura cristalina da zircônia monoclínica.  
Figura 2.2 – Estrutura cristalina da zircônia tetragonal.  
Figura 2.3 – Estrutura cristalina da zircônia cúbica  
Figura 2.4 – Diferentes estruturas cristalinas da  $ZrO_2$  cúbica, tetragonal e monoclínica.  
Figura 4.1 – Difractogramas de raios X da zircônia monoclínica e nióbio.  
Figura 4.2 – Difractogramas de raios X da zircônia monoclínica e nióbio.  
Figura 4.3 – Difractogramas de raios X das cerâmicas n-PZT-3Y.  
Figura 4.4 - Fases cristalinas presentes na amostra I  
Figura 4.5– Fases cristalinas presentes na amostra III  
Figura 4.6– Fases cristalinas presentes na amostra IV  
Figura 4.7 – Fotomicrografia das amostras I  
Figura 4.8 – Fotomicrografia das amostras III  
Figura 4.9– Fotomicrografia da amostra IV

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 2.1 - Características dos polimorfos da zircônia.

Tabela 4 - Composição da mistura utilizada na execução do trabalho.



## LISTA DE SÍMBOLOS

ZrO<sub>2</sub> – Zircônia ou Óxido de Zircônio

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Nióbia ou Óxido de Nióbio

Cu-K<sub>α</sub> – Radiação característica em análises de raios X

λ- Comprimento de onda

CaO – Óxido de Cálcio

MgO – Óxido de Magnésio

CeO<sub>2</sub> – Óxido de Cério

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Ítria ou Óxido de Ítrio

d –Distância

°C – Temperatura em graus Celsius

MPa – Megapascal

min. – Minutos

nm – Nanômetros

μm – Micrômetros

mm – Milímetros

rpm – rotações por minuto

## **1 – INTRODUÇÃO**

No desenvolvimento de novos materiais para aplicações espaciais, grandes esforços vêm sendo feitos pelos pesquisadores, direcionados às novas aplicações que atendam os mercados mundiais. A corrida espacial e o recente desequilíbrio na natureza trouxeram aos olhos do mundo a necessidade de novos desenvolvimentos que permitam novos caminhos, aprimorando técnicas e produzindo novos materiais. Além desses fenômenos, vieram também novas implicações, tais como segredo industrial, necessidade de competitividade, fazendo com que cada país busque novas rotas de desenvolvimento e processamento de materiais.

Dentro deste contexto, faz-se necessário que o Brasil desenvolva seus próprios métodos de produção e avalie as aplicações espaciais desses materiais, sendo que, atualmente o Brasil importa integralmente esses materiais, elevando os custos dos processos de fabricações de satélites. O mercado de novos materiais e tecnologias aparece como fator predominante ao desenvolvimento da ciência e tecnologia espacial em nosso país. Esse projeto tem como objetivo a evolução do conhecimento científico e tecnológico do país no desenvolvimento e caracterização de materiais à base de  $ZrO_2$  parcialmente nanoestruturadas em função da quantidade de  $Nb_2O_5$ , para aplicações espaciais.

Portanto, espera-se obter materiais que apresentem importantes propriedades, e que sejam materiais de soluções ao desenvolvimento espacial brasileiro.

### **1.1 – OBJETIVOS**

O presente trabalho tem como objetivo a caracterização da microestrutura e das propriedades mecânicas de cerâmicas de zircônia parcialmente nanoestruturadas em função da quantidade de  $Nb_2O_5$ , para possíveis aplicações na área de engenharia e tecnologia espaciais, a fim de atingir os seguintes requisitos:

- Avaliar a compactabilidade e a sinterabilidade dos pós com tamanhos de partículas nanométricas e micrométricas;
- Avanços científicos em propriedades físicas e mecânicas (microestrutura com tendência homogênea, baixa porosidade, fase tetragonal, etc.).

- Produzir produtos tecnológicos com custo reduzidos para utilização em indústrias espaciais.

## **1.2 – JUSTIFICATIVAS**

Com o atual desenvolvimento das indústrias aeroespacial e espacial, crescem também as necessidades de desenvolvimentos de novos materiais e processos de fabricação. Dentre os mais importantes materiais, destacam-se os materiais cerâmicos, que possuem propriedades importantes como: resistência à corrosão e oxidação, estabilidade térmica e química, resistência ao desgaste, entre outras. Esses materiais são os de maior abundância na crosta terrestre. Assim, o domínio da tecnologia de desenvolvimento desses materiais é muito importante para as indústrias de caráter estratégico. Os desenvolvimentos de produtos desses materiais são de grande importância ao país. As aplicações de materiais cerâmicos são cada vez mais empregadas, destacando-se as chamadas aplicações severas, que tem por características ambientes com alta temperatura, meios corrosivos, ambientes de oxidação, resistência ao desgaste, etc. Outras importantes características dos materiais cerâmicos são as possibilidades de redução de custo dos componentes, através melhoria do tempo de vida. No entanto, a tecnologia de produção e aplicação desses materiais em escala industrial pertence a um pequeno grupo de empresas internacionais, as quais desenvolvem e comercializam seus produtos reduzindo e dificultando o acesso a essa tecnologia.

Espera-se, que esse projeto promova avanços no desenvolvimento de materiais cerâmicos a base de zircônia para aplicações aeroespacial e aeronáutica, com conseqüente melhoria de propriedades a partir do controle rigoroso das etapas de processamento.

Apesar das vantagens prescritas anteriormente, e de existir um mercado em plena expansão no campo desses materiais, no Brasil, não existem estudos relacionados à fabricação de produtos cerâmicos para aplicação prática em componentes aeroespaciais, objetivo da presente proposta. Atualmente, os materiais cerâmicos utilizados nos satélites são produzidos em sua totalidade no exterior, sendo estrategicamente

interessante o domínio da tecnologia de fabricação desses produtos no Brasil. Desta forma, pode-se evitar, ou reduzir, a sua importação, favorecendo o custo final destes produtos.

## **2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 – Aplicações de materiais cerâmicos nas indústrias espaciais**

Com novas buscas espaciais se faz necessário cada vez mais de novos materiais para aplicações espaciais que sejam leves, fortes, resistentes à corrosão e capazes de resistir à ambientes que alternem temperaturas muito altas, e muito baixas. Os materiais especiais utilizados são exatamente as cerâmicas, que possuem qualidades excepcionais para essas aplicações.

A fragilidade comum das cerâmicas mostrou a necessidade de estudos para o desenvolvimento de tipos novos desses materiais. Convencionou-se chamar a esses novos materiais de Cerâmicas Avançadas, que são pesquisadas tendo como um dos objetivos corrigir as prejudiciais características de fragilidade e pouca resistência ao choque, presentes nas cerâmicas naturais e nas convencionais.

As cerâmicas avançadas são em grande parte usadas em aplicações estruturais como: motores, componentes sujeitos ao desgaste e peças para blindagem (proteção) de satélite, inclusive aviões e foguetes aeroespaciais.

Assim, têm sido criados materiais cerâmicos espaciais que ao lado de alta estabilidade térmica, resistência à corrosão, dureza, tenacidade à fratura e resistência a flexão apresentam vantagens econômicas e ecológicas, manutenção barata, eficiência alta e custos operacionais mais baixos que as convencionais.

A pesquisa de cerâmicas avançadas insere-se no chamado estudo de materiais. Esse é um campo fascinante da química, e nosso país e muitas de nossas instituições tal como o INPE distinguem-se como pioneiras, concorrendo em paralelo com grandes centros mundiais dos Estados Unidos, Japão e Austrália.

## 2.2 – Cerâmicas de zircônia

A finalidade desse item é apresentar as informações de interesse disponíveis na literatura, de modo a compreender melhor a estrutura cristalina dos polimorfos da zircônia, o equilíbrio das fases, a transformação de fase tetragonal para monoclinica, bem como os mecanismos de tenacificação por ela produzidos.

## 2.3 – Estrutura cristalina da zircônia

A zircônia pura é polimórfica. Ela apresenta três estruturas cristalinas: monoclinica (estável até 1173°C), tetragonal (até 2370°C) e cúbica com sua estabilidade garantida até a temperatura de fusão de 2680°C. A zircônia cúbica é baseada na estrutura cristalina da fluorita CFC, onde os átomos de zircônio ocupam a posição na rede cúbica de face centrada (cfc) (0,0,0) e o oxigênio a posição (1/4,1/4,1/4). As estruturas tetragonal e monoclinica são consideradas distorções da estrutura anterior. [Stevens, R., 1986]. Dados cristalográficos dos polimorfos da zircônia são apresentados na tabela 2.1

Tabela 2.1 Características dos polimorfos da zircônia.

Estrutura Cristalina	Cúbica	Tetragonal	Monoclinica
Parâmetro de rede	a =5,124 Å	a =5,094 Å	a =5,156 Å
			b =5,191 Å
		c =5,177 Å	c =5,304 Å

\*O parâmetro de rede varia com o ânion e sua concentração

## 2.4 – Zircônia monoclinica

A forma natural da zircônia, a badeleita (baddeleyite), apresentada na figura 4.9 contem aproximadamente 2% de (óxido de háfnio) HfO<sub>2</sub>, o qual é tão similar a zircônia em estrutura e propriedades químicas, que tem pequeno efeito.[Stevens, R., 1986].

Os íons Zr<sup>4+</sup> têm número de coordenação sete (número de vizinhos mais próximos, mostrando o quanto os átomos estão bem empacotados) com os íons de oxigênio ocupando os interstícios tetraedrais, sendo que a distância média entre o íon de zircônia

e três dos sete íons de oxigênio é de 2,07Å. Já a distância média entre o íon de zircônia e os outros quatro íons de oxigênio é de 2,21Å. Assim, um dos ângulos (134,3°) na estrutura difere significativamente do valor tetraedral (109,5°). Dessa forma, a estrutura dos íons oxigênio não é planar e uma curvatura ocorre no plano dos quatro oxigênios e o plano dos três oxigênios é completamente irregular.

Este fato pode ser útil na explicação do comportamento de maclagem da badeleita, onde são poucos comuns cristais não maclados. O plano de maclação é composto de íons oxigênio os quais se movem de sua posição de equilíbrio resultando em uma distorção mínima. [Stevens, R., 1986].

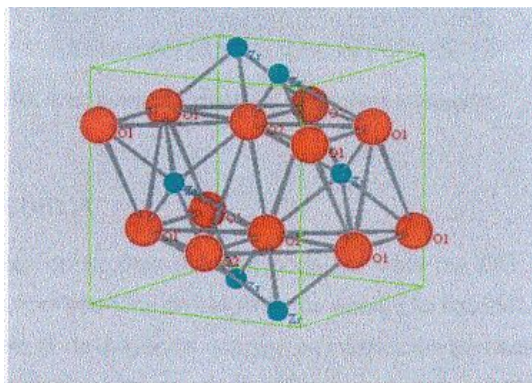


Figura 2.1 - Estrutura cristalina da zircônia monoclinica.

## 2.5 – Zircônia tetragonal

Na sua forma tetragonal (figura 2.2) os íons  $Zr^{4+}$  apresentam número de coordenação oito onde novamente surge uma distorção devido ao fato de quatro íons de oxigênio estarem a uma distancia de 2,065Å na forma de um tetraedro plano e os outros quatro a uma distância de 2,455Å em um tetraedro alongado e com rotação de 90°.

Por simplicidade, os parâmetros da rede tetragonal tem sido frequentemente descritos em termos da simetria tetragonal cúbica de face centrada, ao invés de corpo centrado, com o objetivo de relacionar com a estrutura de face centrada fluorita ( $CaF_2$ ). [Stevens, R., 1986].

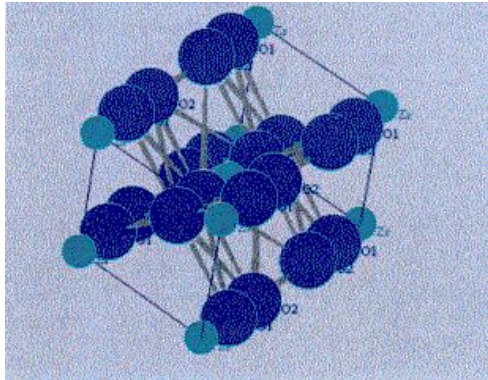


Figura 2.2-Estrutura cristalina da zircônia tetragonal.

## 2.6 – Zircônia cúbica

A estrutura cúbica da zircônia (fluorita) pode ser vista na figura 2.3 como uma rede cúbica simples com oito íons de oxigênio, os quais são rodeados por um arranjo cúbico de cátions, isto é, os oxigênios ocupam os interstícios tetraedrais de uma rede cúbica (CFC) de empacotamento de cátions. [Feighery & Irvine, 1999]. A figura 2.4 apresenta as três estruturas cristalinas da zircônia.

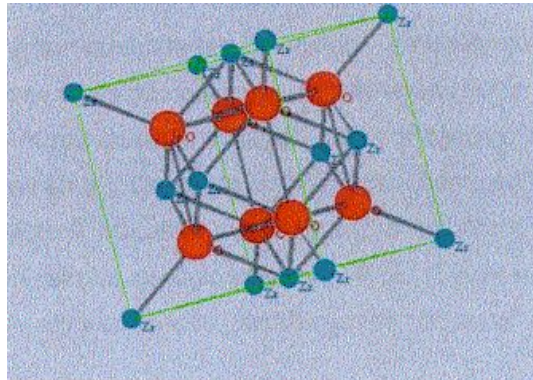


Figura 2.3-Estrutura cristalina da zircônia cúbica

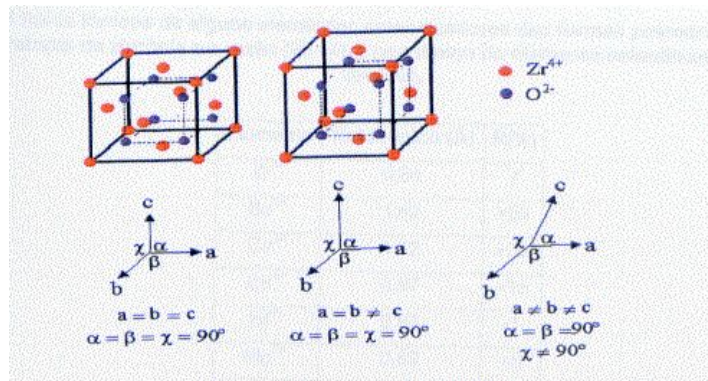


Figura 2.4- Diferentes estruturas cristalinas da ZrO<sub>2</sub> cúbica, tetragonal e monoclinica, respectivamente.

## 2.7 – Transformação martensítica (T-M)

A transformação das partículas de zircônia de fase tetragonal para fase monoclinica é do tipo martensítica, acompanhada por um aumento de volume de 3 a 5 %, suficiente para exceder o limite elástico, mesmo em pequenos grãos de zircônia monoclinica. Esta expansão de volume somente pode ser acomodada pela formação de trincas, inviabilizando a utilização da zircônia pura. Porém, com a adição de alguns óxidos (CaO, MgO, CeO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e terras raras), as fases cúbica e tetragonal podem ser parcialmente ou totalmente estabilizadas, possibilitando a obtenção de propriedades mecânicas necessárias para sua utilização [Souza, J.V.C, 2006, Stevens, R., 1986; Wang, J. & Stevens, R., 1989].

A transformação ocorre por processo sem difusão, não é termicamente ativada, é uma transformação militar, onde a quantidade transformada não depende do tempo, para uma dada temperatura, uma fração da fase original se transforma rápido, cessando a transformação, a fração transformada é função da temperatura, a velocidade da transformação é alta, não há mudança de composição do produto formado [Porter, D. A. & Easterling, K. E., 1992]. A transformação é termodinamicamente reversível a T=1174 °C [Stevens, R., 1981], a mudança de posição atômica é feita bruscamente, possuindo uma curva histerese térmica entre ciclos de resfriamento e aquecimento. A transformação inicia-se no ciclo de resfriamento à temperatura de transformação



martensítica ( $M_s$ ) que, para monocristais de  $ZrO_2$  ou corpos densos de  $ZrO_2$  policristalina, situa-se entre 950 e 850 °C. O valor de  $M_s$  é influenciado por diversos parâmetros, tamanho, formato e localização (inter ou intragranular) das partículas de  $ZrO_2$ , quantidade de óxidos estabilizadores, diferença de coeficiente de dilatação térmica, e outros [Bressiani, J. C., & Bressiani, A. H. A., 1988].

A característica mais importante do sistema  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  é o decréscimo da temperatura de transformação tetragonal-monoclínica com o aumento da quantidade de ítria (eutetóide a 4,6% mol). Com isso, partículas maiores de zircônia estabilizada podem ficar retidas na forma tetragonal metaestável. [Stevens, R., 1986]. Este fato também ocorre no sistema  $ZrO_2$ - $CeO_2$ , porém não ocorre nos sistemas  $ZrO_2$  –  $MgO$  e  $ZrO_2$ - $CaO$ .

Adicionando ítria a zircônia, a transformação martensítica é inibida. O decréscimo da temperatura de transformação com adição de ítria produz uma menor mudança na temperatura e menos deformação térmica. [Heuer, H. A. 1987].

A estabilização da fase tetragonal é afetada pelo tamanho de partícula e módulo de elasticidade do compósito, assim como pelo caso o grão de zircônia esteja isolado, a transformação  $t \rightarrow m$  ocorre uma vez que as condições de nucleação sejam atingidas. No entanto, quando este grão está imerso em uma matriz, a variação de volume (3-5 %) e a deformação associada a esta transformação não podem ser aliviadas por mecanismos difusionais, mas devem se acomodar por deformação plástica ou elástica na região próxima ao grão. Conseqüentemente surge uma energia de deformação associada ao grão e a matriz na vizinhança do grão. A produção desta energia de deformação, que resulta na compressão da partícula, adiciona um termo extra à energia livre do sistema, tornando a transformação menos provável. Para que esta transformação prossiga, o sistema deve ser superresfriado a fim de aumentar a força motriz química para a transformação. Para que a fase tetragonal seja retida, é necessário o controle de fatores microestruturais (tamanho de grão) e químicos (teor de óxido estabilizante).

## 2.8 – Compósitos à base de zircônia e nióbia

A adição de nióbio na zircônia como aditivo de sinterização é um fato inovador e vem sendo praticada a pouco tempo com objetivo de densificar cerâmicas a base de zircônia. Todavia, o conceito de tenacificação de cerâmicas de zircônia por dispersão de partículas de nióbio em uma matriz ainda não foi reconhecido, pouquíssimas informações foram encontradas nas literaturas. A introdução de pequena quantidade de nióbio na zircônia como aditivo de sinterização leva a formação de solução sólida a qual promove o processo de densificação pela introdução de defeitos, conforme [Souza, et. al, 2006]. Normalmente a adição de uma segunda fase resulta em uma melhoria de propriedades como resistência à flexão e tenacidade à fratura, conforme observado por [Casellas, D., 1997; Evans, A. G., 1990]. Por esta razão, as cerâmicas a base de zircônia são materiais promissores em diversas aplicações que requerem elevada dureza, alta resistência ao desgaste e relativa tenacidade à fratura.

Com adição de nióbio na  $ZrO_2$  e  $Y-ZrO_2$  são esperados a obtenção de zircônia tetragonal com maiores valores de tenacidade à fratura quando comparado com os materiais cerâmicos monofásicos.

Adicionalmente, no caso da zircônia estabilizada com ítria, problemas relacionados com a estabilidade hidrotérmica permanecem devido à necessidade da adição de ítria [Green, D. J. et al., 1989]. Por outro lado, com uma matriz de zircônia a adição de nióbio pode promover a formação da zircônia tetragonal no estado metaestável, tenacificando o material.

De acordo com Gregory, G., [1999], a zircônia tetragonal apresenta uma associação de elevada tenacidade e estabilidade química. Todas estas características qualificaram a zircônia para diversas aplicações estruturais e o tornam um promissor candidato a utilização como material para ressoadores dielétricos, blindagem, barreira térmica entre outras.

### 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados para preparar as composições:  $\mu$ -ZrO<sub>2</sub> (Shandong Zhongshun Sci. & Tech. Devel. Co. Ltd),  $\mu$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (CSBMM) e n-PZT- 3Y (Shandong Zhongshun Sci. & Tech. Devel. Co. Ltd), com mistura de  $\mu$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e n-PZT- 3Y variando o percentual de adição de 5 – 20 % em peso nas misturas, conforme Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Composição da mistura utilizada na execução do trabalho.

Composição % em Peso			
Amostra	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	n-PZT- 3Y (5,2%)
I	47,50	2,50	2,50
II	45,00	5,00	5,00
III	42,50	7,50	7,50
IV	40,00	10,00	10,00

Efetuuou-se inicialmente a pesagem dos pós em balança analítica, com precisão de duas casas decimais, procedendo-se a seguir a misturadas via úmido, em moinho de atrito em meio a álcool etílico e agitadas, a 200 rpm por 8 horas. Durante a moagem, foram utilizadas bolas de zircônia sinterizada com diâmetro de 8 mm, haste de agitação e câmara de moagem fabricadas com polipropileno, visando evitar a contaminação das misturas pelo desgaste e atrito das partes em contato com as misturas de pós.

Após a moagem, foi efetuada a secagem dessas misturas, utilizando absorção a vácuo do líquido em excesso, e em seguida, estufa a 100 °C, por 24h. Os pós foram em seguida, desaglomerados, utilizando a seguinte seqüência de peneiras: 125 e 32 $\mu$ m.

#### 3.1 – Preparação das Amostras

##### 3.1.1 – Compactação das pastilhas por prensagem uniaxial

Foram confeccionados corpos à verde utilizando matrizes cilíndricas com diâmetro de 14 mm. O pistão e as paredes da matriz foram lubrificadas com estearina para minimizar os efeitos do atrito durante a compactação. Foi executada uma prensagem uniaxial a frio sob pressão de 80 - 120 MPa, por 30s. A pressão máxima suportada pelo

corpo à verde sem fraturar foi utilizada. Foram usados aproximadamente 1,6 – 2,0 g de pó por amostra.

### **3.1.2. – Compactação dos corpos cerâmicos por prensagem isostática**

A etapa de compactação é considerada fundamental para o desenvolvimento de corpos cerâmicos de alta densidade. Numa primeira etapa, estudou diversos valores de carga nos corpos de prova, sendo que as pressões de compactação otimizadas variaram entre 180 e 300 MPa. A pressão máxima suportada pelo corpo à verde sem fraturar foi utilizada.

### **3.2 – Sinterização**

Para realização da sinterização das amostras, foi utilizado um forno que atinge temperaturas de até 1700 °C, ao ar, e com controle para até 10 patamares de aquecimento.

As amostras foram sinterizadas na temperatura de 1300 °C, taxa de aquecimento fixa de 10 °C/min e com tempo de permanência de 180 minutos.

As taxas de aquecimento foram, 10 °C/min até a temperatura final. A taxa de resfriamento foi máxima de 10 °C/min até temperatura ambiente seguindo a inércia do forno.

Foram avaliadas as influências das temperaturas de sinterização, patamar, teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e tamanho de partículas nos resultados de densificação, microestrutura, e conseqüentemente, nas propriedades mecânicas dos produtos sinterizados.

### **3.3 – Caracterizações das amostras sinterizadas**

#### **3.3.1 – Fases presentes**

As fases presentes nas amostras sinterizadas foram identificadas por difração de raios X, utilizando radiação Cu-K $\alpha$  com varredura entre 20<sup>0</sup> e 90<sup>0</sup>, com passo de 0,05<sup>0</sup> e velocidade de 3s / ponto de contagem. Os picos foram identificados, através de comparação com microfichas do arquivo JCPDF. Com os resultados das difrações de raios X é possível se determinar a estrutura cristalina do material, onde cada pico de alta intensidade surge quando o conjunto de planos cristalográficos (hkl) é satisfeito.

#### **3.3.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura**

A microscopia eletrônica de varredura tem como objetivo analisar a superfície e a composição interna das amostras, verificando a existência de poros, irregularidades indesejáveis e outros fatores micro-estruturais que podem ter ocorrido durante o processo de confecção do material. As imagens com excelentes resoluções são obtidas pela reflexão de um feixe de elétrons incididos na amostra previamente fraturada. Porém, para que isso ocorra, é preciso que o material seja recoberto com uma fina camada de ouro ( $\approx$  0,5 nm), de um metal condutor e pouco suscetível à oxidação, tornando a amostra condutora elétrica e permitindo que a reflexão do feixe de elétrons ocorra.

## **4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **4.1– Caracterização das fases presentes nos pós de partida**

Os difratogramas dos pós são apresentados nas figuras 4.1 e 4.2

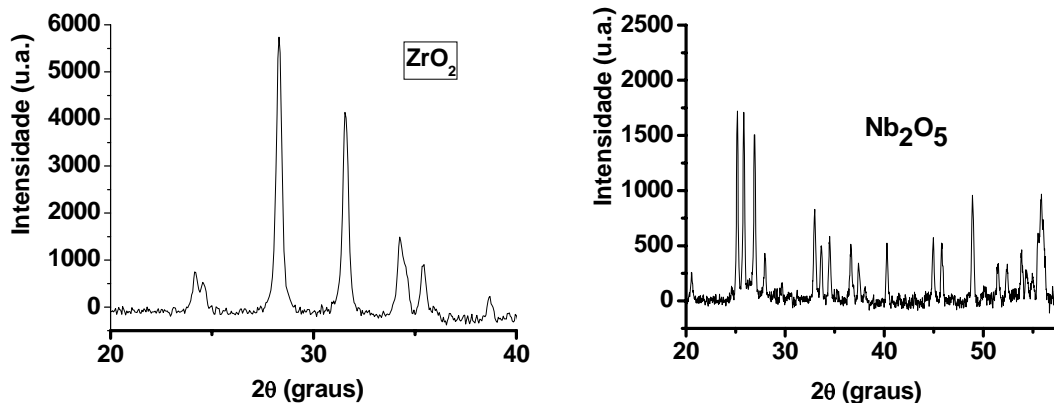


Figura 4.1 e 4.2 – Difratoformas de raios X da zircônia monoclinica e nióbio.

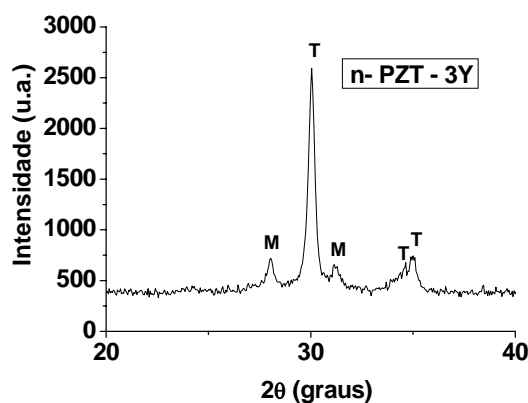


Figura 4.3 – Difratoformas de raios X das cerâmicas n-PZT-3Y.

Nos difratograma de raios-X acima pode ser observado que as fases presentes nos materiais de partida foram zircônia ( $\mu$ -ZrO<sub>2</sub>) monoclinica (badeleita), nióbio ( $\mu$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) monoclinico, zircônia n-PZT-3Y (n-ZrO<sub>2</sub>) tetragonal majoritária e monoclinica (badeleita) em menor quantidade. É notado ainda que, dentro do limite de detecção do difratômetro de raios X, não há contaminação dos materiais de partida, por outros materiais cristalinos. Um outro dado importante são que nos pós de zircônia n-PZT-3Y, há uma quantidade considerável de zircônia monoclinica não transformada, que após a sinterização a 1300 °C, esse percentual de fase monoclinica, se transforma totalmente em tetragonal, pois há temperatura, tempo, taxas de resfriamento e teores de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suficientes para estabilização total da zircônia tetragonal em temperatura ambiente.

#### 4.2–Análise por difração de raios-X das amostras

As análises por difração de raios-X é uma das caracterizações mais importantes no desenvolvimento de materiais cerâmicos para aplicações estruturais. A identificação das fases cristalinas presentes por difratometria de raios-X nas amostras, pré-determinam suas possíveis aplicações. Nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 estão representadas as principais fases presentes nos materiais. Em todas as amostras pode ser observadas mudanças de fases em relação aos materiais de partida.

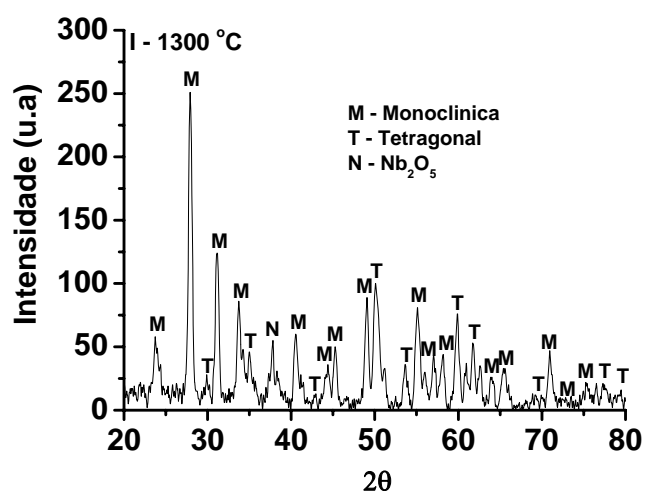


Figura 4.4– Fases cristalinas presentes na amostra I

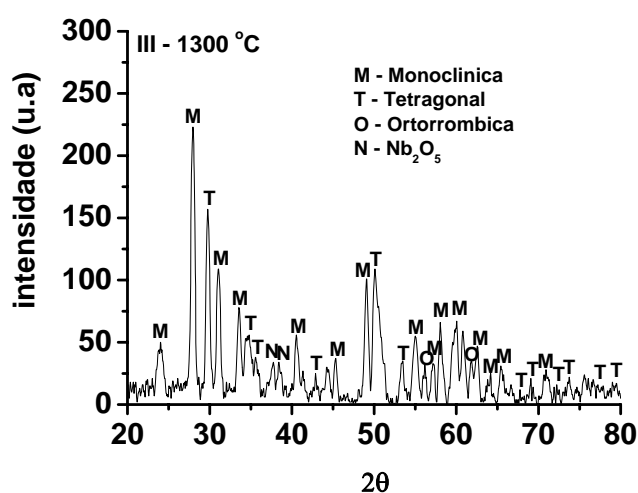


Figura 4.5– Fases cristalinas presentes na amostra III.

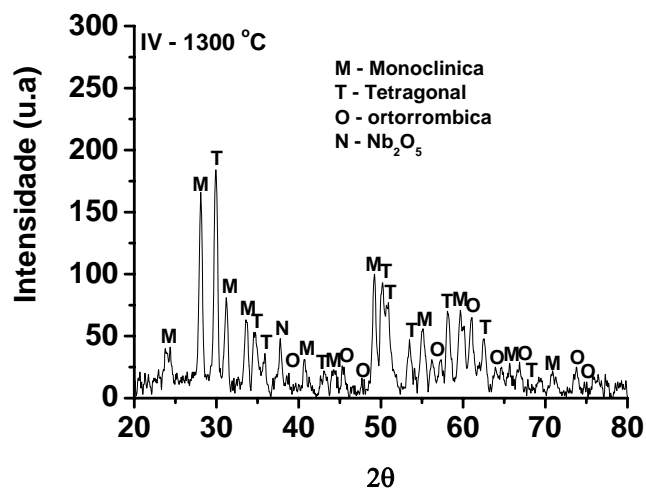


Figura 4.6– Fases cristalinas presentes na amostra IV

Analisando os resultados dos difratogramas obtidos e comparando com os dos materiais de partida podemos concluir que as amostras confeccionadas com  $\mu$ -ZrO<sub>2</sub> monoclinica, sofreram transformação de fase nas condições e temperatura utilizada, quando da adição de nano-ZrO<sub>2</sub> e micro-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em percentual crescente. Analisando os difratogramas de raios- X, podemos observar as mudanças da fase quando da adição de nano-ZrO<sub>2</sub> e micro-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Com adição de 5 % de nano-ZrO<sub>2</sub> e micro-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, as fases predominantes foram ZrO<sub>2</sub> monoclinica e tetragonal. Diferente resultados foram observados na amostra com 10 % nano-ZrO<sub>2</sub> e micro-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que fraturam durante o processo de sinterização se transformando em pós. Para a amostra com 15 % nano-ZrO<sub>2</sub> e micro-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, houve um aumento importante na intensidade dos picos da fase tetragonal, e o aparecimento da fase denominada ortorrômbica (Zr<sub>6</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>17</sub>). De acordo com a recente literatura, essa fase pode aparecer após sinterizações em temperaturas superiores a 1200 °C [17]. Como os dados da literatura são quase que inexistentes, para maior consolidação estudos futuros serão necessários para elucidar a presença da fase tetragonal e/ou ortorrômbica no sistema de nióbia dopando a zircônia. Na amostra com 20 % nano-ZrO<sub>2</sub> e micro-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o aumento dos picos da fase tetragonal, foi mais intenso e aumentou as quantidades. Isso evidencia a importância da adição da zirconia estabilizada e nano-particulada no sistema.



### 4.3 –Análises por microscopia eletrônica varredura.

As fotomicrografias obtidas por MEV retratam os efeitos da adição de 5- 20 % de  $\mu$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e n-PZT- 3Y na  $\mu$ - $\text{ZrO}_2$  (monoclínica). As amostras foram sintetizadas na temperatura de 1300 °C pelo processo de sinterização normal. Os resultados mostraram diferentes formas, tamanho e distribuição dos grãos, com conseqüente porosidade. Para análise comparativa entre as amostras, utilizou-se os mesmos critérios de avaliação e análise, no que diz respeito à ampliação.

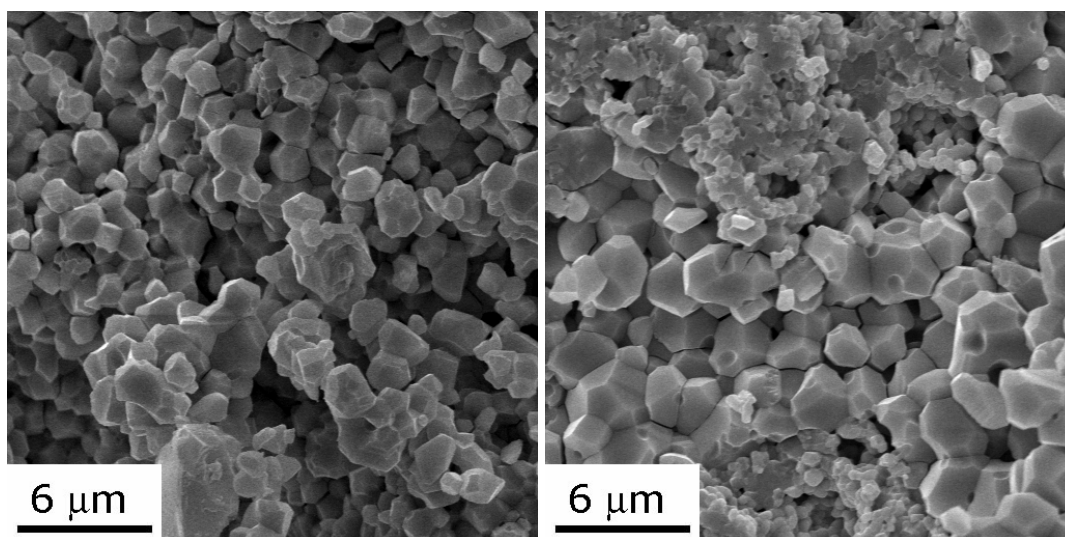


Figura 4.7 e Figura 4.8 – Fotomicrografia das amostras I e III

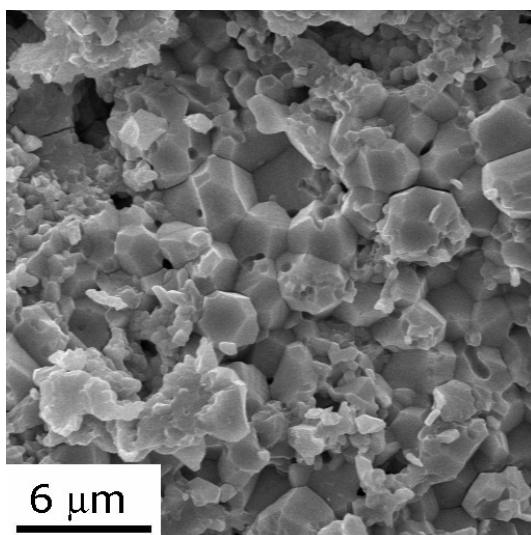


Figura 4.9– Fotomicrografia da amostra IV

Analisando as fotomicrografias acima pode se observar que quando se tem menor quantidade de nano-ZrO<sub>2</sub> no sistema, os grãos são menores e crescem na forma de aglomerados, deixando grandes vazios, que formam um sistema tipos pontes que dão origem aos poros. Portanto a majoritária quantidade de pós micrométricos no sistema resulta em um crescimento de grãos anormal e uma microestrutura heterogênea e porosa, conforme Fig. 4.7. Esse fato é devido à energia específica da superfície de micro-ZrO<sub>2</sub> ser muito menor, a qual leva a um crescimento lento dos grãos. Os micro-pós de ZrO<sub>2</sub> monoclinico, são apto para formar poros, quando do uso com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, devido a baixa energia superficial dos grãos. Entretanto quando da adição de pequenas quantidades de nano-ZrO<sub>2</sub> estabilizada, esses fatos podem ocorrer devido agregados durante o processo de preparação, e esses agregados podem também originar crescimento anormal de grãos durante as sinterizações. O crescimento de uma estrutura de grãos heterogêneos são aparentemente desfavoráveis para possíveis aplicações espaciais, devido a sua possível fratura brusca mediante solicitações. Em contraste com a 4.7, que usou 5 % de nano-ZrO<sub>2</sub> e 5 % de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, as Figuras 4.8 e 4.9, exibem microestruturas aparentemente com redução da porosidade, mas também apresentam regiões com agregados de partículas em detrimento ao crescimento de grãos, possivelmente causado durante o processo de preparação das amostras conforme relatado acima. Portanto adição de nano-partículas pode facilitar o processo de densificação e junto com as micro-partículas ajudar a prevenir o crescimento anormal de grãos nos materiais, sendo que esses fatores estão atrelados aos parâmetros de sinterizações. As figuras 4.7, 4.8 e 4.9, mostram a importância da adição de micro e nano-partículas nas microestruturas dos materiais cerâmicos a base de ZrO<sub>2</sub> para uso em aplicações espaciais.

## **6 – Conclusões**

O uso de zircônia n-PZT-3Y e nióbio ( $\mu$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) monoclinico no sistema zircônia ( $\mu$ -ZrO<sub>2</sub>) monoclinica, promoveu diferente microestruturas nas amostras. A amostra com 5 % de adição de n-PZT-3Y e  $\mu$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, mostrou menores tamanhos de grãos e poros em dimensões maiores. As amostras com 10 % n-PZT-3Y e  $\mu$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fraturaram durante o

resfriamento, se tornando pós, enquanto que as amostras com 15 e 20 % n-PZT-3Y e  $\mu$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mostraram a presença de agregados, que certamente promoveram crescimento irregular dos grãos. Isso pode ter sido causado pela diferença de energia superficial entre os pós micro-particulados e nano-particulados, que provavelmente promove diferentes atividades dos mecanismos de sinterização por região na temperatura de 1300 °C.

## 7 – Etapas futuras

- Análise das fases obtidas
- Caracterizações mecânicas (dureza e tenacidade)
- Publicação de artigos científicos
- Relatório fina

## REFERÊNCIAS BIBLOGRÁFICAS

- [1] William D. Callister, Jr. **“Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução”**. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.; 5ª edição, Rio de Janeiro, 2002.
- [2] S.Y. Yang, J.H. Lee, J.J. Kim, J.S. Lee, **“Sintering behavior of Y-doped  $\text{ZrO}_2$  ceramics: the effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  addition”**. Solid State Ionics V.172, 2004.
- [3] D. Y. Lee, D.J. Kim, Y.S. Song. **“Chromaticity, hydrothermal stability, and mechanical properties of t- $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  composites doped with yttrium, niobium, and ferric oxides”**. Materials Science & Engineering V.A289, 2000.
- [4] Raghavan, S.; Wang, H.; Porter, W. D.; Dinwidde, R. B.; Mayo, M. J. **Thermal properties of zirconia co-doped with trivalent and pentavalent oxides**. Acta Materialia, v. 49, n.1, p. 169-179, 2001.
- [5] SOUZA, J. V. C.; NONO, M. C. A.; MINEIRO, S. L. , **Effect of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  on microstructure and crystalline phase zirconia ceramics**, Congresso da Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais (SBPMat 2006), Florianopolis -SC. Anais do SBPMat 2006.

- [6] STEVENS, R., **An introduction to zirconia: Zirconia and zirconia ceramics**. 2nd Ed Twickenham: Magnesium elektrum, 1986, (Magnesium Elektron Publications, n113).
- [7] A. J. Feighery, J. T. S. Irvine, D. P. Fagg, A. Kaiser, **Phase Relations at 1500°C in the Ternary System  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $TiO_2$** , *Journal of Solid State Chemistry*, v. 143, (1999), pp 273-276.
- [8] WANG, J., & STEVENS, R. **Review zirconia-toughened alumina(ZTA) ceramics**. *J. Mat. Science*. v. 24, p. 3421-3440, 1989.
- [9] PORTER, D. A. & EASTERLING, K. E. **Phase transformations in metals and alloys**. Chapman & Hall, 2°Edition, 1992.
- [10] STEVENS, R., **Zirconia: second phase particle transformation toughening of ceramics**. *Trans Brit Ceram Soc*, 80, p 81-85, 1981.
- [11] BRESSIANI, J. C. & BRESSIANI, A. H. A. **Cerâmicas a base de zircônia**. *INFORMATIVO INT*, V.20, N.41, P.24-27, 1988.
- [12] HEUER, A. H., CHAIM, R., LANTERI, V. **review: phase transformation and microestrutural characterization of alloys in the system  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$** . *Advances in ceramicx*. V.24 Science and technology of Zirconia III, p.3-20, 1988.
- [13] CASELLAS, D., NAGL, M. M., ET AL., **Growth of Surface Indentation Cracks in Alumina and Zirconia Toughened Alumina**, *key Engineering Materials*., v. 127-131, pp. 895-902, 1997.
- [14] EVANS, A. G. **Perspective on the development of high-toughness ceramics**. *J. Am. Ceram. Soc*. V. 73 p. 187-206, 1990.
- [15] GREEN, D. J., HANNINK, R. H. J., SWAIN, M. V. **transformation toughening of ceramics**. Boca Raton, Fl.: CRS Press, inc. p. 232, 1989.
- [16] GREGORI, G., BURGER, W., SERGO, V. **Piezo-spectroscopic analysis of the residual stress in zirconia-toughened alumina ceramics: the influence of the tetragonal-to-monoclinic transformation**. *Materials Science and Engineering A271*, p. 401-406, 1999.
- [17] Hailei Z., Xue L., Feng J., Uday P., **Effects of particle size of 8 mol%  $Y_2O_3$  stabilized  $ZrO_2$  (YSZ) and additive  $Ta_2O_5$  on the phase composition and the microstructure of sintered YSZ electrolyte**. *Journal of Materials Processing*

Technology, 2007.

(X) Hailei Zhao, Xue Li, Feng Ju and Uday Pal, Effects of particle size of 8 mol%  $Y_2O_3$  stabilized  $ZrO_2$  (YSZ) and additive  $Ta_2O_5$  on the phase composition and the microstructure of sintered YSZ electrolyte, Journal of Materials Processing Technology, 2007.