



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE ELEMENTOS
DE TERRAS RARAS LEVES NAS CERÂMICAS DE
ZIRCÔNIA - CÉRIA - ÍTRIA

CRISTIANE APARECIDA BARROS DE MENEZES

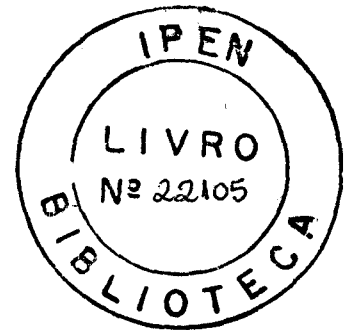
Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Dr. José Octávio Armani Paschoal

São Paulo
2001

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Estudo da influência do teor de elementos de terras raras leves nas
cerâmicas de zircônia - céria - ítria**



Cristiane Aparecida Barros de Menezes

Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do grau de Doutor em Ciências
na área de Tecnologia Nuclear / Materiais

Orientador: Dr. José Octavio Armani Paschoal

São Paulo

2001

A meu Pai e minha Mãe, que sempre deram todo o apoio e amor necessários em todos os momentos importantes da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*, que possibilitou a realização deste trabalho.

Ao *CNPq* pela bolsa de doutorado concedida.

Ao *Dr. José Octavio Armani Paschoal* pela orientação, apoio e incentivo, que possibilitaram o desenvolvimento desta tese.

Com muito carinho, aos amigos e parceiros de trabalho, *Msc. Dolores Ribeiro Ricci Lazar* e *Valter Ussui*, pelo apoio, confiança e amizade, desde a época da Iniciação Científica.

Um agradecimento muito especial, aos queridos amigos do Laboratório de Insumos: *Chieko, Joana, Kenji, Sandra* e *Solange*, assim como aos agregados: *Glauson, João, Jorge* e *Sandra Mello*, pelo apoio, amizade e por tornar o ambiente de trabalho mais agradável.

A *Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani* pelas proveitosas discussões e sugestões ao longo do desenvolvimento desta tese.

Ao *Dr. José Roberto Martinelli* pela amizade e acolhida no período de conclusão deste trabalho.

Ao *MSc. Gilberto Marcondes* pelo auxílio na aquisição de imagens e, principalmente, por sua constante boa vontade e disponibilidade em ajudar.

A *Maria Teresa Acevedo Perez* por sua ajuda, quando se fez necessário.

Aos *Laboratórios de Cerâmicas Estruturais, Cerâmicas Eletro-Eletrônicas, Vidros e Compósitos, Análise Microestrutural, Difração de Raios X, Espectrometria de Fluorescência de Raios X* e *Detecção da Radiação Infravermelho*, pelo apoio técnico, com a realização das análises para caracterização das amostras.

Ao Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (*CTMSP*), especialmente ao *Laboratório de Caracterização de Materiais*, pela utilização de equipamentos de ensaios de dureza *Vickers*.

A *minha família* e a *Gunther Arnold Retz*, que deram o apoio e a tranquilidade necessários ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Sinceramente, a *todos* que, de alguma forma, deram seu apoio e incentivo.

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE ELEMENTOS DE TERRAS RARAS LEVES NAS CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA - CÉRIA - ÍTRIA

Cristiane Aparecida Barros de Menezes

RESUMO

Neste trabalho são descritos experimentos visando a síntese de pós por co-precipitação, o processamento cerâmico e a caracterização de cerâmicas de zircônia - céria - ítria. Estudos sobre este sistema ternário começaram a ser desenvolvidos com a finalidade de melhorar a estabilidade da fase tetragonal, em ambiente úmido e a baixas temperaturas, das cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria (Y-TZP), que, nestas condições, sofrem degradação de suas propriedades mecânicas, devido à transformação $t \rightarrow m$. Os trabalhos já realizados empregaram apenas óxidos de elevada pureza para preparação das soluções de partida, utilizadas na síntese de pós por co-precipitação. Neste contexto verificou-se a necessidade de avaliar o emprego de concentrados de terras raras leves, que são constituídos por óxidos de cério, lantânio, neodímio e praseodímio, o que reduziria o custo das matérias primas e, em consequência, do produto final. O desenvolvimento deste trabalho apresentou duas etapas principais. A primeira envolveu a definição das condições de processamento e da composição mais adequada à obtenção de cerâmicas de zircônia - céria - ítria com boas propriedades mecânicas e boa estabilidade térmica, mesmo após os ensaios de degradação em atmosfera úmida a 250 °C por 100 horas. A seguir, foram realizados experimentos visando a avaliação da influência individual dos elementos lantânio, neodímio e praseodímio. Para a caracterização dos pós foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), determinação da distribuição granulométrica por sedimentação ou difração a laser e da área específica por adsorção gasosa (BET). Amostras cerâmicas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, determinação do tamanho de grão e da densidade aparente pelo princípio de Archimedes. Adicionalmente, avaliou-se as propriedades mecânicas das pastilhas sinterizadas quanto aos valores de dureza e de tenacidade à fratura, calculados a partir de dados de ensaios de impressão Vickers. Os resultados de caracterização das peças sinterizadas, antes e após os testes de envelhecimento, foram comparados para as amostras obtidas utilizando-se concentrados de terras raras leves e para as obtidas empregando-se óxidos puros desses elementos. Foi observado que os elementos de terras raras leves, tais como praseodímio, lantânio e neodímio, não exercem influência significativa na microestrutura e nas propriedades mecânicas das peças sinterizadas de zircônia - céria - ítria, embora apresentem uma maior tendência à estabilização da fase cúbica. Sob estes aspectos verificou-se a viabilidade do emprego de concentrados de terras raras leves em substituição a óxidos de elevada pureza, como soluções de partida para síntese de cerâmicas à base de zircônia e de terras raras. Foram obtidas amostras cerâmicas com elevados valores de dureza (10-12 GPa) e tenacidade à fratura (4-5 MPa.m^{1/2}), mesmo após os testes de degradação em ambiente úmido e a baixas temperaturas.

STUDY OF THE INFLUENCE OF LIGHT RARE EARTH ELEMENTS ON THE ZIRCONIA - CERIA - YTTRIA CERAMICS

Cristiane Aparecida Barros de Menezes

ABSTRACT

This paper describes the powder synthesis by coprecipitation, the ceramic processing and the characterization of $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$ ceramics. Studies of this ternary system have been proposed to improve the tetragonal phase stability of the Y-TZP ceramics in humid atmosphere at low temperatures (200-300 °C). In these conditions the mechanical properties of these ceramics can be degraded due to the tetragonal to monoclinic phase transformation. In the literature it was noticed that only high purity oxides have been employed to prepare the starting solutions, used in the coprecipitation processes. In this context it was verified that the use of light rare earth concentrates has to be evaluated, due to the cost reduction of the raw materials and consequently of the final product. These concentrates are constituted by cerium, lanthanum, neodymium and praseodymium oxides. This work was divided in two main steps. The first involved the definition of the processing conditions and the composition more suitable to the production of $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$ ceramics that presented good mechanical properties and thermal stability, even after the degradation tests in humid atmosphere at 250 °C for 100 hours. The objective of the latter step was to evaluate the individual influence of lanthanum, neodymium and praseodymium on the ceramics. Powder characterization was performed by scanning electron microscopy (SEM). Particle size distribution and surface area were determined by sedimentation or laser diffraction and gas adsorption, respectively. The as-sintered pellets were characterized by scanning electron microscopy and grain size determination. Apparent density was measured by Archimedes method. Mechanical properties were evaluated by using Vickers indentation technique that allows the determination of hardness and fracture toughness values. Results of the pellets characterization, before and after ageing tests, were compared for the samples prepared using light rare earth concentrates and high purity oxides of these elements. It was observed that light rare earths, such as lanthanum, neodymium and praseodymium, exert no significant influence on the microstructure and mechanical properties of $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$ ceramics, although these elements have a higher tendency to stabilize the cubic phase. For this reason the feasibility of the light rare earth concentrates employment was verified. Ceramics that present high values of Vickers hardness (10-12 GPa) and fracture toughness (4-5 MPa.m^{1/2}) were obtained, even after the ageing tests in humid atmosphere at low temperatures.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	4
3.1. Terras Raras.....	4
3.1.1. Obtenção dos concentrados de cério.....	9
3.2. Zircônio.....	10
3.2.1. Obtenção do hidróxido de zircônio.....	13
3.3. Considerações sobre cerâmicas à base de zircônia.....	15
3.3.1. Fases polimórficas - Caracterização.....	19
3.3.2. Estabilização.....	20
3.3.2.1. Mecanismos de estabilização.....	22
3.3.3. O sistema $ZrO_2 - CeO_2$	25
3.3.4. O sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$	29
3.3.4.1. Degradação a baixas temperaturas.....	30
3.3.5. O sistema $ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3$	35
3.4. Controle e avaliação das propriedades mecânicas de materiais cerâmicos.....	38
3.4.1. Reforço por transformação.....	42
3.4.1.1. Mecanismos de reforço por transformação.....	45
3.4.2. Ensaio mecânicos - Dureza Vickers.....	47

4.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	53
4.1.	Matérias primas.....	53
4.2.	Preparação dos pós de $ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3$	54
4.3.	Caracterização dos pós.....	55
4.4.	Processamento cerâmico e caracterização dos produtos sinterizados.....	56
4.5.	Testes de envelhecimento ou degradação térmica dos produtos sinterizados.....	59
4.6.	Programação dos experimentos realizados.....	59
4.6.1.	Definição das condições de processamento e da composição das amostras de zircônia - céria - ítria.....	62
4.6.2.	Avaliação da influência dos elementos de terras raras leves nas cerâmicas de zircônia - céria - ítria.....	64
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	66
5.1.	Definição das condições de processamento e da composição das amostras de zircônia - céria - ítria.....	66
5.1.1.	Caracterização dos pós.....	66
5.1.2.	Definição das condições de processamento cerâmico.....	71
5.1.3.	Definição da composição das cerâmicas de zircônia - céria - ítria.....	76
5.2.	Avaliação da influência dos elementos de terras raras leves nas cerâmicas de zircônia - céria - ítria.....	83
5.2.1.	Caracterização dos pós.....	84

5.2.2. Caracterização das amostras sinterizadas antes e após os ensaios de degradação em ambiente úmido e a baixas temperaturas.....	87
5.2.3. Discussão sobre o fenômeno de degradação das propriedades mecânicas das cerâmicas de zircônia - céria - ítria em ambiente úmido e a baixas temperaturas.....	109
6. CONCLUSÕES.....	111
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	112
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 3.3.2.1: Valores dos raios iônicos (R) e diferença (D) entre o tamanho do cátion dopante e o do zircônio tetravalente ³	21
Tabela 4.6.1.1: Composição molar dos pós de zircônia – céria – ítria preparados na primeira série de experimentos.	63
Tabela 4.6.2.1: Código e composição molar nominal dos pós preparados para avaliação da influência dos elementos de terras raras leves nas cerâmicas de zircônia – céria – ítria.	65
Tabela 4.6.2.2: Composição molar nominal dos óxidos de terras raras leves nos pós de zircônia – céria – ítria obtidos a partir das misturas sintéticas.	65
Tabela 5.1.1.1: Composição nominal e real, determinada por análises de fluorescência de raios X, dos pós de zircônia – céria – ítria.	66
Tabela 5.1.1.2: Valores de área específica, determinados por análises de adsorção gasosa, dos pós cerâmicos de zircônia estabilizada.	67
Tabela 5.1.2.1: Valores de densidade a verde e aparente, determinados pelo princípio de Archimedes, de amostra de zircônia – céria – ítria.	75
Tabela 5.1.3.1: Influência da adição de ítria na densidade aparente, na dureza Vickers e na tenacidade à fratura, antes e após envelhecimento hidrotérmico a 250 °C por 100 horas.	77
Tabela 5.1.3.2: Influência da adição de céria na densidade aparente, na dureza Vickers e na tenacidade à fratura, obtidos antes e após o envelhecimento em atmosfera úmida a 250 °C por 100 horas.	81
Tabela 5.2.1.1: Valores de área específica dos pós cerâmicos, determinados por análises de adsorção gasosa (BET).	85

Tabela 5.2.2.1: Porcentagem de fases presentes nas amostras cerâmicas de zircônia – ítria – óxidos de terras raras leves, determinada por refinamento dos dados de difração de raios X, utilizando o método de Rietveld.	89
Tabela 5.2.2.2: Índices de qualidade do refinamento de Rietveld para as amostras de zircônia – ítria – óxidos de terras raras leves, antes e após os ensaios de degradação térmica.	90
Tabela 5.2.2.3: Valores de densidade aparente, densidade teórica e densidade relativa das amostras de zircônia – ítria – óxidos de terras raras leves.	94
Tabela 5.2.2.4: Valores de dureza e tenacidade à fratura das cerâmicas de zircônia – ítria – óxidos de terras raras leves, antes e após os ensaios de degradação térmica.	97
Tabela 5.2.2.5: Valores de tamanho de grão das cerâmicas de zircônia – ítria – óxidos de terras raras leves, antes e após os ensaios de degradação térmica.	98
Tabela 5.2.2.6: Quadro comparativo das propriedades das cerâmicas de zircônia – ítria – óxidos de terras raras leves (Ce, La, Nd e Pr), antes e após os ensaios de degradação térmica a baixas temperaturas e em ambiente úmido.	108

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 3.1.1: Distribuição das reservas minerais (a) e produção (b) mundial de terras raras ³⁵	6
Figura 3.1.1.1: Esquema das etapas realizadas, pela INB, para obtenção de concentrados de cério, empregando-se como minério de partida, a monazita ³⁴ . .	11
Figura 3.2.1: Distribuição das reservas minerais (a) e produção de concentrados de zircônio (b) no mundo ⁴²	12
Figura 3.2.1.1: Etapas básicas para obtenção do hidróxido de zircônio, adotadas na Usina Piloto de Zircônio do IPEN.	14
Figura 3.3.1: Esquema das fases polimórficas da zircônia: fase cúbica (a), tetragonal (b) e monoclinica (c).	16
Figura 3.3.3.1: Diagrama de equilíbrio de fases do sistema $ZrO_2 - CeO_2$, construído por DUWEZ e ODELL ⁷⁰ (1950).	26
Figura 3.3.3.2: Relações de equilíbrio entre as fases do sistema $ZrO_2 - CeO_2$. As curvas foram desenvolvidas por DUWEZ e ODELL ⁷⁰ (A), LONGO e ROITTI ⁷¹ (B), NEGAS ⁷³ (C), YOSHIMURA e BOWEN ⁷² (D) e ROUANET ⁷⁴ (E).	27
Figura 3.3.3.3: Diagrama de equilíbrio de fases do sistema $ZrO_2 - CeO_2$ elaborado por DURAN e colaboradores ⁷⁵ . A fase cúbica A corresponde à estrutura do tipo fluorita da zircônia; enquanto, a cúbica B corresponde à estrutura do tipo fluorita da céria.	28
Figura 3.3.4.1: Diagrama de fases do sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$, proposto por SCOTT ⁷⁶ , onde M, T e C representam as fases monoclinica, tetragonal e cúbica, respectivamente.	29

Figura 3.3.4.1.1: Modelo desenvolvido por SATO e colaboradores ⁶ para explicar o comportamento de degradação da Y-TZP.	31
Figura 3.3.4.1.2: Modelo de degradação a baixas temperaturas das cerâmicas de zircônia – ítria, proposto por YOSHIMURA e colaboradores ^{78,79}	33
Figura 3.3.5.1: Parte do diagrama de equilíbrio de fases do sistema $ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3$ a 1600 °C, proposto por HINATSU e outros ⁸⁴ , onde A, B e C correspondem à zircônia, céria e ítria, respectivamente.	35
Figura 3.3.5.2: Diagrama de equilíbrio de fases, representando a região rica em ZrO_2 , para o sistema $ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3$ ¹⁹	37
Figura 3.4.1: Esquema do mecanismo de deflexão da trinca nos contornos de grão ⁸⁵	40
Figura 3.4.2: Esquema do mecanismo de “ <i>crack bridging</i> ”, utilizando dois diferentes tipos de ligamentos: grãos alongados (a) e fibras contínuas (b) ⁸⁵ . ..	41
Figura 3.4.1.1: Influência do teor de ítria sobre o tamanho de grão crítico ¹	43
Figura 3.4.1.1.1: Esquema do mecanismo de reforço por transformação induzida por tensão das partículas metaestáveis de zircônia ⁸⁵	46
Figura 3.4.1.1.2: Esquema do mecanismo de reforço causado pela formação de microtrincas, decorrentes da transformação martensítica, ao redor das partículas de zircônia, (a). Esta microtrinca propagante na partícula sofre bifurcação (b), provocando o aumento da tenacidade à fratura ¹	47
Figura 3.4.2.1: Sistema de trincas (vista isométrica) do tipo <i>radial - mediana</i> (a) e <i>Palmqvist</i> (d). As vistas de topo das impressões, antes e após polimento realizado para identificação do tipo de trinca, são apresentadas respectivamente para as trincas <i>radial - mediana</i> (b) e (c) e <i>Palmqvist</i> (e) e (f).	51
Figura 4.5.1: Esquema das peças empregadas nos ensaios de degradação térmica das cerâmicas à base de zircônia, onde (a) representa a vista isométrica e (b), a vista explodida.	60

Figura 4.5.2: Esquema da metodologia adotada para síntese, processamento e caracterização das amostras cerâmicas.	61
Figura 5.1.1.1: Curvas de distribuição granulométrica de pós de zircônia – céria - ítria obtidos após calcinação a 800°C / 1 hora e submetidos à moagem em moinho de bolas.	68
Figura 5.1.1.2: Micrografias, obtidas por MEV, das amostras 2Y9Ce (a), 4Y9Ce (b), 2Y10Ce (c) e 2Y7Ce (d), referentes aos pós de zircônia – céria – ítria	69
Figura 5.1.1.3: Difratogramas de raios X dos pós cerâmicos de zircônia – céria – ítria (série 1).	70
Figura 5.1.2.1: Curvas de retração linear (a) e de taxa de retração linear (b) em função da temperatura de sinterização da amostra 2Y10Ce, cujo pó foi submetido à moagem em moinho de bolas e compactação uniaxial (U) e associação de prensagem uniaxial e isostática (U/I).	72
Figura 5.1.2.2: Curvas referentes às análises termogravimétrica e térmica diferencial (DTA) da amostra 1Y9Ce, calcinada a 800 °C por 1 hora.	73
Figura 5.1.2.3: Micrografias, obtidas por MEV, das superfícies de fratura de amostras 3Y9Ce, conformadas por associação de prensagem uniaxial e isostática (a), (c) e (e) ou prensagem uniaxial (b), (d) e (f) e sinterizadas nas seguintes condições: 1250, 1350 e 1500 °C / 1 hora, respectivamente.	74
Figura 5.1.3.1: Micrografias, obtidas por MEV, das superfícies de fratura das amostras 1Y9Ce (a), 2Y9Ce (b), 3Y9Ce (c) e 4Y9Ce (d).	78
Figura 5.1.3.2: Difratogramas de raios X das pastilhas sinterizadas (a) e das amostras envelhecidas (b), obtidos empregando-se radiação Cu-K α	79
Figura 5.1.3.3: Micrografias, obtidas por MEV, das superfícies de fratura das amostras 2Y5Ce (a), 2Y7Ce (b) e 2Y10Ce (c).	80

Figura 5.1.3.4: Micrografias, obtidas por MEV, das superfícies, polidas e atacadas termicamente, das amostras 2Y7Ce e 2Y10Ce, antes - (a) e (c) - e após tratamento hidrotérmico a 250°C por 100 horas - (b) e (d).	82
Figura 5.2.1.1: Curvas de distribuição granulométrica, determinadas pela técnica sedimentação, dos pós cerâmicos de zircônia – ítria – óxidos de terras raras leves.	84
Figura 5.2.1.2: Micrografias, obtidas por MEV, das amostras 3Y9Ce-99 (a), 2Y10Ce-98 (b), 3Y9Ce-90 (c), 3Y9Ce-La (d) e 2Y10Ce-Pr (e).	86
Figura 5.2.2.1: Micrografias, obtidas por MEV, das superfícies de fratura das amostras 2Y10Ce-99 (a), 3Y9Ce-98 (b), 2Y10Ce-Nd (c), 3Y9Ce-Pr (d) e 3Y9Ce-Nd (e). As setas indicam os grãos cúbicos.	88
Figura 5.2.2.2: Padrões de difração, observados experimentalmente e calculados pelo refinamento de Rietveld, da amostra 3Y9Ce-Nd, antes (a) e após os ensaios de degradação térmica (b).	91
Figura 5.2.2.3: Padrões de difração, observados experimentalmente e calculados pelo refinamento de Rietveld, da amostra 2Y10Ce-99, antes (a) e após os ensaios de degradação térmica (b).	92
Figura 5.2.2.4: Esquema da célula primitiva tetragonal (sólido amarelo), utilizada como base para o cálculo da densidade teórica da fase tetragonal da zircônia.	94
Figura 5.2.2.5: Curva de dureza em função da carga aplicada pelo indentador.	95
Figura 5.2.2.6: Micrografias, obtidas por microscopia óptica, da impressão <i>Vickers</i> , antes (a) e após (b) polimento com suspensão de diamante.	96
Figura 5.2.2.7: Histograma da variável tamanho de grão das amostras 3Y9Ce-99, 3Y9Ce-98 e 3Y9Ce-90, antes (a), (c) e (e) e após (b), (d) e (f) os ensaios de degradação térmica, respectivamente.	99

Figura 5.2.2.8: Histograma da variável tamanho de grão das amostras 3Y9Ce-La, 3Y9Ce-Nd e 3Y9Ce-Pr, antes (a), (c) e (e) e após (b), (d) e (f) os ensaios de degradação térmica, respectivamente.	100
Figura 5.2.2.9: Histograma da variável tamanho de grão das amostras 2Y10Ce-99, 2Y10Ce-98 e 2Y10Ce-90, antes (a), (c) e (e) e após (b), (d) e (f) os ensaios de degradação térmica, respectivamente.	101
Figura 5.2.2.10: Histograma da variável tamanho de grão das amostras 2Y10Ce-La, 2Y10Ce-Nd e 2Y10Ce-Pr, antes (a), (c) e (e) e após (b), (d) e (f) os ensaios de degradação térmica, respectivamente.	102
Figura 5.2.2.11: Micrografias, obtidas por MEV, das superfícies polidas e submetidas a ataque térmico das amostras 3Y9Ce-99 (a), 3Y9Ce-98 (b), 3Y9Ce-90 (c), 3Y9Ce-La (d), 3Y9Ce-Nd (e) e 3Y9Ce-Pr (f), antes dos ensaios de degradação térmica.	104
Figura 5.2.2.12: Micrografias, obtidas por MEV, das superfícies polidas e submetidas a ataque térmico das amostras 2Y10Ce-99 (a), 2Y10Ce-98 (b), 2Y10Ce-90 (c), 2Y10Ce-La (d), 2Y10Ce-Nd (e) e 2Y10Ce-Pr (f), antes dos ensaios de degradação térmica.	105
Figura 5.2.2.13: Micrografias, obtidas por MEV, das superfícies polidas e submetidas a ataque térmico das amostras 3Y9Ce-99 (a), 3Y9Ce-98 (b), 3Y9Ce-90 (c), 3Y9Ce-La (d), 3Y9Ce-Nd (e) e 3Y9Ce-Pr (e), após os ensaios de degradação térmica.	106
Figura 5.2.2.14: Micrografias, obtidas por MEV, das superfícies polidas e submetidas a ataque térmico das amostras 2Y10Ce-99 (a), 2Y10Ce-98 (b), 2Y10Ce-90 (c), 2Y10Ce-La (d), 2Y10Ce-Nd (e) e 2Y10Ce-Pr (f), após os ensaios de degradação térmica.	107

1. INTRODUÇÃO

As cerâmicas à base de zircônia despertam grande interesse para diferentes aplicações, devido à boa combinação de suas propriedades químicas, mecânicas, elétricas, térmicas e ópticas. Dentro desta classe de materiais, a zircônia tetragonal policristalina, conhecida como TZP (*tetragonal zirconia polycrystals*), apresenta excelentes propriedades mecânicas e, por esta razão, tem-se mostrado promissora para o emprego como material cerâmico estrutural. Neste contexto, os sistemas de zircônia – ítria e de zircônia – céria são os mais estudados ¹⁻³.

A zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria (Y-TZP) tem sido indicada para aplicações estruturais por apresentar valores elevados de tenacidade à fratura e resistência mecânica. Além disso, este material cerâmico apresenta taxas elevadas de deformação e alongação à fratura, se o tamanho de grão for inferior a 1 μm . No entanto, apesar da boa resistência ao desgaste e baixo coeficiente de atrito, as cerâmicas de zircônia - ítria sofrem degradação em presença de umidade a temperaturas inferiores a 300°C, o que resulta na redução da resistência mecânica. Neste caso, a deterioração das propriedades mecânicas está associada às transformações espontâneas de cristais tetragonais metaestáveis para a estrutura monoclinica estável ⁴⁻⁸.

A céria tem sido considerada um melhor dopante do que a ítria em cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina. Possuem valores de tenacidade à fratura mais elevados e melhor estabilidade térmica, em consequência da temperatura inferior de transformação tetragonal \rightarrow monoclinica deste sistema. No entanto, as cerâmicas de Ce - TZP apresentam valores menores de resistência à ruptura por flexão (~ 500 MPa), comparados aos da Y-TZP (1300 MPa), devido ao maior tamanho de grão ⁹⁻¹².

A co-dopagem da zircônia – ítria com céria evita a transformação tetragonal → monoclinica, decorrente do envelhecimento, impedindo a deterioração das propriedades mecânicas dessas cerâmicas. Assim, com a finalidade de melhorar a resistência mecânica da Ce-TZP e a estabilidade térmica da Y-TZP, o desenvolvimento de cerâmicas de zircônia – céria – ítria passou a ser considerado ¹³⁻²¹.

Além de suas aplicações como cerâmica estrutural, a zircônia co-dopada com céria e ítria é um material condutor misto, ou seja, apresenta condutividade iônica e eletrônica a elevadas temperaturas sob atmosfera redutora. Esta característica é importante, principalmente para o uso como eletrodos em células de combustíveis de alta temperatura. O componente iônico é resultante da presença de vacâncias de oxigênio, originada pela adição da ítria. Assim como o íon de zircônio, o íon cério é tetravalente, portanto, a substituição do cério não introduz vacâncias na sub-rede aniônica. Por sua vez, considera-se que os elétrons, provenientes da redução dos íons Ce^{4+} para Ce^{3+} a temperaturas elevadas são responsáveis pela condutividade eletrônica ²²⁻²⁴. Assim, a combinação das boas propriedades mecânicas e estabilidade térmica à alta condutividade das cerâmicas do sistema $ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3$ permite sua aplicação como eletrólitos sólidos em células de combustíveis de alta temperatura, monitoração e sistemas de medida de oxigênio. Estes materiais também são adequados à produção de catalisadores automotivos. Estudos sobre a condutividade destas cerâmicas têm sido realizados por vários pesquisadores ²²⁻²⁷.

É importante ressaltar que os estudos realizados ¹³⁻²¹ sobre o sistema $ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3$ empregaram, para a preparação de pós cerâmicos, soluções de partida obtidas a partir de matérias primas de elevada pureza. A utilização de concentrados de terras raras, no entanto, pode reduzir o número de etapas de purificação destes elementos, resultando em menor custo do produto cerâmico.

Neste caso torna-se necessária a avaliação do efeito da presença dos óxidos de lantânio, neodímio e praseodímio, que podem estar associados à céria. Estes óxidos de

terras raras leves permanecem associados durante as etapas intermediárias de separação química, que podem ser realizadas por técnicas hidrometalúrgicas de fracionamento, como precipitação fracionada, extração com solventes e troca iônica²⁸⁻³⁰.

2. OBJETIVOS

Neste contexto, o objetivo principal desta tese de doutoramento foi verificar a viabilidade do emprego de concentrados de terras raras leves, em substituição aos óxidos puros desses elementos, na preparação das soluções de partida utilizadas na síntese, por co-precipitação, de pós de zircônia – céria - ítria. Estes concentrados, contendo 90 e 98% em massa de CeO_2 , foram obtidos por precipitação fracionada, devendo ser ressaltada a simplicidade de preparação do primeiro concentrado, em comparação à obtenção do óxido de cério de elevada pureza. Adicionalmente, foi avaliado o efeito da dopagem com céria na resistência à degradação, a baixas temperaturas e em ambiente úmido, das cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria na fase tetragonal.

O desenvolvimento deste trabalho também envolveu a definição das condições de preparação e processamento dos pós cerâmicos e da composição do sistema $ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3$, que resultassem em amostras cerâmicas densas e com elevados valores de dureza e tenacidade à fratura. Foram avaliadas a microestrutura, propriedades mecânicas e as fases presentes, antes e após os ensaios de envelhecimento a baixas temperaturas e em ambiente úmido. Os resultados empregando-se concentrados de terras raras leves foram comparados aos obtidos com óxidos puros desses elementos.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Terras Raras

A expressão “*terras raras*” é recomendada pela Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) para designar os elementos escândio (Sc), ítrio (Y) e a série do lantânio. A *série do lantânio* engloba os elementos de número atômico 57 a 71, ou seja, do elemento lantânio (La) ao lutécio (Lu). O termo *lantanídeos*, por sua vez, refere-se aos elementos de número atômico 58 a 71, portanto, exclui o lantânio ²⁹⁻³¹.

O ítrio, embora não seja um lantanídeo verdadeiro, também é incluído neste grupo, pois ocorre na natureza em associação com as *terras raras*, como resultado de seus raios iônicos similares ^{29, 32, 33}.

Existem diversas classificações das *terras raras* em subgrupos, tais como céricas / ítricas, leves / pesadas ou a divisão em leves / médias / pesadas. Esta última terminologia denomina como leves os elementos lantânio (La), cério (Ce), neodímio (Nd) e praseodímio (Pr); como médias, o grupo samário (Sm), európio (Eu) e gadolínio (Gd); e pesadas, o ítrio (Y) e demais terras raras: térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu). O promécio (Pm) e o escândio (Sc) não são incluídos nestes subgrupos ²⁹.

A abundância global das *terras raras* (8×10^{-5} g / g da crosta) é praticamente a metade do carbono, sendo que o cério, elemento mais abundante do grupo, ocorre em teores maiores que o estanho. Assim, as *terras raras* não são tão raras como o nome sugere. Foram chamadas “*raras*” devido à disponibilidade de quantidades substanciais

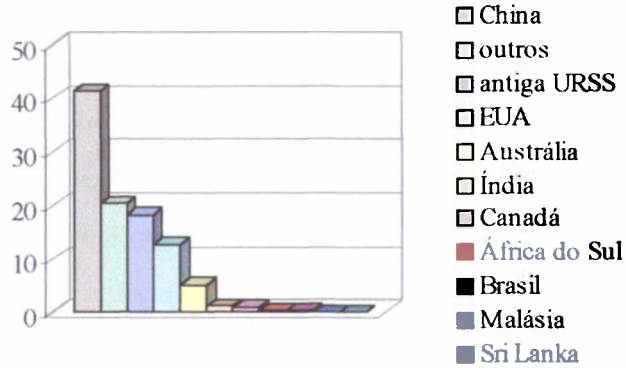
de minérios contendo estas “*terras*”, em apenas alguns locais. “*Terras*”, por sua vez, significa, na nomenclatura arcaica, mistura de óxidos^{29, 30, 34}.

As terras raras são encontradas em aproximadamente 250 tipos de minerais, sendo que, apenas alguns têm interesse econômico. Os principais minerais são relacionados abaixo^{29, 30, 34, 35}.

- Bastnaesita: principal fonte mundial de *terras raras*, sendo produzida, principalmente, nos Estados Unidos e na China. É um fluorcarbonato, que contém maior teor de terras raras leves (~ 99% em massa). O tório está presente em pequenos teores (< 0,1%).
- Monazita: composto essencialmente de um ortofosfato de terras raras, com significativa presença de tório (0,1 a 30% em massa) e menores teores de urânio (até 1,5% em massa). Contém em torno de 90% em massa de lantânio, cério, praseodímio e samário, sendo o restante constituído pelo ítrio e lantanídeos pesados. Encontra-se concentrado em depósitos de areia em praias, sendo explorado, frequentemente, como subproduto do processamento de minérios de zircônio, titânio, ferro e estanho na Austrália, Índia e Brasil.
- Xenotima: fosfato de ítrio e de outras *terras raras* pesadas, que representa uma fração muito pequena da produção total de terras raras. Pode ser encontrado em muitas jazidas minerais na crosta terrestre, como, por exemplo, na Malásia, onde é um subproduto da exploração de estanho. Ocorre comumente associada à monazita em rochas ígneas.

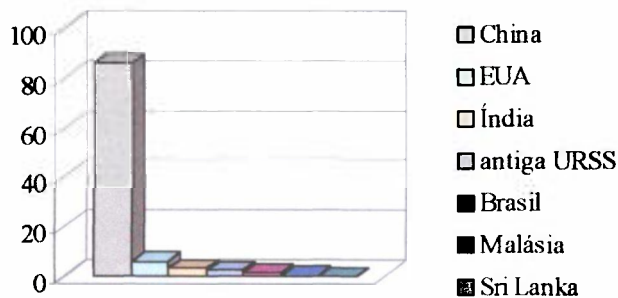
Os recursos mundiais de terras raras estão contidos primariamente nos minérios bastnaesita e monazita. Os depósitos de bastnaesita da China e dos Estados Unidos representam os maiores recursos econômicos de terras raras do mundo, enquanto os depósitos de monazita encontrados na Austrália, Brasil, China, Índia, Malásia, África do Sul, Sri Lanka, Tailândia e Estados Unidos constituem o segundo maior grupo detentor destes recursos. As figuras 3.1.1 (a) e (b) apresentam as reservas e a produção mundiais de terras raras, incluindo os depósitos de bastnaesita, monazita e xenotima.

Neste período, referente ao ano 2000, Austrália, Canadá, África do Sul e outros não apresentaram produção de terras raras, por esta razão, não são mencionados no gráfico ³⁵.



Distribuição das reservas mundiais de terras raras (%)

(a)



Produção mundial de terras raras (%)

(b)

Figura 3.1.1: Distribuição das reservas minerais (a) e produção (b) mundial de terras raras. Os dados referem-se ao ano 2000 ³⁵.

A química das *terras raras* é predominantemente iônica e determinada pelo tamanho de seus cátions trivalentes (R^{3+}). Alguns podem ser divalentes ou tetravalentes, mas estes íons são, na maioria das vezes, menos estáveis que os trivalentes ²⁹.

Como já mencionado, a reunião dos elementos de *terras raras* em um mesmo grupo, deve-se à similaridade de suas propriedades químicas, resultante, principalmente, de sua configuração eletrônica característica. Em todas as famílias periódicas de elementos, o aumento do número atômico é acompanhado pelo aumento dos raios iônico e atômico, devido à adição de elétrons a níveis mais elevados de energia, o que equilibra o efeito de contração, resultante do aumento da carga do núcleo. No entanto, com os elementos da série dos lantanídeos, a adição dos elétrons não tem o mesmo efeito, pois ocorre nos orbitais internos 4f. As camadas mais externas permanecem inalteradas. Assim, a cada elétron adicionado, a carga nuclear efetiva aumenta, provocando a redução em volume do átomo, devido à atração de cargas. Este comportamento típico dos lantanídeos, que causa significativa redução de tamanho dos átomos e dos íons com o aumento do número atômico, é denominado *contração lantanídica*. Algumas das consequências da contração lantanídica são variações nas propriedades dos metais ou dos cátions com um determinado número de oxidação e mudanças nos números de coordenação. Além disso, a ocorrência da *contração lantanídica* faz com que os raios das espécies de metais de terras raras sejam reduzidos para valores próximos aos do ítrio, como é o caso do érbio e hólmio, ou para valores ainda menores, como ocorre para os elementos túlio, itérbio e lutécio. Esta similaridade em tamanho é uma das causas da associação, na natureza, do ítrio às outras terras raras pesadas e da dificuldade de separação individual destes elementos. É interessante ressaltar que o fenômeno da *contração lantanídica* não exerce influência sobre o tamanho do átomo e dos íons de escândio. Por esta razão, este elemento não é um componente significativo da maioria dos minerais de terras raras^{29,31}.

Esta complexidade da química das terras raras conduz a métodos de separação baseados em fracionamentos sucessivos em grupos, a partir dos quais se atinge a separação individual.

A separação individual das terras raras compreende tecnologias complexas da química inorgânica. Os métodos de separação são classificados em duas grandes categorias: *métodos clássicos* e *modernos*. Os *métodos clássicos* incluem a

decomposição térmica, a cristalização e a precipitação fracionada. Entre os *modernos*, estão a troca iônica e a extração com solventes ³¹.

Os métodos de decomposição térmica, seguidos de lixiviação ácida, e os baseados na decomposição de cloretos de terras raras são restritos apenas a uso em laboratório ^{30,31}.

A cristalização fracionada baseia-se na retirada do sal da solução concentrada por variação do volume do solvente, realizada por evaporação ou variação de temperatura. Algumas vezes, é necessária pequena alteração nas propriedades físicas, como por exemplo, na cristalização das terras raras mais pesadas como sulfatos duplos ²⁹.

O método da precipitação fracionada compreende a reação de dois ou mais compostos solúveis para produzir um outro, menos solúvel dos que os dois primeiros. Deste modo, a partir do controle de parâmetros como pH, temperatura, concentração e tipos de reagentes, é possível a precipitação seletiva das terras raras. Neste processo, o número de operações costuma ser menor do que na cristalização fracionada ^{29,31}.

A troca iônica consiste na fixação dos cátions de terras raras em uma resina orgânica contendo sítios ativos. A seletividade do processo é dada pela diferença dos raios iônicos hidratados das terras raras e pelas diferenças de complexibilidade dos agentes usados como eluentes ^{29,31}.

A técnica de extração com solventes tem sido adotada com sucesso em usinas industriais de produção de terras raras. De uma maneira geral, este processo consiste no fracionamento sucessivo das soluções de partida em grupos de terras raras médias, leves e pesadas, através da complexação com um solvente orgânico adequado (agente extrator), com a posterior purificação dos elementos individuais ^{30,31}.

3.1.1. Obtenção dos concentrados de cério

No contexto nacional, os concentrados de cério são provenientes das Indústrias Nucleares do Brasil (ex – Nuclemon). Neste caso, é empregado como minério de partida, a monazita.

No Brasil, a monazita é um constituinte da chamada areia monazítica, presente em depósitos nas praias do litoral sul da Bahia, Espírito Santo e do norte do litoral do estado do Rio de Janeiro ³⁰.

Na primeira etapa de beneficiamento, a monazita é separada dos outros minerais densos (ilmenita, zirconita e magnetita, além de uma fração de quartzo), presentes na areia monazítica. A seguir é realizada a purificação por processos mecânicos, físicos e químicos, respectivamente. Estas etapas visam a separação das terras raras, do tório e urânio, assim como o aproveitamento do fosfato trissódico. Com esta finalidade, é realizado um ataque alcalino, em autoclave, com hidróxido de sódio, seguido de dissolução clorídrica e operações de concentração e cristalização, obtendo-se a solução de cloretos de terras raras e, como subprodutos, o fosfato trissódico, o diuranato de sódio e o hidroxicarbonato de tório ^{34, 37, 38}.

O cloreto de terras raras é a matéria prima para a preparação do concentrado enriquecido em cério, que pode ser purificado pelas técnicas de extração com solventes e precipitação fracionada. A extração pode ser aplicada para separação das terras raras leves das médias e pesadas ³⁰.

O método da precipitação fracionada tem sido empregado para obtenção dos concentrados de cério, constituídos por 90 e 98% em massa de CeO_2 . Compreende a adição de hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio, como agente oxidante, à

solução contendo a fração de terras raras leves. É baseado na mudança do estado de oxidação do cério. Os sais céricos, cujo estado de oxidação é +IV, são muito menos solúveis do que os sais cerosos, de estado de oxidação +III, ou outros sais de terras raras. Assim, a separação do cério é obtida pela precipitação do hidróxido de cério IV. Apenas esta etapa de precipitação fracionada já permite a obtenção de um produto com pureza de 90% em massa de CeO_2 . Para purificação adicional do hidróxido obtido são realizadas precipitações sucessivas, até que seja atingida a pureza desejada^{34, 37, 38}.

Um esquema das etapas realizadas, com o objetivo de produzir os concentrados de cério, é apresentado na figura 3.1.1.1.

3.2. Zircônio

O elemento zircônio pode ser encontrado em rochas ígneas, como, por exemplo, gnaiesses e granitos. Existem aproximadamente vinte minerais de zircônio, sendo a *zirconita* a principal fonte comercial deste elemento. O mineral *badeleíta* é considerado a segunda fonte de zircônio, em importância econômica^{1, 39-41}.

A *zirconita* é um ortossilicato de zircônio (ZrSiO_4) e contém aproximadamente 67% em massa de ZrO_2 , 33% em massa de SiO_2 e impurezas como Fe_2O_3 , CaO e Al_2O_3 . O zircônio encontra-se sempre associado ao háfnio em uma razão em torno de 50:1. Normalmente, a *zirconita* é obtida como um subproduto da mineração e do processamento de minerais de titânio (ilmenita e rutilo), contidos na fração pesada dos depósitos minerais das areias das praias, e de estanho. As principais aplicações da *zirconita* são em refratários, abrasivos e opacificantes cerâmicos, além de ser fonte primária do elemento háfnio^{40, 42}.

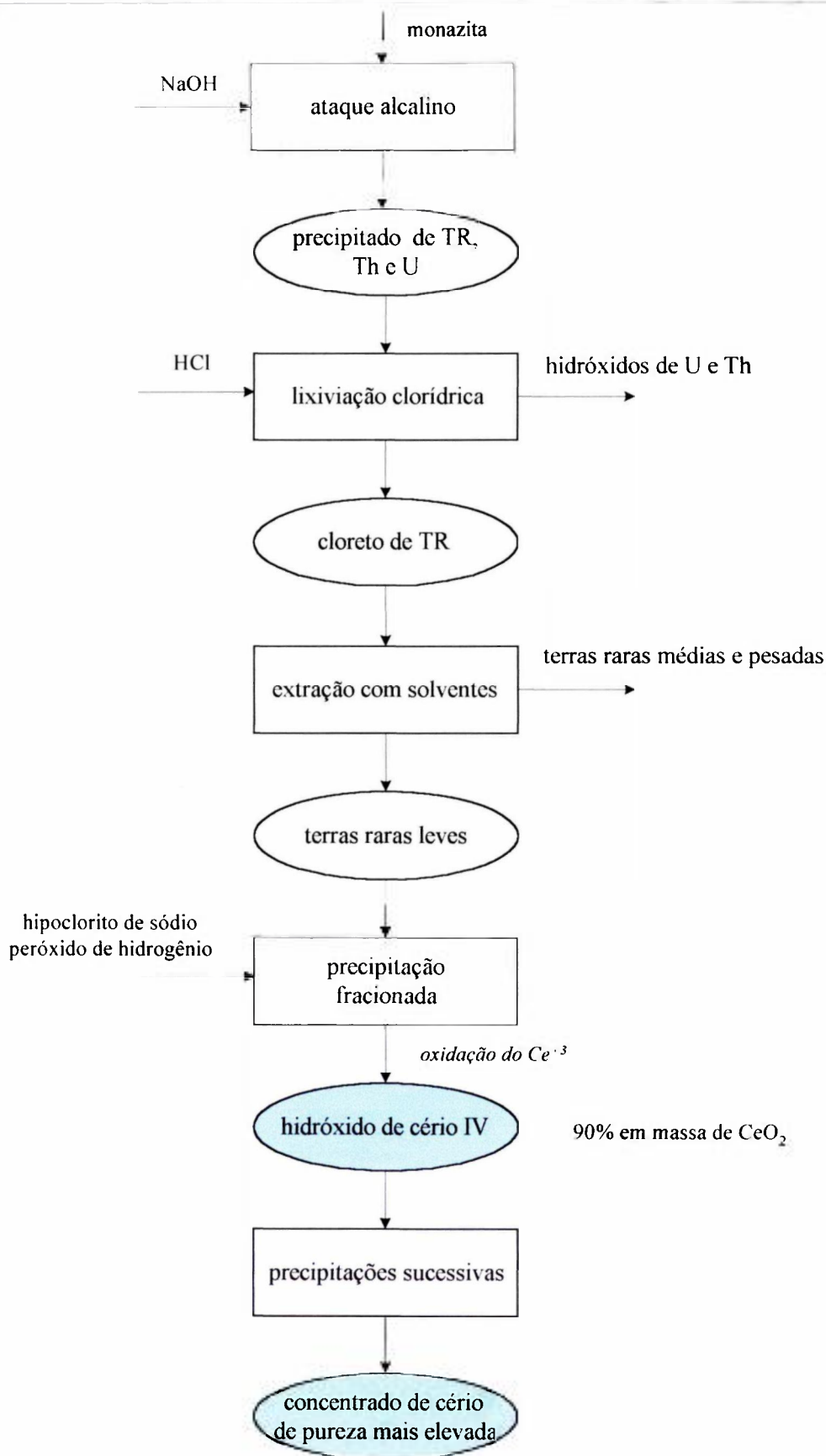


Figura 3.1.1.1: Esquema das etapas realizadas, pela INB, para obtenção de concentrados de cério, empregando-se como minério de partida, a monazita³⁴.

A *badeleíta* é a forma natural da zircônia (ZrO_2), podendo ser constituída também por aproximadamente 1 – 1,5% de sílica e óxido de ferro. Embora não seja um mineral comum na natureza, é encontrado, em pequenas quantidades, em diversos tipos de rochas, tais como intrusões alcalinas, metacarbonatos e basalto lunar, entre outros. É obtida como subproduto da mineração de cobre, ferro e fosfatos, podendo ser utilizada na indústria de abrasivos e refratários ^{1, 40, 43}.

A *zirconita* e a *badeleíta* podem estar associadas, formando um minério designado *caldasito* (75% $ZrSiO_4$ e 25% ZrO_2) ⁴⁰.

Os depósitos minerais de zircônio encontram-se distribuídos por toda a crosta terrestre. No entanto, como pode ser observado nas figuras 3.2.1 (a) e (b), as maiores reservas, assim como as maiores produções de concentrados de zircônio (valores estimados referentes ao ano 2000), encontram-se na África do Sul, Austrália e Ucrânia ⁴².

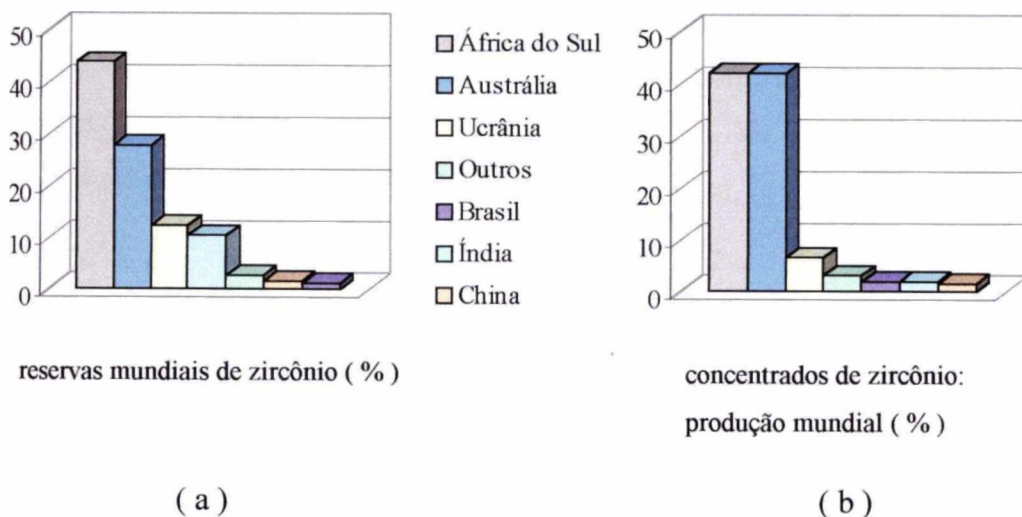


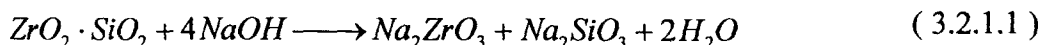
Figura 3.2.1: Distribuição das reservas minerais (a) e produção de concentrados de zircônio (b) no mundo ⁴².

3.2.1. Obtenção do hidróxido de zircônio

A figura 3.2.1.1 apresenta o esquema, adotado no IPEN, das cinco etapas básicas para a obtenção de hidróxido de zircônio. Posteriormente, esta matéria prima pode ser empregada na preparação das soluções de partida, utilizadas na precipitação dos pós cerâmicos de zircônia estabilizada.

A decomposição da zirconita também pode ser realizada pela reação de fluorsilicatos, redução carbotérmica ou cloração. Além destes processos químicos, há a possibilidade de abertura do minério por decomposição térmica. Nestes processos a zirconita pode ser dissociada, em zircônia e sílica, por aquecimento, em fornos convencionais ou a plasma (a temperaturas em torno de 1800 °C), seguido por resfriamento rápido. No entanto, para obtenção de compostos químicos de zircônio, o método da *fusão alcalina* tem-se mostrado mais eficiente ^{40,44}.

A *fusão alcalina* é um processo químico, que visa a abertura do minério (*zirconita* ou *badeleíta*), para extração do zircônio. Consiste na reação, a aproximadamente 600 °C, entre o hidróxido de sódio e o minério de zircônio, produzindo uma mistura de zirconato e silicato de sódio, como descrito abaixo. Para que a conversão seja completa, é necessário um controle dos parâmetros da reação, principalmente da relação $ZrSiO_4 / NaOH$ ^{1,40,44}.



A utilização da *zirconita* , como minério para obtenção do zircônio, requer a realização das segunda e terceira etapas, observadas na figura 3.2.1.1. Estas etapas têm como objetivo a remoção da sílica, um dos principais constituintes deste minério, e a solubilização do zircônio, respectivamente. As *lixiviações aquosa e clorídrica* geram o oxiclreto de zircônio e, como resíduo, a sílica ⁴⁰.

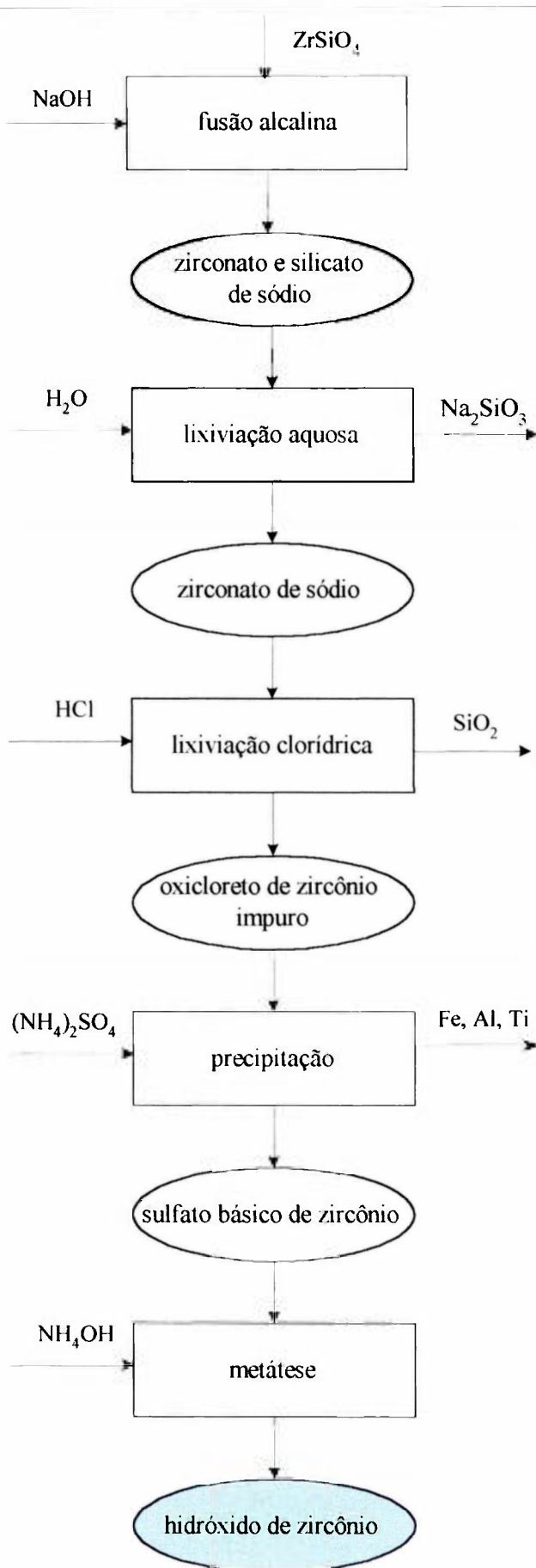


Figura 3.2.1.1: Etapas básicas para obtenção do hidróxido de zircônio, adotadas na Usina Piloto de Zircônio do IPEN.

Como citado anteriormente, o zircônio, em sua forma mineral, está associado a diferentes impurezas, tais como sílica, titânio, ferro e alumínio. Para a purificação dos compostos de zircônio obtidos, emprega-se a *precipitação do sulfato básico de zircônio* a partir de soluções ácidas. O processo envolve a adição, sob aquecimento, de sulfato de amônio à solução de oxiclreto de zircônio, resultando na formação do sulfato básico de zircônio, o que permite a separação das impurezas citadas, que permanecem em solução. Este método passou a ser adotado, pois além de ser economicamente viável, possibilita o controle das características físicas e químicas do produto. Com a finalidade de obter um rendimento de precipitação elevado e um precipitado de elevada pureza e boa filtrabilidade, parâmetros como relação molar sulfato / zircônio, temperatura e pH foram otimizados em estudos anteriores⁴⁰.

Finalmente, o sulfato básico de zircônio obtido é convertido a hidróxido de zircônio através de repolpamentos sucessivos com hidróxido de amônio em pH = 10, etapa esta denominada *metátese*⁴⁰.

3.3. Considerações sobre cerâmicas à base de zircônia

Uma das características mais importantes da zircônia é o polimorfismo. A zircônia pura, à pressão atmosférica, exhibe três fases polimórficas bem definidas (figura 3.3.1) que são relacionadas à estrutura da fluorita (CaF_2). Este tipo de estrutura compreende o empacotamento dos cátions em uma estrutura cúbica de face centrada, enquanto os ânions ocupam todos os interstícios tetraédricos. A coordenação dos cátions ao redor dos ânions é quatro, ou seja, existem quatro cátions de zircônio em torno de cada íon de oxigênio. Por sua vez, o zircônio é coordenado por oito íons de oxigênio equidistantes^{1-3, 45}.

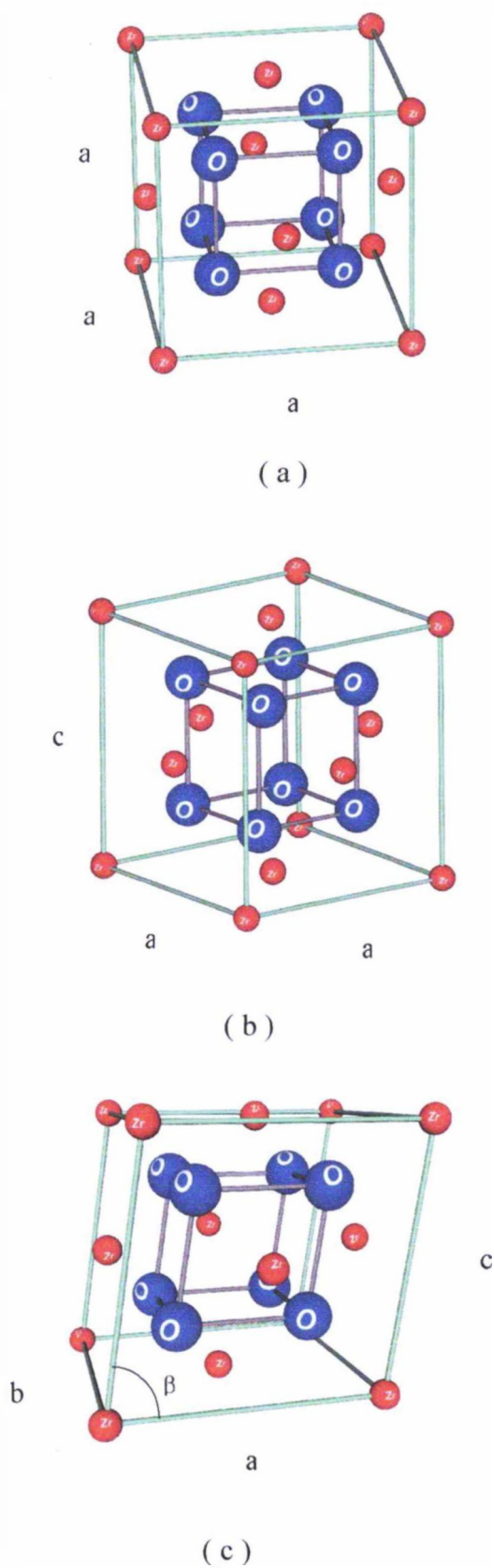


Figura 3.3.1: Esquema das fases polimórficas da zircônia: fase cúbica (a), tetragonal (b) e monoclinica (c).

A forma monoclinica é estável até aproximadamente 1170°C, quando se transforma na estrutura tetragonal, que permanece estável até 2370°C. A fase cúbica existe até 2680°C, temperatura em que ocorre a fusão. Em decorrência do polimorfismo, a zircônia pura não pode ser empregada a temperaturas elevadas, devido à grande variação de volume (3-5%), que ocorre durante resfriamento como consequência da transformação tetragonal → monoclinica. Esta alteração é suficiente para exceder os limites elástico e de fratura, resultando em trincas e falhas nas peças cerâmicas. A transformação da fase tetragonal para a monoclinica pode ser empregada para melhorar as propriedades da cerâmica, como tenacidade à fratura. O mecanismo envolvido é conhecido como reforço por transformação ^{1-3, 39, 45}.

A transformação da fase tetragonal para monoclinica da zircônia é de natureza martensítica, sendo, portanto, um processo que ocorre por cisalhamento sem difusão, isto é, a mudança de posição atômica acontece bruscamente com uma velocidade próxima à velocidade de propagação do som nos sólidos. Este processo apresenta também um fenômeno de histerese térmica entre os ciclos de aquecimento e resfriamento. A transição inversa, ou seja, a transformação monoclinica → tetragonal, durante o aquecimento, ocorre a aproximadamente 1170°C; enquanto, a transformação tetragonal → monoclinica, que ocorre durante o resfriamento, é observada entre 850 e 1000°C, dependendo da energia de deformação ^{39, 46}.

Para que as cerâmicas à base de zircônia possam ser empregadas com todo seu potencial, são adicionados óxidos que, dependendo de sua concentração, podem estabilizar, à temperatura ambiente, as seguintes fases ^{1, 3, 47}:

- cúbica, denominada *zircônia totalmente estabilizada* (*fully stabilized zirconia* - FSZ), aplicada a cerâmicas eletrônicas, como sensores de oxigênio e eletrólitos sólidos em células de combustíveis de alta temperatura, por exemplo;
- tetragonal, *zircônia tetragonal policristalina* (*tetragonal zirconia polycrystals* - TZP), que pode ser aplicada em meios de moagem, ferramentas

de corte, cadinhos para uso a temperaturas elevadas, biomateriais (implantes), entre outros;

- mistura das fases cúbica e tetragonal e/ou monoclinica, *zircônia parcialmente estabilizada* (*partially stabilized zirconia* - PSZ), empregada em diferentes tipos de válvulas e refratários, por exemplo.

Ainda em relação ao polimorfismo da zircônia, deve-se mencionar que, em função da pressão aplicada, verificou-se a presença das seguintes fases cristalinas: monoclinica (até 3,5 GPa), ortorrômbica (na faixa de 3,5 a 15 GPa) e estrutura ortorrômbica do tipo cotunita (a pressões maiores que 15 GPa)⁴⁸.

Outro aspecto interessante, relacionado ao polimorfismo das cerâmicas à base de zircônia, é a possibilidade de obtenção de uma fase metaestável, em amostras de zircônia estabilizada com ítria na faixa de 2,5 a 4 mol% (região c + t), através do aquecimento, a temperaturas no campo da fase cúbica, seguido de resfriamento rápido para evitar processos difusionais. Sob estas condições, a fase cúbica transforma-se para a tetragonal. Esta nova fase produzida, cristalograficamente idêntica ao material tetragonal regular, é chamada de fase $ZrO_2 - t'$. A fase t' é mais resistente, à transformação induzida por tensão para a fase monoclinica, do que a fase tetragonal. A microestrutura de cerâmicas contendo esta fase é constituída por domínios individuais, com o eixo c em diferentes orientações, onde o tamanho do domínio parece determinar a possibilidade de transformação $t \rightarrow m$. Embora o tamanho de grão seja elevado (100 μm), o tamanho do domínio deve ser pequeno (< 0,1 μm). Assim, a estabilidade da $ZrO_2 - t'$ tem sido relacionada ao tamanho do domínio, não ao tamanho de grão, como ocorre em cerâmicas de Y - TZP tradicionais. Os contornos destes domínios são coerentes e parecem dificultar a nucleação da fase monoclinica. Portanto, processos que provocam seu crescimento, tendem a promover a transformação martensítica. Cerâmicas de zircônia contendo a fase t' têm sido empregadas em aplicações em que a presença de umidade é inevitável, como em revestimentos por spray a plasma^{47, 49, 50}.

3.3.1. Fases Polimórficas - Caracterização

A quantificação das fases presentes em cerâmicas à base de zircônia constitui parte fundamental da caracterização física destes tipos de cerâmicas, pois as propriedades do material estão diretamente relacionadas a suas aplicações. No entanto, a existência de diferentes fases polimórficas leva a dificuldades de quantificação, realizada por análises de difração de raios X. Este fato se deve à sobreposição de picos em toda a extensão do padrão de difração da zircônia. Vários métodos têm sido desenvolvidos na tentativa de obtenção de uma técnica confiável e universal.

Entre os métodos de determinação quantitativa de fases, os procedimentos designados coletivamente como “*método dos polimorfos*” têm sido bastante utilizados. Estes métodos baseiam-se no uso de um pequeno número de intensidades integradas de reflexões, selecionadas em um padrão de difração de raios X. Em sistemas contendo misturas de fases (c + t) ou (m + t), são medidas as reflexões de baixo ângulo ($2\theta = 30^\circ$, para radiação Cu - $K\alpha$) do grupo de reflexões { 1 1 1 }. Quando as fases tetragonal e cúbica ocorrem simultaneamente, em misturas (c + t) ou (c + t + m), não é possível o emprego destes picos. A resolução geralmente é melhor com a utilização de ângulos mais altos, em torno de $2\theta = 73^\circ$, com as reflexões do grupo { 4 0 0 }. Concluiu-se, através de trabalhos experimentais, que o *método dos polimorfos* é aceitável apenas para determinação da concentração da fase monoclinica. A precisão de obtenção de valores de intensidades integradas é prejudicada pela sobreposição de picos que ocorre para as fases tetragonal e cúbica. Por esta razão, para uma análise completa, o método desenvolvido por Rietveld é considerado o mais adequado⁵¹⁻⁵³.

O *método de Rietveld* é baseado na construção de um modelo para o padrão de difração. Este padrão denominado padrão calculado é obtido pela introdução direta de dados cristalográficos, tais como simetria do grupo espacial, posições atômicas, posições de ocupação e parâmetros de rede. O padrão calculado deve ser ajustado matematicamente ao observado, gerando dados dos parâmetros estruturais do material e

do perfil de difração. Neste método o refinamento define o processo de ajuste entre os padrões de difração calculado e observado. Esse ajuste é realizado pelo método dos mínimos quadrados, que minimiza os erros durante os ciclos de refinamento. O *método de Rietveld* oferece vantagens, em relação às técnicas tradicionais de intensidades integradas, pois é aplicado ao intervalo regular total do padrão de difração, aumentando a precisão dos dados obtidos e reduzindo o problema de sobreposição de picos, citado anteriormente^{53,56}.

3.3.2. Estabilização

Como já foi mencionado, a zircônia pura não deve ser empregada para fabricação de peças cerâmicas, devido à sua ruptura espontânea, provocada pela transformação tetragonal → monoclínica, durante o resfriamento. Por esta razão, devem ser utilizados estabilizantes para retenção da fase tetragonal ou cúbica, à temperatura ambiente.

Óxidos cúbicos aliovalentes, cujos tamanhos dos respectivos cátions sejam diferentes em no máximo 40% do tamanho do cátion zircônio, compreendem os estabilizantes mais adequados. A tabela 3.3.2.1 mostra os elementos usados mais frequentemente como dopantes da zircônia, seus respectivos raios iônicos (R) e a diferença (D) entre o tamanho do cátion dopante e o do zircônio tetravalente³.

Quanto menor a diferença entre os raios iônicos do estabilizante e do zircônio, maior será a eficiência de estabilização, ou seja, menor será a porcentagem molar de dopante requerida para estabilização completa³.

Tabela 3.3.2.1: Valores dos raios iônicos (R) e diferença (D) entre o tamanho do cátion dopante e o do zircônio tetravalente ³.

elemento	R (Å)	D (%)
Zr ⁴⁺	0,84	—
Ca ²⁺	1,12	+33%
Ce ⁴⁺	0,97	+15%
Mg ²⁺	0,89	+6%
Sc ³⁺	0,87	+3,6%
Sr ²⁺	1,26	+50%
Y ³⁺	1,019	+21%
Yb ³⁺	1,125	+36%
La ³⁺	1,16	+38%
Nd ³⁺	1,109	+32%
Pr ³⁺	1,126	+34%

Outra característica importante do óxido a ser adotado é a sua solubilidade na rede cristalina da zircônia, que deve ser tal, de modo a causar a imobilização do cátion, provocando sua retenção em solução sólida ^{1,3}.

O óxido de ítrio e o óxido de cério atendem às exigências acima citadas, sendo empregados com sucesso para estabilização da zircônia. Outros fatores relevantes, decorrentes da utilização destes óxidos, são a ampla faixa de estabilização tanto para a fase cúbica, quanto para a tetragonal, e o custo relativamente baixo destes óxidos em relação aos outros óxidos de terras raras. O óxido de escândio poderia ser empregado como estabilizante da zircônia, devido à pequena diferença entre os raios iônicos do escândio e do zircônio, no entanto, apresenta um custo extremamente elevado. O custo do óxido de escândio com pureza de 99,99% é de cerca de US\$ 3000 / Kg; enquanto o do óxido de ítrio (99,99%) é US\$ 200 / Kg (dados de 2000 – Mineral Commodity Summaries) ^{1,3,57}.

3.3.2.1. Mecanismos de estabilização

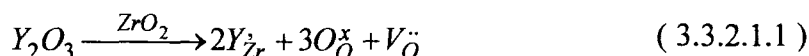
A estabilização das fases tetragonal ou cúbica da zircônia, à temperatura ambiente, é uma questão ainda não totalmente esclarecida. Existem diversos estudos que procuram explicar a metaestabilidade das fases cúbica e tetragonal a baixas temperaturas⁵⁸.

KIM e TIEN⁵⁹ e MITSUHASHI⁶⁰ propuseram que a metaestabilidade das fases cúbica e tetragonal dependem da energia de deformação do reticulado.

KRAUTH e MEYER⁶¹ e GARVIE⁶² desenvolveram o conceito de metaestabilidade baseado em argumentos de energia de superfície. Afirmaram que há um tamanho crítico de cristalito acima do qual ocorre a transformação para a fase monoclinica estável. Entretanto, este conceito, que postula que os cristalitos da fase tetragonal apresentam energia de superfície menor do que os da fase monoclinica, não é aceito universalmente. Argumenta-se que, entre outros parâmetros, o tempo, a temperatura e a atmosfera de calcinação têm função importante no crescimento do cristalito, concluindo-se, portanto, que o tamanho do cristalito não exerce influência sobre a metaestabilidade das fases em questão⁵⁸.

LIVAGE e colaboradores⁶³ sugeriram uma teoria na qual vacâncias seriam as principais responsáveis pela estabilidade da zircônia, o que concorda com o mecanismo proposto por WAGNER⁶⁴ em 1943, mecanismo este que continua sendo o mais aceito. Estas vacâncias são criadas na sub-rede aniônica para manter a neutralidade elétrica, perdida devido à dopagem com cátions heterovalentes. Por exemplo, no sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$ a estabilização da zircônia é atingida pela substituição de parte dos íons Zr^{4+} por íons Y^{3+} . Esta substituição conduz à formação de vacâncias de oxigênio para manter a neutralidade de cargas e pode ser representada, pela equação abaixo, empregando-se a notação de defeitos desenvolvida por Kröger e Vink. Segundo esta

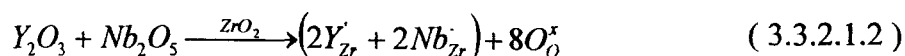
notação um defeito pode ser descrito em três partes: o corpo principal identifica se o defeito é uma vacância (V) ou um íon (Y³⁺, por exemplo); o índice subscrito representa o sítio ocupado pelo defeito (posição normal do átomo na rede ou intersticial); e, finalmente, o índice sobrescrito indica a carga efetiva do defeito em relação ao cristal perfeito. Neste último caso, (•) representa uma carga efetiva positiva; enquanto, (') representa uma carga efetiva negativa; e (x) pode ser empregado para indicar neutralidade^{45,58}.



Entre os fatores que podem influenciar a estabilização das fases polimórficas de alta temperatura estão a concentração, o tamanho e a carga dos cátions dopantes. Vários trabalhos neste sentido foram desenvolvidos^{39,58}. A partir de análises por absorção de raios X, LI, CHEN e PENNER – HAHN⁶⁵⁻⁶⁷ estudaram o efeito dos dopantes trivalentes, tetravalentes e pentavalentes na estabilização da zircônia. Em função do tamanho e da valência dos cátions dopantes são descritos, sinteticamente, os resultados apresentados nestes trabalhos.

- *cátions trivalentes maiores do que o cátion zircônio (Ex.: Y³⁺)*: Estes cátions apresentam tendência à formação de coordenação 8 com o oxigênio, fazendo com que as vacâncias de oxigênio estejam associadas ao Zr⁴⁺, formando poliedros de ZrO₇. O aumento da concentração de ZrO₇ provoca a redução da força motriz para a transformação e da tetragonalidade (relação entre os parâmetros de rede c/a), portanto, aumenta a estabilidade.
- *cátions trivalentes menores do que o cátion zircônio (Ex.: Fe³⁺)*: a estabilização é alcançada, basicamente, da mesma maneira citada acima. Entretanto, o número de coordenação para os cátions dopantes, neste caso, é 6, resultando em uma menor fração de poliedros de ZrO₇, pois ocorre uma competição entre os íons dopantes e os íons de zircônio pelas vacâncias de oxigênio, o que diminui a estabilidade.

- *cátions tetravalentes maiores do que o cátion zircônio (Ex.: Ce^{4+})*: obtém-se a zircônia estabilizada pela expansão da sub-rede catiônica. Esta expansão causa o aumento da tetragonalidade o que, a princípio, resultaria na redução da estabilidade. Entretanto, neste caso, a estabilização ocorre devido a um fator diferente dos mencionados acima. O alívio da tensão interna, provocada pela deformação devido à coordenação 8 requerida pela estrutura da fluorita, é o responsável pela estabilização da fase tetragonal. A fase cúbica, por sua vez, é obtida apenas em concentrações elevadas de dopante (aproximadamente 20 mol% de CeO_2). Para estabilizar a estrutura cúbica é necessário que haja a disponibilidade de vacâncias de oxigênio, observada quando poliedros de coordenação de ZrO_7 estão presentes. Na dopagem com óxido de cério, há uma reação de auto-redução, a temperaturas elevadas e ao ar, de parte dos íons Ce^{4+} para Ce^{3+} , que está associada à criação das vacâncias de oxigênio, necessárias à estabilização ⁵⁸.
- *cátions tetravalentes menores do que o cátion zircônio (Exs.: Ge^{4+} , Ti^{4+})*: a estabilização, apenas da fase tetragonal, é resultante da ordenação dos cátions em uma estrutura do tipo ABO_4 . Não é observada a fase cúbica.
- *cátions pentavalentes (Exs.: Nb^{5+} , Ta^{5+})*: a estrutura do tipo fluorita não apresenta solubilidade suficiente para cátions pentavalentes. A co-dopagem da zircônia – ítria com óxidos de nióbio (Nb_2O_5) e de tântalo (Ta_2O_5), que agem como compensadores de carga, conduz à redução da estabilidade, pois a adição de óxidos pentavalentes tende a aniquilar as vacâncias de oxigênio, que são geradas pelo óxido de ítrio, conforme descrito anteriormente. A equação (3.3.2.1.2) mostra os defeitos resultantes no sistema $ZrO_2 - Y_2O_3 - Nb_2O_5$. Neste caso, a neutralidade de cargas foi atingida pela presença dos íons de nióbio, que compensam as cargas efetivas negativas, resultantes da substituição dos íons de zircônio pelos de ítrio ^{58, 67, 68}.



Como pode ser observado não houve criação de vacâncias aniônicas. A estabilização neste sistema deve-se à ordenação dos cátions, assim como no sistema constituído por zircônia e óxidos de cátions tetravalentes menores que o zircônio. O sistema ternário $ZrO_2 - Y_2O_3 - Nb_2O_5$, portanto, é menos estável do que aqueles nos

quais, devido à dopagem, são formadas vacâncias de oxigênio. Este fato indica que este tipo de defeito exerce função importante na estabilização da zircônia ⁶¹.

3.3.3. O sistema $ZrO_2 - CeO_2$

Devido à diferença de comportamento do óxido de cério sob diferentes atmosferas, o sistema $ZrO_2 - CeO_2$ não é completamente compreendido. Foram realizados vários trabalhos a fim de estabelecer o diagrama de equilíbrio de fases do sistema.

A primeira tentativa foi sugerida por PASSERINI ⁶⁹, que determinou a ocorrência de solubilidade sólida completa entre os dois óxidos, que apresentaram estrutura cúbica do tipo fluorita, de 0 a 100 mol%.

No diagrama de equilíbrio de fases do sistema $ZrO_2 - CeO_2$ (figura 3.3.3.1), proposto por DUWEZ e ODELL ⁷⁰ (1950), observa-se uma extensa região de solução sólida tetragonal estável à temperatura ambiente. Entretanto, este diagrama é limitado no que se refere às faixas de temperatura e concentração de céria estudadas. Apesar deste fato, é possível verificar a presença da fase tetragonal em uma ampla faixa de concentração de céria (10 a 20 mol%). A transformação tetragonal \rightarrow cúbica da zircônia, que ocorre a aproximadamente 2370°C, não foi determinada neste diagrama.

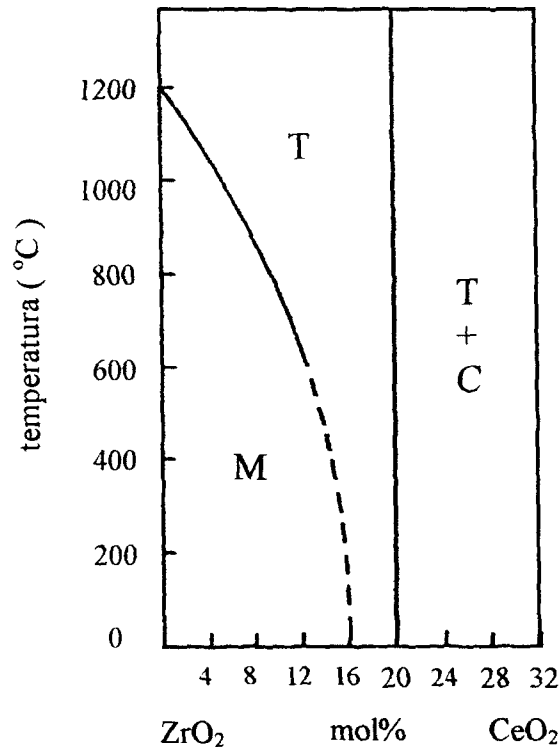


Figura 3.3.3.1: Diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$, construído por DUWEZ e ODELL ⁷⁰ (1950).

A figura 3.3.3.2 apresenta as relações de equilíbrio mais detalhadas do sistema $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$ estudadas por vários pesquisadores. A curva “B”, que foi determinada por LONGO e ROITTI ⁷¹, mostra a existência de uma nova fase, $\text{Ce}_2\text{Zr}_3\text{O}_{10}$ ⁷².

Em geral os diversos diagramas construídos são muito similares. Uma das características que distingue o diagrama observado na figura 3.3.3.3, é o aparecimento de um pequeno intervalo de miscibilidade (entre 20 e 24 mol% de CeO_2) entre as soluções sólidas do óxido de zircônio do tipo fluorita e do óxido de cério, que também possui estrutura cúbica do tipo fluorita. Estas duas soluções sólidas são denominadas no diagrama de fases por cúbica “A” e “B”, respectivamente. Neste estudo foram identificados quatro pontos invariantes, que correspondem a duas reações eutetóides a 2000 e 2370°C , uma reação eutética a 150°C e uma reação peritetóide a aproximadamente 800°C ⁷⁵.

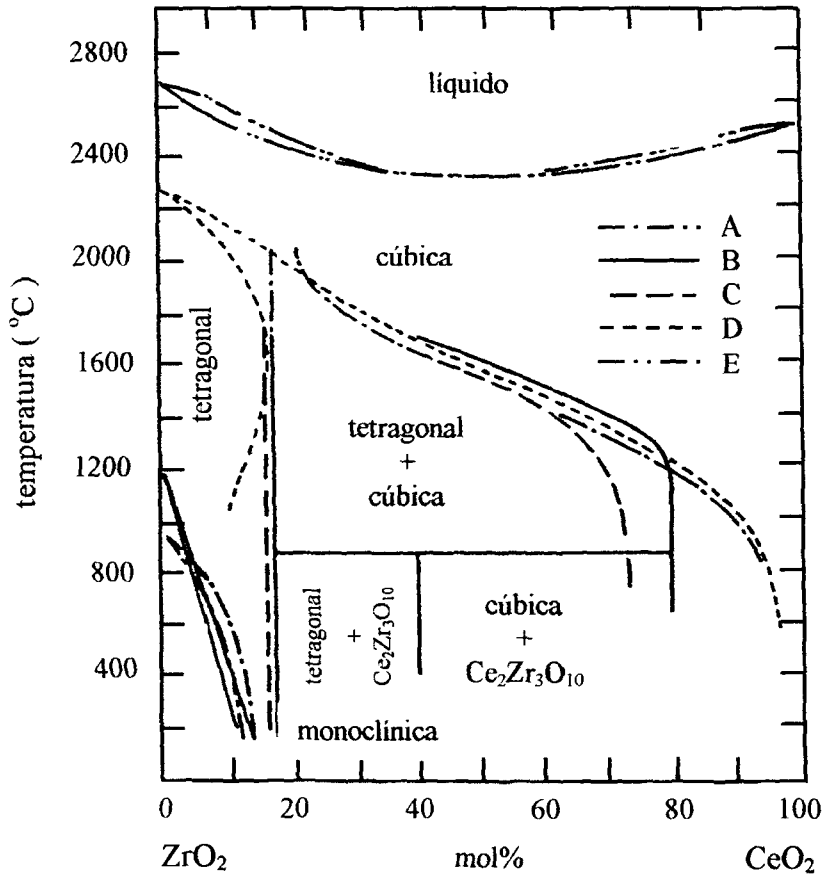


Figura 3.3.3.2: Relações de equilíbrio entre as fases do sistema $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$. As curvas foram desenvolvidas por DUWEZ e ODELL⁷⁰ (A), LONGO e ROITTI⁷¹ (B), NEGAS⁷³ (C), YOSHIMURA e BOWEN⁷² (D) e ROUANET⁷⁴ (E).

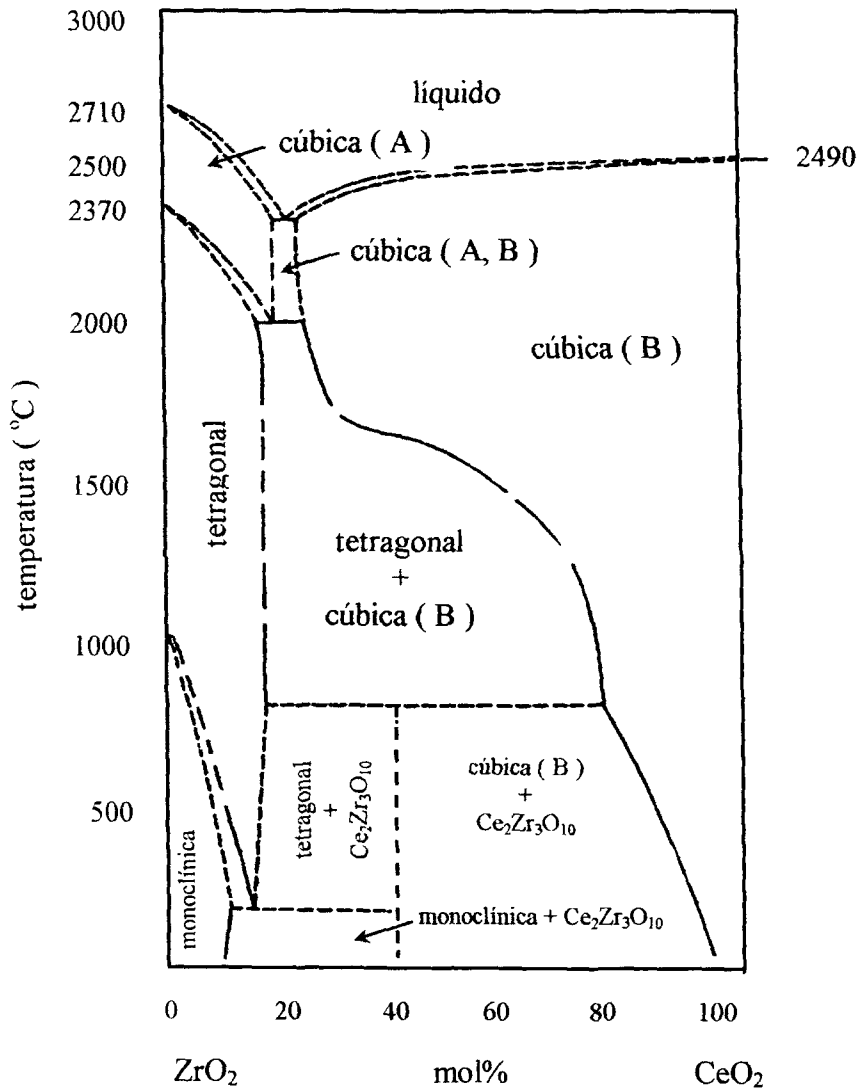


Figura 3.3.3.3: Diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$ elaborado por DURAN e colaboradores⁷⁵. A fase cúbica A corresponde à estrutura do tipo fluorita da zircônia; enquanto, a cúbica B corresponde à estrutura do tipo fluorita da céria.

3.3.4. O sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$

A característica mais importante do diagrama de fases do sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$ (figura 3.3.4.1) é a redução da temperatura de transformação $t \rightarrow m$, observada com o aumento do teor de ítria, o que não ocorre nos sistemas $ZrO_2 - CaO$ e $ZrO_2 - MgO$, por exemplo. O conhecimento deste comportamento é fundamental para aplicação das cerâmicas, já que o limite de temperatura superior para qualquer aplicação é determinado pela temperatura de transformação tetragonal \rightarrow monoclinica.

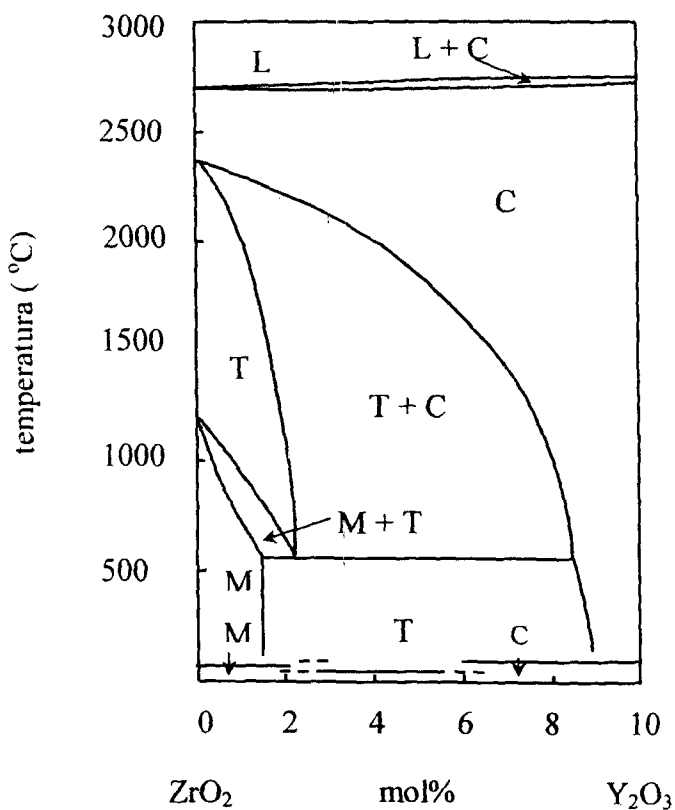


Figura 3.3.4.1: Diagrama de fases do sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$, proposto por SCOTT⁷⁶, onde M, T e C representam as fases monoclinica, tetragonal e cúbica, respectivamente.

3.3.4.1. Degradação a baixas temperaturas

KOBAYASHI e outros ⁷⁷ foram os primeiros pesquisadores a observar a degradação das propriedades mecânicas das cerâmicas de Y-TZP em presença de umidade em temperaturas inferiores a 300°C. Mostraram que a deterioração das propriedades mecânicas da zircônia resulta da transformação parcial espontânea da fase tetragonal para a monoclinica, que é acompanhada pela formação de micro e macrotrincas, provocando a perda de resistência mecânica.

Resultados experimentais observados por LAWSON ⁴ e YOSHIMURA ^{78, 79} caracterizam o fenômeno de degradação das cerâmicas de zircônia:

- a degradação ocorre mais rapidamente, em ar úmido, na faixa de 200 a 300 °C;
- a degradação procede da superfície para o interior da peça cerâmica;
- micro e macrotrincas se formam devido à transformação tetragonal → monoclinica;
- água ou vapor d'água aceleram a transformação; e
- a redução do tamanho de grão e o aumento da concentração de estabilizantes retardam a transformação.

Para explicar o comportamento de envelhecimento das cerâmicas de Y-TZP, vários modelos químicos e mecânicos têm sido propostos, não havendo ainda um consenso geral.

SATO e SHIMADA ⁶ basearam seu modelo de envelhecimento no mecanismo de corrosão por tensão em sílica vítrea exposta à água, estudado por MICHALSKE e FREIMAN ⁸⁰. Estes pesquisadores relataram que a perda de resistência da maioria dos vidros e óxidos cerâmicos está associada ao crescimento lento de trincas de superfície

preexistentes, resultantes da corrosão por tensão pela água. Nesse mecanismo, a reação entre a água e as ligações Zr-O-Zr ocorre na superfície da peça cerâmica, podendo ser representada por um processo de três etapas, esquematizadas na figura 3.3.4.1.1 ^{4,6}.

Em (a) uma molécula de água liga-se ao átomo de oxigênio da zircônia, localizado na ponta da trinca. A segunda etapa (b) mostra a destruição da ligação original e a formação de duas novas ligações. Esta reação corresponde à transferência do próton ao oxigênio da ligação Zr - O - Zr, simultaneamente à transferência do elétron do oxigênio da água para o átomo de zircônio. Finalmente, a ligação entre o hidrogênio e o oxigênio da água é rompida (c). Este modelo concorda com as afirmações de OROWAN ⁸¹, que propôs que o crescimento da trinca deve-se à redução da energia de superfície pela atmosfera. Este pesquisador também sugeriu que outras atmosferas que apresentem espécies com características de ligação e estrutura similares às da água devem aumentar o crescimento da trinca. SATO e SHIMADA ⁶ observaram que solventes que aceleram o crescimento de trinca têm grande efeito sobre a transformação tetragonal → monoclínica.

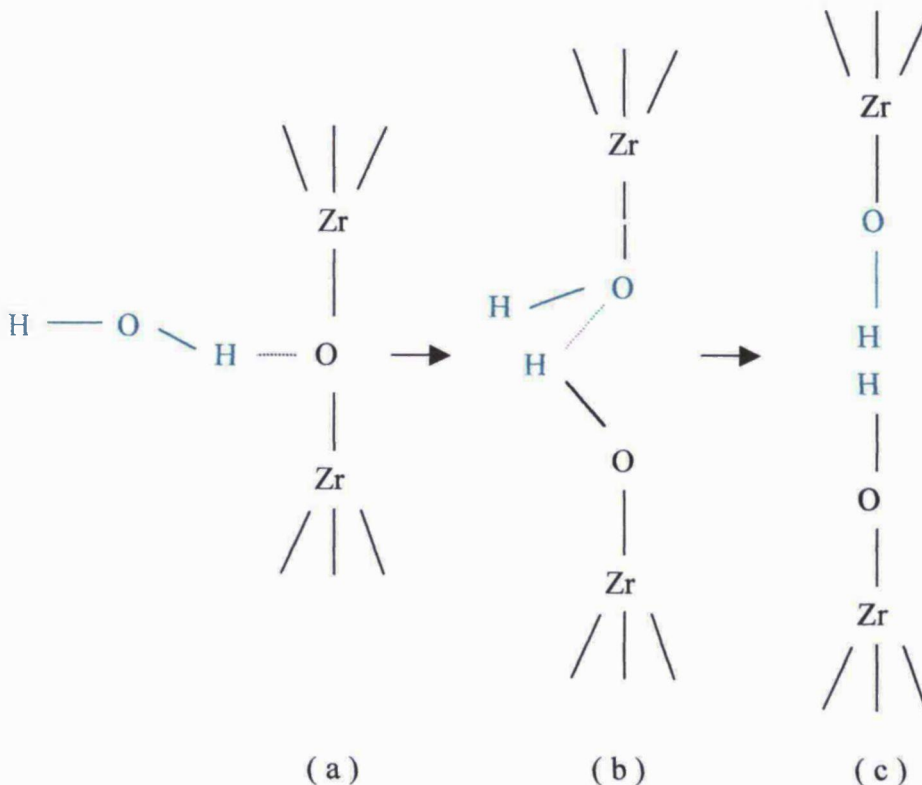


Figura 3.3.4.1.1: Modelo desenvolvido por SATO e colaboradores ⁶ para explicar o comportamento de degradação da Y-TZP.

Outro mecanismo que procura explicar a função das moléculas de água na degradação da Y-TZP foi proposto por YOSHIMURA ^{78, 79}. A transformação de fase induzida por envelhecimento é acompanhada pela expansão do retículo cristalino, que pode ser revertida se a amostra envelhecida for submetida a tratamento térmico. Esta expansão reversível e contração do retículo monoclinico são causadas possivelmente pela inclusão e exclusão de íons OH^- , confirmadas por análises de espectroscopia de infravermelho e espectroscopia Raman. Calculou-se que aproximadamente 60% das vacâncias de oxigênio sejam ocupadas por íons OH^- , que migram mais rapidamente do que os íons O^{2-} , devido à menor carga e tamanho similar. Baseados nos argumentos de difusão de ânions foi proposto um mecanismo, descrito em quatro etapas (figura 3.3.4.1.2):

1. adsorção química da água na superfície;
2. formação de ligações Zr-OH e Y-OH na superfície, onde são criados pontos de tensão;
3. acúmulo de tensões pela migração de íons OH^- na superfície e no retículo;
4. nucleação da fase monoclinica nos grãos tetragonais, devido à área de deformação nucleada, causando a transformação tetragonal \rightarrow monoclinica, produzindo micro e macrotrincas.

Ambos os modelos descritos acima sugerem a formação de Zr-OH na superfície. SATO e SHIMADA ⁶ supuseram que a formação dos íons OH^- causa o alívio da deformação, estabilizando a fase tetragonal. YOSHIMURA ^{78, 79}, por sua vez, propôs que íons OH^- geram sítios onde há acúmulo de tensão, sendo a deformação responsável pela transformação tetragonal \rightarrow monoclinica.

LANGE e outros ⁸² também estudaram o fenômeno de degradação. Concluíram que o vapor d'água reage com a ítria da solução sólida para formar hidróxido de ítrio. A migração de ítrio do interior para os contornos dos grãos tetragonais provoca a desestabilização, pois esta região passa a comportar-se como um núcleo monoclinico. Se este núcleo crescer, devido à migração adicional de ítrio e atingir um determinado tamanho crítico, a transformação completa e espontânea do grão tetragonal ocorrerá. Considerando a lenta difusão do ítrio na zircônia, YOSHIMURA ^{78, 79} discorda desta hipótese.

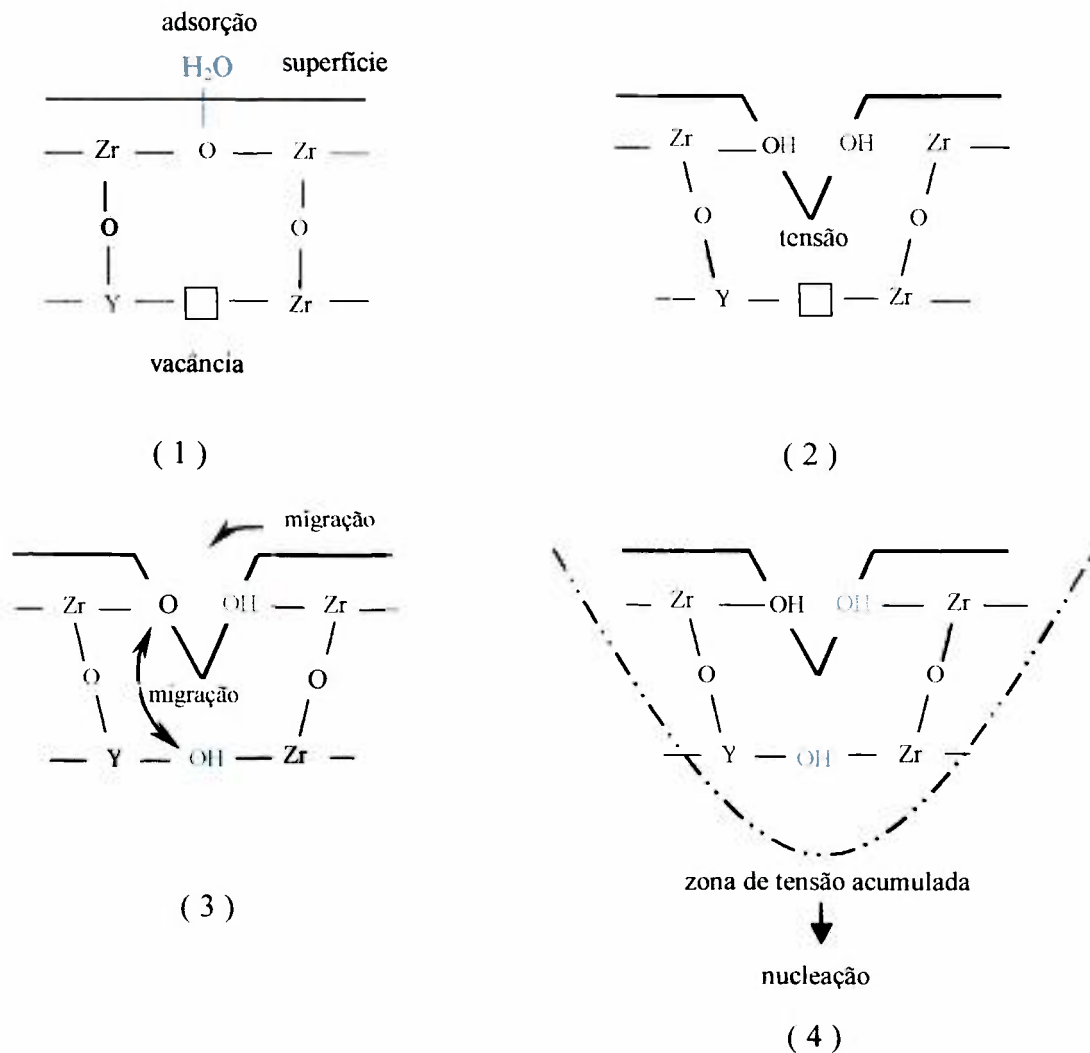


Figura 3.3.4.1.2: Modelo de degradação a baixas temperaturas das cerâmicas de zircônia – ítria, proposto por YOSHIMURA e colaboradores ^{78, 79}.

Outros estudos realizados sugerem que durante a degradação a baixas temperaturas ocorre um processo de relaxação do retículo internamente deformado, resultante da difusão termicamente ativada das vacâncias de oxigênio. KIM ⁶⁸ realizou vários experimentos em que amostras degradadas de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria foram submetidas a um tratamento térmico a 1200°C, o que resultou na transformação reversa, ou seja, da fase monoclinica para tetragonal. Este fato também indica incoerências no modelo da formação de hidróxido de ítrio. A degradação também ocorre, em menor escala, sob atmosferas que não apresentam umidade. Concluiu-se, portanto, que a presença de água não é um pré-requisito para a degradação a baixas temperaturas. Entretanto, a quantidade de tensão residual, que, provavelmente, está relacionada à difusão de vacâncias de oxigênio, desempenha função importante. Esta hipótese foi demonstrada com a co-dopagem da zircônia – 3 mol% de ítria com óxidos pentavalentes, tais como óxido de nióbio e de tântalo. Foi verificado neste estudo, que a adição destes óxidos aniquila um grande número de vacâncias de oxigênio e aumenta a tetragonalidade (razão c/a) da zircônia tetragonal, resultando em aumento da deformação interna que, em consequência, provoca tensões residuais.

Recentemente GUO ⁸³ propôs um novo mecanismo de degradação das propriedades mecânicas da Y-TZP a baixas temperaturas, também relacionado às vacâncias de oxigênio. Sugeriu que a transformação tetragonal → monoclinica é decorrente da formação de íons OH⁻ na superfície e subsequente aniquilação das vacâncias de oxigênio por estes íons produzidos. Esta teoria considera os mecanismos de estabilização da zircônia, que mencionam a existência de uma concentração de vacâncias de oxigênio crítica, mínima e máxima, para cada uma das fases polimórficas, sendo a variação desta concentração a promotora da transformação de fases. Este autor conseguiu explicar satisfatoriamente as observações fenomenológicas referentes à degradação, citadas anteriormente.

O controle da transformação de fase tetragonal → monoclinica da zircônia pode ser atingido de várias maneiras. Entre elas, a alternativa mais adequada é a co-dopagem com outro óxido estabilizante, como a céria.

3.3.5. O sistema $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$

O desenvolvimento das cerâmicas de zircônia – céria - ítria vem sendo realizado por vários pesquisadores visando melhorar a estabilidade das cerâmicas de Y-TZP, mantendo-se valores elevados de dureza e de tenacidade à fratura¹³⁻²¹.

HINATSU e outros⁸⁴ realizaram estudos que resultaram na construção de um diagrama deste sistema ternário, onde se encontram representadas as relações de fases a 1600 °C (figura 3.3.5.1).

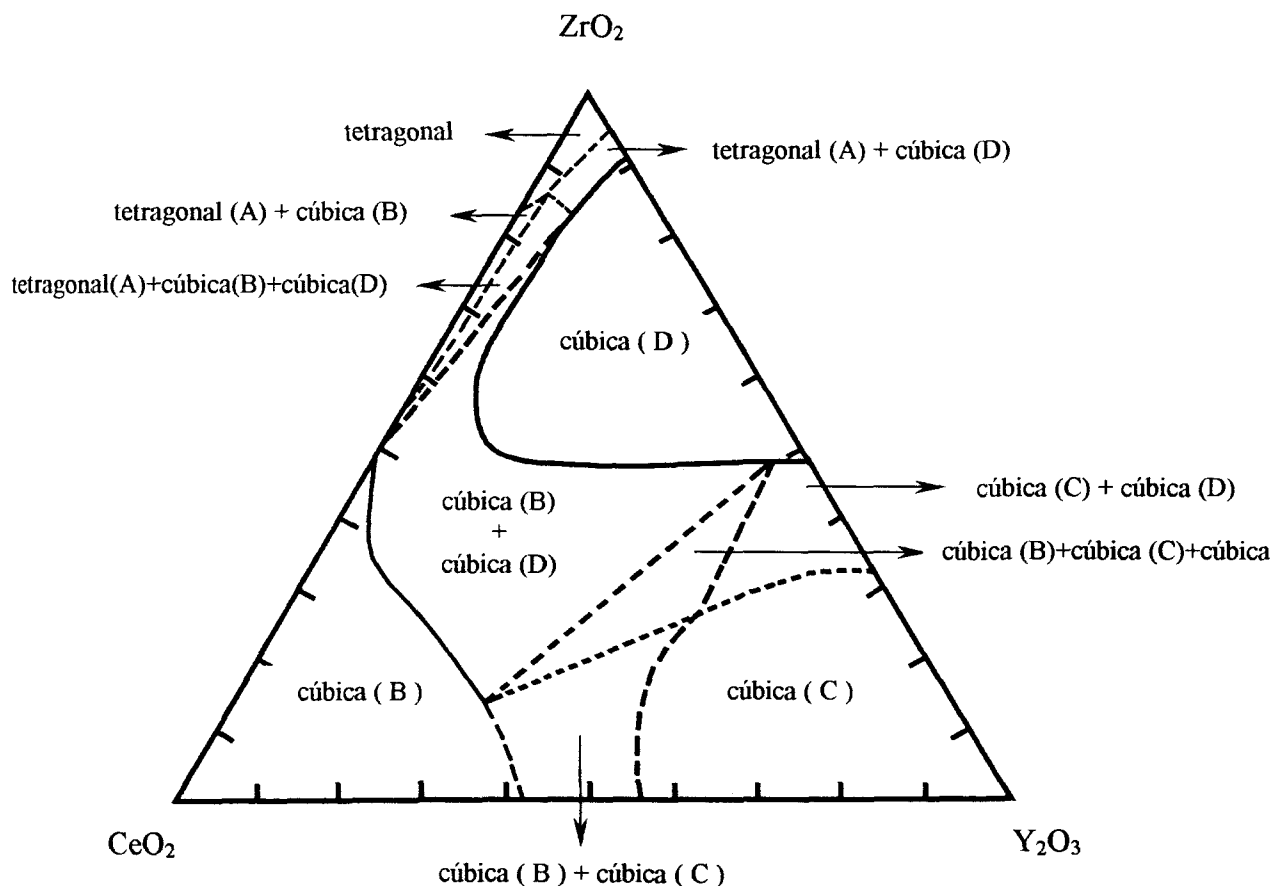


Figura 3.3.5.1: Parte do diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ a 1600 °C, proposto por HINATSU e outros⁸⁴, onde A, B e C correspondem à zircônia, céria e ítria, respectivamente. A fase cúbica (D) representa a estrutura do tipo fluorita.

DUH e colaboradores¹³⁻¹⁸ verificaram a eficiência da adição de óxido de cério no controle da degradação das cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria. Não foram observadas mudanças significativas nos valores de dureza e de tenacidade à fratura antes e após envelhecimento a baixas temperaturas e atmosfera úmida, encontrando-se valores na faixa de 12 GPa e 4,5 MPa.m^{1/2}, respectivamente. Foram estudadas diversas composições, dentro do campo da estrutura tetragonal, sendo mais adequada, em termos de propriedades mecânicas, a zircônia dopada com 1 mol% de Y₂O₃ e 5,5 mol% de CeO₂.

O trabalho de HERNANDEZ e colaboradores¹⁹ resultou na construção de um diagrama de equilíbrio de fases do sistema ZrO₂ – CeO₂ – Y₂O₃, onde se encontra representada a região rica em ZrO₂ (figura 3.3.5.2). Concluiu-se também que a co-dopagem da zircônia – ítria com céria evita a transformação t → m, decorrente do envelhecimento, portanto, impede a deterioração das propriedades mecânicas das cerâmicas.

Em outros estudos^{20, 21} foram avaliados os efeitos do tamanho de grão e da dopagem com céria sobre a resistência ao envelhecimento da Y-TZP. Observou-se que esta propriedade é bastante influenciada pelo tamanho de grão e composição, sendo que a estabilidade da fase tetragonal aumenta com a redução do tamanho de grão e aumento do teor de estabilizante. Foram obtidos valores de dureza Vickers na faixa de 10 – 12 GPa e de tenacidade à fratura, de 5 – 7 MPa.m^{1/2}.

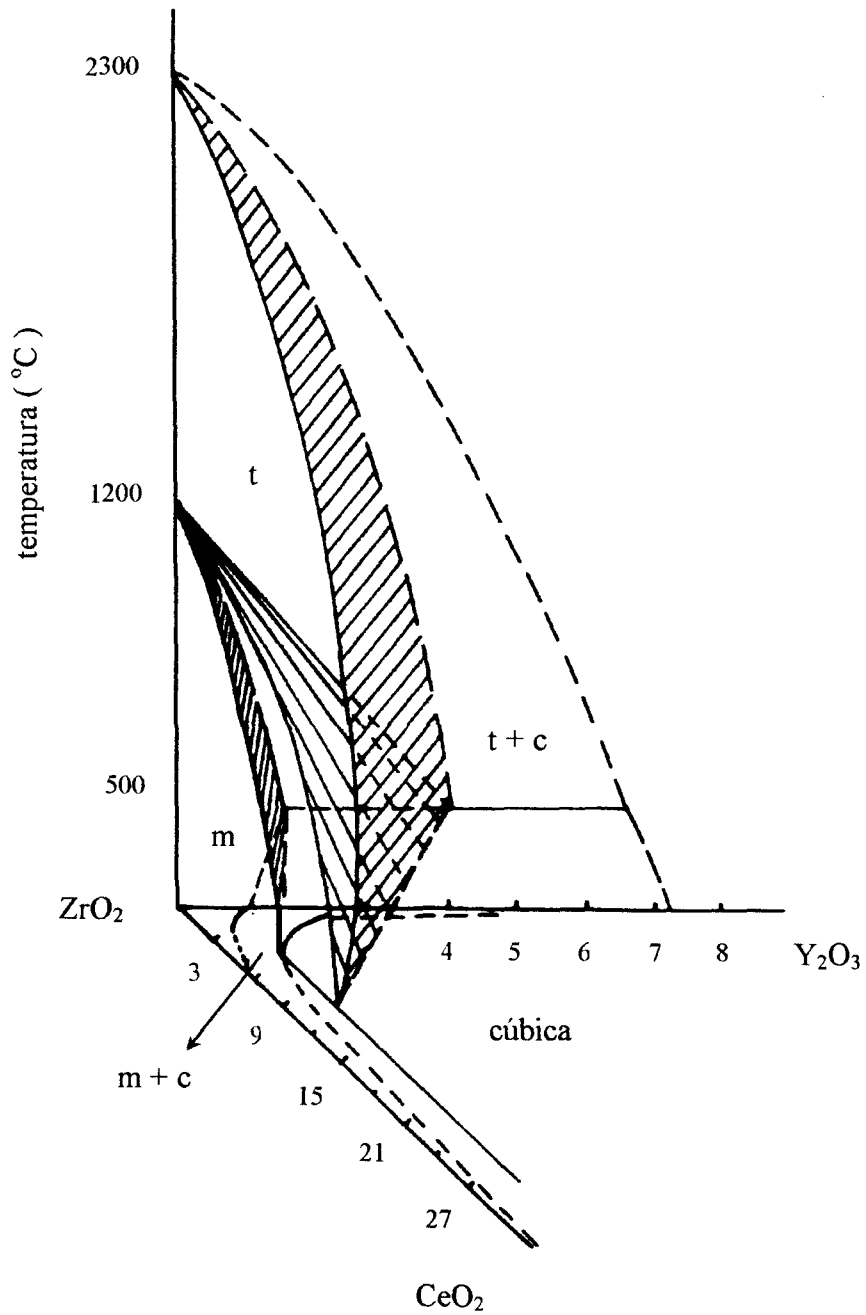


Figura 3.3.5.2: Diagrama de equilíbrio de fases, representando a região rica em ZrO_2 , para o sistema $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ ¹⁹.

3.4. Controle e avaliação das propriedades mecânicas de materiais cerâmicos

Os materiais cerâmicos se caracterizam por propriedades como estabilidade química, resistência à abrasão, dureza e elevada temperatura de fusão. No entanto, apresentam comportamento mecânico frágil, ou seja, quando solicitados mecanicamente, sofrem deformação elástica reversível, seguida imediatamente por fratura ou muito pouca deformação plástica até a ocorrência da fratura, sendo que a deformação plástica ocorre devido ao movimento das discordâncias, apenas a temperaturas elevadas ^{1,3,85}.

A escassez de plasticidade das cerâmicas cristalinas deve-se à existência das ligações covalentes unidirecionais, que envolvem troca de carga entre os pares de elétrons durante a deformação. A aplicação de tensão nesses materiais provoca a ruptura dessas ligações e consequente fratura frágil, tanto no estado monocristalino quanto no policristalino. Cerâmicas iônicas e monocristalinas, como por exemplo o óxido de magnésio e o cloreto de sódio, sob tensões compressivas elevadas à temperatura ambiente, podem sofrer considerável deformação plástica ^{1,3,85}.

A maioria das cerâmicas de interesse industrial são policristalinas e, portanto, apresentam comportamento frágil de fratura. Desta maneira, é necessário que esta deficiência seja superada a fim de possibilitar o uso de materiais cerâmicos em aplicações estruturais. O aumento da tenacidade à fratura tem sido adotado como a principal meta a ser atingida. A tenacidade à fratura pode ser definida como a resistência à propagação das trincas. As trincas podem ser decorrentes da presença de defeitos estruturais, tais como falhas internas ou de superfície, geradas durante o processamento, acabamento ou uso. Estes defeitos, inevitavelmente encontrados em cerâmicas, incluem poros, inclusões, aglomerados, grãos grandes e falhas de superfície e podem causar o colapso mecânico da peça, devendo ser minimizados a fim de evitar perda de resistência ^{45,85,86}.

Os poros são prejudiciais, pois agem como concentradores de tensão, comportando-se como uma trinca. Quando a tensão no poro atingir o valor crítico, a fratura ocorrerá. Além disso, o poro provoca a redução da área da seção transversal, onde a carga é aplicada, resultando em diminuição da tensão que o material pode suportar ⁸⁵⁻⁸⁷.

Impurezas nos pós de partida podem reagir com a matriz e originar inclusões com propriedades mecânicas e térmicas diferentes. Em consequência da diferença entre os coeficientes de expansão térmica, tensões residuais são originadas, conduzindo à formação de trincas ⁸⁶.

Aglomerados presentes em pós de partida, constituídos por partículas finas, podem, quando a densificação for rápida, gerar tensões no compacto. Neste caso, existe a tendência de formação de vazios e poros ao redor dos aglomerados ⁸⁶.

Grãos maiores, resultantes de crescimento exagerado durante a sinterização, são anisotrópicos em relação a propriedades como expansão térmica e módulo elástico, funcionando como inclusões. A degradação da resistência ocorre devido a tensões residuais nos contornos de grão ⁸⁶.

As falhas de superfície podem ser introduzidas na cerâmica, após o processamento, como resultado das etapas de acabamento ou, acidentalmente, durante o uso. As partículas abrasivas, empregadas em operações de desbaste, polimento ou acabamento final, agem como indentadores, gerando falhas na superfície. As trincas formadas podem propagar-se através dos grãos ao longo dos planos de clivagem ou dos contornos de grão ^{45, 85, 86}.

Com a finalidade de aumentar os valores de resistência à fratura e a confiabilidade dos materiais frágeis, evitando o colapso mecânico das peças cerâmicas,

os diferentes tipos de falhas descritos acima, sejam internos ou de superfície, devem ser minimizados através do controle das condições de processamento. Além disso, a manipulação de suas características microestruturais tem sido empregada para aumentar a tenacidade à fratura dos materiais cerâmicos. Neste caso, existem mecanismos denominados mecanismos de reforço, que visam o aumento da energia necessária à propagação de uma trinca. Os mecanismos básicos são deflexão da trinca, “*crack bridging*” e mecanismos de reforço por transformação. Em alguns casos, o aumento da tenacidade à fratura só pode ser atingido às custas da resistência à fratura, tendo como exemplo o titanato de alumínio policristalino ^{45, 85, 86}.

O primeiro mecanismo apresentado, esquematizado na figura 3.4.1, compreende a *deflexão da trinca* ao longo dos contornos de grão, o que provoca a redução da intensidade de tensão média na ponta da trinca, pois a tensão passa a não ser sempre normal ao plano desta trinca.

deflexão da trinca
no contorno de grão

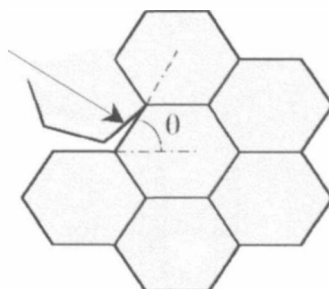


Figura 3.4.1: Esquema do mecanismo de deflexão da trinca nos contornos de grão ⁸⁵.

Em materiais policristalinos, a bifurcação das trincas ao redor dos grãos pode conduzir a um mecanismo mais eficiente de aumento da tenacidade, o “*crack bridging*”. Neste mecanismo, o aumento da tenacidade à fratura é resultante da utilização de fases de reforço, tais como whiskers, fibras contínuas ou grãos alongados. Um esquema de como estas fases de reforço conduzem a uma força de fechamento encontra-se na figura 3.4.2 ⁸⁵.

Além dos mecanismos descritos acima, que podem ser empregados para aumentar a tenacidade à fratura de cerâmicas constituídas por mais de uma fase, há os mecanismos de reforço por transformação, ou seja, que envolvem transformação de fases.

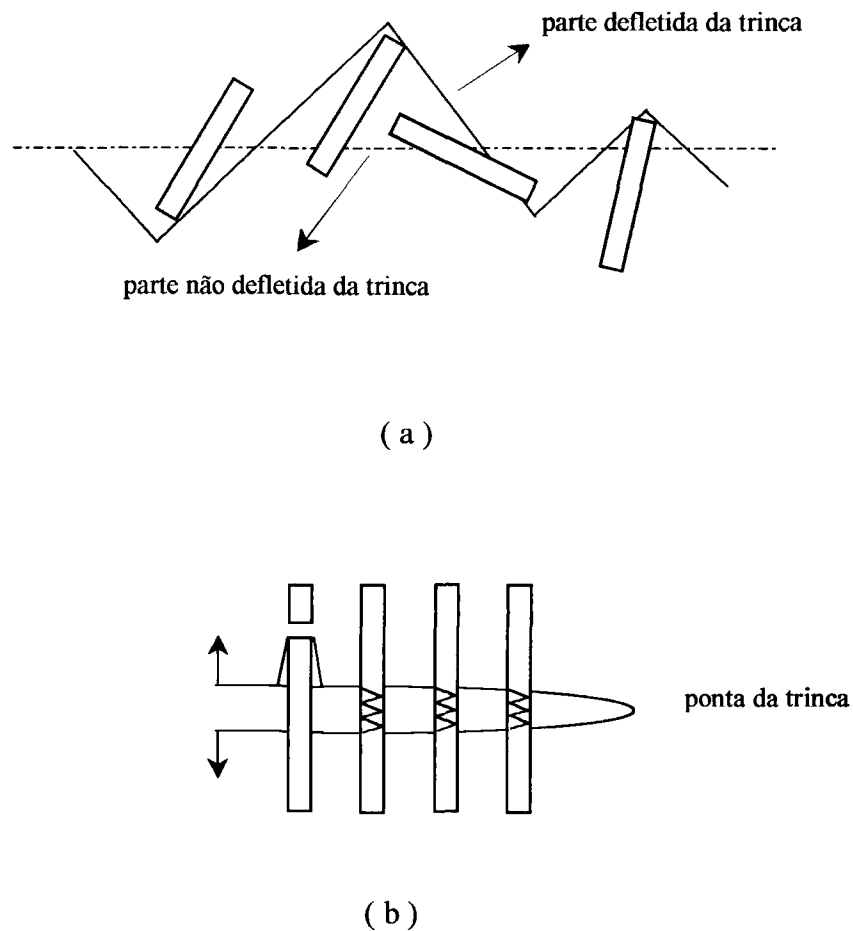


Figura 3.4.2: Esquema do mecanismo de “*crack bridging*”, utilizando dois diferentes tipos de ligamentos: grãos alongados (a) e fibras contínuas (b) ⁸⁵.

3.4.1. Reforço por Transformação

De maneira análoga à formação da martensita nos aços, o mecanismo de reforço por transformação pode ser empregado para melhorar a resistência e a tenacidade à fratura de diferentes materiais cerâmicos. Entre estes materiais estão as cerâmicas à base de dissilicato de cálcio, sulfetos refratários e sesquióxidos de lantanídeos. Dentre os materiais cerâmicos, a zircônia se destaca, devido à possibilidade de desenvolvimento de diferentes tipos de microestruturas, que resultam na produção de materiais com valores elevados de resistência mecânica e de tenacidade à fratura, baseado nos mecanismos de reforço por transformação, cuja condição básica é a retenção da fase tetragonal metaestável dos grãos contidos em uma matriz^{1,9,47}.

Os fatores mais importantes que determinam a retenção da fase tetragonal metaestável são o tamanho de grão e o estado de compressão da matriz em que se encontram as partículas tetragonais^{85,88}.

O tamanho de grão deve ser inferior a um valor crítico. Acima desse valor, a transformação da fase tetragonal para a monoclinica ocorre espontaneamente. O tamanho de grão crítico é dependente da quantidade de estabilizante adicionado, como pode ser exemplificado na figura 3.4.1.1^{1,85,88}.

O efeito da matriz, onde se encontram as partículas tetragonais, pode ser explicado, considerando-se duas situações diferentes. Se um grão está isolado, a transformação $t \rightarrow m$ ocorrerá, caso sejam fornecidas as condições de nucleação. Por outro lado, se um grão está contido em uma matriz, os grãos constituintes desta matriz exercem oposição à transformação, gerando uma energia extra de deformação, que passa a integrar a energia livre do sistema^{85,88}.

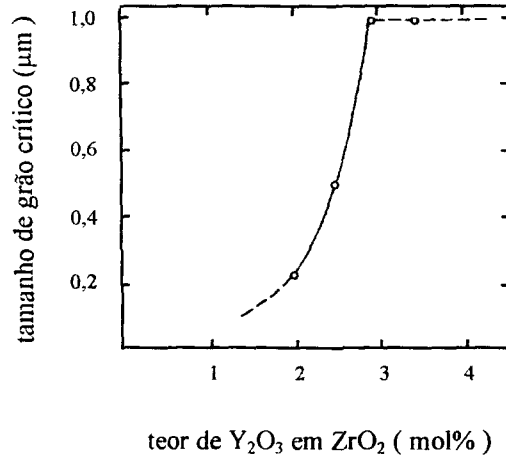


Figura 3.4.1.1: Influência do teor de ítria sobre o tamanho de grão crítico ¹.

Assim, para estudar a termodinâmica da transformação $t \rightarrow m$, LANGE ⁸⁸ considerou uma inclusão esférica de fase tetragonal livre de tensão e presente em uma matriz. A variação de energia livre de transformação da fase tetragonal para a fase monoclinica ($\Delta G_{t \rightarrow m}$), durante o resfriamento e na ausência de um campo de tensão é apresentada na equação (3.4.1.1) ^{88,4}:

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = (G_m^q - G_t^q) + (G_m^d - G_t^d) + (G_m^s - G_t^s) = \Delta G^q + \Delta G^d + \Delta G^s \quad (3.4.1.1)$$

onde:

$\Delta G_{t \rightarrow m}$ é a variação de energia livre da transformação tetragonal \rightarrow monoclinica.

ΔG^q é a variação de energia livre química, dependente da composição e da temperatura.

ΔG^d é a variação de energia livre de deformação (energia de expansão), associada à partícula transformada e à matriz. No caso, $G_t^d = 0$.

ΔG^s é a energia livre de superfície, associada à superfície da inclusão.

Para que a transformação tetragonal \rightarrow monoclínica não ocorra, ou seja, para que a fase tetragonal metaestável seja retida, a variação de energia livre $\Delta G_{t \rightarrow m}$ deve ser positiva. Portanto, como os termos da energia livre química e da energia livre de deformação são sempre negativos, para que a estabilização ocorra o termo referente à energia livre de superfície na equação acima deve ser positivo e maior do que a soma dos dois primeiros^{4, 88}.

Genericamente, com base na equação (3.4.1.1), o controle da transformação de fase tetragonal \rightarrow monoclínica pode ser atingido de várias maneiras, tais como^{4, 89}:

- *pelo aumento da ΔG^q*

Pode ser obtido simplesmente pelo aumento do teor de estabilizante. Entretanto, isto causaria a superestabilização da zircônia tetragonal, possivelmente com a formação de fase cúbica e redução significativa das propriedades mecânicas, o que não é desejado. Por esta razão, é mais adequada a adição de outros óxidos estabilizantes, como a céria.

- *pelo aumento da ΔG^d pela dispersão de uma segunda fase*

A dispersão de alumina, por exemplo, reduz a fração de fase transformada, mas não a evita totalmente. Além disso, adições de alumina criam tensões na massa cerâmica, que são prejudiciais ao comportamento de envelhecimento da zircônia tetragonal policristalina.

- *pelo aumento da ΔG^s*

Pode ser obtido pela redução do tamanho de grão. No entanto, o controle do tamanho de grão, que pode ser realizado pela redução da temperatura de calcinação ou sinterização, é conveniente apenas se os pós forem constituídos por partículas ultrafinas e altamente reativas, a fim de não prejudicar os valores de densidade dos produtos sinterizados.

- *recobrimento*

É um método efetivo para evitar o ataque de vapor d'água aos grãos tetragonais somente quando o revestimento for totalmente denso e estável. Outra desvantagem é que o processamento de revestimentos é complexo e apresenta custo elevado.

Quando o sistema estudado não envolve a dispersão de uma segunda fase e a utilização de métodos de recobrimento, só é possível controlar os parâmetros relacionados à energia livre química e de superfície. Desta maneira, o aumento da estabilidade da fase tetragonal tem sido alcançado pela adição de outro estabilizante, no caso a céria, ao sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$.

3.4.1.1. Mecanismos de reforço por transformação

Para as cerâmicas à base de zircônia de microestrutura adequada, ou seja, contendo uma distribuição apropriada de $ZrO_2 - t$ metaestável, existem três principais mecanismos que contribuem para o aumento da tenacidade à fratura, conhecidos como reforço por transformação induzida por tensão, formação de microtrincas e deflexão de trinca. A contribuição de cada um destes mecanismos depende da escala, morfologia, dispersão e fração volumétrica da $ZrO_2 - t$ metaestável. No entanto, para a zircônia o mecanismo de reforço por transformação induzida por tensão é considerado o mais significativo^{1, 9, 47, 85}.

O mecanismo de reforço por transformação é baseado na transformação induzida por tensão de partículas tetragonais metaestáveis para a forma monoclinica. A variação de volume que acompanha essa transformação cria um campo de tensão compressiva na ponta da trinca, que se opõe à propagação desta trinca. Deste modo, energia extra será requerida para que a trinca continue a se estender através da camada compressiva,

aumentando, assim, tanto a tenacidade quanto a resistência da cerâmica. Um esquema deste mecanismo é apresentado na figura 3.4.1.1.1 ^{1,9,85}.

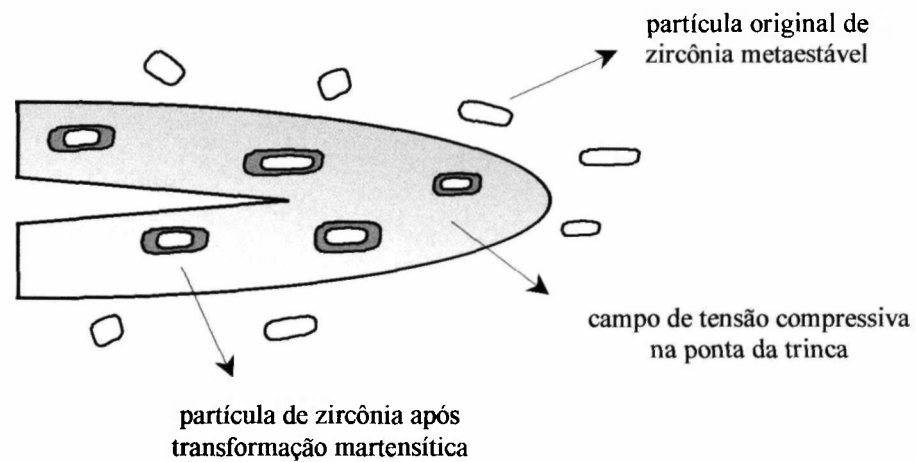


Figura 3.4.1.1.1: Esquema do mecanismo de reforço por transformação induzida por tensão das partículas metaestáveis de zircônia ⁸⁵.

Também é possível melhorar as propriedades das cerâmicas através do mecanismo de formação de microtrincas. As microtrincas podem ser geradas devido a tensões residuais decorrentes de expansão térmica ou transformação de fases, por exemplo. Regiões de baixa tenacidade, tais como contornos de grão, também são lugares preferenciais para o desenvolvimento destas trincas. Além disso, podem ocorrer espontaneamente durante o processo de fabricação. Deve-se esperar que as microtrincas resultem na formação de um campo de tensão ao redor de uma trinca maior propagante, assim como na transformação de fases induzida por tensão, reduzindo as tensões na ponta desta trinca. Este fato se dá devido à capacidade do campo gerado em dissipar ou absorver energia da trinca propagante, provocando o aumento da tenacidade à fratura da cerâmica. Este mecanismo encontra-se ilustrado na figura 3.4.1.1.2 ^{1,3,47}.

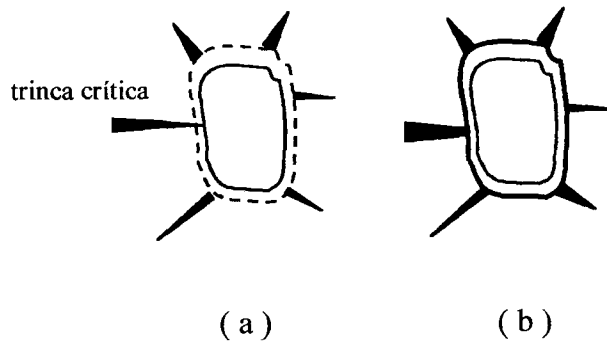


Figura 3.4.1.1.2: Esquema do mecanismo de reforço causado pela formação de microtrincas, decorrentes da transformação martensítica, ao redor das partículas de zircônia, (a). Esta trinca propagante na partícula sofre bifurcação (b), provocando o aumento da tenacidade à fratura ¹.

3.4.2. Ensaios mecânicos - Dureza Vickers

Para materiais cerâmicos com aplicação estrutural, a dureza e a tenacidade à fratura (K_{IC}) são propriedades importantes a serem consideradas. Existem várias técnicas experimentais de medida de tenacidade à fratura, no entanto, devido a sua simplicidade e natureza não-destrutiva, o método de indentação Vickers tem sido o mais comumente utilizado.

O *ensaio de dureza Vickers* compreende a aplicação de uma carga, perpendicularmente à superfície polida da amostra, por um penetrador piramidal de diamante. Devem ser realizadas várias indentações em uma mesma amostra, sendo aconselhável que a espessura desta amostra seja 20 vezes superior à soma do comprimento da trinca (l) e da semidiagonal de impressão (a). O espaçamento

mínimo entre as impressões deve ser de aproximadamente 4 vezes o valor desta somatória (c). A medida dos comprimentos das trincas deve ser realizada o mais rápido possível, a fim de minimizar os erros devido ao lento crescimento de trincas pós-indentação^{90, 91}.

A dureza da amostra pode ser dada pela razão entre a carga e a área resultante da impressão⁹²:

$$H_v = \alpha \times \frac{P}{d^2} \quad (3.4.2.1)$$

onde,

H_v é a dureza Vickers (GPa);

$\alpha = 1,8544$ (no caso de utilização de um penetrador de diamante piramidal com ângulo de inclinação de 136°);

P é a carga (N) e

d é a diagonal da impressão de base quadrada obtida (m).

Conforme já mencionado, este ensaio é uma das técnicas mais simples e utilizadas para determinação das características mecânicas de materiais frágeis, principalmente vidros e cerâmicas. Este fato se deve a uma série de vantagens apresentadas por este método, que são citadas abaixo^{92, 93}.

- emprego de amostras de tamanho pequeno, que não poderiam ser submetidas a outros testes de tenacidade à fratura;
- o ensaio requer apenas a preparação de uma amostra com superfície plana e cuidadosamente polida;
- o penetrador de diamante *Vickers* utilizado para produzir as impressões é padrão, sendo empregado, inclusive, em equipamentos universais de ensaio; e
- o ensaio é rápido e de baixo custo.

Apesar dos aspectos positivos mencionados, o cálculo dos valores de tenacidade à fratura, a partir do ensaio de impressão *Vickers*, tem sido criticado devido a uma série de erros experimentais que, no entanto, não invalidam a técnica. Algumas das questões são relacionadas aos fatores estruturais e, portanto, intrínsecos ao material^{92, 93}:

- imprecisão na medida dos comprimentos das trincas, provocada, por exemplo, pela presença de grande quantidade de poros ou por cargas de indentação muito baixas;
- os modelos matemáticos propostos de equações para cálculo da tenacidade à fratura consideram a ocorrência exclusiva de apenas um dos sistemas de trincas idealizado, o que pode não ser o caso;
- grande diferença entre os valores de tenacidade à fratura calculados a partir deste ensaio e aqueles obtidos por métodos convencionais, tais como o método da barra entalhada;
- recuperação elástica da área de impressão após remoção da carga; e
- a área da indentação é muito pequena, não possuindo nenhuma discordância, resultando em valores de dureza próximos aos de um cristal perfeito.

Existem inúmeras equações que podem ser empregadas no cálculo dos valores de tenacidade à fratura. Estas equações são classificadas em dois grupos, de acordo com o sistema de trincas produzido. Diversos tipos de trincas podem ser gerados na superfície de um material frágil, em função da carga aplicada e das propriedades do material, sendo mais comuns as trincas do tipo *Palmqvist* e as do tipo *radial – mediana*^{90, 93}.

As trincas do tipo *Palmqvist* são trincas radiais, geradas devido à aplicação de cargas baixas por indentadores agudos. Podem propagar-se paralelamente ao eixo da carga, tendo início nos vértices da impressão e permanecendo próximas à superfície. Durante o descarregamento estas trincas crescem tanto em profundidade, quanto em

comprimento. A aplicação de carga adicional conduziria à formação de outro tipo de trinca, a *radial – mediana*, que sob ação de cargas suficientemente elevadas dominaria o comportamento de fratura⁹³⁻⁹⁵.

As trincas do tipo *radial - mediana* também sofrem propagação paralela ao eixo de aplicação da carga, sendo geradas na forma de círculos ou segmentos circulares, abaixo da zona de deformação^{93,95}.

A partir de trabalhos experimentais verificou-se alguns aspectos importantes sobre o tipo de trinca resultante da aplicação de carga em um material frágil^{90,96}:

- as trincas do tipo *Palmqvist* ocorrem devido à aplicação de cargas relativamente baixas em materiais que apresentam valores elevados de tenacidade à fratura (cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina, por exemplo).
- a relação $c / a < 3$ indica sistema de trincas *Palmqvist*; enquanto $c / a > 3$, indica trincas do tipo *radial – mediana*.

Com a finalidade de identificar o perfil das trincas resultantes em determinado material pode ser realizado um polimento com pasta de diamante (granulometria 1 μm) após a aplicação da carga. Um esquema idealizado destes dois sistemas de trincas e sua aparência após o polimento é apresentado na figura 3.4.2.1^{90,91,96}.

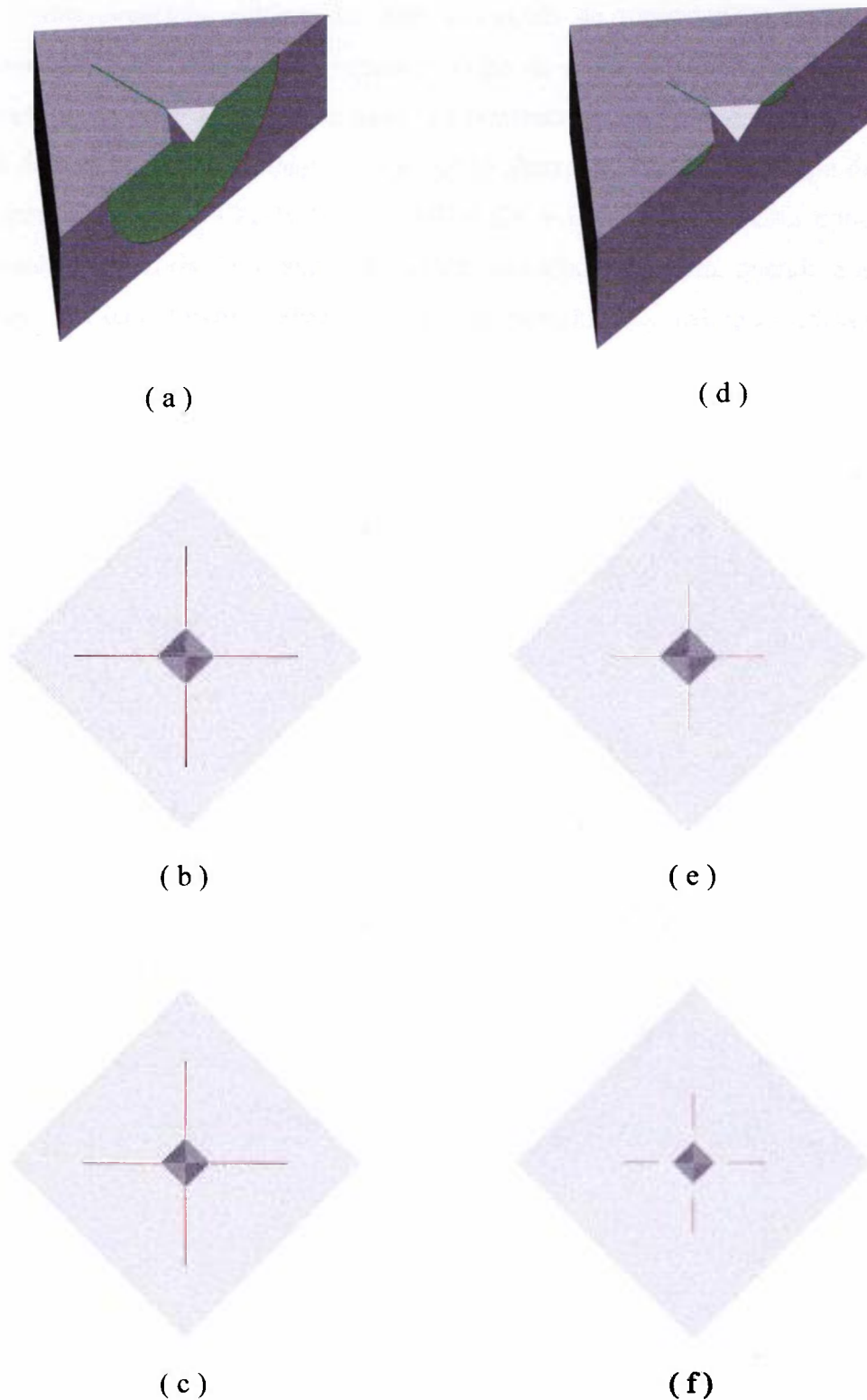


Figura 3.4.2.1: Sistema de trincas (vista isométrica) do tipo *radial - mediana* (a) e *Palmqvist* (d). As vistas de topo das impressões, antes e após polimento realizado para identificação do tipo de trinca, são apresentadas respectivamente para as trincas *radial - mediana* (b) e (c) e *Palmqvist* (e) e (f).

Várias equações, empregadas para o cálculo de tenacidade à fratura, foram desenvolvidas, sendo classificadas segundo o tipo de trinca, resultante da aplicação de carga pelo indentador *Vickers*. Em geral, as cerâmicas à base de zircônia apresentam sistema de trincas do tipo *Palmqvist*. A equação abaixo, adequada a este tipo de trinca, foi proposta por SHETTY, WRIGHT, MINCER e CLAUER⁹⁷. Esta equação foi considerada satisfatória para determinação da tenacidade à fratura, quando ensaios de impressão *Vickers* foram realizados, em substituição aos métodos convencionais de teste^{16, 90, 98}.

$$K_{IC} = 0,0319 \times \frac{P}{a \times l^{\frac{1}{2}}} \quad (3.4.2.1)$$

onde,

K_{IC} é a tenacidade à fratura (MPa.m^{1/2});

P é a carga (N);

a é o comprimento da semidiagonal de impressão (m); e

l é o comprimento da trinca (m).

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Matérias primas

As matérias primas empregadas para a preparação das soluções de partida utilizadas na etapa de co-precipitação foram:

- *hidróxido de zircônio com pureza de 99,5% em massa de $ZrO_2 + HfO_2$, produzido na Usina Piloto de Zircônio do IPEN;*
- *concentrados de terras raras leves com pureza de 90 e 98% em massa de CeO_2 , preparados por precipitação fracionada pela Nuclemon;*
- *óxido de cério com pureza de 99,9% em massa (procedência Sigma);*
- *óxido de ítrio com pureza de 99,9% em massa (procedência Aldrich);*
- *óxido de lantânio com pureza de 99,9% em massa (procedência Aldrich);*
- *óxido de neodímio com pureza de 99,9% em massa (procedência Aldrich); e*
- *óxido de praseodímio com pureza de 99,9% em massa (procedência Aldrich).*

A preparação das soluções de partida consistiu na dissolução, a quente e em meio clorídrico, dos materiais acima descritos.

4.2. Preparação dos pós de $ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3$

A *co-precipitação de hidróxidos* ou *precipitação simultânea* foi adotada, pois possibilita o controle das características físicas e químicas dos pós produzidos, além de sua economicidade. A rota de co-precipitação envolve também etapas de filtração, lavagens com água, tratamento dos precipitados com solventes orgânicos e calcinação.

O processo de co-precipitação dos hidróxidos mistos de zircônio e de terras raras consiste na adição das soluções de partida, contendo os sais correspondentes, à solução de hidróxido de amônio 3 molar, sob agitação vigorosa e constante. Com a finalidade de garantir a total precipitação dos hidróxidos em questão, o pH final do sobrenadante deve ser superior a 10. A seguir, o precipitado obtido é separado do líquido sobrenadante por filtração, sendo submetido, posteriormente, à *lavagem com água* para remoção de íons cloreto. A *lavagem com solventes orgânicos*, como etanol, é realizada para evitar a formação de aglomerados fortes, pois estas soluções apresentam menor tensão superficial que a água, reduzindo as forças capilares presentes no gel durante a secagem. Uma outra explicação possível para a eficiência do etanol em minimizar a formação dos aglomerados fortes é a repulsão eletrostática entre as partículas, causada pela presença de carga elétrica, resultante da reação, na superfície, da zircônia com o álcool⁹⁹. Para esta mesma finalidade também foi empregada a técnica de *destilação azeotrópica*, na qual o precipitado é misturado a um solvente orgânico, que forma uma mistura azeotrópica com a água a temperatura de ebulição inferior a 100 °C. A escolha do butanol como solvente mais adequado foi determinada com base em estudos anteriores¹⁰⁰, considerando-se os resultados de distribuição granulométrica, área específica e microscopia eletrônica de varredura. Para este sistema, a mistura azeotrópica, contendo 44,5% em massa de água e 55,5% em massa de butanol, é evaporada a 93 °C. Como a temperatura de ebulição do butanol (119 °C) é maior que a da água, esta é eliminada quase que totalmente.

A seguir os pós secos foram submetidos à *calcinação* a 800 °C por 1 hora. A *calcinação* é realizada para transformar hidróxidos mistos de zircônio, cério e ítrio co-precipitados em óxidos. Além da remoção de componentes voláteis, minimizando a retração interna, que pode levar ao desenvolvimento de tensões internas e, eventualmente, ruptura ou deformação do produto final, é também uma etapa importante para melhorar as características de processamento em operações tais como moagem, compactação e sinterização. Isto ocorre, pois os produtos da calcinação são constituídos por aglomerados cuja porosidade e tamanho médio também podem ser controlados, definindo-se as condições adequadas de temperatura e tempo de calcinação. Neste estudo as condições de calcinação foram definidas em função de resultados já publicados^{12, 36}.

Após a calcinação, os pós foram submetidos à *moagem*, em meio alcoólico, em moinho de bolas por aproximadamente 15 horas, utilizando-se meios de moagem de zircônia - ítria.

4.3. Caracterização dos pós

Os pós calcinados e moídos foram caracterizados química e fisicamente, empregando-se as técnicas citadas abaixo.

- *análise química por fluorescência de raios X (RIX 3000, Rigaku)*: verificação dos teores de zircônio, cério e ítrio, assim como das impurezas presentes.
- *difração de raios X (DMAX 2000, Rigaku)*: identificação da estrutura cristalina dos pós de zircônia estabilizada com ítria e óxidos de terras raras leves. Com base nesses resultados, é possível definir os teores de dopantes mais adequados à estabilização da fase tetragonal da zircônia.

- *microscopia eletrônica de varredura – MEV (XL30 Philips)*: avaliação da forma e tamanho dos aglomerados e partículas primárias.
- *distribuição granulométrica por difração a laser ou por sedimentação (Cilas granulometer ou sedigrafo 5100, Micromeritics)*: análise da distribuição do tamanho de aglomerados.
- *determinação da área específica dos pós pela técnica de adsorção gasosa – BET (Nova 1200, Quantachrome)*.
- *análise dilatométrica dos pós compactados(402 E/7, Netzsch)*: acompanhamento da cinética de sinterização, correlacionando a retração linear em função da temperatura.
- *análises termogravimétrica e térmica diferencial (STA 409, Netzsch)*: verificação da presença de componentes voláteis nos óxidos.
- *detecção da radiação de infravermelho dos produtos de combustão (CS-400, Leco)*: para análise do teor de carbono e enxofre residuais nos óxidos.

4.4. Processamento cerâmico e caracterização dos produtos sinterizados

O processamento dos pós em questão consistiu na conformação por prensagem uniaxial ou associação de prensagem uniaxial / isostática, utilizando-se pressões de 100 e 200 MPa, respectivamente. Após compactação as pastilhas foram sinterizadas a temperaturas de 1250, 1350 e 1500 °C por 1 hora.

Por sua vez, a etapa de caracterização dos produtos sinterizados englobou as técnicas abaixo relacionadas.

- *difração de raios X* para determinação das fases cristalinas presentes. A análise quantitativa de fases foi realizada empregando-se o método de Rietveld. A preparação das amostras cerâmicas envolveu o corte das pastilhas, no sentido longitudinal, seguido de polimento cuidadoso da superfície de análise (procedimento ceramográfico padrão). O polimento teve como objetivo a eliminação da camada de fase monoclinica (aproximadamente 20 μm), que pode ser formada na etapa de corte⁹¹. O método de Rietveld também fornece os parâmetros de rede da zircônia, o que permite o cálculo da densidade teórica para cada uma das composições preparadas. A densidade teórica é determinada pela relação entre a massa e o volume de uma célula unitária, segundo as equações abaixo.

$$\rho_{teórica} = \frac{m}{V} \quad (4.4.1)$$

$$m = \frac{[n_a^{cátion} (x \times PA_{Zr} + y \times PA_Y + z \times PA_{Ce} + t \times PA_{TR}) + n_a^O \times PA_O]}{N_{Avogadro}} \quad (4.4.2)$$

sendo que,

$\rho_{teórica}$ é a densidade teórica;

m é a massa por célula unitária;

V é o volume da célula unitária, sendo igual ao produto dos parâmetros de rede a , b e c , dependendo das fases presentes;

$n_a^{cátion}$ e n_a^O representa o número de átomos por célula unitária da sub-rede catiônica e do oxigênio, respectivamente;

x , y , z e t são as porcentagens molares dos óxidos de zircônio, ítrio, cério e dos elementos de terras raras leves (lantânio, neodímio ou praseodímio);

PA é o peso atômico de cada um dos elementos;

$N_{Avogadro}$ é o número de Avogadro.

- *análise microestrutural*, envolvendo a observação das superfícies de fratura e polidas das amostras sinterizadas por microscopia eletrônica de varredura e a determinação do tamanho de grão (*microscópio PMG 3, Olympus*). Para as medidas de tamanho

de grão foi empregado o método baseado na determinação do diâmetro circular equivalente de cada objeto individual, no caso um grão, em um “bitplano” selecionado da imagem (*software Omnimet Enterprise, versão 4.0*). Inicialmente a área do objeto é medida e um círculo equivalente com mesma área é calculado. O diâmetro deste círculo é o diâmetro circular equivalente do grão. A preparação das amostras compreende etapas de desbaste; polimento, empregando-se suspensões de diamante de granulometria 15, 6 e 1 μm , respectivamente; e ataque térmico a 1450 $^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos.

- *determinação da densidade aparente pela técnica baseada no princípio de Arquimedes, que utiliza a equação abaixo:*

$$\rho_{amostra} \cong \left(\frac{m_s}{m_u - m_i} \right) \rho_{\text{água}} \quad (4.4.3)$$

onde,

$\rho_{amostra}$ é a densidade aparente da amostra (g / cm^3);

m_s , m_u e m_i correspondem à massa seca, úmida e imersa da amostra, respectivamente; e

$\rho_{\text{água}}$ é a densidade da água à temperatura de medida.

- *avaliação das propriedades mecânicas - dureza e tenacidade à fratura, empregando-se o ensaio de dureza Vickers (durômetro testor 2, Wolpert).* A descrição do ensaio de dureza Vickers e a equação empregada para o cálculo da tenacidade à fratura foram apresentadas no item 3.4.2 (página 47). Sabe-se que a dureza é dependente da carga aplicada, existindo uma determinada carga a partir da qual esta grandeza se torna constante. Assim, com a finalidade de definir a carga do indentador, adotada neste trabalho, foram realizados ensaios, variando-se as cargas na faixa de 10 a 100 N. A partir dos resultados, obteve-se a curva de dureza Vickers em função da carga aplicada pelo indentador. A amostra de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria e 9 mol% de céria foi utilizada neste estudo. Ainda nesta etapa, visando identificar o tipo de trinca gerado, devido à aplicação da carga pelo indentador, foi realizado polimento empregando-se suspensão de diamante de granulometria 1 μm . Após o polimento, o tipo de trinca foi avaliado por microscopia óptica.

4.5. Testes de envelhecimento ou degradação térmica dos produtos sinterizados

Os experimentos, visando a avaliação da degradação das cerâmicas de zircônia – céria - ítria, foram realizados em um recipiente de aço inoxidável, que, por sua vez, contém um recipiente de PTFE (Teflon), onde foram colocadas as amostras imersas em água destilada. As peças empregadas, confeccionadas no IPEN, são apresentadas na figura 4.5.1. O conjunto foi mantido a 250°C por 100 horas.

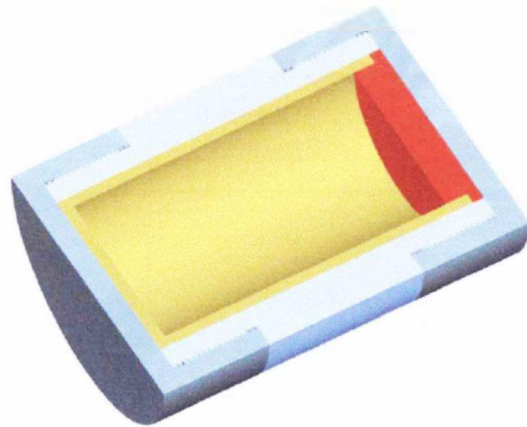
Posteriormente, as amostras envelhecidas foram caracterizadas por análises de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e avaliação das propriedades mecânicas por ensaios de dureza Vickers. Os resultados obtidos foram comparados àqueles das amostras que não foram submetidas aos testes de envelhecimento.

A figura 4.5.2 apresenta um esquema das etapas realizadas para síntese e processamento dos pós cerâmicos, assim como a caracterização das amostras obtidas.

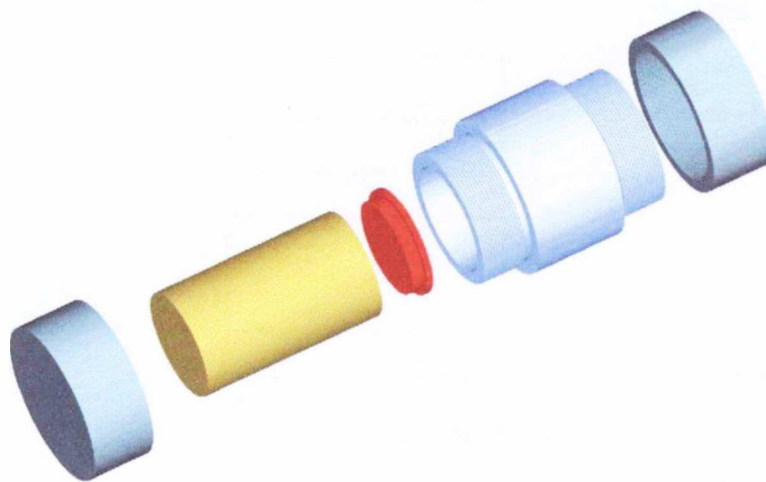
4.6. Programação dos experimentos realizados

Os experimentos realizados neste trabalho foram divididos em duas séries:

- *definição das condições de processamento e da composição das amostras de zircônia – céria – ítria; e*
- *avaliação da influência dos elementos de terras raras leves nas cerâmicas de zircônia – céria – ítria.*



(a)



(b)

Figura 4.5.1: Esquema das peças empregadas nos ensaios de degradação térmica das cerâmicas à base de zircônia, onde (a) representa a vista isométrica e (b), a vista explodida.

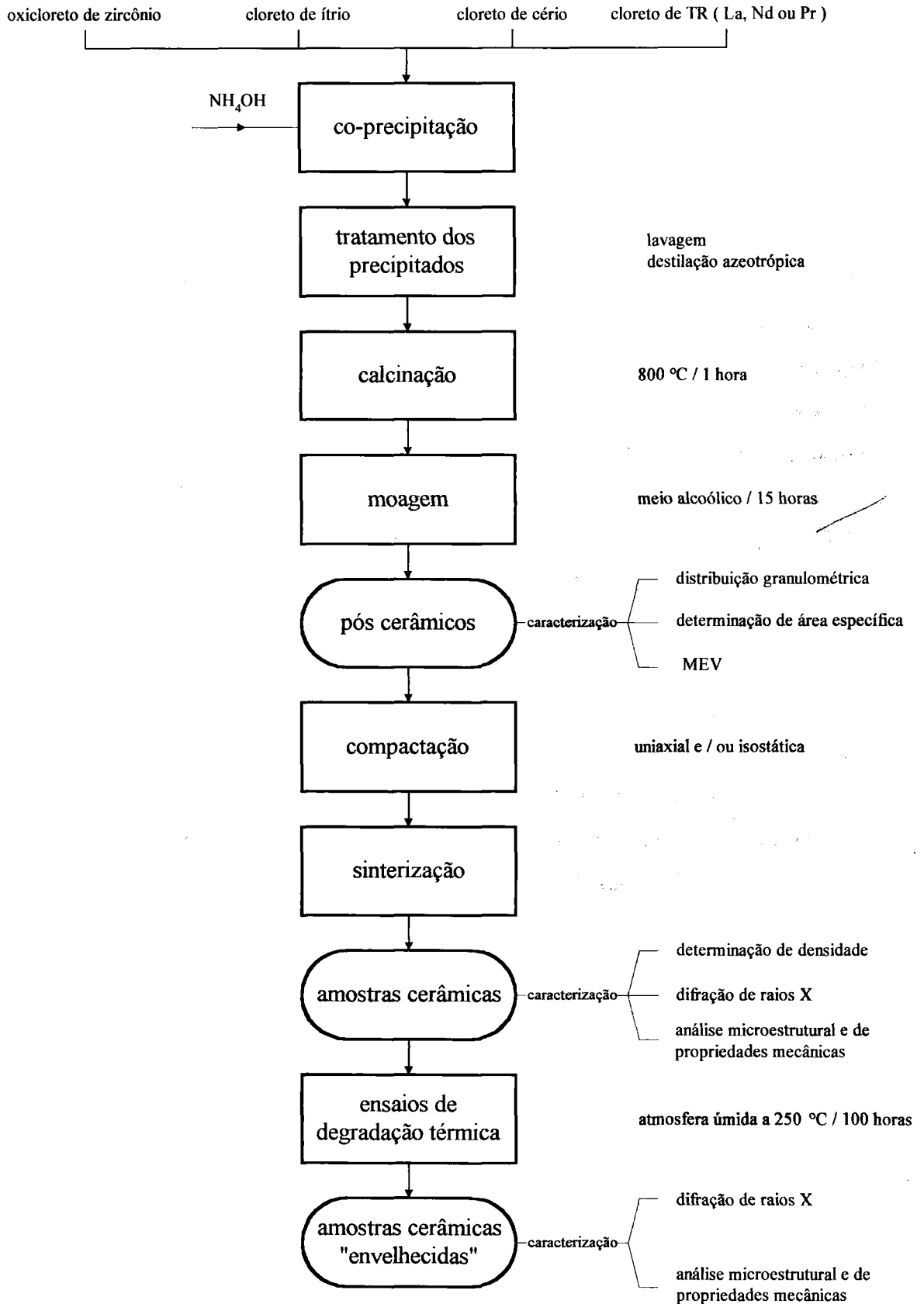


Figura 4.5.2: Esquema da metodologia adotada para síntese, processamento e caracterização das amostras cerâmicas.

4.6.1. Definição das condições de processamento e da composição das amostras de zircônia – céria – ítria

Nesta etapa da pesquisa, as matérias primas empregadas para preparação das amostras de zircônia – céria – ítria foram soluções de oxiclreto de zircônio, de cloreto de ítrio e de cloreto de cério contendo 98% em massa de CeO_2 . Inicialmente procurou-se definir as condições de processamento cerâmico dos pós disponíveis. Esta avaliação foi realizada em função dos valores de densidade aparente e observação das superfícies de fratura por microscopia eletrônica de varredura. Com este objetivo foram conformadas pastilhas por compactação uniaxial (U) ou associação de compactação uniaxial / isostática (U / I), que foram sinterizadas a 1250, 1350 e 1500 °C por 1 hora. A composição escolhida para realização deste estudo foi a zircônia dopada com 3 mol% de ítria e 9 mol% de céria (3Y9Ce). Esta faixa de temperatura, adotada para os testes de sinterização, foi definida em função dos resultados de dilatométrica da amostra de zircônia estabilizada com 2 mol% de ítria e 10 mol% de céria (2Y10Ce), preparada por compactação uniaxial e associação de prensagem uniaxial / isostática. Também foram realizadas análises térmicas e de teor de carbono e enxofre para verificação da presença destas impurezas que, possivelmente, são liberadas durante a sinterização e que podem prejudicar a densificação das cerâmicas.

Ainda com a finalidade de demonstrar o comportamento de degradação das propriedades mecânicas, em ambiente úmido e a baixas temperaturas, das cerâmicas de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria, preparou-se pós cerâmicos e pastilhas deste material, que foram submetidas a ensaios de dureza Vickers e de envelhecimento.

Após definição das condições mais adequadas ao processamento cerâmico dos pós inicialmente produzidos, amostras cerâmicas foram preparadas com a finalidade de determinar as composições do sistema zircônia – céria – ítria que resultassem em peças cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina com boas propriedades mecânicas e estabilidade térmica, mesmo após envelhecimento hidrotérmico.

A tabela 4.6.1.1 apresenta a composição molar dos pós sintetizados e suas respectivas codificações. As composições apresentadas nesta tabela foram subdivididas da seguinte forma:

- zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria;
- *influência da adição de ítria*, onde o teor de céria foi fixado e o de ítria, variado na faixa de 1 a 4 mol%; e
- *influência da adição de céria*, onde, neste caso, o teor de ítria foi fixado e o de céria, variado na faixa de 5 a 10 mol %.

Tabela 4.6.1.1: Composição molar dos pós de zircônia – céria – ítria preparados na primeira série de experimentos.

código da amostra	composição (mol%)		
	ZrO ₂	CeO ₂	Y ₂ O ₃
Z3Y	97	0	3
1Y9Ce	90	9	1
2Y9Ce	89	9	2
3Y9Ce	88	9	3
4Y9Ce	87	9	4
2Y5Ce	92,5	5,5	2
2Y7Ce	91	7	2
2Y9Ce	89	9	2
2Y10Ce	88	10	2

4.6.2. Avaliação da influência dos elementos de terras raras leves nas cerâmicas de zircônia - céria - ítria

Para a preparação dos pós com as composições definidas na primeira etapa do trabalho experimental, além das soluções de oxiclreto de zircônio e de cloreto de ítrio, foram utilizadas:

- soluções de cloreto de cério, contendo 90, 98 e 99,9% em massa de CeO_2 , formando *sistemas ternários* zircônia - céria - ítria; e
- soluções contendo cada um dos elementos de terras raras leves envolvidos, resultando nos seguintes *sistemas quaternários*: zircônia - céria - ítria - lantânia, zircônia - céria - ítria - neodímia e zircônia - céria - ítria - praseodímia.

A tabela 4.6.2.1 mostra a relação de amostras preparadas, seus respectivos códigos e composição molar.

As misturas sintéticas citadas na tabela 4.6.2.1 foram produzidas com a finalidade de avaliar a influência individual dos elementos de terras raras leves. Foram preparadas três diferentes misturas sintéticas, cada uma delas contendo 90% em massa de céria, sendo o restante representado por lantânia, neodímia e praseodímia, respectivamente. Na tabela 4.6.2.2 são apresentadas as composições molares dos óxidos de terras raras leves nas amostras preparadas empregando-se estas misturas sintéticas.

Tabela 4.6.2.1: Código e composição molar nominal dos pós preparados para avaliação da influência dos elementos de terras raras leves nas cerâmicas de zircônia – céria – ítria.

código da amostra	procedência do concentrado de CeO ₂	composição (mol%)		
		ZrO ₂	Y ₂ O ₃	CeO ₂ + óxido de TR
3Y9Ce-99	99% CeO ₂	88	3	9
2Y10Ce-99	99% CeO ₂	88	2	10
3Y9Ce-98	precipitação fracionada, contendo 98% em CeO ₂	88	3	9
2Y10Ce-98	precipitação fracionada, contendo 98% em CeO ₂	88	2	10
3Y9Ce-90	precipitação fracionada, contendo 90% em CeO ₂	88	3	9
2Y10Ce-90	precipitação fracionada, contendo 90% em CeO ₂	88	2	10
3Y9Ce-La	mistura sintética	88	3	9
2Y10Ce-La	mistura sintética	88	2	10
3Y9Ce-Nd	mistura sintética	88	3	9
2Y10Ce-Nd	mistura sintética	88	2	10
3Y9Ce-Pr	mistura sintética	88	3	9
2Y10Ce-Pr	mistura sintética	88	2	10

*TR representa os elementos lantânio, neodímio ou praseodímio.

Tabela 4.6.2.2: Composição molar nominal dos óxidos de terras raras leves nos pós de zircônia – céria – ítria obtidos a partir das misturas sintéticas.

código da amostra	composição (mol%)			
	CeO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁
3Y9Ce-La	8,5	0,5	-	-
2Y10Ce-La	9,4	0,6	-	-
3Y9Ce-Nd	8,5	-	0,5	-
2Y10Ce-Nd	9,5	-	0,5	-
3Y9Ce-Pr	8,8	-	-	0,2
2Y10Ce-Pr	9,8	-	-	0,2

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Definição das condições de processamento e da composição das amostras de zircônia - céria - ítria

5.1.1. Caracterização dos pós

Os resultados das análises de fluorescência de raios X (tabela 5.1.1.1) mostram que a técnica de co-precipitação, adotada no presente trabalho para síntese dos pós cerâmicos, tem sido adequada para obtenção de amostras nas composições desejadas. É importante ressaltar, conforme mencionado anteriormente, que foi utilizado, como solução de partida, concentrado de cério, contendo 98% em massa de CeO_2 . Neste caso, ainda deve ser considerado para o balanço de massa um pequeno teor dos outros elementos de terras raras leves, que não se encontra indicado na tabela abaixo.

Tabela 5.1.1.1: Composição nominal e real, determinada por análises de fluorescência de raios X, dos pós de zircônia - céria - ítria.

código da amostra	composição nominal (mol%)			composição real (mol%)		
	ZrO ₂ + HfO ₂	CeO ₂	Y ₂ O ₃	ZrO ₂ + HfO ₂	CeO ₂	Y ₂ O ₃
Z3Y	97	0	3	96,1	0	2,8
1Y9Ce	90	9	1	87,8	8,1	1,1
2Y9Ce	89	9	2	83,8	9,8	3,0
3Y9Ce	88	9	3	84,0	8,3	3,5
4Y9Ce	87	9	4	83,4	8,0	4,5
2Y5Ce	92,5	5,5	2	89,0	5,4	2,4
2Y7Ce	91	7	2	87,5	6,4	2,0
2Y9Ce	89	9	2	83,8	9,8	3,0
2Y10Ce	88	10	2	84,7	9,6	2,4

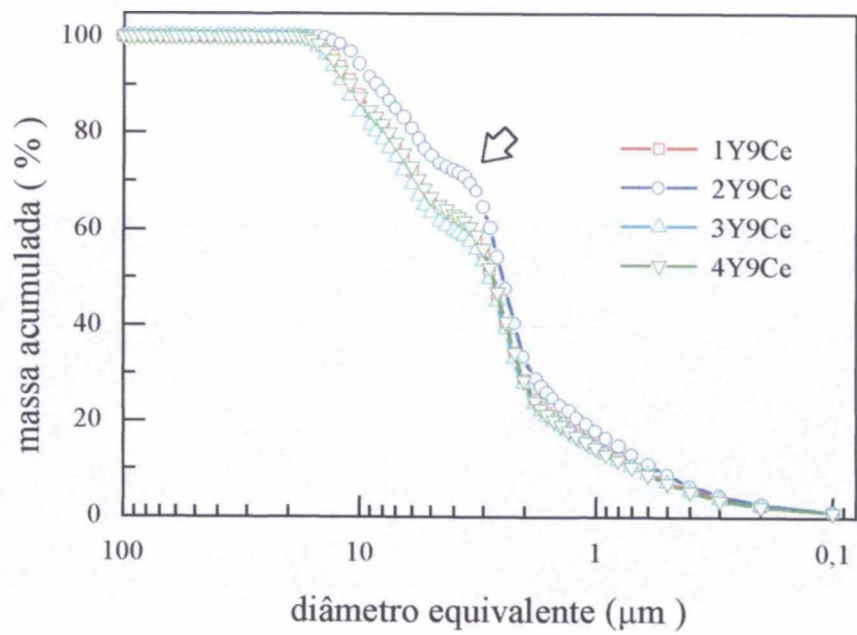
Verificou-se, a partir das curvas de distribuição granulométrica, obtidas por difração a laser (figura 5.1.1.1), que o tamanho médio de aglomerado foi da ordem de 2 μm para todas as amostras. A pequena alteração observada nas curvas, indicada pelas setas, revela uma tendência ao comportamento bimodal. Os óxidos obtidos são constituídos por aglomerados distribuídos em uma ampla faixa de tamanho (10 a 0,1 μm). A amostra de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria apresenta comportamento similar.

A presença de aglomerados constituídos por partículas submicrométricas pode ser verificada nas micrografias dos pós, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (figura 5.1.1.2). A larga faixa de distribuição de tamanho de aglomerados é confirmada nesses resultados.

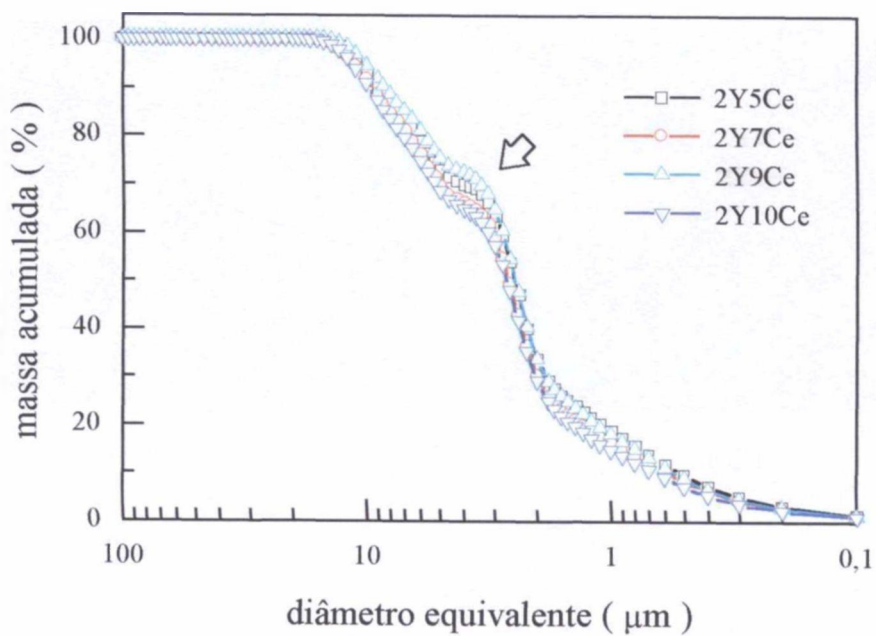
Os valores de área específica, determinados pelo método de adsorção gasosa (BET), são elevados, na faixa de 40 – 60 m^2 / g , indicando a boa reatividade dos pós cerâmicos preparados. A tabela 5.1.1.2 apresenta os valores de área específica obtidos.

Tabela 5.1.1.2: Valores de área específica, determinados por análises de adsorção gasosa, dos pós cerâmicos de zircônia estabilizada.

amostra	área específica (m^2 / g)
Z3Y	54,2
1Y9Ce	42,8
2Y9Ce	53,9
3Y9Ce	54,5
4Y9Ce	59,5
2Y5Ce	50,8
2Y7Ce	44,6
2Y9Ce	53,9
2Y10Ce	59,1

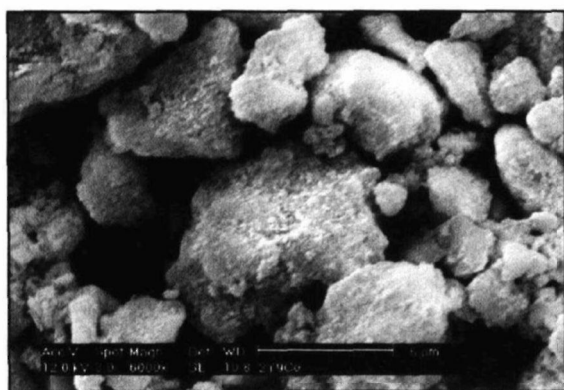


(a)

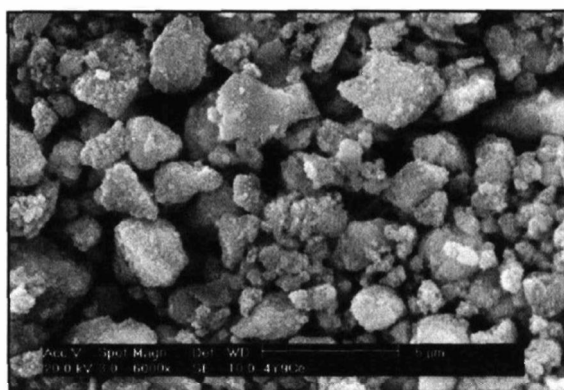


(b)

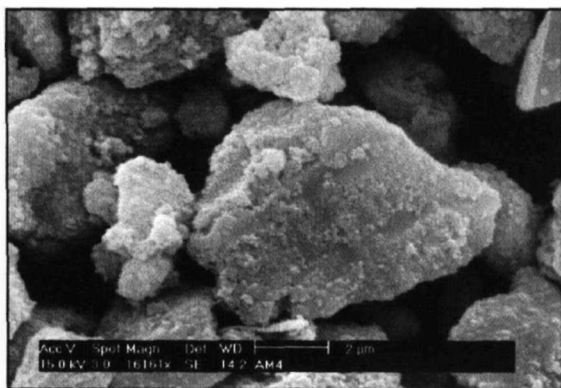
Figura 5.1.1.1: Curvas de distribuição granulométrica de pós de zircônia – céria - ítria obtidos após calcinação a 800°C / 1 hora e submetidos à moagem em moinho de bolas.



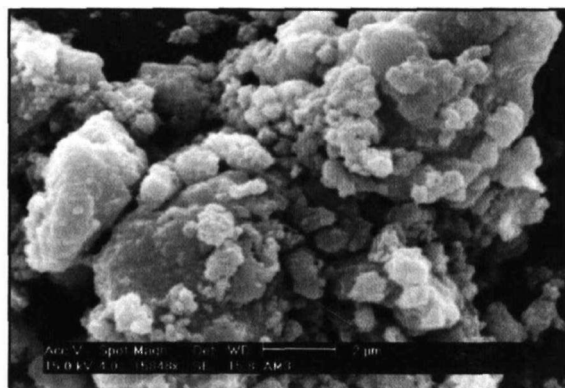
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.1.1.2: Micrografias, obtidas por MEV, das amostras 2Y9Ce (a), 4Y9Ce (b), 2Y10Ce (c) e 2Y7Ce (d), referentes aos pós de zircônia – céria – ítria .

Em relação às fases presentes nos pós de zircônia – céria – ítria, constatou-se, a partir das análises de difração de raios X, que todas as amostras apresentam estrutura predominantemente tetragonal, indicada, quando é utilizado radiação Cu-K α , por um pico intenso em $2\theta = 30^\circ$, com traços de fase monoclinica ($2\theta = 28^\circ$). A figura 5.1.1.3 mostra os difratogramas de raios X dos pós, preparados para verificar o efeito da adição de céria nas cerâmicas de zircônia – céria – ítria, exemplificando o comportamento descrito acima.

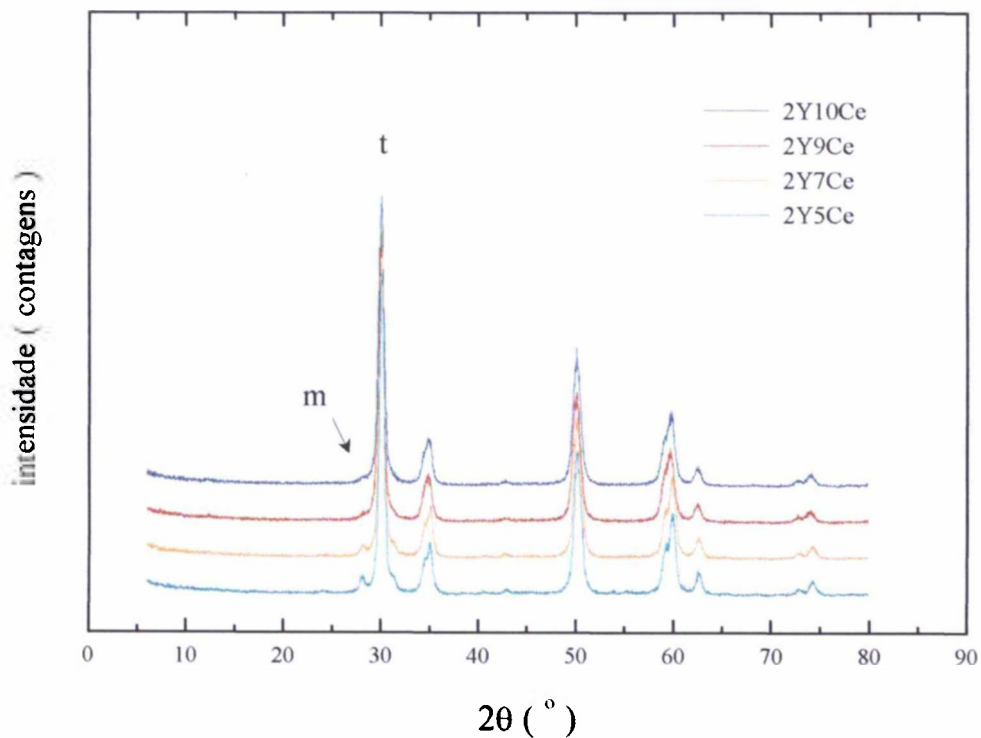
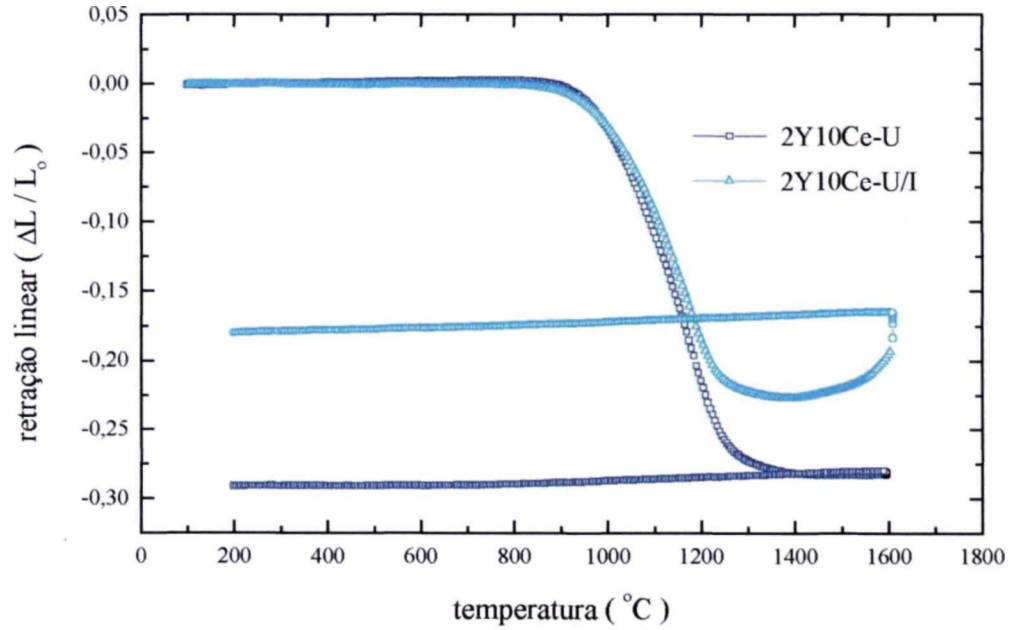


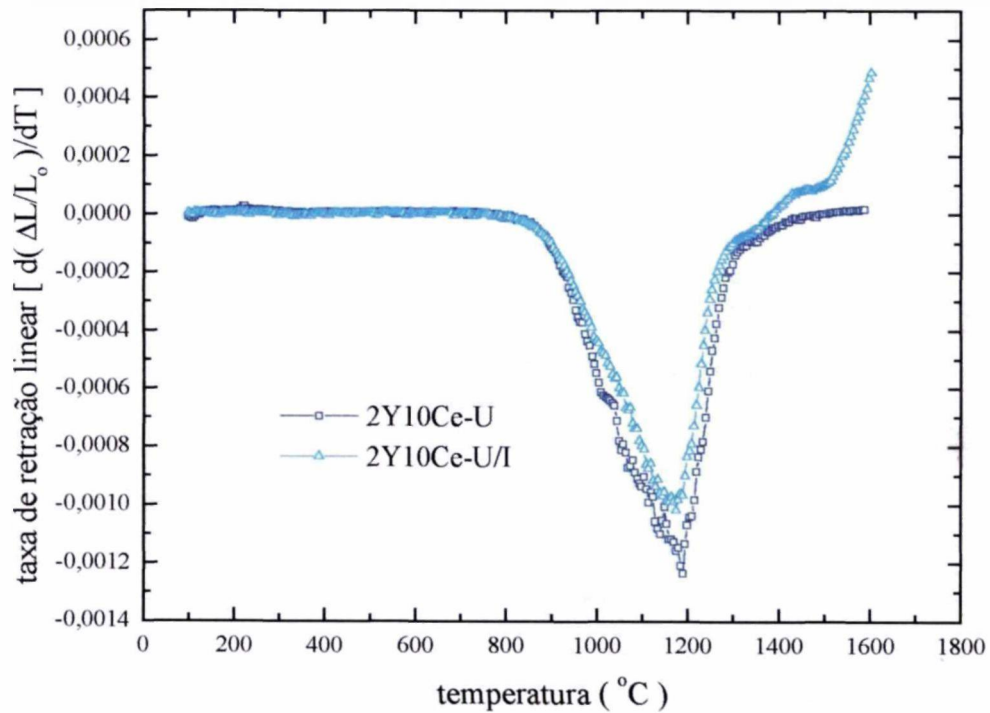
Figura 5.1.1.3: Difratogramas de raios X dos pós cerâmicos de zircônia – céria – ítria (série 1).

5.1.2. Definição das condições de processamento cerâmico

O comportamento de densificação foi avaliado por dilatometria para a amostra 2Y10Ce, submetida à moagem em moinho de bolas e compactada por prensagem uniaxial ou associação de prensagem uniaxial e isostática. Os resultados obtidos, apresentados na figura 5.1.2.1, mostram que, em ambos os casos, a temperatura de máxima taxa de retração linear é cerca de 1200 °C. Acima de 1300 °C, no entanto, observou-se uma expansão na amostra conformada por prensagem uniaxial e isostática. Este comportamento, também observado para cerâmicas de zircônia – ítria, foi associado à liberação de impurezas de carbono e enxofre, durante a sinterização, prejudicando a densificação ¹⁰¹⁻¹⁰⁴. É importante ressaltar que o carbono é proveniente do álcool, utilizado nas etapas de tratamento dos precipitados, mas, sua presença não exerce efeito deletério na densificação das amostras ¹⁰². As impurezas de enxofre, por sua vez, são provenientes da solução de oxiclreto de zircônio, empregada na precipitação, sendo consideradas as responsáveis pela baixa densidade observada para as amostras prensadas isostaticamente. Com a finalidade de comprovar a presença de impurezas voláteis (carbono e enxofre), nos pós de partida, foram realizadas análises termogravimétricas do pó calcinado a 800 °C por 1 hora. A figura 5.1.2.2 representa a curva referente a esta análise. Na faixa de 100 a 400 °C observa-se perda de massa em torno de 0,4%, decorrente, possivelmente, da liberação de carbono como CO₂ e grande quantidade de água. Outra variação na massa (0,5%) foi observada a temperaturas acima de 1000 °C. Neste caso atribuiu-se a perda de massa à liberação de enxofre, na forma de SO₃. Os resultados de análise de teor de carbono e enxofre, obtidos pela técnica de detecção da radiação de infravermelho dos produtos de combustão, confirmam a presença de carbono e enxofre residuais nos pós de partida, mesmo após calcinação.



(a)



(b)

Figura 5.1.2.1: Curvas de retração linear (a) e de taxa de retração linear (b) em função da temperatura de sinterização da amostra 2Y10Ce, cujo pó foi submetido à moagem em moinho de bolas e compactação uniaxial (U) e associação de prensagem uniaxial e isostática (U/I).

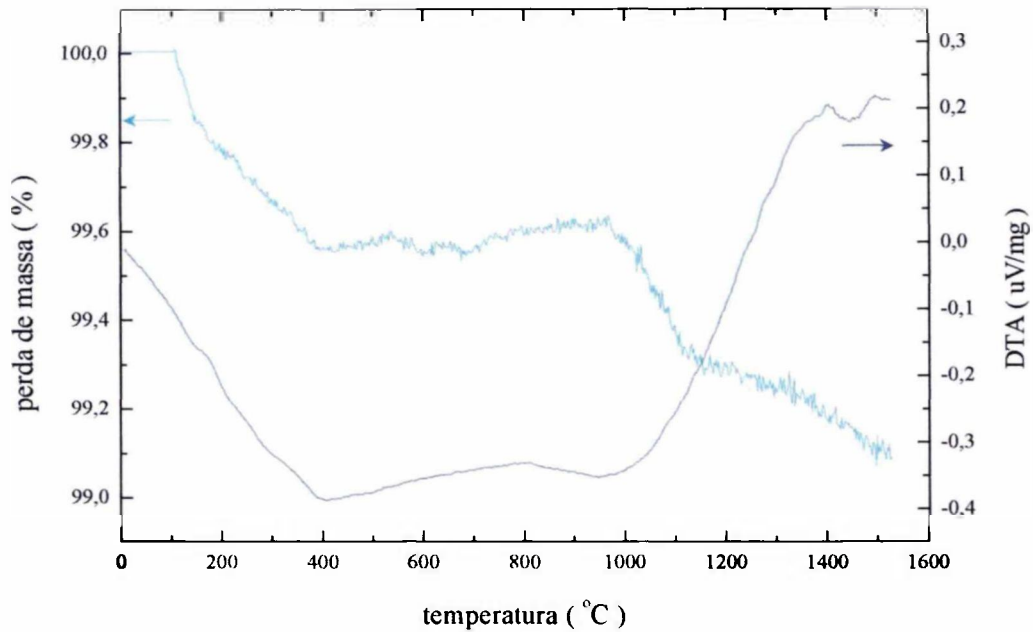


Figura 5.1.2.2: Curvas referentes às análises termogravimétrica e térmica diferencial (DTA) da amostra 1Y9Ce, calcinada a 800 °C por 1 hora.

As superfícies de fratura das cerâmicas de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria e 9 mol% de céria, empregadas para definição das condições de processamento mais adequadas, encontram-se na figura 5.1.2.3. As cerâmicas sinterizadas a temperaturas mais baixas (1250 e 1350 °C) apresentam microestrutura constituída por grãos menores (da ordem de 0,3 μm), mas ainda pouco definidos. A 1500 °C observa-se a presença de grão maiores (aproximadamente 0,5 μm), no entanto, com uma forma bem definida e uniforme. Pode-se notar que as amostras obtidas a partir de compactação uniaxial + isostática apresentam porosidade elevada, principalmente quando sinterizadas à temperatura de 1500 °C, em relação às conformadas apenas uniaxialmente. Estas afirmações concordam com os valores de densidade aparente, apresentados na tabela 5.1.2.1.

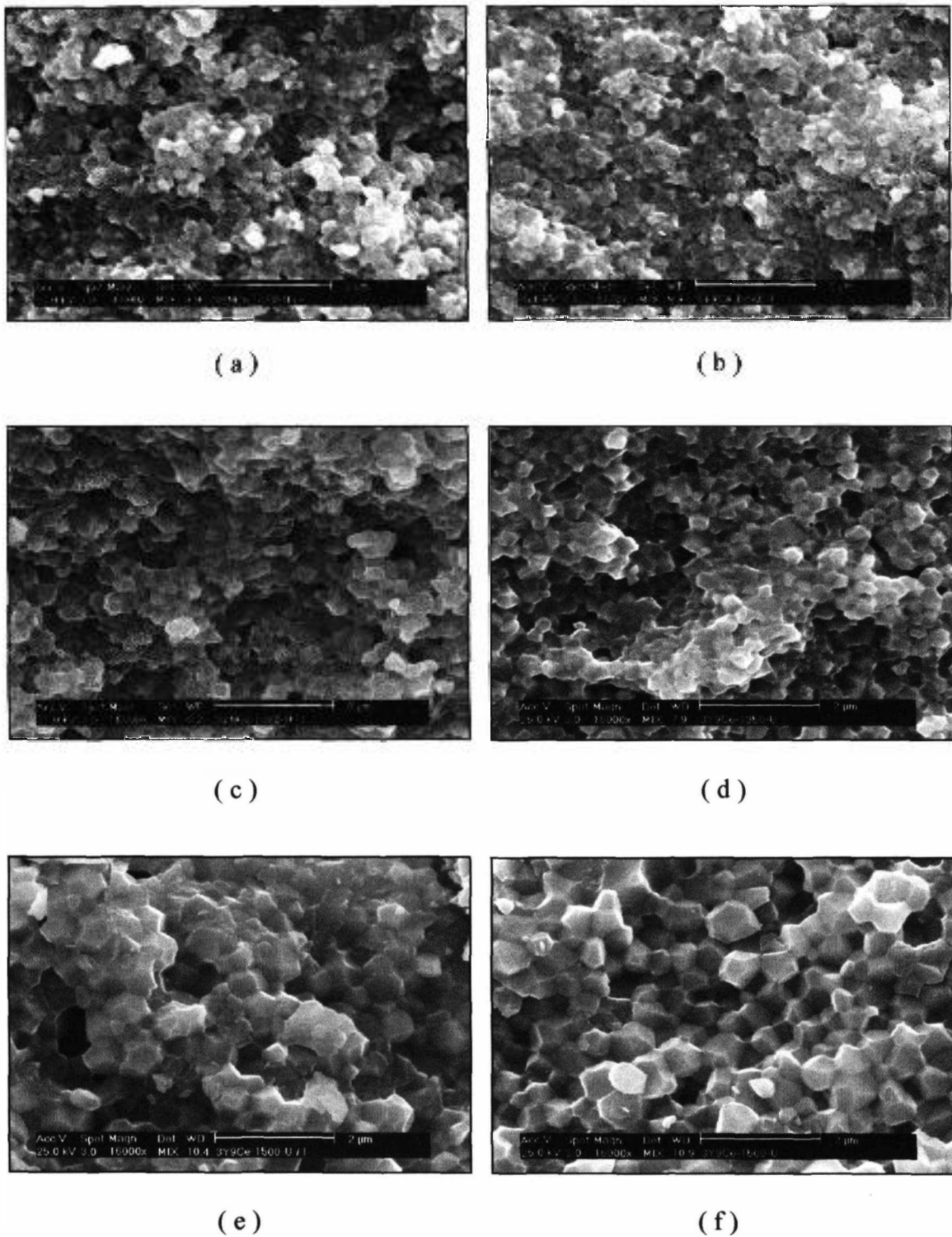


Figura 5.1.2.3: Micrografias, obtidas por MEV, das superfícies de fratura de amostras 3Y9Ce, conformadas por associação de prensagem uniaxial e isostática (a), (c) e (e) ou prensagem uniaxial (b), (d) e (f) e sinterizadas nas seguintes condições: 1250, 1350 e 1500 °C / 1 hora, respectivamente.

Tabela 5.1.2.1: Valores de densidade geométrica a verde e aparente, determinados pelo princípio de Arquimedes, de amostra de zircônia – céria – ítria.

condição de sinterização	ρ_{verde} (g / cm ³)		ρ_{aparente} (g / cm ³)	
	3Y9Ce-U	3Y9Ce-U/I	3Y9Ce-U	3Y9Ce-U/I
1250 °C/1h	2,03 ± 0,01	2,82 ± 0,01	5,81 ± 0,02	5,89 ± 0,02
1350 °C/1h	2,07 ± 0,01	2,82 ± 0,01	5,76 ± 0,05	5,87 ± 0,01
1500 °C/1h	1,86 ± 0,01	2,82 ± 0,01	6,06 ± 0,01	5,38 ± 0,01

Como esperado, o emprego de pressões mais elevadas, devido à realização de prensagem isostática, resulta em maiores valores de densidade a verde. No entanto, o efeito benéfico na densificação das amostras, resultante do emprego da prensagem isostática, ocorre apenas a temperaturas mais baixas (1250 e 1350 °C). Amostras cerâmicas de maior densidade foram produzidas a partir da conformação dos pós por prensagem uniaxial e sinterização a 1500 °C por 1 hora. O comportamento de redução da densidade em temperaturas superiores (1500 °C), quando é realizada a associação da prensagem isostática à uniaxial, pode ser explicado por três diferentes hipóteses. A primeira está relacionada à predominância de um mecanismo que favoreça o crescimento de grão em detrimento da remoção da porosidade. Neste caso, existe a possibilidade de ter ocorrido o crescimento exagerado de grão ou recristalização secundária, o que causaria a criação de um estágio final em que não ocorre retração até que as amostras atinjam os limites da densidade teórica, como seria esperado. A recristalização secundária tende a ocorrer em amostras que apresentam poros fechados, não interceptados pelos contornos de grão ¹⁰⁵. A porosidade resultante nas amostras também pode ter sido provocada pela presença de aglomerados nos pós de partida, constituídos por partículas finas, que podem sofrer sinterização diferencial, gerando tensões no compacto. O resultado pode ser a formação de grãos maiores ou de vazios e poros ao redor dos aglomerados ⁸⁵. No entanto, estas duas primeiras hipóteses podem ser excluídas, pois não foram observadas heterogeneidades, como por exemplo, grãos muito grandes, na microestrutura das cerâmicas. Assim, foi assumido que as impurezas de enxofre, presentes nos pós de partida, são as responsáveis pela baixa taxa

de densificação das amostras, devido a sua volatilização, na forma de SO_3 , durante a sinterização. A utilização de pressões elevadas, o que ocorre com a prensagem isostática, intensifica o problema de aprisionamento de gases, devido aos maiores valores de densidade a verde, como já citado anteriormente.

Assim, com base nos resultados apresentados, visando utilizar os insumos à base de zircônia disponíveis, foram adotadas as seguintes condições de processamento para os pós de zircônia estabilizada nas etapas seguintes deste trabalho:

- conformação por prensagem uniaxial e
- sinterização a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ / 1 hora.

5.1.3. Definição da composição das cerâmicas de zircônia - céria - ítria **Caracterização das amostras sinterizadas**

A caracterização mecânica das cerâmicas de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria demonstrou que este material apresenta baixa estabilidade da fase tetragonal a baixas temperaturas e em ambiente úmido. Antes dos testes de degradação térmica, os valores calculados de dureza Vickers e de tenacidade à fratura foram 10,1 GPa e $10\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectivamente. Assim como verificado na literatura ⁷⁷⁻⁸³, após envelhecimento, estas amostras perderam totalmente a integridade física, devido à degradação de suas propriedades mecânicas, provocada pela transformação da fase tetragonal para a monoclinica.

Na tabela 5.1.3.1 encontram-se, para as amostras referentes ao estudo da influência do teor de ítria, os valores de densidade, calculados pelo princípio de

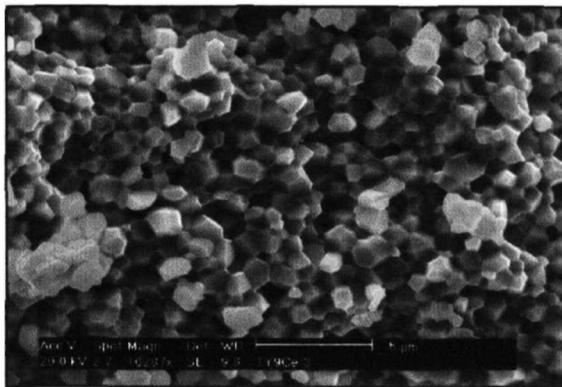
Archimedes, e os valores de dureza e de tenacidade à fratura das pastilhas sinterizadas, antes e após os testes de envelhecimento a 250 °C por 100 horas em atmosfera úmida.

Tabela 5.1.3.1: Influência da adição de ítria na densidade aparente, na dureza Vickers e na tenacidade à fratura, antes e após envelhecimento hidrotérmico a 250 °C por 100 horas.

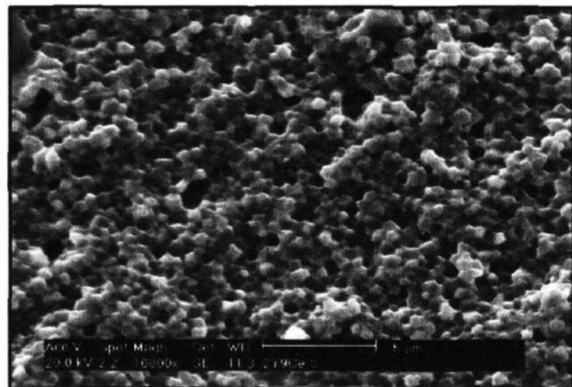
amostra	ρ_{aparente} (g / cm ³)	antes do envelhecimento		depois do envelhecimento	
		H _v (GPa)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})	H _v (GPa)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
1Y9Ce	5,98 ± 0,03	9,5 ± 0,3	9,2 ± 0,9	degradada	degradada
2Y9Ce	6,00 ± 0,04	12,6 ± 0,2	5,1 ± 0,1	12,4 ± 0,2	4,9 ± 0,2
3Y9Ce	6,03 ± 0,05	12,9 ± 0,1	4,9 ± 0,1	12,5 ± 0,1	4,8 ± 0,1
4Y9Ce	5,94 ± 0,02	12,5 ± 0,2	4,2 ± 0,1	13,0 ± 0,1	4,6 ± 0,1

Pode ser observado que a densidade e a dureza Vickers aumentam quando o teor de ítria varia de 1 a 3 mol%; enquanto, a tenacidade à fratura diminuem. As micrografias das superfícies de fratura das amostras (figura 5.1.3.1), obtidas por microscopia eletrônica de varredura, mostram uma redução significativa do tamanho de grão com o aumento da adição de ítria. Esses resultados concordam com os da literatura, que consideram que a adição de ítria contribui para a redução do tamanho de grão ⁷. Neste caso, estas amostras também apresentaram maiores valores de densidade e, portanto, maior dureza. Menor densidade e, em consequência, menor dureza Vickers foi atingida para a amostra de zircônia estabilizada com 4 mol% de ítria e 9 mol% de céria. Isto se deve, provavelmente, à presença de pequena quantidade de grãos cúbicos (indicados pelas setas nas micrografias), como pode ser verificado na figura 5.1.3.1 (d). De acordo com o diagrama de equilíbrio de fases do sistema ZrO₂ - CeO₂ - Y₂O₃ esta composição resulta em uma mistura de fases tetragonal + cúbica ⁸⁴. Após os testes de envelhecimento, concluiu-se, a partir dos dados obtidos, que não houve mudança significativa das propriedades mecânicas, exceto para a amostra 1Y9Ce, cujas propriedades mecânicas degradaram completamente.

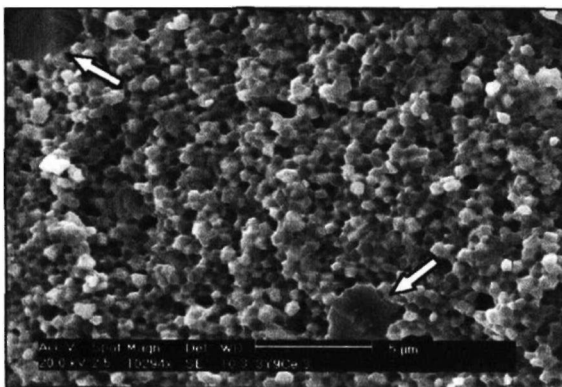
O teor de dopante empregado nesta amostra não foi suficiente para estabilizar totalmente a fase tetragonal, sendo observada quantidade apreciável de fase monoclinica nos difratogramas de raios X das amostras sinterizadas (figura 5.1.3.2). Esta amostra apresenta elevada tenacidade à fratura ($9,2 \text{ MPa.m}^{1/2}$), em comparação às outras cerâmicas estudadas neste trabalho ($5 \text{ MPa.m}^{1/2}$), em virtude da possibilidade de ocorrência do mecanismo de reforço por transformação. Em relação às outras amostras desta série (2Y9Ce e 3Y9Ce), observa-se que a estrutura predominante é a tetragonal, sem indicação da presença de fase monoclinica.



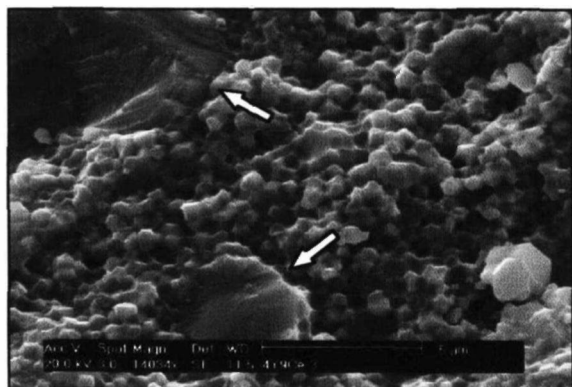
(a)



(b)

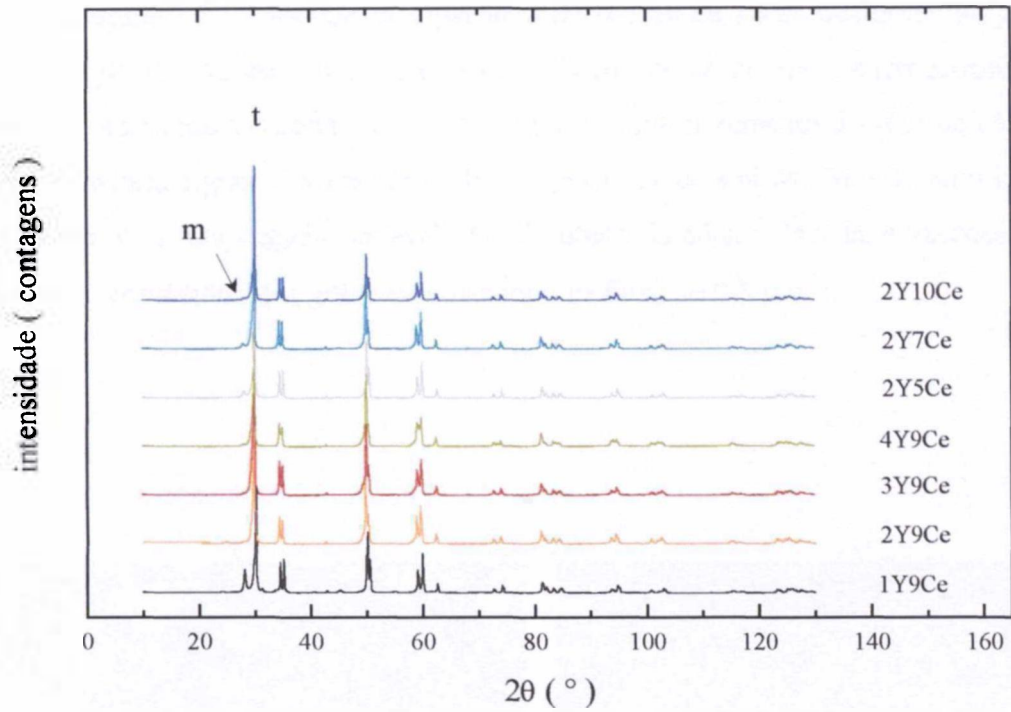


(c)

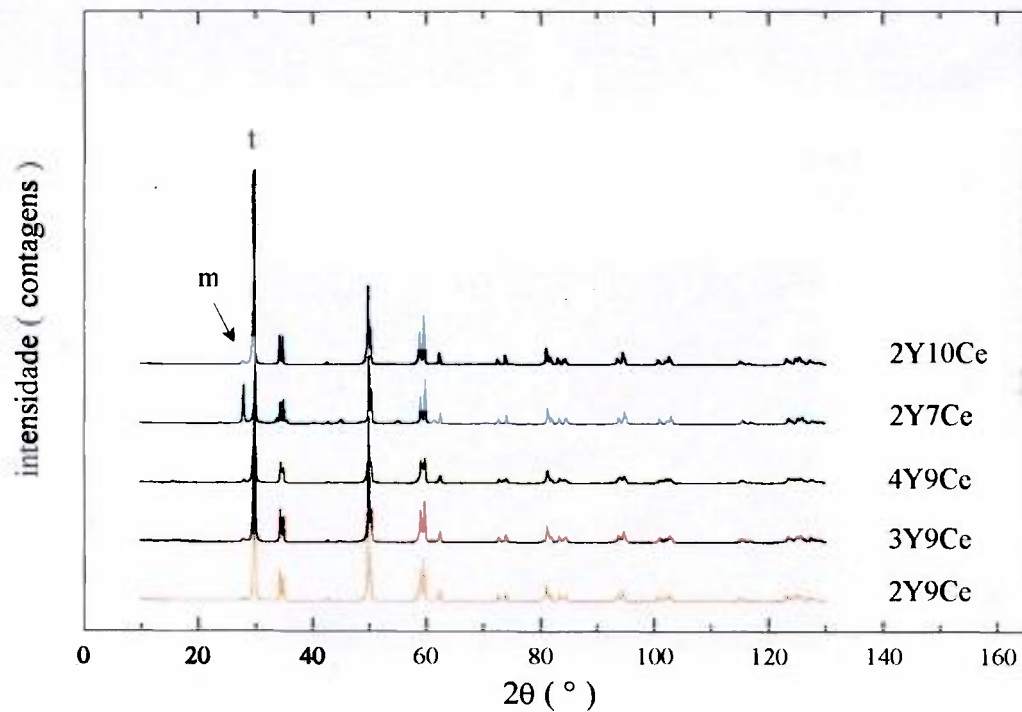


(d)

Figura 5.1.3.1: Micrografias, obtidas por MEV, das superfícies de fratura das amostras 1Y9Ce (a), 2Y9Ce (b), 3Y9Ce (c) e 4Y9Ce (d).



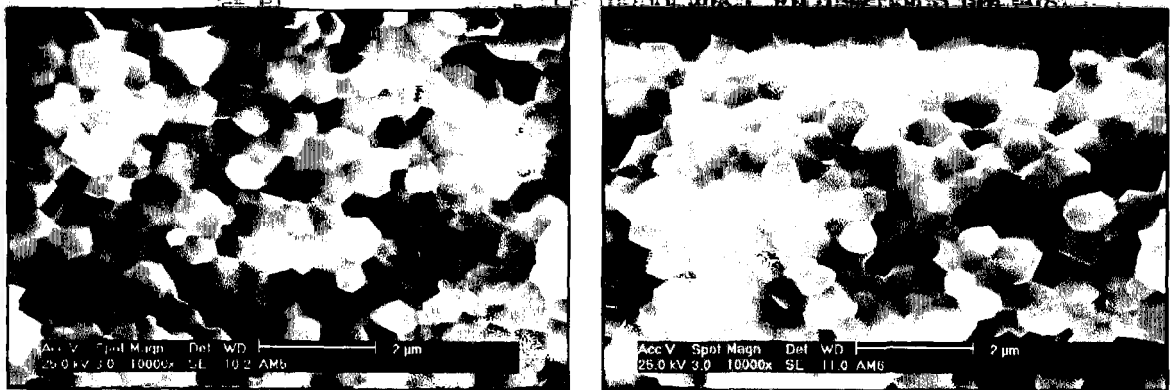
(a)



(b)

Figura 5.1.3.2: Difratoogramas de raios X das pastilhas sinterizadas (a) e das amostras envelhecidas (b), obtidos empregando-se radiação Cu-K α .

A figura 5.1.3.3 mostra as superfícies de fratura de peças cerâmicas preparadas com o objetivo de estudar o efeito da adição de céria na microestrutura das cerâmicas de zircônia – céria - ítria. Foi verificado que o aumento do teor de céria não exerce influência significativa no tamanho de grão das cerâmicas. Assim como ocorreu para as amostras, empregadas na avaliação do efeito da adição da ítria, a microestrutura é uniforme, constituída por grãos com tamanho na faixa de 0,5 μm .



(a)

(b)



(c)

Figura 5.1.3.3: Micrografias, obtidas por MEV, das superfícies de fratura das amostras 2Y5Ce (a), 2Y7Ce (b) e 2Y10Ce (c).

Em relação à influência da adição de céria nas propriedades mecânicas das cerâmicas de zircônia – céria - ítria (tabela 5.1.3.2) verificou-se que a estabilidade térmica da TZP aumentou com a adição de céria na faixa de 5,5 a 10 mol%. Este comportamento pode ser explicado pelo aumento da quantidade de fase tetragonal. Os difratogramas de raios X, apresentados na figura 5.1.3.2 da página 79, mostram uma redução da quantidade de fase monoclinica conforme aumenta a adição de céria. A amostra de composição 5,5 mol% CeO₂ – 2 mol% Y₂O₃ – ZrO₂ apresentou o maior teor de fase monoclinica e perdeu totalmente sua integridade física após os testes de envelhecimento. É importante notar que, após o envelhecimento, a quantidade de fase monoclinica na superfície aumentou ligeiramente para todas as amostras. Na amostra 2Y7Ce, apesar de maior quantidade de fase monoclinica, foi observado um aumento da tenacidade à fratura, certamente devido ao mecanismo de reforço por transformação.

Tabela 5.1.3.2: Influência da adição de céria na densidade aparente, na dureza Vickers e na tenacidade à fratura, antes e após o envelhecimento em atmosfera úmida em 250°C por 100 horas.

amostra	ρ_{aparente} (g / cm ³)	antes do envelhecimento		depois do envelhecimento	
		H _v (GPa)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})	H _v (GPa)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
2Y5Ce	6,06 ± 0,04	11,7 ± 0,1	7,0 ± 0,5	degradada	degradada
2Y7Ce	6,05 ± 0,05	11,8 ± 0,2	6,2 ± 0,5	12,3 ± 0,1	7,1 ± 0,5
2Y9Ce	6,00 ± 0,04	12,6 ± 0,2	5,1 ± 0,1	12,4 ± 0,2	4,9 ± 0,2
2Y10Ce	5,94 ± 0,02	11,9 ± 0,1	4,9 ± 0,1	12,5 ± 0,2	5,8 ± 0,2

Como as propriedades mecânicas foram mantidas, concluiu-se que a degradação térmica das cerâmicas foi apenas superficial. A figura 5.1.3.4 mostra as micrografias, obtidas por MEV, das superfícies polidas das amostras 2Y7Ce e 2Y10Ce, antes e após o envelhecimento. Mudanças, caracterizadas por ligeira ondulação na superfície, foram observadas na microestrutura, provavelmente devido à formação de maclas, causada pela transformação tetragonal → monoclinica. Este efeito foi similar para todas as

amostras e concorda com os resultados obtidos a partir de análises de difração de raios X.

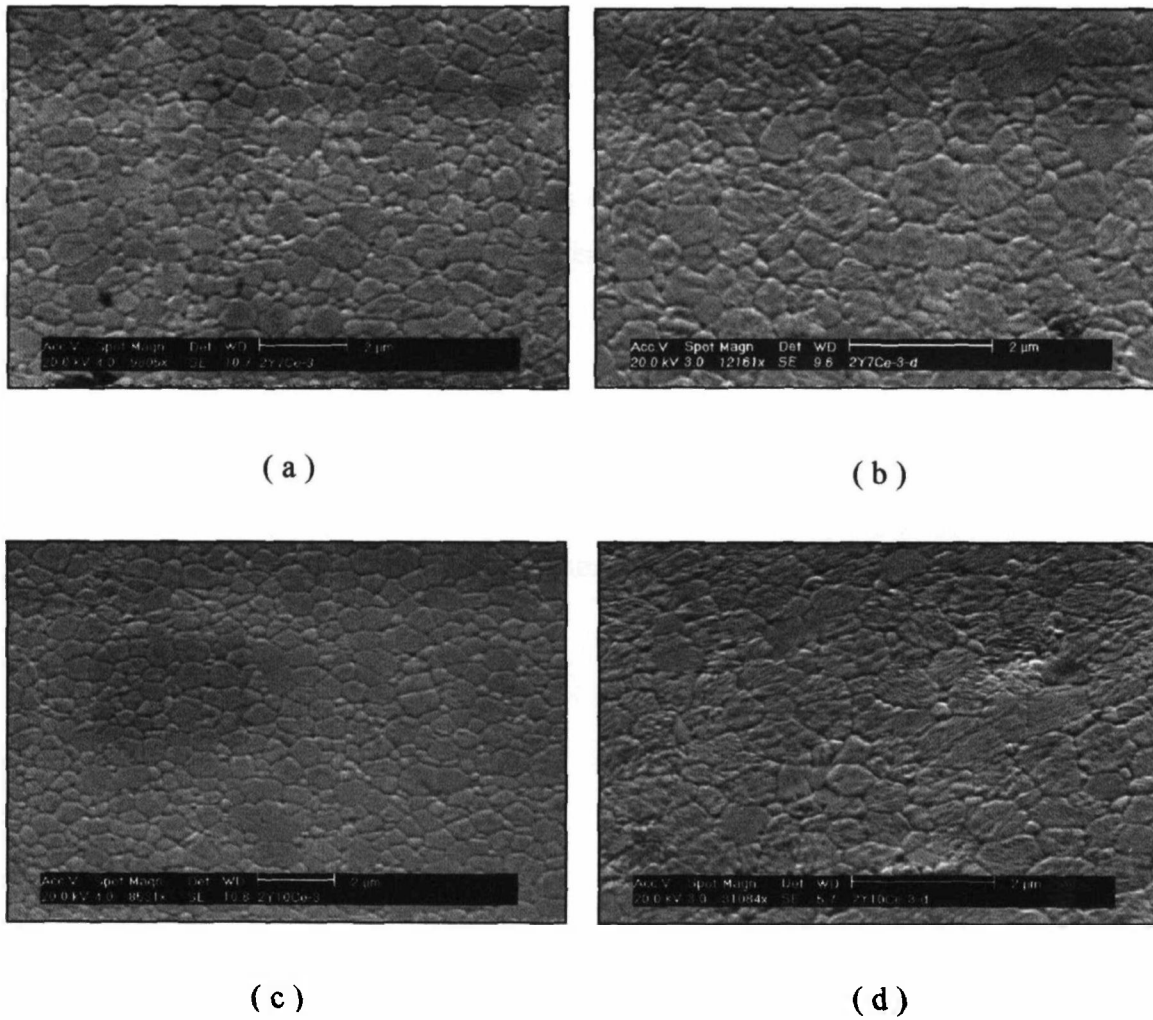


Figura 5.1.3.4: Micrografias, obtidas por MEV, das superfícies, polidas e atacadas termicamente, das amostras 2Y7Ce e 2Y10Ce, antes - (a) e (c) - e após tratamento hidrotérmico a 250°C por 100 horas - (b) e (d).

Dentre as condições avaliadas, verificou-se que é possível a obtenção de cerâmicas que apresentem valores elevados de dureza Vickers e de tenacidade à fratura, empregando-se as seguintes concentrações de dopantes para estabilização da zircônia:

- 3 mol% de ítria e 9 mol% de céria (12,9 GPa e 4,9 MPa.m^{1/2}) e
- 2 mol% de ítria e 10 mol% de céria (11,9 GPa e 4,9 MPa.m^{1/2}).

Além disso, as propriedades mecânicas das amostras citadas acima se mantiveram após os testes de envelhecimento em atmosfera úmida a 250°C por 100 horas.

5.2. Avaliação da influência dos elementos de terras leves nas cerâmicas de zircônia – céria – ítria

Inicialmente, foram estudadas várias composições, utilizando-se como uma das soluções de partida, uma solução de cloreto de cério, contendo 98% em CeO₂. Nestes estudos preliminares variou-se o teor de estabilizante, com a finalidade de determinar a concentração mais adequada aos objetivos propostos, isto é, obtenção de peças sinterizadas que apresentem valores elevados de densidade, de dureza e de tenacidade à fratura, antes e após os testes de envelhecimento em ambiente úmido. Visando avaliar o efeito dos elementos lantânio, neodímio e praseodímio nas cerâmicas de zircônia – ítria – óxidos de terras raras leves, foram empregadas amostras à base de zircônia com as composições definidas preliminarmente (item 5.1.3).

5.2.1. Caracterização dos pós

As curvas de distribuição granulométrica dos pós, apresentadas na figura 5.2.1.1, mostram que todas as amostras são constituídas por aglomerados na faixa de 1 a 10 μm , sendo o tamanho médio da ordem de 2 μm , exceto para a amostra 3Y9Ce-90, que possui aglomerados ligeiramente maiores.

Os valores de área específica dos pós, calcinados a 800 $^{\circ}\text{C}$ por 1 hora e moídos, podem ser observados na tabela 5.2.1.1. Assim como esperado, os pós obtidos por co-precipitação apresentam valores elevados de área específica, na faixa de 60 - 80 m^2/g .

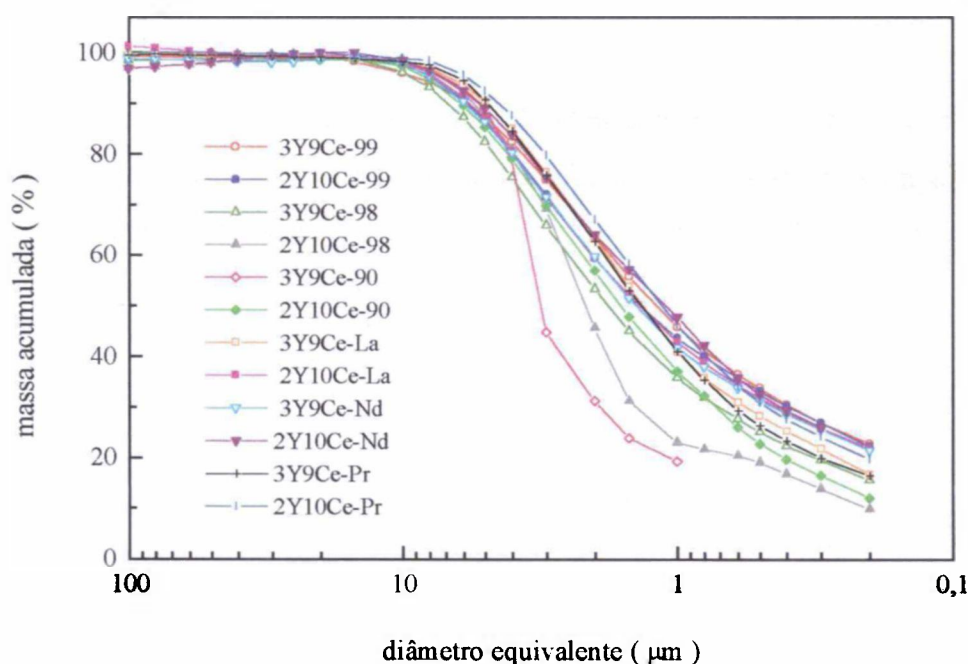
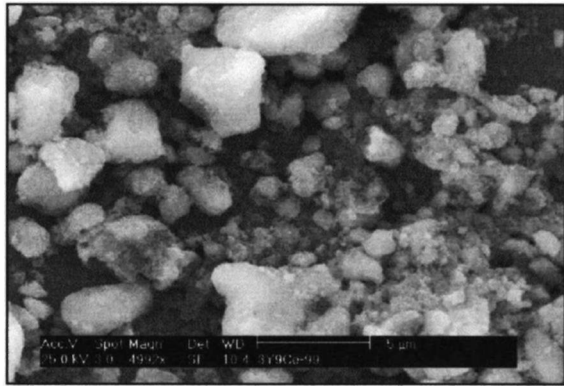


Figura 5.2.1.1: Curvas de distribuição granulométrica, determinadas pela técnica sedimentação, dos pós cerâmicos de zircônia – ítria – óxidos de terras raras leves.

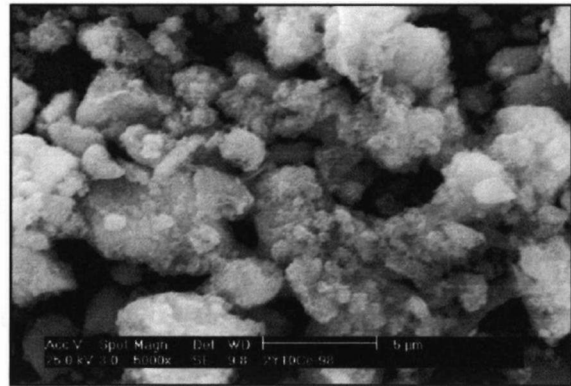
Tabela 5.2.1.1: Valores de área específica dos pós cerâmicos, determinados por análises de adsorção gasosa (BET).

amostra	área específica (m ² / g)
3Y9Ce-99	71,0
3Y9Ce-98	77,5
3Y9Ce-90	68,7
3Y9Ce-La	64,0
3Y9Ce-Nd	68,6
3Y9Ce-Pr	66,6
2Y10Ce-99	68,4
2Y10Ce-98	76,0
2Y10Ce-90	68,9
2Y10Ce-La	64,6
2Y10Ce-Nd	63,2
2Y10Ce-Pr	74,2

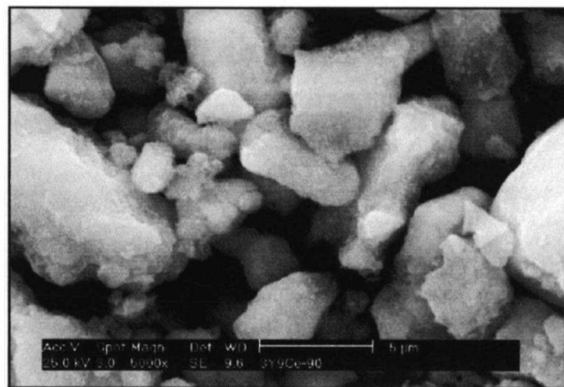
A partir das micrografias eletrônicas de varredura pôde ser observado que os pós são similares em forma e tamanho, sendo constituídos por aglomerados aparentemente fracos com uma larga distribuição granulométrica. A figura 5.2.1.2 apresenta amostras que exemplificam este comportamento.



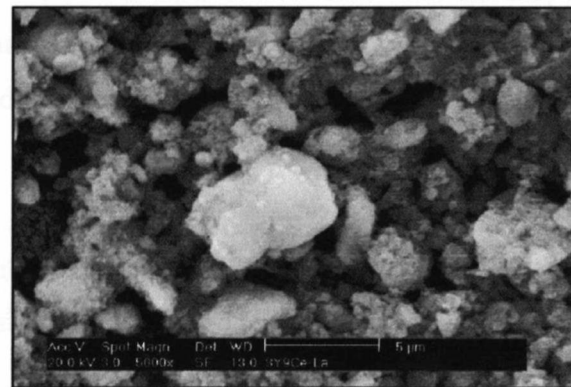
(a)



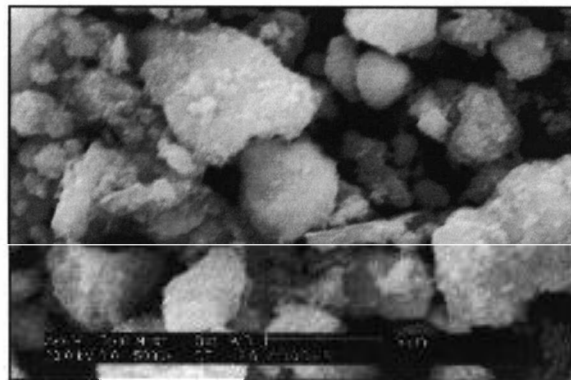
(b)



(c)



(d)



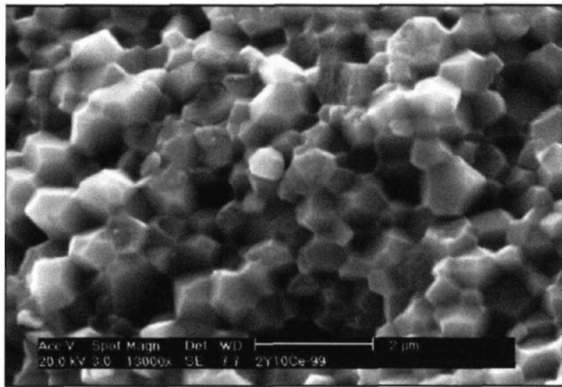
(e)

Figura 5.2.1.2: Micrografias, obtidas por MEV, das amostras 3Y9Ce-99 (a), 2Y10Ce-98 (b), 3Y9Ce-90 (c), 3Y9Ce-La (d) e 2Y10Ce-Pr (e).

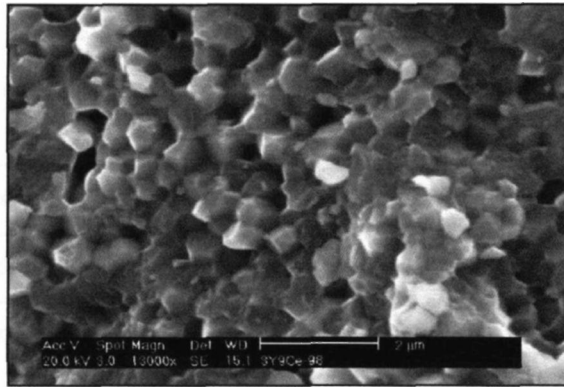
5.2.2. Caracterização das amostras sinterizadas antes e após os ensaios de degradação em ambiente úmido e a baixas temperaturas

A figura 5.2.2.1 mostra as micrografias das superfícies de fratura das amostras sinterizadas. Todas sofreram fratura intergranular e possuem uma microestrutura homogênea, constituída por grãos de pequeno tamanho (da ordem de $0,5 \mu\text{m}$) e pequena quantidade de poros entre os grãos. Amostras relativas à composição 3 mol% Y_2O_3 - 9 mol% (CeO_2 + óxido de TR) - ZrO_2 apresentam uma característica peculiar, a observação de sua microestrutura indica a presença de pequena fração de grãos cúbicos dispersos uniformemente na matriz tetragonal. As micrografias das figuras 5.2.2.1 (d) e (e) ilustram este comportamento. Os resultados das análises de Rietveld, apresentados a seguir, permitiram a verificação da existência da fase cúbica, identificada preliminarmente pela presença dos grãos maiores³.

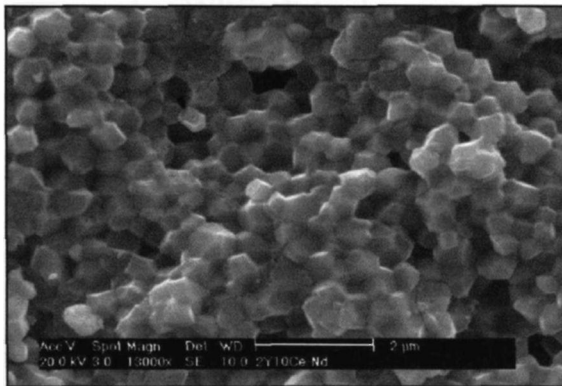
A tabela 5.2.2.1 mostra a quantificação das fases, presentes nas cerâmicas preparadas, obtida por refinamento, pelo método de Rietveld, dos dados de difração de raios X. Pode-se observar que todas as amostras apresentam fase tetragonal e menor teor de fase cúbica. Como indicado preliminarmente, nas micrografias das superfícies de fratura obtidas por MEV, as amostras de composição 3 mol% de ítria e 9 mol% de óxidos de terras raras leves são constituídas por maior quantidade de fase cúbica (na faixa de 25 a 40% em massa) em comparação às cerâmicas de zircônia estabilizada com 2 mol% de ítria e 10 mol% de óxidos de terras raras leves (em torno de 18 a 25% em massa). Admitindo-se os erros experimentais do método, que podem chegar a 2%, pode ser considerado que não houve alteração significativa do teor de fases, antes e após os ensaios de degradação térmica. Nota-se também que o emprego de concentrados de terras raras leves resulta em uma maior quantidade de fase cúbica, devido, possivelmente, à formação de vacâncias de oxigênio, causada pela dopagem com os cátions trivalentes de lantânio, neodímio e praseodímio, em substituição ao íon tetravalente de cério. Verificou-se ainda que as amostras que contêm maior teor de óxido de praseodímio (3Y9Ce-Pr e 2Y10Ce-Pr) apresentaram maior quantidade de fase cúbica.



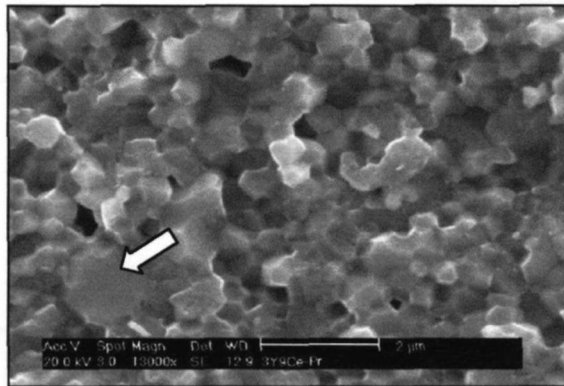
(a)



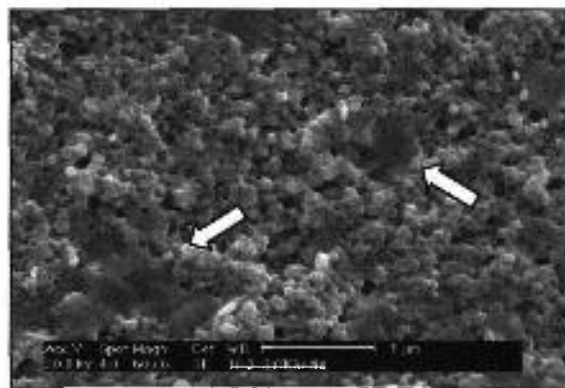
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 5.2.2.1: Micrografias, obtidas por MEV, das superfícies de fratura das amostras 2Y10Ce-99 (a), 3Y9Ce-98 (b), 2Y10Ce-Nd (c), 3Y9Ce-Pr (d) e 3Y9Ce-Nd (e). As setas indicam os grãos cúbicos.

Tabela 5.2.2.1: Porcentagem de fases presentes nas amostras cerâmicas de zircônia – ítria – óxidos de terras raras leves, determinada por refinamento dos dados de difração de raios X, utilizando o método de Rietveld.

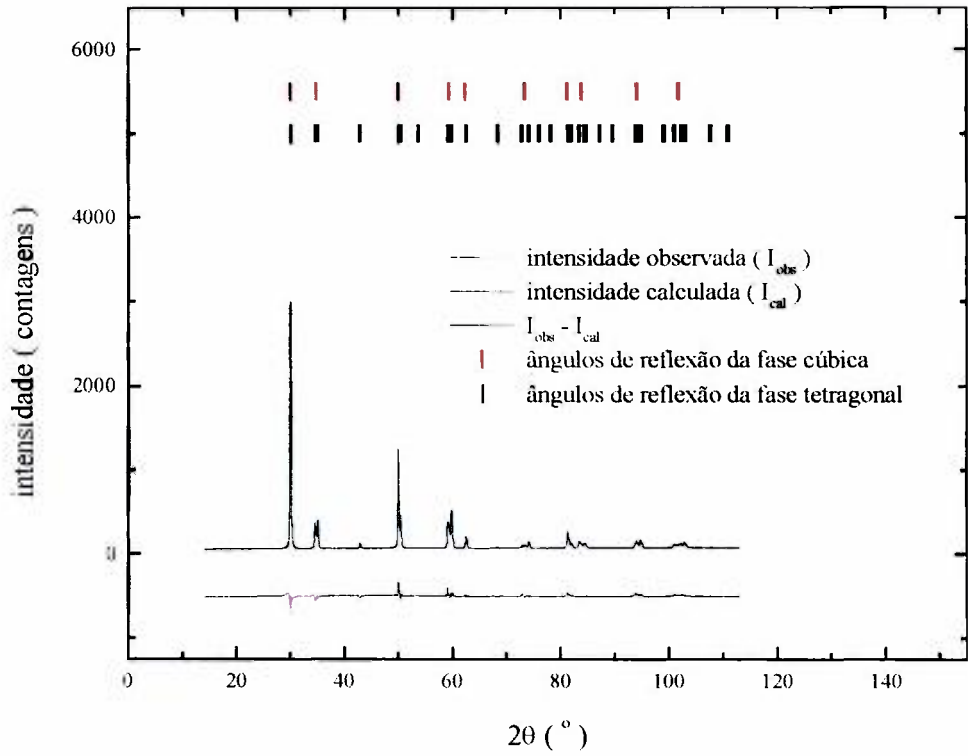
amostra	porcentagem de fases			
	antes da degradação		depois da degradação	
	tetragonal	cúbica	tetragonal	cúbica
3Y9Ce-99	74,0	26,0	78,7	21,3
3Y9Ce-98	67,9	32,1	73,5	26,5
3Y9Ce-90	60,9	39,1	67,0	33,0
3Y9Ce-La	63,5	36,5	64,7	35,3
3Y9Ce-Nd	62,9	37,1	60,1	39,9
3Y9Ce-Pr	59,5	40,5	55,0	45,0
2Y10Ce-99	81,7	18,3	79,5	20,5
2Y10Ce-98	79,1	20,8	75,0	25,0
2Y10Ce-90	73,4	26,6	74,2	25,8
2Y10Ce-La	79,6	20,4	79,8	20,2
2Y10Ce-Nd	80,4	19,6	81,7	18,3
2Y10Ce-Pr	73,6	26,4	77,5	22,5

Para avaliar a qualidade do refinamento de Rietveld, portanto, a confiabilidade dos dados obtidos, são considerados os resíduos R_{WP} (“*weighted pattern index*”) e R_{EXP} (“*expected index*”), além do índice S (“*goodness-of-fit-indicator*”), que é a razão entre os dois resíduos citados (tabela 5.2.2.2). É importante mencionar que os valores de R_{WP} para obtenção de bons resultados devem estar em torno de 2-10%, sendo típicos, valores até 20%. Em um bom refinamento os valores de R_{WP} devem convergir para os de R_{EXP} , resultando em valores de S próximos à unidade, podendo, entretanto, variar entre 0,5 e 3 aproximadamente. Ainda deve ser lembrado que a obtenção de valores elevados de R_{EXP} implicam em maior dificuldade no refinamento, devido a problemas na aquisição dos dados, decorrentes de características da amostra ⁵⁴.

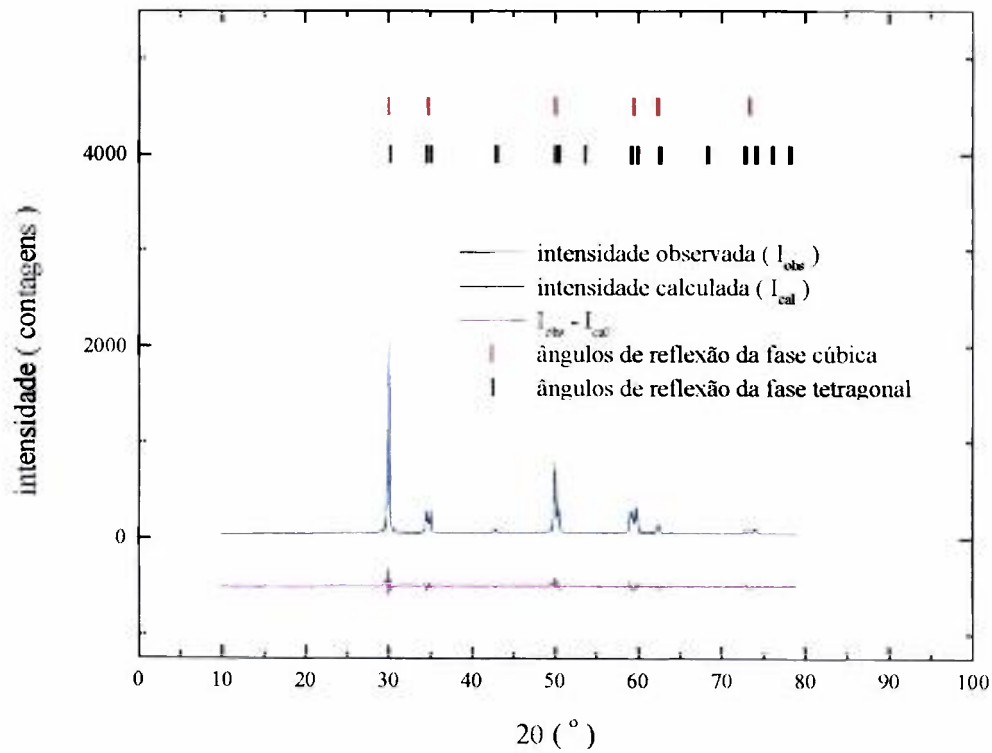
Tabela 5.2.2.2: Índices de qualidade do refinamento de Rietveld para as amostras de zircônia – ítria – óxidos de terras raras leves, antes e após os ensaios de degradação térmica.

amostra	antes da degradação			depois da degradação		
	R _{WP}	R _{EXP}	S	R _{WP}	R _{EXP}	S
3Y9Ce-99	26,28	15,00	1,75	8,36	9,72	0,86
3Y9Ce-98	19,80	15,83	1,24	8,02	10,91	0,73
3Y9Ce-90	19,70	16,62	1,18	7,44	11,53	0,64
3Y9Ce-La	20,40	17,08	1,19	6,85	10,90	0,63
3Y9Ce-Nd	7,93	10,01	0,79	7,78	11,14	0,70
3Y9Ce-Pr	18,99	5,07	3,74	5,86	11,33	0,52
2Y10Ce-99	20,97	16,64	1,26	8,56	11,25	0,76
2Y10Ce-98	22,76	17,06	1,33	8,35	12,00	0,70
2Y10Ce-90	21,72	17,25	1,26	9,30	11,73	0,79
2Y10Ce-La	20,27	16,59	1,22	8,18	10,69	0,76
2Y10Ce-Nd	21,20	16,94	1,25	8,35	10,61	0,78
2Y10Ce-Pr	18,55	15,74	1,18	8,06	10,71	0,75

As figuras 5.2.2.2 e 5.2.2.3 apresentam os padrões de difração, observados experimentalmente e calculados pelo refinamento de Rietveld, das amostras cerâmicas 3Y9Ce-Nd e 2Y10Ce-99, antes e após os ensaios de degradação térmica, respectivamente. Todas as amostras possuem perfis similares de difração.

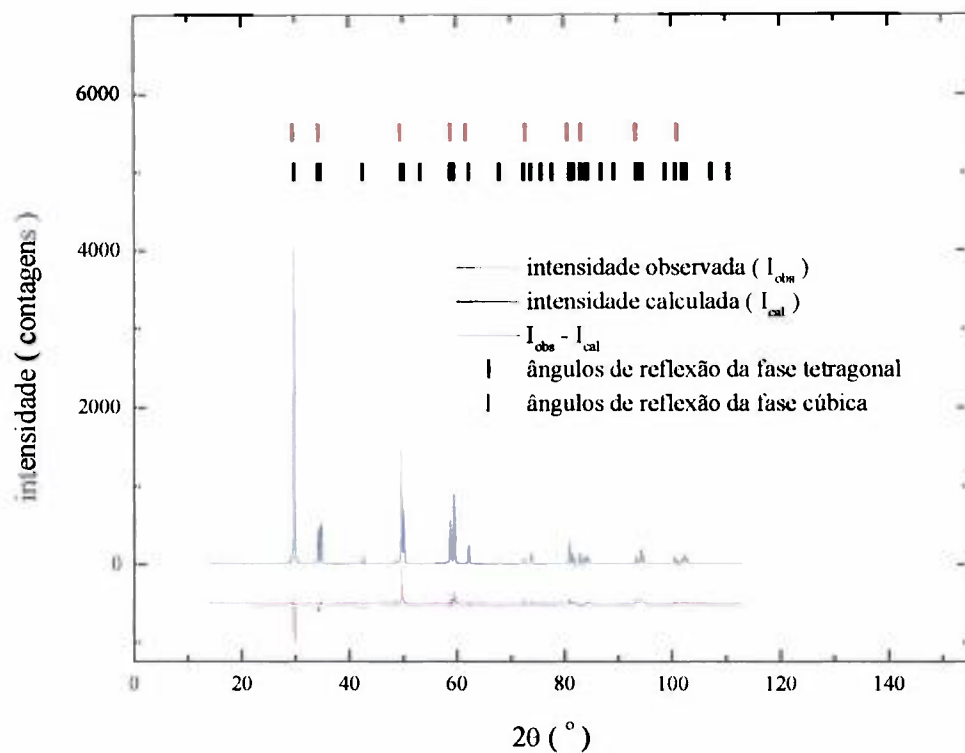


(a)

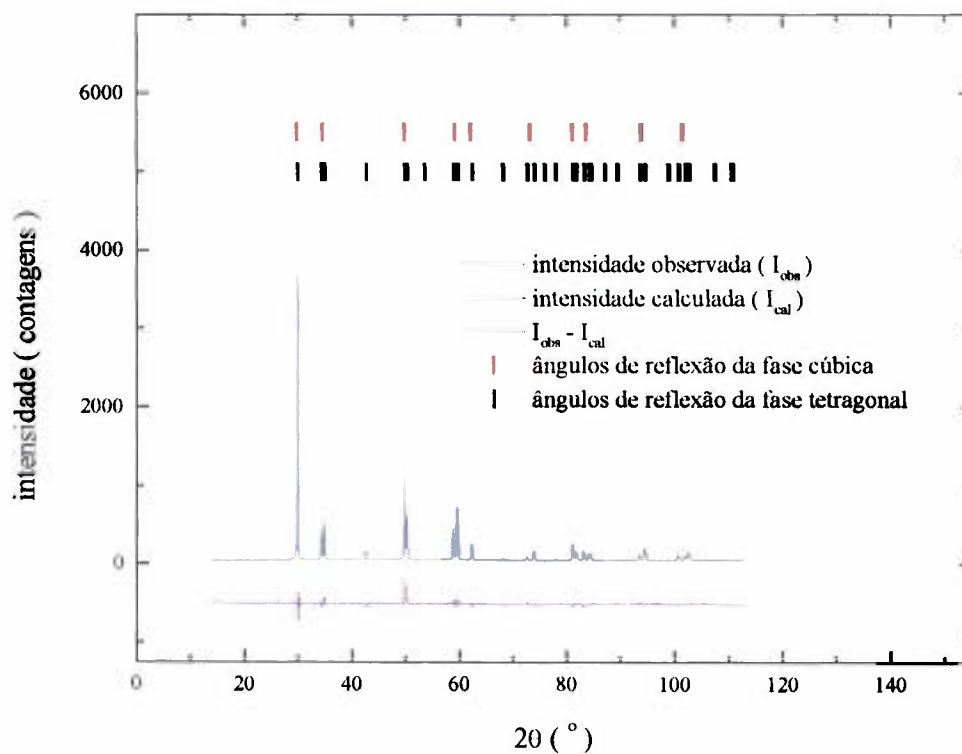


(b)

Figura 5.2.2.2: Padrões de difração, observados experimentalmente e calculados pelo refinamento de Rietveld, da amostra 3Y9Ce-Nd, antes (a) e após os ensaios de degradação térmica (b).



(a)



(b)

Figura 5.2.2.3: Padrões de difração, observados experimentalmente e calculados pelo refinamento de Rietveld, da amostra 2Y10Ce-99, antes (a) e após os ensaios de degradação térmica (b).

Para a fase tetragonal os parâmetros de rede a , b e c , determinados pelo método de refinamento de Rietveld, estão na faixa de 3,60; 3,60 e 5,19 Å, respectivamente. O parâmetro de rede para a estrutura cúbica, por sua vez, é aproximadamente 5,15 Å. Não foi observada variação destes parâmetros em função dos diferentes elementos de terras raras leves empregados, provavelmente, devido a seus raios iônicos similares. Pode ser verificado que o parâmetro de rede a da célula tetragonal é igual à razão entre o parâmetro de rede da célula cúbica e $\sqrt{2}$, assim como previsto em literatura ³. Além disso, é importante ressaltar que, em geral, a forma tetragonal da zircônia tem sido descrita como uma rede de face centrada, para que seja mais facilmente comparada à estrutura do tipo fluorita. No entanto, TEUFER ¹⁰⁶ demonstrou que a $ZrO_2 - t$ deve ser apresentada como um retículo primitivo do grupo espacial $P4_2 / nmc$, como esquematizado na figura 5.2.2.4. Neste caso, existem dois átomos de zircônio e quatro átomos de oxigênio, representados no desenho pelas esferas vermelhas e azuis, respectivamente. Fazendo-se estas considerações, foram calculados os valores de densidade teórica das amostras, apresentados na tabela 5.2.2.3, onde também encontram-se os valores de densidade aparente (determinados pelo princípio de Arquimedes) e sua respectiva relação percentual. As amostras apresentaram valores elevados de densidade aparente não sendo observadas variações significativas em função das composições ou dos concentrados de terras raras leves empregados. Estes valores elevados de densidade, resultando em densidades relativas na faixa de 96 a 98%, confirmam a presença de aglomerados fracos (observados nas micrografias dos pós na página 86), capazes de serem desagregados durante a compactação, não prejudicando, portanto, a densificação. Como pode ser verificado na literatura ¹, a fase cúbica da zircônia tem menor densidade que a tetragonal. No entanto, a quantidade desta fase, presente nas amostras em questão, não foi suficiente para provocar a redução dos valores de densidade.

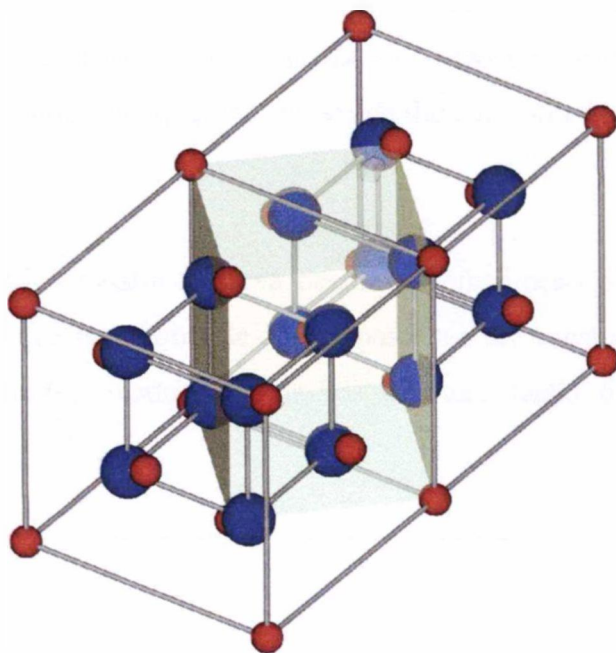


Figura 5.2.2.4: Esquema da célula primitiva tetragonal (sólido amarelo), utilizada como base para o cálculo da densidade teórica da fase tetragonal da zircônia.

Tabela 5.2.2.3: Valores de densidade aparente, densidade teórica e densidade relativa das amostras de zircônia – ítria – óxidos de terras raras leves.

amostra	ρ_{aparente} (g / cm ³)	$\rho_{\text{teórica}}$ (g / cm ³)	% $\rho_{\text{teórica}}$
3Y9Ce-99	6,01 ± 0,04	6,24	96,3
3Y9Ce-98	6,01 ± 0,01	6,21	96,8
3Y9Ce-90	6,06 ± 0,01	6,18	98,1
3Y9Ce-La	6,05 ± 0,01	6,23	97,1
3Y9Ce-Nd	6,01 ± 0,06	6,23	96,5
3Y9Ce-Pr	6,08 ± 0,02	6,22	97,7
2Y10Ce-99	6,06 ± 0,02	6,24	97,1
2Y10Ce-98	6,00 ± 0,04	6,23	96,3
2Y10Ce-90	6,10 ± 0,04	6,22	98,1
2Y10Ce-La	6,05 ± 0,04	6,25	96,8
2Y10Ce-Nd	6,02 ± 0,01	6,25	96,3
2Y10Ce-Pr	6,07 ± 0,01	6,25	97,1

A avaliação das propriedades mecânicas, nesta etapa do trabalho, também envolveu a definição da carga a ser aplicada e do tipo de trinca gerado no material, resultante da aplicação desta carga, nos ensaios de dureza Vickers.

A figura 5.2.2.5 mostra a curva de dureza em função da carga aplicada pelo indentador. Nota-se que os valores de dureza passam a ser constantes na faixa de 5 Kgf (~ 50 N). Por esta razão, foi adotada como carga de indentação, 6 Kgf (~ 60 N).

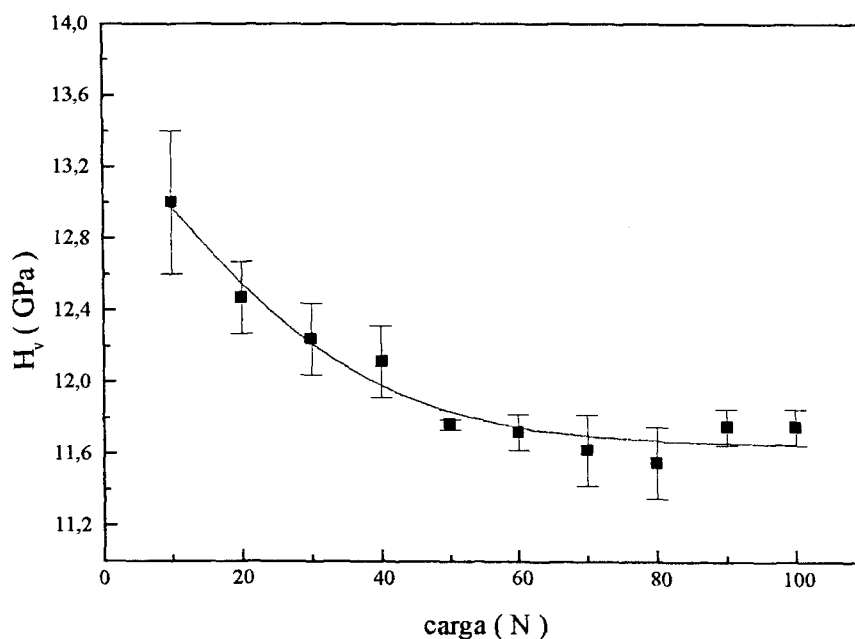
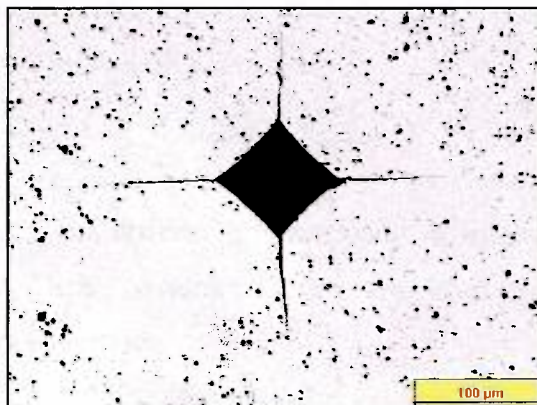


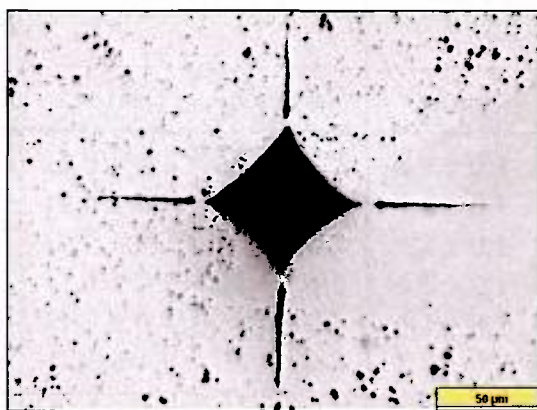
Figura 5.2.2.5: Curva de dureza em função da carga aplicada pelo indentador.

Na figura 5.2.2.6 são observadas micrografias, obtidas por microscopia óptica, da amostra 3Y9Ce-98, antes e após polimento com suspensão de diamante de granulometria $1\mu\text{m}$. Pode-se verificar a ocorrência do sistema de trincas *Palmqvist*, indicada preliminarmente pela relação $c/a < 3$, onde c é a somatória do comprimento da semidiagonal da impressão (a) e do comprimento de trinca (l). Conforme já explicado, quando as trincas resultantes são do tipo *Palmqvist*, nota-se que estas não

mais se encontram em contato com os vértices da impressão por permanecerem, após a aplicação da carga, próximas à superfície, como pode ser visto na figura 5.2.2.6 (b)⁹⁰.



(a)



(b)

Figura 5.2.2.6: Micrografias, obtidas por microscopia óptica, da impressão *Vickers*, antes (a) e após (b) polimento com suspensão de diamante.

Na tabela 5.2.2.4 são apresentados os dados relativos às propriedades mecânicas (dureza e tenacidade à fratura) das cerâmicas produzidas, antes e após os ensaios de degradação térmica. Observou-se que as amostras apresentam valores elevados de dureza e de tenacidade à fratura, na faixa de 10-12 GPa e 4-5 MPa.m^{1/2},

respectivamente. Nota-se que não há variação significativa em função das diferentes composições ou concentrados de terras raras leves empregados. Em relação ao comportamento de degradação térmica das cerâmicas à base de zircônia, nota-se que os valores de dureza *Vickers* e de tenacidade à fratura não sofreram alterações, portanto, a adição dos óxidos de terras raras leves foi eficiente para o aumento da estabilidade da fase tetragonal da zircônia estabilizada com ítria.

Tabela 5.2.2.4: Valores de dureza e tenacidade à fratura das cerâmicas de zircônia – ítria – óxidos de terras raras leves, antes e após os ensaios de degradação térmica.

amostra	H_v (GPa)		K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	
	antes	depois	antes	depois
3Y9Ce-99	10,0 ± 0,1	10,2 ± 0,2	4,9 ± 0,1	4,0 ± 0,1
3Y9Ce-98	12,0 ± 0,1	11,8 ± 0,2	4,9 ± 0,1	4,1 ± 0,1
3Y9Ce-90	10,9 ± 0,2	10,7 ± 0,1	4,2 ± 0,1	4,3 ± 0,1
3Y9Ce-La	11,3 ± 0,1	11,6 ± 0,1	4,6 ± 0,1	4,4 ± 0,1
3Y9Ce-Nd	11,3 ± 0,4	10,9 ± 0,1	4,7 ± 0,1	4,4 ± 0,1
3Y9Ce-Pr	12,0 ± 0,3	11,9 ± 0,2	4,8 ± 0,2	4,4 ± 0,2
2Y10Ce-99	10,1 ± 0,1	10,7 ± 0,1	5,3 ± 0,1	4,3 ± 0,1
2Y10Ce-98	11,8 ± 0,2	11,6 ± 0,1	4,9 ± 0,1	4,3 ± 0,1
2Y10Ce-90	11,6 ± 0,5	10,7 ± 0,2	4,5 ± 0,1	4,3 ± 0,1
2Y10Ce-La	11,0 ± 0,1	10,9 ± 0,1	5,0 ± 0,1	4,6 ± 0,1
2Y10Ce-Nd	10,1 ± 0,1	10,1 ± 0,1	5,2 ± 0,1	4,6 ± 0,1
2Y10Ce-Pr	11,0 ± 0,3	10,7 ± 0,1	4,9 ± 0,1	4,5 ± 0,1

A tabela 5.2.2.5 mostra os valores de tamanho de grão das amostras de zircônia – ítria – óxidos de terras raras leves, antes e após os ensaios de degradação térmica. O tamanho médio de grão está entre 0,4 e 0,6 μm , não sendo observadas mudanças em função dos diferentes concentrados de terras raras leves empregados ou da composição estudada. Os histogramas, apresentados nas figuras 5.2.2.7, 5.2.2.8,

5.2.2.9 e 5.2.2.10, dão uma idéia da distribuição de tamanho de grão. Nota-se que, principalmente, as cerâmicas à base de zircônia de composição 3 mol% de ítria e 9 mol% de óxidos de terras raras leves possuem uma quantidade ligeiramente superior de grãos maiores que 1 μm . Estes grãos, provavelmente, correspondem aos grãos de fase cúbica, que podem ser observados nas micrografias, obtidas por MEV, das superfícies polidas das amostras. Os valores de tenacidade à fratura obtidos (tabela 5.2.2.4) não são muito elevados, fato explicado pelo tamanho de grão reduzido, que não possibilita a ocorrência do mecanismo de reforço por transformação ¹⁰⁷.

Tabela 5.2.2.5: Valores de tamanho de grão das cerâmicas de zircônia – ítria – óxidos de terras raras leves, antes e após os ensaios de degradação térmica.

amostra	tamanho de grão (μm)	
	antes	depois
3Y9Ce-99	0,3 \pm 0,2	0,5 \pm 0,1
3Y9Ce-98	0,4 \pm 0,1	0,4 \pm 0,1
3Y9Ce-90	0,5 \pm 0,1	0,5 \pm 0,2
3Y9Ce-La	0,4 \pm 0,1	0,4 \pm 0,1
3Y9Ce-Nd	0,4 \pm 0,2	0,4 \pm 0,2
3Y9Ce-Pr	0,4 \pm 0,2	0,4 \pm 0,2
2Y10Ce-99	0,6 \pm 0,2	0,5 \pm 0,2
2Y10Ce-98	0,5 \pm 0,1	0,5 \pm 0,2
2Y10Ce-90	0,4 \pm 0,1	0,4 \pm 0,1
2Y10Ce-La	0,4 \pm 0,1	0,4 \pm 0,1
2Y10Ce-Nd	0,4 \pm 0,1	0,4 \pm 0,1
2Y10Ce-Pr	0,4 \pm 0,1	0,4 \pm 0,2

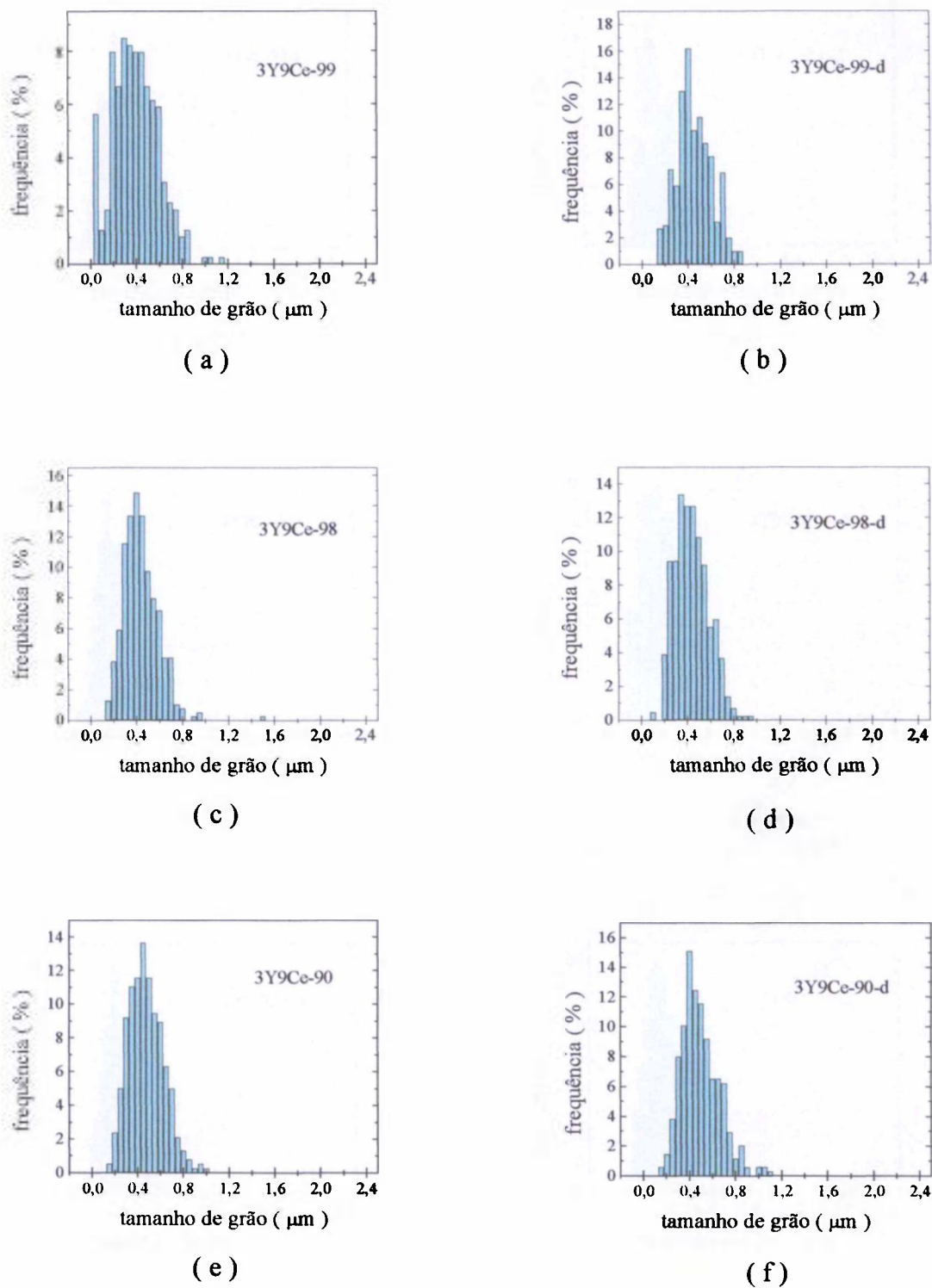
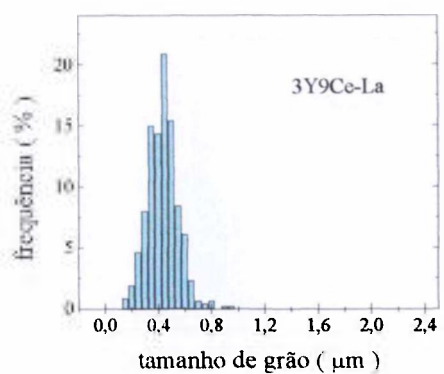
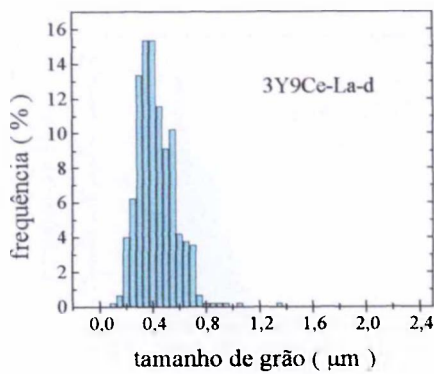


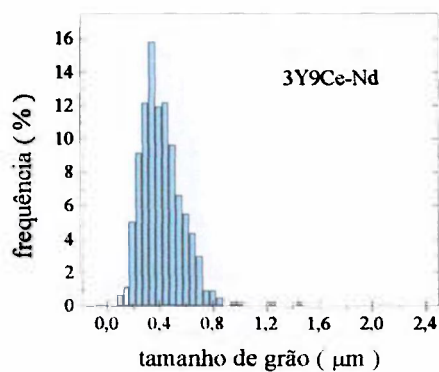
Figura 5.2.2.7: Histograma da variável tamanho de grão das amostras 3Y9Ce-99, 3Y9Ce-98 e 3Y9Ce-90, antes (a), (c) e (e) e após (b), (d) e (f) os ensaios de degradação térmica, respectivamente.



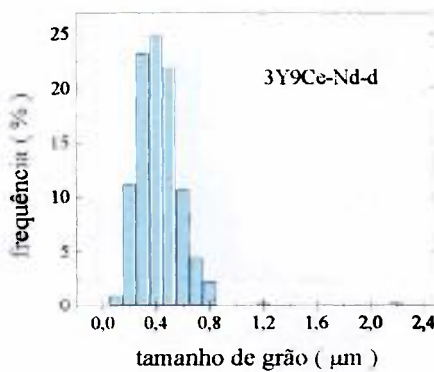
(a)



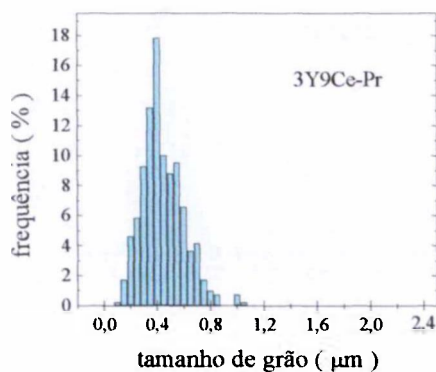
(b)



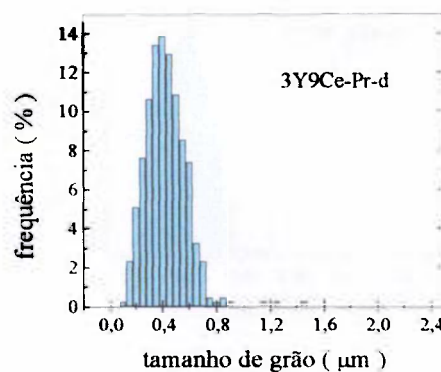
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 5.2.2.8: Histograma da variável tamanho de grão das amostras 3Y9Ce-La, 3Y9Ce-Nd e 3Y9Ce-Pr, antes (a), (c) e (e) e após (b), (d) e (f) os ensaios de degradação térmica, respectivamente.

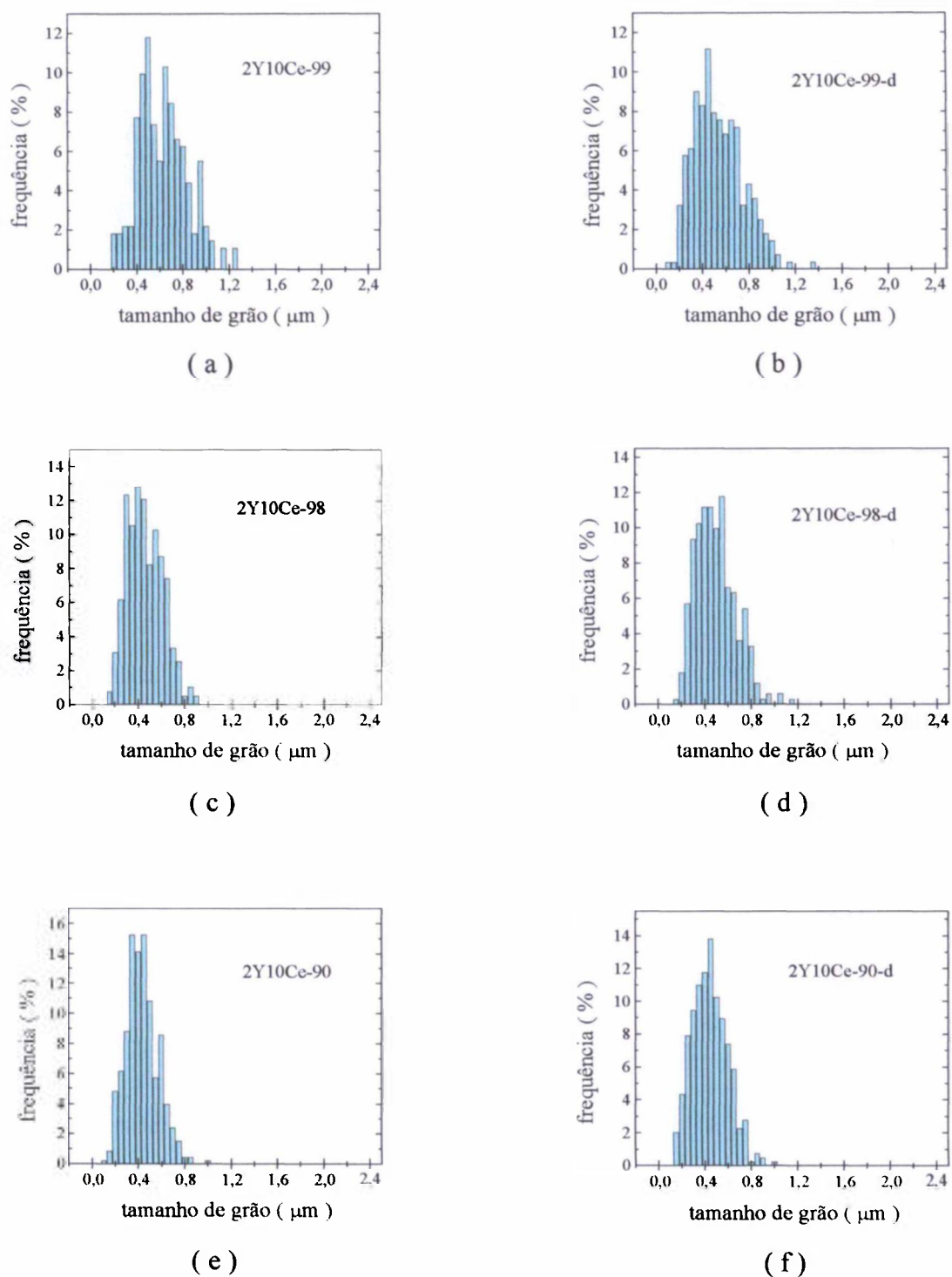
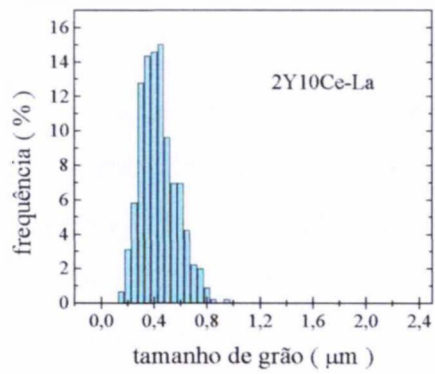
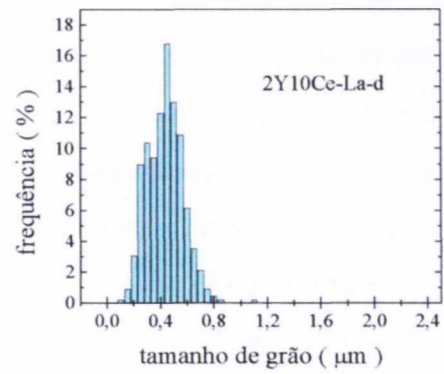


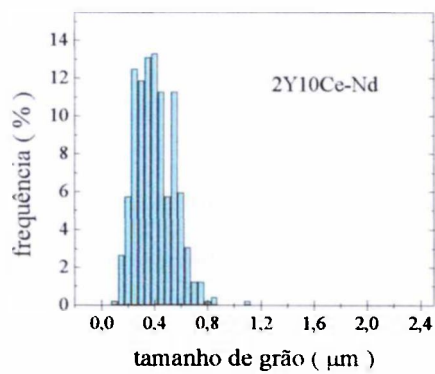
Figura 5.2.2.9: Histograma da variável tamanho de grão das amostras 2Y10Ce-99, 2Y10Ce-98 e 2Y10Ce-90, antes (a), (c) e (e) e após (b), (d) e (f) os ensaios de degradação térmica, respectivamente.



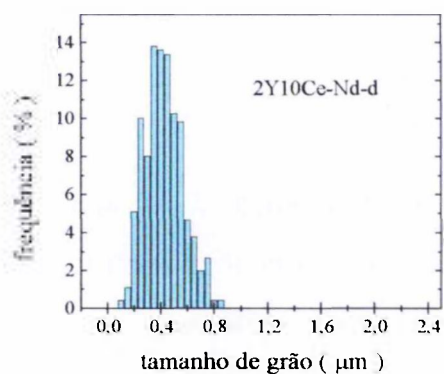
(a)



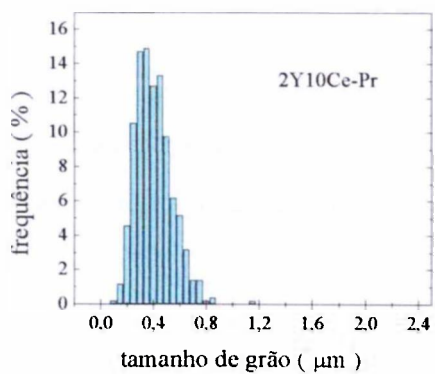
(b)



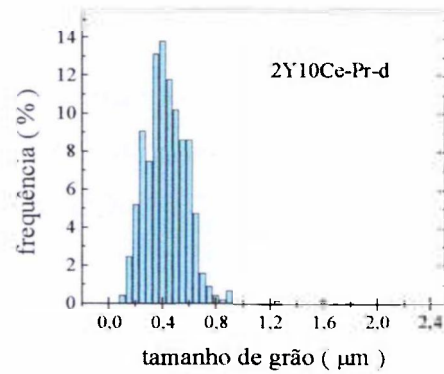
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 5.2.2.10: Histograma da variável tamanho de grão das amostras 2Y10Ce-La, 2Y10Ce-Nd e 2Y10Ce-Pr, antes (a), (c) e (e) e após (b), (d) e (f) os ensaios de degradação térmica, respectivamente.

Verificou-se que as cerâmicas de zircônia nas composições estudadas apresentam microestrutura homogênea, contendo grãos nanométricos com tamanho da ordem de $0,5 \mu\text{m}$, como pode ser confirmado nas micrografias das superfícies polidas e submetidas a ataque térmico, apresentadas nas figuras 5.2.2.11 e 5.2.2.12. A indicação da presença dos grãos cúbicos pode ser verificada, principalmente, nas micrografias das amostras 3Y9Ce-La, 3Y9Ce-Nd e 3Y9Ce-Pr, mostradas nas figuras 5.2.2.11 (d), (e) e (f), ilustrando este comportamento. Após os testes de degradação térmica, a baixas temperaturas e em ambiente úmido, não foram notadas alterações na microestrutura das cerâmicas preparadas (figuras 5.2.2.13 e 5.2.2.14), portanto, os óxidos de terras raras leves foram eficientes no aumento da estabilidade da fase tetragonal da zircônia – ítria nestas condições avaliadas.

Concluiu-se, a partir dos resultados obtidos, que os elementos de terras raras leves, tais como praseodímio, lantânio e neodímio, não exercem influência significativa na microestrutura e nas propriedades mecânicas das peças sinterizadas de zircônia – céria – ítria. No entanto, o aumento do teor destes elementos trivalentes tende a estabilizar a fase cúbica, devido, possivelmente, à formação de vacâncias de oxigênio.

A tabela 5.2.2.6 apresenta um quadro comparativo das propriedades das amostras cerâmicas de zircônia – ítria – óxidos de terras raras leves, que possibilita uma avaliação global dos resultados obtidos nesta etapa do trabalho.

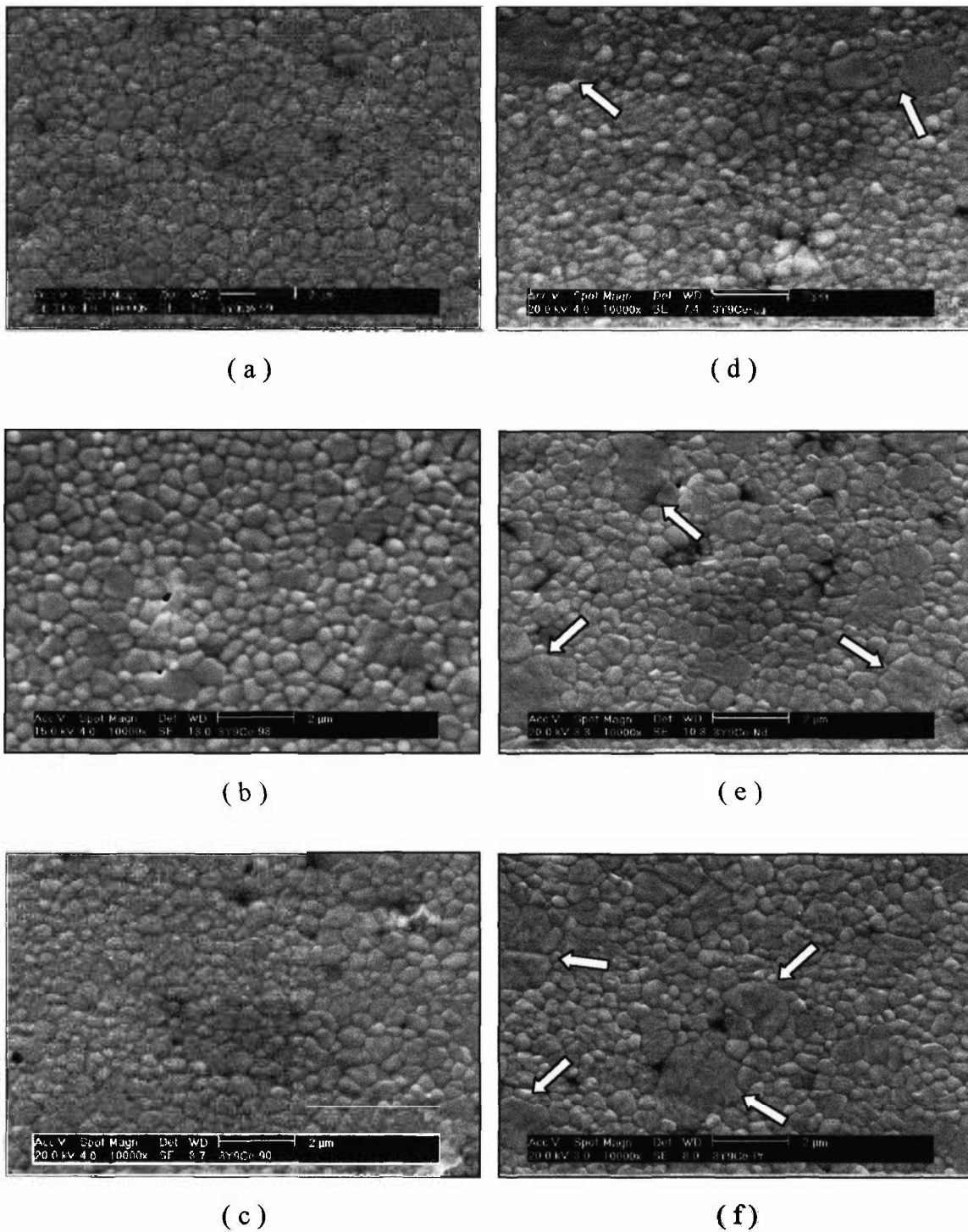


Figura 5.2.2.11: Micrografias, obtidas por MEV, das superfícies polidas e submetidas a ataque térmico das amostras 3Y9Ce-99 (a), 3Y9Ce-98 (b), 3Y9Ce-90 (c), 3Y9Ce-La (d), 3Y9Ce-Nd (e) e 3Y9Ce-Pr (f), antes dos ensaios de degradação térmica.

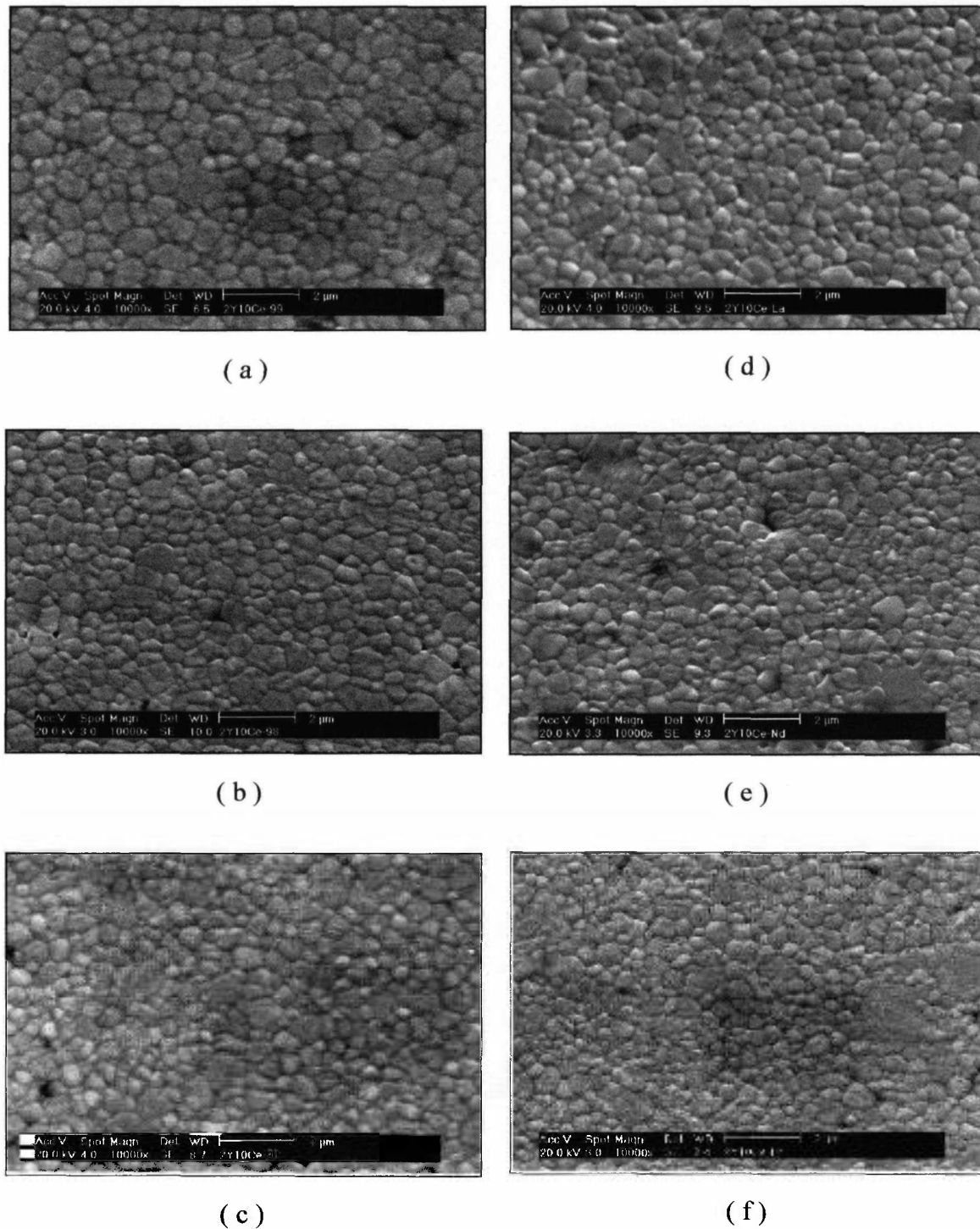
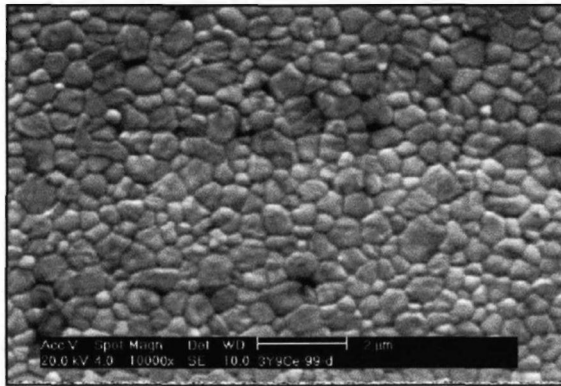
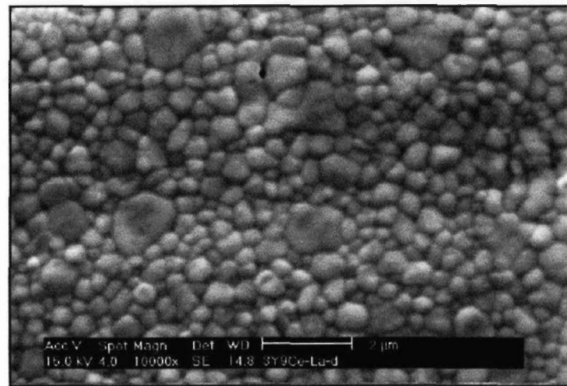


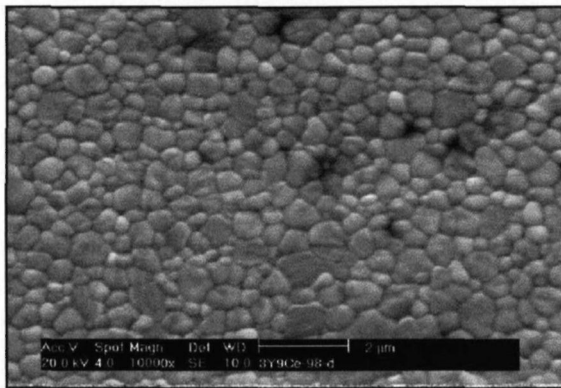
Figura 5.2.2.12: Micrografias, obtidas por MEV, das superfícies polidas e submetidas a ataque térmico das amostras 2Y10Ce-99 (a), 2Y10Ce-98 (b), 2Y10Ce-90 (c), 2Y10Ce-La (d), 2Y10Ce-Nd (e) e 2Y10Ce-Pr (f), antes dos ensaios de degradação térmica.



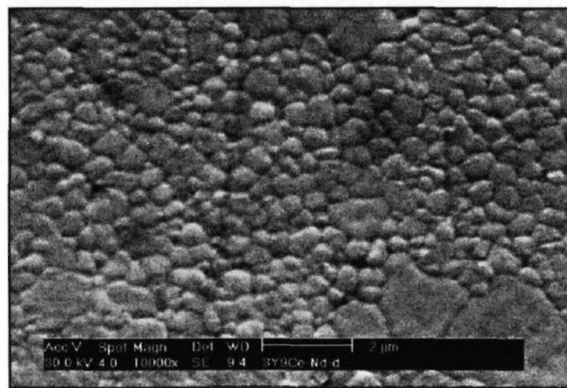
(a)



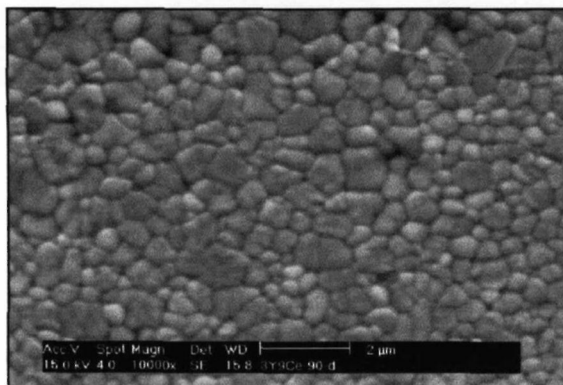
(d)



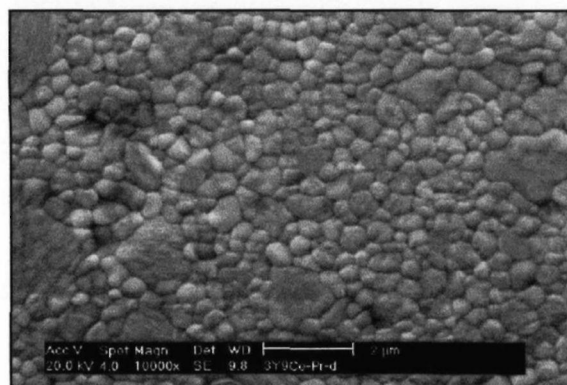
(b)



(e)



(c)



(f)

Figura 5.2.2.13: Micrografias, obtidas por MEV, das superfícies polidas e submetidas a ataque térmico das amostras 3Y9Ce-99 (a), 3Y9Ce-98 (b), 3Y9Ce-90 (c), 3Y9Ce-La (d), 3Y9Ce-Nd (e) e 3Y9Ce-Pr (e), após os ensaios de degradação térmica.

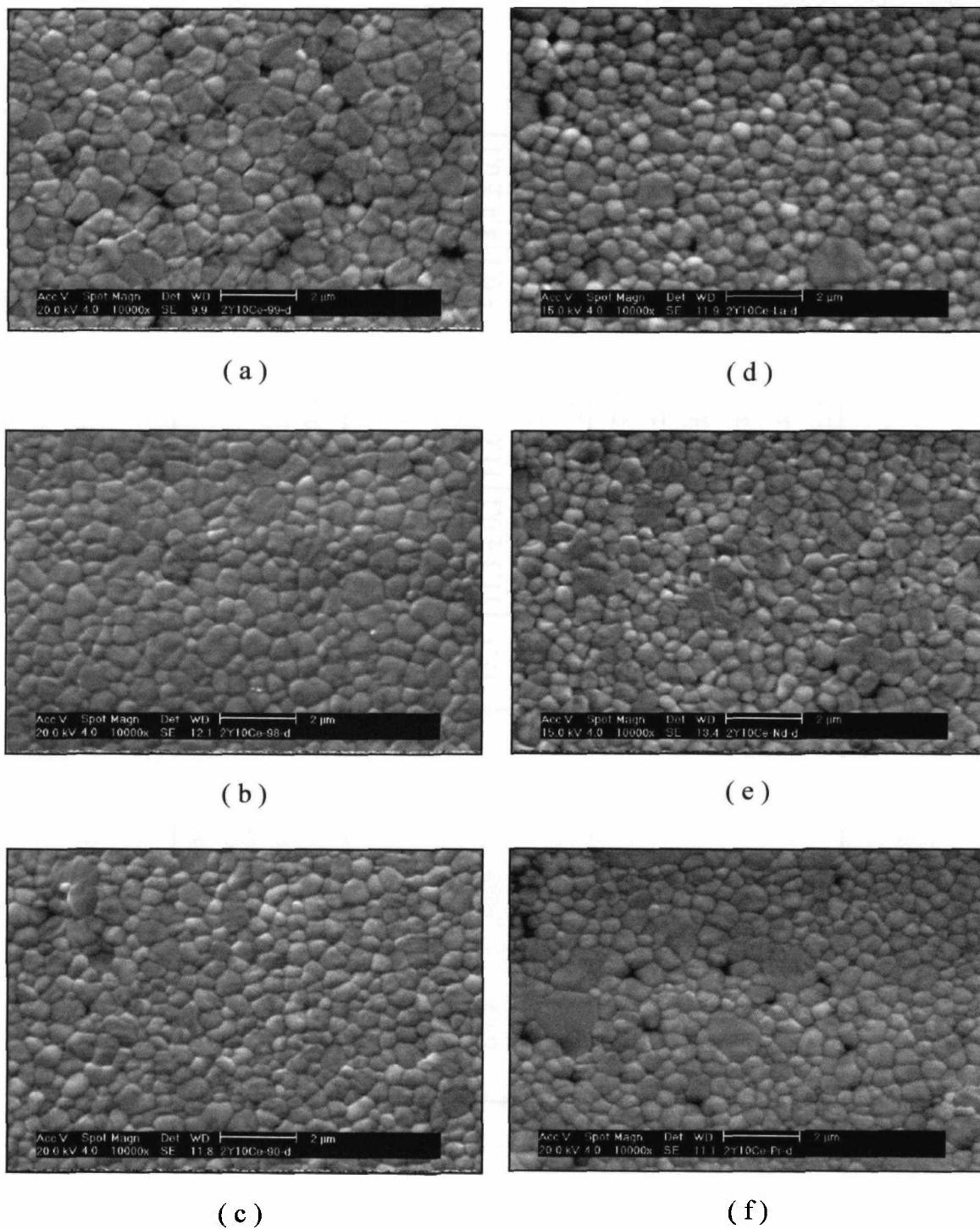


Figura 5.2.2.14: Micrografias, obtidas por MEV, das superfícies polidas e submetidas a ataque térmico das amostras 2Y10Ce-99 (a), 2Y10Ce-98 (b), 2Y10Ce-90 (c), 2Y10Ce-La (d), 2Y10Ce-Nd (e) e 2Y10Ce-Pr (f), após os ensaios de degradação térmica.

Tabela 5.2.2.6: Quadro comparativo das propriedades das cerâmicas de zircônia – ítria – óxidos de terras raras leves (Ce, La, Nd e Pr), antes e após os ensaios de degradação térmica a baixas temperaturas e em ambiente úmido.

amostra	% ρ teórica	tamanho de grão (μm)		% fases			H_v (GPa)		K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)		
		antes	depois	antes da degradação		depois	antes	depois	antes	após	
				tetragonal	cúbica						tetragonal
3Y9Ce-99	96,3	0,3	0,5	74,0	26,0	78,7	21,3	10,0 \pm 0,1	10,2 \pm 0,2	4,9 \pm 0,1	4,0 \pm 0,1
3Y9Ce-98	96,8	0,4	0,4	67,9	32,1	73,5	26,5	12,0 \pm 0,1	11,8 \pm 0,2	4,9 \pm 0,1	4,1 \pm 0,1
3Y9Ce-90	98,1	0,5	0,5	60,9	39,1	67,0	33,0	10,9 \pm 0,2	10,7 \pm 0,1	4,2 \pm 0,1	4,3 \pm 0,1
3Y9Ce-La	97,1	0,4	0,4	63,5	36,5	64,7	35,3	11,3 \pm 0,1	11,6 \pm 0,1	4,6 \pm 0,1	4,4 \pm 0,1
3Y9Ce-Nd	96,5	0,4	0,4	62,9	37,1	60,1	39,9	11,3 \pm 0,4	10,9 \pm 0,1	4,7 \pm 0,1	4,4 \pm 0,1
3Y9Ce-Pr	97,7	0,4	0,4	59,5	40,5	64,3	35,7	12,0 \pm 0,3	11,9 \pm 0,2	4,8 \pm 0,2	4,4 \pm 0,2
2Y10Ce-99	97,1	0,6	0,5	81,7	18,3	79,5	20,5	10,1 \pm 0,1	10,7 \pm 0,1	5,3 \pm 0,1	4,3 \pm 0,1
2Y10Ce-98	96,3	0,5	0,5	79,2	20,8	75,0	25,0	11,8 \pm 0,2	11,6 \pm 0,1	4,9 \pm 0,1	4,3 \pm 0,1
2Y10Ce-90	98,1	0,4	0,4	73,4	26,6	74,2	25,8	11,6 \pm 0,5	10,7 \pm 0,2	4,5 \pm 0,1	4,3 \pm 0,1
2Y10Ce-La	96,8	0,4	0,4	79,6	20,4	79,8	20,2	11,0 \pm 0,1	10,9 \pm 0,1	5,0 \pm 0,1	4,6 \pm 0,1
2Y10Ce-Nd	96,3	0,4	0,4	80,4	19,6	81,7	18,3	10,1 \pm 0,1	10,1 \pm 0,1	5,2 \pm 0,1	4,6 \pm 0,1
2Y10Ce-Pr	97,1	0,4	0,4	73,6	26,4	77,5	22,5	11,0 \pm 0,3	10,7 \pm 0,1	4,9 \pm 0,1	4,5 \pm 0,1

5.2.3. Discussão sobre o fenômeno de degradação das propriedades mecânicas das cerâmicas de zircônia - ítria em ambiente úmido e a baixas temperaturas

O fenômeno de degradação, a baixas temperaturas (65 a 400 °C) e em ambiente úmido, constitui uma séria deficiência das cerâmicas à base de zircônia, estabilizadas na fase tetragonal, com óxidos de ítrio e também de magnésio. Embora tenha sido exaustivamente estudado por diversos pesquisadores, ainda não foi definido um mecanismo para este fenômeno. No item 3.3.4.1 (página 30) deste trabalho são apresentados diversos mecanismos de degradação, discutidos na literatura, alguns dos quais foram relacionados a resultados experimentais obtidos, com a finalidade de tentar explicar o efeito da adição da céria no controle da transformação da fase tetragonal para a monoclinica, que provoca a degradação das propriedades mecânicas da $ZrO_2 - t$.

É importante considerar, neste sentido, que a água ou vapor de água, constituinte do ar e adsorvido pela cerâmica, pode reagir com o oxigênio (do retículo da zircônia ou adsorvido do ar), produzindo íons OH^- na superfície. A baixas temperaturas ($T < 500$ °C), estes íons OH^- são as principais espécies de difusão, sendo os contornos de grão, seus caminhos preferenciais. Devido à difusão, uma reação pode ocorrer, entre os íons hidroxila e as vacâncias de oxigênio, resultando em aniquilação das últimas ⁸³. Segundo KONTOUROS e PETZOW ⁵⁸, para a existência de cada uma das fases polimórficas da zircônia, é necessária uma concentração crítica de vacâncias de oxigênio. Assim, quando os íons OH^- aniquilam um número suficiente de vacâncias aniônicas, a transformação $t \rightarrow m$ ocorre. Fazendo-se estas considerações, a dopagem da zircônia - ítria com céria evitou a degradação deste material, possivelmente, devido às seguintes razões descritas abaixo.

Em uma composição ternária, a céria apresenta uma forte tendência à segregação nos contornos de grão, superior à da ítria ¹⁰⁸. Sua presença nos contornos de grão bloqueia a difusão dos íons OH^- , responsável pela degradação, dificultando a expansão

da camada transformada para o interior da cerâmica. Além disso, a segregação no contorno de grão reduz a concentração de soluto e, em consequência, também reduz a concentração de vacâncias de oxigênio no volume, provocando o aumento desta concentração nos contornos. Como a estrutura de defeitos nos contornos é similar à da superfície, a concentração de vacâncias de oxigênio na superfície também é aumentada, fator que auxilia no controle da transformação $t \rightarrow m$ ⁸³. Eventualmente, em condições especiais, tais como temperaturas elevadas e ambiente redutor, também pode haver a ocorrência de redução parcial do íon Ce^{4+} a Ce^{3+} , produzindo vacâncias de oxigênio adicionais²².

Em geral, cerâmicas, à base de zircônia, que contêm céria em sua composição, possuem uma microestrutura constituída por grãos ligeiramente maiores (na faixa de $0,5 \mu m$) do que as cerâmicas de Y-TZP (aproximadamente $0,3 \mu m$)¹⁰⁹. Tamanhos de grão maiores resultam em menores áreas de contornos de grão, o que também dificulta a passagem dos íons OH^- ⁸³. Isto também explica a resistência dos grãos cúbicos à degradação térmica, já que os grãos desta fase são maiores que os da tetragonal. No caso do presente trabalho observou-se a presença de pequena fração de grãos cúbicos, que contribuíram para a resistência à degradação, sem comprometer as propriedades mecânicas das cerâmicas de zircônia – ítria – óxidos de terras raras leves.

Esta discussão mostra que o efeito da adição da céria no controle da degradação das propriedades mecânicas, em ambiente úmido e a baixas temperaturas, das cerâmicas de zircônia – ítria pode envolver, simultaneamente, todos os fatores apresentados.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados, pode-se concluir que a rota de co-precipitação e as condições de tratamento e processamento dos pós adotadas foram adequadas à preparação de cerâmicas com as características desejadas. Foram obtidos pós de zircônia estabilizada, com estrutura predominantemente tetragonal, constituídos por partículas nanométricas e com elevada área específica.

Foi verificada a importância da composição química das matérias primas, utilizadas na preparação das soluções de partida para a co-precipitação. Inicialmente, foi constatado que a presença de enxofre, remanescente da purificação do oxiclreto de zircônio por precipitação do sulfato básico, é prejudicial às propriedades finais das cerâmicas. Isto ocorre devido à liberação desta impureza, na forma de SO_3 , durante a sinterização. Foram estabelecidas condições de processamento cerâmico que possibilitassem o emprego dos insumos à base de zircônia, provenientes da abertura da zirconita no IPEN. Estas condições compreenderam a conformação dos pós por prensagem uniaxial, seguida de sinterização a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora.

Além disso, nesta etapa do estudo, foi comprovada a eficiência da céria no controle da degradação das propriedades mecânicas da zircônia – ítria. Concluiu-se, analisando-se os resultados obtidos, que, para evitar a transformação $t \rightarrow m$ espontânea nas condições avaliadas, são requeridos teores mínimos de estabilizante para a zircônia como sendo 2 e 9 mol% de ítria e céria, respectivamente.

Em relação à adição de lantânio, neodímio e praseodímio, seja na forma de concentrados ou óxidos com elevado grau de pureza, foi observado que estes aditivos resultam em uma maior fração de grãos cúbicos. Esta característica se deve, possivelmente, à formação de vacâncias de oxigênio, causada por estes cátions aliovalentes. Ainda é importante mencionar que a fase cúbica contribuiu para o controle

da transformação da fase tetragonal para a monoclínica a baixas temperaturas e na presença de água, sem prejuízo às propriedades mecânicas das cerâmicas de zircônia – ítria – óxidos de terras raras leves. Foram obtidas amostras cerâmicas que apresentam boa resistência à degradação térmica, propriedade importante para materiais com aplicação estrutural, e valores elevados de densidade relativa, dureza e tenacidade à fratura, na faixa de 97% do valor teórico, 11 GPa e $5 \text{ MPa.m}^{1/2}$, respectivamente.

Finalmente, foi verificado que o emprego de concentrados de terras raras leves, em substituição aos óxidos de elevado grau de pureza, em soluções de partida utilizadas na preparação dos pós por co-precipitação, resultou em pós e amostras cerâmicas com características similares. Isto mostrou que não é necessário utilizar dopantes de elevada pureza, normalmente de custo elevado, para obtenção de cerâmicas à base de zircônia com propriedades superiores. Esta conclusão tem uma importância prática relevante, uma vez que afeta diretamente o custo produtivo de peças cerâmicas de zircônia.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Está prevista a complementação da caracterização das propriedades mecânicas das cerâmicas de zircônia – ítria – óxidos de terras raras leves, incluindo a determinação do módulo de elasticidade empregando-se a técnica denominada análise mecânica dinâmica. Alguns resultados preliminares estão disponíveis, observando-se um valor de módulo elástico na faixa de 180 GPa.

É também de interesse avaliar a viabilidade de aplicação das cerâmicas, preparadas neste trabalho, em células de combustíveis de alta temperatura. Com esta finalidade, serão caracterizadas as propriedades elétricas deste material por técnicas de espectroscopia de impedância.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. STEVENS, R. *Zirconia and zirconia ceramics*. London, U.K.: Magnesium Elektron: 1986.
2. SOMIYA, S.; AKIBA, T. A high potencial material: zirconia. *Bull.Mater.Sci.*, v.22, n.3, p.207-214, 1999.
3. GREEN, D.J.; HANNINK, R.H.J.; SWAIN, M.V. *Transformation toughening of ceramics*. Boca Raton: Fla: CRC, 1989.
4. LAWSON, S. Environmental degradation of zirconia ceramics. *J.Eur.Ceram.Soc.*, v.15, p.485-502, 1995.
5. JIANG, S.; STANGLE, G.C.; AMARAKOON, R.W.; SCHULZE, W.A. Synthesis of yttria-stabilized zirconia nanoparticles by decomposition of metal nitrates coated on carbon powder. *J.Mater.Res.*, v.11, n.9, p. 2318-2324, 1996.
6. SATO, T.; SHIMADA, M. Transformation of yttria-doped tetragonal ZrO₂ polycrystals by annealing in water. *J.Am.Ceram.Soc.*, v.68, n.6, p.356-359, 1985.
7. SINGH, R.; GILL, R.S.C.; LAWSON, S.; DRANSFIELD, G.P. Sintering, microstructure and mechanical properties of commercial Y-TZPs. *J.Mater.Sci.*, v.31, p.6055-6062, 1996.
8. RUIZ, L.; READEY, M.J. Effect of heat treatment on grain size, phase assemblage and mechanical properties of 3 mol% Y-TZP. *J.Am.Ceram.Soc.*, v.79, n.9, p.2331-2340, 1996.
9. NONO, M.C.A. *Cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina no sistema CeO₂-ZrO₂ (Ce-TZP)*. São José dos Campos: 1990. Tese de doutoramento - ITA.

10. DUH, J.G.; DAI, H.T.; HSU, W.Y. Synthesis and sintering behaviour in CeO₂ - ZrO₂ ceramics. *J.Mater.Sci.*, v.23, p.2786-2791, 1988.
11. TSUKUMA, K.; SHIMADA, M. Strength, fracture toughness and Vickers hardness of CeO₂-stabilized tetragonal ZrO₂ polycrystals (Ce-TZP). *J.Mater.Sci.*, v.20, p.1178-1184, 1985.
12. USSUI, V.; MENEZES, F.; MENEZES, C.A.B.; PASCHOAL, J.O.A. Síntese de pós cerâmicos de ZrO₂-CeO₂ por co-precipitação. In: 39^o CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 10 - 13 de junho, 1995, Águas de Lindóia, SP. *Anais ...* São Paulo, 1995, v.1, p.358-363.
13. DUH, J.G.; DAI, H.T.; CHIOU, B.S. Sintering, microstructure, hardness and fracture toughness behaviour of Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂. *J.Am.Ceram.Soc.*, v.71, p.813-819, 1988.
14. DUH, J.G.; LEE, M.Y. Fabrication and sinterability in Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂. *J.Mater.Sci.*, v.24, p.4467-4474, 1989.
15. DUH, J. G.; WU, Y. S. Ageing behaviour in Y₂O₃ – CeO₂ – ZrO₂ ceramics. *J.Mater.Sci.Lett.*, v.10, p.1003-1006, 1991.
16. DUH, J.G.; WAN, J.U. Developments in highly toughened CeO₂-Y₂O₃-ZrO₂ ceramic system. *J.Mater.Sci.*, v.27, p.6197-6203, 1992.
17. WAN, J.U.; DUH, J.G. Effects of pH value and compact pressure on coprecipitated Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂. *J.Mater.Sci.Lett.*, v.12, p. 575-577, 1993.
18. LIN, J. D.; DUH, J.G. Coprecipitation and hydrothermal synthesis of ultrafine 5,5 mol% CeO₂ – 2 mol% YO_{1,5} – ZrO₂ powders. *J.Am.Ceram.Soc.*, v.80, n.1, p.92-98, 1997.
19. HERNANDEZ, M.T.; JURADO, J.R.; DURAN, P. Subeutectoid degradation of yttria- stabilized tetragonal zirconia polycrystal and ceria-doped yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal ceramics. *J.Am.Ceram.Soc.*, v.74, n.6, p.1254-1258, 1991.

20. BOUTZ, M. M. R.; WINNUBST, A. J. A.; van LAGERAK, B.; OLDE SCHOLTENHUIS, R.J.M.; KREUWEL, K.; BURGGRAAF, A.J. The effect of ceria co-doping on chemical stability and fracture toughness of Y-TZP. *J.Mater.Sci.*, v.30, p.1854-1862, 1995.
21. JANSEN, S.R.; WINNUBST, A.J.A. ; HE, Y.J.; VERWEIJ, H.; van der VARST, P.G. Th.; de WITH, G. Effects of grain size and ceria addition on ageing behaviour and tribological properties of Y-TZP ceramics. *J.Eur.Ceram.Soc.*, v.18, p.557-563, 1998.
22. CALÈS, B.; BAUMARD, J.F. Mixed conduction and defect structure of $ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3$ solid solutions. *J.Electrochem.Soc.*, v.131, n.10, p. 2407-2413, 1984.
23. CHIOU, B.S.; DAI, H.T.; DUH, J.G. Electrical behavior of ceria-stabilized zirconia with rare-earth oxide additives. *J.Amer.Ceram.Soc.*, v.73, n.4, p.866-871, 1990.
24. OTAKE, T.; YUGAMI, H.; NAITO, H.; KAWAMURA, K.; KAWADA, T.; MIZUSAKI, J. Ce^{3+} concentration in $ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3$ system studied by electronic Raman scattering. *Solid State Ionics*, v.135, p. 663-667, 2000.
25. MARKARYAN, G.L.; IKRYANNIKOVA, L.N.; MURAVIEVA, G.P.; TURAKULOVA, A.O.; KOSTYUK, B.G.; LUNINA, E.V.; LUNIN, V.V.; ZHILINSKAYA, E.; ABOUKAIS, A. Red-ox properties and phase composition of $CeO_2 - ZrO_2$ and $Y_2O_3 - CeO_2 - ZrO_2$ solid solutions. *Colloids and Surfaces - A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.151, p. 435-447, 1999.
26. LEE, C.H.; CHOI, G.M. Electrical conductivity of CeO_2 - doped YSZ. *Solid State Ionics*, v.135, p.653-661, 2000.
27. TSOGA, A.; GUPTA, A.; NAOUMIDIS, A.; NIKOLOPOULOS, P. Gadolinia - doped ceria and yttria stabilized zirconia interfaces: regarding their application for SOFC technology. *Acta Mater.*, v.48, p. 4709-4714, 2000.

-
28. QUEIROZ, C.A.S.; SOOD, S.P.; ABRÃO, A. Separação de cério e fracionamento de terras raras a partir de cloretos mistos. In: VI SIMPÓSIO ANUAL SOBRE QUÍMICA DAS TERRAS RARAS. *Anais ...* ACIESP, 1982. v.36-1, p.200-224.
29. ABRÃO, A. *Química e tecnologia das terras raras*. Rio de Janeiro: 1994. CETEM/CNPq - Série tecnologia Mineral nº 66.
30. PASCHOAL, J.O.A.; NOBRE, J.S.M.; RICCI, D.R. *Programa de separação de terras raras por extração com solventes – A experiência do IPEN*. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1991. (Relatório interno)
31. SPEDDING, F.H.; DAANE, A.H. (Eds.) *The rare earths*. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 1961.
32. VICKERY, R.C. *The chemistry of yttrium and scandium*. Oxford: Pergamon, 1960.
33. SNELL, F.D.; ETTRE, L.S. *Encyclopedia of industrial chemical analysis*. New York, N.Y.: Interscience, 1966. v.17.
34. THOOR, T.J.W. van *Materials and Technology*. London: Longmans, 1968. v.1 p. 612-615.
35. Rare earths: banco de dados preparado por James B. Hedrick. In: MINERAL COMMODITY SUMARIES. Disponível em:
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earth/740301.pdf>
Acesso em: 18.jun.2001.
36. PASCHOAL, J.O.A. *Relatório final de atividades do projeto Insumos Especiais para Novos Materiais (Convênio FINEP- PADCT Nº 54.91.0297.00)*. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Mar. 1998.

37. UMEDA, K. *Separação de elementos de terras raras individuais por associação das técnicas de precipitação homogênea e de troca iônica*. São Paulo: 1973. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, USP.
38. MARK, H.F.; Mc KETTA JUNIOR, J.J.; OTHMER, D.; STANDEN, A. *Encyclopedia of chemical technology*. New York, N.Y.: Interscience, 1963. v.4, p.843-846.
39. SUBBARAO, E. C. Zirconia – an overview. In: CLAUSSEN, N.; RÜHLE, M.; HEUER, A.H. (Eds.) *Advances in ceramics v.3: Science and Technology of Zirconia*. Columbus, Oh.: The American Ceramic Society, 1981. p.1-24.
40. RICCI, D.R. *Otimização do processo de obtenção de zircônia via precipitação do sulfato básico de zircônio*. São Paulo: 1989. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
41. O'BANNON, L.S. *Dictionary of ceramic science and engineering*. New York, N.Y.: Plenum, 1984.
42. Zirconium: banco de dados preparado por James B. Hedrick. In: MINERAL COMMODITY SUMARIES. Disponível em:
<<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zirconium/730301.pdf>>
Acesso em: 18.jun.2001.
43. LUMPKIN, G.R. Physical and chemical characteristics of baddeleyite (monoclinic zirconia) in natural environments: an overview and case study. *J.Nucl.Mater.*, v.274, p.206-217, 1999.
44. BLUMENTHAL, W.B. *The chemical behaviour of zirconium*. London: D. van Nostrand, 1958.
45. CHIANG, Y-M.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W.D. *Physical Ceramics – principles for ceramic science and engineering*. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 1997.

46. GARVIE, R. C.; HANNINK, R. H. J.; PASCOE, R. T. Ceramic Steel ? *Nature*, v.258, p.703-704, 1975.
47. HANNINK, R.H.J.; KELLY, P.M.; MUDDLE, B.C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *J.Amer.Ceram.Soc.*, v.83, n.3, p.461-487, 2000.
48. KISI, E.H.; HOWARD, C.J. Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation. *Key Eng. Mater.*, v.153/154, p.1-36, 1998.
49. JUE, J.F.; CHEN, J.; VIRKAR, A.V. Low-temperature aging of t'-zirconia: the role of microstructure on phase stability. *J.Amer.Ceram.Soc.*, v.74, n.8, p.1811-1820, 1991.
50. MESSERSCHMIDT, U.; BAITHER, D.; BAUFELD, B.; BARTSCH, M. Plastic deformation of zirconia single crystals: a review. *Mater.Sci.Eng.*, v.A233, p.61-74, 1997.
51. PATERSON, A. Phase analysis of sintered yttria-zirconia ceramics by X-ray diffraction. *J.Mater.Res.*, v.1, n.2, p.295-299, 1986.
52. HOWARD, C.J.; KISI, E.H. "Polymorph method" determination of monoclinic zirconia in partially stabilized zirconia ceramics. *J.Amer.Ceram.Soc.*, v.73, n.10, p.3096-3099, 1990.
53. HOWARD, C.J.; HILL, R.J. The polymorphs of zirconia: phase abundance and crystal structure by Rietveld analysis of neutron and X-ray diffraction data. *J.Mater.Sci.*, v.26, p.127-134, 1991.
54. FANCIO, E. *Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa das fases dos polimorfos da zircônia por difração de Raios X*. São Paulo: 1999. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

55. LIU, H.; KUO, C. Quantitative multiphase determination using the Rietveld method with high accuracy. *Materials Letters*, v.26, p.171-175, 1996.
56. BOKHIMI; MORALES, A.; LUCATERO, M.A.; RAMÍREZ, R. Rietveld refinement of nanocrystalline phases. *Nanostructured Materials*, v.9, p.315-318, 1997.
57. Scandium: banco de dados preparado por James B. Hedrick. In: MINERAL COMMODITY SUMARIES. Disponível em:
<<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/scandium/820301.pdf>>
Acesso em: 18.jun.2001.
58. KONTOUROS, P.; PETZOW, G. Defect chemistry, phase stability and properties of zirconia polycrystals. In: BADWAL, S.P.S.; BANNISTER, M.J.; HANNINK, R.H.J. *Science and Technology of Zirconia V*. Lancaster-Basel: Technomic, 1993. p.30-48.
59. KIM, D.-J.; TIEN, T.-Y. Phase stability and physical properties of cubic and tetragonal ZrO₂ in the system ZrO₂ – Y₂O₃ – Ta₂O₅. *J.Am.Ceram.Soc.*, v.74, n.12, p.3061-3065, 1991.
60. MITSUHASHI, T.; ICHIHARA, M. ; TATSUKE, U. Characterization and stabilization of metastable tetragonal ZrO₂. *J.Am.Ceram.Soc.*, v.57, n.2, p.97-101, 1974.
61. KRAUTH, A. ; MEYER, H. Modifications produced by quenching and their crystal growth in the systems containing zirconia. *Ber.Dtsch.Keram.Ges.*, v.42, n.3, p.61-72, 1965 apud KONTOUROS, P.; PETZOW, G. Defect chemistry, phase stability and properties of zirconia polycrystals. In: BADWAL, S.P.S.; BANNISTER, M.J.; HANNINK, R.H.J. *Science and Technology of Zirconia V*. Lancaster-Basel: Technomic, 1993. p.30-48.
62. GARVIE, R.C. Stabilization of tetragonal structure in zirconia microcrystals. *J.Phys.Chem.*, v.82, n.2, p.218-224, 1978.

63. LIVAGE, J.; DOI, K.; MAZIERES, C. Nature and thermal evolution of amorphous hydrated zirconium oxide. *J.Am.Ceram.Soc.*, v.51, n.6, p.349-353, 1968 apud KONTOUROS, P.; PETZOW, G. Defect chemistry, phase stability and properties of zirconia polycrystals. In: BADWAL, S.P.S.; BANNISTER, M.J.; HANNINK, R.H.J. *Science and Technology of Zirconia V*. Lancaster-Basel: Technomic, 1993. p.30-48.
64. WAGNER, C. Mechanism of electric conduction in Nernst glower. *Naturwissenschaften*, v.31, p.265-268, 1943 apud SUBBARAO, E. C. Zirconia – an overview. In: HEUER, A.H.; HOBBS, L.W. (Eds.) *Advances in ceramics v.3: Science and Technology of Zirconia*. Columbus, Oh.: The American Ceramic Society, 1981. p.1-24.
65. LI, P.; CHEN, I.-W.; PENNER-HAHN, J.E. Effect of dopants on zirconia stabilization – an X-Ray absorption study: I, trivalent dopants. *J.Am.Ceram.Soc.*, v.77, n.1, p.118-128, 1994.
66. LI, P.; CHEN, I.-W.; PENNER-HAHN, J.E. Effect of dopants on zirconia stabilization – an X-Ray absorption study: II, tetravalent dopants. *J.Am.Ceram.Soc.*, v.77, n.5, p.1281-1288, 1994.
67. LI, P.; CHEN, I.-W.; PENNER-HAHN, J.E. Effect of dopants on zirconia stabilization – an X-Ray absorption study: III, charge compensating dopants. *J.Am.Ceram.Soc.*, v.77, n.5, p.1289-1295, 1994.
68. KIM, D.-J. Influence of aging environment on low temperature degradation of tetragonal zirconia alloys. *J.Eur.Ceram.Soc.*, v.17, p.897-903, 1987.
69. PASSERINI, L. *Gazz.Chim.Ital.*, v.60, p.762, 1930 apud DURAN, P.; GONZALEZ, M.; MOURE, C.; JURADO, J.R.; PASCUAL, C. A new tentative phase diagram for the $ZrO_2 - CeO_2$ system in air. *J.Mater.Sci.*, v.25, p.5001-5006, 1990.

70. DUWEZ, P.; ODELL, F. Phase relationships in the system zirconia – ceria. *J.Am.Ceram.Soc.*, v.33, n.9, p.274-283, 1950.
71. ROITTI, S.; LONGO, V. Investigation of phase equilibrium diagrams among oxides by means of electrical conductivity measurements. Application of the method to the system $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$. *Ceramurgia Int.*, v.2, n.2, p.97-102, 1972.
72. YOSHIMURA, M.; BOWEN, H.K. Phase relations in the system $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2 -$ iron oxide in air. *Am.Ceram.Soc.Bull.*, v.56, n.3, p.301, 1977.
73. NEGAS, T.; ROTH, R.S.; Mc DANIEL, C.L.; PARKER H.S.; OLSON, C.D. Influence of K_2O on the cerium oxide – ZrO_2 system. In: 12th RARE EARTH RESEARCH CONFERENCE, 1976, Vail, C.O.: *Proceedings...*, p. 605-614, 1976 apud TANI, E.; YOSHIMURA, M.; SOMIYA, S. Revised phase diagram of the system $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$ below 1400°C . *J.Am.Ceram.Soc.*, v.66, n.7, p.506-510, 1983.
74. ROUANET, A. Zirconia – cerium oxide system at high temperature. *C.R.Hebd. Seances Acad. Sci.*, v.266, Ser.C, p.908-911, 1968 apud TANI, E.; YOSHIMURA, M.; SOMIYA, S. Revised phase diagram of the system $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$ below 1400°C . *J.Am.Ceram.Soc.*, v.66, n.7, p.506-510, 1983.
75. DURAN, P.; GONZALEZ, M.; MOURE, C.; JURADO, J.R.; PASCUAL, C. A new tentative phase diagram for the $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$ system in air. *J.Mater.Sci.*, v.25, p.5001-5006, 1990.
76. SCOTT, H.G. Phase relationships in the zirconia – yttria system. *J.Mater.Sci.*, v.10, p.1527-1535, 1975.
77. KOBAYASHI, K.; KUWAJIMA, H.; MASAKI, T. Phase change and mechanical properties of $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ solid eletrolyte after aging. *Solid State Ionics*, v.3, p. 489-493, 1981.

-
78. YOSHIMURA, M.; NOMA, T.; KAWABATA, K.; SOMIYA, S. Role of H₂O on the degradation process of Y-TZP. *J.Mater.Sci.Lett.*, v.6, n.4, p.465-467, 1987.
79. YOSHIMURA, M. Phase stability of zirconia. *Ceram.Bull.*, v.67, n.12, p.1950-1955, 1988.
80. MICHALSKE, T.A.; FREIMAN, S.W. A molecular mechanism for stress corrosion in vitrea silica. *J.Am.Ceram.Soc.*, v.66, n.4, p.284-288, 1983.
81. OROWAN, E. The fatigue of glass under stress. *Nature*, v.154, p.341-343, 1944.
82. LANGE, F.F.; DUNLOP, G.L.; DAVIS, B.I. Degradation during aging of transformation-toughened ZrO₂ – Y₂O₃ materials at 250°C. *J.Am.Ceram.Soc.*, v.69, n.3, p.237-420, 1986.
83. GUO, X. On the degradation of zirconia ceramics during low-temperature annealing in water or water vapor. *J.Phys.Chem.Sol.*, v.60, p.539-546, 1999.
84. HINATSU, Y.; MUROMURA, T. Phase relations in the systems ZrO₂ – Y₂O₃ – Nd₂O₃ and ZrO₂ – Y₂O₃ – CeO₂. *Mater.Res.Bull.*, v.21, p.1343-1349, 1986.
85. BARSOUM, M. *Fundamentals of ceramics*. Singapore: McGraw-Hill, 1997. (Mc Graw-Hill series in materials science and engineering).
86. SMITH, W.F. *Principles of materials science and engineering*. New York, N.Y.: Mc Graw-Hill, 1996. (Mc Graw-Hill series in materials science and engineering).
87. YANG, A.C.T.; WEI, W.C.J. Effects of material properties and testing parameters on wear properties of fine-grain zirconia (TZP). *Wear*, v.242, p. 97-104, 2000.

-
88. LANGE, F.F. Transformation toughening – Part 1 - Size effects associated with the thermodynamics of constrained transformations. *J.Mater.Sci.*, v.17, p.225-234, 1982.
89. SATO, T.; SHIMADA, M. Control of the tetragonal – to – monoclinic phase transformation of yttria partially stabilized zirconia in hot water. *J.Mater.Sci.*, v.20, p.3988-3992, 1985.
90. PONTON, C.B.; RAWLINGS, R.D. Vickers indentation fracture toughness test. Part 2 – Application and critical evaluation of standardised indentation toughness equations. *Mater.Sci.Technol.*, v.5, p.961-976, 1989.
91. BASANI, H. *Influência da microestrutura na tenacidade à fratura e resistência à flexão da zircônia tetragonal policristalina com adições de ítria*. São Paulo: 1992. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
92. IOST, A.; BIGOT, R. Indentation size effect: reality or artefact? *J.Mater.Sci.*, v.31, p.3573-3577, 1996.
93. PONTON, C.B.; RAWLINGS, R.D. Vickers indentation fracture toughness test. Part 1 - Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations. *Mater.Sci.Technol.*, v.5, p.865-872, 1989.
94. NIIHARA, K. A fracture mechanics analysis of indentation – induced Palmqvist crack in ceramics. *J.Mater.Sci.Lett.*, v.2, p. 221-223, 1983.
95. COOK, R.F.; PHARR, G.M. Direct observation and analysis of indentation cracking in glasses and ceramics. *J.Am.Ceram.Soc.*, v.73, n.4, p.787-817, 1990.
96. LIANG, K.M.; ORANGE, G.; FANTOZZI, G. Evaluation by indentation of fracture toughness of ceramic materials. *J.Mater.Sci.*, v.25, p.207-211, 1990.

97. SHETTY, D.K.; WRIGHT, P.N.; MINCER, A.H.; CLAUER, A.H. Indentation fracture of WC-Co cermets. *J.Mater.Sci.*, v.20, p.1873-1882, 1985.
98. SHI, J.L.; LU, Z.L.; GAO, J.H.; ZHU, G.Q.; LI, L.; LAI, T.R. Microstructure and micro-mechanical properties of Y-TZP and Y-TZP / Al₂O₃ composite after superplastic deformation. *Acta Mater.*, v.46, n.6, p. 1923-1932, 1998.
99. MARCOS, P.J.B. *Produção e caracterização de eletrólitos sólidos cerâmicos de ZrO₂ para sensores de oxigênio conformados através da técnica de eletroforese*. São Paulo: 2001. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
100. USSUI, V.; LAZAR, D.R.R.; MENEZES, F.; MENEZES, C.A.B.; PASCHOAL, J.O.A. Aplicação da técnica de destilação azeotrópica na síntese de pós cerâmicos à base de zircônio. In: 40^º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 12 - 15 de junho, 1996, Criciúma, S.C. *Anais ...* São Paulo: Cerâmica, 1996, v.42, n.276, p. 415-418.
101. LAZAR, D.R.R.; MENEZES, C.A.B.; USSUI, V.; LIMA, N.B.; BRESSIANI, A.H.A.; PASCHOAL, J.O.A. Influência das condições de processamento de pós de zircônia – ítria na microestrutura e densificação dos produtos sinterizados. In: 44^º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 31 de maio – 4 de junho, 2000, São Pedro, S.P. *Anais ...* São Paulo: CD-ROM, 2000, file 370, p.1-13.
102. LAZAR, D.R.R.; MENEZES, C.A.B.; USSUI, V.; BRESSIANI, A.H.A.; PASCHOAL, J.O.A. Densificação de zircônia – ítria preparada a partir de insumos contendo carbono e enxofre residuais. In: 45^º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 30 de maio – 2 de junho, 2001, Florianópolis, S.C. *Anais ...* São Paulo: CD-ROM, 2001, file 15013, p.1-12.
103. LAZAR, D.R.R.; MENEZES, C.A.B.; USSUI, V.; BRESSIANI, A.H.A.; PASCHOAL, J.O.A. The influence of sulphur on the processing of zirconia-based ceramics. *J.Eur.Ceram.Soc.* (a ser publicado)

-
104. SMITH, A.; BAUMARD, J.F. Sinterability of tetragonal ZrO₂ powders. *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, v.66, n.7, p. 1144-1148, 1987.
105. COBLE, R.L. Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final state diffusion models. *J. Appl. Phys.*, v.32, n.5, p.787-792, 1961.
106. TEUFER, G. The crystal structure of tetragonal ZrO₂. *Acta Crystallogr.*, v.15, n.11, p.1187, 1962.
107. COTTOM, B.A.; MAYO, M.J. Fracture toughness of nanocrystalline ZrO₂ – 3 mol% Y₂O₃ determined by Vickers indentation. *Scripta Materialia*, v.34, n.5, p.809-814, 1996.
108. LEACH, C.; KHAN, N. Stability of zirconia – ceria – yttria ceramics in hostile environments. *J. Mater. Sci.*, v.26, p.2026-2030, 1991.
109. LAZAR, D.R.R.; MENEZES, C.A.B.; USSUI, V.; FANCIO, E.; LIMA, N.B.; BRESSIANI, A.H.A.; PASCHOAL, J.O.A. Evaluation of hardness and fracture toughness of TZP ceramics stabilized with yttria concentrates. In: THIRD INTERNATIONAL LATIN-AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY, 26-28 de novembro, 2001, Florianópolis, S.C. (a ser realizado)