



**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 FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA  
(PIBIC/CNPq/INPE)

Fábio Cabral Silveira (USP - EEL, Bolsista PIBIC/CNPq)

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

Dr<sup>a</sup>. Maria do Carmo de Andrade Nono (LAS/CTE/INPE, Orientadora)

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

Dr<sup>o</sup>. 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)

[sergiolm@las.inpe.br](mailto:sergiolm@las.inpe.br)

JUNHO DE 2009

**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: Fábio Cabral Silveira

Iniciação Científica na área de Engenharia e Tecnologia Espaciais,

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria do Carmo de Andrade Nono.

Co-Orientador: Dr. José Vitor Candido de Souza

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, pela minha vida, minha inteligência, minha família, minhas oportunidades 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  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , para Aplicações Espaciais;

Agradeço à minha orientadora Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono, pela oportunidade, orientação e colaboração;

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 com muita sabedoria, dedicação e companheirismo;

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;

A todos que de alguma maneira tenha participado e me ajudado para a realização deste trabalho;

Agradeço à Ana Maria da Silva Abel, pelo auxílio no entendimento e análise de difratogramas de raio-x.

Agradeço aos meus pais e familiares por me apoiaram e acreditaram no meu potencial.

## RESUMO

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. As fases tetragonal e cúbica são estáveis em temperatura ambiente dependendo dos tipos de dopantes e temperaturas de sinterização. 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.

O objetivo desse projeto foi desenvolvimento, caracterização da microestrutura e das propriedades mecânicas de cerâmicas de zircônia parcialmente nanoestruturadas em função da quantidade de  $Nb_2O_5$ . A utilização da nióbia como dopante em quantidades variadas tem como objetivo promover estabilização de fases da zirconia, com propriedades promissoras a aplicações espaciais.

Foram desenvolvidas quatro composições à base de  $ZrO_2$  com quantidades de 5, 10, 15 e 20g de  $Nb_2O_5$ , com objetivos de obter cerâmicas densas. As composições foram misturadas e/ou reagidas em um moinho de alta energia por 2 horas e posteriormente serão sinterizadas pelo processo de sinterização normal na temperatura de 1300 °C. Preliminarmente foram realizados análise das amostras de pós após moagem no moinho de alta energia. Para obtenção de cerâmicas promissoras à aplicações espaciais foram realizados caracterizações das misturas após moagem. Comparando as misturas realizadas pelo processo de moagem de alta energia e moagem em moinho convencional observou-se variações nos picos de raios-x, o que confirma a eficiência do processo de moagem de moagem de alta energia. Os

resultados observados confirmam a importância da moagem de alta energia para obtenção de cerâmicas com propriedades físicas e mecânicas promissoras a aplicações estruturais. Esses resultados estreitam o controle das propriedades das cerâmicas, e possibilita um melhor controle das propriedades diretamente relacionadas os tipos e quantidades de dopantes para obtenção de cerâmicas a base de  $ZrO_2$ . Entretanto esses resultados são passos importantes que viabilizam o uso de  $Nb_2O_5$  como dopante da  $ZrO_2$ . O uso de dopantes nacional possibilita reduções de custo nos materiais cerâmicos e viabiliza sua aplicação em aplicações espaciais.

## SUMÁRIO

	<u>PÁG.</u>
LISTA DE FIGURAS.....	07
LISTA DE TABELAS.....	08
LISTA DE SIMBOLOS.....	09
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	10
1.1–Objetivo.....	10
1.2–Justificativas.....	11
CAPITULO 2 – REVISAO BIBLIOGRAFICA.....	12
2.1 – Aplicações de Materiais Cerâmicos nas Indústrias Espaciais.....	12
2.2 – Ceramica de Zirconia.....	13
2.2.1– Estrutura cristalina da zircônia.....	14
2.2.1.a - Zircônia monoclnica.....	14
2.2.1.b - Zircônia tetragonal.....	15
2.2.1.c– Zircônia cúbica.....	16
2.3– Tranformação martensítica.....	16
2.4 – Compósitos a base de zirconia e nióbia.....	18
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
3.1 – Caracterização das amostras .....	20
3.1.a– Fases presentes.....	20
3.1.b – Microscopia eletrônica de varredura.....	20
CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	20
4.1– Caracterização das fases presentes nos pós de partida.....	20
4.2– Análise por difração de raios-X das amostras de pós.....	22
4.3 –Análises por microscopia eletrônica de varredura das amostras de pós...25	
4.3.a - Análises dos pós de partida.....	25
4.3.b - Análises dos pós após moagem em alta energia.....	26
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....	27
CAPITULO 6 – ETAPAS FUTURAS.....	27
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	28

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.2.2.a – Estrutura cristalina da zircônia monoclínica.

Figura 2.2.2.b– Estrutura cristalina da zircônia tetragonal.

Figura 2.2.2.c1 – Estrutura cristalina da zircônia cúbica

Figura 2.2.2.c2 – 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 II

Figura 4.6 – Fases cristalinas presentes na amostra III

Figura 4.7 – Fases cristalinas presentes na amostra IV

Figura 4.8 – Fotomicrografia da Zirconia Nano

Figura 4.9 – Fotomicrografia da n-PZT- 3Y (5,2%)

Figura 4.10 – Fotomicrografia das Nióbia

Figura 4.11– Fotomicrografia da amostra I

Figura 4.12 – Fotomicrografia das amostras II

Figura 4.13– Fotomicrografia da amostra III

Figura 4.14– Fotomicrografia da amostra IV

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 2.2.1 - Características dos polimorfos da zircônia.

Tabela 3 - 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

Nb – Nióbio

T – Tetragonal

M – Monoclínica

O - Ortorrômbica

## **1 – INTRODUÇÃO**

Grandes esforços vêm sendo feitos pelos pesquisadores no desenvolvimento de novos materiais para aplicações espaciais, 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 fabricação 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.

Levando em conta que mais de 90% das reservas conhecidas de Nióbio estão situadas no Brasil, é muito importante avanços na pesquisa, desenvolvimento e sua utilização.

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, 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 do projeto. 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, diminuindo o custo final destes produtos.

## **2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

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

As pesquisas de materiais para aplicações espaciais visam materiais leves, fortes, resistentes à corrosão e capazes de resistir a ambientes que alternem temperaturas muito altas, e muito baixas. Os materiais 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 esses novos materiais de Cerâmicas Avançadas, que são pesquisadas tendo como um dos objetivos corrigir as prejudiciais características de alta fragilidade e baixa resistência ao choque, presentes nas cerâmicas naturais e nas convencionais.

Cerâmicas especiais ou avançadas se diferenciam das tradicionais porque, em sua maioria, foram e são desenvolvidas para aplicações específicas, como em paletas de turbinas; as cerâmicas de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) possuem também inúmeras utilizações especiais, como peças para velas de ignição ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e injeção eletrônica de automóveis ( $\text{ZrO}_2$ ).

A nanotecnologia está associada a diversas áreas (como a medicina, eletrônica, ciência da computação, física, química, biologia e engenharia dos materiais) de pesquisa e produção na escala nano (escala atômica). O princípio básico da nanotecnologia é a construção de estruturas e novos materiais a partir dos átomos. É uma área promissora, mas que dá apenas seus primeiros passos, mostrando, contudo, resultados surpreendentes (na produção de semicondutores, nanocompósitos, biomateriais, chips, entre outros). Idealizada

no Japão, a nanotecnologia busca inovar invenções, aprimorando-as e proporcionando uma melhor vida ao homem. Um dos instrumentos utilizados para exploração de materiais nessa escala é o microscópio eletrônico de varredura, o MEV.

Aliado à nanotecnologia, a aplicação de nano matéria-prima para fabricação de cerâmica têm uma grande perspectiva em relação à diminuição dos defeitos ocasionados pela quantidade de poros existentes em função do grande tamanho das partículas nas cerâmicas. Com menos defeitos, a cerâmica têm suas propriedades melhoradas. Assim, têm sido criados materiais cerâmicos especiais 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 muito abrangente da química, e nosso país e muitas de nossas instituições tal como o INPE distinguem-se como pioneiras, concorrendo diretamente com grandes centros de pesquisa dos Estados Unidos, Japão e Austrália.

## **2.2 – CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA**

Os materiais cerâmicos à base de zircônia ( $ZrO_2$ ) estabilizada com  $Y_2O_3$  possuem combinações únicas de propriedades tais como elevada tenacidade à fratura, estabilidade química e biocompatibilidade. Devido a essas características, esses materiais possuem grande potencial para aplicação diversas áreas.

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 martensítica de fase tetragonal para monoclinica, bem como os mecanismos de tenacificação por ela produzidos.

### 2.2.1– Estruturas cristalinas da zircônia

A zircônia pura é polimórfica, 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 2.2.1 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

#### 2.2.2.a– Zircônia monoclinica

A forma natural da zircônia, a badeleita (baddeleyite), apresentada na figura 2.2.2.a contem aproximadamente 2% de (óxido de háfnio)  $\text{HfO}_2$ , o qual é tão similar a zircônia em estrutura e propriedades químicas, que tem pequeno efeito.[Stevens, R., 1986].

Os íons  $\text{Zr}^{4+}$  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 ( $134,3^\circ$ ) na estrutura difere significativamente do valor tetraedral ( $109,5^\circ$ ). 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].

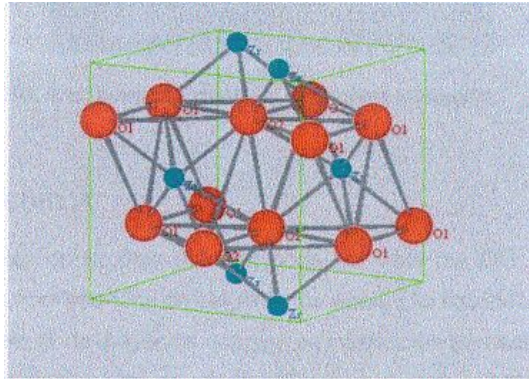


Figura 2.2.2.a - Estrutura cristalina da zircônia monoclinica.

### 2.2.2.b– Zircônia tetragonal

Na sua forma tetragonal (figura 2.2.2.b) 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].

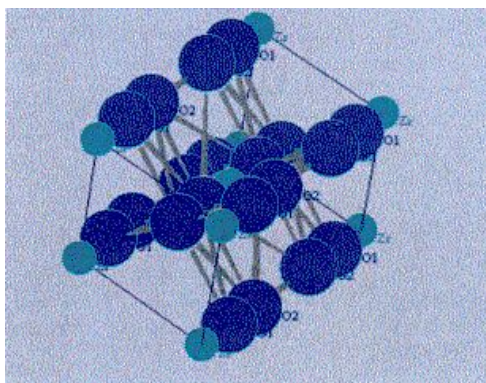


Figura 2.2.2.b -Estrutura cristalina da zircônia tetragonal.

### 2.2.3.c– 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.

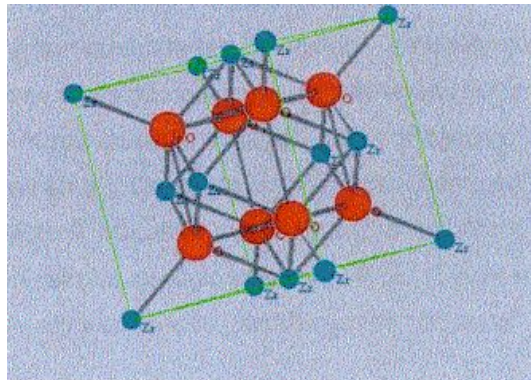


Figura 2.2.3.c1 -Estrutura cristalina da zircônia cúbica

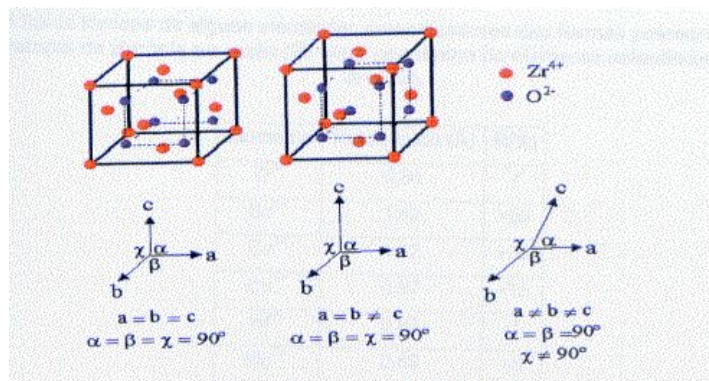


Figura 2.2.3.c2 - Diferentes estruturas cristalinas da  $ZrO_2$  cúbica, tetragonal e monoclinica, respectivamente.

### 2.3–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<sub>s</sub>) que, para monocristais de ZrO<sub>2</sub> ou corpos densos de ZrO<sub>2</sub> policristalina, situa-se entre 950 e 850 °C. O valor de M<sub>s</sub> é influenciado por diversos parâmetros, tamanho, formato e localização (inter ou intragranular) das partículas de ZrO<sub>2</sub>, 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<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>- CeO<sub>2</sub>, porém não ocorre nos sistemas ZrO<sub>2</sub>- MgO e ZrO<sub>2</sub>-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 super resfriado 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).

#### **2.4 – 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 há 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, J.V.C, 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). Utilizou para esse trabalho 4 composições usando ZrO<sub>2</sub> microestruturadas com adição de 5 a 20g em proporções iguais de  $\mu$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e n-PZT- 3Y, conforme Tabela 3.

Tabela 3 - Composição da mistura utilizada na execução do trabalho.

<b>Composição em Peso (g)</b>			
<b>Amostra</b>	<b>ZrO<sub>2</sub></b>	<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>n-PZT- 3Y (5,2%)</b>
<b>I</b>	47,50	2,50	2,50
<b>II</b>	45,00	5,00	5,00
<b>III</b>	42,50	7,50	7,50
<b>IV</b>	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 seca, em moinho de alta energia a 300 rpm por 2 horas. Durante a moagem, foram utilizadas bolas de zircônia sinterizada com diâmetro de 8 mm, haste de agitação e câmara de moagem fabricada com polipropileno visando evitar a contaminação das misturas pelo desgaste e atrito das partes em contato com as misturas de pós.

Após a moagem, os pós foram em seguida, desaglomerados, utilizando a seguinte seqüência de peneiras: 125 e 32 $\mu$ m.

### 3.1 – Caracterizações das misturas de pós

#### 3.1.a Fases presentes

As fases presentes nas misturas de pós após moagem de alta energia e comparadas com moagem convencional foram identificadas por difração de raios X, utilizando radiação Cu-K $\alpha$  com varredura entre 20<sup>o</sup> e 90<sup>o</sup>, com passo de 0,05<sup>o</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. Os picos de alta intensidade surgem quando o conjunto de planos cristalográficos (hkl) é satisfeito.

#### 3.1.b Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura dos pós após moagem de alta energia e moagem convencional foram tem como objetivo analisar a distribuição das partículas de pós, quanto aglomerados, poros, e tamanhos de partículas e outros fatores micro-estruturais que podem ter ocorrido durante o processo de moagem do material. As imagens com excelentes resoluções são obtidas pela reflexão de um feixe de elétrons incididos na amostra. Para tal objetivo é preciso que as amostras sejam 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 5.1 e 5.2

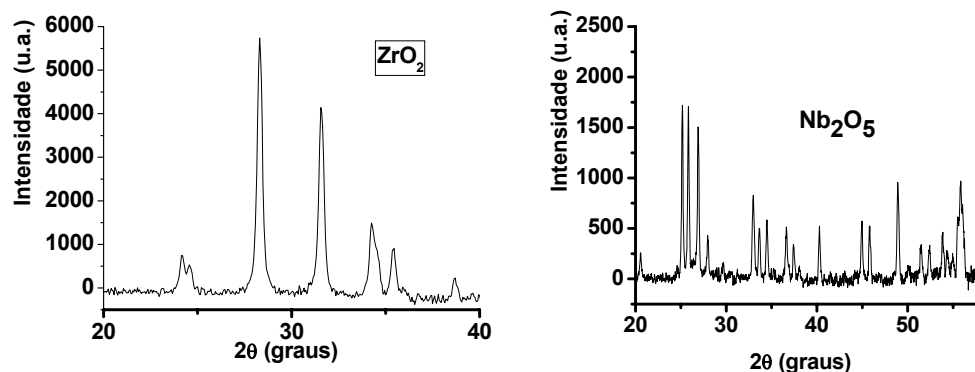


Figura 4.1 e 4.2 – Difratogramas de raios X da zirconia monoclinica e nióbio.

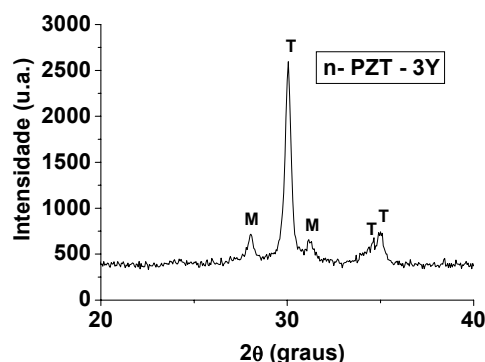


Figura 4.3 – Difratoformas de raios X das cerâmicas n-PZT-3Y.

Nos difratograma de raios-X acima pode ser observado que as fases presentes nos materiais de partida: ( $\mu$ -ZrO<sub>2</sub>) monoclnica (badeleita), nióbio ( $\mu$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) monoclnico, zircônia n-PZT-3Y (n-ZrO<sub>2</sub>) tetragonal majoritria e monoclnica (badeleita) em menor quantidade. É notado ainda que, dentro do limite de deteccão do difratômetro de raios X, não há contaminação dos materiais de partida, por outros materiais cristalinos. Um outro dado importante é que nos pós de zircônia n-PZT-3Y, há uma quantidade considerável de zircônia monoclnica não transformada, que após a sinterização a 1300 °C, esse percentual de fase monoclnica, 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 de pós

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 propriedades e aplicações. Nas Figuras 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 estão representadas as principais fases presentes nos materiais. Em todas as amostras pode ser observadas mudanças de fases em relação aos materiais de partida, alem de significativas mudanças relacionadas a moagem de alta energia e moagem convencional.

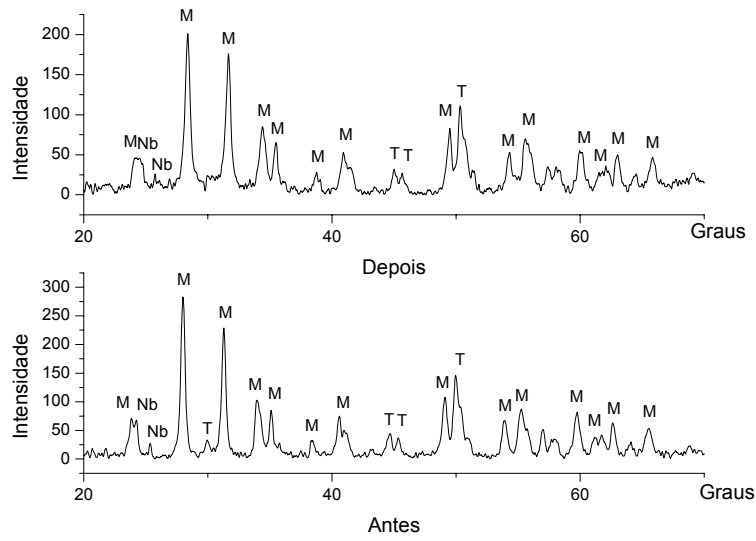


Figura 4.4– Fases cristalinas presentes na amostra I

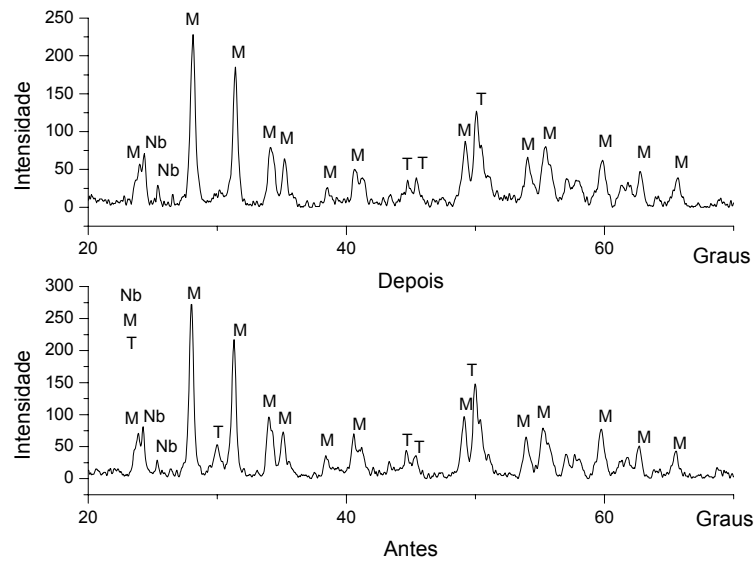


Figura 4.5– Fases cristalinas presentes na amostra II.

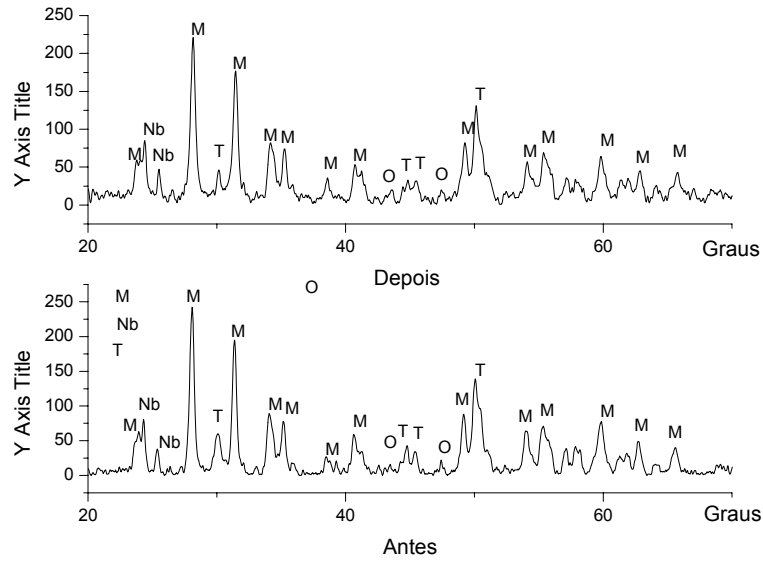


Figura 4.6- Fases cristalinas presentes na amostra III.

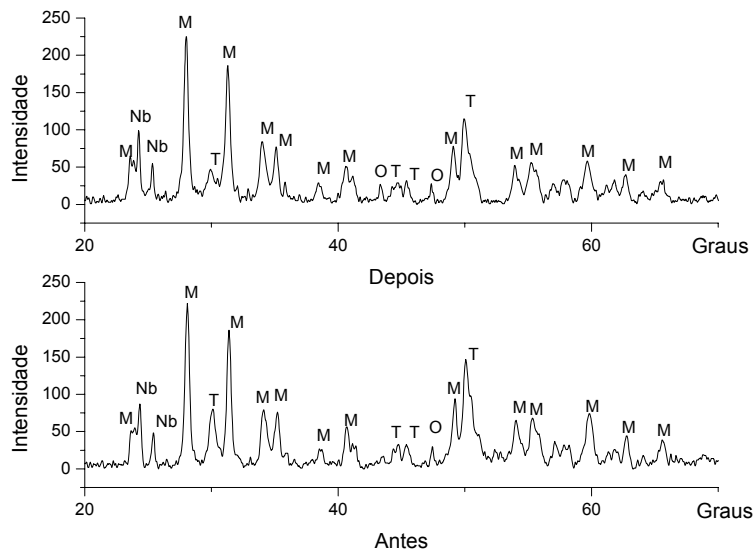


Figura 4.7– Fases cristalinas presentes na amostra IV

Analisando os resultados dos difratogramas obtidos e comparando com os dos materiais de partida podemos concluir que as amostras confeccionadas com  $\mu\text{-ZrO}_2$  monoclnica, sofreram pequenas transformao de fase, quando da adio de nano- $\text{ZrO}_2$  e micro- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em percentual crescente. Na figura 4.4 podemos observar mudanas nas intensidades dos principais picos como tambm aumento da largura da base quando do uso de moagem de alta

energia, mas o processo não apresentou mudança de fases. Entretanto para a figuras 4.5 a 4.7 podemos observar que as mudanças na intensidades dos picos principais foram insignificantes, mas é possível observar uma pequena redução da fase tetragonal ( $2\theta=30^\circ$ ) e o aparecimento da fase ortorrômbica ( $Zr_6Nb_2O_{17}$ ) no sistema. A redução da fase tetragonal justifica-se pela transformação martensítica que ocorreu no moinho de alta energia pelo choque das esferas com as misturas de pós. Na figuras 4.6 e 4.7 pode ser observados aumento de picos da fase tetragonal e isso é devido ao aumento de nano- $ZrO_2$  estabilizada. Portanto os resultados obtidos pelo processo de moagem de alta energia em amostras de  $ZrO_2$  e  $Nb_2O_5$ , apresentam inovadores resultados devido ao aparecimento da fase ortorrômbica, que segundo a literatura só é possível em temperaturas superiores a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  [17]. Esses resultados obtidos mostra que durante o processo de moagem de alta energia são promovidos reações entre os materiais.

### **4.3 –Análises por microscopia eletrônica de varredura das amostras de pós.**

#### **4.3.a –Análises dos pós de partida.**

As fotomicrografias obtidas por MEV mostram as diferentes características dos pós de partidas ( $\mu\text{-Nb}_2\text{O}_5$  e n-PZT- 3Y na  $\mu\text{-ZrO}_2$ ). Essas análises são realizadas para evidenciar a importância do processos de moagem em cerâmicas estruturais. Entretanto podemos observar que os materiais possuem diferentes tamanhos de partículas, quando recebidos. Para observações comparativas foram realizadas ampliações iguais para critérios de avaliação.



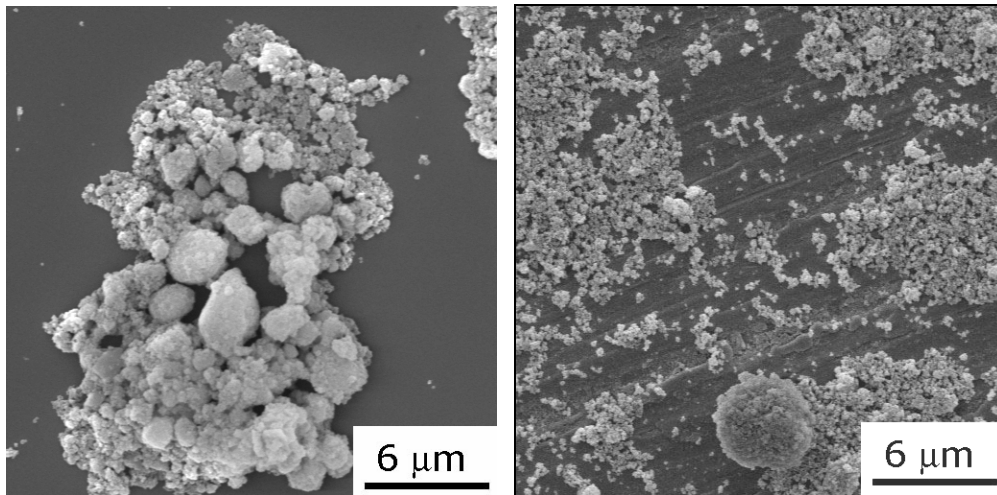


Figura 4.8 e 4.9 – Fotomicrografia dos pós de partida – Zirconia micrométrica e n-PZT- 3Y (5,2%)

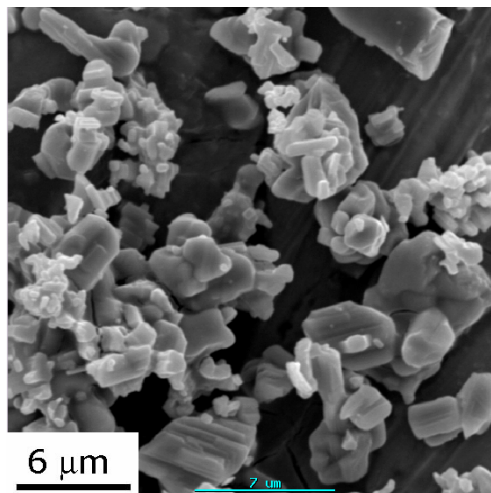


Figura 4.10 – Fotomicrografia dos pós de partida – Nióbia

#### **4.3.b – Análises por microscopia eletrônica de varredura das amostras de pós após moagem de alta energia.**

As fotomicrografias obtidas por MEV mostram a influencia da adição de  $\mu\text{-Nb}_2\text{O}_5$  e n-PZT- 3Y na  $\mu\text{-ZrO}_2$  (monoclínica) e a importância de processo de moagem de alta energia na redução das partículas de cerâmicas. As amostras foram moídas por 2 horas, usando velocidade de 300 rpm. Os resultados mostraram diferentes formas, tamanho e distribuição dos grãos. Para análise comparativa entre as amostras, utilizou-se os mesmos critérios de avaliação e análise, no que diz respeito à ampliação.

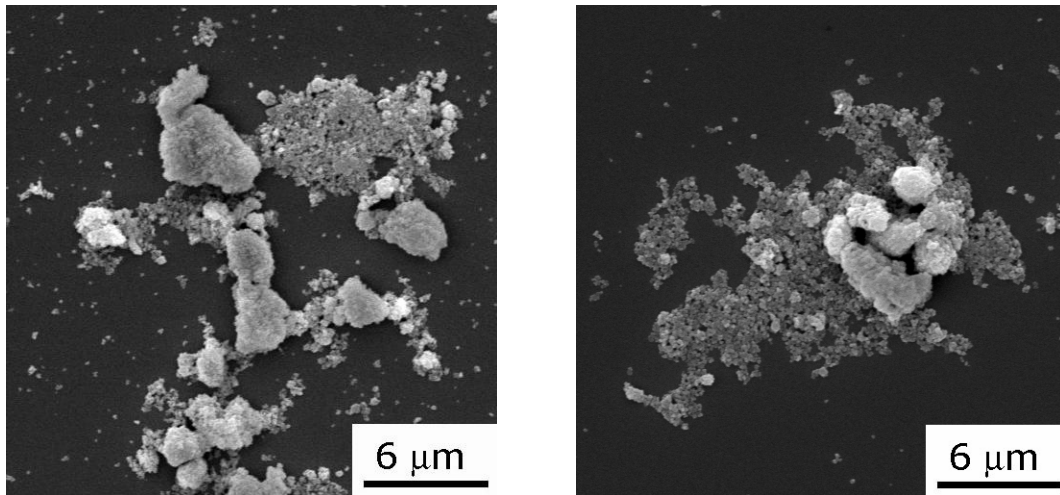


Figura 4.11 e 4.12 – Fotomicrografia da amostra I e II

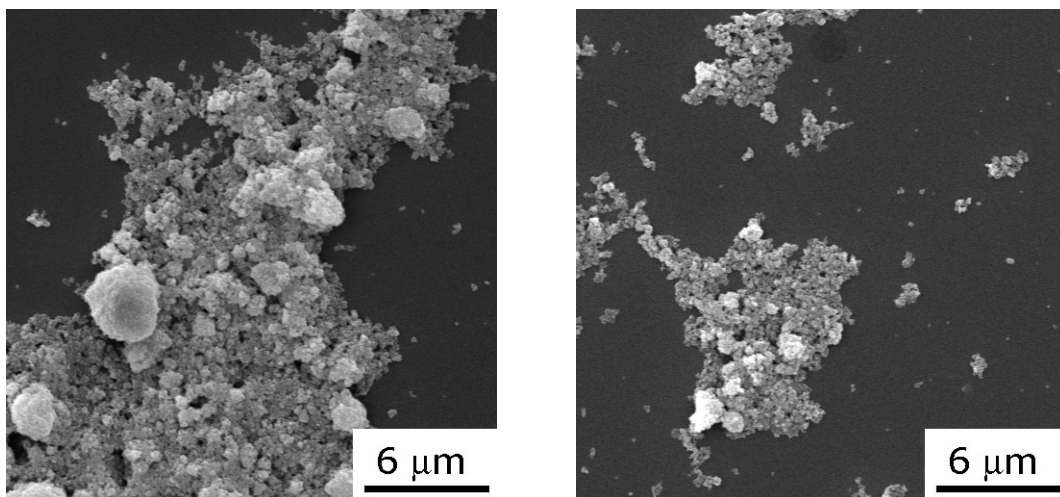


Figura 4.13 e 4.14 – Fotomicrografia das amostras III e IV

A maioritária quantidade de pós micrométricos no sistema resulta em um crescimento de grãos anormal e uma microestrutura heterogênea e porosa. 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.

Analisando as fotomicrografias acima pode se observar uma grande redução no tamanho dos grãos após a mistura e possível reação. O moinho de alta energia diminuiu o tamanho dos grãos dos pós de partida e que isso

acarreta uma melhor sinterização do material diminuindo a quantidade de poros após a compactação e que ocasiona menor quantidade de defeitos.

O crescimento de uma estrutura de grãos heterogêneos são aparentemente desfavoráveis para possíveis aplicações espaciais, devido a sua possível fratura brusca mediante solicitações.

## **5 – Conclusões**

Os resultados obtidos por difração de raios-X e por microscopia eletrônica de varredura mostram a influencia do processo de moagem de alta energia para fabricação de cerâmicas estruturais. Esses resultados mostram redução de tamanhos de partículas utilizando processo mecânicos para fabricação de cerâmicas. Entretanto para esse projeto os resultados obtidos fornecem subsidio necessários para fabricação de cerâmicas estruturais de zirconia dopada com nióbio alem de permite redução de custo de cerâmicas estruturais, viabilizando futuras aplicações espaciais.

## **6 – Etapas futuras**

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

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [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 ZrO<sub>2</sub> ceramics: the effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on microstructure and crystalline phase zirconia ceramics**, Congresso da Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais (SBPMat 2006), Florianópolis - 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] Feighery & Irvine, 1999.
- [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, 2ªEdition, 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<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized ZrO<sub>2</sub> (YSZ) and additive Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the phase composition and the microstructure of sintered YSZ electrolyte**. Journal of Materials Processing Technology, 2007.