

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
SETOR DE CÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS**

OBTENÇÃO E SINTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{ZrO}_2\text{-4,5\%Y}_2\text{O}_3$

EDSON CEZAR GRZEBIELUCKA

**PONTA GROSSA - PR
2009**

EDSON CEZAR GRZEBIELUCKA

OBTENÇÃO E SINTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{ZrO}_2\text{-4,5\%Y}_2\text{O}_3$

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência de Materiais
como requisito parcial à obtenção do
título de MESTRE EM ENGENHARIA
E CIÊNCIA DE MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto

Agência Financiadora: CAPES

**PONTA GROSSA - PR
2009**

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

G895o Grzebielucka, Edson Cezar
Obtenção e sinterização de nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{-4,5\%Y}_2\text{O}_3$. /
Edson Cezar Grzebielucka. Ponta Grossa, 2009.
87f.
Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) -
Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador : Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto

1. Síntese de pós. 2. Zircônia 3. Pós ultrafinos.
4. Sinterização. 5. Pechini. I. Chinelatto, Adilson Luiz. II. T.

CDD : 620.11

TERMO DE APROVAÇÃO

EDSON CEZAR GRZEBIELUCKA

OBTENÇÃO E SINTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{ZrO}_2\text{-4,5\%Y}_2\text{O}_3$

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Orientador:


Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR


Prof. Dr. Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza
Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar/SP


Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani
Departamento de Química, UEPG/PR

Ponta Grossa, 19 de novembro de 2009.

DEDICATÓRIA

Dedico a todos que direta ou indiretamente contribuíram para que os meus objetivos fossem alcançados.

AGRADECIMENTOS

Deixo aqui o meu agradecimento a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço a Deus pela força e inspiração.

Ao prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto por todos estes anos de orientação, paciência, companheirismo, e grande responsável pela minha inserção na área da pesquisa.

A todos os professores do programa, em especial aos Professores Doutores: Adriana Scoton, Antônio Chinelatto, Sérgio Mazurek Tebcherani, Luis Antônio Pinheiro, Sidnei Antônio Pianaro e Alfredo José Zara.

Ao programa de Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A todos os colegas de mestrado, Danielle e Thiago pelo companheirismo e amizade.

A Selma pelo seu grande coração que está sempre pronto a ajudar ao próximo.

Aos amigos da universidade (Diego, Mauricio, Igor, Thiago, Lucas, Raphaela, Wiviane) pelas horas de descontração.

Aos meus amigos de festa (Kahl, Mauricio, Waldir, Fernanda) pelo treinamento na sinuca.

Aos meus grandes amigos Danilo, Luis Henrique, Katsuki e Márcia pelo apoio e amizade.

Agradecimento ao técnico Douglas, por sempre ser paciente ao realizar as caracterizações.

Aos técnicos Milton e Dirceu pela ajuda quando necessário.

Ao pessoal da secretaria da Pós-Graduação, em especial à Selma pelo profissionalismo e prontidão e pelo seu grande coração.

À tia Ana, Jaqueline, Mari, ao seu Elias, ao Luis, pelos cafezinhos e conversas na cantina.

Em especial a Ariane pela ajuda com a gramática.

Em especial aos meus pais e irmãos pela contribuição em todas minhas conquistas, pois sem o apoio deles eu não seria ninguém.

A percepção é forte e a visão é fraca. Em estratégia, é importante ver o que está distante como se estivesse próximo e ter uma visão distanciada do que está próximo.

Miyamoto Musashi

CURRÍCULO DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela UEPG (2005)

RESUMO

A síntese de pós de zircônia estabilizada com ítria por métodos químicos tem possibilitado a redução nos tamanhos de partículas para a escala submicrométrica. Esta redução visa melhorar as respostas elétricas e mecânicas dos eletrólitos de células a combustível. Contribuindo nesta linha de pesquisa, este trabalho teve como objetivo estudar os efeitos das temperaturas de eliminação das fases orgânicas, na obtenção de pós de zircônia estabilizada com ítria, e o efeito do tempo e temperatura de sinterização no tamanho de grão dos corpos sinterizados. Os pós foram obtidos por duas rotas químicas: Pechini e PEG/AF, utilizando 4,5% em mol de Y_2O_3 como dopante. As caracterizações dos pós foram feitas por Difração de raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia no Infravermelho e os corpos sinterizados foram caracterizados por Difração de raios X, Microscopia Eletrônica Varredura e Densidade Aparente. Observou-se que a coordenação dos íons metálicos com o meio polimérico ocorre de maneiras diferentes, dependendo do processo utilizado para a obtenção dos pós. A microestrutura final sofreu uma maior influência da sinterização do que dos tratamentos para eliminação dos orgânicos. O método de obtenção dos pós, a temperatura e o tempo de calcinação alteram o tamanho do cristalito formado, sendo que a maior variação de tamanho ocorre quando se aumenta a temperatura de calcinação. O tamanho final dos grãos após sinterização obtidos foi da ordem de $1\mu m$ não sendo influenciado pelo método ou pelas condições de calcinação para a obtenção dos pós. Os tamanhos de cristalitos obtidos através da equação de Scherrer reportaram valores entre 5 e 8nm, e que o tamanho de cristalito tende a aumentar com o tempo e temperatura de tratamento térmico.

Palavras chaves: Síntese de pós, zircônia, pós ultrafinos, sinterização, Pechini.

SYNTHESIS AND SINTERING OF ZrO_2 - 4,5% Y_2O_3 NANOPARTICLES

ABSTRACT

The powders synthesis of yttria-stabilized zirconia by chemical methods has enabled the reduction in particle size for the submicrometer-sized scale. This reduction is to improve the electrical and mechanical responses of electrolyte fuel cells. Contributing in this research, this work was to study the effects of temperature elimination of organic phases, to obtain powder of yttria stabilized zirconia, and the effect of time and sintering temperature on grain size of sintered bodies. The powders were obtained by two chemical routes: Pechini and PEG / AF, using 4.5 mol% of Y_2O_3 as a dopant. The properties of powders were made by X-ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy and Infrared Spectroscopy and the sintered bodies were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and density. It was observed that the coordination of metal ions with the polymer occurs through different ways, depending on the process used to obtain the post. The final microstructure has a greater influence than the sintering of treatments for removal of organics. The method of production of powders, temperature and calcination time change the size of the crystallites formed, and the largest variation in size occurs when increasing the calcination temperature. The final size of the grains obtained after sintering was about $1\mu\text{m}$ not influenced by the method or by the firing conditions for obtaining the post. Crystallite size obtained by Scherrer equation reported values between 5 and 8nm, and that the crystallite size tends to increase with time and temperature of heat treatment.

Key words: powders synthesis, zirconia, ultrafine powders, sintering, Pechini

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 – Fases cristalinas da zircônia: (a) Fase cúbica; (b) Fase tetragonal; (c) Fase monoclínica [11].	19
Figura 3.2 – Orientação dos íons de oxigênio junto com os ângulos de coordenação do poliedro de ZrO_2 , mostrando as sete ligações de coordenação sobre o íon Zr^{4+} [1].	20
Figura 3.3 – Idealização do poliedro de ZrO_2 , ilustrando coordenação de O_{II} como sendo a de um tetraedro fechado, com um ângulo de $134,3^\circ$ diferindo significativamente do ângulo tetraedral de $109,5^\circ$ [1].	20
Figura 3.4 – Camada de ZrO_2 , com grupo de cristais na estrutura T- ZrO_2 , no plano (110) [1].	20
Figura 3.5 – Camada de ZrO_8 , com grupo de zircônia na estrutura cúbica com projeção no plano (110) [1].	21
Figura 3.6 – Diagrama das fases do sistema ZrO_2 - Y_2O_3 , para baixas concentrações de Y_2O_3 , onde ss corresponde a solução sólida, M, T e C as fases monoclínica, tetragonal e cúbica, respectivamente [28].	25
Figura 3.7 – Processo de obtenção de pós pelo Método Pechini.	28
Figura 3.8 – Processo de obtenção de pós pelo Método PCS.	29
Figura 3.9 – Processo de obtenção de pós pelo Método PEG/AF.	30
Figura 3.10 – (a) Esquema de um sensor de oxigênio de zircônia comercial (Sonda Lambda Bosch) e (b) Aplicação da Sonda Lambda Bosch para controlar a mistura ar/combustível para se obter a melhor combustão e mínima poluição [58].	33
Figura 3.11 – Esquema técnico de uma célula a combustível [60].	34
Figura 4.1 – Perfis das taxas de aquecimento/resfriamento utilizadas no processo de sinterização das amostras.	48
Figura 4.2 – Variação da densidade teórica com o teor de ítria [75].	50
Figura 4.3 – Exemplo de ajuste da função de Lorentz ao pico de difração (200) cúbico e aos picos (002) e (200) tetragonal.	51
Figura 4.4 – Fluxograma resumindo o procedimento adotado.	53
Figura 5.1 – Difractogramas de raios X obtidos para as amostras de nitrato de ítrio preparados pela reação de nitração, amostras 1 e 2, e para o nitrato de ítrio comercial.	54

Figura 5.2 – Espectros no infravermelho das resinas (a) IPC e (b) PEG/AF.....	55
Figura 5.3 – Reações químicas para síntese polimérica precursora para o método IPC.	56
Figura 5.4 – Reações químicas para síntese polimérica precursora para o método PEG/AF.	57
Figura 5.5 – Curvas representando a distribuição de tamanhos de partículas obtidas para os diferentes tempos e temperaturas de calcinação para o método IPC.	59
Figura 5.6 – Curvas representando a distribuição de tamanhos de partículas obtidas para os diferentes tempos e temperaturas de calcinação para o método PEG/AF.	60
Figura 5.7 – Difrátogramas de raios X dos pós obtidos pelas resinas para as temperaturas de calcinação de 600°C, para o tempo de 24h de calcinação. ...	61
Figura 5.8 – Difrátogramas de raios X dos pós obtidos, para plano (111), comparando a evolução do tamanho de cristalito com o aumento da temperatura e do tempo para os métodos IPC e PEG/AF.	62
Figura 5.9 – Tamanho de cristalito em função do Método, Tempo e Temperatura de calcinação calculado pelo método Scherrer.....	63
Figura 5.10 – Comparativo entre as micrografias dos pós produzidos pelos métodos IPC e PEG, mostrando os extremos das temperaturas de calcinação utilizadas, sob os tempos de 2h e 24h onde (a) IPC 450°C/2h, (b) IPC 600°C/2h, (c) PEG 450°C/2h, (d) PEG 450°C/2h, (e) IPC 450°C/24h, (f) IPC 600°C/24h, (g) PEG 450°C/24h, (h) PEG 600°C/24h.....	65
Figura 5.11 – Difrátograma obtido para a Curva 2 de sinterização, 1250°C/0h - 1050°C/2h, para o pó compactado IPC calcinado a 600°C por 24h e moído por 48h.....	67
Figura 5.12 – Comparativo entre as micrografias dos pós IPC e PEG, sinterizados a 1600°C por 2h, onde (a) e (b) PEG e (c) e (d) IPC, calcinados por 500°C por 2h (e) e (f) PEG e (g) e (h) IPC calcinados por 600°C por 2h. ...	69
Figura 5.13 – Micrografias comparando pós compactados (a) IPC e (b) PEG/AF sinterizados, segundo a Curva 1, a 1600°C por 2h.	70
Figura 5.14 – Curvas representando a distribuição de tamanhos de aglomerados comparando os métodos IPC e PEG/AF antes e após moagem por 48h em moinho de bolas.....	71

Figura 5.15 – Micrografias mostrando a morfologia obtida pela Curva 2, para o pó IPC calcinado a 600°C por 24h e depois moído por 48h, sinterizado a 1250°C/0h – 1050°C/ 20h.....	72
Figura 5.16 – Micrografias mostrando a morfologia obtida pela Curva 3, para o pó IPC calcinado a 600°C por 24h e depois moído por 48h, sinterizado a 1500°C/0h.	73
Figura 5.17 – Micrografias mostrando a morfologia obtida pela Curva 4, para o pó IPC calcinado a 600°C por 24h e depois moído por 48h, sinterizado a 1550°C/0h – 1300°C/2h.	74
Figura 5.18 – Imagem por microscopia de força atômica mostrando detalhes de contorno de grão obtidos através da curva 4.	75
Figura 5.19 – Micrografias mostrando a morfologia obtida pela Curva 5, para o pó IPC calcinado a 600°C por 24h e depois moído por 48h, sinterizado a 1300°C/2h.	76
Figura 5.20 – Micrografias mostrando a morfologia obtida pela Curva 6, para o pó IPC calcinado a 600°C por 24h e depois moído por 48h, sinterizado a 1500°C/2h.	76
Figura 5.21 - Imagem por microscopia de força atômica mostrando detalhes de contorno de grão obtidos através da curva 6.	77

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Dados cristalográficos da zircônia [1].	19
Tabela 3.2 – Diferença entre raios iônicos de íons metálicos em relação ao zircônio [23].	23
Tabela 4.1 – Reagentes utilizados para a síntese das resinas.	42
Tabela 5.1 – Diâmetros médios das partículas aglomeradas a x_{50} (μm) obtidos para as temperaturas de 2h, 10h e 24h para os métodos IPC e PEG/AF.....	59
Tabela 5.2 – Porcentagens em mol de Y_2O_3 em função da temperatura de calcinação, para os pós nos métodos IPC e PEG/AF, para tempos de calcinação de 2h, 10h e 24h obtidas por EDS.	64
Tabela 5.3 – Intensidades e ângulos obtidos após decomposição dos picos dentro do intervalo $34^\circ \leq 2\theta \leq 36^\circ$, pelo modelo de Lorentz.....	67
Tabela 5.4 – Porcentagens das frações molares calculadas para as fases cúbica e tetragonal observadas.....	67
Tabela 5.5 – Resumo das propriedades físicas após sinterização.....	68
Tabela 5.6 – Resumo das propriedades físicas após sinterização.....	72

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

Zr	Zircônio
ZrO ₂	Zircônia ou óxido de zircônio.
Y	Ítrio
Y ₂ O ₃	Ítria ou óxido de ítrio.
Å	<i>Angstrom</i>
PSZ	<i>Partially Stabilized Zirconia</i> – Zircônia Parcialmente Estabilizada
YSZ	<i>Yttrium Stabilized Zirconia</i> – Zircônia Estabilizada com Ítria
ZEI	Zircônia Estabilizada com Ítria
ZrSiO ₄	Zirconita
HfO ₂	Óxido de háfnio
TFC	Tetrágona de face centrada
CFC	Cúbica de face centrada
CaF ₂	Fluorita
SS	Solução sólida
PCS	<i>Polymer Complex Solution</i>
IPC	<i>In-Situ Polymerizable complex Method</i>
PEF/AF	Polietilenoglicol + ácido fórmico
DRX	Difração de raios X
AGL	Análise granulométrica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDX	Energia dispersiva por raios X
AA	Absorção de água
DA	Densidade aparente
PA	Porosidade aparente
CCOS	Células a combustível de oxido sólido
SOFC	SOFC (<i>solid oxide fuel cell</i>)

ÍNDICE

RESUMO	7
ABSTRACT	8
ÍNDICE DE FIGURAS.....	9
ÍNDICE DE TABELAS.....	12
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS.....	13
1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVO	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 ZIRCÔNIA – ZrO_2	18
3.1.1 Estrutura Cristalina.....	18
3.2 ESTABILIZAÇÃO.....	22
3.3 O SISTEMA $ZrO_2 - Y_2O_3$	24
3.4 OBTENÇÃO DE ZIRCÔNIA	25
3.4.1 Método de coprecipitação química	26
3.4.2 Método Pechini	26
3.4.3 Método PCS - (Polymer Complex Solution)	28
3.4.4 Método PEG/AF – (Polientinoglicol + ácido fórmico)	29
3.5 CALCINAÇÃO	30
3.6 SINTERIZAÇÃO	30
3.7 APLICAÇÕES PARA A ZIRCÔNIA.....	31
3.7.1 Eletrólito	31
3.7.2 Sensores de oxigênio	32
3.7.3 Células a combustível.....	34
3.7.4 Outras aplicações para a zircônia.....	35
3.8 CONCEITOS FUNDAMENTAIS.....	36
3.8.1 Espectroscopia no infravermelho.....	36
3.8.2 Medida de tamanho de partículas pelo método de Espalhamento de luz laser de baixo ângulo.....	37
3.8.3 Difração de raios X - (DRX)	38
3.8.4 Medida de tamanho de cristal de zircônia pelo método de Scherrer.....	39
3.8.5 Microscopia Eletrônica de Varredura – (MEV).....	40
3.8.6 Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X – EDS.....	41
4 MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 PRODUÇÃO DE NITRATO DE ÍTRIO HIDRATADO	42
4.2 METODOLOGIA PARA SÍNTESE DAS RESINAS.....	43

4.2.1	<i>Método Pechini (IPC)</i>	43
4.2.2	<i>Método PEG/AF</i>	43
4.3	SECAGEM DAS RESINAS.....	43
4.4	TRATAMENTO TÉRMICO DAS RESINAS	44
4.5	CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS	44
4.5.1	<i>Espectroscopia no infravermelho</i>	44
4.6	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS	45
4.6.1	<i>Medida de tamanho de partículas pelo método de Espalhamento de luz laser de baixo ângulo</i>	45
4.6.2	<i>Difração de raios X - (DRX)</i>	45
4.6.3	<i>Medida de tamanho de cristal de zircônia pelo método de Scherrer</i>	45
4.6.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura – (MEV)</i>	45
4.7	COMPACTAÇÃO DOS PÓS	46
4.8	SINTERIZAÇÃO DOS PÓS COMPACTADOS	46
4.9	MOAGEM DOS PÓS CALCINADOS	48
4.10	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS COMPACTADOS	49
4.10.1	<i>Cálculo da densidade aparente (DA)</i>	49
4.10.2	<i>Cálculo da porosidade aparente (PA)</i>	50
4.10.3	<i>Cálculo da absorção de água (AA)</i>	50
4.10.4	<i>Difração de raios X</i>	51
4.10.5	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	52
4.10.6	<i>Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X – EDS</i>	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X: NITRATO DE ÍTRIO HIDRATADO.....	54
5.2	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	55
5.3	MEDIDA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DOS AGLOMERADOS DE PARTÍCULAS.....	58
5.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X – PÓS CALCINADOS	61
5.5	MEDIDA DE TAMANHO DE CRISTAL DE ZIRCÔNIA PELO MÉTODO DE SCHERRER.....	62
5.6	ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X – EDS	63
5.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – PÓS CALCINADOS	64
5.8	DIFRAÇÃO DE RAIOS X – SINTERIZADOS.....	66
5.9	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – SINTERIZADOS.....	68
5.10	MOAGEM DOS PÓS CALCINADOS	70
5.11	CURVAS DE SINTERIZAÇÃO	71
5.12	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS CURVAS DE 2 A 6.....	72
6	CONCLUSÕES	78
7	TRABALHOS FUTUROS.....	79
8	REFERÊNCIAS	80

1 Introdução

A investigação da zircônia tem atraído continuamente a atenção de inúmeros cientistas em função de suas propriedades mecânicas e elétricas e da ampla aplicação dessa cerâmica avançada. As propriedades elétricas têm sido uma área de grande destaque em inúmeras aplicações, como sensores de oxigênio e, principalmente, em células a combustível, ramo este com grande perspectiva de desenvolvimento [1].

A introdução de dopantes na matriz de zircônia é responsável pelo aumento das propriedades mecânicas e elétricas, induzindo ou reprimindo mudanças de estrutura e fases, que para cada caso vão proporcionar uma propriedade diferente.

Um dos dopantes mais estudados é o Y_2O_3 , o qual é utilizado na fabricação de sensores de oxigênio, em que os íons de ítrio entram na rede cristalina, substituindo um íon de zircônio, formando vacâncias de oxigênio, devido à necessidade de manter a neutralidade elétrica do sistema. A presença destas vacâncias é que acarreta a alta condutividade iônica desse sistema [2,3].

Com o advento da nanotecnologia diversas técnicas têm sido empregadas com o intuito de obter pós cerâmicos com dimensões nanométricas a partir de processos químicos. A síntese química permite a manipulação da matéria ao nível molecular, possibilitando uma boa homogeneidade química. Com a síntese, torna-se possível um melhor controle do tamanho de partícula, da sua forma e da sua distribuição granulométrica [4]. Contudo, ainda existem diversos fatores que diminuem o desempenho do material final obtido, como impurezas provenientes de alguma contaminação do meio, ou a aglomeração das partículas do pó que podem afetar as propriedades finais desejadas. São tais fatores que incentivam os pesquisadores a buscar novas soluções para produção destes pós.

Zircônias dopadas com 4% em mol de ítria apresentam uma boa combinação de propriedades mecânicas e elétricas, isto é, unem a resistência mecânica da zircônia tetragonal com a condutividade elétrica elevada da zircônia cúbica. Isto é possível em função da existência de um campo de zircônia metaestável a temperatura ambiente, entre aproximadamente 3,5 e 8% em mol de Y_2O_3 [5].

2 Objetivo

O objetivo deste trabalho foi estudar os efeitos das temperaturas de eliminação das fases orgânicas, na obtenção de pós de zircônia estabilizada com ítria, e o efeito do tempo e temperatura de sinterização no tamanho de grão dos corpos sinterizados.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Zircônia – ZrO_2

O elemento zircônio (Zr) é um elemento abundante na crosta terrestre, sendo encontrado em rochas de origem vulcânica como o gnaisse e o granito. O Zr é extraído comercialmente da zirconita e da badeleíta. A zirconita ($ZrSiO_4$) é encontrada em quase todas as rochas do tipo vulcânica, estando frequentemente associadas às camadas de areia e cascalho oriundas da erosão da rocha [1]. Entretanto, devido à ocorrência muito comum e ao preço, o mineral de zircônio pode ser obtido também por origem química, cuja produção é determinada em função da pureza do Zr desejado.

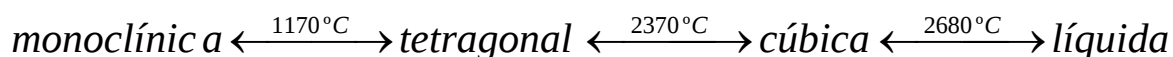
No Brasil, a zircônia foi descoberta por Hussak [6] em 1892, como componente formador da badeleíta, sendo empregado como refratário. Os depósitos mais importantes de zirconita ficam em minas na Austrália, Índia, África do Sul e Estados Unidos, cuja grande porção é usada diretamente na produção de refratários [1].

O estudo da zircônia deu um grande passo quando, em 1929, Ruff e Ebert [7] comprovaram a estrutura monoclinica da zircônia na temperatura ambiente através de difração de raios X. Em 1957 Kiukkola e Wagner [8] determinaram a natureza eletrolítica deste óxido elucidando a estrutura de defeitos da zircônia. Fato confirmado mais tarde por Kingery e colaboradores [9] ao mostrarem a condutividade de oxigênio através de medidas de difusão e condutividade.

3.1.1 Estrutura Cristalina

A zircônia, (ZrO_2) se apresenta em três fases polimórficas bem definidas: monoclinica, tetragonal e cúbica [2], como mostra a figura 3.1. Ela também apresenta, para pressões muito altas, a existência de uma fase ortorrômbica, a qual é difícil de ser formada. Esta fase ortorrômbica ocorre também em sistemas ternário, como no sistema Mg–Y–PSZ [10].

As temperaturas de transformações de fases na zircônia são dadas abaixo:



Na sua forma natural, a badeleíta, a zircônia se apresenta com simetria

monoclínica, que é estável até temperaturas de aproximadamente 1170°C. Entre 1170°C e 2370°C a zircônia exibe a estrutura tetragonal. Acima de 2370°C, e até a fusão, próximo de 2680°C, a zircônia encontra-se na fase cúbica tipo fluorita. Na tabela 3.1 pode-se observar os dados cristalográficos.

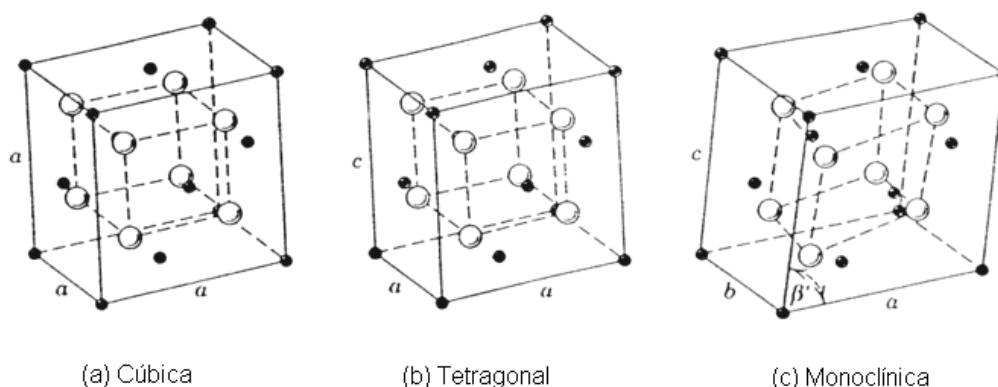


Figura 3.1 – Fases cristalinas da zircônia: (a) Fase cúbica; (b) Fase tetragonal; (c) Fase monoclínica [11].

Tabela 3.1 – Dados cristalográficos da zircônia [1].

Estrutura Cristalina	Monoclínica	Tetragonal	Cúbica
	$a = 5,156 \text{ \AA}$ $b = 5,191 \text{ \AA}$ $c = 5,304 \text{ \AA}$ $\beta = 98,9$	$a = 5,094 \text{ \AA}$ $c = 5,177 \text{ \AA}$	$a = 5,124 \text{ \AA}$
Densidade	5830 kg/m ³	6100	6090

A zircônia monoclínica presente na badeleíta contém aproximadamente 2% de HfO₂ (óxido de háfnio). A presença desta impureza é conhecida e tem pouco efeito na estrutura e propriedades químicas da zircônia [5], em função das semelhanças de tamanho e número de oxidação do háfnio com o zircônio. Nesta estrutura monoclínica, o íon Zr⁴⁺ se liga em coordenação com o íon de O²⁻ através de 7 ligações, de forma que o íon Zr⁴⁺ passa a se coordenar com orientação tetragonal O_{II}, formando um ângulo de 134,3°, o qual difere dos valores tetragonais, 109,5° como mostram as figuras 3.2 e 3.3.

Na forma tetragonal, o íon Zr⁴⁺ realiza oito ligações de coordenação, nesta coordenação ocorre novamente uma distorção, devido à existência de distâncias diferentes para os íons de O²⁻, sendo de 2,065Å para 4 íons de oxigênio e 2,455Å para os outros 4 íons de O²⁻, como mostra figura 3.4. Para simplificar, as constantes do parâmetro de rede para a forma tetragonal têm sido, com frequência, descritas adotando-se os termos da simetria de tetragonal de face centrada (TFC) [1].

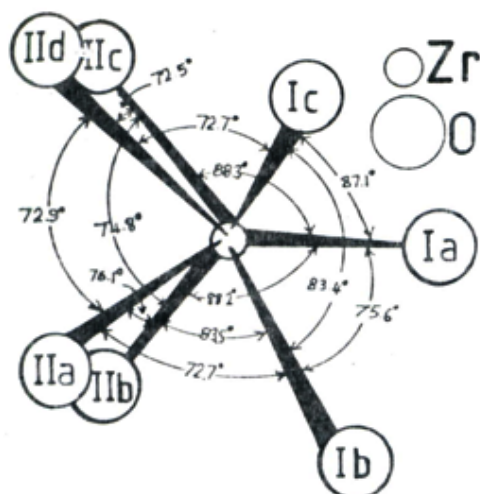
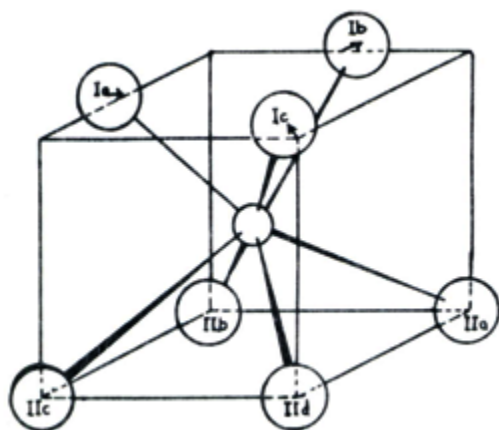


Figura 3.2 – Orientação dos íons de oxigênio junto com os ângulos de coordenação do poliedro de ZrO_2 , mostrando as sete ligações de coordenação sobre o íon Zr^{4+} [1].



Distância média $\text{Zr-O}_I = 2,07 \text{ \AA}$

Distância média $\text{Zr-O}_{II} = 2,21 \text{ \AA}$

Figura 3.3 – Idealização do poliedro de ZrO_2 , ilustrando coordenação de O_{II} como sendo a de um tetraedro fechado, com um ângulo de $134,3^\circ$ diferindo significativamente do ângulo tetraedral de $109,5^\circ$ [1].

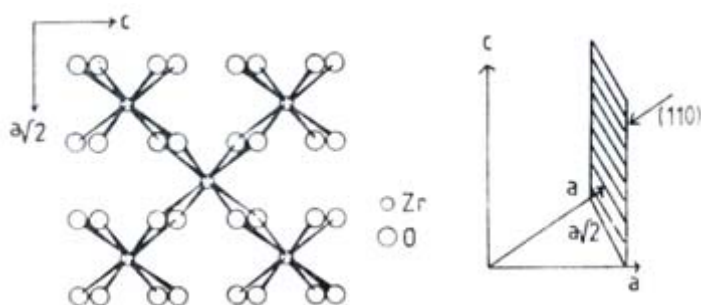


Figura 3.4 – Camada de ZrO_2 , com grupo de cristais na estrutura T- ZrO_2 , no plano (110) [1].

Para altas temperaturas, a fase cúbica apresenta estrutura CFC da fluorita (CaF_2), com cada íon de Zr^{4+} tendo oito ligações de simetria com os íons de oxigênio, os quais são arranjados em dois tetraedros iguais, como mostra a figura 3.5 [1]. Na forma pura, esta estrutura é estável apenas para temperaturas entre 2370°C e seu ponto de fusão (2680°C). A zircônia na forma cúbica foi detectada por

Smith e Cline através de difração de raios X a alta temperatura [12].

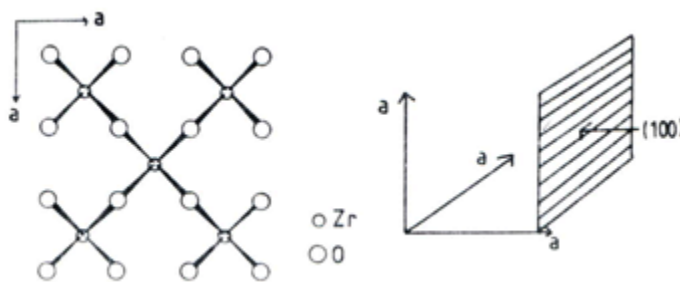


Figura 3.5 – Camada de ZrO_2 , com grupo de zircônia na estrutura cúbica com projeção no plano (110) [1].

Para a zircônia o polimorfismo pode ser distinguido através do uso de difração de raios X e uma análise detalhada, utilizando funções matemáticas que auxiliam a separação dos picos cujas intensidades encontram-se sobrepostas. Estas funções matemáticas podem ser utilizadas para determinar a quantidade das fases monoclinica, tetragonal e cúbica. Existe uma dificuldade em distinguir entre a fase tetragonal e a cúbica para temperaturas baixas, devido à superposição dos picos de altos ângulos ($2\theta=74-76^\circ$). Além da superposição, a baixa intensidade de reflexão faz com que a análise quantitativa se torne difícil, entretanto a análise qualitativa torna-se perfeitamente possível [13,14].

Em amostras de zircônia tetragonal, com orientação cristalográfica aleatória, tanto os picos (002) e (200) quanto os (004) e (400) são muito próximos, o que torna difícil separação em difratogramas de raios X [13,14].

As quantidades relativas entre as fases monoclinica, tetragonal e cúbica influenciam nas propriedades mecânicas [15], portanto a determinação de seus volumes é de suma importância. As frações molares destas fases podem ser obtidas através de relações entre as intensidades dos picos referentes às famílias de planos $\{111\}$, $\{200\}$ e $\{400\}$ [16-19]. As razões das intensidades dos picos das fases monoclinica, x_m , tetragonal, x_t , e cúbica, x_c em uma mistura são dadas pelas equações (3.1), (3.2) e (3.3), respectivamente. A determinação da fração em peso de cada fase pode ser obtida utilizando a equação (3.4), onde o valor de P tem um valor calculado empiricamente [15].

$$x_m = \frac{I(11\bar{1})_m + I(111)_m}{I(11\bar{1})_m + I(111)_m + I(111)_{c,t}} \quad (3.1)$$

$$x_t = \frac{I(002)_t + I(200)_t}{I(002)_t + I(200)_t + I(200)_c} \quad (3.2)$$

$$x_c = 0,88 \frac{I(400)_c}{I(400)_t + I(004)_t} \quad (3.3)$$

$$v = \frac{P \cdot x}{1 + (P - 1) \cdot x} \quad (3.4)$$

Para a determinação de fases contidas em compostos de zircônia, a presença de um ânion diferente na rede causa alterações nos parâmetros de rede, os quais são alterados de acordo com o tamanho dos ânions em solução sólida. Essas alterações nos parâmetros de rede provocam deslocamento dos picos do difratograma. Outro importante efeito é a distorção na rede, a qual afeta grandemente o fator estrutura. As intensidades dos picos específicos podem mudar consideravelmente. Isto causa considerável dificuldade em fazer análises quantitativas, pois a intensidade dos picos para amostras normalmente idênticas (em termos de composição química) podem diferir como uma consequência do histórico térmico [1].

A zircônia estabilizada com ítria (ZEI) é um sistema que tem sido investigado sistematicamente, e a mudança no parâmetro de rede pode ser explicada em termos do íon Y^{3+} substituindo o íon Zr^{4+} na célula unitária de ânions. Exames em materiais com as duas fases (tetragonal-cúbica) indicam a presença de significativas tensões na rede, devido a expansão térmica ou diferenças de estrutura [20].

3.2 Estabilização

A transformação da fase tetragonal para a monoclínica envolve uma variação volumétrica muito significativa no resfriamento, causando um aumento de 3-5% em seu volume [1]. Esta variação excede os limites elásticos e de fratura, sendo igual em todos os pequenos grãos de zircônia monoclínica, e só pode ser acomodada pela fratura. Em consequência, a fabricação de vários componentes de zircônia pura não é possível devido à falha espontânea durante o resfriamento. Portanto, todas as aplicações de engenharia da zircônia requerem que a estrutura seja total ou parcialmente estabilizada. O termo estabilizado se refere à estabilização da fase cúbica, então “parcialmente estabilizada” (*Partially Stabilized Zirconia* - PSZ) significa que existe uma mistura de fases polimórficas [15].

Entretanto, a expansão do volume na transformação tetragonal para monoclinica pode ser usada como vantagem para melhorar a tenacidade e a resistência mecânica das cerâmicas. O conceito que permitia transformar uma desvantagem na expansão de volume em vantagem para obter tenacificação nas cerâmicas foi proposta pela primeira vez por Garvie, Hannink e Pascoe [21] para compostos de zircônia, e depois estendidos para outros sistemas de matrizes cerâmicas [22].

Óxidos estabilizantes da fase cúbica são adicionados para estabilizar a forma cristalográfica cúbica da zircônia para temperaturas próximas à ambiente. São usados como óxidos estabilizantes o MgO, CaO e Y₂O₃. Por essa razão a deterioração da matriz é evitada, através do impedimento da expansão do volume das mudanças de fases tetragonal para monoclinica. Os elementos de terras raras também têm a capacidade de formar solução sólida com a zircônia. Basicamente os íons estabilizam a zircônia desde que tenham valências diferentes do Zr, para poderem gerar vacâncias de oxigênio, e que tenham uma diferença de raio atômico de até 40%, critério necessário para que possam formar soluções sólidas [10,23]. Exemplos dessas diferenças podem ser verificados na tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Diferença entre raios iônicos de íons metálicos em relação ao zircônio [23].

Elemento	Raio iônico (nm)	% de diferença com Zr
Zr ⁴⁺	0,0840	-
Ca ²⁺	0,1120	33
Mg ²⁺	0,0890	6
Y ³⁺	0,1019	21
Sr ²⁺	0,1260	50

A solubilidade em solução sólida dos íons de soluto com o valor apropriado do raio atômico é pré-requisito para o desenvolvimento de ambas as fases tetragonal e cúbica.

A quantidade e a natureza do dopante utilizado determinam se a estabilização da fase cúbica à temperatura ambiente é total ou parcial. Quando a estabilização é parcial, observa-se a coexistência de fases monoclinicas ou tetragonais e de fase cúbica, levando a uma diminuição na variação de volume durante a transição monoclinica-tetragonal, o que impede a degradação da zircônia. Para a estabilização completa esta transformação é totalmente suprimida [2].

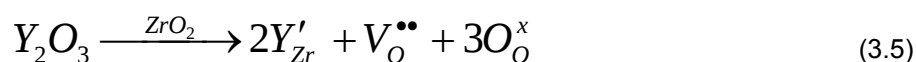
A fase cúbica presente na zircônia a temperatura ambiente é uma fase metastável que permanece por longos períodos em temperaturas abaixo da temperatura de sua decomposição [6]. Em algumas situações a proporção do caráter iônico das ligações é aumentada, o que mantém a estrutura cúbica mais estável. Ainda, muitas adições permitem ordenamento dos ânions, enquanto os cátions permanecem desordenados, formando uma rede relativamente mais estável [10].

3.3 O sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$

A formação da solução sólida de zircônia-ítria tem dupla função: a primeira é estabilizar a fase cristalina cúbica e a segunda é formar vacâncias de oxigênio em concentração proporcional ao teor de ítria [24].

O sistema $ZrO_2-Y_2O_3$ é muito atrativo em função do campo de solução sólida cúbica relativamente grande. O primeiro diagrama de fase deste sistema foi apresentado por Duwez e colaboradores [25]. Stubican e colaboradores [26] propuseram um diagrama que apresenta um grande campo de solução sólida cúbica. A literatura traz ainda o diagrama até 10% em mol de Y_2O_3 , proposto por Scott [27], no qual há maiores detalhes entre os campos monoclinico, tetragonal e cúbico. Por fim, o diagrama utilizado neste trabalho foi o proposto por Ruh [28], figura 3.6, que apesar de ser muito parecido com o de Scott apresenta região de fronteira do campo de solução sólida cúbica com o campo de solução sólida tetragonal+cúbica mais definida.

A incorporação de Y_2O_3 na zircônia é dada pela reação (3.5), segundo a notação de Kröger-Vink [11]:



Em que os íons de ítria entram na rede cristalina, substituindo um íon de zircônio, formando vacâncias de oxigênio, devido à necessidade de manter a neutralidade elétrica do sistema. A presença destas vacâncias é que acarreta a alta condutividade iônica desse sistema.

Os baixos coeficientes de difusão dos cátions tornam as reações dos sistemas de zircônia lentas para temperaturas inferiores a 1400°C , uma vez que são um milhão de vezes menores do que os coeficientes de difusão do oxigênio [6]. Na

construção do diagrama de equilíbrio de diversos sistemas de zircônia há grandes inconsistências devido ao fato de que as reações de precipitação, decomposição eutetoide e os processos de ordenamento são muito lentos. O equilíbrio das fases é difícil de ser atingido. Tensões entre diferentes fases podem influenciar as dimensões de campo dessas, e diversas fases metaestáveis podem ficar retidas à temperatura ambiente [2].

Na figura 3.6 observa-se uma região com a presença de solução sólida cúbica acima de 8% em mol de Y_2O_3 , uma região com solução sólida tetragonal mais solução sólida cúbica, entre 5 e 7% em mol de Y_2O_3 , a qual só é estável acima de $\sim 550^\circ C$, uma região com solução sólida tetragonal mais solução sólida cúbica, com traços de solução sólida monoclinica, entre 2 e 5% em mol de Y_2O_3 . E abaixo de 2% em mol de Y_2O_3 a presença de solução sólida monoclinica ou solução sólida monoclinica com pequenas quantidades de solução sólida tetragonal.

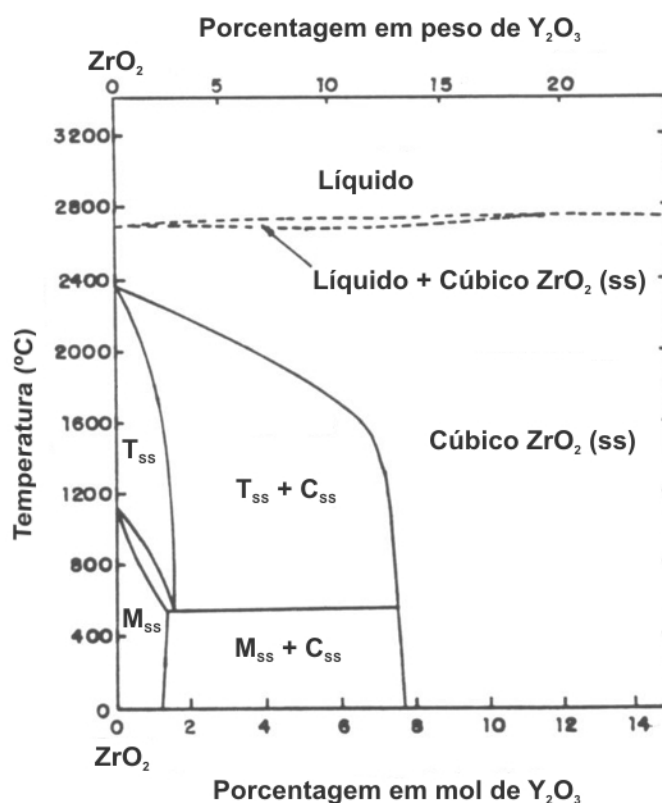


Figura 3.6 – Diagrama das fases do sistema ZrO_2 - Y_2O_3 , para baixas concentrações de Y_2O_3 , onde ss corresponde a solução sólida, M, T e C as fases monoclinica, tetragonal e cúbica, respectivamente [28].

3.4 Obtenção de zircônia

A literatura apresenta uma série de maneiras diferentes de se produzir pó de

zircônia fazendo uso de diferentes métodos.

3.4.1 Método de coprecipitação química

O método de precipitação/filtração é o mais antigo e o mais utilizado tanto em escala laboratorial quanto industrial. Pode ser chamado de coprecipitação ou precipitação simultânea de sais quando a produção envolve dois ou mais componentes. Consiste basicamente na precipitação dos cátions desejáveis na forma de um composto insolúvel, sua filtração, secagem e decomposição térmica.

O processo de coprecipitação utilizado para a produção de pós de zircônia estabilizada com ítria consiste na precipitação simultânea dos hidróxidos de zircônio e de ítrio. Para isso é necessário que os pH inicial e final estejam acima dos pH de formação dos hidróxidos de zircônio e de ítrio, portanto acima de 7.

Neste método são produzidos pós cerâmicos de zircônia dopada com ítria ou com concentrados de terras raras. De forma que é adicionado HCl ao concentrado de terras raras, então há a mistura com o oxidocloreto de zircônio octahidratado, ocorre a co-precipitação em meio contendo hidróxido de amônio, com um controle de pH. Em seguida ocorre a lavagem em centrífuga, secagem em rotoevaporador a vácuo, calcinação em, finalmente a sinterização [29].

O método de coprecipitação foi anteriormente desenvolvido por Kuranaga [30] para obtenção de zircônia tetragonal policristalina. Os eletrólitos sólidos obtidos com este processamento, com a fase cúbica policristalina estabilizada, podem ser usados para medições de parâmetros termodinâmicos, para estudos de cinética de reação ou de difusão, para medição e/ou controle do conteúdo de oxigênio em gases em alta temperatura ou em metais líquidos. Estas aplicações geralmente utilizam temperaturas na faixa de 400 a 1600 °C [30].

Embora o processo de coprecipitação permita produzir pós ultrafinos, o estado de aglomeração é um parâmetro crítico que afeta a densidade final da cerâmica. O meio de lavagem influencia bastante o estado de aglomeração dos pós e, portanto, a densidade final [31].

3.4.2 Método Pechini

Na década de 1960, Pechini [32,33] investigou uma simples preparação de

pós via precursores poliméricos, na qual um ácido alfa-hidroxicarboxílico (originalmente ácido cítrico) foi usado para quelar com vários precursores catiônicos formando um ácido polibásico. Na presença de um álcool poli-hidroxílico (originalmente, o etilenoglicol), esse quelato reagia para formar ésteres orgânicos e água como subproduto. Assim, quando a mistura era aquecida, ocorria uma poliesterificação que formava um sal homogêneo, no qual os íons metálicos estavam uniformemente distribuídos através da matriz orgânica.

Quando o sal passava por um novo aquecimento para remover o excesso de solventes formava-se uma resina intermediária, que requeria atenção na eliminação de gases residuais. Então, após uma pirólise os compostos estequiométricos desejados eram formados, bem como a eliminação de resíduos orgânicos.

Com esse tipo de processo, o método Pechini, também conhecido como *In-Situ Polymerizable Complex Method* [26], tornou-se um dos métodos mais tradicionais utilizados para a obtenção de inúmeros materiais, desde óxidos comuns até supercondutores e materiais compósitos, como cermetos.

A literatura traz diversas variações do processo Pechini, Quinelato [34] utilizou hidróxido de amônio para remover os íons de cloro presentes no oxiclreto de zircônio octahidratado comercial. Já Soisuwan e colaboradores [35] utilizaram como precursores zircônio e alumínio na forma de sais de nitrato, dissolvendo-os diretamente com ácido nítrico, controlando o pH da dissolução. Normalmente o etilenoglicol é usado como o meio para promover a esterificação [36], mas o ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) também pode ser utilizado, como foi observado no trabalho de Agarwal [37].

Sabe-se que a morfologia de sua resina intermediária influencia o pó do óxido final e pode modificar suas propriedades, conforme uma dada composição. Os primeiros estudos do método Pechini foram a preparação de óxidos com estrutura perovskita e zircônia estabilizada com ítria [38].

A figura 3.7 apresenta um esquema resumindo o processo de obtenção de pó pelo método Pechini.

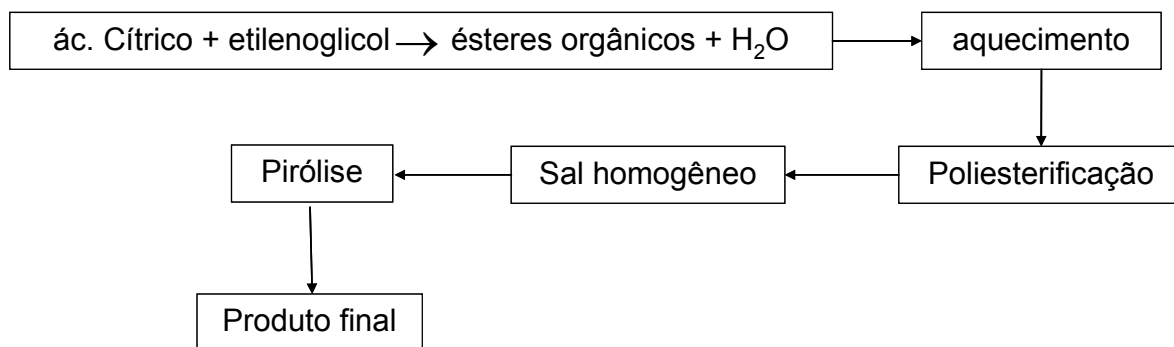


Figura 3.7 – Processo de obtenção de pós pelo Método Pechini.

3.4.3 Método PCS - (Polymer Complex Solution)

Este método tem como principal característica a necessidade de apenas um material precursor, o álcool polivinílico (PVA), de baixo peso molecular e em pequenas quantidades, para servir como meio de quelação dos cátions do material que está sendo utilizado. O método PCS (*Polymer Complex Solution*) tem como função permitir a obtenção de pós nanocristalinos visando à maior facilidade de eliminação do resíduo orgânico proveniente da resina, uma vez que métodos como o de Pechini e alguns métodos sol-gel necessitam de uma grande quantidade de precursores para formar o meio polimérico.

Durante a formação do gel após a secagem em estufa foi detectada a presença de carboxilas, provenientes da oxidação das hidroxilas do álcool polivinílico, oriundo do meio ácido dos sais precursores, a partir de análises espectroscópicas das resinas feitas por este método na faixa do infravermelho [39].

De acordo com os trabalhos de Kwon e colaboradores [40], a decomposição térmica desta resina na obtenção de zircônia estabilizada conclui-se na faixa de 400°C, temperatura na qual o pó ainda é amorfo, cristalizando-se na fase cúbica a mais de 600°C. Yamamoto e colaboradores [33] compararam o método PCS com o método Pechini em relação à eliminação da parte orgânica, e chegaram a uma conclusão de que é uma rota muito vantajosa do ponto de vista econômico, destacando a eliminação de uma etapa de pré-tratamento térmico para promover a polimerização, uma vez que o precursor utilizado já é um polímero. Além disso, não é necessário trabalhar com uma resina altamente viscosa, o que dificulta o transporte entre recipientes. Isto acarreta economia de energia e tempo na produção de pós cerâmicos [33]. Contudo, apesar da economia com a etapa de polimerização, as propriedades dos pós resultantes são inferiores em alguns aspectos, como a

menor área superficial específica e a dificuldade de controle da evolução térmica dos cristais, conforme resultados dos trabalhos citados e de outros [39,41].

A figura 3.8 apresenta um esquema resumindo o processo de obtenção de pó pelo método PCS.

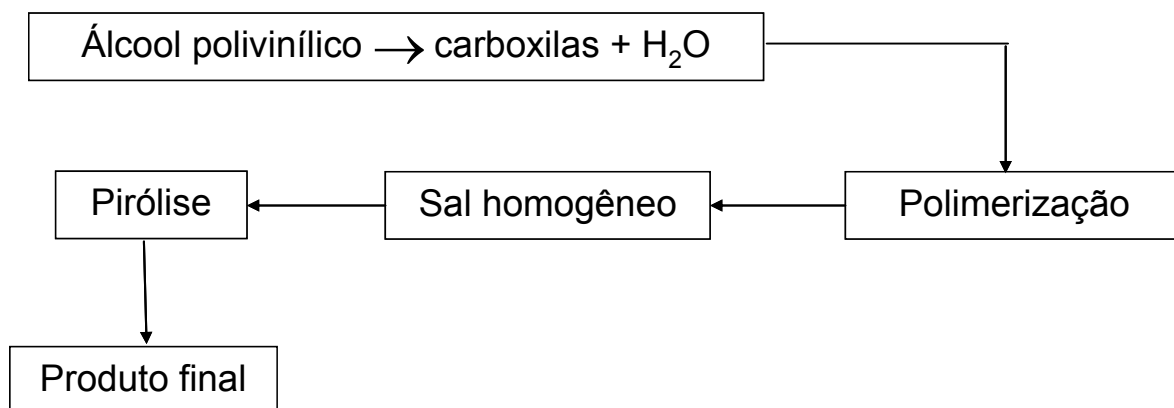


Figura 3.8 – Processo de obtenção de pós pelo Método PCS.

3.4.4 Método PEG/AF – (Polientinoglicol + ácido fórmico)

O método PEG/AF, conceitualmente, pode ser considerado um método que “mistura” características dos métodos abordados anteriormente, pois tem como precursor um ácido carboxílico (como no método Pechini) e um polímero de baixo peso molecular (como no método PCS), tentando aliar os mecanismos intermediários de complexação dos cátions para chegar a propriedades mais facilmente controláveis dos produtos finais.

Existem, em relação aos trabalhos com outros métodos, poucos trabalhos na literatura que aplicam este método na obtenção de pós de zircônia, portanto ainda o mecanismo de complexação e sua influência nas propriedades finais dos pós não são bem conhecidos como nos outros métodos.

Conforme pesquisas de Zhang e colaboradores [41,42], a adição de ácidos carboxílicos aos sais precursores serve para fazer uma coordenação com os cátions destes sais em solução, aumentando a uniformidade da sua incorporação na matriz polimérica e permitindo uma posterior coordenação do ácido carboxílico com os cátions, tornando-os mais homogêneos no sistema todo. Segundo Zhang, o ácido fórmico ajuda a prevenir a segregação dos hidróxidos metálicos a partir das soluções precursoras melhor do que o ácido acético [42], além de contribuir na promoção do mecanismo de complexação homogênea dos cátions no meio polimérico [42]. Resultados dessas pesquisas mostram que o método PEG/AF alia

características dos dois métodos expostos acima também nos resultados das análises dos pós.

A figura 3.9 apresenta um esquema resumindo o processo de obtenção de pó pelo método PEG/AF.

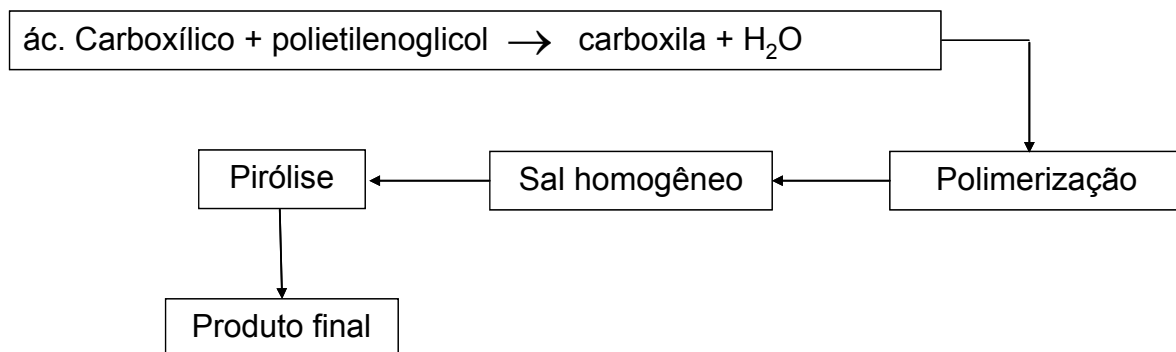


Figura 3.9 – Processo de obtenção de pós pelo Método PEG/AF.

3.5 Calcinação

A temperatura de tratamento térmico aplicado às resinas, independente da técnica de origem, é de suma importância, porque são essas as temperaturas que serão responsáveis pela eliminação da matéria orgânica, proveniente do processo de poliesterificação, e organização dos cátions zircônio e ítrio nas formas polimórficas conhecidas.

A literatura reporta diferentes valores de temperaturas de calcinação para resinas tipo Pechini para os mais diversos tipos de cátions formadores de rede e para os cátions dopantes, variando entre valores de 400, 600, 800 e até 1000°C [34-36,43-45].

A temperatura de pré-calcinação pode variar entre 250 a 300°C, com tempos de duas a três horas de permanência [34,43].

3.6 Sinterização

Laberty-Robert, junto com colaboradores [36], desenvolveram um método tipo *two-steps* para realizarem suas calcinações, utilizando como etapa inicial uma calcinação a 400°C por 4h, para posteriormente elevarem a temperatura a 600, 800 e 1000°C, por mais 2h de queima. Com isso conseguiram obter pós com diâmetros médios de 50nm com estreita distribuição granulométrica, alcançando 98% da

densidade teórica através de sinterização a 1500°C por 4h, obtendo com isso tamanho de grãos de 5µm.

Quinelato [34] utilizou as temperaturas de calcinação de 400, 600 e 800°C por um período de 2h, repetindo as mesmas condições de sinterização que Laberty-Robert num dilatômetro, conseguindo obter tamanhos de grãos entre 2,1 e 2,5µm.

O método de sinterização *two-steps* foi recentemente proposto por Chen [46], que visa a densificação dos corpos cerâmicos, sem proporcionar um significativo crescimento de grão no estágio final da sinterização. Neste método utiliza-se uma temperatura inicial de sinterização alta, com a finalidade de promover energia para a cinética de difusão, em seguida ocorre um resfriamento rápido para uma temperatura inferior de sinterização, que é então mantida por um período de tempo para permitir que ocorra densificação sem o crescimento dos grãos.

Mazaheri [47], em sua pesquisa, conseguiu diminuir tamanho de 2,15µm para 295nm aplicando o método *two-steps*, no qual usou como temperatura inicial 1250°C resfriando-a a 1050°C e mantendo nesta temperatura por um período de 20h. Contudo, um uso inapropriado na aplicação do método pode fazer com que não ocorram mudanças na densificação ou qualquer diferença no tamanho de grão após a sinterização [48].

O método convencional de sinterização da zircônia, utilizando temperaturas entre 1500 e 1700°C, continua sendo utilizado em diversos trabalhos, variando-se o tempo de queima [49-51].

3.7 Aplicações para a zircônia

A zircônia dopada tem sido usada em diversas aplicações, devido às características desenvolvidas através de técnicas de tenacificação, que permitem que sua estrutura se transforme e absorva ou desvie trincas, tornando-a altamente resistente mecanicamente. Outra aplicação utiliza as suas características eletrolíticas, cujas aplicações incluem sensores de oxigênio, células a combustível, etc. Também é utilizada como refratário devido ao seu alto ponto de fusão.

3.7.1 Eletrólito

As propriedades eletrolíticas da zircônia têm sido estudadas [52-54] desde que Nernst [55] desenvolveu uma relação que permite calcular quantitativamente a

diferença de potencial elétrico para diferentes concentrações de íons de oxigênio, dada pela equação (3.6):

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{11}O_2}{p_1O_2} \quad (3.6)$$

Onde:

E = Diferença de potencial.

R = Constante universal dos gases.

T = Temperatura.

F = Constante de Faraday.

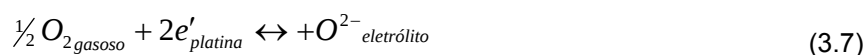
$p_{11}O_2$ e p_1O_2 = pressões parciais de oxigênio de entrada e saída, respectivamente.

A zircônia estabilizada na forma cúbica apresenta uma concentração de vacâncias de oxigênio em posições octaédricas intersticiais. A alta condutividade da zircônia está relacionada à quantidade destas vacâncias de oxigênio.. A cada adição de íons de Y^{3+} na estrutura da zircônia tem-se a formação de uma vacância aniônica de carga (2+), por onde ocorre o transporte de íons O^{2-} tornando a zircônia estabilizada boa condutora [6].

3.7.2 Sensores de oxigênio

Durante as operações de combustão as moléculas de oxigênio procuram migrar da alta concentração na atmosfera ambiente (ar de referência) para a baixa concentração na saída dos gases. Este fenômeno natural é o princípio no qual os sensores de oxigênio operam. Um sensor consiste basicamente em um tubo de eletrólito sólido com eletrodos de platina em ambas as superfícies, interna e externa do eletrólito de zircônia que promove uma superfície catalítica para a transformação de moléculas de oxigênio (O_2) para íons de oxigênio (O^{2-}) o qual se move através do eletrólito e recombina no eletrodo oposto.

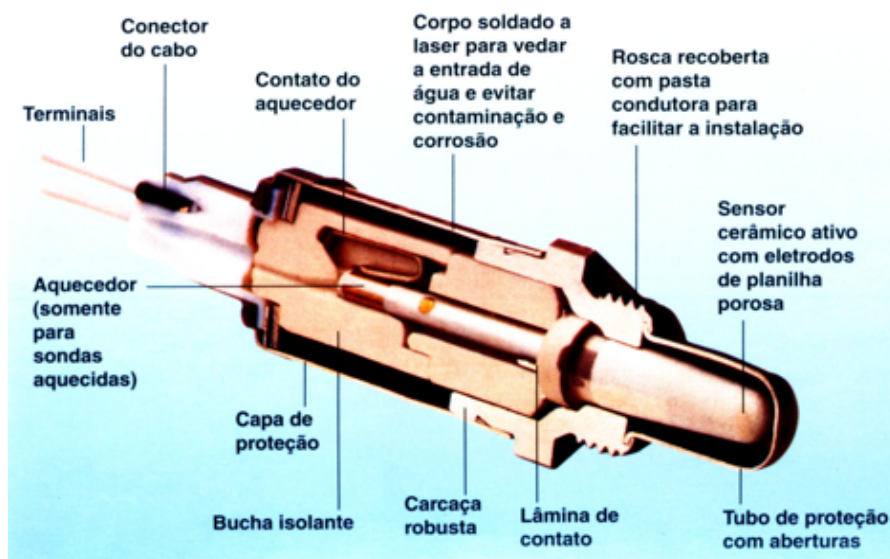
Nas interfaces entre o eletrólito e eletrodo ocorre a reação (3.7):



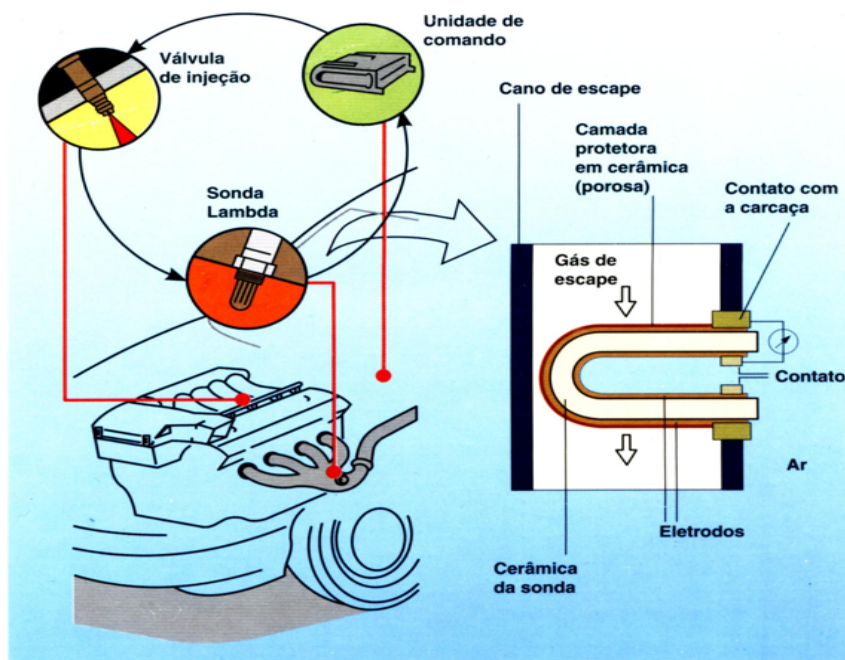
O movimento dos íons de oxigênio produz uma voltagem através do sensor o qual é função da diferença de concentração de oxigênio entre a superfície externa e sua superfície interna e a temperatura na qual o sensor opera. Esta voltagem é expressa pela equação de Nernst (3.6). Quando se conhece a temperatura e o ar de referência permanece constante, o nível de oxigênio no interior onde ocorre a

combustão será determinado resolvendo-se a equação de Nernst.

Um exemplo de sensor de oxigênio de zircônia comercial pode ser visto na figura 3.10 (a), cuja construção consiste em um corpo cerâmico de zircônia, em que sua superfície é provida de eletrodos de platina permeáveis a gás. Neste tipo de sensor o material cerâmico do sensor possui o formato de um dedo e por isso também é conhecido como *Finger Sonde* [58].



(a)



(b)

Figura 3.10 – (a) Esquema de um sensor de oxigênio de zircônia comercial (Sonda Lambda Bosch) e (b) Aplicação da Sonda Lambda Bosch para controlar a mistura ar/combustível para se obter a melhor combustão e mínima poluição [58].

Na figura 3.10 (b) pode-se observar as diversas partes deste tipo sensor. Nesta aplicação o sensor é acoplado a saída dos gases de um motor a combustão e sua função é determinar a melhor mistura ar/combustível para se obter a melhor combustão e mínima poluição [56].

3.7.3 Células a combustível

Uma célula a combustível de óxido sólido foi primeiramente desenvolvida por Westinghouse [59], baseado no uso de zircônia estabilizada com um condutor de íons de oxigênio. Um esquema explicando o funcionamento de uma célula utilizando como combustível o hidrogênio (H_2) é mostrado na figura 3.11. Onde o hidrogênio entra em contato com um metal e cede elétrons para este metal (ânodo) produzindo H^+ (3.8). Esse elétron circula por um circuito elétrico externo, onde sua energia pode ser aproveitada, e retorna para a célula a combustível onde, novamente através de um metal (catodo), encontra-se com o oxigênio (3.9). Os dois polos da célula são ligados por um eletrólito, ou seja, uma substância ou solução que permite o movimento de íons. Através do eletrólito, íons de oxigênio que ganhou elétrons de um lado e o hidrogênio que perdeu elétrons do outro ligam-se formando água, que é o produto desta reação. Por este processo até 50% da energia química pode ser transformada diretamente em energia elétrica. Se outros combustíveis forem usados, outros produtos serão obtidos [60].

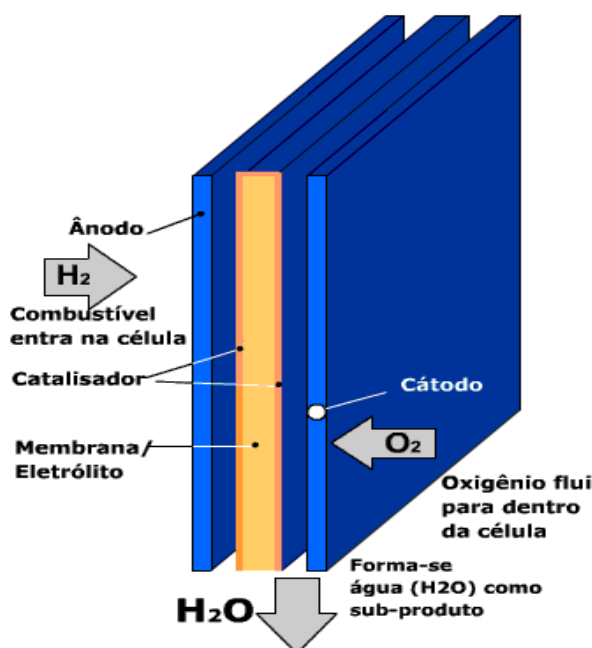


Figura 3.11 – Esquema técnico de uma célula a combustível [60].

Reações que ocorrem no ânodo (3.8) e catodo (3.9):



A zircônia estabilizada com ítria é o material usado mais comumente em eletrólitos sólidos de células a combustível de óxido sólido (CCOSs). O aumento da concentração das vacâncias de oxigênio provocado pela substituição do Zr^{4+} pelo Y^{3+} na dopagem é o responsável pelo aumento da condutividade iônica [3]. As células a combustível de óxido sólido são uma tecnologia promissora para soluções ambientais por causa da sua alta eficiência de conversão em energia elétrica e larga gama de combustíveis potenciais [61].

As SOFC (*solid oxide fuel cell*) a base de zircônia dopada com ítria trabalham na faixa de temperatura entre 850 e 1000°C, apresentam como vantagens uma alta eficiência e a reforma do combustível pode ser feita na célula; como desvantagens observam-se problemas com a expansão térmica proveniente do uso de diferentes materiais na fabricação da célula e na baixa confiabilidade mecânica por causa da inerente característica de baixa resistência mecânica típica de qualquer cerâmica que apresentam tenacidade à fratura relativamente alta. É usada em unidades estacionárias e na cogeração de eletricidade/calor [59].

3.7.4 Outras aplicações para a zircônia

A zircônia tem sido usada nas mais diferentes aplicações devido às suas propriedades mecânicas, elétricas e químicas.

A zircônia quando aplicada em elementos de fornos diminui a resistência elétrica, minimizando a energia dissipada em regiões de contato com metais a temperaturas abaixo de 1600°C. No uso de eletrodos MHD, isto é, de geradores magneto-hidrodinâmico, aumenta de 42 para 60% a eficiência termoelétrica convencional e geração de energia. Os eletrodos MHD de zircônia têm demonstrado um excelente sucesso, com a adição de CeO_2 e Ta_2O_5 no aumento da condutividade [1]. Devido ao alto ponto de fusão e as excelentes propriedades químicas da zircônia sugerem o seu uso como refratários. As suas propriedades superiores devido à presença de microtrincas, geradas nas vizinhanças das partículas de zircônia, lhe conferem alta resistência à propagação de trincas, em função das tensões térmicas. Desse modo, os refratários, embora não tendo uma ótima resistência, têm uma

superior habilidade de restrição a trincas, e são encontrados em aplicações onde a integridade da estrutura é de total importância [62]. Os poros isolantes dos tijolos de zircônia estabilizada são muito indicados como material de revestimento para altas temperaturas [1].

3.8 Conceitos fundamentais

3.8.1 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho (IV) é a medição do comprimento de onda e intensidade da absorção de luz infravermelha de uma amostra. O comprimento de onda dos feixes de absorção infravermelha é típico de específicos enlaces químicos, e a maior utilidade da espectroscopia na região do infravermelho encontra-se na identificação de moléculas orgânicas e organometálicas. Este método baseia-se na análise dos movimentos de rotação e de vibração dos átomos em uma molécula.

A radiação infravermelha não tem energia suficiente para excitar os elétrons e provocar transições eletrônicas, mas ela faz com que os átomos ou grupos de átomos vibrem com maior rapidez e com maior amplitude em torno das ligações covalentes que os unem. Nas vibrações, as ligações covalentes comportam-se como se fossem pequenas molas unindo os átomos. Quando os átomos vibram só podem oscilar com certas frequências, e as ligações sofrem várias deformações. Quando a ligação absorve energia, ela sofre alterações e, ao retornar ao estado original, libera essa energia, que então é detectada pelo espectrômetro [63].

As moléculas podem vibrar de muitos modos. Dois átomos unidos por uma ligação covalente podem efetuar vibrações de estiramento dessa ligação, como se fosse uma mola que estica e retorna ao tamanho original. Três átomos também podem efetuar diferentes vibrações de estiramento e alteração dos ângulos de ligação, em vários planos do espaço. No entanto, as vibrações de estiramento são as mais importantes [63]. Entretanto, essa absorção ocorre apenas se seu modo vibracional puder causar uma mudança no dipolo da molécula. Desta forma, a simetria molecular possui uma importância muito grande na redução dos padrões espectrais de infravermelho, uma vez que nem todos os modos vibracionais são ativos no infravermelho [64].

A fim de se fazer medidas em uma amostra, um raio monocromático de luz infravermelha é passado pela amostra, e a quantidade de energia absorvida é registrada. Repetindo-se esta operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda de interesse (normalmente $4000\text{--}400\text{cm}^{-1}$), um gráfico pode ser construído. A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIV) é uma técnica de análise para colher o espectro infravermelho mais rapidamente. Em vez de se coletar os dados variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática, a luz IV (com todos os comprimentos de onda da faixa usada) é guiada através de um interferômetro. Depois de passar pela amostra o sinal medido é o interferograma. Realizando-se uma transformada de Fourier no sinal resulta-se um espectro idêntico ao da espectroscopia IV convencional (dispersiva).

3.8.2 Medida de tamanho de partículas pelo método de Espalhamento de luz *laser* de baixo ângulo

Este método de análise de tamanho de partículas, também chamado de difração a *laser*, consiste na medição dos ângulos de difração do raio *laser*, sendo que este ângulo é relacionado ao diâmetro da partícula com boa exatidão.

Atualmente, é a técnica analítica dominante na determinação do diâmetro devido à possibilidade de medidas no ar, em suspensões, em emulsões e de aerossóis. Possui amplitude de $0,05$ a $3500\mu\text{m}$ em um único equipamento em medidas individuais de até 2ms . Permite reprodutibilidade dos resultados, pela integração de várias médias individuais. Possibilita fácil verificação do estado de calibração [65].

As principais desvantagens desta técnica é que requer equipamentos de difração *laser* de custo relativamente alto e a dificuldade na aplicação em materiais com dimensões superiores a 3mm , devido aos ângulos de espalhamentos serem muito pequenos [66].

No método de difração *laser*, as partículas grossas espalham o raio a baixos ângulos e vice-versa. São empregados o *laser* (fonte de luz de comprimento de onda fixo) e detectores para espalhamento da luz, que emitem mensagens para um computador que calcula e apresenta os resultados [66].

3.8.3 Difração de raios X - (DRX)

Os raios X são produzidos em um dispositivo chamado tubo de raios X, o qual consiste em uma câmara a vácuo com um filamento de tungstênio em uma extremidade do tubo, chamada de catodo, e um alvo de metal no extremo oposto, chamado de ânodo. A corrente elétrica percorre o filamento de tungstênio, fazendo com que se incandesça e emita elétrons. Uma grande diferença de potencial (medida em KV) é colocada entre o catodo e o ânodo, fazendo com que os elétrons movam-se em velocidade elevada do filamento ao alvo do ânodo. Sobre o alvo, os elétrons incidentes deslocam elétrons da camada interna dos átomos da amostra, como resultado os elétrons das camadas externas têm que saltar para uma camada de mais baixa energia para substituir os elétrons deslocados. Estas transições eletrônicas resultam na geração dos raios X. Estes então se movem através de uma janela no tubo de raio X onde são usados para fornecer a informação do arranjo interno dos átomos nos cristais [67,68].

O choque do feixe elétrons (que saem do catodo com energia da ordem de 30KeV) com o ânodo (alvo) produz dois tipos de raios X. Um deles constitui o espectro contínuo, ou *bremsstrahlung*, em alemão, e resulta da desaceleração do elétron durante a penetração no ânodo. O outro tipo é o raio X característico do material do ânodo. Assim, cada espectro de raios X é a superposição de um espectro contínuo e de uma série de linhas espectrais características do ânodo [68].

O método mais utilizado é o do difratômetro, onde os comprimentos de onda devem satisfazer a Lei de Bragg (3.10) para que seja detectado um sinal intenso no detector [69]. Neste método são utilizadas amostras na forma de pó.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (3.10)$$

Este pó conterá um número gigantesco de cristalitos, e certamente existirá um conjunto cuja orientação de planos (hkl), atendendo à Lei de Bragg, gerará uma reflexão intensa quando iluminado por um determinado ângulo θ .

Atualmente as intensidades destas reflexões são analisadas eletronicamente à medida que o detector gira no mesmo plano do feixe incidente ao redor da amostra. Usando um banco de dados, uma amostra é comparada para se obter sua identificação através de suas linhas e intensidades espectrais. Pode-se ainda levantar o diagrama de fases, as quantidades relativas de cada fase na mistura, e ainda as dimensões e simetrias das células unitárias [70].

3.8.4 Medida de tamanho de cristal de zircônia pelo método de Scherrer

Segundo Cullity [69], o tamanho de cristal influencia no alargamento dos picos, de forma que quando o tamanho de cristal é da ordem de $0.1\mu\text{m}$ os planos existentes no cristal não conseguem anular todos os raios X que não satisfazem a condição de Bragg (3.10). Assim, os ângulos próximos aos ângulos que satisfazem esta condição também serão difratados, provocando um alargamento dos picos.

Dentre os diversos métodos para o cálculo do tamanho de cristal a partir do alargamento dos picos dos espectros de difração de raios X, optou-se pela utilização da equação de Scherrer [71], que é dada por:

$$t = \frac{k\lambda}{B \cdot \cos \theta_B} \quad (3.11)$$

Onde:

- t = Tamanho de cristal
- k = Constante
- λ = Comprimento de onda
- B = Alargamento do pico medido a uma intensidade igual à metade da máxima intensidade
- θ_B = Ângulo de Bragg

A constante k pode variar de 0,5 a 2,0, dependendo do ajuste da largura integral utilizada e do tamanho do cristal, que depende da distribuição, forma e simetria do cristal. Scherrer considera k como sendo igual a 0,9 [69].

Um dos erros associados à medida do tamanho de cristal é o efeito do alargamento do pico devido às aberrações do equipamento utilizado para a realização da difração de raios X. O alargamento dos picos devido ao instrumento se deve a vários fatores, tais como: penetração na amostra, foco imperfeito, sobreposição de picos de radiação α_1 e α_2 etc. Para corrigir essas aberrações utiliza-se um padrão com rede cristalina livre de tensões e de tamanho de grão bem superior ao da amostra observada. O pico de difração padrão deve ser obtido sob as mesmas condições instrumentais em que foi realizado o ensaio da amostra. Neste trabalho foi utilizado como padrão um silício em pó, com tamanho médio de partículas de $1\mu\text{m}$. Dessa forma, o valor de B é calculado utilizando a equação:

$$B = \sqrt{(FWHM)_a^2 - (FWHM)_p^2} \quad (3.12)$$

Onde:

$(FWHM)_a$ = Largura a meia altura do pico de difração da amostra

$(FWHM)_p$ = Largura a meia altura do pico de difração da amostra padrão

3.8.5 Microscopia Eletrônica de Varredura – (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000x) e resolução.

O princípio de funcionamento do MEV ocorre da seguinte forma: dentro da coluna de alto vácuo, os elétrons gerados a partir de um filamento termiônico de tungstênio, por aplicação de corrente, são acelerados por uma diferença de potencial entre catodo e ânodo entre 0,3keV a 30keV. O feixe gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra [72].

O feixe interage com a região de incidência da amostra até uma profundidade que pode variar de aproximadamente 1 μ m a aproximadamente 6 μ m, dependendo da natureza da amostra. Esta região é conhecida por volume de interação, o qual gera os sinais que são detectados e utilizados para a formação da imagem e para microanálise.

Para formação da imagem, o fluxo de informação do microscópio para o computador consiste na localização dos pontos de varredura no plano x,y com o conjunto de intensidades correspondentes, originadas pelo detector de elétrons retroespalhados ou pelo detector de elétrons secundários, que estão localizados dentro da câmara de vácuo. Quando a amostra é varrida, a tela é varrida simultaneamente com correspondência de posições, utilizando as intensidades dos detectores para cada ponto.

A microscopia eletrônica de varredura (Scanning Electron Microscopy-SEM) tem sido amplamente empregada na caracterização de minérios. Sua grande vantagem consiste na observação direta de bordas ou contornos de grãos e, também, em seções polidas, e na caracterização de porosidade inter e intragranular.

3.8.6 Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X – EDS

O EDS (energy dispersive x-ray detector, EDX ou EDS) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida, a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. Um detector instalado na câmara de vácuo do EDS mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar, em instantes, que mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5\mu\text{m}$), permitindo uma análise quase que pontual. O espectro de raios X de todos os elementos, exceto H, pode ser obtido, porém os 10 primeiros elementos estão na faixa de energia onde as perdas são muito grandes, dificultando sua detecção [72].

4 Materiais e Métodos

Este trabalho visou à obtenção de partículas nanométricas de zircônia dopada com 4,5% em mol de ítrio, para tanto, os métodos Pechini e PEG/AF foram utilizados neste trabalho. Estas técnicas foram escolhidas porque, segundo as conclusões de Salem [39], apresentaram resultados promissores.

A lista de materiais utilizados para a produção das resinas encontra-se na tabela 4.1.

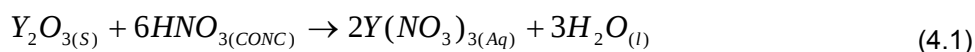
Tabela 4.1 – Reagentes utilizados para a síntese das resinas.

Reagente	Marca	Pureza (%)	Fórmula
Ácido cítrico anidro	SYNTH	99,5	C ₆ H ₈ O ₇
Ácido fórmico	REAGEN	88	HCOOH
Ácido nítrico	THERMOTEC	65	HNO ₃
Etileno glicol	REAGEN	99	HOCH ₂ CH ₂ OH
Nitrato de ítrio (VI) hidratado	RIEDEL	99,9	Y(NO ₃) ₃ .6H ₂ O
Oxicloreto de zircônio octahidratado	VETEC	99,5	ZrOCl ₂ .8H ₂ O
Óxido de ítrio	ALDRICH	99,9	Y ₂ O ₃
Polietileno glicol 1500	CRQ	-	HO(C ₂ H ₄ O) _n H

Inicialmente foram sintetizadas resinas utilizando o nitrato de ítrio produzido através de reação química de nitração do óxido de ítrio. Posteriormente foi utilizado nitrato de ítrio comercial, possibilitando uma comparação entre os pós obtidos, também em função da origem do reagente nitrato de ítrio.

4.1 Produção de nitrato de ítrio hidratado

Foi utilizado o óxido de ítrio para a obtenção do nitrato de ítrio, conforme a reação (4.1),



A reação realizou-se sob agitação magnética em manta térmica a uma temperatura próxima de 80°C, sendo mantida até a aparente dissolução total do óxido. A solução foi então colocada em repouso por algumas horas. Após esse período, o Béquer contendo a resina foi levado para a uma estufa e permaneceu por um tempo de 24h a fim de promover a eliminação da água remanescente produzida durante o processo.

Com a finalidade de comparar a eficiência da reação, foi realizada uma análise por difração de raios X, utilizando uma pequena quantidade de ambos os

nitratos de ítrio, tanto o comercial quanto produzido pela reação de nitração, analisados num difratômetro de raios X de marca Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação $K_{\alpha(Cu)} = 1,54060 \text{ \AA}$, operando com tensão de 40kV e corrente de 40mA. A velocidade do goniômetro utilizada foi de $2^\circ/\text{min}$, variando 2θ de 5° a 80° .

4.2 Metodologia para síntese das resinas

Para uma comparação entre as técnicas utilizadas para a produção de zircônia foram analisados os resultados obtidos, utilizando-se dois métodos mais comuns para a síntese de pós de zircônia.

Visando a obtenção de $ZrO_2 + 4\%mol \cdot Y_2O_3$, as resinas foram preparadas pelos métodos Pechini e PEG/AF [39].

4.2.1 Método Pechini (IPC)

Neste método, 92mmol de oxicloreto de zircônio octa-hidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) e 4mmol de nitrato de ítrio hexa-hidratado ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) foram dissolvidos em 625mmol de etilenoglicol, aproximadamente 38,8g, sendo adicionados 125mmol de ácido cítrico anidro, aproximadamente 24g, possibilitando uma razão molar de 5:1 entre etilenoglicol e ácido cítrico. A mistura foi mantida em agitação por cerca de 30min, sob aquecimento de 80°C , a fim de promover a poliesterificação.

4.2.2 Método PEG/AF

Neste método, 92mmol de oxicloreto de zircônio octa-hidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) junto com 4mmol de nitrato de ítrio hexa-hidratado ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) foram dissolvidos em 241mmol de ácido fórmico, aproximadamente 11g, em seguida, foram adicionados 14mmol de polietilenoglicol ($M_w \approx 1500 \text{ g/mol}$). Após completa dissolução do polímero, a mistura permaneceu sob agitação por cerca de 30min.

4.3 Secagem das resinas

Ambas as resinas, após a síntese, foram mantidas em estufa a 105°C por 24h para eliminação da água produzida durante a síntese. Após este período, as resinas foram removidas de seus respectivos Béqueres, maceradas em um almofariz de

ágata e guardadas para as futuras calcinações.

4.4 Tratamento térmico das resinas

Antes que processo de tratamento térmico das resinas tivesse início, foi necessário que a resina Pechini passasse por um processo de pré-tratamento térmico, a uma temperatura de 300°C por 90min em mufla ao ar, com uma taxa de aquecimento de 4°C/min, e com resfriamento natural após o desligamento da mufla. Tal tratamento se fez necessário para que houvesse uma eliminação parcial da matéria orgânica existente.

A calcinação das resinas foi realizada adotando-se os seguintes critérios:

- Rampa (subida): temperatura ambiente até a temperatura de patamar, com velocidade de 4°C/min;
- Patamar: foram utilizados os patamares de 450, 500, 550 e 600°C;
- Tempo: foram utilizados os tempos de patamares de 2h, 10h e 24h para cada uma das temperaturas de patamares;
- Rampa (descida): o resfriamento ocorreu de maneira natural, com o desligamento da mufla;
- Não foi utilizada qualquer atmosfera especial durante o tratamento térmico, tendo sido realizado ao ar, sob uma umidade exaustora de gases.

As calcinações se deram em uma mufla, marca EDG Equipamentos, modelo EDG 3P-S.

4.5 Caracterização das resinas

Para manter um controle e certeza das perdas de massa durante as calcinações, pequenas quantidades de cada uma das resinas foram reservadas após o processo de síntese e secagem em estufa a 105°C por 24h, para serem analisadas espectroscopia no infravermelho.

4.5.1 Espectroscopia no infravermelho

A análise espectroscópica no infravermelho realizou-se em espectroscópio de

marca Nicolet com as resinas em forma de gel, na proporção de 2% em peso para o sal KBr, na faixa de comprimento de onda entre 400 e 4000cm⁻¹.

4.6 Caracterização dos pós

Após terem passado pelo processo de calcinação os pós foram desaglomerados em um almofariz de ágata. Em seguida, amostras de cada um dos pós obtidos foram caracterizados pelas seguintes técnicas descritas a seguir.

4.6.1 Medida de tamanho de partículas pelo método de Espalhamento de luz *laser* de baixo ângulo

Para a análise granulométrica a *laser*, foi utilizada uma quantidade de 200mg de amostra para cada amostra de pó obtido, que foi ensaiada num granulômetro da marca Cilas, modelo 920.

4.6.2 Difração de raios X - (DRX)

A estrutura cristalina das amostras de cada pó foi analisada num difratômetro de raios X de marca Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação $K_{\alpha(Cu)} = 1,54060 \text{ \AA}$, operando com tensão de 40kV e corrente de 40mA. A velocidade do goniômetro utilizada foi de 2°/min, variando 2θ de 20° a 80°.

4.6.3 Medida de tamanho de cristal de zircônia pelo método de Scherrer

Para a determinação da *FWHM* da amostra e do padrão de sílcio foi utilizado o *software* XRD-6000 V4.1 [73]. Para a análise do tamanho de cristal de zircônia foi utilizado o pico mais intenso de zircônia dopada com ítria, referente ao plano (111).

Os espectros de difração de raios X foram obtidos utilizando uma velocidade do goniômetro de 0,06°/min, variando 2θ de 27,5 a 32,5°, para cada uma das amostras de resina calcinada [74].

4.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – (MEV)

Para a observação do pó por MEV, pequenas amostras foram dispersas em álcool isopropílico e agitadas em um equipamento de ultrassom por um tempo de

12min. Uma gota desta dispersão foi depositada em uma região predeterminada do porta-amostra de alumínio devidamente polido. Após a evaporação do álcool, foi feito um recobrimento do porta-amostra com uma fina camada de ouro pelo método de *sputtering* em equipamento de recobrimento a plasma, marca Shimadzu, modelo IC-50, em seguida as amostras foram visualizadas em microscópio de marca Shimadzu, modelo SSX-550.

4.7 Compactação dos pós

Para a preparação dos pós foi utilizado como ligante acetato de polivinila líquido (10%) (PVAI) na razão de 3% em peso de pó. A mistura foi feita em moinho de bolas por um período de 1h, utilizando-se bolas de zircônia na razão de 4:1 em peso, para a massa de pó utilizada. A mistura depois de seca ao ar foi desaglomerada e passou por peneira de 44 mesh. Para a compactação dos pós, foram utilizadas aproximadamente 0,1g de pó de cada uma das técnicas e temperaturas utilizadas. Os pós foram compactados uniaxialmente, na forma de cilindros com 6mm de diâmetro e 2mm de altura, sob uma pressão de 590MPa.

4.8 Sinterização dos pós compactados

Depois de compactadas as pastilhas foram sinterizadas em forno de marca Lindberg/Blue, modelo BF51524C. A curva 1 foi aplicada aos dois métodos de obtenção de pós, as demais curvas foram aplicadas apenas ao pó obtido pelo método IPC.

- **Curva 1:** temperatura ambiente até a temperatura de 350°C, com velocidade de 8°C/min por um período de 30min, para a eliminação de matéria orgânica, depois subida até a temperatura de patamar de 1600°C, com velocidade de 8°C/min, por um período de 2h, com velocidade de resfriamento de 8°C/min;
- **Curva 2:** temperatura ambiente até a temperatura de 350°C, com velocidade de 8°C/min por um período de 30min, para a eliminação de matéria orgânica, depois subida até a temperatura de patamar de 1250°C, com velocidade de 5°C/min, seguido de um resfriamento rápido até a temperatura de 1050°C, com velocidade de 50°C/min, por

um período de 20h, com velocidade de resfriamento de 10°C/min;

- **Curva 3:** temperatura ambiente até a temperatura de 350°C, com velocidade de 8°C/min por um período de 30min, para a eliminação de matéria orgânica, depois subida até a temperatura de patamar de 1500°C, com velocidade de 5°C/min, seguido de um resfriamento até a temperatura ambiente, com velocidade de resfriamento de 10°C/min;
- **Curva 4:** temperatura ambiente até a temperatura de 350°C, com velocidade de 8°C/min por um período de 30min, para a eliminação de matéria orgânica, depois subida até a temperatura de patamar de 1550°C, com velocidade de 5°C/min, seguido de um resfriamento rápido até a temperatura de 1300°C, com velocidade de 50°C/min, por um período de 2h, com velocidade de resfriamento de 10°C/min;
- **Curva 5:** temperatura ambiente até a temperatura de 350°C, com velocidade de 8°C/min por um período de 30min, para a eliminação de matéria orgânica, depois subida até a temperatura de patamar de 1300°C, com velocidade de 5°C/min, por um período de 2h, seguido de um resfriamento até a temperatura ambiente, com velocidade de resfriamento de 10°C/min;
- **Curva 6:** temperatura ambiente até a temperatura de 350°C, com velocidade de 8°C/min por um período de 30min, para a eliminação de matéria orgânica, depois subida até a temperatura de patamar de 1500°C, com velocidade de 5°C/min, por um período de 2h, seguido de um resfriamento até a temperatura ambiente, com velocidade de resfriamento de 10°C/min.

A figura 4.1 ilustra as taxas de aquecimento e resfriamento utilizadas na sinterização das amostras compactadas, descritas em cada uma das curvas de sinterização.

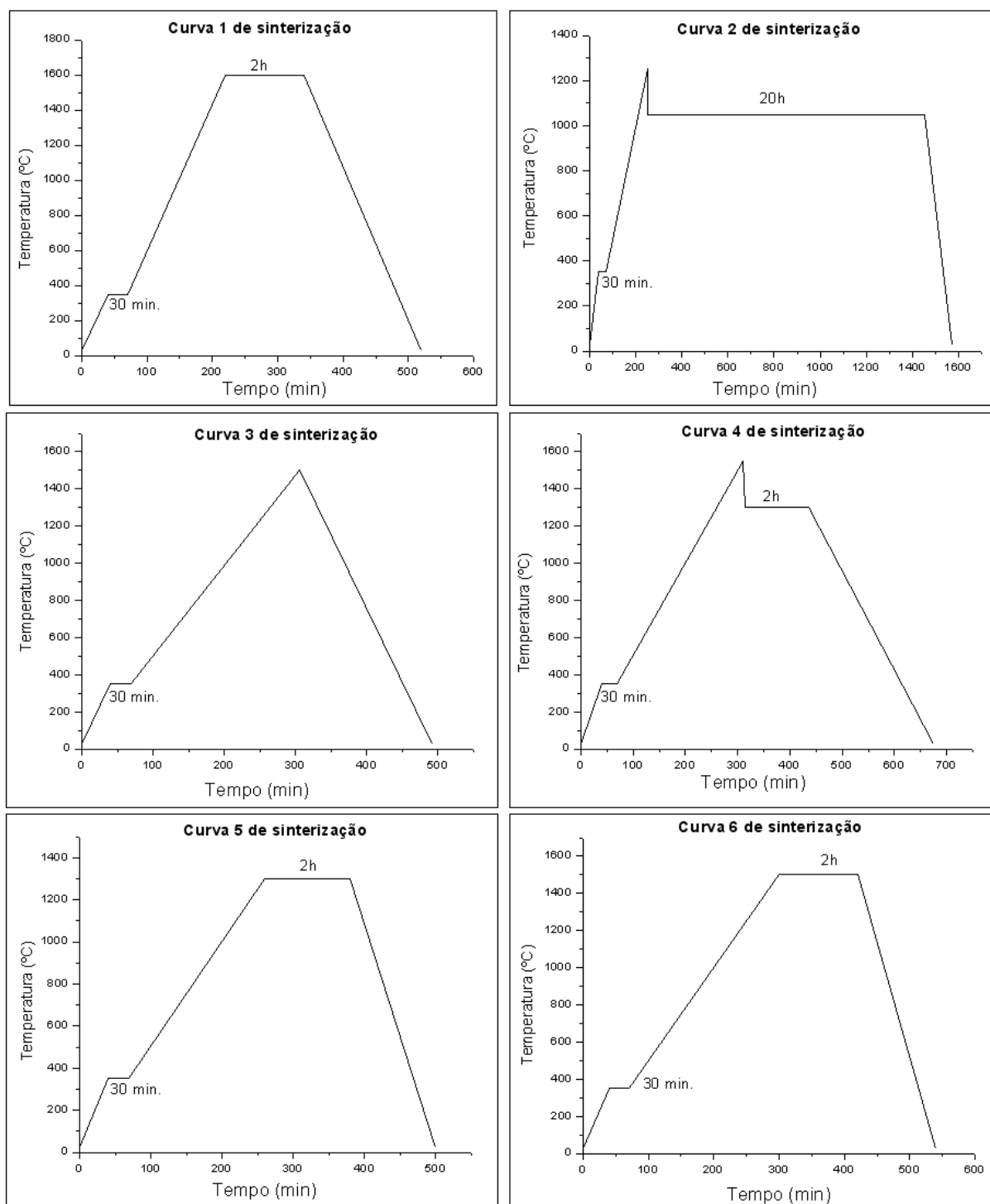


Figura 4.1 – Perfis das taxas de aquecimento/resfriamento utilizadas no processo de sinterização das amostras.

4.9 Moagem dos pós calcinados

Após a sinterização dos pós utilizando a curva 1 foi realizada uma moagem dos pós visando a quebra dos aglomerados fortes. A moagem foi realizada em moinho de bolas por um período de 48h, utilizando uma razão de 4:1 em peso de

bolas para cada tipo de pó. Com exceção da curva 1 de sinterização, todas as demais foram executadas com pós moídos.

4.10 Caracterização dos pós compactados

As pastilhas com os pós compactados, produzidas pelas diferentes técnicas, origens de matéria-prima e temperatura de sinterização, foram caracterizadas pelos ensaios de densidade aparente, porosidade aparente, absorção de água, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e microanálise por EDX.

4.10.1 Cálculo da densidade aparente (DA)

Para a determinação da densidade aparente dos corpos de prova, foi utilizada a equação (4.2):

$$DA = \frac{P_s}{(P_U - P_I)} \cdot \rho_L \quad (4.2)$$

Onde:

DA = Densidade aparente (g/cm^3)

P_U = Peso úmido (g)

P_I = Peso imerso (g)

P_s = Peso seco (g)

ρ_L = Densidade da água destilada (g/cm^3)

Para o teor 4% em mol de ítria usando neste trabalho, foi adotado o valor de $6,06\text{g/cm}^3$ como sendo a densidade teórica a qual foi determinada experimentalmente por Ingel [75], como ilustrado na figura 4.2. A densidade das amostras sinterizadas foi calculada em relação a esta densidade teórica.

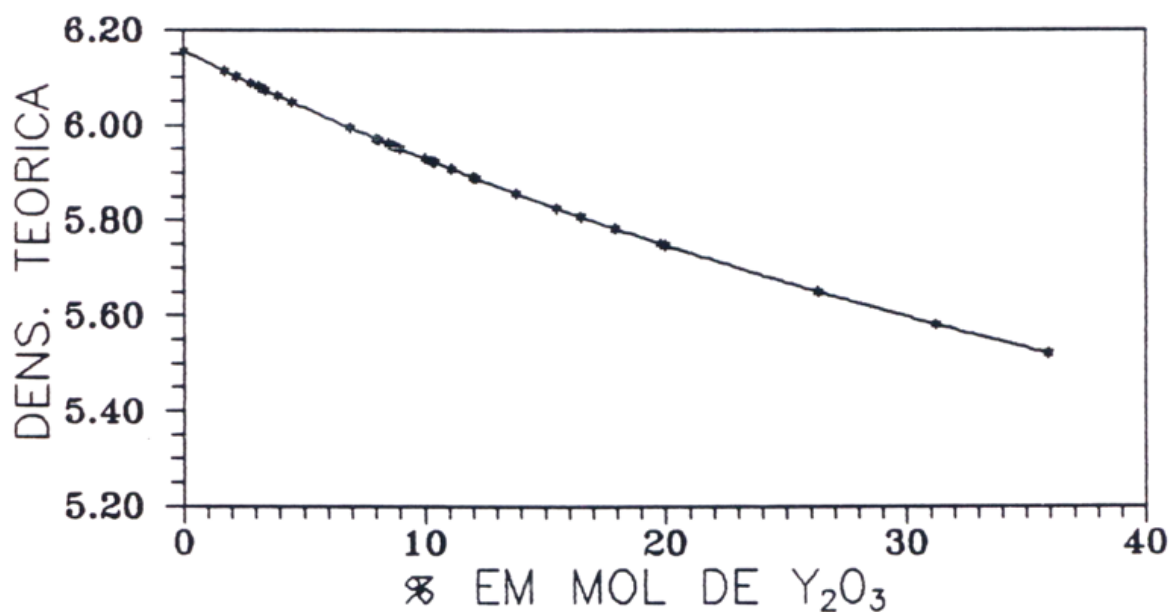


Figura 4.2 – Variação da densidade teórica com o teor de ítria [75].

4.10.2 Cálculo da porosidade aparente (PA)

A porosidade aparente foi calculada por meio da equação (4.3), utilizando os valores dos pesos que foram usados no cálculo da densidade aparente.

$$PA = \left[\frac{(P_U - P_S)}{(P_U - P_I)} \right] \times 100 \quad (4.3)$$

Onde:

PA = Porosidade aparente (g/cm³)

P_U = Peso úmido (g)

P_I = Peso imerso (g)

P_S = Peso seco (g)

4.10.3 Cálculo da absorção de água (AA)

A absorção de água foi calculada através da equação (4.4):

$$AA = \left[\frac{(P_U - P_S)}{P_S} \right] \times 100 \quad (4.4)$$

Onde:

AA = Absorção de água (g/cm³)

P_U = Peso úmido (g)

P_s = Peso seco (g)

4.10.4 Difração de raios X

A análise das estruturas cristalinas das pastilhas sinterizadas, para as diversas curvas de aquecimento, foi realizada seguindo a mesma técnica descrita no item 4.6.2.

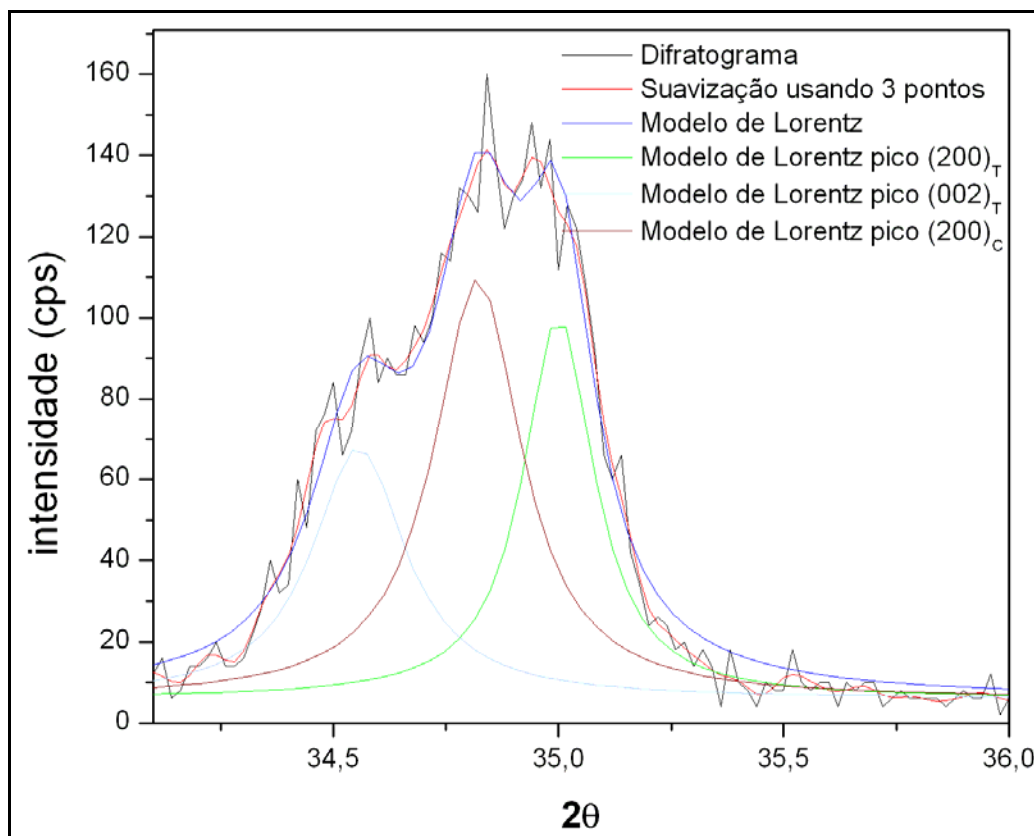


Figura 4.3 – Exemplo de ajuste da função de Lorentz ao pico de difração (200) cúbico e aos picos (002) e (200) tetragonal.

Para estimar a quantidade da fase tetragonal formada durante o processo de sinterização foram utilizadas as equações (3.2) e (3.4). Os picos utilizados nestas equações estão dentro do intervalo $34^\circ \leq 2\theta \leq 36^\circ$ [16]. Como na equação (3.2), Schmid [16] utilizou os planos (200) da fase tetragonal da zircônia indicada pela ficha JCPDS 14-0534, e como nas fichas mais recentes estes planos são identificados como sendo planos (110), utilizou-se o plano (110) na equação (3.2) em substituição ao (200). Na equação (3.4) foi utilizado o valor $P=0,727$ [16].

Para a determinação das intensidades de cada pico dos planos {200}, foi ajustada ao pico de difração a função de Lorentz, como mostrado na figura 4.3.

4.10.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a observação em microscopia eletrônica de varredura das pastilhas de cada pó, estas foram embutidas em resina acrílica e, após a cura, foram lixadas e polidas, em seguida foram desembutidas e levadas para um pré-tratamento térmico, a uma temperatura de 50°C abaixo da temperatura de sinterização, com a finalidade de revelar o contorno de grão da microestrutura resultante. Uma vez que os átomos de contorno de grão tendem a se difundirem para o interior da matriz, aumentando desta forma a distancia entre as fronteiras de grãos, tornando-as mais visíveis para observação. Por fim, as pastilhas foram recobertas com uma fina camada de ouro, através do método de *sputtering*, em equipamento de recobrimento a plasma, marca Shimadzu, modelo IC-50.

As amostras foram visualizadas em microscópio de marca Shimadzu, modelo SSX-550. As visualizações foram feitas através de elétrons secundários.

4.10.6 Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X – EDS

Para a análise de energia dispersiva de raios X foi utilizada uma pequena quantidade de amostra de pó de cada tempo e método de calcinação. Estas foram analisadas em uma câmara sob vácuo de marca Shimadzu, modelo SSX-550.

O fluxograma do procedimento experimental para a obtenção e caracterização dos pós, após calcinação e sinterização é apresentado na figura 4.4.

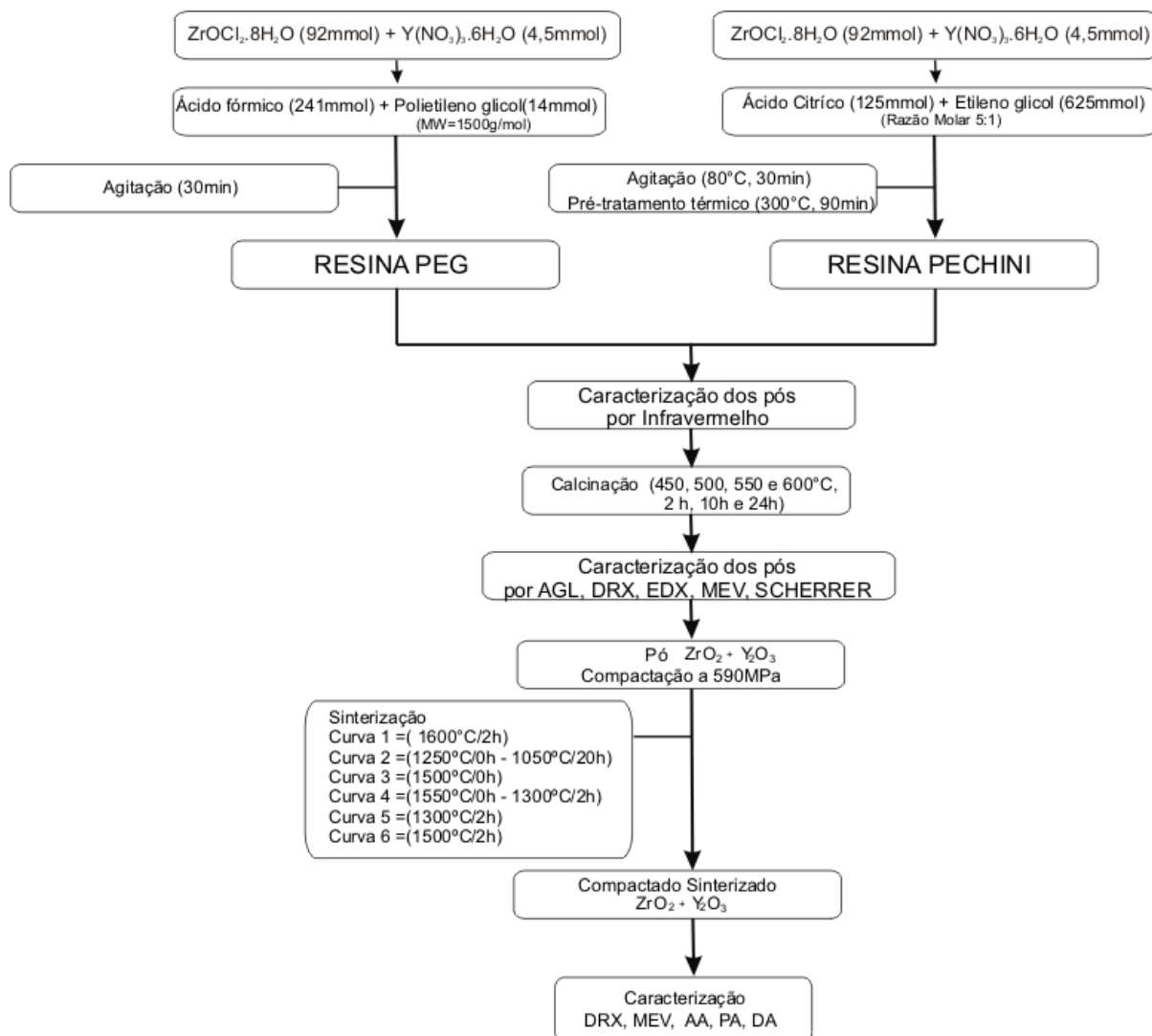


Figura 4.4 – Fluxograma resumindo o procedimento adotado.

5 Resultados e Discussão

5.1 Difração de raios X: nitrato de ítrio hidratado

A figura 5.1 representa uma comparação entre os difratogramas obtidos para duas amostras diferentes de nitrato de ítrio, produzidos pela reação (4.1) mostrada no tópico 4.1, com o difratograma de uma amostra de nitrato de ítrio comercial.

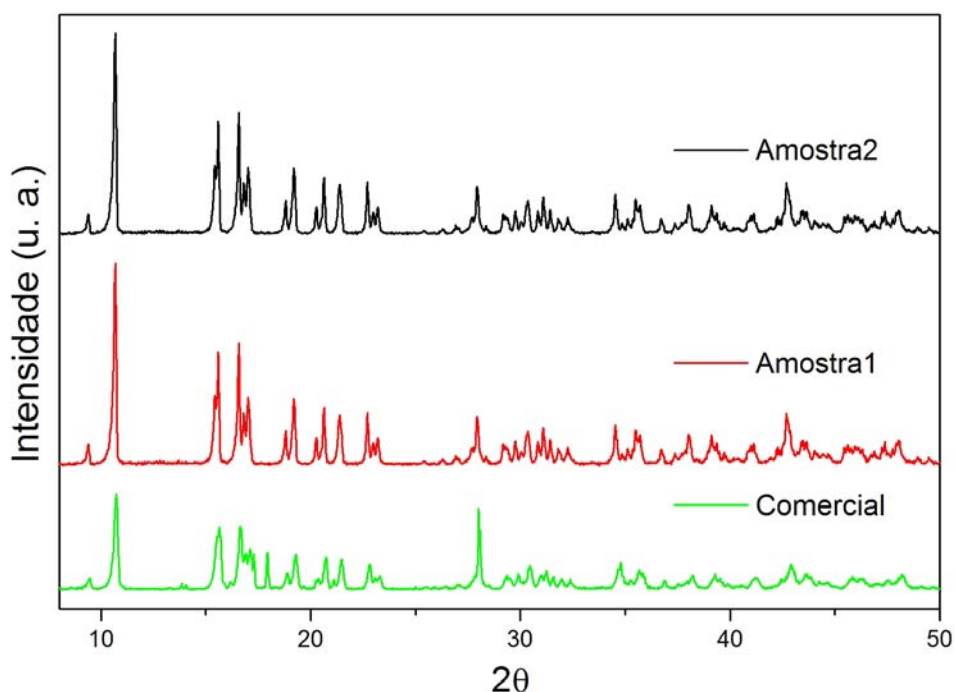


Figura 5.1 – Difratogramas de raios X obtidos para as amostras de nitrato de ítrio preparados pela reação de nitração, amostras 1 e 2, e para o nitrato de ítrio comercial.

As duas amostras apresentam espectros praticamente idênticos, segundo as análises feitas com base no banco de dados PDF (*Powder Diffraction File*) do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) [76], com o auxílio do software XRD-6000, versão 4.1, acompanhante do difratômetro de raios X de marca Shimadzu utilizado nos ensaios [73]. Ambos os difratogramas das amostras de óxido de ítrio que passaram pelo processo de nitração apresentaram fórmula química igual a $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, segundo a ficha ICDD 75-2104, e o nitrato de ítrio comercial apresentou, segundo a ficha ICDD 31-1461, uma fórmula química igual a $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, com uma molécula de água a mais que as observadas nas amostras produzidas em laboratório. Possivelmente a diferença entre as intensidades dos difratogramas esteja relacionada também com o grau de

cristalinidade das amostras tanto comercial quanto as produzidas em laboratório.

5.2 Espectroscopia no infravermelho

Os espectros no infravermelho das resinas, produzidas pelos métodos IPC e PEG/AF (figura 5.2), comprovam que houve coordenação dos íons metálicos com o meio polimérico de maneiras diferentes, dependendo da rota e dos reagentes utilizados. Os espectros são característicos para cada tipo de método adotado. Estes espectros se diferenciam em função de algumas bandas específicas formadas devido às reações químicas precursoras envolvidas em cada método.

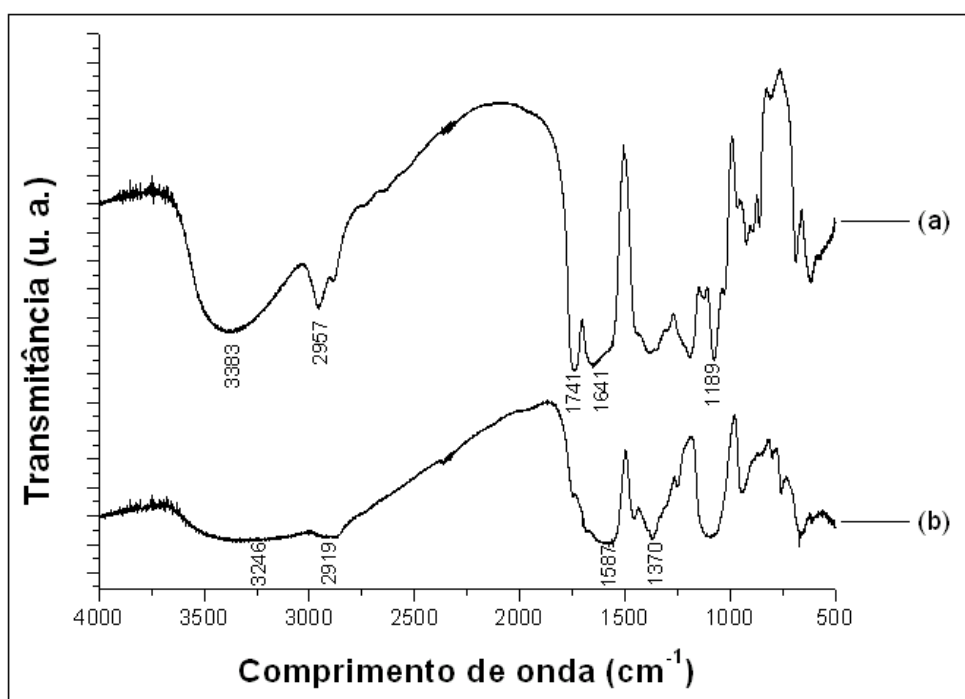


Figura 5.2 – Espectros no infravermelho das resinas (a) IPC e (b) PEG/AF.

Na resina IPC pode-se observar uma banda a 1741cm^{-1} , que pode ser atribuída a uma deformação axial de $\text{C}=\text{O}$ [77], resultado do éster formado pela reação de condensação com o etileno glicol e posterior polimerização, reação que pode ser mais bem compreendida na figura 5.3, que representa todo o processo de síntese da resina IPC. Esta carbonila se caracteriza como a carbonila que pertence a um éster em função do menor comprimento de onda em que ela é observada, diferente para as cetonas normais, cujo comprimento de onda é mais alto, estando entre 1870 e 1540cm^{-1} . Dessa forma a reação de polimerização pode ser justificada pela tendência do átomo de oxigênio adjacente à carbonila de atrair elétrons, possibilitando o produto da reação do ácido cítrico anidro com o etileno glicol reagir

novamente com outra molécula de ácido cítrico anidro, formando o mero, ou seja, a unidade de repetição da cadeia polimérica, que por sua vez aumenta a constante de força da carbonila, tornando sua banda mais evidente no espectro no infravermelho, em função da presença de duas delas por mero.

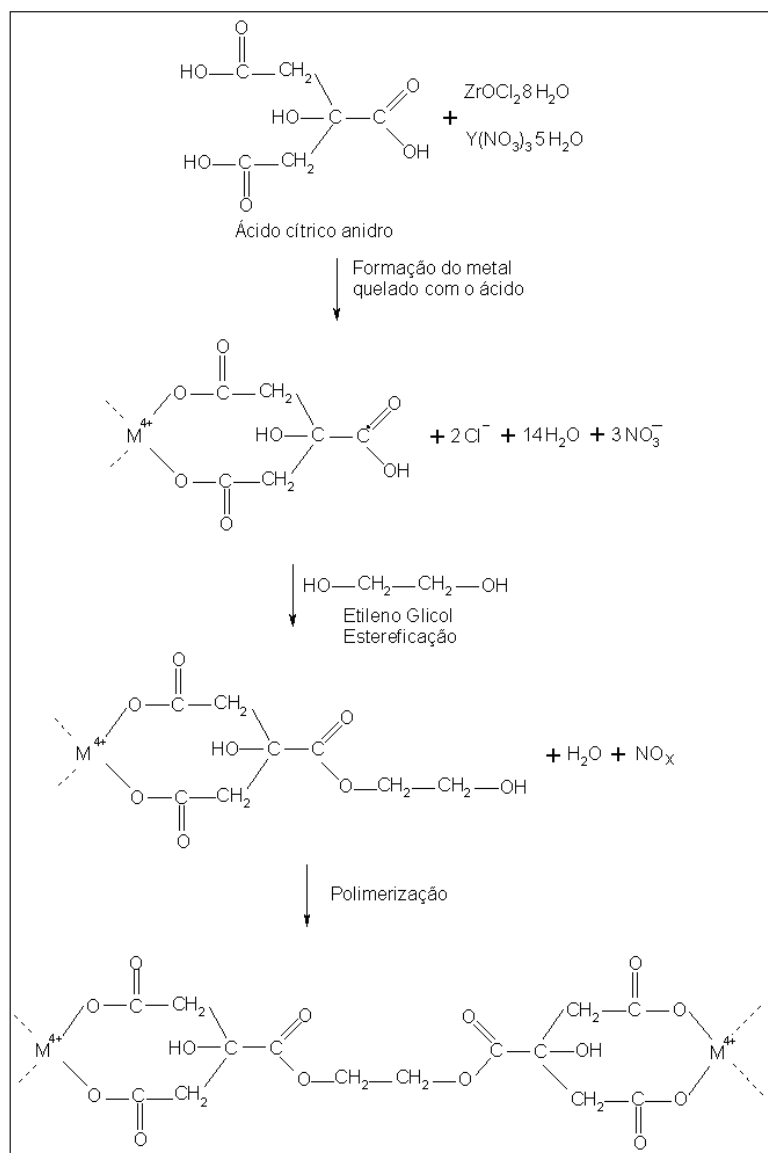


Figura 5.3 – Reações químicas para síntese polimérica precursora para o método IPC.

Outra banda de extrema importância encontra-se na região compreendida entre 1641 e 1592cm^{-1} , que, segundo Silvertein [63], representa o grupo característico dos íons carboxilatos, ou seja, um íon metálico que reage com o oxigênio adjacente à carboxila do ácido cítrico anidro usado como reagente. De forma que essa faixa de comprimento de onda ilustra que houve coordenação dos íons metálicos durante a síntese polimérica.

As vibrações de deformação axial $\text{C}-\text{O}$ dos ésteres são na verdade duas

vibrações assimétricas acopladas: $C-C(=O)-O$. Sendo a primeira a mais importante, como observado na banda presente a 1189cm^{-1} , que segundo a literatura encontra-se entre as bandas de 1300 e 1000cm^{-1} , que caracteriza este tipo de vibração, de modo que é importante ressaltar que as vibrações simétricas são pouco importantes, e que as correlações feitas com a vibração de deformação axial do $C-O$ são menos confiáveis do que as feitas com a deformação axial de $C=O$.

Ainda pode-se notar uma banda bem larga com pico em 3383cm^{-1} , correspondente ao estiramento simétrico e assimétrico nas ligações $O-H$ das moléculas de água. E um pico a 2957cm^{-1} referente à deformação axial de $C-H$.

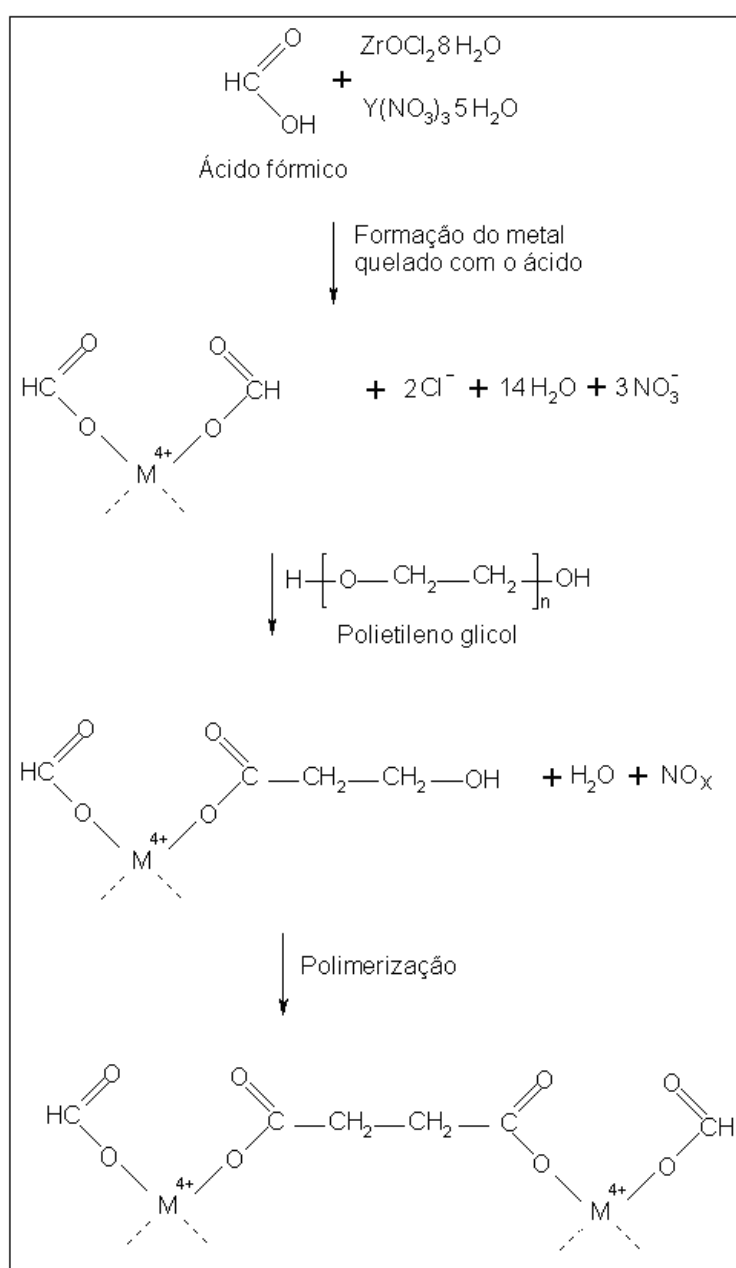


Figura 5.4 – Reações químicas para síntese polimérica precursora para o método PEG/AF.

Notadamente a grande diferença entre os dois espectros apresentados na figura 5.2 encontra-se na presença ou ausência do pico referente à formação de grupo funcional éster, o qual não é formado nas reações químicas no método PEG/AF. Da mesma forma, o espectro PEG/AF apresenta uma absorção larga com pico em 1587cm^{-1} , que caracteriza a absorção de íons carboxilatos, resultantes da reação das moléculas de ácido fórmico com os sais de zircônia e ítria, figura 5.4, como citado por Zhang e colaboradores [41]. Esta banda também está associada à deformação axial assimétrica, sendo a mais intensa e simétrica, observada a 1370cm^{-1} , formadas pelas vibrações acopladas entre $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}-\text{O}$ [78].

Para a resina PEG/AF, também pode ser observado um pico de baixa intensidade a 3246cm^{-1} , correspondente ao estiramento simétrico e assimétrico nas ligações $\text{O}-\text{H}$ das moléculas de água [79], bem como a deformação axial de $\text{C}-\text{H}$ a 2919cm^{-1} .

Todos os comprimentos de ondas analisados, para ambos os métodos, encontram-se em concordância com os comprimentos de ondas encontrados na literatura [41].

5.3 Medida de distribuição de tamanho dos aglomerados de partículas

Durante a compactação, o empacotamento das partículas exerce grande influência nas características que o pó irá apresentar após a prensagem, como efeitos significativos na retração e densificação durante a sinterização e no produto final, de forma que a densidade de empacotamento máxima será alcançada quando partículas de tamanhos menores preencherem os interstícios entre as partículas grandes. Em empacotamentos bimodais, utilizam-se como recurso para aumentar a densidade de empacotamento relações entre tamanhos de partículas grandes e pequenas. Contudo, esta relação só é vantajosa para relações de tamanho grandes [80].

As características submicrométricas das partículas obtidas não podem ser avaliadas por técnicas que avaliam a distribuição de partículas, uma vez que as curvas apresentadas descrevem a distribuição de tamanhos de aglomerados de partículas e não de partículas isoladas.

A figura 5.5 representa a comparação entre as distribuições de tamanhos de

aglomerados obtidos para os pós produzidos pelo método IPC, para as três temperaturas de calcinação, 2h, 10h e 24h. Nota-se que as curvas de distribuição para os tempos de 2h encontram-se deslocadas mais para esquerda, demonstrando valores de diâmetros a 50% menores que para as outras duas temperaturas de calcinação, como ilustra a tabela 5.1. Observa-se ainda que as curvas de 450 e 600°C são muito semelhantes, o mesmo ocorrendo com as curvas de 500 e 550°C. Os tempos de 10h e 24h, por sua vez, não apresentam diferenças significativas entre si, com exceção da temperatura de 600°C no tempo de 24h que se mostrou levemente deslocada para a direita.

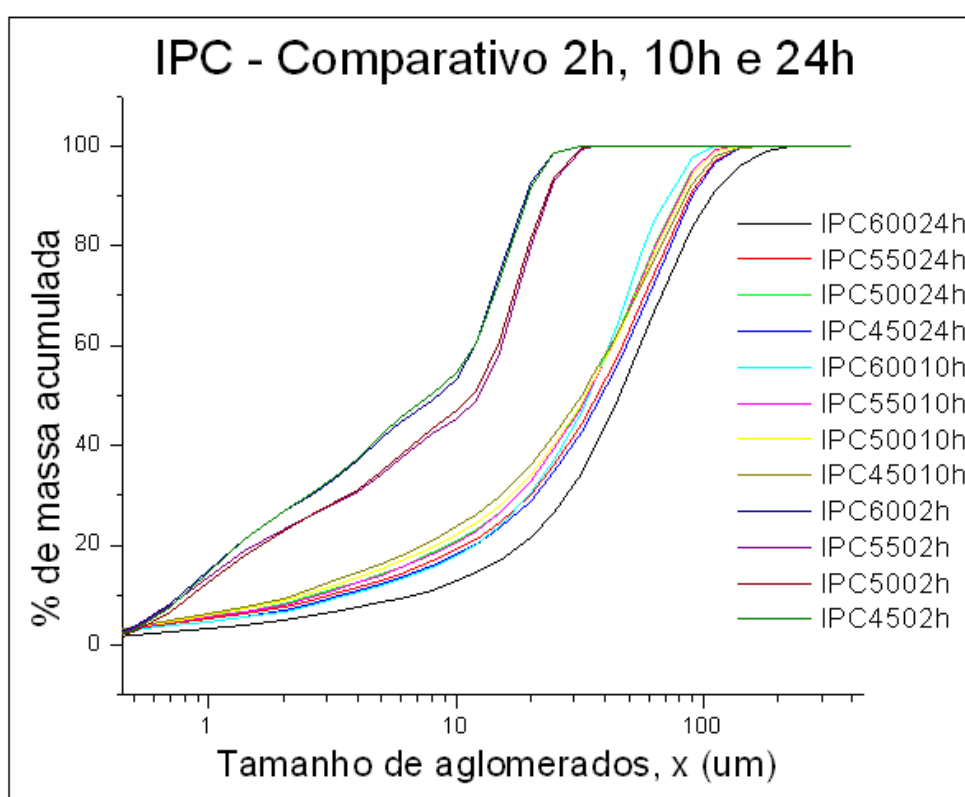


Figura 5.5 – Curvas representando a distribuição de tamanhos de partículas obtidas para os diferentes tempos e temperaturas de calcinação para o método IPC.

Tabela 5.1 – Diâmetros médios das partículas aglomeradas a x_{50} (μm) obtidos para as temperaturas de 2h, 10h e 24h para os métodos IPC e PEG/AF.

	Tempo	450°C	500°C	550°C	600°C
IPC	2h	7,79	11,43	12,28	8,45
	10h	31,92	33,38	33,82	50,03
	24h	38,72	33,61	37,12	45,52
PEG/AF	2h	4,91	7,18	8,93	11,79
	10h	33,32	32,89	33,20	51,90
	24h	34,61	30,83	30,43	86,55

Da mesma forma, a figura 5.6 ilustra a comparação entre as distribuições obtidas para os pós produzidos pelo método PEG/AF, com comportamento semelhante para os tempos de 2h, mostrando-se deslocadas para a esquerda e com tamanhos de diâmetro de aglomerados a 50%, também menores, quando comparados com obtidos para os outros tempos de calcinação. Entretanto, as curvas mostraram-se distintas entre si para os tempos de 2h, isto é, o valor dos diâmetros dos aglomerados aumenta com a temperatura de calcinação. No entanto, não se observa diferenças significativas no comportamento para os tempos de 10 e 24h. Com exceção das curvas PEG55010h, PEG60010h e PEG60024h que se mostram levemente deslocadas para a direita.

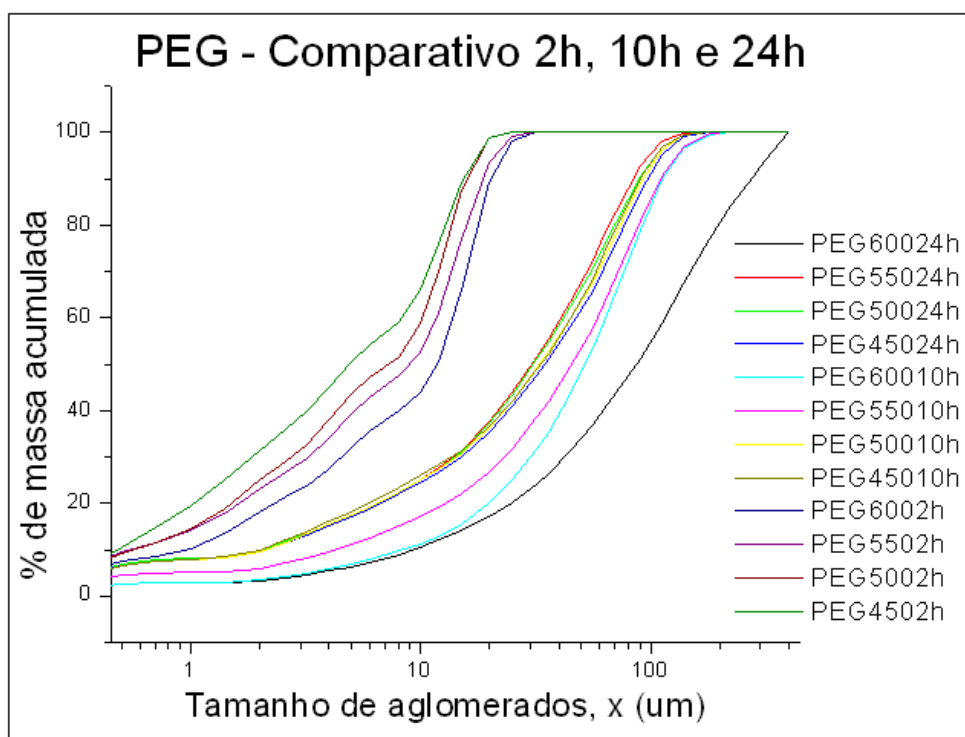


Figura 5.6 – Curvas representando a distribuição de tamanhos de partículas obtidas para os diferentes tempos e temperaturas de calcinação para o método PEG/AF.

Outro aspecto comum nas curvas obtidas é a grande largura da distribuição do tamanho dos aglomerados.

5.4 Difração de raios X – Pós Calcinados

A difração de raios X (figura 5.7) indica apenas a presença da fase cúbica da zircônia (ficha ICDD 30-1468) nos dois métodos de síntese, independente da temperatura de calcinação, possivelmente a fase tetragonal esteja também presente nos pós, como será observado nas amostras sinterizadas. Contudo devido ao alargamento dos picos e sobreposição das intensidades, torna-se difícil a separação das fases tetragonal da cúbica, em função da baixa cristalinidade da fase tetragonal. A figura 5.7 mostra a difração de raios X dos pós obtidos pelos processos PEG/AF e IPC calcinados a 600°C por 24h, sendo representativa para os tempos de 2, 10, e 24h. Os difratogramas para estes tempos diferem entre si apenas por uma sutil variação na intensidade e largura dos picos, denotando diferente comportamento relacionado ao tamanho de cristalitos. Os picos indicados com um asterisco correspondem aos picos de zircônia na fase cúbica, e a indexação (*hkl*) dos planos cristalinos a que os picos se referem comuns a todos os difratogramas em todos os tempos e temperaturas de calcinação.

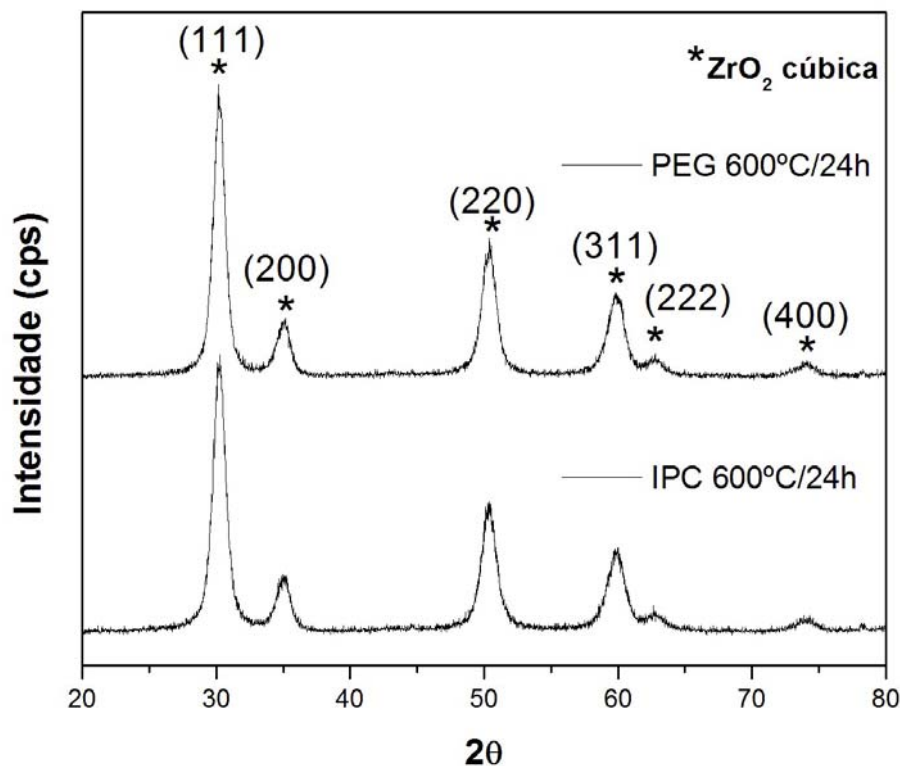


Figura 5.7 – Difratogramas de raios X dos pós obtidos pelas resinas para as temperaturas de calcinação de 600°C, para o tempo de 24h de calcinação.

A figura 5.8 traz em detalhe o pico mais intenso para o plano (111), o qual

ocorre no ângulo 30° . Nesta figura observa-se que ocorreram variações na intensidade e na largura a meia altura em função das temperaturas e dos tempos de calcinação. Estas variações estão associadas às diferenças nos valores de tamanho de cristalitos produzidos em cada método. Pode-se observar que as maiores variações ocorrem quando se eleva a temperatura de 450 para 600°C utilizando um tempo de 2h e as menores variações ocorrem para o tempo de 24h de calcinação.

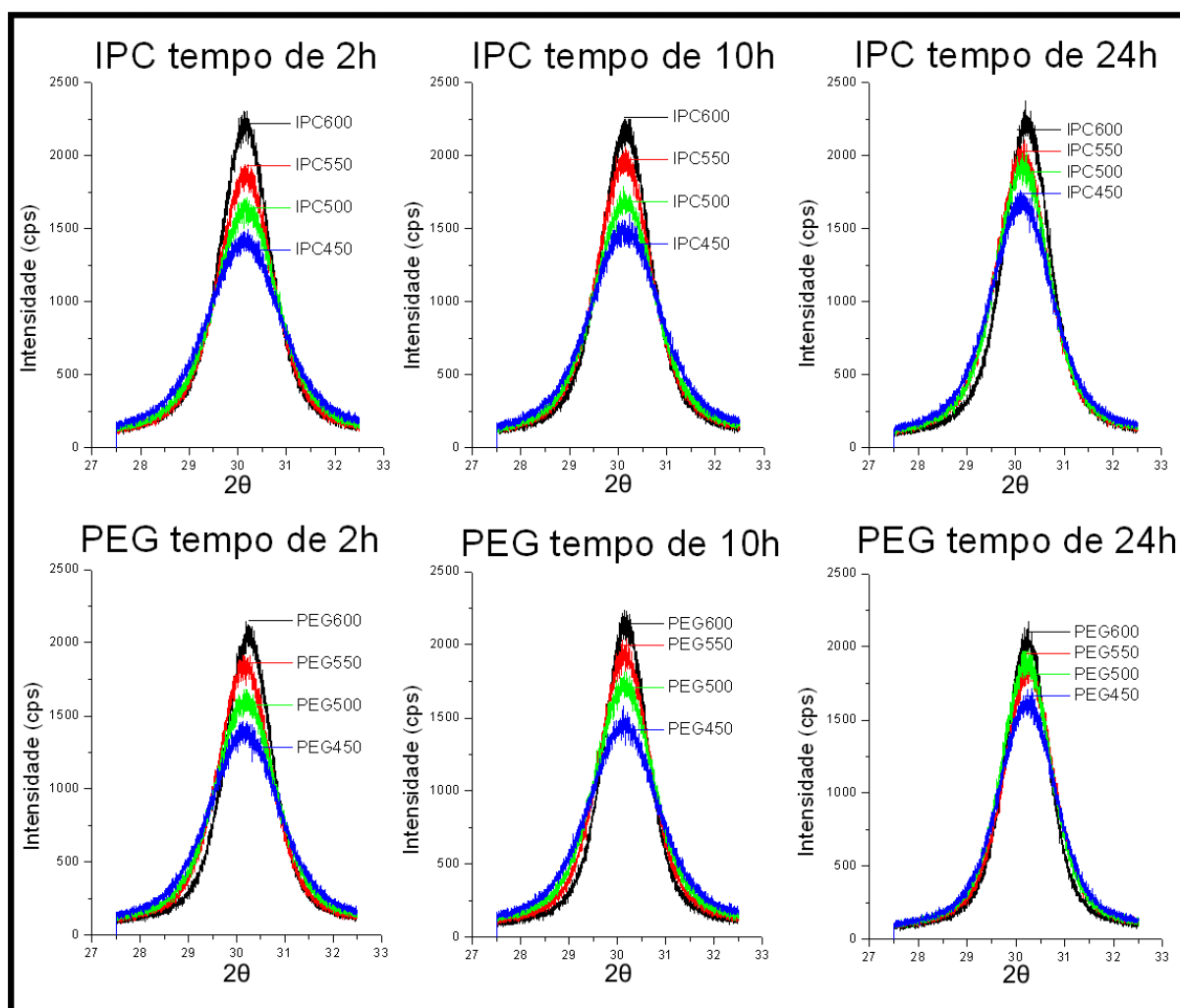


Figura 5.8 – Difratomogramas de raios X dos pós obtidos, para plano (111), comparando a evolução do tamanho de cristalito com o aumento da temperatura e do tempo para os métodos IPC e PEG/AF.

5.5 Medida de tamanho de cristal de zircônia pelo método de Scherrer

Os valores de tamanhos de cristalitos ilustrados na figura 5.9 foram obtidos através da análise por difração de raios X, dos picos mostrados na figura 5.8. Esta análise foi feita utilizando uma velocidade do goniômetro de $0,06^\circ/\text{min}$, variando 2θ

de 27,5 a 32,5° adaptando o procedimento usado no trabalho de Valefi [81].

Utilizando-se a equação de Scherrer (3.11), pode ser verificado que o tamanho médio de cristalito de zircônia aumenta com o aumento da temperatura de calcinação, independente do método utilizado. O método PEG-AF apresentou em média maiores valores de tamanhos de cristalitos que o IPC, considerando os mesmos valores de tempo e temperatura de calcinação. O tamanho médio de cristalito dos pós ficou entre 5 e 8nm, quando a temperatura foi elevada de 450 para 600°C e os tempos aumentam de 2 para 24h. O aumento no tamanho de cristalito é maior quando ocorre a variação da temperatura de 450°C para 600°C para um dado tempo do que quando ocorre a variação do tempo de 2 para 24h, para uma dada temperatura.

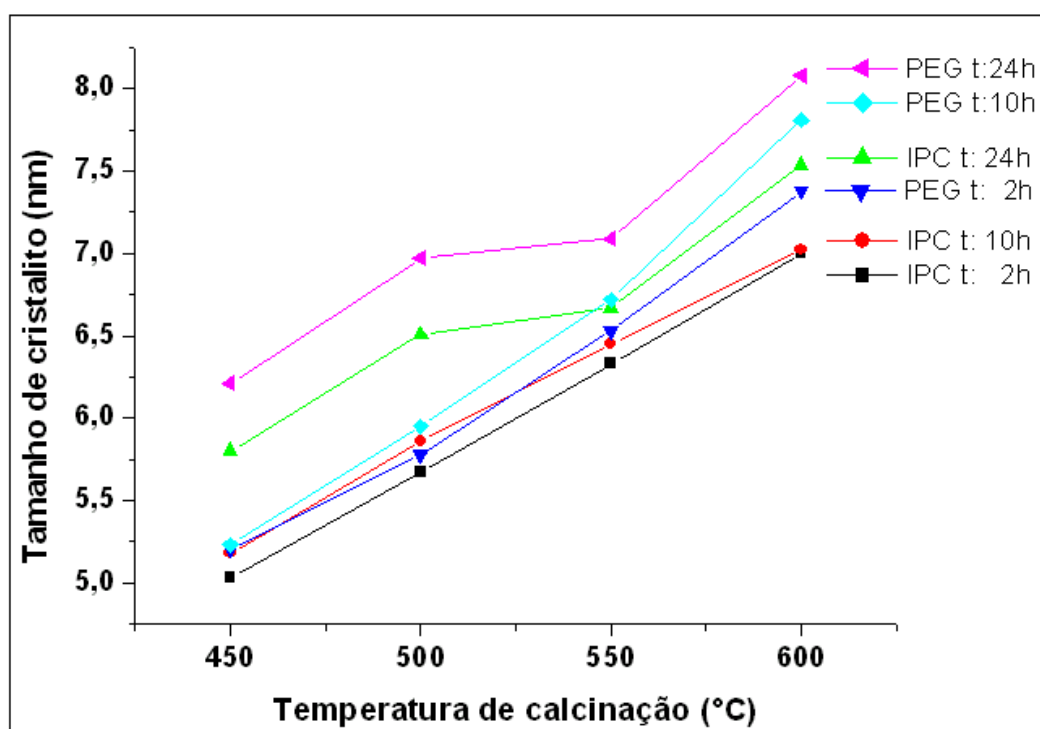


Figura 5.9 – Tamanho de cristalito em função do Método, Tempo e Temperatura de calcinação calculado pelo método Scherrer.

5.6 Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X – EDS

A porcentagem molar de ítrio obtido no processo de dopagem da zircônia nas diferentes temperaturas de calcinação foi determinada por análise quantitativa utilizando EDS. Os valores obtidos para a análise quantitativa para os dois métodos são mostrados na tabela 5.2.

As quantidades molares de cada método, tempo e temperatura de calcinação

foram obtidas através de relações estequiométricas, entre as porcentagens em massa obtidas através da fluorescência de raios X dos óxidos de ZrO_2 , Y_2O_3 e HfO_2 . Este último foi levado em consideração porque segundo a literatura [82-84] o háfnio é inerente à zircônia, apresentando mesma valência e, portanto, não podendo se afirmar com certeza que os átomos de Y^{3+} ocuparam somente as posições dos átomos de Zr^{4+} em solução sólida, podendo ter substituído também os átomos de Hf^{4+} , no processo de formação de vacâncias de oxigênio.

Os resultados obtidos mostram que os teores de ítrio ficaram ao redor de 4,4% com variação de $\pm 1\%$. A calcinação da resina IPC realizada a 450°C por 2h foi a única que ficou fora deste intervalo, o que não deveria acontecer, já que a porcentagem em mol de ítria não deveria variar com o tempo e temperatura de calcinação. Estas concentrações de ítria, segundo a literatura [5], geram uma estrutura da zircônia parcialmente estabilizada nas fases cúbica e tetragonal, conforme o diagrama de fases representado na figura 3.6.

Tabela 5.2 – Porcentagens em mol de Y_2O_3 em função da temperatura de calcinação, para os pós nos métodos IPC e PEG/AF, para tempos de calcinação de 2h, 10h e 24h obtidas por EDS.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	IPC/24h	IPC/10h	IPC/2h	PEG/24h	PEG/10h	PEG/2h
450	4,4	4,4	4,9	4,4	4,5	4,4
500	4,4	4,4	4,3	4,4	4,4	4,4
550	4,5	4,4	4,4	4,4	4,4	4,5
600	4,5	4,3	4,3	4,5	4,5	4,5

5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura – Pós Calcinados

A figura 5.10 mostra um comparativo entre as micrografias dos pós produzidos pelos métodos IPC e PEG, para os extremos das temperaturas de calcinação, isto é, 450 e 600°C sob os tempos de 2h e 24h cada.

Os pós produzidos pelo método IPC apresentam aglomerados porosos formados de partículas menores. Esta morfologia aparece para todos os tempos e temperaturas de calcinação. Para as calcinações com 2h observa-se que os aglomerados possuem uma superfície rugosa, mas sem mostrar uma forma definida para as partículas que formam estes aglomerados. As calcinações por 24h, por sua vez, mostram claramente que os aglomerados são formados por partículas menores com formato que tende ao esférico.

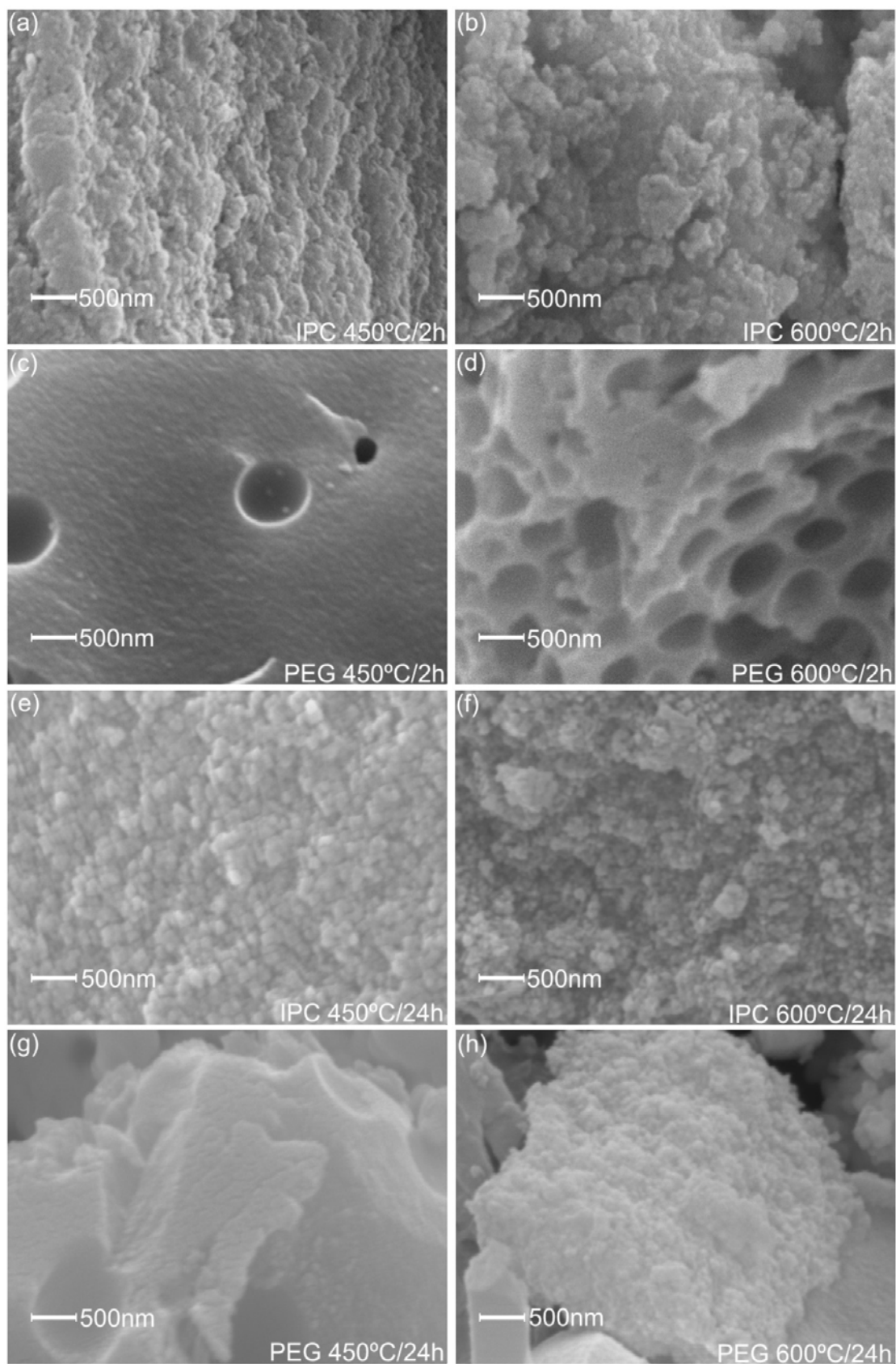


Figura 5.10 – Comparativo entre as micrografias dos pós produzidos pelos métodos IPC e PEG, mostrando os extremos das temperaturas de calcinação utilizadas, sob os tempos de 2h e 24h onde (a) IPC 450°C/2h, (b) IPC 600°C/2h, (c) PEG 450°C/2h, (d) PEG 450°C/2h, (e) IPC 450°C/24h, (f) IPC 600°C/24h, (g) PEG 450°C/24h, (h) PEG 600°C/24h.

Os pós PEG calcinados por 2h apresentaram uma estrutura com partículas com superfície lisa e contendo poros esféricos, tendo a aparência esponjosa, como observados também nos pós produzidos por Rocha [79]. Esta morfologia é causada pela liberação apenas parcial da matéria orgânica. Para a temperatura de calcinação de 450°C por 24h a morfologia de esponjosa ainda aparece, mas com uma quantidade maior de poros esféricos. Para a temperatura de 600°C por 2h observa-se que a superfície das partículas começa a apresentar uma maior rugosidade e com grande quantidade de poros esféricos. Os pós PEG calcinados a temperatura de 600°C por 24h apresentam uma morfologia parecida com a encontrada no pó IPC.

5.8 Difração de raios X – Sinterizados

Os difratogramas obtidos para as amostras compactadas sinterizadas nas seis diferentes curvas mostraram uma mistura de fases tetragonal e cúbica. A figura 5.11 é um exemplo das fases observadas através da difração de raios X, para o programa de sinterização proposto pela curva 2. Comportamento semelhante para foi observado para todas as curvas de sinterização utilizadas.

Para a identificação das fases foram utilizadas como referências as cartas padrões ICDD 30-1468, para a fase cúbica, ICDD 48-0224 e ICDD 83-0113 para a fase tetragonal. Como pode ser observado na figura 5.11 a diferenciação dos picos referentes às fases cúbica e tetragonal torna-se um tanto difícil em função da sobreposição das intensidades dos diferentes planos para ângulos iguais ou muito próximos.

A quantificação das frações em peso das fases cúbica e tetragonal foi realizada utilizando as equações (3.2) e (3.4). Os valores das intensidades dos planos obtidas pela deconvolução dos picos utilizando o modelo de Lorentz são mostrados na tabela 5.3. As frações em peso das fases são mostradas na tabela 5.4, onde se pode verificar que a quantidade de fase cúbica variou de 39 a 51%, sendo condizente quando comparada com o diagrama de fases da figura 3.6, onde se observa que a quantidade das fases cúbica e tetragonal para 4,55% em mol de ítria devem ser aproximadamente iguais.

Tabela 5.3 – Intensidades e ângulos obtidos após decomposição dos picos dentro do intervalo $34^\circ \leq 2\theta \leq 36^\circ$, pelo modelo de Lorentz.

Curva	$(002)_t$		$(200)_c$		$(110)_t$	
	I	2θ	I	2θ	I	2θ
curva1	26,5932	35,046	45,040	35,290	43,9401	35,4529
curva1	22,3612	35,012	46,277	35,280	37,5028	35,4664
curva2	84,0973	34,527	150,010	34,828	59,6931	34,9539
curva3	72,4017	34,580	82,591	34,854	104,5400	35,0007
curva4	64,9949	34,640	113,34	34,935	72,4813	35,0712
curva5	62,5488	34,543	107,69	34,816	90,4289	35,0136
curva6	56,4987	34,574	126,25	34,863	68,5169	35,0698

Tabela 5.4 – Porcentagens das frações molares calculadas para as fases cúbica e tetragonal observadas.

Curva	Programa	Amostra	%Tetragonal	% Cúbica
curva1	1600°C/2h	IPC600/2h	53	47
curva1	1600°C/2h	PEG600/2h	48	52
curva2	1250°C/0h - 1050°C/20h	IPC360/24h-48h	41	59
curva3	1500°C/0h	IPC360/24h-48h	61	39
curva4	1550°C/0h - 1300°C/2h	IPC360/24h-48h	47	53
curva5	1300°C/2h	IPC360/24h-48h	51	49
curva6	1500°C/2h	IPC360/24h-48h	42	58

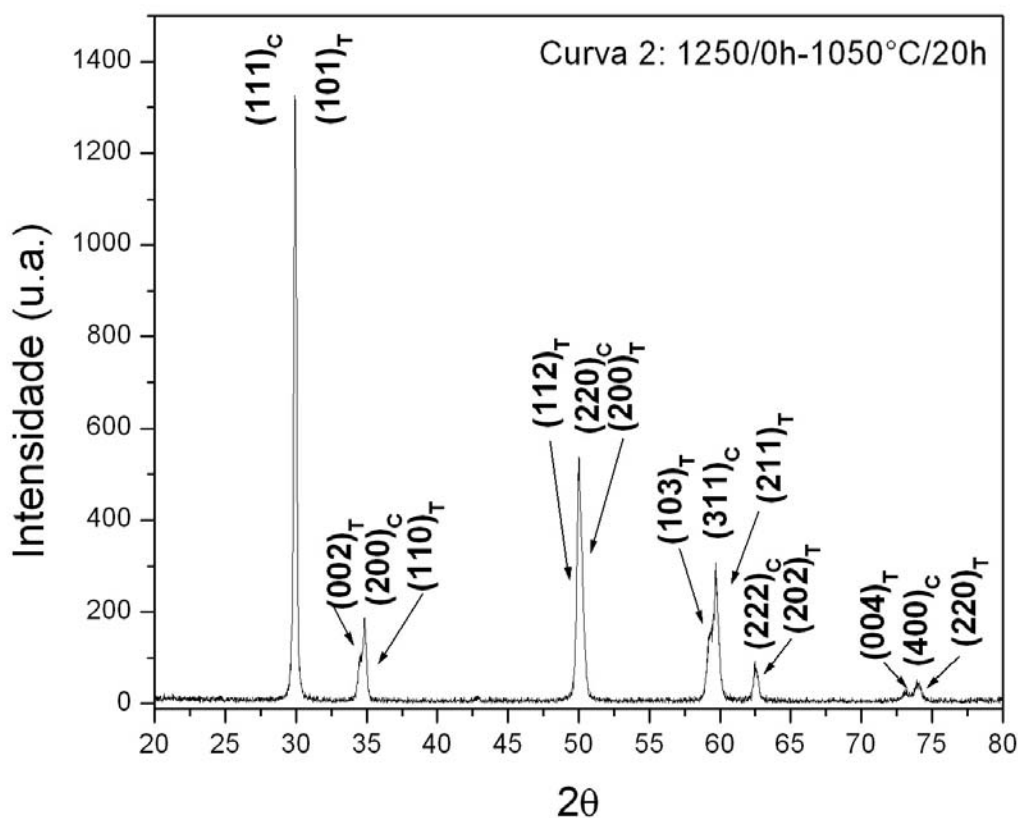


Figura 5.11 – Difratograma obtido para a Curva 2 de sinterização, 1250°C/0h - 1050°C/2h, para o pó compactado IPC calcinado a 600°C por 24h e moído por 48h.

5.9 Microscopia Eletrônica de Varredura – Sinterizados

Após serem prensados por 590MPa os pós foram sinterizados a 1600°C por 2h (curva 1) e observou-se que a presença dos aglomerados impediram a densificação das amostras. Os aglomerados densificaram-se e ficaram praticamente livres de poros, mas os poros entre os aglomerados não foram eliminados, como pode ser observado nas figuras 5.12 e 5.13, onde é possível observar que todas as microestruturas são muito parecidas, independente do método de obtenção do pó e dos tempos e temperaturas de calcinação utilizados.

A presença dos aglomerados acaba impedindo a densificação das amostras e pode facilitar o crescimento de grãos [85-87].

O tamanho de grão não foi influenciado pelo método ou pelas condições de calcinação utilizadas para a obtenção dos pós. Embora os cristalitos tivessem tamanhos da ordem de nm, medidos pelo método de Scherrer, os grãos observados possuem tamanhos da ordem de μm .

Em todas as amostras sinterizadas foi possível observar grãos mais grosseiros e grãos menores, os quais estão associados possivelmente com as fases cúbica e tetragonal, respectivamente.

As propriedades físicas das amostras de zircônia sinterizadas a 1600°C por 2h para as amostras calcinadas a 600°C por 24h para os dois métodos são apresentados na tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Resumo das propriedades físicas após sinterização.

Curva	Programa	PA(%)	DA(%)	AA(%)	DT(%)
Curva1	1600°C-2h (IPC)	31 $\pm$ 12	3,7 $\pm$ 0,3	9 $\pm$ 4	61 $\pm$ 6
Curva1	1600°C-2h (PEG/AF)	33 $\pm$ 11	3,5 $\pm$ 0,5	10 $\pm$ 5	57 $\pm$ 8

Com base nos dados da tabela 5.5, confirmamos que a porosidade observada através do método de Arquimedes reforça as morfologias observadas na figura 5.13 (a) e (b), reportando uma porosidade aparente média de aproximadamente 31% para as duas técnicas. A densidade teórica obtida para as duas técnicas foi muito próxima, na casa dos 60%, sendo o PEG/AF o que apresentou menor densificação e maior absorção de água.

Esta baixa densidade observada foi devido à presença dos aglomerados que impediram a densificação, assim como da baixa densidade a verde obtida.

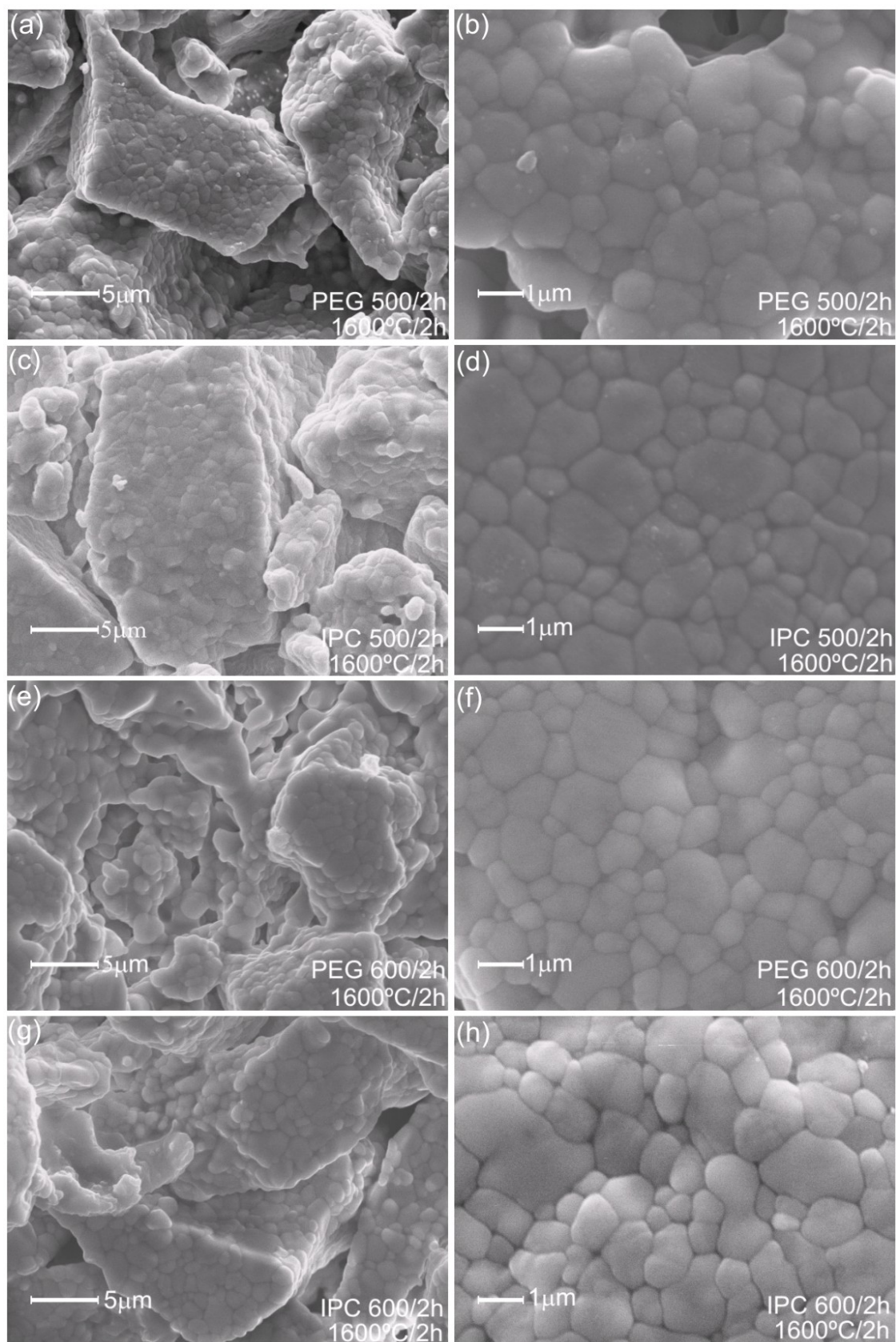


Figura 5.12 – Comparativo entre as micrografias dos pós IPC e PEG, sinterizados a 1600°C por 2h, onde (a) e (b) PEG e (c) e (d) IPC, calcinados por 500°C por 2h (e) e (f) PEG e (g) e (h) IPC calcinados por 600°C por 2h.

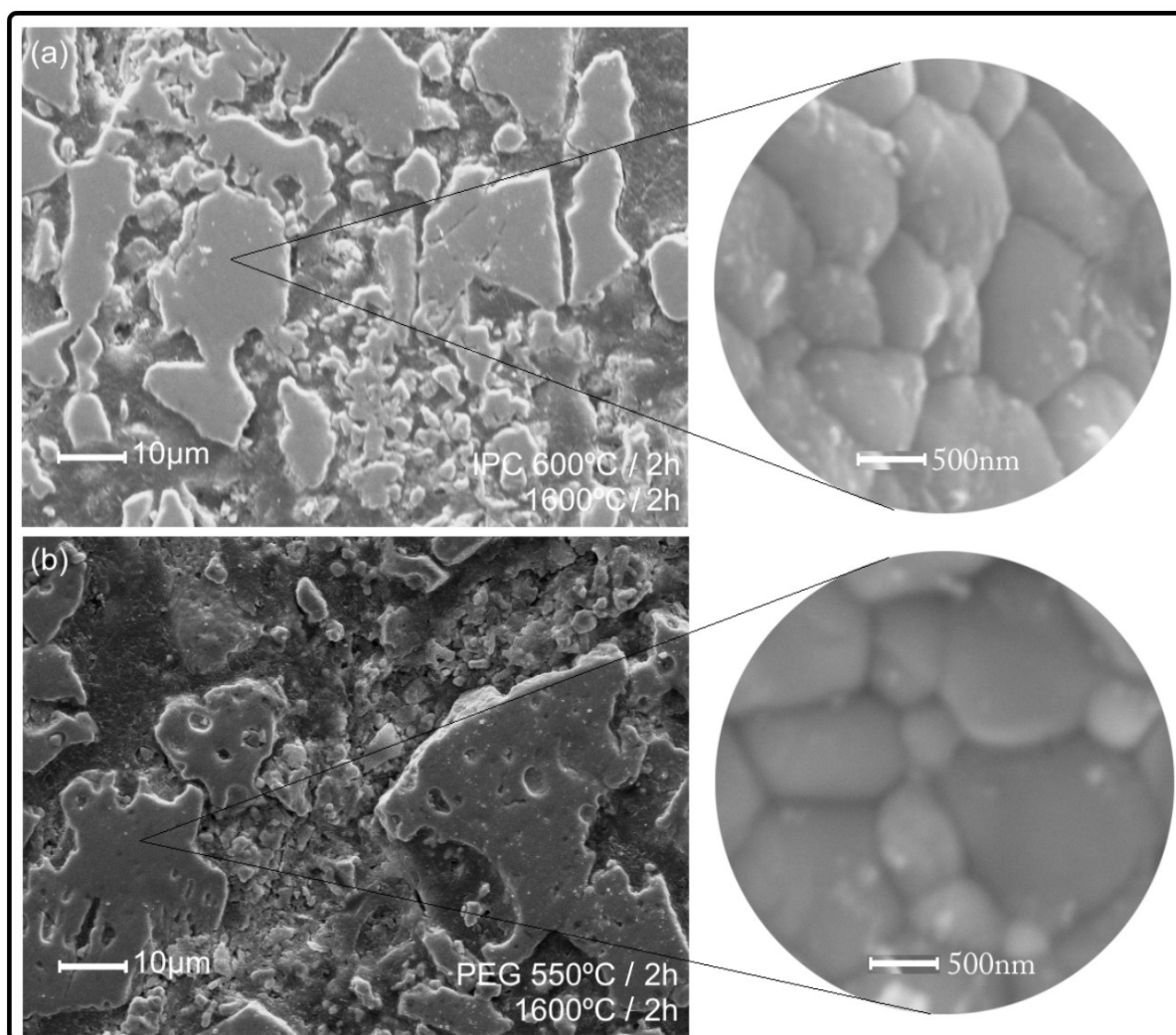


Figura 5.13 – Micrografias comparando pós compactados (a) IPC e (b) PEG/AF sinterizados, segundo a Curva 1, a 1600°C por 2h.

As imagens em detalhes das regiões densificadas revelam grãos com tamanhos superiores a 1µm, mostrando que independente da técnica ou temperatura de processamento dos pós as condições da curva de sinterização são de grande importância para a manutenção dos grãos em tamanho nanométrico, uma vez que, dependendo da quantidade de energia de ativação que esteja sendo fornecida ao sistema, os grãos passam a crescer como o que ocorreu.

5.10 Moagem dos pós calcinados

A figura 5.14 representa a comparação entre as distribuições de tamanhos de aglomerados antes e após a moagem em moinho com bolas de zircônia. As curvas mostram que houve uma grande redução no tamanho médio a 50% dos aglomerados após as 48h de moagem, reduzindo os tamanhos de 45,52 para

11,64 μ m para o IPC e de 86,55 para 0,6 μ m para o PEG/AF.

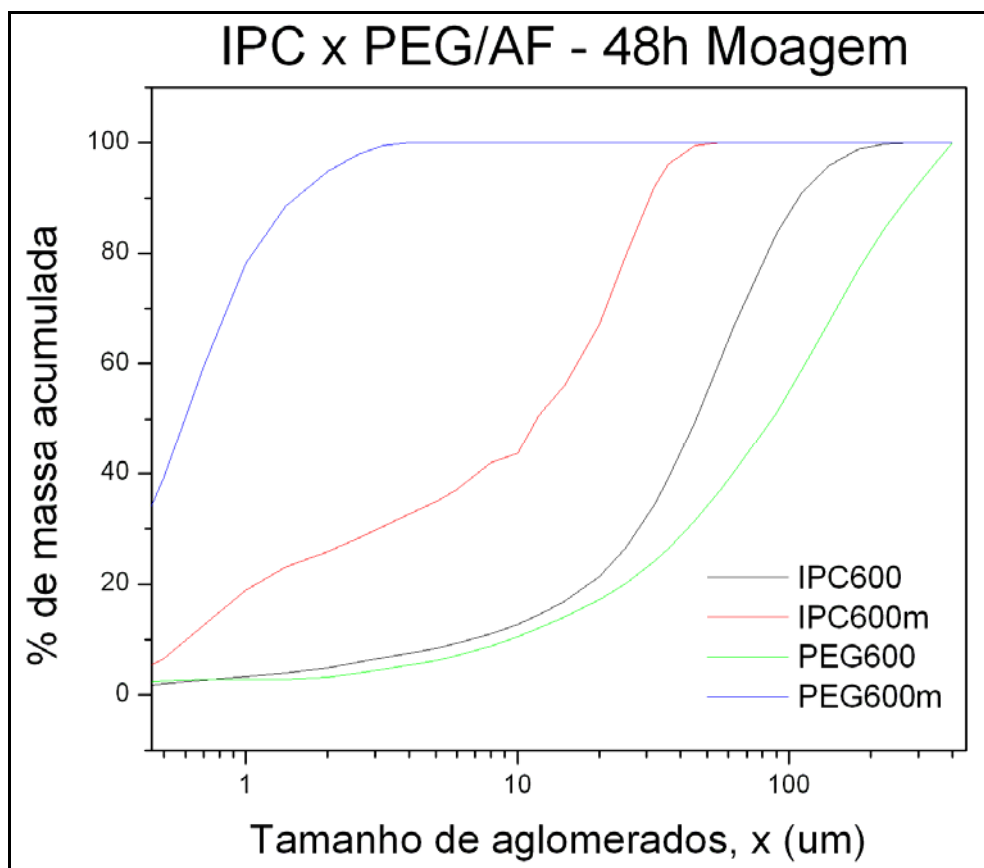


Figura 5.14 – Curvas representando a distribuição de tamanhos de aglomerados comparando os métodos IPC e PEG/AF antes e após moagem por 48h em moinho de bolas.

5.11 Curvas de sinterização

As curvas de sinterização de 2 a 6 foram executadas com a finalidade de se verificar a influência do programa de queima nos tamanhos de grãos obtidos. Para tanto se optou em utilizar somente a pó IPC calcinado por 24h a 600°C e moído por 48h, uma vez que o método utilizado e que os tempos e temperaturas de calcinação pouco influenciaram no tamanho de grão para as sinterizações utilizando a curva 1.

As propriedades físicas das amostras de zircônia sinterizadas utilizando as curvas de 2 a 6 são apresentados na tabela 5.7.

Pode ser observado que a curva 4 foi a que apresentou o maior valor de densidade e as curvas 2 e 5 foram as que apresentaram as menores densidade, sendo que não houve um controle de densidade a verde, estando esta na média em $1,56 \pm 0,30 \text{ g/cm}^3$, que foi um valor muito baixo de densidade a verde que pode ter sido responsável pela baixa densidade teórica obtida durante a sinterização

Tabela 5.6 – Resumo das propriedades físicas após sinterização.

Curva	Programa	PA(%)	DA(%)	AA(%)	DT(%)
Curva2	1250°C-0h-1050°C-20h	53±1	2,63±0,04	20±1	43±1
Curva3	1500°C-0h	25±3	4,29±0,37	6±1	71±6
Curva4	1550°C-0h-1300°C-2h	11±1	5,19±0,12	2±1	86±2
Curva5	1300°C-2h	43±7	2,51±0,18	14±1	41±3
Curva6	1500°C-2h	6±1	4,18±0,11	1±1	69±2

5.12 Microscopia Eletrônica de Varredura das curvas de 2 a 6

A figura 5.15 ilustra a morfologia da superfície polida de uma amostra de $\text{ZrO}_2\text{-4\%Y}_2\text{O}_3$, observada através de microscopia eletrônica de varredura, sinterizada pela curva 2, utilizando o princípio de sinterização *two-steps* conforme trabalho de Mazaheri [47]. O objetivo desta curva de sinterização era fornecer energia de ativação somente para o processo de difusão e inibir o estágio de crescimento de grão. Contudo a temperatura de 1250°C para a primeira etapa não foi eficiente na ativação da difusão, nem mesmo a permanência pelo período de 20h a temperatura de 1050°C foi suficiente para promover a densificação. A porcentagem da densidade teórica alcançada foi de 43% reportando uma porosidade de 53%, com partículas pouco coesas, como mostra o detalhe da figura 5.15, ou seja, sem quaisquer indícios de densificação ou de formação de contornos de grãos.

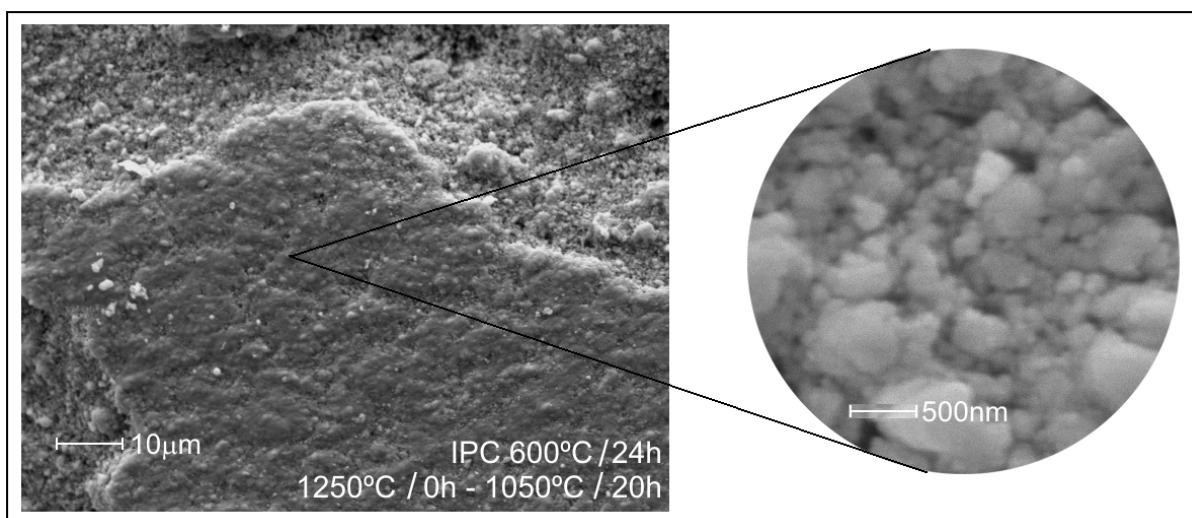


Figura 5.15 – Micrografias mostrando a morfologia obtida pela Curva 2, para o pó IPC calcinado a 600°C por 24h e depois moído por 48h, sinterizado a 1250°C/0h – 1050°C/ 20h.

Estes resultados discordam dos obtidos por Mazaheri [47], nos quais foi obtida uma porcentagem de densidade teórica de 98%, possivelmente em função da baixa densidade a verde obtida durante a compactação, que muito menor que a que Mazaheri alcançou.

Com a curva 3 buscou-se verificar a morfologia das amostras apenas elevando-se a temperatura até 1500°C e depois resfriando-se à temperatura ambiente. Para esta curva foi obtida uma densidade de 71% da densidade teórica e uma porosidade de aproximadamente 25%. Na figura 5.16 observa-se uma superfície totalmente diferente das proporcionadas pelas curvas anteriores, isto é, uma superfície sem a presença de ilhas de aglomerados, com uma superfície mais densa, com tamanhos de grãos inferiores a 1µm.

A curva 3 foi útil para mostrar que um aumento da temperatura na primeira etapa da sinterização *two-steps* impede a formação das ilhas isoladas de aglomerados densificados, devido à maior reatividade das partículas em função da maior área superficial. E que o resfriamento rápido inibe o crescimento dos grãos, mas proporciona uma porosidade residual em função da inexistência de um patamar para promover a completa eliminação da porosidade, através da densificação.

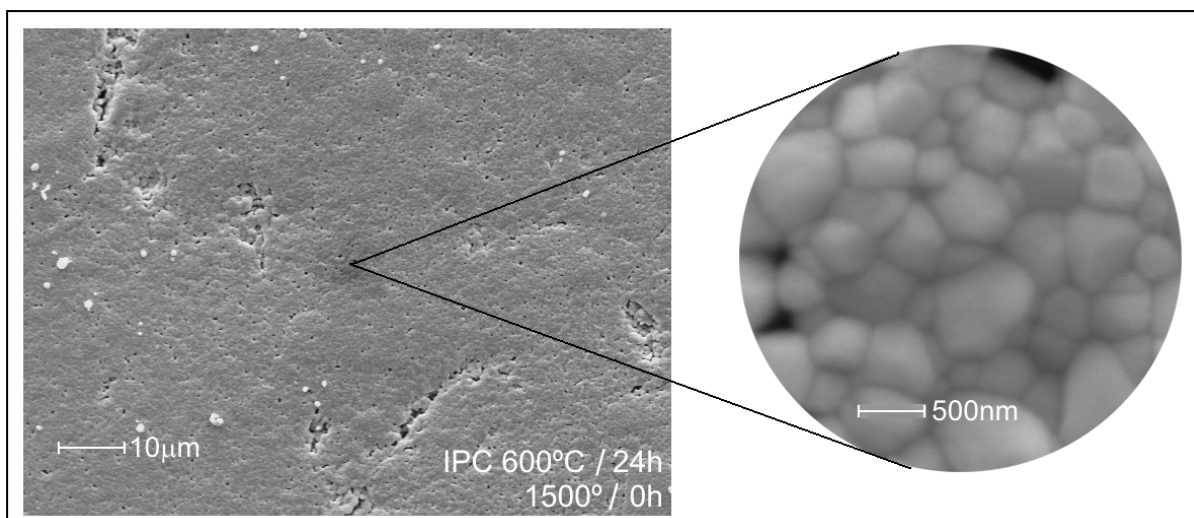


Figura 5.16 – Micrografias mostrando a morfologia obtida pela Curva 3, para o pó IPC calcinado a 600°C por 24h e depois moído por 48h, sinterizado a 1500°C/0h.

Na curva 4 foi feita uma nova tentativa de sinterização em *two-steps*, só que agora aumentando as temperaturas do estágio inicial e final para 1550°C e 1300°C, respectivamente, por um tempo de 2h. A densidade teórica alcançada com as mudanças foi 86%, reduzindo a porosidade para 11%. A figura 5.17 ilustra que o método *two-steps* foi eficiente em inibir o crescimento dos grãos, os quais foram

estimados, em função dos limites de resolução impostos pelo microscópio eletrônico de varredura, com tamanhos inferiores a 250nm.

Para avaliar melhor os tamanhos de grãos obtidos, as amostras foram analisadas em microscópio de força atômica. A imagem obtida pelo microscópio de força atômica é apresentada na figura 5.18. Nesta figura observa-se que os grãos apresentam diâmetros que não ultrapassam 100nm. Mostrando contornos com fronteiras praticamente planas, o que determina que os grãos, mesmo que mantidos por um tempo mais longo de sinterização, possivelmente não iriam aumentar de tamanho.

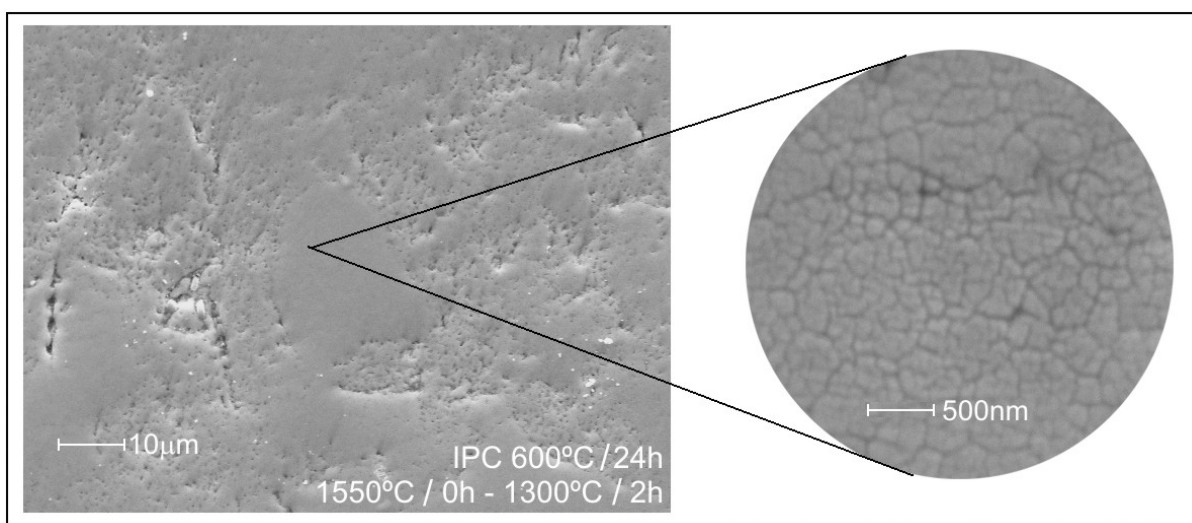


Figura 5.17 – Micrografias mostrando a morfologia obtida pela Curva 4, para o pó IPC calcinado a 600°C por 24h e depois moído por 48h, sinterizado a 1550°C/0h – 1300°C/2h.

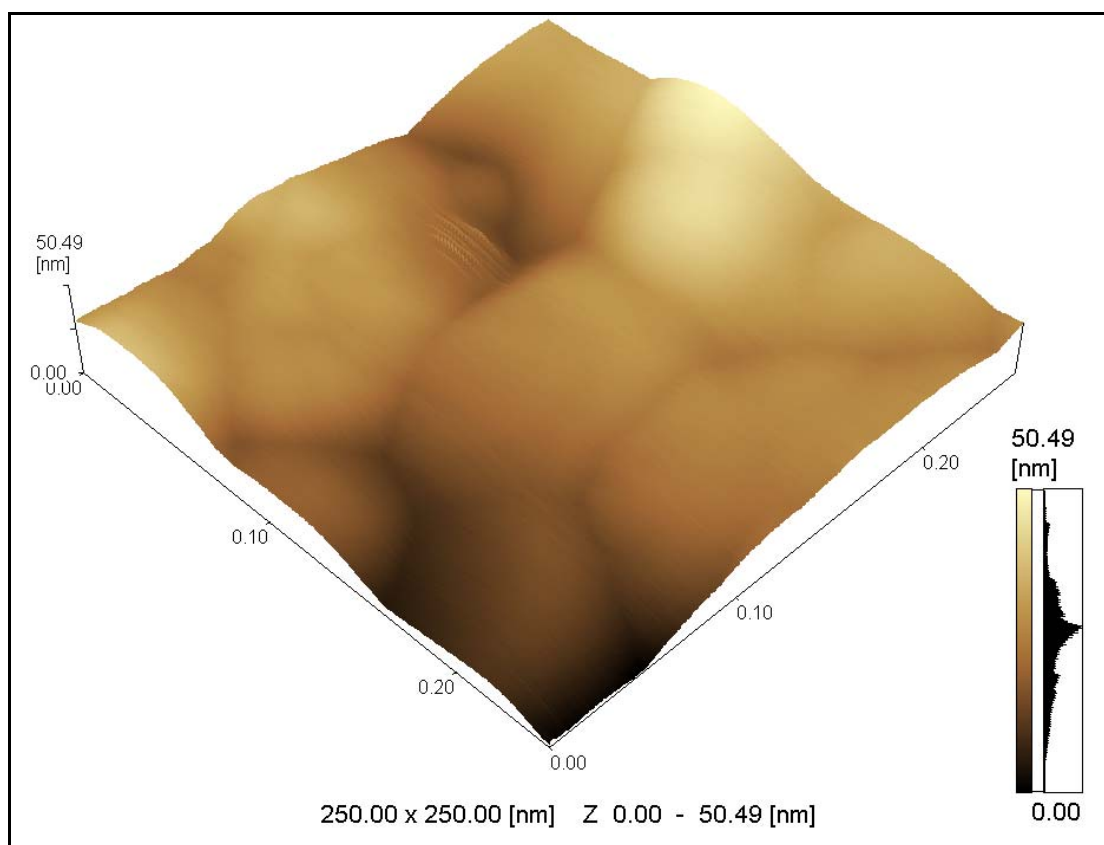


Figura 5.18 – Imagem por microscopia de força atômica mostrando detalhes de contorno de grão obtidos através da curva 4.

O objetivo das curvas 5 e 6 foi o de proporcionar padrões de comparação entre a sinterização convencional e a de *two-steps*. A densidade teórica obtida pela curva 5 foi de 41% com uma porosidade de 43%.

A micrografia apresentada na figura 5.19 reporta a morfologia de superfície obtida para uma amostra sinterizada a 1300°C por 2h de forma convencional (curva 5).

O detalhe da figura 5.19 mostra grãos grandes intercalados por grãos menores, bem como os poros existentes em toda a superfície da amostra. Mostrando que a temperatura de 1300°C não proporcionou energia de ativação suficiente nem para crescimento de grão e nem para densificação.

Já o detalhe da figura 5.20 mostra grãos com contornos planos tendo a formas hexagonais com tamanhos próximos a 500nm e outros superiores a esse tamanho demonstrando que houve crescimento de grão durante a densificação, o qual chegou a 69% da densidade teórica. A porosidade observada também foi baixa quando comparada à curva 3, que apresentou taxa de densificação teórica muito próxima, mas uma porosidade quatro vezes maior. A discrepância nas porosidades

deve-se provavelmente ao tipo de porosidade encontrada.

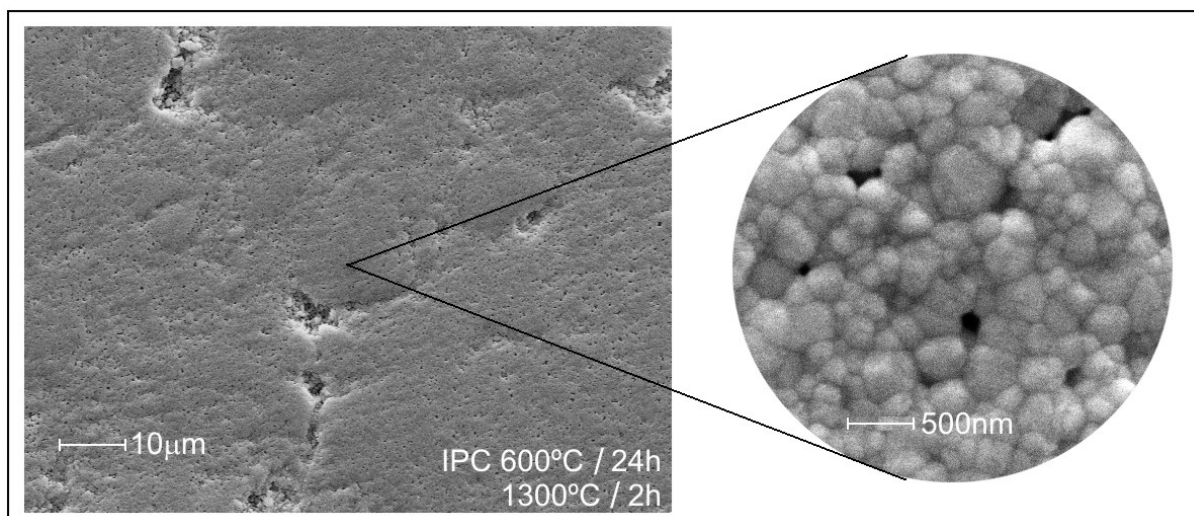


Figura 5.19 – Micrografias mostrando a morfologia obtida pela Curva 5, para o pó IPC calcinado a 600°C por 24h e depois moído por 48h, sinterizado a 1300°C/2h.

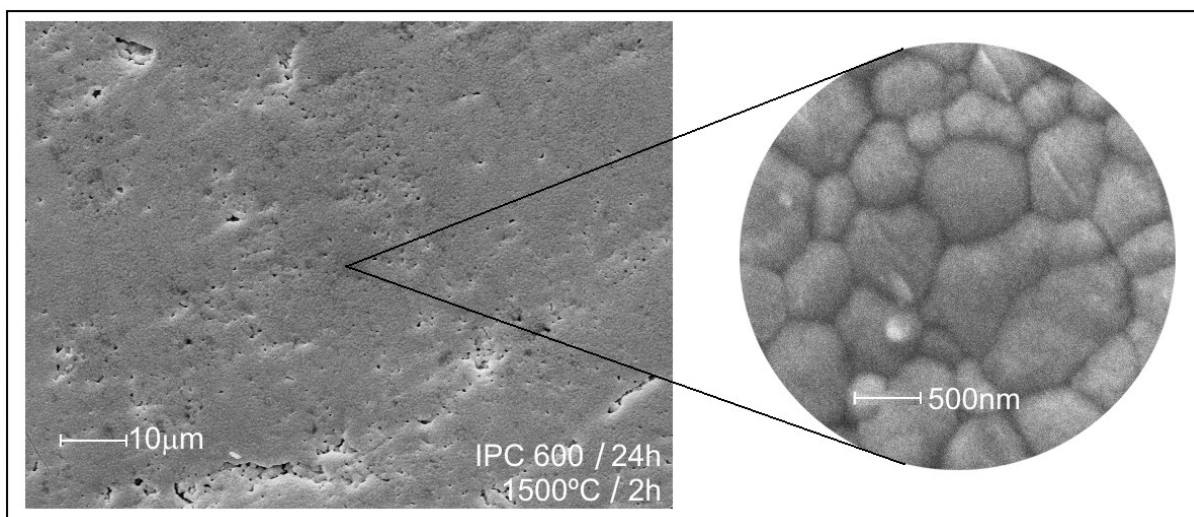


Figura 5.20 – Micrografias mostrando a morfologia obtida pela Curva 6, para o pó IPC calcinado a 600°C por 24h e depois moído por 48h, sinterizado a 1500°C/2h.

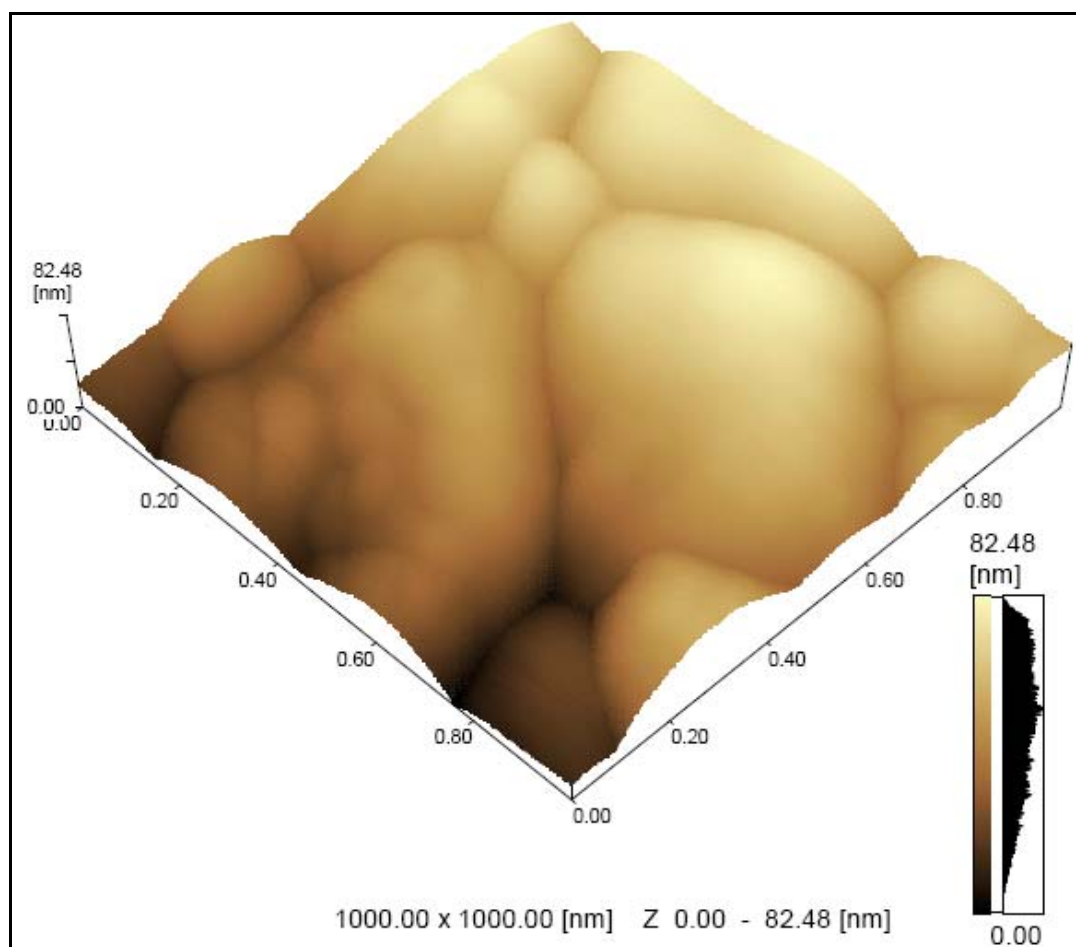


Figura 5.21 - Imagem por microscopia de força atômica mostrando detalhes de contorno de grão obtidos através da curva 6.

A figura 5.21 mostra a imagem de microscopia de força atômica da amostra sinterizada pela curva 6. Nesta imagem observa-se que os raios de curvatura dos contornos que indicam que pode haver uma tendência de crescimento destes grãos.

6 Conclusões

Os espectros de espectroscopia no infravermelho comprovam que houve coordenação dos íons metálicos com o meio polimérico de maneiras diferentes, dependendo do processo utilizado para a obtenção dos pós.

A morfologia dos pós é diferente apenas enquanto não ocorre a total eliminação das fases orgânicas. Após a completa eliminação destas durante a calcinação os pós tendem a formar aglomerados, os quais são formados por partículas que tendem a ter formato esférico, independente do método utilizado.

O método de obtenção dos pós, a temperatura e o tempo de calcinação alteram o tamanho do cristalito formado, sendo que a maior variação de tamanho ocorre quando se aumenta a temperatura de calcinação.

Os tamanhos de cristalitos dos pós calcinados obtidos através da equação de Scherrer reportaram valores entre 5 e 8nm, sendo que o tamanho de cristalito tende a aumentar com o tempo e a temperatura de calcinação.

Durante a sinterização os aglomerados densificaram-se e ficaram praticamente livres de poros, mas os poros entre os aglomerados não foram eliminados.

Os corpos sinterizados apresentaram a presença das fases cúbica e tetragonal da zircônia.

Das diversas curvas de sinterização estudadas, a curva 4 (*two-steps*) foi a que apresentou melhor resultado alcançando 86% da densidade teórica.

O tamanho de grão após sinterização não foi influenciado pelo método ou pelas condições de calcinação para a obtenção dos pós, entretanto sofreu grande variação com o tempo e temperatura de sinterização. Desta forma as condições de tempo e temperatura de sinterização são fundamentais para manter os grãos em tamanho nanométrico.

7 Trabalhos futuros

Como trabalho futuro sugere-se:

- Estudar a influência da moagem dos aglomerados na obtenção de corpos mais densos, utilizando outros métodos de moagem, como moagem de alta energia;
- Estudar maneiras de melhorar o processamento para aumentar a densidade a verde durante a compactação;
- Estudar os melhores tempos e temperaturas de sinterização para o método *two-steps*;
- Estudar as propriedades elétricas e mecânicas.

8 Referências

- [1] STEVENS, R. **Zirconia and Zirconia Ceramics**. Second Edition. Magnesium Elektron Ltd. 1986.
- [2] CHINELATTO, A. L. **Efeito de terras raras na característica elétrico-microestrutural de zircônia estabilizada com ítria**. 1992, 112f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1992.
- [3] FERGUS, J. W. Electrolytes for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, [S. l.], 2006.
- [4] BHAGWAT, M., RAMASWAMY, V.; Synthesis of nanocrystalline zirconia by amorphous citrate route: structural and thermal (HTXRD) studies. **Materials Research Bulletin**. 39 (2004) 1627–1640.
- [5] CHEVALIER, J. and GREMILLARD, L. The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends. **Journal of the American Ceramic Society**. 92 [9] 1901-1920 (2009).
- [6] SUBBARAO, E. C. Zirconia – an overview. In: HEUER, A. H., HOOPS, L. W., **Science and Technology of Zirconia**. Columbus: The American Ceramic Society, 1981. p. 1-22. (Coleção Advances in Ceramics, n. 24).
- [7] RUFF, O., EBERT, F. “Refractory Ceramics: I, The Forms of Zirconium Dioxide,” **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**. 180[1] 19-41 (1929).
- [8] KIUKKOLA, K.; WAGNER, C. “Measurements on Galvanic Cells Involving Solid Electrolytes” **Journal of the Electrochemical Society**. 104 [6]: 379-87, 1959.
- [9] KINGERY, W. D.; PAPPIS, J.; DOTY, M. E.; HILL, D. C. “Oxygen Ion Mobility in Cubic $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$ ” **Journal of the American Ceramic Society**. 42 [8]: 393-98, 1959.
- [10] LEE, W. E. Ceramic microstructures: Property control and processing. London: Chapman & Hall, 1994. p.83-175.
- [11] CHIANG, Y.; BIRNIE III, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering**. New York: John Wiley and Sons, 1997. p. 29-30.
- [12] SMITH, D. K.; CLINE, C. F. Verification of existence of cubic zirconia at high temperature. **Journal of American Ceramic Society**, [S. l.], v. 45, n. 5, p. 249-50, 1962.

- [13] CZEK, N.; FIETZEK, H.; JUEZ-LORENZO M.; KOLARIK V.; STAMM W. Studies of the bond-coat oxidation and phase structure of TBC. **Surface and Coatings Technology**, v. 113, p. 157-164, 1999.
- [14] ALMEIDA, D. S. Estudo de revestimentos cerâmicos sobre substrato metálico, obtidos por deposição física de vapores por feixe de elétrons para aplicação como barreira térmica. Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. São José dos Campos: INPE, 2005
- [15] HANNINK, R. H. J.; KELLY, P. M.; MUDDLE, B. C. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, 83 [3] 461–87 (2000)
- [16] SCHMID, H. K. Quantitative Analysis of Polymorphic Mixes of Zirconia by X-ray Diffraction. **Journal of the American Ceramic Society**, 70 [5] 367-76 (1987).
- [17] AN, K.; RAVICHANDRAN, K. S.; DUTTON, R. E.; SEMIATIN, S. L. Microstructure, texture, and thermal conductivity of single-layer and multilayer TBC of Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 and Al_2O_3 made by PVD. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 2, p. 399-406, Feb.1999.
- [18] HEUER, A. H., HOBBS, L. W., **Science and technology of zirconia**, Columbus, Ohio: The American Ceramic Society, 1981, p. 241.
- [19] CHANDRADASS, J.; HAN, K.; BAE, D., Synthesis and characterization of zircônia - and silica - doped zirconia nanopowders by oxalate processing. **Journal of Materials Processing Technology**, 206, p. 315-21, 2008.
- [20] INGEL R. P., LEWIS III, D. Lattice Parameters and Density for Y_2O_3 – stabilized ZrO_2 , **Journal of the American Ceramic Society**. 69 (4) 325-332, 1986.
- [21] GARVIE, R. C., HANNINK, R. H. and PASCOE R. T. **Nature** 258 703, 1975.
- [22] EVANS, A. G. Perspective on the development of high-toughness ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**. 73 (2) p. 187-205, 1990.
- [23] SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica A**, [S. I.], v. 32, p. 751-767, 1976.
- [24] FLORIO, D. Z.; FONSECA, F.C.; MUCCILLO, E. N. S. and MUCCILLO, R. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**, 50, 275-290, 2004.
- [25] DUWEZ, P.; ODELL, F. “Quantitative Analysis of Cubic and Monoclinic Zirconia by X-Ray Diffraction” **Journal of the American Ceramic Society**. 32:180-185, 1949.

- [26] STUBICAN, V. S.; HELLMANN, J. R. Phase equilibria in some zirconia systems. In: HEUER, A. H., HOOBS, L. W., Science and Technology of Zirconia. Columbus: **The American Ceramic Society**, 1981. p. 25-36. (Coleção Advances in Ceramics, n. 24).
- [27] SCOTT, H. G. Phase relationships in the zirconia-yttria system. **Journal of Materials Science**, [Amsterdam], v. 10, n. 9, p. 1527-1535, set. 1975.
- [28] RUH, R.; MAZDIYASNI, K. S.; VALENTINE, P. G.; BIELSTEI, H. O. "Phase Relations in the System $Zr_2O_3 - Y_2O_3$ at Y_2O_3 Contents" Comm. of **The American Ceramic Society**. 67 [9]: C-190-C192, 1984.
- [29] FREITAS, D.; KURANAGA, C. AND MACHADO, A. J. S. Síntese de pós de zircônia cúbica policristalina. **Cerâmica**, v.45, 291, 1999.
- [30] KURANAGA, C. **Obtenção de ZrO_2 dopada com concentrado de óxidos de Ítrio e de terras raras**. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 1997.
- [31] HABERKO, K. Characteristics and sintering behaviour of zirconia ultrafine powders. **Ceramurgia International**, 5, 148-154, 1979.
- [32] M. P. PECHINI, US. Patent no 3.330.697 (1967).
- [33] YAMAMOTO, S. KAKIHANA, M.; KATO, S. A polymer complex solution route to the low-temperature synthesis of tetragonal $Zr_{0.88}Ce_{0.12}O_2$ with a reduced amount of organic substance. **Journal of Alloys and Compounds**, [Amsterdam], v. 297, n. 1, p. 81-86, fev. 2000.
- [34] QUINELATO, A. L.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; BERNARDI, M. I. B.; VARELA, J. A. Synthesis and sintering of ZrO_2 - CeO_2 powder by use of polymeric precursor based on Pechini process. **Journal of Materials Science** 36 (2001) 3825 – 3830.
- [35] SOISUWANA, P.; CHAMBERS, D. C.; TRIMM, D. L., MEKASUWANDUMRONG, O.; PANPRANOT, J. and PRASERTHDAM, P. Characteristics and catalytic properties of alumina–zircônia mixed oxides prepared by a modified Pechini method. **Catalysis Letters** Vol. 103, Nos. 1–2, September 2005.
- [36] LABERTY-ROBERT, C.; ANSART, F.; DELOGET, C.; GAUDON, M.; ROUSSET, A. Dense yttria stabilized zirconia: sintering and microstructure. **Ceramics International** 29 (2003) 151–158.
- [37] AGARWAL, V.; LIU, M. Preparation of bariumcerate-based thin films using a modified Pechini process. **Journal Of Materials Science** 32 (1997) 619-625

- [38] LABERTY-ROBERT, C.; ANSART, F.; DELOGET, C.; GAUDON, M. and ROUSSET, A. Powder synthesis of nanocrystalline ZrO_2 -8% Y_2O_3 via a polymerization route. **Materials Research Bulletin**, [S. l.], v. 36, n. 12, p. 2083-2101, out. 2001.
- [39] SALEM, R. E. P., CHINELATTO, A. L.; CHINELATTO, A. S. A. **Estudo da síntese de pós ultrafinos de zircônia estabilizada**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 50, 2006, Blumenau. Anais... Blumenau: ABC, 2006. p. 45.
- [40] KWON, S. W.; PARK, S. B.; SEO, G.; HWAG, S. T.; **The Journal of Nuclear Materials**. 257 (1998) 172.
- [41] ZHANG, Y., LI, A., YAN, Z., Xu, G., LIAO, C., YAN, C. $(\text{ZrO}_2)_{0.85}(\text{REO}_{1.5})_{0.15}$ (RE = Sc, Y) solid solutions prepared via three Pechini-type gel routes: 1 – gel formation and calcinations behaviors. **Journal of Solid State Chemistry**, [S. l.], v. 171, n. 2, p. 434-438, mar. 2003.
- [42] ZHANG, Y., LI, A., YAN, Z., Xu, G., LIAO, C., YAN, C. Sol-gel synthesis and electrical properties of $(\text{ZrO}_2)_{0.85}(\text{REO}_{1.5})_{0.15}$ (RE = Sc, Y) solid solutions. **Journal of Materials Chemistry**, London, v. 12, p. 219-224, 2002.
- [43] QIU S.; FAN, H.; ZHENG, X. $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ powders synthesized by Pechini method: Effect of molecular weight of polyester on the phase and morphology. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. Vol. 42, p. 21-6, 2007.
- [44] GANESAN, R.; VIVEKANANDHAN, S.; GNANASEKARAN, T.; PERIASWAMI, G.; SRINIVASA, R. S. Novel approach for the bulk synthesis of nanocrystalline yttria doped thoria powders via polymeric precursor routes. **Journal of Nuclear Materials** 325, p.134–40, 2004.
- [45] MACA, K.; TRUNEC, M. et. al. Sintering of bulk zirconia nanoceramics. **Reviews on Advanced Materials Science**. 5, p. 183-86, 2003.
- [46] CHEN, I.W.; WANG, X.H. Sintering dense nanocrystalline oxide with-out final stage grain growth. **Nature** 404, pp. 168–171, 2000.
- [47] MAZAHERI. M.; VALEFI, M.; HESABI, R.; SADRNEZHAAD, S. K. Two-step sintering of nanocrystalline $8\text{Y}_2\text{O}_3$ stabilized ZrO_2 synthesized nitrate process. **Ceramics International**. Vol. 35 [1], p. 13-20. 2009.
- [48] MAZAHERI. M.; VALEFI, M.; HESABI, R.; SADRNEZHAAD, S. K. Two-step sintering of nanocrystalline ZnO compacts: effect of temperature on densification and grain growth. **Journal of American Ceramic Society**, 91 [1] 56-63 (2008).
- [49] YOSHIMURA, H. N.; MOLISANI, A. L.; NARITA, N. E.; GONÇALVES, M. P. and CAMPOS, M. F. Zircônia parcialmente estabilizada de baixo custo produzida por

meio de mistura de pós com aditivos do sistema $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. **Cerâmica** 53, p. 116-132, 2007.

- [50] MINEIRO, L. S. **Processamento e caracterização física e mecânica de cerâmicas de zircônia-ítria total e parcialmente nanoestruturadas**. Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. São José dos Campos: INPE, 2008.
- [51] FLORIO, D. Z. **Estudos de sinterização e de envelhecimento térmico de cerâmicas de zircônia – ítria por espectroscopia de impedância**. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear.) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. 1998.
- [52] JIANG, S. P. The role of water vapour on the kinetics of H_2 oxidation on porous Ni electrodes at 1000°C . In **Science and Technology of Zirconia**, vol. 5 (BADWAL, S. P. S.; BANNISTER, M. J.; HANNINK, R. H. J., eds.), p. 819-28. Lancaster: Technomic Publishing, c1993.
- [53] DING, J.; LIU, J. Fabrication and Electrochemical Performance of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells by a Single-Step Cosintering Process. **Journal of the American Ceramic Society**, 91 [10] 3303-3307 (2008).
- [54] MUCCILLO, E. N. S. Condutores de íons oxigênio - uma breve revisão. **Cerâmica**, 54, p.129-44, 2008.
- [55] SINGHAL, S. C. Recent progress in zircônia-based fuel cells for power generation. In **Science and Technology of Zirconia**, vol. 5 (BADWAL, S. P. S.; BANNISTER, M. J.; HANNINK, R. H. J., eds.), p. 631-51. Lancaster: Technomic Publishing, c1993.
- [56] CHIANG, Y.; BIRNIE III, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering**. New York: John Wiley and Sons, 1997. p. 234-235.
- [57] LOGOTHETIS, E. M. " ZrO_2 Oxygen Sensors in Automotive Applications," in Science and Technology of Zirconia, Advances in Ceramics, vol. 3 (A. H. Heuer and L. W. Hobbs, eds.), p. 388. **The American Ceramic Society**, Inc., Columbus, OH, 1988.
- [58] BOSCH. Sonda Lambda Bosch. **Folder institucional**. 2002.
- [59] WESTINGHOUSE R & D CENTER, **Solid Oxide Technology Venture**. Solid Oxide Fuel Cells for Power Generation, private communication, 1986.
- [60] <<http://www.celulaacombustivel.com.br>> acessado em 29/10/2006 às 18h28min.

- [61] MIZUTANI, Y. From rare earth doped zirconia to 1 kw solid oxide fuel cell system. **Journal of Alloys and Compounds**, [Amsterdam], v. 408-412, p. 518-524, fev. 2006.
- [62] ANTHONY, A. M. "High Temperature Refractory Applications of Zirconia"; pp. 437-54 in *Advances in Ceramics*, Vol. 3, Science Technology of Zirconia, Edited by A. H. Heuer and L. W. Hobbs. **American Ceramic Society**, Westerville, OH, 1981.
- [63] SILVERSTEIN, R. M. – **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos comuns**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.
- [64] MALGHAN, S. G.; WANG, P. S.; HACKLEY, V. A. Techniques for characterization of advanced ceramic powders. In: LEE, B. I. **Chemical Processing of Ceramics**. New York: Marcell Dekker, 1994. p.109-145 passim.
- [65] SHOEMAKER, D. P.; GARLAND, C. W. and NIBLER, J. W. **Experiments in physical chemistry**. New York: McGraw-Hill. 1989.
- [66] RING T. A. Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis. Academic Press, San Diego, 1995.
- [67] NELSON, Stephen A. **X-Ray Crystallography**. Tulane University, 2005
- [68] BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à Difração de Raios X em Cristais**. Apostila Universidade Federal do Ceará. 2000.
- [69] CULLITY, B.D., **Elements of X-RAY DIFFRACTION**, sec. edition, Addison-Wesley, Massachusetts, 1978.
- [70] DOS SANTOS, C.A. **Conceitos Elementares de Raios X**. UFRGS, Porto Alegre, 2002.
- [71] SCHERRER, P. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, pp. 98-100, 1918.
- [72] MALISKA A. M. Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise. UFSC.
- [73] THE INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. Pcpdwin.exe. Newtown Square: ICDD, 2002. 319 Kb. Plataforma Windows.
- [74] BALLARD, J. D.; DAVENPORT, J.; LEWIS, C.; DOREMUS, R. H.; SCHADLER, L. S. AND NELSON, W. Phase Stability of Thermal Barrier Coatings Made From 8wt.% Yttria Stabilized Zirconia: A Technical Note. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 12 (1), p. 34-37, 2003.

- [75] INGEL, R. P.; Lewis III, D. "Lattice Parameters and Density for Y_2O_3 - Stabilized ZrO_2 " **Journal of the American Ceramic Society**. 69, [4] 325-32, 1986.
- [76] THE INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. Disponível em: <<http://www.icdd.com>>. Acesso em março 2008.
- [77] CHO, S.G.; JOHNSON, P.F.; CONDRATE SR, R.A., Thermal decomposition of (Sr, Ti) organic precursors during the Pechini process. **Journal of Materials Science** 25 (1990), pp. 4738–4744.
- [78] DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 33, n. 3, p. 227-250, 1980.
- [79] ROCHA, R. A.; MUCCILO, E. N. S. Efeito da temperatura de calcinação e do teor de dopante nas propriedades físicas da céria-gadolínia preparada pela complexação de cátions com ácido cítrico. **Cerâmica**, São Paulo, v. 47, n. 304, p. 219-224, dez. 2001.
- [80] MARTIN, C. L.; BOUVARD, D. Isostatic compaction of bimodal powder mixtures and composites. **International Journal of Mechanical Sciences**, v.46, p.907-927, 2004.
- [81] VALEFI, M.; FALAMAKI, C.; EBADZADEH, T. New Insights of the Glycine-Nitrate Process for the Synthesis of Nano-Crystalline 8YSZ. **Journal of the American Ceramic Society**. 90 [7] 2008-2014 (2007).
- [82] REDDY, B. R.; KUMAR, J. R. and REDDY, A. V. 3-phenyl-4-acyl-5-isoxazolones as reagents for liquid-liquid extraction of tetravalent zirconium and hafnium from acidic chloride solutions. **Journal of Brazilian Chemical Society**. vol.17, n.4, 780-784, 2006.
- [83] RUIZ, D. H.; GRIBAUDO, L. M. and MONTI, A. M. Self-diffusion in the hexagonal structure of Zirconium and Hafnium: computer simulation studies. **Materials Research**, vol.8, n.4, 431-34, 2005
- [84] PERALTA-ZAMORA, P.; CORNEJO-PONCE, L.; NAGATA, N. and POPPI, R. J. Alternativas quimiométricas para a resolução de problemas analíticos clássicos: determinação espectrofotométrica de misturas de zircônio e háfnio. **Química Nova**, vol.20, n.5, 469-74, 1997.
- [85] MERKERT, P.; HAHN, H.; RODEL, J. Sintering behaviour of nanocrystalline Y_2O_3 . **Nanostructured Materials**, v.12, p.701-704, 1999.
- [86] 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.

- [87] MARKMANN, J.; TSCHOPE, A.; BIRRINGER, R. Low temperature processing of dense nanocrystalline yttrium-doped cerium oxide ceramics. **Acta Materialia**, v.50, p.1433-1440, 2002.
- [88] GHOSH, A.; SURI, A. K.; Rao, B. T.; and Ramamohan, T. R. Synthesis of nanocrystalline sinteractive 3Y-TZP powder in presence of ammonium sulphate and poly ethylene glycol. **Advances in Applied Ceramics**. V. 108, n. 3, p. 183-88.