



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

SINTESE DE PÓS DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM  
TAMANHO NANOMÉTRICO DE PARTICULAS

SANDRA KIYOKO TADOKORO

Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear-Materiais.

Orientadora:  
Dra. Eliana N. S. Muccillo

São Paulo  
2000

**Síntese de Pós de Zircônia Estabilizada com Tamanho  
Nanométrico de Partículas**

**Sandra Kiyoko Tadokoro**



Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para a obtenção do  
Grau de Mestre em Ciência na Área  
de Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientadora: Dr<sup>a</sup> Eliana N. S. Muccillo  
Agência Financiadora : FAPESP

São Paulo

2000

*"Não basta ensinar ao homem uma especialidade, porque se tornará assim uma máquina utilizável e não uma personalidade. É necessário que adquira um sentimento, um senso prático daquilo que vale a pena ser empreendido, daquilo que é belo, do que é moralmente correto"*  
*(Albert Einstein)*

## Agradecimentos

*Gostaria de agradecer.....*

*à Dra. Eliana pelo carinho com que me recebeu e pela orientação deste trabalho,*  
*à Dani pelo carinho e ensinamentos,*  
*à Renatinha pela paciência e valiosas discussões,*  
*ao Prof. Toninho, pelas dicas e análises,*  
*ao Dr. Queiroz pelas sugestões feitas,*  
*ao Dr Reginaldo Muccillo pelas análises e confiança no meu trabalho,*  
*à Dra Ivana pelas análises de adsorção gasosa,*  
*ao Isac pelas belas imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura, apoio e incentivo,*  
*ao Olandir pelos reagentes cedidos,*  
*à Yone, Vanderley, Rosinha e Hidetoshi pelas dicas e pronta ajuda quando precisei,*  
*às meninas (Pat, Rita, Érica, Sheila, Claudinha, Jujú, Sandra, Marcela, Amara) pelas conversas e carinho,*  
*aos meninos (Fábio, Daniel, Fabrício, Fernando), pelas dicas em física,*  
*ao Dr João Osso pela análise de granulometria,*  
*à Dra Márcia Temperini e ao Ricardinho pelas espectros Raman, carinho e discussões,*  
*ao Dr. Daniel Rodrigues pela análise dilatométrica,*  
*aos amigos do LEM (Laboratório de Espectroscopia Molecular - Instituto de Química da USP) pelo incentivo e carinho.*  
*à FAPESP pela bolsa concedida,*  
*ao Ipen pela oportunidade de realizar este trabalho.*

*Não poderia deixar de agradecer em especial aos meus pais, Mário e Áurea, aos meus irmãos, Fábio e Régis, e ao Ernesto, que sempre estiveram ao meu lado, me apoiando, em todos os momentos deste trabalho.*

*E por fim, gostaria de agradecer a todos que colaboraram direta ou indiretamente para a execução deste trabalho, o meu MUITO OBRIGADO !!*

## Índice

Índice .....	i
Lista de Figuras .....	ii
Lista de Tabelas .....	v
Resumo .....	vi
Abstract .....	vii
Capítulo 1: Introdução .....	1
Capítulo 2: Técnicas de Síntese, Processamento e Caracterização de Materiais	
2.1 Técnicas de Síntese de Pós .....	3
2.2 Zircônia : 3% mol ítria .....	8
2.3 Zircônia : 12% mol céria .....	10
2.4 Principais Etapas de Processamento de Pós .....	12
2.5 Técnicas de Caracterização .....	15
Capítulo 3: Materiais e Métodos	
3.1 Precursores .....	23
3.2 Técnica de Síntese .....	23
3.3 Caracterização .....	26
Capítulo 4: Resultados e Discussão	
4.1 Zircônia – Ítria .....	30
4.2 Zircônia – Céria .....	56
4.3 Comentários Finais .....	74
Capítulo 5: Conclusões .....	75
Anexo 1: Síntese do Cloreto de Zirconila .....	76
Referências Bibliográficas .....	81

## Lista de Figuras

Figura 1 :	Fluxograma do processo de produção industrial (TOSOH Co. LTDA) de pós de zircônia parcialmente estabilizada pelo processo de co-precipitação (1984) <sup>[7]</sup> . ....	5
Figura 2:	Esquema dos mecanismos de espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico (Stokes e anti-Stokes). ....	21
Figura 3:	Esquema do sistema de destilação azeotrópica. ....	24
Figura 4:	Diagrama de blocos da metodologia utilizada para as sínteses. ....	25
Figura 5:	Curvas TG para amostras ZY03 e ZY08. ....	30
Figura 6:	Curvas ATD para amostras ZY03 e ZY08. ....	32
Figura 7 :	Curvas de distribuição granulométrica: comparação de diferentes amostras, utilizando os mesmos dispersantes e tempos de dispersão. ....	33
Figura 8:	Micrografia do pó calcinado – ZY09. Aumento de 1000 vezes. .	34
Figura 9 :	Curvas de distribuição granulométrica: comparação dos agentes dispersantes numa mesma amostra. ....	34
Figura 10:	Curvas de distribuição granulométrica: comparação dos tempos de dispersão numa mesma amostra. ....	35
Figura 11:	Isoterma de adsorção e dessorção para a amostra ZY06. ....	36
Figura 12:	Curva BET para a amostra ZY06, onde $V_A$ é o volume de gás adsorvido na pressão de medida. ....	37
Figura 13:	Curva BJH para a amostra ZY06. ....	38
Figura 14:	Difratograma de raios X da amostra calcinada. ....	39
Figura 15:	Curva de retração linear com a temperatura e curva derivada. ....	40
Figura 16:	Curvas de retração linear em função da temperatura. ....	41
Figura 17:	Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura de amostras de $ZrO_2:Y_2O_3$ sinterizadas à 1170 °C (superior), 1185 °C (centro) e 1200 °C (inferior) respectivamente. Aumento de 50.000 vezes. ....	45

Figura 18a:	Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura para amostra sinterizada à 1185 °C por 5 h. Aumentos de 500 e 30000. ....	46
Figura 18b:	Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura para amostra sinterizada à 1185 °C por 5 h. Aumentos de 100000 e 250000. ....	47
Figura 19 :	Curva de distribuição de tamanho de grãos. Amostra sinterizada à 1170 °C por 5 h. ....	48
Figura 20:	Curva de distribuição de tamanho de grãos. Amostra sinterizada à 1185 °C por 5 h. ....	49
Figura 21:	Curva de distribuição de tamanho de grãos. Amostra sinterizada à 1200 °C por 5 h. ....	49
Figura 22:	Espectro Raman da amostra sinterizada. ....	50
Figura 23:	Diagramas de impedância para amostra ZY07 e monocristal. ..	52
Figura 24:	Curva de Arrhenius da resistividade elétrica para a amostra ZY07 e para o monocristal de mesma composição. ....	53
Figura 25:	Curvas TG e ATD para uma amostra de ZrO <sub>2</sub> :CeO <sub>2</sub> . ....	56
Figura 26:	Curva de distribuição granulométrica para a amostra ZCe03. ..	57
Figura 27:	Micrografia do pó calcinado com aumento de 5000 vezes. ....	58
Figura 28:	Isoterma de adsorção e dessorção para a amostra ZCe04. ....	59
Figura 29:	Curva BET para a amostra ZCe04, onde V <sub>A</sub> é o volume de gás adsorvido na pressão de medida. ....	59
Figura 30:	Curva BJH para a amostra ZCe04. ....	61
Figura 31 :	Difratograma de raios X da amostra calcinada a 450 °C. ....	61
Figura 32:	Curva de retração linear com a temperatura e curva derivada. .	62
Figura 33:	Curvas de retração linear em função da temperatura. ....	63
Figura 34:	Superfícies de fratura de amostras sinterizadas a 1200 °C por 1 h observadas em microscópio eletrônico de varredura, com aumento de 50000 vezes: superior ZCe03 e inferior ZCe06. ....	66
Figura 35:	Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura para amostra sinterizada a 1200 °C por 1 h. ....	67

Figura 36:	Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura de amostras de $ZrO_2:CeO_2$ sinterizadas à 1200 °C por 1 h (superior), 5 h (centro) e 8 h (inferior). Aumento de 30000 vezes. ....	68
Figura 37:	Curvas de distribuição de tamanho de grãos. Da esquerda para a direita, superior: ZCe03 1200 °C por 1 h, ZCe03 1200 °C por 5 h; inferior: ZCe03 1200 °C por 8 h e ZCe06 1200 °C por 1 h. ....	69
Figura 38:	Espectro Raman para amostra de zircônia - céria. ....	70
Figura 39:	Diagramas de impedância para amostras ZCe03 e ZCe06. ....	71
Figura 40:	Curvas de Arrhenius da resistividade elétrica para as amostras ZCe03 e ZCe06. ....	72
Figura 41:	Diagrama de blocos da metodologia de preparação do cloreto de zirconila. ....	77
Figura 42:	Micrografia do cloreto de zirconila, fração 1, com aumento de 110 vezes. ....	78
Figura 43:	Micrografia do cloreto de zirconila, fração 2, com aumento de 110 vezes. ....	78
Figura 44:	Micrografia do cloreto de zirconila, fração 3, com aumento de 110 vezes. ....	79
Figura 45:	Micrografia do cloreto de zirconila, comercial, com aumento de 110 vezes. ....	79
Figura 46:	Micrografia do cristal produzido, fração 1, com aumento de 3180 vezes. ....	80
Figura 47:	Micrografia do cristal produzido, fração 2, com aumento de 1340 vezes. ....	80

## Lista de Tabelas

Tabela 1 : Características do pó e do corpo sinterizado. ....	9
Tabela 2: Características do material calcinado e sinterizado. ....	11
Tabela 3 : Origem dos picos da curva ATD - Fenômenos físicos. ....	16
Tabela 4 : Origem dos picos ATD - Fenômenos químicos. ....	16
Tabela 5: Condição de secagem de amostras. ....	31
Tabela 6: Diâmetro médio de partículas / aglomerados. ....	36
Tabela 7: Comparação de valores de área de superfície específica. ....	38
Tabela 8: Valores de densidade a verde ( $d_v$ ) e densidade aparente ( $d_H$ ) para diferentes temperaturas de sinterização. ....	42
Tabela 9: Valores para a densidade teórica obtidos nas referências. ....	42
Tabela 10: Valores de densidade a verde ( $d_v$ ), e densidade aparente ( $d_H$ ) para diferentes tempo de sinterização. ....	43
Tabela 11: Resultados obtidos da determinação do tamanho médio de grão. ....	50
Tabela 12: Simetria e modos ativos no Raman da zircônia polimórfica <sup>[45]</sup> . ..	51
Tabela 13: Parâmetros de resistividade elétrica obtidos para a amostra ZY07 e para o monocristal. ....	54
Tabela 14: Valores de energia de ativação para o processo de condução retirados das referências 52 e 53. $d$ = tamanho médio de grãos. ....	55
Tabela 15: Comparação de valores de área de superfície específica. ....	60
Tabela 16: Valores de densidade à verde ( $d_v$ ) e densidade aparente ( $d_H$ ) para diferentes temperaturas de sinterização. ....	64
Tabela 17: Valores para a densidade teórica obtidos nas referências. ....	64
Tabela 18: Valores de densidade à verde ( $d_v$ ) e densidade aparente ( $d_H$ ) para diferentes tempos de sinterização. ....	65
Tabela 19: Resultados obtidos da determinação do tamanho médio de grão. ....	70
Tabela 20: Parâmetros de resistividade elétrica obtidos para as amostras ZCe03 e ZCe06. ....	73

# **SÍNTESE DE PÓS DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM TAMANHO NANOMÉTRICO DE PARTÍCULAS**

**Sandra Kiyoko Tadokoro**

## **RESUMO**

Soluções sólidas de zircônia 3% mol ítria e zircônia 12% mol céria foram preparadas pela técnica da co-precipitação dos hidróxidos seguida de destilação azeotrópica do gel. O objetivo deste trabalho é a síntese de pós de zircônia tetragonal policristalina com tamanho nanométrico de partículas, sinterizáveis a temperaturas relativamente baixas com alta densificação, sem a utilização de etapas de moagem. Os principais resultados obtidos mostram que: 1- o cátion dopante tem forte influência na cristalização do gel amorfo; 2- a técnica da co-precipitação seguida de destilação azeotrópica permite obter pós com alta área de superfície específica ( $\sim 130 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ); 3- a otimização dos parâmetros de síntese e processamento permitiu obter cerâmicas com elevada densidade ( $\geq 97\%$  da densidade teórica), a temperaturas relativamente baixas ( $\sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ), com tamanhos médios de grão inferiores a 500 nm; 4- os resultados obtidos por espectroscopia de impedância mostraram que a resistividade das cerâmicas sinterizadas está diretamente relacionada com a microestrutura.

# **SÍNTESE DE PÓS DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM TAMANHO NANOMÉTRICO DE PARTÍCULAS**

**Sandra Kiyoko Tadokoro**

## **RESUMO**

Soluções sólidas de zircônia 3% mol ítria e zircônia 12% mol céria foram preparadas pela técnica da co-precipitação dos hidróxidos seguida de destilação azeotrópica do gel. O objetivo deste trabalho é a síntese de pós de zircônia tetragonal policristalina com tamanho nanométrico de partículas, sinterizáveis a temperaturas relativamente baixas com alta densificação, sem a utilização de etapas de moagem. Os principais resultados obtidos mostram que: 1- o cátion dopante tem forte influência na cristalização do gel amorfo; 2- a técnica da co-precipitação seguida de destilação azeotrópica permite obter pós com alta área de superfície específica ( $\sim 130 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ); 3- a otimização dos parâmetros de síntese e processamento permitiu obter cerâmicas com elevada densidade ( $\geq 97\%$  da densidade teórica), a temperaturas relativamente baixas ( $\sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ), com tamanhos médios de grão inferiores a 500 nm; 4- os resultados obtidos por espectroscopia de impedância mostraram que a resistividade das cerâmicas sinterizadas está diretamente relacionada com a microestrutura.

# **SYNTHESIS OF NANOSIZED POWDERS OF STABILIZED ZIRCONIA**

**Sandra Kiyoko Tadokoro**

## **ABSTRACT**

Zirconia solid solutions containing 3 mol% yttria or 12 mol% ceria have been prepared by the coprecipitation technique followed by azeotropic distillation. The aim of this work is the synthesis of tetragonal zirconia polycrystals nanosized powders that sinter at comparatively lower temperatures attaining high densification, and without using any milling procedure. The main results show that: 1- the dopant cation has a strong influence on the crystallization behavior of the precipitates; 2- the used techniques allowed for obtaining high values of specific surface area ( $\sim 130 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ); 3- the optimization of the synthesis and processing parameters are responsible for obtaining high densification ( $\geq 97\%$  of the theoretical value), at lower temperatures ( $\sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) with average grain sizes lower than 500 nm; 4- impedance spectroscopy results show a strong correlation between the electrical resistivity and the microstructure of sintered ceramics.

## Capítulo 1 : Introdução

Cerâmicas à base de zircônia são muito estudadas pois apresentam um leque de aplicações para fins estruturais e eletroeletrônicos [1]. Devido às suas propriedades, este tipo de cerâmica encontra aplicações como isolantes em fornos de alta temperatura, matrizes para extrusão e trefilação, cadinhos de fusão, meios de moagem, ferramentas de corte, sensor de oxigênio, capacitores, elementos resistivos, em materiais piezoelétricos e outras.

Porém em muitos casos, faz-se necessário a modificação de algumas de suas propriedades pela adição de um óxido estabilizante, como por exemplo, MgO, CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ou íons de terras raras, que estabilizam a estrutura cristalina (cúbica ou tetragonal ou uma composição destas e da fase monoclinica) desejada da zircônia à temperatura ambiente [2].

Dependendo da quantidade do aditivo e dos tratamentos térmicos efetuados a zircônia pode ser:

- Totalmente Estabilizada, quando a estrutura cristalina é 100% cúbica. Um exemplo típico é a zircônia – cálcia, na forma tubular, que é utilizada na determinação de parâmetros termodinâmicos em células eletroquímicas;
- Parcialmente Estabilizada, quando há uma composição adequada entre as fases cúbica e tetragonal e/ou monoclinica. Como exemplo pode-se citar o sensor descartável de oxigênio de zircônia – magnésia, utilizado na determinação do teor de oxigênio no aço líquido; e
- Tetragonal Policristalina, quando há somente a fase tetragonal. Este tipo de cerâmica é preferencialmente utilizada para fins estruturais, como em ferramentas de corte e meios de moagem, devido às suas propriedades mecânicas. A zircônia tetragonal policristalina é obtida com a adição controlada de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Y-TZP) ou CeO<sub>2</sub> (Ce-TZP).

O controle da síntese de pós e subseqüentemente do processo de sinterização conduz à cerâmicas com altas densidades e tamanho de grãos ultra-finos. A síntese das soluções sólidas de zircônia pode ser feita por diversas

técnicas. A técnica utilizada comercialmente é a da precipitação simultânea, também chamada de co-precipitação dos hidróxidos. O uso recente de pós nanocristalinos tem conduzido a menores temperaturas de sinterização e microestruturas mais homogêneas, melhorando as propriedades elétricas e mecânicas [3].

A síntese de soluções sólidas à base de zircônia com tamanho nanométrico de partículas pode ser feita por diferentes técnicas, como por exemplo: co-precipitação dos hidróxidos, processo hidrotérmico, IGC (inert gas condensation), sol-gel; ou ainda pelo método dos citratos.

Apesar dos pós produzidos por essas e outras técnicas apresentarem tamanho nanométrico de partículas, nem sempre a cerâmica sinterizada é nanofásica, isto é, possui grãos com tamanho médio  $\leq 150$  nm. Isto é explicado como consequência das propriedades microestruturais das cerâmicas sinterizadas, que dependem de diversos fatores como: aglomeração das partículas, distribuição de tamanho de poros, impurezas e tratamento térmico de sinterização. Conseqüentemente, cerâmicas sinterizadas que são formadas a partir de compactos a verde contendo partículas de tamanhos relativamente pequenos, podem ter altas porosidades e comparativamente grandes tamanhos de grãos [4].

Todas as técnicas de síntese de pós envolvem um conjunto de variáveis que devem ser estudadas e ajustadas de modo a permitir a obtenção de materiais com características físicas, químicas e estruturais otimizadas.

Neste trabalho são preparadas soluções sólidas de zircônia 3% mol ítria e zircônia 12% mol céria pela técnica da co-precipitação dos hidróxidos. O principal objetivo é a preparação de pós nanométricos com elevada sinterabilidade, por meio dos quais espera-se obter cerâmicas densas e com elevadas homogeneidades química e microestrutural e, se possível, nanofásicas.

No capítulo 2 são descritas as técnicas de síntese, processamento e de caracterização utilizadas, envolvendo uma revisão dos trabalhos publicados para estas cerâmicas. Os materiais e os métodos utilizados são apresentados no capítulo 3. Em seguida, no capítulo 4, são mostrados e discutidos os resultados obtidos. As principais conclusões deste trabalho são apresentadas no capítulo 5.

## Capítulo 2 : Técnicas de Síntese, Processamento e Caracterização de Materiais

### 2.1. Técnicas de Síntese de Pós

As técnicas de síntese de pós cerâmicos podem ser divididas em três grandes grupos:

- Técnicas de estado sólido;
- Técnicas de solução; e
- Técnicas de fase vapor.

A principal técnica que envolve reações no estado sólido conhecida como mistura de pós ou método cerâmico, consiste basicamente na reação entre reagentes na forma de óxidos e/ou carbonatos. Esses precursores são misturados e submetidos a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas até a obtenção do material desejado. As principais desvantagens desse tipo de síntese são a necessidade de tratamentos térmicos a elevadas temperaturas, baixo grau de homogeneidade química, possível formação de fases cristalinas indesejáveis e contaminação durante a moagem do material. A sua principal vantagem é a simplicidade. Essa técnica é usualmente utilizada para preparações em escala de laboratório, devido ao seu baixo custo, e a possibilidade de se avaliar os óxidos precursores [5].

As técnicas de solução e fase vapor são chamadas genericamente de técnicas não convencionais, e apresentam vantagens como alta pureza do material produzido, alta homogeneidade química e pequeno tamanho de partículas. São as técnicas mais utilizadas nos últimos anos na síntese de materiais cerâmicos.

As técnicas de fase vapor envolvem um ou mais reagentes na forma de vapor utilizando reagentes com pequenas concentrações devido à baixa densidade dos gases. Como consequência, essas técnicas apresentam a vantagem de produzir partículas finas e não aglomeradas. No entanto, não são recomendáveis para materiais de composições mais complexas, contendo três ou mais cátions, devido a necessidade de altas temperaturas para a fase vapor, e controle das reações entre eles. Além disso, nem todos os elementos podem ser obtidos na forma de vapor. Essas técnicas são subdivididas de acordo com a natureza das reações do vapor, podendo ser: vaporização-condensação, decomposição de vapor, reações vapor-vapor, reações vapor-líquido, e reações vapor-sólido.

As técnicas de solução envolvem uma série de métodos que apresentam em comum, o uso de soluções contendo os cátions desejados. Geralmente essas soluções são preparadas pela dissolução do sal, usualmente nitratos, sulfatos, cloretos, acetatos, e outros, num solvente, muitas vezes a água. A escolha do precursor é baseada principalmente na sua pureza, solubilidade e custo. Além disso a forma de eliminação do solvente é muito importante, pois deve ser feita de forma a evitar a segregação dos componentes. Essa eliminação pode ser feita por vaporização, precipitação/filtração e/ou secagem do líquido [6].

O método de precipitação/filtração é o mais antigo e o mais utilizado tanto em escala laboratorial quanto industrial. Pode ser chamado de co-precipitação ou precipitação simultânea de sais quando a produção envolve dois ou mais componentes. Consiste basicamente na precipitação dos cátions desejáveis na forma de um composto insolúvel, sua filtração, secagem e decomposição térmica. Um fluxograma da metodologia de precipitação/filtração utilizado em escala industrial é apresentado na figura 1 [7]. Este fluxograma mostra que a zircônia pura ou dopada é preparada por esta técnica de síntese em escala industrial.

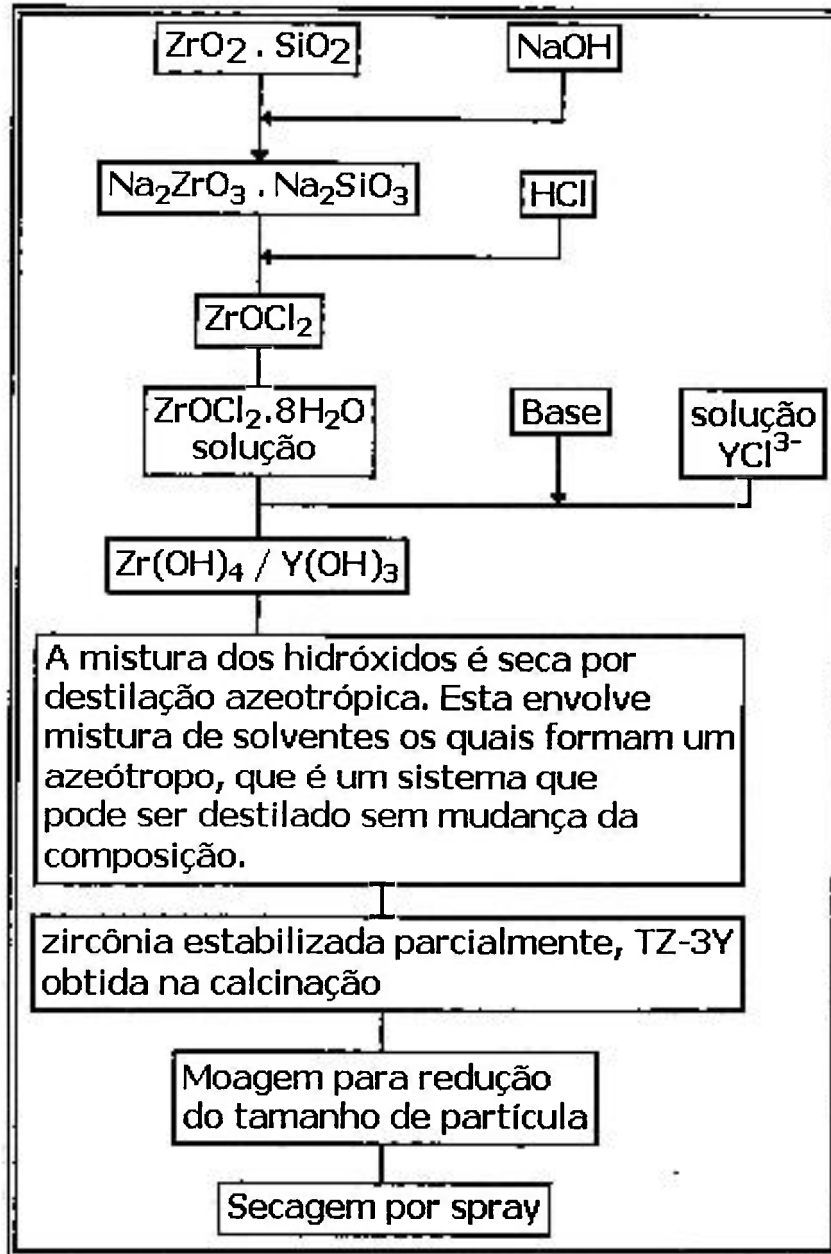


Figura 1 : Fluxograma do processo de produção industrial (TOSOH Co. LTDA) de pós de zircônia parcialmente estabilizada pelo processo de co-precipitação (1984) [7].

De modo geral, deve-se ajustar o método da co-precipitação de acordo com a natureza do cátion estabilizante. São muitas as variáveis do método, como concentração das soluções de partida e agente precipitante; forma de precipitação dos sais; pH; temperatura e velocidade de precipitação; tempo de digestão; forma de lavagem dos precipitados e outros. No entanto uma das etapas mais importantes é a lavagem do precipitado, pois esta determina o

crescimento indesejável de cristais e a formação de pós aglomerados **[8]**. Isso porque pós ultra-finos permitem a sinterização da cerâmica mais rapidamente e/ou a temperaturas inferiores que os pós contendo aglomerados densos, porque há maior relação superfície/volume e as distâncias de transporte de massa são menores.

Os aglomerados podem ser classificados em fracos ou densos. Os fracos são aqueles que, durante a compactação do corpo de prova, desintegram e não impedem a densificação da cerâmica. Por outro lado, os densos são aqueles que não se desintegram, mesmo a altas pressões de compactação, podendo impedir a total densificação da cerâmica. A força dos aglomerados pode ser entendida como a ligação das moléculas de água e/ou grupos hidroxilas incorporados na estrutura coordenada que são capazes de formar fortes pontes de hidrogênio entre partículas adjacentes **[9]**.

Existem algumas formas de se evitar a formação desses aglomerados, como a lavagem do precipitado com solventes orgânicos, a liofilização, o "spray-drying" e a destilação azeotrópica. A lavagem do precipitado com solventes orgânicos é a mais simples. Consiste basicamente na lavagem do precipitado formado com líquidos com o objetivo de remover os compostos solúveis presentes no meio em que a reação de precipitação foi realizada. A composição da solução de lavagem dependerá da solubilidade e das propriedades químicas do precipitado bem como da sua tendência à peptização, das impurezas a serem removidas e da influência de traços da solução de lavagem sobre o tratamento subsequente do precipitado **[10]**. A liofilização é um método relativamente caro, e consiste na sublimação da água após o congelamento do precipitado. Para tanto, é necessário um controle rigoroso da temperatura do processo. O spray-drying ou secagem por spray ou atomização é uma técnica muito utilizada, de custo aceitável no caso de grandes produções. Basicamente consiste na secagem do precipitado por sua vaporização em um meio adequado com controle da temperatura. Por fim, tem-se a destilação azeotrópica, que é relativamente simples, de baixo custo e eficiente.

A destilação azeotrópica permite a retirada de água aderente à superfície do precipitado pela formação de uma mistura azeotrópica. A mistura é destilada a uma temperatura constante que, após toda saída do azeótropo, aumenta até a temperatura de ebulição do solvente utilizado.

O primeiro trabalho científico em zircônia relatando a utilização da destilação azeotrópica data de 1986, uma patente que proporcionou um método para a produção de zircônia micrométrica, de composição e diâmetro de partículas uniformes [11]. Este trabalho relata a produção de zircônia dopada com 3% mol de óxido de ítrio, produzido pelo método da co-precipitação, utilizando como agentes precursores o oxidocloreto de zircônio e o cloreto de ítrio. O precipitado formado à pH 8,5 foi lavado com água, e destilado com álcool n-butílico até a temperatura de 105 °C. Em seguida o gel foi seco por atomização e calcinado à temperatura de 850 °C por 1 h. O principal resultado obtido foi tamanho de partículas uniforme de 0,03 µm, área de superfície específica de 47 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e distribuição uniforme da ítria por todo o pó.

Um dos trabalhos relatando a utilização da destilação azeotrópica para produção de pós com tamanho nanométrico de partículas data de 1990, trabalho de S. D. Ramamurthi [12], que realizava a síntese de ZrO<sub>2</sub> por sol-gel em meio orgânico seguido da destilação, utilizando a aparelhagem de "Dean Stark". Os principais resultados obtidos nesse trabalho foram pós com tamanho médio de partículas de 4 a 6 nm de *mt*-ZrO<sub>2</sub> (zircônia tetragonal meta-estável), com alta sinterabilidade (cerca de 94% da densidade teórica à temperatura de 1100 °C) e tamanho médio de grãos de 0,25 µm.

Posteriormente foi relatada a utilização da destilação azeotrópica para a síntese de pós de ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com tamanho nanométrico de partículas [13]. O pó foi preparado por co-precipitação, e o gel formado foi lavado com água. O precipitado foi disperso em n-butanol, destilado a 93 °C, e refluxado a 117 °C. O gel foi seco a 120 °C por 2 h, e calcinado a 750 °C por 2 h. Os principais resultados desse trabalho foram: área de superfície específica de 40 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, partículas com diâmetro médio de 20 nm, tamanho médio de grãos de 0,2 µm e menor temperatura de sinterização (de 1600 °C para 1300 °C).

Em trabalho mais recente foi feita uma comparação da forma de secagem do pó para a preparação de pós nanométricos [14]. Este trabalho faz uma comparação de três formas de secagem do precipitado obtido após a precipitação de tetrabutíltitanato e carbonato de bário, utilizando como agente precipitante o hidróxido de sódio. O precipitado produzido foi seco por liofilização, destilação azeotrópica ou seco em estufa. Após a secagem, o pó foi calcinado a 800 °C. A principal conclusão deste trabalho é que a técnica de secagem por liofilização fornece os melhores resultados obtendo cerca de 90% de densificação a 1150 °C, enquanto que a técnica de destilação azeotrópica atinge cerca de 75% de densificação e por secagem em estufa, cerca de 55% de densificação à mesma temperatura. Neste estudo, apesar da diferença observada na densificação, os autores afirmam que as características dos aglomerados são iguais tanto para o pó seco por liofilização quanto para o destilado.

A seguir será apresentada uma breve revisão de trabalhos que utilizaram a técnica de co-precipitação para produção dos sistemas escolhidos, zircônia-íttria e zircônia-céria.

## 2.2. Zircônia : 3% mol ítria

O sistema  $ZrO_2$ : 3% mol  $Y_2O_3$  é estudado há muito tempo. Assim sendo será apresentada apenas uma revisão de alguns dos trabalhos publicados nos últimos anos, que relatam a síntese deste sistema com partículas de tamanho nano ou submicrométrico.

Qiu, Gao *et al* [15] relataram a utilização da destilação azeotrópica na produção de pós nanométricos de  $ZrO_2$  :  $Y_2O_3$ , após síntese do pó por vaporização da solução de cátions em meio amoniacal. O gel produzido foi lavado com água e disperso em n-butanol para a destilação azeotrópica. O gel destilado foi seco a 120 °C e calcinado a 650 °C por 1 h. Os principais resultados obtidos foram: partículas com diâmetro médio de 10 a 20 nm, área de superfície específica de 53,5 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e tamanho médio de grãos entre 200 e 300 nm.

Em 1996, Montanaro *et al* <sup>[16]</sup> publicaram um estudo do efeito da temperatura de calcinação nas propriedades mecânicas de cerâmicas produzidas por co-precipitação, utilizando como agente precipitante o hidróxido de amônio. O precipitado formado foi lavado com água e posteriormente com álcool etílico absoluto. A calcinação do gel seco foi feita a 600 °C por 30 min e a 1000 °C por 5 min. Os principais resultados obtidos são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 : Características do pó e do corpo sinterizado.

	Pó A	Pó B
$T_{calc} / ^\circ C$	1000	600
Tamanho de cristalito / nm	35 – 40	10 - 15
$S_{BET} / m^2.g^{-1}$	20	75
retração a 1500 °C / %	23	26
densidade após 1 h a 1500 °C / %DT	96	94
densidade após 2 h a 1500 °C / %DT	99	98

Destes resultados, os autores concluíram que menores temperaturas de calcinação conduzem a pós com menor tamanho de partículas <sup>[16]</sup>.

No mesmo ano foi publicado um trabalho por Durán *et al* <sup>[3]</sup> sobre a sinterização de Y-TZP à baixas temperaturas. O pó foi preparado por co-precipitação, em meio amoniacal, de forma inversa, à pH>9. O precipitado formado foi lavado com água e com uma mistura água e isopropanol. O gel lavado foi seco a 300 °C, e calcinado a 500 °C por 1 h. Os principais resultados obtidos foram área de superfície específica entre 80 e 90 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>; tamanho médio de cristalito de 9 nm; e temperatura de máxima retração de 1180 °C.

No ano seguinte, 1997, foi publicado um trabalho do estudo de sinterização de cerâmicas de Y-TZP <sup>[17]</sup>. A preparação do pó foi feita por co-precipitação, em meio amoniacal, mantendo-se o pH acima de 10. O gel produzido foi lavado com água e com uma mistura de água e isopropanol. O precipitado lavado foi seco a 60 °C por alguns dias, e calcinado a 500 °C por 1 h. Em seguida esse pó foi moído em atritor por 2 h, e seco a 120 °C por uma noite. Os principais resultados obtidos foram: área de superfície específica de

140 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e tamanho médio de grãos de 80 nm para amostras sinterizadas sob pressão, à temperatura de 1070 °C por 2 h, obtendo 100% de densificação (densidade cristalográfica de 6,08 g.cm<sup>-3</sup>, determinada por difração de raios X).

### 2.3. Zircônia : 12% mol Céria

Um dos primeiros trabalhos sobre a síntese de ZrO<sub>2</sub> : 12% mol CeO<sub>2</sub> foi publicado em 1988 [18]. Tratava-se de um trabalho da síntese deste material para várias proporções de céria, pela técnica da co-precipitação, utilizando como agente precipitante o hidróxido de amônio. O precipitado formado foi lavado com água e desidratado com etanol; sendo em seguida seco por incidência de luz infravermelha. O pó seco foi calcinado a 500 °C por 1 h e moído por 12 h em etanol. Os principais resultados deste trabalho são: tamanho de partículas após a calcinação de 10 nm e tamanho médio de grãos de 2 μm após sinterização a 1500 °C por 3 h. A densidade calculada por difratometria de raios X após sinterização a 1500 °C por 3 h foi de 6,196 g. cm<sup>-3</sup> e a 1400 °C por 6,5 h, de 6,258 g.cm<sup>-3</sup>.

Em 1992, Sato *et al* [19] publicaram um estudo da influência da forma de secagem do gel na sinterização da cerâmica. A síntese dos pós foi feita por co-precipitação em meio de metanol, usando como agente precipitante o hidróxido de amônio. O precipitado formado foi lavado com água e uma mistura de água – metanol. O gel seco foi separado em vários lotes para verificar o efeito do meio de cristalização na sinterização da cerâmica. Os diferentes géis foram calcinados a 450 °C ou a 300 °C por 1 h. Os principais resultados obtidos foram: tamanho médio de partículas aglomeradas entre 1 e 21 μm, área de superfície específica entre 22,8 e 160 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, tamanho médio de grãos entre 1,0 e 3,4 μm, e densidades relativas entre 72,2 e 99,8% (valor utilizado de densidade teórica : 6,25 g.cm<sup>-3</sup>, calculado por difratometria de raios X). Os autores concluíram que a Ce-TZP é sensível às condições de cristalização, sendo os meios orgânicos (solventes orgânicos) os mais adequados para inibir a formação de aglomerados densos.

Em 1996, foi publicado estudo da cristalização de zircônia-céria em meios líquidos à altas temperaturas [20]. A síntese do material foi feita por co-precipitação, utilizando o hidróxido de amônio como agente precipitante; a lavagem do precipitado foi feita com água, mistura água – metanol e metanol puro; após as lavagens o gel foi seco à vácuo. O gel seco foi aquecido em metanol, n-hexano e/ou água à várias temperaturas. Corpos de prova foram preparados por compactação uniaxial e subsequente compactação isostática sendo em seguida sinterizados a 1200 °C por 5 h. Um dos principais resultados obtidos foi a cristalização em meio líquido ocorrendo à temperatura de 200 °C. Além disso os autores concluíram que a adição de água aos solventes orgânicos não diminui a sinterabilidade dos pós cristalizados.

Em 1998, Maschio *et al* [21] publicaram um trabalho sobre o comportamento de sinterização em cerâmicas de zircônia – céria. As cerâmicas foram preparadas por co-precipitação, utilizando o hidróxido de amônio como agente precipitante; calcinado a 600 °C por 1 h e moído por 2 h em isopropanol. Para efeito de comparação, foram preparadas também amostras por mistura de pós. Os principais resultados deste trabalho são apresentados na tabela 2, onde CP refere-se ao material co-precipitado e MA ao material moído mecanicamente.

Tabela 2: Características do material calcinado e sinterizado.

Característica	CP	MA
Área de superfície específica / $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	46	12
Tamanho de cristalito / nm	30	10
Densidade à verde / $\text{g}.\text{cm}^{-3}$	2,35	3,40
Tamanho médio de grãos / $\mu\text{m}$	1,5	0,5

Os autores deste trabalho concluíram que a dimensão do cristalito parece influenciar o tamanho de grãos no material sinterizado.

Um dos últimos trabalhos relatando a síntese de zircônia – céria, é de 1999 [22]. A síntese foi processada por co-precipitação utilizando o hidróxido de amônio como agente precipitante; o gel foi lavado com água, solução amoniacal e etanol, seco a 45 °C por 24 h e calcinado. Os corpos de prova

foram então sinterizados a 1500 °C por 2 h. Os principais resultados deste trabalho são: distribuição de tamanho de grãos uniforme, com tamanho médio de 500 nm e cerâmicas com 98% de densificação (valor utilizado de densidade teórica : 6,29 g.cm<sup>-3</sup>, calculado por difratometria de raios X).

## 2.4. Principais Etapas de Processamento de Pós

### Calcinação [19]

O precipitado seco (a secagem é uma etapa em que o material é submetido a uma temperatura, geralmente inferior a 250 °C), é calcinado para promover o desprendimento d'água, seja ela, adsorvida, ocluída, sorvida ou essencial (água de hidratação ou de constituição) e as decomposições térmicas que envolvam a dissociação dos sais em seus componentes ácidos e básicos, como por exemplo a decomposição de carbonatos e oxalatos. As temperaturas de calcinação são normalmente determinadas pelas curvas termogravimétricas das substâncias envolvidas.

O tratamento térmico de calcinação é de grande importância pois é nesta etapa do processamento que, em geral, ocorre a cristalização. Além disso, a seleção dos parâmetros: razões de aquecimento e resfriamento, atmosfera, tempo e temperatura de patamar, determinam características físicas das partículas, como tamanho de cristalito (ou partícula primária), área de superfície específica, estado de aglomeração e decomposição completa ou não dos sais.

### Métodos de Conformação [23]

Para facilitar o manuseio, em geral, o pó calcinado pode ser conformado numa forma conveniente. O objetivo desta etapa do processamento cerâmico é conferir ao pó um formato preliminar e estabelecer os pontos de contato entre as partículas para a sua efetiva consolidação durante o tratamento de sinterização. Existem muitas técnicas de conformação, como a compactação uniaxial, compactação isostática à frio, ou à quente, colagem de barbotina, moldagem por injeção, extrusão, e outras.

A compactação axial baseia-se na aplicação de pressão sobre um molde, contendo o material na forma de pó ou de grânulos, através de um punção.

Pode-se utilizar uma base fixa (compactação uniaxial) ou dois punções aplicados um contra o outro (compactação biaxial). A aplicação de dois punções minimiza a formação de gradientes de densidade. Pode-se ainda utilizar um punção inferior fixo e uma matriz flutuante que age simulando a prensagem biaxial. Mesmo assim, em todos os casos podem ocorrer variações na densidade devido ao atrito entre as partículas e as paredes do molde. Este evento pode ser minimizado com o uso de lubrificantes.

A compactação isostática à frio por sua vez, consiste na aplicação de pressão sobre um molde flexível que contenha o pó ou os grânulos. Essa pressão provém da pressurização de um líquido onde o molde é imerso. Esse tipo de compactação permite uma densificação mais homogênea quando comparada à prensagem axial.

A compactação isostática à quente trata-se da mesma técnica onde o líquido é substituído por um gás aquecido. A vantagem desta técnica é que o calor adicionado ao sistema provoca um rápido aumento da pressão.

A forma e a pressão exercidas na conformação são importantes parâmetros que influenciarão nas propriedades e na microestrutura da cerâmica. Além disso, propriedades como pós aglomerados, tamanho e forma das partículas são importantes parâmetros, pois podem ser fontes de heterogeneidades como distribuição irregular de poros e flutuações locais de densidade.

Após a conformação, o material é submetido ao processo de sinterização, para ser densificado.

### Sinterização <sup>[24]</sup>

A sinterização é o processo pelo qual as partículas se unem umas às outras, normalmente abaixo da temperatura de fusão, por transporte atômico no estado sólido, mas em muitos casos envolve a formação de uma fase líquida. É a etapa mais importante no processamento de materiais cerâmicos, pois é quando ocorre a densificação da cerâmica; isto definirá as propriedades da mesma.

A sinterização por reações de estado sólido em cerâmicas pode ser dividida em três estágios: inicial, intermediário e final. O estágio inicial é caracterizado pela formação do pescoço entre as partículas por mecanismos de transporte de superfície e/ou interno. No primeiro caso, o transporte não conduzirá à densificação da cerâmica, mas apenas a um rearranjo das partículas. O segundo caso, transporte interno, conduzirá a uma densificação inicial, por difusão volumétrica e de contorno de grão.

O estágio intermediário é caracterizado por uma alta razão de retração. Neste estágio, os poros são ainda interconectados, ocorrendo difusão pelos contornos de grão, e diminuição do tamanho de poros. É comum ocorrer o crescimento de grãos na porção final do estágio intermediário, sendo possível ser acompanhado pela isolação dos poros e lenta razão de sinterização.

O estágio final de sinterização é caracterizado pela diminuição da razão de retração, ocorrendo pouca diminuição da porosidade e aumento da razão de crescimento de grãos e coalescência dos poros com conseqüente arredondamento dos poros.

Em um sistema de duas fases, é possível a formação de um líquido devido a diferença de temperatura de fusão dos componentes ou ainda pela formação de uma fase fundida (inclusive uma fase vítrea). Nos dois casos, a fase líquida pode proporcionar rápidos transportes atômicos, tornando a sinterização mais rápida. No entanto para que isso ocorra, primeiro, a fase líquida deve formar um filme ao redor da fase sólida, "molhando" a mesma. Segundo, a fase sólida deve ser solúvel na fase líquida. E terceiro, o transporte difusivo de átomos da fase sólida dissolvidos na fase líquida deve ser capaz de assegurar a rápida sinterização.

A combinação de "molhamento", fluxo de líquido e rearranjo de partículas contribuem para a densificação. Com um contínuo aquecimento, a fase sólida dissolve no líquido, aumentando a quantidade de líquido até a saturação. A fase líquida então, começa um processo, chamado "solução-reprecipitação", onde pequenas partículas dissolvem e reprecipitam próximas a grandes partículas. Esta seqüência de eventos não muda significativamente a quantidade de líquido ou sólido, embora proporcione a densificação, e

crescimento da fase sólida. Assim, a fase sólida pode alcançar uma maior densidade através da acomodação das partículas. A microestrutura do material sinterizado apresenta grãos sólidos em contato com uma matriz líquida (sólida) espalhada. Como os grãos sólidos exibem uma forma acomodada (de melhor empacotamento), a fase líquida pode preencher os poros, ou ainda os pontos triplos.

A quantidade de fase líquida também influencia na densificação. Sabe-se que conteúdos de líquidos de aproximadamente 35% vol, permite alcançar altas densidades no estágio de rearranjo, com uma considerável retração repentina. Consequentemente, grandes quantidades de líquidos não são favoráveis pois os compactos necessitam de rigidez suficiente durante a sinterização para manter a sua forma.

A sinterização é influenciada por vários fatores, como por exemplo: tamanho e distribuição de partículas, temperatura e tempo de tratamento, atmosfera de sinterização, coeficiente de difusão e outros. Nesta etapa do processamento deve-se ter um conhecimento do material para escolher as melhores condições de tratamento. Algumas destas condições podem ser obtidas por análise dilatométrica.

## 2.5. Técnicas de Caracterização

### Análise Termogravimétrica - ATG [25]

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica em que a variação de massa da amostra, seja ela perda ou ganho de massa, é determinada como função da temperatura e / ou tempo.

A curva obtida nesta análise pode ser influenciada por fatores instrumentais e por fatores relacionados às características da amostra. Entre os fatores instrumentais podem ser citados a razão de aquecimento, a atmosfera do forno, sensibilidade do mecanismo de registro, entre outros. Em relação às características da amostra, podem ser citados a quantidade de amostra analisada, o tamanho de partícula, sua condutividade térmica e outros.

**Análise Térmica Diferencial - ATD [25]**

A análise térmica diferencial mede as variações de energia, sejam elas variações de conteúdo de calor ou do calor específico da amostra. Basicamente a análise térmica diferencial é a técnica na qual a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência é medida em função da temperatura da referência (por exemplo, o forno), enquanto ambos são aquecidos ou resfriados a uma razão constante.

Os picos encontrados nos gráficos da ATD podem ter origem em vários fenômenos físicos. A seguir são relacionados alguns destes fenômenos.

**Tabela 3 : Origem dos picos da curva ATD - Fenômenos físicos.**

<b>Fenômenos Físicos</b>	<b>Variação Endotérmica</b>	<b>Variação Exotérmica</b>
transição cristalina	X	X
fusão	X	
cristalização		X
adsorção		X
dessorção	X	
absorção	X	

Além dos fenômenos físicos, fenômenos químicos podem afetar as curvas ATD. Estes fenômenos estão relacionados na Tabela 4.

**Tabela 4 : Origem dos picos ATD - Fenômenos químicos.**

<b>Fenômenos Químicos</b>	<b>Variação Endotérmica</b>	<b>Variação Exotérmica</b>
dessolvatação	X	
decomposição	X	X
degradação oxidativa		X
reações redox	X	X
combustão		X
polimerização		X
reações catalíticas		X

### Análise da Distribuição do Tamanho de Partículas [26]

A determinação do tamanho de partículas dos pós é importante no controle de certas etapas do processamento e qualidade do produto final, pois sabe-se que esta característica está relacionada a algumas propriedades do produto.

Existem muitas técnicas para a determinação da distribuição de tamanho de partículas, como a sedimentação, centrifugação, difração de luz, microscopia quantitativa, e outras.

A determinação da distribuição do tamanho de partículas por espalhamento laser consiste em adicionar o material a um líquido dispersante adequado e submeter a solução a ultra-som com a finalidade de manter a máxima distância entre as partículas. Esta solução será "passada" em seguida por um feixe de luz, e através de alguns cálculos permitirá obter uma curva da distribuição das partículas.

### Análises por Adsorção Gasosa [27]

A técnica de adsorção gasosa permite obter uma série de informações a respeito das partículas, como a área de superfície específica, o tamanho e morfologia de poros, bem como a distribuição de tamanho de poros e partículas, se for conhecida a forma.

Esta técnica baseia-se na adsorção física de um gás inerte conhecido sobre toda a superfície do pó, a uma temperatura fixa, variando-se a pressão parcial do gás injetado no porta-amostra. Através dos dados de pressão parcial e volume de gás adsorvido tem-se as isotermas de adsorção e dessorção.

Muitas vezes, os ramos de adsorção e dessorção não são coincidentes, resultando em uma histerese. Se as interações sólido-gás são exclusivamente de natureza física, a forma das isotermas de adsorção e dessorção e da histerese será determinada pela textura do sólido, podendo ser classificada segundo a proposição de classificação de Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT), que associa a forma das isotermas de adsorção ao calor de adsorção e à dimensão dos poros presentes no sólido. As histereses geralmente observadas podem ser classificadas segundo a IUPAC, em quatro tipos.

Normalmente ela resulta de diferenças entre os mecanismos de condensação e evaporação, sendo que a sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros.

Através de alguns cálculos, pode-se determinar as informações citadas anteriormente. Um dado importante que pode ser obtido por essa técnica é o valor da área de superfície específica, calculada pelo método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET). A área de superfície específica é o valor mais confiável da área que mede a superfície de um sólido. Deve-se salientar que as hipóteses contidas neste método desprezam as heterogeneidades na superfície dos sólidos, e as interações entre as moléculas adsorvidas. Esse valor é importante pois informa sobre a reatividade do material.

Outra informação importante é a distribuição de tamanho de poros, que pode ser determinada pelo método desenvolvido por Barret, Joyner e Halenda (BJH). Este método considera as diferentes formas geométricas de poros, podendo ser aplicado tanto à isoterma de adsorção quanto de dessorção. Os cálculos envolvidos neste método são baseados na equação de Kelvin, e são válidos somente para poros com dimensões entre 2,5 e 100 nm. Além disso, visto que a equação de Kelvin é baseada na termodinâmica clássica, sua aplicação para sistemas contendo poros de dimensões semelhantes à da molécula do gás adsorvido é ineficaz.

### Observação em Microscópio Eletrônico de Varredura -MEV <sup>[28]</sup>

A observação em microscópio eletrônico de varredura geralmente é realizada quando se deseja obter informações topológicas ou químicas de um material, variando-se a energia do feixe de elétrons utilizado. Isso porque esta técnica apresenta uma alta resolução (até 3 nm), uma grande profundidade de foco e permite obter imagens com aparência tri-dimensional.

A interação de um feixe de elétrons de alta energia com a superfície de uma amostra resulta na emissão de elétrons e raios X com uma faixa de distribuição de energia. Os elétrons gerados pela interação do feixe primário com a amostra podem ser divididos em três tipos: retroespalhados, secundários e Auger. Os elétrons secundários são os mais importantes para a formação da

imagem no MEV. Esses elétrons são de baixa energia (abaixo de 50 eV), e são formados pela excitação de elétrons fracamente ligados ao núcleo, devido a interação com elétrons primários ou elétrons espalhados de qualquer tipo. São utilizados para a obtenção de imagens de alta resolução no MEV. A imagem observada resulta da variação de contraste que ocorre quando o feixe se move ponto a ponto sobre a superfície da amostra.

### Análise Dilatométrica <sup>[29]</sup>

A dilatométrica é uma técnica utilizada para a medida da mudança no comprimento de uma amostra em função da temperatura. É uma técnica útil para o estudo do comportamento de uma série de materiais, como por exemplo, as transformações martensíticas, a retração de um corpo cerâmico durante o processo de sinterização, a temperatura de transição vítrea e as transformações do estado sólido. Assim, este tipo de análise permite definir alguns parâmetros para a sinterização de materiais.

### Determinação da Densidade Aparente

A determinação da densidade das cerâmicas é importante pois a mesma define as propriedades mecânicas do material e assim, estabelece o propósito estrutural da mesma.

A densidade aparente das pastilhas conformadas pode ser determinada antes e após a densificação. Quando a determinação da densidade é feita antes da sinterização ela é denominada densidade a verde.

A densidade a verde pode ser calculada pela relação massa/volume (determinado geometricamente,  $d_v$ ).

Após a sinterização das pastilhas, pode se determinar a densidade aparente ( $d_H$ ), pelo princípio de Arquimedes.

Com os dados utilizados para o cálculo das densidades pode-se determinar a porosidade do material analisado.

### Análise de Fases por Difractometria de Raios X - DRX [30, 31]

A difratometria de raios X é uma técnica importante e útil na química do estado sólido. Isso porque permite a caracterização de materiais cristalinos e determinação das estruturas cristalinas.

O essencial para que ocorra a difração de qualquer tipo de onda é que o comprimento de onda que deva sofrer a difração tenha aproximadamente o mesmo valor da distância que separa os pontos a partir dos quais a onda será espalhada. Isso ocorre no caso do comprimento de onda dos raios X e das distâncias entre planos cristalinos – ambos são da ordem de  $10^{-8}$  cm. Assim sendo, o fenômeno de difração ocorre quando raios X interagem com sólidos cristalinos, ou seja, os raios X são espalhados de forma coerente pelos elétrons dos átomos que ocupam posições definidas nas estruturas cristalinas.

### Espectroscopia Raman [32]

A espectroscopia Raman e no infravermelho são duas técnicas que permitem obter informações sobre os níveis vibracionais e sobre a estrutura das moléculas.

A espectroscopia de absorção (ou de emissão) no infravermelho está associada à variação do momento de dipolo com a vibração, sendo um processo de absorção (ou de emissão) ressonante onde a frequência absorvida (ou emitida) é idêntica à de oscilação do dipolo.

Por outro lado, a espectroscopia Raman está associada à variação da polarizabilidade com a vibração e é devida ao espalhamento inelástico, pela amostra, de uma radiação monocromática de energia maior que as vibracionais. A energia da radiação espalhada pode ser maior (espalhamento anti-Stokes) ou menor (espalhamento Stokes) que a energia incidente e a diferença entre a radiação incidente e a espalhada será igual à energia de transição vibracional da molécula. Caso as energias incidente e espalhada tenham os mesmos valores, o espalhamento será elástico (também chamado de espalhamento Rayleigh) e nenhuma informação vibracional estará nele contido. Comumente o espalhamento Stokes é o mais utilizado devido à maior intensidade de seu sinal

em relação ao espalhamento anti-Stokes. Os mecanismos de espalhamento estão apresentados na figura 2.

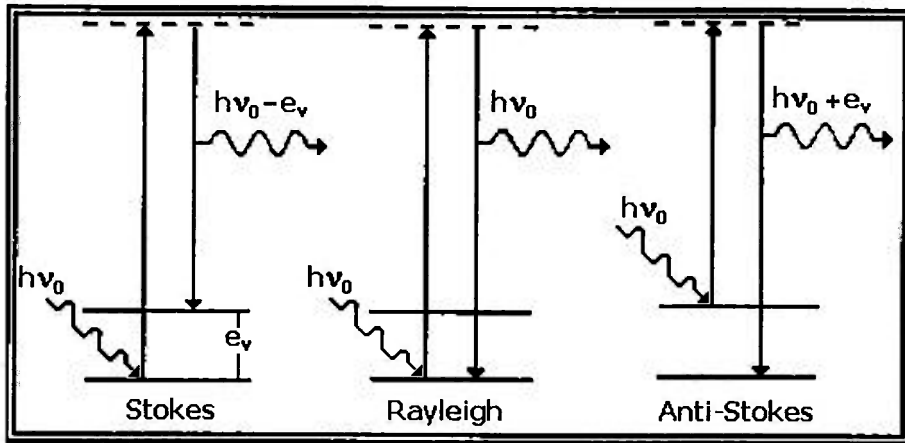


Figura 2: Esquema dos mecanismos de espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico (Stokes e anti-Stokes).

### Espectroscopia de Impedância <sup>[33]</sup>

A espectroscopia de impedância é uma técnica muito utilizada para a determinação da resistividade elétrica do material. Esta técnica *ac* mede a variação da resistência de uma amostra sólida em função da temperatura e da frequência, ao contrário das demais técnicas de medida da resistividade onde somente a temperatura é variável. A partir da resistência,  $R$ , é calculada a resistividade elétrica,  $\rho$  :

$$R = \rho \cdot (L/S) \quad (1)$$

Onde :

- $L$  = espessura da amostra e,
- $S$  = área seccional.

A principal vantagem desta técnica em relação às demais é que permite correlacionar alguns aspectos da microestrutura com os componentes da resistividade total no eletrólito. Isto acontece porque alguns aspectos da microestrutura possuem uma frequência de relaxação característica. Como a

medida da impedância é feita em função da frequência, se dois aspectos microestruturais possuírem frequências de relaxação características suficientemente distintas, eles serão identificáveis no espectro resultante.

A resistividade elétrica total de um eletrólito sólido consiste da resistividade intragranular, do bloqueio aos portadores de carga nos contornos de grão ou em poros ou em fases secundárias, e das interações que ocorrem na interface eletrólito-eletrodo. Esta última ocorre numa faixa de frequências muito baixas. A resistividade é função do tamanho médio de grãos, dos teores de impurezas presentes nos contornos de grão, da porosidade, dos tratamentos térmicos a que o material foi submetido e do tipo de interface eletrólito-eletrodo. Neste trabalho de pesquisa, essas reações que ocorrem em baixas frequências não serão estudadas pois escapam do limite de detecção do dispositivo experimental utilizado.

A resistividade elétrica de um eletrólito sólido varia com a temperatura de acordo com a equação de Arrhenius:

$$\rho = \rho_0 \exp(E/k.T) \quad (2)$$

Onde:

- $\rho_0$  = fator pré-exponencial;
- E = energia de ativação para o processo;
- k = constante de Boltzmann e
- T = temperatura absoluta.

Traçando o  $\log \rho$  versus  $1/T$  obtém-se um segmento de reta onde a interseção com a ordenada fornece o valor do fator pré-exponencial e o coeficiente angular é proporcional a  $E/k$ .

## Capítulo 3 : Materiais e Métodos

### 3.1 Precursores

Os materiais utilizados na síntese de cerâmicas de  $ZrO_2:Y_2O_3$  foram o oxiclreto de zircônio octohidratado (>99%, VETEC) e o óxido de ítrio (99,9%, USA).

Para a síntese de cerâmicas de  $ZrO_2:CeO_2$ , os materiais utilizados foram o oxiclreto de zircônio octohidratado (> 99%, VETEC), o oxiclreto de zircônio octohidratado produzido a partir do óxido hidratado de zircônio (> 99%, Ipen) e o nitrato de cério (98,9%, Ipen). O oxiclreto de zircônio octohidratado produzido a partir do óxido hidratado de zircônio, foi obtido pela sua cloração. Sua rota de obtenção está descrita no anexo 1.

Os demais reagentes utilizados, como o hidróxido de amônio, álcool etílico, isopropílico e *n*-butílico são de grau analítico.

### 3.2 Técnica de Síntese

Os pós cerâmicos foram sintetizados pela técnica da co-precipitação dos hidróxidos. Inicialmente, preparou-se separadamente as soluções dos cátions desejados. O óxido de ítrio foi dissolvido à quente em ácido nítrico diluído. Em seguida, as soluções dos cátions foram misturadas e homogeneizadas. A adição desta solução homogênea sobre a solução do agente precipitante forneceu um precipitado gelatinoso. Durante a precipitação, o pH da solução foi mantido acima de 9, para evitar a precipitação seletiva dos hidróxidos, ou seja, mantendo-se o pH acima de 9, é assegurada a precipitação simultânea dos hidróxidos.

A dispersão, após um determinado tempo de digestão, foi lavada com solução de amônia (10% em volume) para eliminação dos ânions indesejáveis; desidratada com álcool etílico e em seguida, com álcool isopropílico para a remoção de águas adsorvidas.

O precipitado foi filtrado à vácuo e disperso em álcool *n*-butílico. A dispersão foi destilada utilizando-se uma montagem experimental como representada na figura 3. Na figura, os números de 1 a 8 representam respectivamente: chapa de agitação/aquecimento; banho de óleo; balão de 500 mL com o material disperso; sistema de destilação; termômetro (200 °C); proveta; condensador, onde A e B são respectivamente entrada e saída de água; e tubo secante.

No caso do sistema  $ZrO_2:CeO_2$ , o banho de óleo e a chapa de agitação/aquecimento foram substituídos por uma manta aquecedora, reduzindo-se o tempo de destilação. Após a destilação, a dispersão foi filtrada novamente e o precipitado obtido seco em estufa. Depois de seco, o precipitado foi desaglomerado em almofariz de ágata.

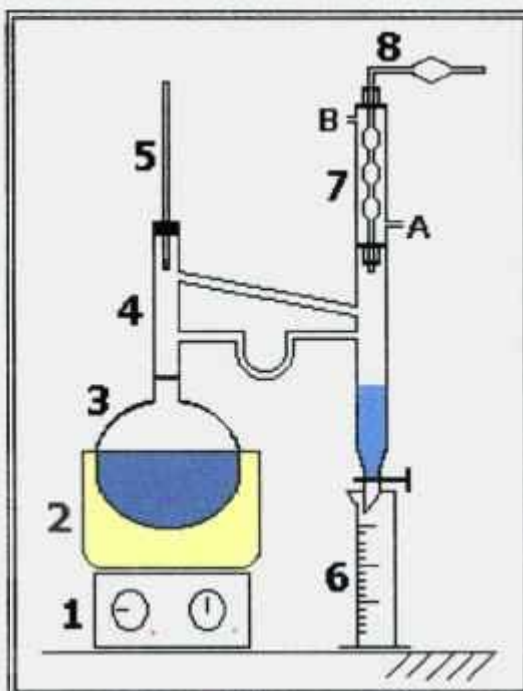


Figura 3: Esquema do sistema de destilação azeotrópica.

Após a calcinação, a solução sólida foi compactada e sinterizada, obtendo-se assim, a cerâmica desejada. A figura 4 mostra o diagrama de blocos da metodologia descrita. Além disso, essa figura mostra em que etapas da metodologia foram realizadas as análises de caracterização do material.

No desenvolvimento das etapas de síntese e de processamento das soluções sólidas, procurou-se utilizar as condições ideais dos parâmetros envolvidos. A escolha da destilação azeotrópica, por exemplo, para a remoção das águas residuais do precipitado, foi baseada na sua simplicidade e eficiência aliada ao custo relativamente baixo.

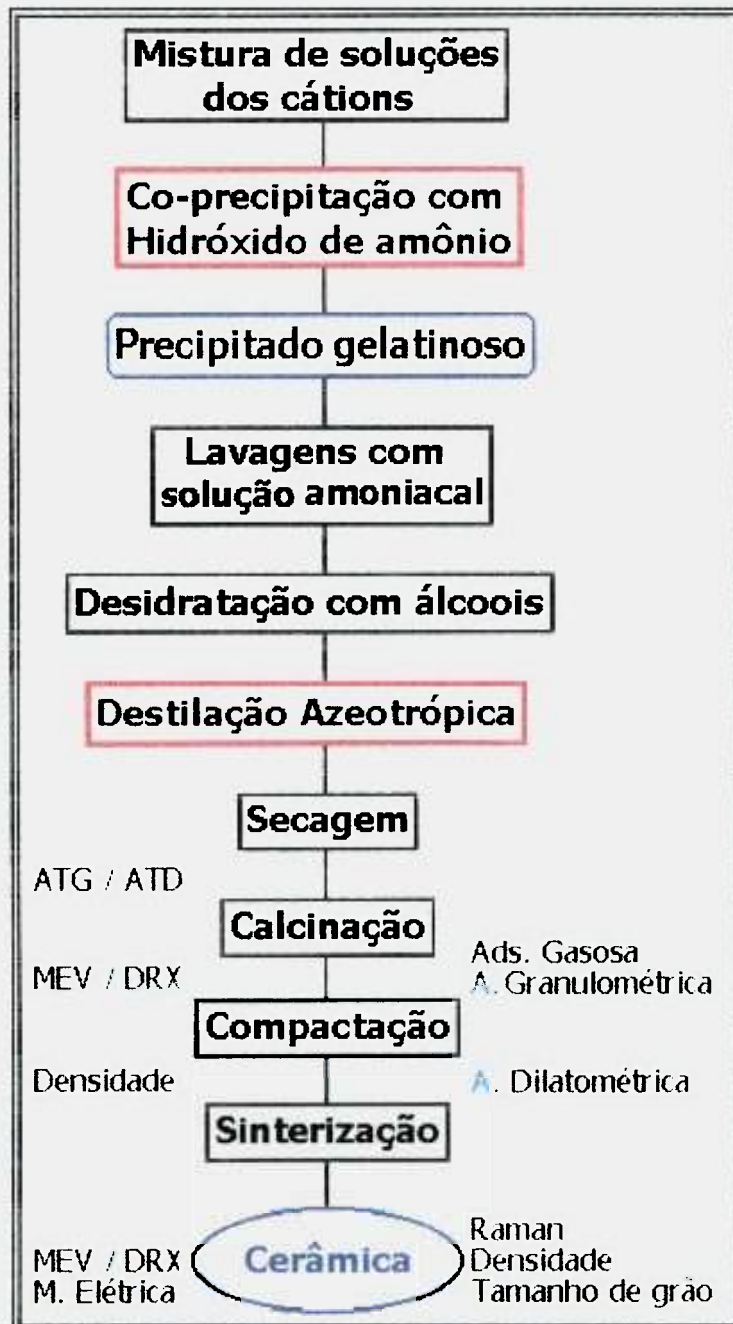


Figura 4: Diagrama de blocos da metodologia utilizada para as sínteses.

A principal diferença nos métodos de síntese dos dois sistemas foi na redução do tempo de digestão da  $ZrO_2:CeO_2$  para 15 min, ao invés das 2 h feitas para a  $ZrO_2:Y_2O_3$ . Essa redução foi realizada para evitar o crescimento das partículas. Os demais parâmetros variáveis nessa metodologia, como concentração da solução de cátions, pH final de precipitação, velocidade de gotejamento, formas de lavagens, foram fixados com base em resultados anteriores [22, 34-36].

A compactação foi realizada em uma prensa uniaxial Schulz, utilizando-se uma matriz de aço inoxidável de 12 mm de diâmetro, com pressão de 98 MPa por 1 min. Em seguida, foi feita a compactação isostática à frio, numa prensa isostática da National Forge Company, com pressão de 206 MPa por 4 min.

### 3.3- Caracterização

A caracterização dos pós obtidos, da cerâmica a verde e cerâmicas sinterizadas, foi realizada por diferentes técnicas de análise. As condições de análises utilizadas durante o desenvolvimento deste trabalho são apresentadas a seguir.

#### Análises Térmicas

As medidas de perda de massa (análise termogravimétrica – ATG) e de diferença de temperatura entre uma amostra e um padrão (análise térmica diferencial – ATD) foram feitas simultaneamente utilizando um modelo STA409 da Netzsch (FAPESP nº 95/05172-4).

As condições utilizadas para as análises foram: razão de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até a temperatura de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , e razão de resfriamento de  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , até a temperatura de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , sob fluxo de ar sintético. Para as análises térmicas diferenciais foi utilizada  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Alumalux) como material de referência.

### Adsorção Gasosa

A determinação da área de superfície específica por adsorção gasosa (Método de Brunauer, Emmett e Teller – BET) e a análise de tamanho e distribuição de poros (Método Barret, Joyner e Halenda – BJH) foram realizadas num analisador ASAP2010, da Micromeritics (FAPESP 95/00544-0) do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, e também no Centro de Processamento de Pós do Ipen. O dispositivo de medidas é essencialmente o mesmo.

### Análise Granulométrica

A análise da distribuição do tamanho de partículas/aglomerados foi realizada pela técnica de espalhamento laser, num granulômetro modelo 1064, da Cilas. Foram feitas dispersões em água destilada, utilizando como agentes dispersantes o pirofosfato de sódio e o poliacrilato de amônio.

### Difratometria de Raios X

A análise de fases foi realizada num difratômetro de raios X modelo D8 Advance AXS da Bruker (FAPESP nº 96/09604-9).

As análises foram realizadas com o material calcinado, utilizando a radiação  $K\alpha$  do cobre, no intervalo de  $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  com varredura de  $0,05^\circ / 3 \text{ s}$ , a 40 kV e 40 mA.

### Microscopia Eletrônica de Varredura

O tamanho e a forma das partículas ou aglomerados de partículas nos pós calcinados e a forma e o tamanho de grãos nas cerâmicas sinterizadas foram observados num microscópio eletrônico de varredura, modelo LEO 440I, da Oxford, do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (FAPESP nº 95/5635-4).

Para a observação do pó calcinado, primeiramente foi feita uma dispersão do material em álcool isopropílico. Desta suspensão foi retirada uma pequena alíquota que foi depositada sobre o porta-amostra apropriado. Após a

secagem da suspensão sobre o porta-amostra, foi aplicado um recobrimento de ouro por sputtering.

Para a observação da superfície de fratura das amostras sinterizadas, primeiramente seccionou-se a cerâmica. Com cuidado, as secções da cerâmicas foram fixadas sobre o porta-amostras com o auxílio de uma “cola” de prata. Fez-se o contato entre superfície da amostra e o porta-amostra com a cola de prata. Após a secagem, o material foi recoberto com ouro por sputtering.

Para a medida do tamanho de grãos, as fraturas anteriormente observadas foram embutidas, polidas com pastas adiamantadas até 1  $\mu\text{m}$  e removidas do embutimento. A revelação dos contornos de grão foi feita por meio de ataque térmico, a temperaturas 100 °C inferiores às temperaturas de sinterização, por 45 min. Após o ataque, as amostras foram fixadas no porta-amostra com cola de prata e recobertas com ouro, como descrito anteriormente.

A medida da distribuição e do tamanho médio de grãos foi feita numa amostragem de aproximadamente 1000 grãos, utilizando um programa computacional <sup>[37]</sup> que se baseia no método de Saltikov.

### Análise Dilatométrica

As análises de retração linear das soluções sólidas de zircônia – ítria foram feitas utilizando um modelo DIL 402 E/7, da Netzsch.

As análises de retração linear das soluções sólidas de zircônia – céria foram feitas utilizando um modelo DIL 402 ES, da Netzsch, no Laboratório de Metalurgia do Pó e Materiais Magnéticos do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.

As condições para as análises foram: razão de aquecimento de 8 °C .min<sup>-1</sup> até 1500 °C, e razão de resfriamento de 15 °C.min<sup>-1</sup> até a temperatura de 200 °C, sob fluxo de ar.

Para esta análise o material calcinado foi compactado em matriz de aço inoxidável de 7 mm de diâmetro, com aproximadamente 10 mm de altura, em prensa uniaxial a uma pressão de 57 MPa por 1 min. Em seguida, foi feita uma compactação em prensa isostática à frio a uma pressão de 206 MPa por 4 min.

### Determinação de Densidade

A densidade aparente de amostras cilíndricas foi determinada antes e após a densificação.

A densidade a verde ( $d_v$ ) foi calculada pela relação massa/volume.

Após a sinterização das pastilhas, determinou-se a densidade aparente pelo método hidrostático ( $d_h$ ).

Para essas determinações foram utilizados um micrômetro Tesa (precisão = 0,001 mm) e uma balança analítica modelo H315, Mettler (precisão = 0,0001 g).

### Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos utilizando um espectrômetro Renishaw Raman Microscope System 3000 acoplado a um microscópio Olympus BH-2 e a um detector CCD (Wright, 600x400 pixels) resfriado por Peltier do Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (FAPESP nº 94/5929-5). Foi utilizada a radiação excitante em 514,5 nm de um laser Ar<sup>+</sup> (Omnichrome, modelo 170).

### Espectroscopia de Impedância

As medidas elétricas por espectroscopia de impedância foram realizadas num analisador de impedância Hewlett Packard 4192A conectado, via HPIB, a um controlador HP série 900 (FAPESP nº92/02962-6). Prata coloidal foi aplicada nas superfícies das amostras como material de eletrodo, seguida de tratamento térmico para eliminação da resina e fixação das partículas metálicas nas superfícies das amostras, a 550 °C.

As medidas foram realizadas ao ar entre 250 °C e 550 °C, numa faixa de frequência entre 5 Hz e 13 MHz. Os diagramas obtidos foram analisados em impedância, usando um software desenvolvido pelo Dr. Michel Kleitz (LIES – Grenoble, França) para Hydro Quebec Research Center, que permite determinar a resistência, a frequência de relaxação, o ângulo de descentralização e a capacitância.

## Capítulo 4 : Resultados e Discussão

### 4.1 : Zircônia - Ítria

Para o sistema  $ZrO_2$  : 3% mol  $Y_2O_3$ , foram produzidos 8 lotes de material, sendo cada lote denominado por uma sigla, ZY, seguido de um número para a sua melhor identificação.

A principal diferença entre os lotes produzidos foi no tempo e modo de secagem. A amostra do lote 3 foi seco por 24 h em estufa, enquanto os demais lotes foram secos por aproximadamente 120 h em estufa. Além disso, o tempo e temperatura de sinterização foram objetos de estudo, sendo portanto diferentes para algumas amostras.

Após a secagem do precipitado em estufa, o material foi desaglomerado em almofariz de ágata. Parte deste material foi submetido a análises térmicas. As figuras 5 e 6 referem-se a estas análises para dois lotes de zircônia - ítria que diferem unicamente pelo tempo de secagem, conforme mostra a tabela 5.

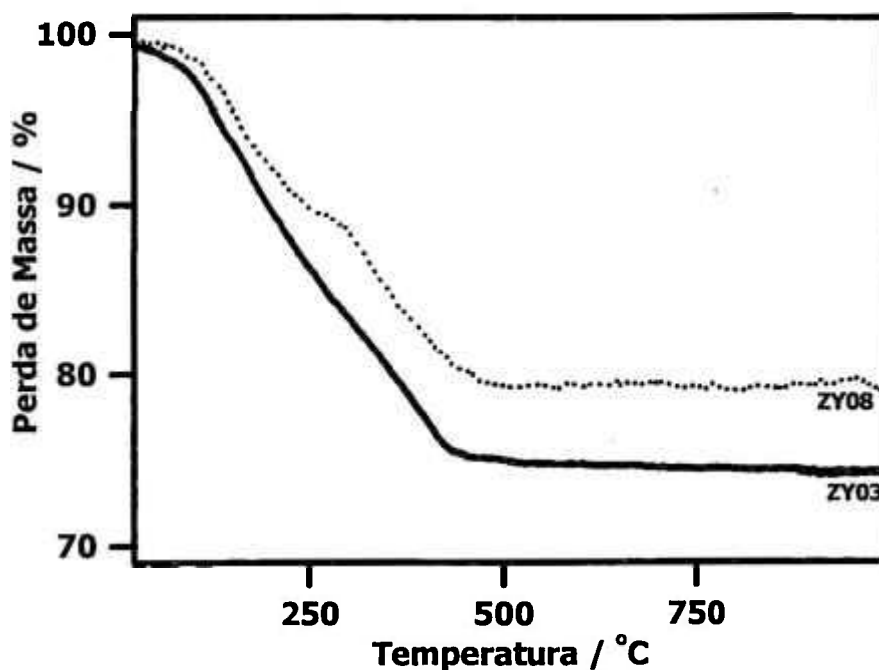
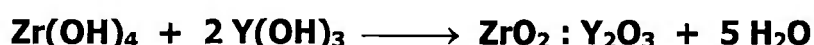


Figura 5 : Curvas TG para amostras ZY03 e ZY08.

A análise termogravimétrica revelou uma perda de massa significativa de até 25% até aproximadamente 450 °C. Caso houvesse a formação dos hidróxidos de zircônio e ítrio estequiométricos, conforme a reação abaixo, a perda de massa esperada seria de aproximadamente 20%.



Nas amostras produzidas verificou-se uma perda de massa entre 20 e 25%, o que está de acordo com o valor calculado. Comparando-se as curvas das diferentes amostras analisadas percebe-se uma diferença de 5% de perda de massa. Isso se deve a forma pela qual as amostras foram secas, sendo que a amostra ZY03, por ter permanecido por menos tempo em estufa (conforme tabela 5) apresentou maior perda de massa. Essa diferença se deve a presença ainda de álcool *n*-butílico adsorvido no precipitado. Após essa constatação decidiu-se realizar apenas um único tipo de secagem em estufa, à temperatura aproximada de 45 °C por cerca de 140 h (aproximadamente 6 dias).

Tabela 5: Condição de secagem de amostras.

Amostra	Tempo de secagem / h*
ZY03	16 +24
ZY08	0 +120

\* Tempo dividido em: tempo de secagem ao ar + tempo de secagem em estufa à 45°C

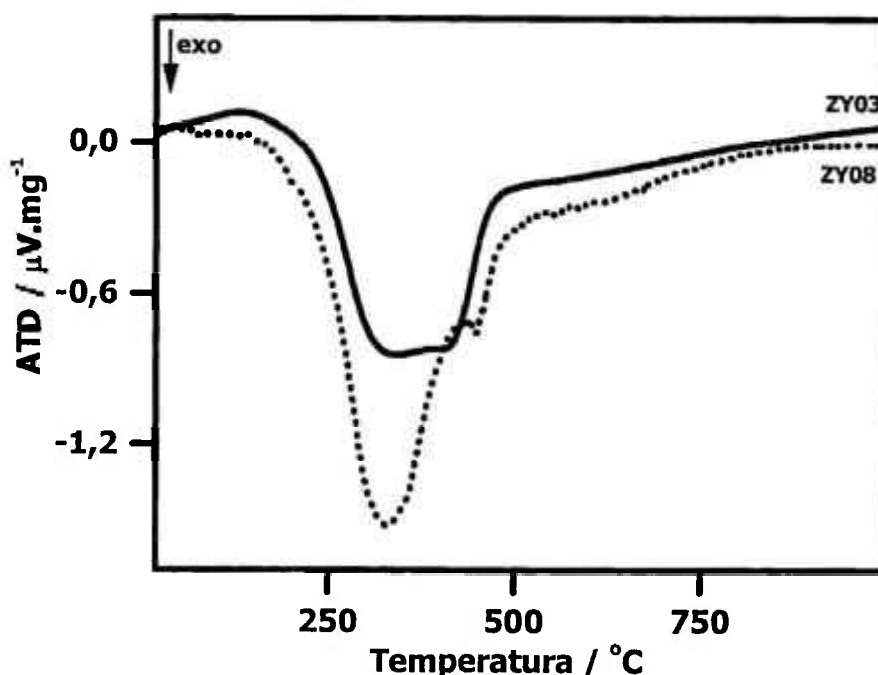


Figura 6: Curvas ATD para amostras ZY03 e ZY08.

As curvas de análise térmica diferencial (Fig.6) apresentam dois picos característicos das amostras: um pico exotérmico em aproximadamente 280 °C referente a combustão dos álcoois; e um segundo exotérmico em aproximadamente 450 °C referente à cristalização da amostra [38]. Deve-se notar que este pico está superposto ao primeiro no caso da amostra ZY03.

Após as análises térmicas definiu-se os parâmetros para a calcinação. Estabeleceu-se a temperatura de 500 °C por 1 h. Após a calcinação do material nesta temperatura foram feitas análises granulométrica, observação em microscópio eletrônico de varredura, determinações por adsorção gasosa e difratometria de raios X.

A análise da distribuição do tamanho de partículas /aglomerados foi feita utilizando-se dois tipos de dispersantes e duas formas de dispersão. A dispersão foi realizada com dois tempos diferentes de ultra-som para verificar o

comportamento das amostras e uma possível melhora na dispersão. A seguir, nas figuras 7, 9 e 10, serão apresentadas as curvas de distribuição granulométrica resultante desses ensaios.

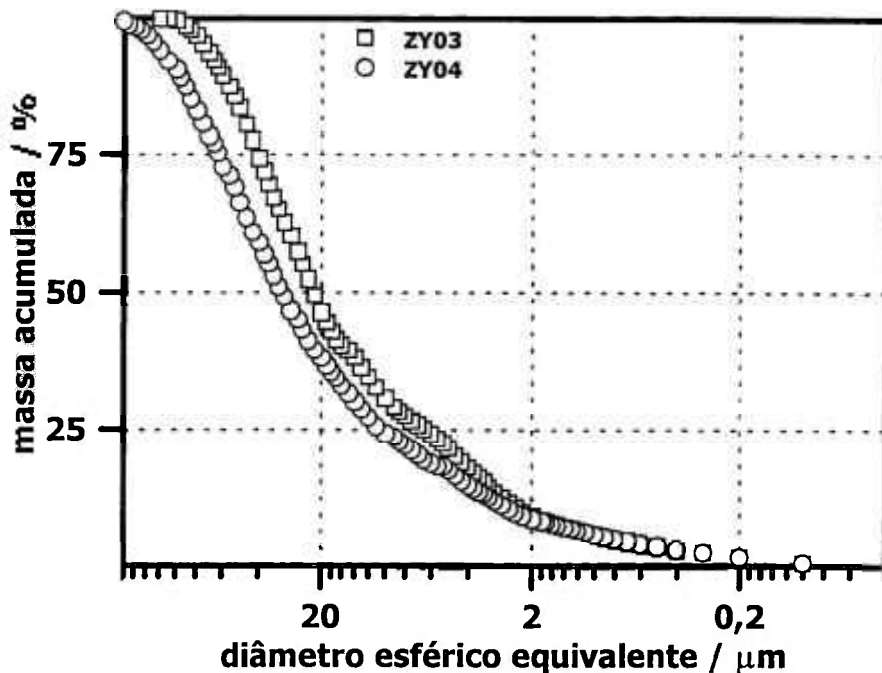


Figura 7 : Curvas de distribuição granulométrica: comparação de diferentes amostras, utilizando os mesmos dispersantes e tempos de dispersão.

Pela figura 7 podemos observar a curva de distribuição granulométrica do pó calcinado para as amostras ZY03 e ZY04. Pode-se dizer que os pós apresentam-se bastante aglomerados e que esse tipo de análise fornece um tamanho médio de aglomerados, o que pode ser confirmado pela micrografia do pó, mostrada na figura 8. Além disso, pode-se dizer que este tipo de análise é bastante reprodutiva.

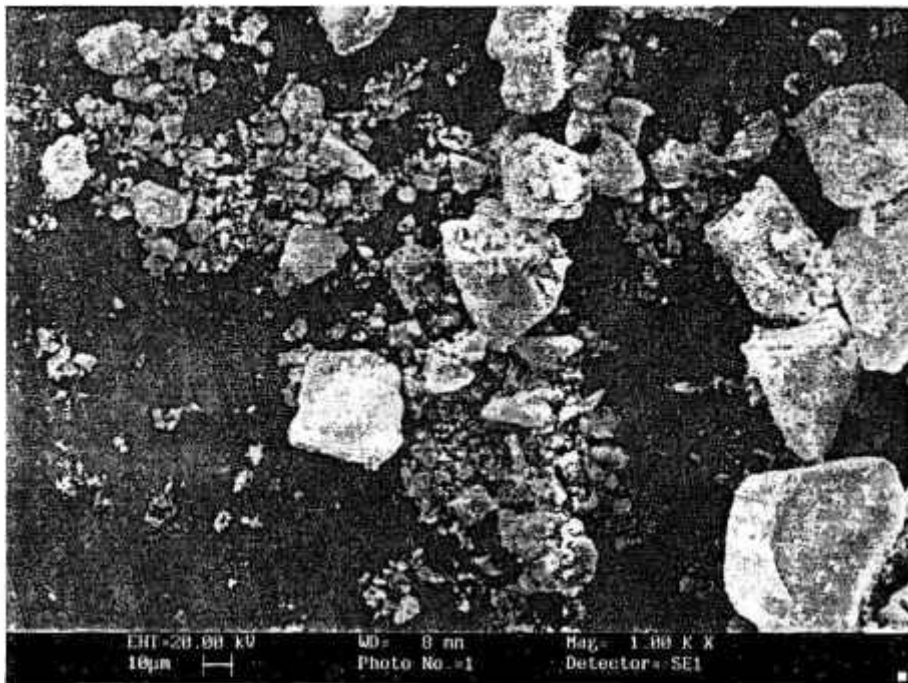


Figura 8: Micrografia do pó calcinado - ZY09. Aumento de 1000 vezes.

A observação da solução sólida em microscópio eletrônico de varredura mostrou que o pó apresenta-se muito aglomerado, e com distribuição de tamanho alargada, com aglomerados pequenos e grandes, como pode ser observado na figura 8.

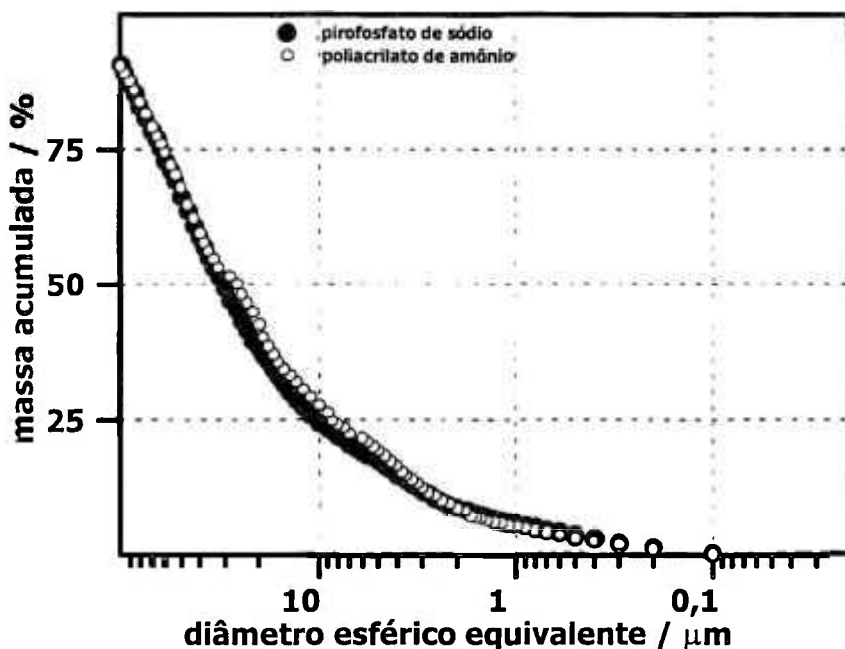


Figura 9 : Curvas de distribuição granulométrica: comparação dos agentes dispersantes numa mesma amostra.

A mudança do agente dispersante não contribui, neste caso, para uma melhor dispersão da amostra como pode ser visto pela figura 9, já que o poliacrilato de amônio é considerado um agente dispersante mais eficiente para amostras cerâmicas [39].

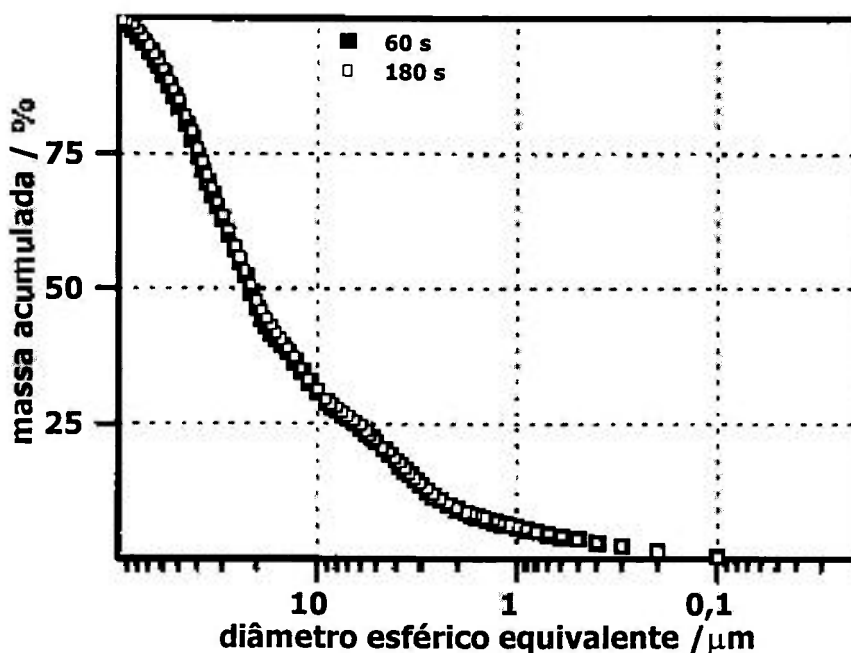


Figura 10: Curvas de distribuição granulométrica: comparação dos tempos de dispersão numa mesma amostra.

Um aumento no tempo de ultra-som foi feito com o intuito de melhorar a dispersão, no entanto, como pode ser observado na figura 10, não há uma mudança significativa na dispersão das amostras com o aumento do tempo de dispersão.

Na tabela 6 são mostrados os valores de diâmetro médio de partículas/aglomerados, obtidos a partir das curvas de distribuição das figuras 7, 9 e 10, considerando o valor de diâmetro esférico equivalente para 50% de massa acumulada ( $d_{50}$ ).

Tabela 6: Diâmetro médio de partículas / aglomerados.

Amostra	Tempo de dispersão e dispersante	$d_{50} / \mu\text{m}$
ZY03	60 s e pirofosfato de sódio	21,83
ZY03	180 s e pirofosfato de sódio	21,17
ZY04	60 s e pirofosfato de sódio	28,87
ZY04	60 s e poliacrilato de amônio	28,01

Estes resultados são esperados pois, materiais preparados por via química apresentam tamanhos de partículas muito pequenos e aglomerados sendo portanto de difícil dispersão.

As determinações da área de superfície específica pelo método BET, e análise de tamanho e distribuição de poros pelo método BJH foram feitas a partir da obtenção das isotermas de adsorção e dessorção do material calcinado. As figuras 11, 12 e 13 mostram a isoterma de adsorção e dessorção, a curva BET e a curva BJH, respectivamente, para o material ZY06.

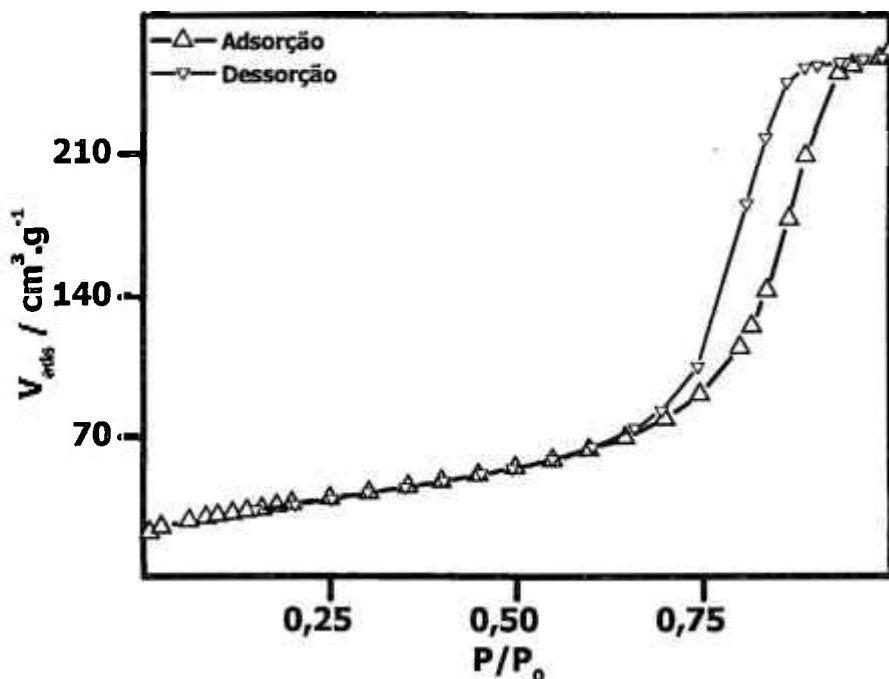


Figura 11: Isotherma de adsorção e dessorção para a amostra ZY06.

A isoterma de adsorção-dessorção (figura 11) é do tipo IV (classificação BDDT [27]), sendo característica de um sistema bem desenvolvido de mesoporos (poros com diâmetro entre 2,0 nm e 50,0 nm). O "loop" de histerese é caracterizado por ramos de adsorção e dessorção que são quase verticais e aproximadamente paralelos em uma faixa apreciável de  $P/P_0$ . Esse tipo de loop é freqüentemente obtido com aglomerados de partículas aproximadamente esferoidais, e com tamanho e número de coordenação entre partículas uniformes.

Pelo formato das curvas de adsorção e dessorção e pela histerese apresentada, pode se dizer que o material apresenta poros de formato cilíndrico com abertura nas duas extremidades [27].

A área de superfície específica,  $S$ , pode ser obtida através do método BET, que despreza as heterogeneidades na superfície do sólido e as interações entre as moléculas adsorvidas, que modificam as isotermas em altas pressões. Isto implica que o modelo só pode ser utilizado para baixos valores de pressões relativas, entre 0,05 e 0,35 [27].

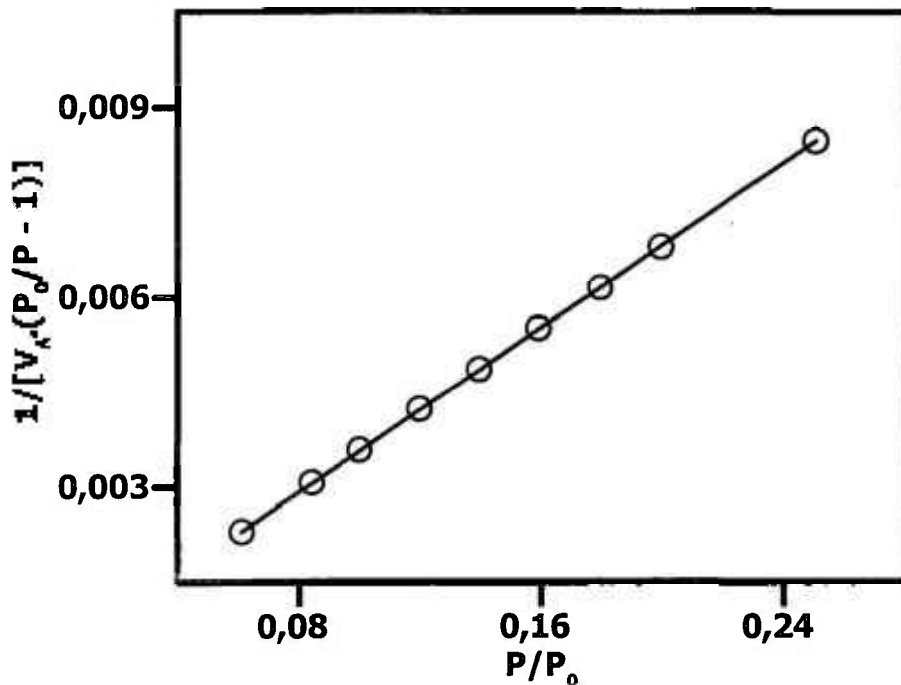


Figura 12: Curva BET para a amostra ZY06, onde  $V_A$  é o volume de gás adsorvido na pressão de medida.

O valor obtido a partir do gráfico acima é  $132,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Comparando-se esse valor com valores da literatura pode-se dizer que o material apresenta uma alta área de superfície específica, mostrando que o processo de síntese utilizado, em condições estudadas e otimizadas, fornece um material com elevada reatividade. Na tabela 7 é feita uma comparação dos métodos de preparação, temperaturas de calcinação e valores obtidos para área de superfície específica.

Tabela 7: Comparação de valores de área de superfície específica.

	$T_{\text{calc}} / ^\circ\text{C}$	$S / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
ZY06	500	132,5
Co-precipitado, lav. álcool isopropílico [40]	500	80 ~ 90
Co-precipitado, lav. álcool. isopropílico, moído [17]	500	140
Co-precipitado, lav. álcool etílico [16]	600	75
Co-precipitado, lav. álcool isopropílico, destilado [15]	650	53,5

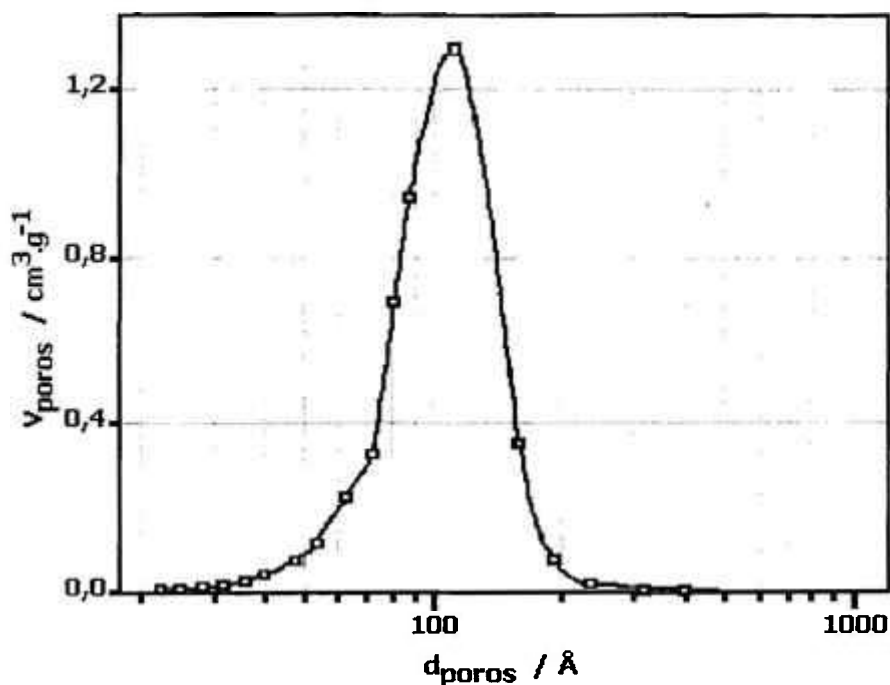


Figura 13: Curva BJH para a amostra ZY06.

A distribuição de tamanho de poros obtida pelo método BJH, (ramo de dessorção) assumindo um modelo cilíndrico para os poros é mostrada na figura 13. Pode-se observar que a distribuição é monomodal, ao contrário do que é normalmente observado em cerâmicas à base de zircônia. Para a maioria das zircônias contendo aditivos, a distribuição é bimodal. O pico com menor tamanho médio, correspondente a poros intraglomerados que são eliminados em temperaturas mais baixas, durante a sinterização. Por outro lado, o pico com maior tamanho médio, corresponde aos poros interaglomerados que são eliminados em temperaturas mais altas e que, por isso mesmo, retardam a densificação. Uma possível causa, para a distribuição ser monomodal, neste caso, é a otimização do processo de síntese da solução sólida.

Aplicando os cálculos ao ramo de dessorção da isoterma da figura 13, o diâmetro médio de poros resultante é igual a 9 nm.

É sabido que géis de zircônia preparados por precipitação dos hidróxidos são amorfos, que sua cristalização se dá a temperaturas de aproximadamente 450 °C, e que a fase cristalina resultante para esta composição é a tetragonal [38]. A figura 14 mostra o difratograma obtido do material após a sua calcinação.

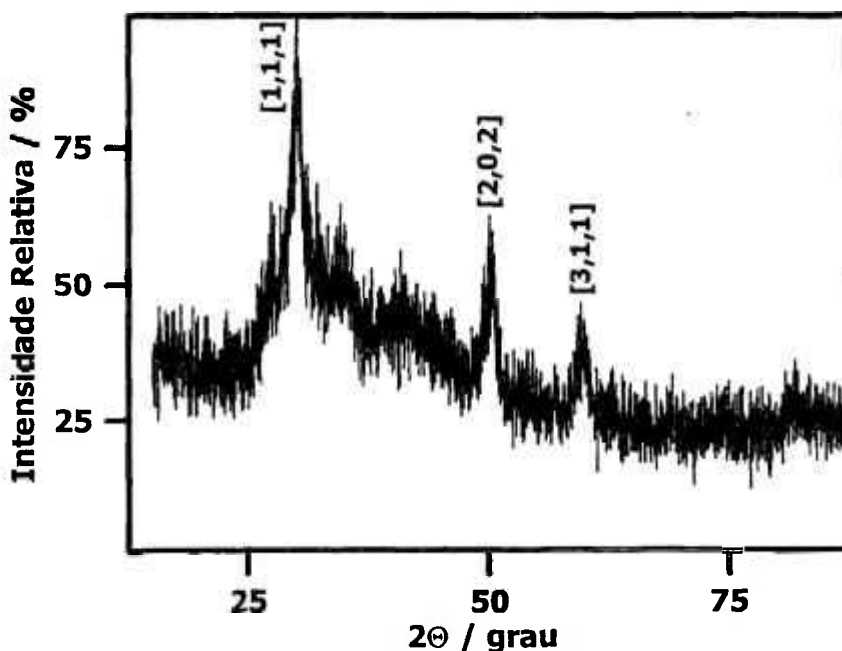


Figura 14: Difratograma de raios X da amostra calcinada.

Pelo difratograma pode-se observar que a amostra calcinada apresenta picos relativos à fase tetragonal (JCPDS nº 17-923), embora ainda apresente baixa cristalinidade.

O material calcinado foi compactado e foi realizado o estudo da retração linear com a temperatura. A curva obtida bem como a derivada da curva de retração linear são apresentadas na figura 15.

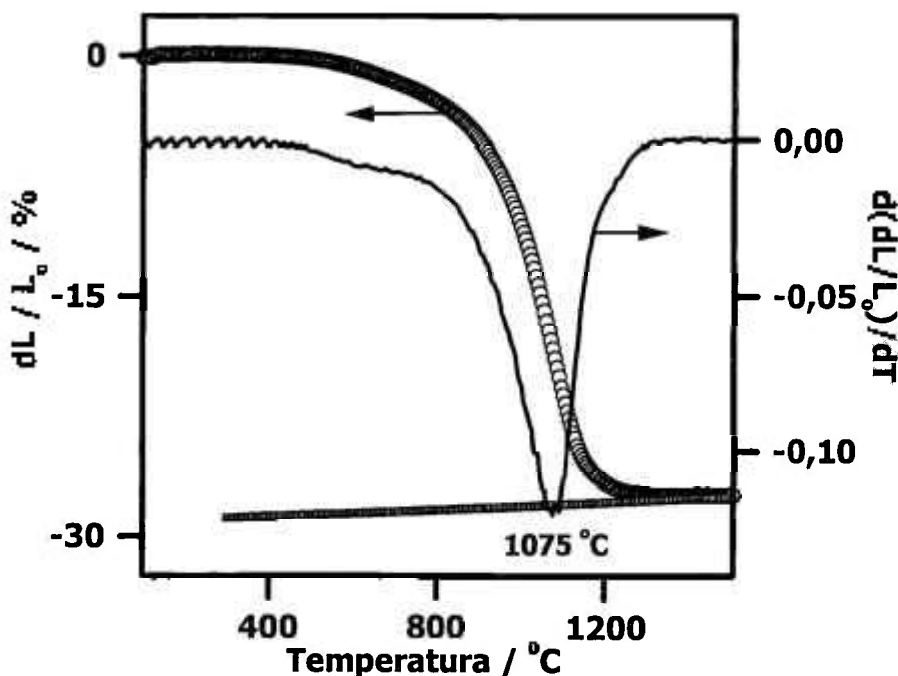


Figura 15: Curva de retração linear com a temperatura e curva derivada.

Pela figura 15 pode-se observar que a temperatura do início da retração é de 550 °C e a temperatura final é de aproximadamente 1255 °C (determinadas pelas tangentes à curva de retração). Entre 550 °C e 950 °C a retração não é acentuada. Entre 950 °C e 1150 °C, a retração é bastante acentuada estando relacionada com o estágio intermediário de sinterização. A temperatura de máxima retração é de 1075 °C. Para temperaturas acima de 1200 °C, a sinterização entra no estágio final no qual predomina o crescimento de grãos e a coalescência dos poros. A amostra apresenta uma retração total de aproximadamente 27%.

A curva obtida foi comparada com alguns resultados da literatura científica. Os resultados são apresentados na figura 16.

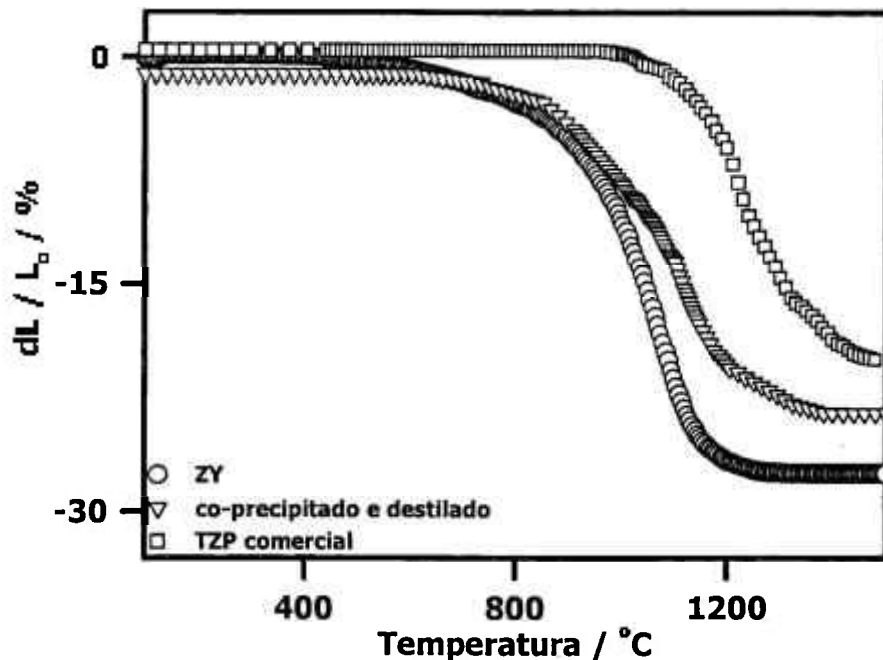


Figura 16: Curvas de retração linear em função da temperatura.

O material de símbolo  $\nabla$  [15] foi produzido por vaporização em meio amoniacal seguido de destilação azeotrópica, e foi o método seguido para o desenvolvimento deste trabalho. O material de símbolo  $\square$  [41] refere-se a uma  $ZrO_2:Y_2O_3$  comercial.

Pode-se observar que o início da retração da amostra produzida (○) e de símbolo  $\nabla$  ser praticamente à mesma temperatura, a amostra comercial tem seu início à temperatura mais elevada. Além disso, pode-se observar que a amostra produzida retrai mais rapidamente, tendo o seu final a uma temperatura inferior que nos demais casos. A retração média das cerâmicas está entre 20 e 30%. As temperaturas de máxima retração para a amostra produzida e os materiais de símbolo  $\nabla$  e  $\square$  são, respectivamente, 1075 °C, 1120 °C e 1240 °C.

Com base nos resultados da retração linear pode-se determinar alguns parâmetros para a sinterização do material. Para se estabelecer a melhor condição foi feito um estudo considerando a temperatura e o tempo. Mantendo-se o tempo de sinterização fixo em 5 h, realizou-se um estudo da influência da temperatura nas características microestruturais e na densificação do material.

As temperaturas de sinterização estabelecidas bem como os valores de densidade aparente à verde e sinterizada são mostrados na tabela 8, sendo que as razões de aquecimento e resfriamento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  foram mantidos constantes nos três ensaios.

Tabela 8: Valores de densidade a verde ( $d_V$ ) e densidade aparente ( $d_H$ ) para diferentes temperaturas de sinterização.

Amostra	T / $^{\circ}\text{C}$	$d_V$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$d_H$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	% DT*
ZY09-1	1170	2,29	5,84	95
ZY09-2	1185	2,29	6,03	99
ZY09-3	1200	2,28	6,09	99

\* % da densidade calculada pelo método hidrostático

Para os cálculos da densidade relativa, (% DT), assumiu-se o valor de  $6,12\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  para a densidade teórica [16]. Esse valor foi escolhido da literatura, após um levantamento desses dados nas referências. Esses valores encontram-se na tabela 9.

Tabela 9: Valores para a densidade teórica obtidos nas referências.

Referência	Densidade teórica / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
15	6,04
42	6,08
43	6,09
44	6,10
45	6,10
16	6,12

Aumentando-se a temperatura de sinterização de 1170 °C para 1185 °C (15 °C), há um aumento no valor da densidade aparente de aproximadamente 3%. Um novo aumento de 15 °C, resulta em apenas 1% de aumento no valor da densidade.

Pode-se observar ainda que mesmo para a menor temperatura de sinterização (1170 °C), o valor de densidade aparente obtido é elevado se comparado com os resultados de outros autores <sup>[15]</sup> (deve-se observar que estes utilizaram um valor de densidade teórica menor do que o empregado neste trabalho).

Após esse estudo da temperatura de sinterização, foi estabelecida a temperatura de 1185 °C para a sinterização e, mantendo-se esta, variou-se o tempo de sinterização. Os resultados encontram-se na tabela 10.

Tabela 10: Valores de densidade a verde ( $d_V$ ), e densidade aparente ( $d_H$ ) para diferentes tempo de sinterização.

Amostra	Tempo / h	$d_V / \text{g.cm}^{-3}$	$d_H / \text{g.cm}^{-3}$	% DT
ZY08-1	0,5	2,41	5,75	94
ZY08-2	1,0	2,43	5,98	98
ZY08-3	3,0	2,28	5,93	97
ZY08-4	8,0	2,38	5,83	95

^ % da densidade calculada pelo método hidrostático

Observando-se os valores da tabela 10, pode-se dizer que não é necessário utilizar um tempo longo de sinterização para obter uma densificação apreciável.

As amostras sinterizadas a diferentes temperaturas foram fraturadas e observadas em microscópio eletrônico de varredura. As micrografias referentes a essas amostras são apresentadas na figura 17.

Pode-se observar que as amostras são pouco porosas. A forma e o tamanho dos grãos é bastante uniforme. O mecanismo de fratura é intergranular.

As figuras 18a e 18b mostram uma seqüência de aumentos de uma mesma região para a amostra sinterizada a 1185 °C por 5 h. Pelas primeiras imagens pode-se perceber uma superfície lisa e bastante uniforme, sem muitos defeitos. Para aumentos superiores a estrutura dos grãos pode melhor ser visualizada. A região próxima a uma trinca foi escolhida, por apresentar-se numa superfície mais plana. Aumentos sucessivamente maiores nesta região mostram a presença de nanotrincas, iniciando nos contornos de grão ou junções triplas e estendendo-se para o interior dos grãos.

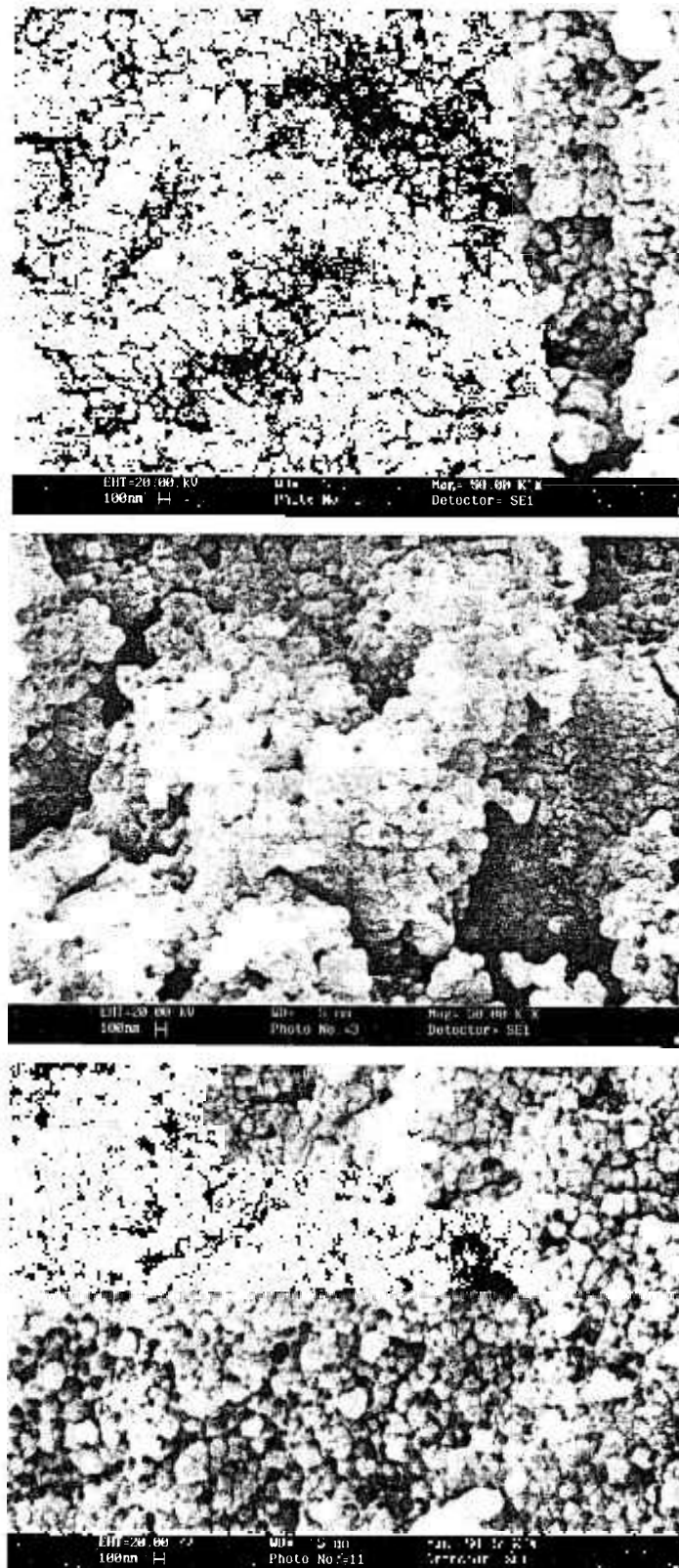


Figura 17: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura de amostras de  $ZrO_2:Y_2O_3$  sinterizadas à 1170 °C (superior), 1185 °C (centro) e 1200 °C (inferior) respectivamente. Aumento de 50.000 vezes.

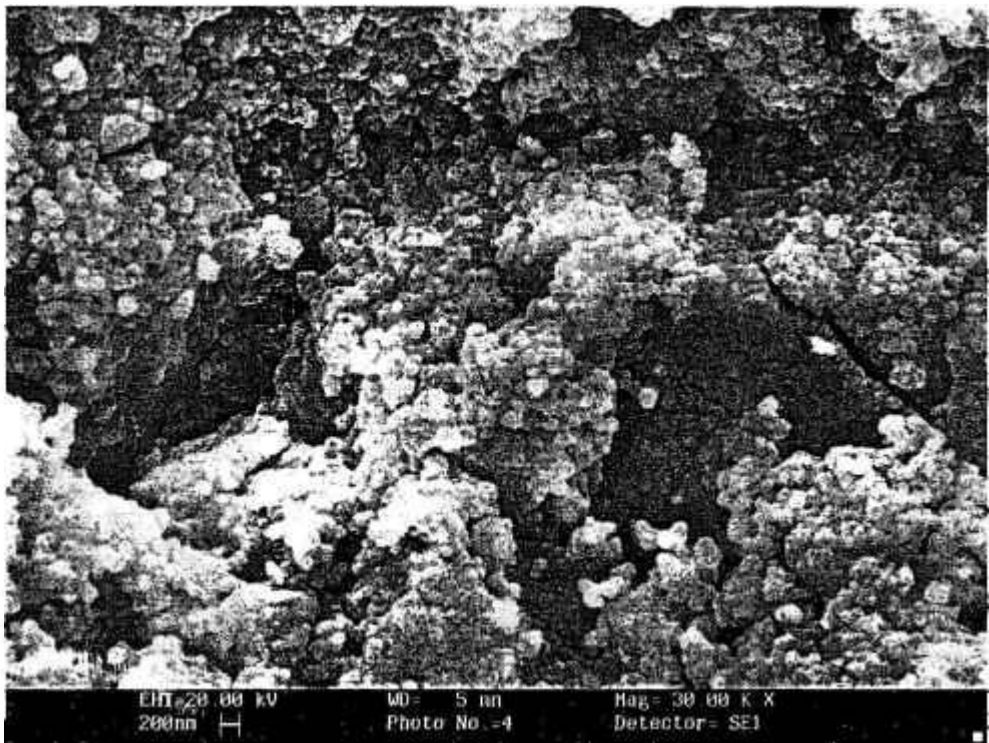
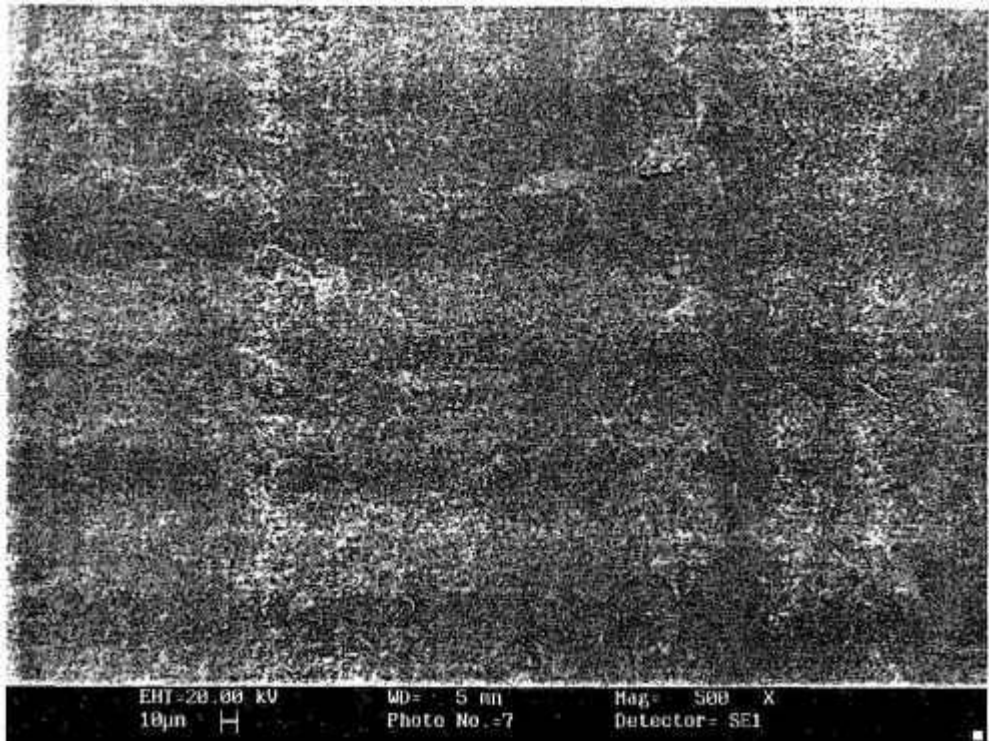


Figura 18a: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura para amostra sinterizada à 1185 °C por 5 h. Aumentos de 500 e 30000.

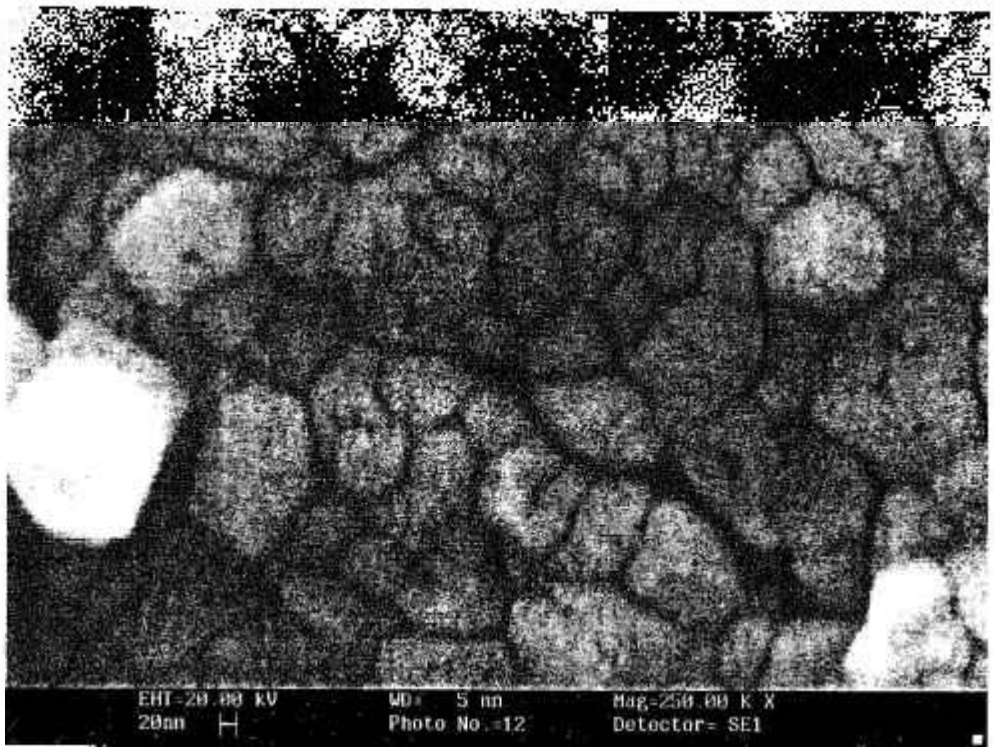
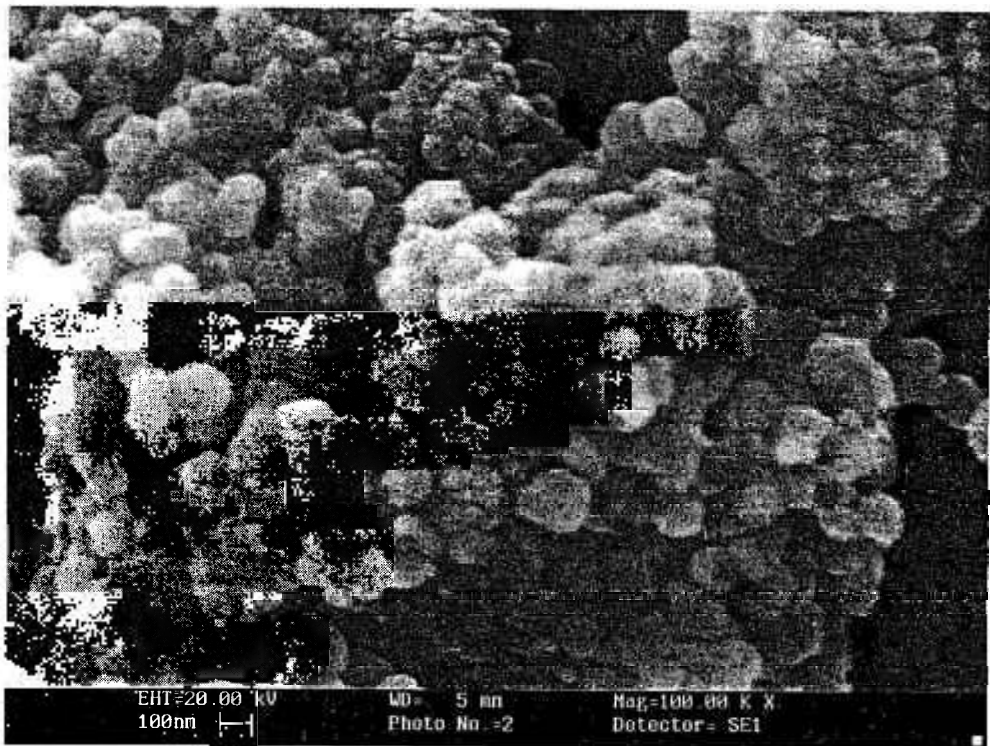


Figura 18b: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura para amostra sinterizada à 1185 °C por 5 h. Aumento de 100000 e 250000.

Para as outras amostras (sinterizadas à diferentes temperaturas), a observação de uma região similar, com aumentos progressivos mostrou resultados semelhantes aos observados nas figuras 18a e 18b.

A origem dessas nanotrincas é desconhecida. Entretanto o excesso de pressão necessário para fraturar as cerâmicas sinterizadas pode ter sido responsável por este fenômeno.

As fraturas foram polidas e atacadas termicamente para serem observadas em microscópio eletrônico de varredura, para a determinação do tamanho médio de grão. As figuras a seguir mostram a distribuição de tamanho de grãos para as amostras sinterizadas a diferentes temperaturas.

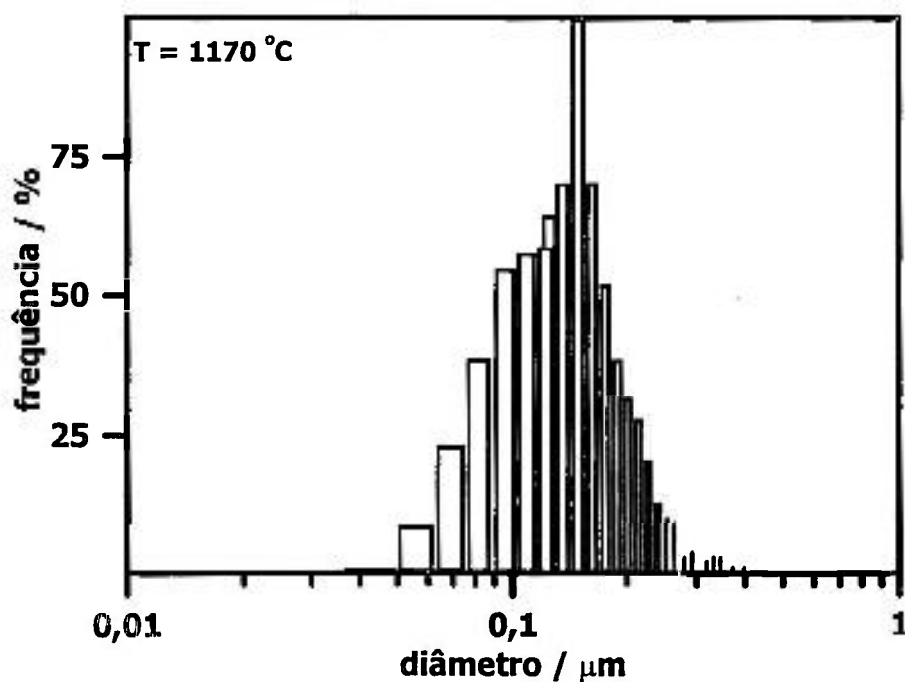


Figura 19 : Curva de distribuição de tamanho de grãos. Amostra sinterizada à 1170 °C por 5 h.

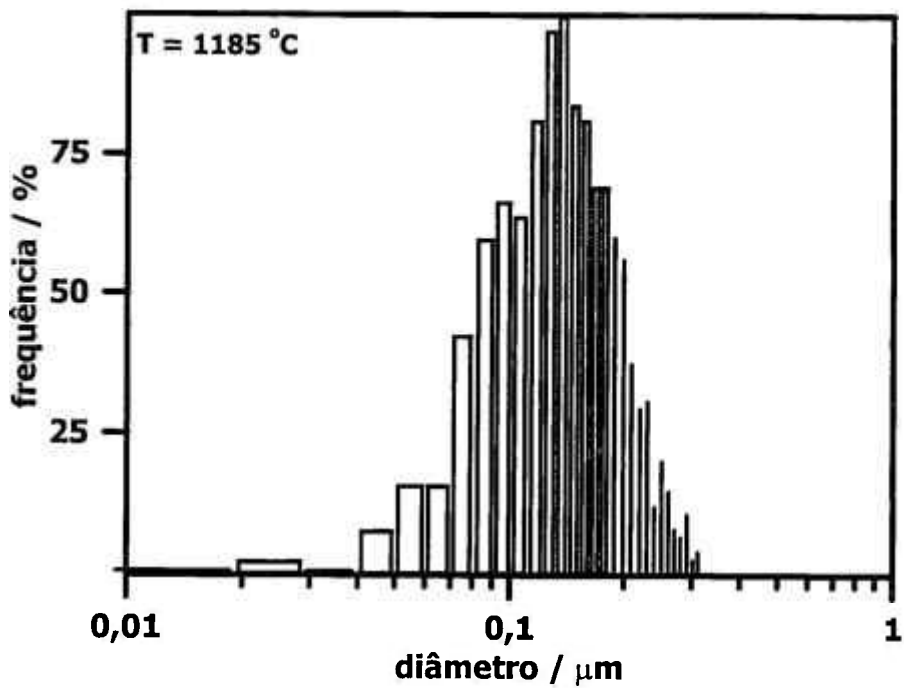


Figura 20 : Curva de distribuição de tamanho de grãos. Amostra sinterizada à 1185 °C por 5 h.

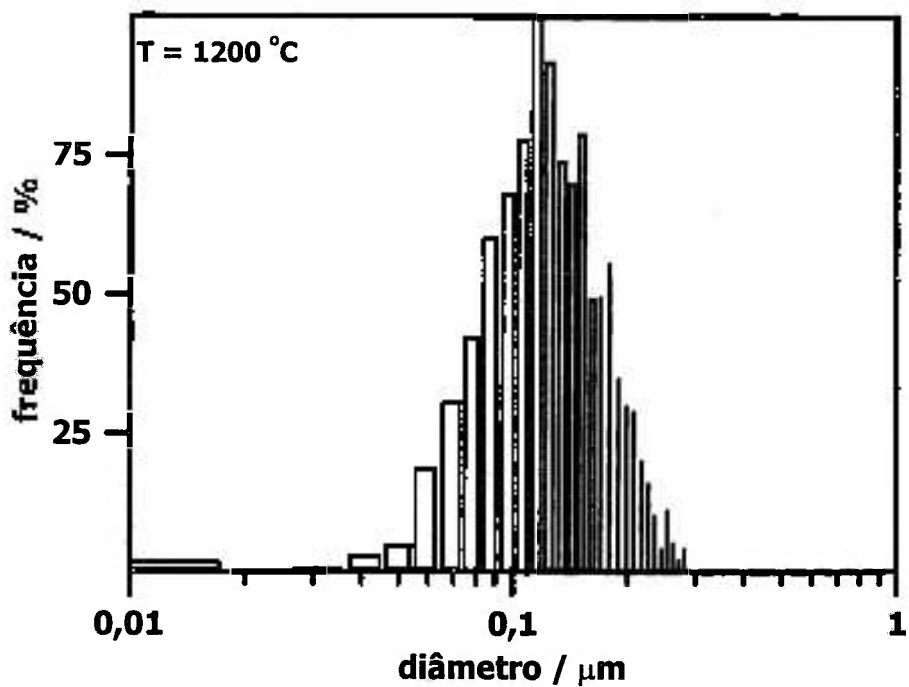


Figura 21: Curva de distribuição de tamanho de grãos. Amostra sinterizada à 1200 °C por 5 h.

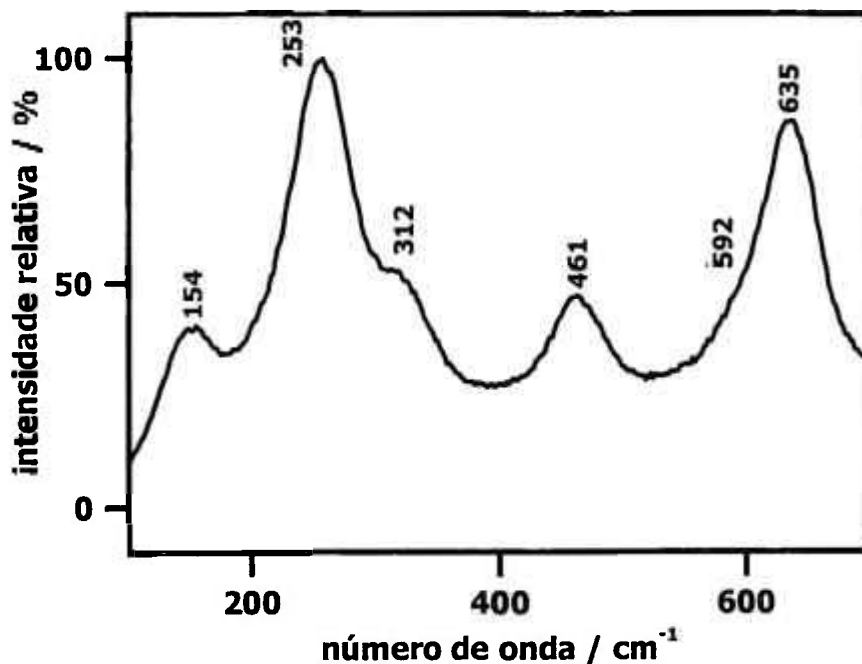
Pode se observar pelas figuras que as cerâmicas sinterizadas apresentam distribuições do tipo gaussiana para o tamanho de grãos. Os valores de tamanho médio de grãos bem como o número de grãos selecionados são apresentados na tabela 11, abaixo.

**Tabela 11:** Resultados obtidos da determinação do tamanho médio de grão.

Parâmetro	1170 °C	1185 °C	1200 °C
d / nm	150 ± 50	150 ± 50	130 ± 50
nº de grãos	816	867	1057

Pelos resultados obtidos pode-se dizer que o tamanho médio de grão é pouco dependente da temperatura de sinterização neste intervalo de temperaturas.

Para a análise da composição de fases da cerâmica produzida, foi obtido o espectro Raman da amostra sinterizada, o qual é apresentado na figura 22.



**Figura 22:** Espectro Raman da amostra sinterizada.

A análise por espectroscopia Raman mostrou que a amostra é totalmente tetragonal, apresentando as seis bandas características desta fase [46]. Os modos ativos no Raman de acordo com o sistema cristalino, bem como a razão  $c/a$  dos parâmetros de rede da zircônia são apresentados na tabela 12.

Tabela 12 : Simetria e modos ativos no Raman da zircônia polimórfica [46].

Sistema cristalino	Grupo espacial	Modos ativos no Raman	Razão $c/a$
Monoclínico - $m$	$C_{2h}$	$9A_g + 9B_g$	—
Tetragonal - $t'$	$D_{4h}$	$A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$	$> 1$
Tetragonal - $t''$	$D_{4h}$	$A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$	$= 1$
Cúbico - $c$	$O_h$	$T_{2g}$	$= 1$

Assim é esperado que os espectros Raman da zircônia tetragonal apresentem 6 bandas Raman. Além disso a razão  $I_4/I_6$ , onde,  $I_4$  é a intensidade da banda em  $460\text{ cm}^{-1}$  e  $I_6$  é a intensidade da banda à  $640\text{ cm}^{-1}$ , permite observar a mudança de fase cúbica – tetragonal de acordo com a quantidade de dopante [47] (ou seja, no sentido crescente da fração da fase cúbica no diagrama de fases). Quanto menor o valor desta razão, maior a quantidade de dopantes e menor a fração de fase tetragonal na cerâmica.

No caso da zircônia - ítria, o valor obtido para a razão  $I_4/I_6$  foi de 0,334. Segundo a referência 47, o valor obtido indica fase totalmente tetragonal.

A caracterização elétrica da cerâmica foi feita por medidas elétricas por espectroscopia de impedância. As medidas foram realizadas para o material ZY07, na forma de pastilha recoberta por eletrodo de prata, como descrito anteriormente. Para fins comparativos foram utilizados dados obtidos nas mesmas condições para um monocristal ( $ZrO_2:3\%$  mol  $Y_2O_3$ , Ceres Co, USA) de mesma composição química.

Na figura 23, são apresentados os diagramas de impedância para a amostra ZY07 e o monocristal a temperaturas de  $420\text{ }^\circ\text{C}$  e  $422\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente.

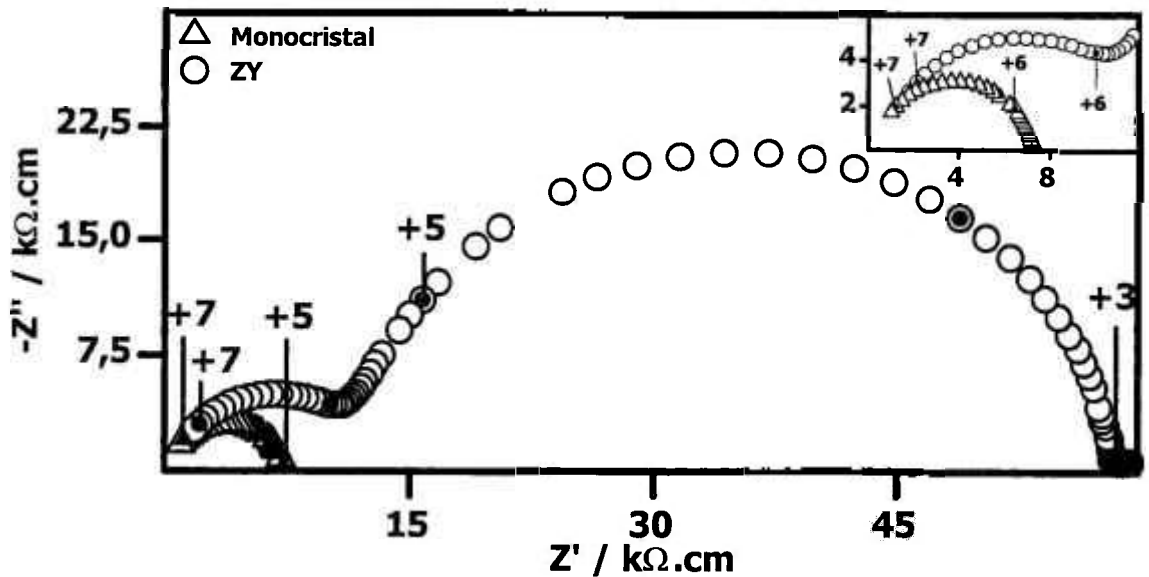


Figura 23: Diagramas de impedância para amostra ZY07 e monocristal.

Pode-se observar a presença de dois semicírculos para a amostra ZY07 por se tratar de um policristal, o que não é observado para o monocristal. O semicírculo de alta frequência está relacionado com a resistividade intragranular, e o semicírculo de baixa frequência, de maior diâmetro, está relacionado ao bloqueio dos portadores de carga nos contornos de grão ou resistividade intergranular. A forma do diagrama de impedância da amostra policristalina é semelhante àquele apresentado na literatura [48]. Os números localizados no gráfico representam o logaritmo decimal da frequência, em Hz. A frequência de relaxação característica é aquela obtida no ponto de máximo do semicírculo. A partir desta é calculada a capacitância. Pelo valor médio da capacitância, pode-se obter a constante dielétrica do material segundo a equação :

$$C = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot k^{-1} \quad (3)$$

Onde:

- C = capacitância média;
- $\varepsilon_0$  = constante dielétrica do vácuo,  $8,854 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$ ;
- $\varepsilon$  = constante dielétrica do material;
- k = fator geométrico do material (razão entre espessura e área).

Pela equação 3, para a amostra ZY07, temos:

$$\varepsilon = 46$$

Este valor concorda com aqueles normalmente encontrados na literatura [49].

Observando a figura 23, percebe-se que na região de alta frequência há uma superposição entre os dois semicírculos, evidenciada na parte superior à direita da figura. No entanto, para que esta superposição não prejudicasse à análise dos espectros, só foram considerados os diagramas que puderam ser bem resolvidos.

A análise dos diagramas para diferentes temperaturas de medida permite a obtenção da curva de Arrhenius da resistividade elétrica. Como resultado pode-se obter a energia de ativação para o processo de condução. O gráfico da figura 24 refere-se à curva de Arrhenius para a amostra ZY07 e para o monocrystal.

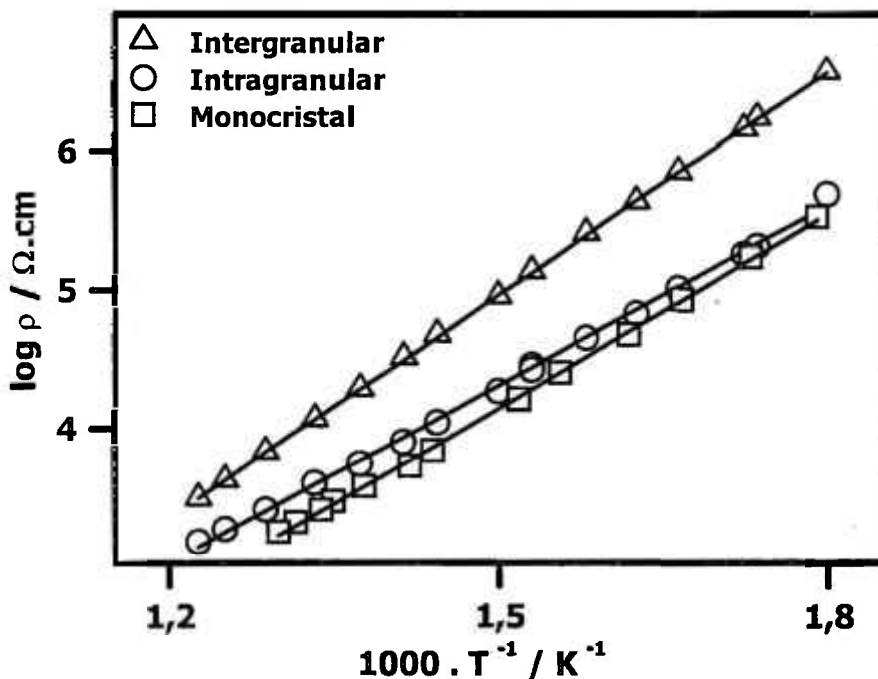


Figura 24: Curva de Arrhenius da resistividade elétrica para a amostra ZY07 e para o monocrystal de mesma composição.

Como pode ser visto, o componente intergranular ou bloqueio dos portadores de carga é o mais resistivo. Isso significa uma alta densidade de contornos de grão ou que os contornos de grão contêm uma fração considerável de impurezas capazes de bloquear os portadores de carga. Pela análise microestrutural do material, a primeira hipótese é a mais provável, ou seja, que o semicírculo de bloqueio esteja relacionado com uma alta densidade de contornos de grão. Por outro lado, o componente intragranular e o monocristal apresentam resistividades semelhantes.

A partir da curva de Arrhenius é possível calcular a energia de ativação  $E$  e o fator pré-exponencial da resistividade,  $\rho_0$  para o grão e o contorno de grão pela equação:  $\rho = \rho_0 \exp(E/k.T)$ . Esses valores encontram-se na tabela 13. Além disso são apresentados os valores do ângulo de descentralização ( $\alpha$ ) para os fenômenos intra ( $\alpha_G$ ) e intergranular ( $\alpha_{CG}$ ).

Tabela 13: Parâmetros de resistividade elétrica obtidos para a amostra ZY07 e para o monocristal.

Parâmetro	ZY07	Monocristal
$E_G$	0,86 eV	0,92 eV
$E_{CG}$	1,07 eV	—
$\alpha_G$	11,0°	8,2°
$\alpha_{CG}$	8,0°	—
$\rho_{0-G}$	0,0068 $\Omega.cm$	0,0015 $\Omega.cm$
$\rho_{0-CG}$	0,0008 $\Omega.cm$	—

Os valores obtidos para as energias de ativação são coerentes com os dos condutores iônicos com vacâncias de oxigênio como portadores de carga [50].

O ângulo de descentralização,  $\alpha$ , para o qual não há ainda uma explicação totalmente satisfatória, é em geral atribuído a heterogeneidades no interior dos grãos ou contornos de grão. Isto quer dizer que sistemas com

poucas heterogeneidades, como os monocristais, devem apresentar um ângulo de descentralização quase nulo. Outro fator importante é que o ângulo de descentralização do semicírculo de bloqueio da cerâmica sinterizada apresenta um valor médio relativamente baixo ( $8,0^\circ$ ) em relação aos valores obtidos normalmente [51]. Isso mostra que os contornos de grão possuem elevada homogeneidade química e/ou pouca ou nenhuma porosidade.

Existem muitos trabalhos na literatura que descrevem o comportamento elétrico do sistema  $ZrO_2:Y_2O_3$  para cerâmicas contendo grãos de tamanhos submicrométricos. No caso de cerâmicas nanofásicas, foi recentemente publicado um trabalho [52], onde a cerâmica,  $ZrO_2:Y_2O_3$ , foi preparada por condensação em gás inerte (Inert gas condensation-IGC). Os resultados obtidos são apresentados na tabela 14. Na tabela são também mostrados os resultados obtidos para amostras submicrométricas, e de um trabalho publicado recentemente [53].

Tabela 14: Valores de energia de ativação para o processo de condução retirados das referências 52 e 53.  $d$  = tamanho médio de grãos.

Autor	Densidade / %	$d$ / nm	$E_{aG}$ / eV	$E_{aCG}$ / eV
ZY07	99,5	150	0,86	1,07
Mondal	93	41	0,84	1,04
Weller	—	400	0,92	1,17
Ciacchi	—	625	0,92	1,07
Santos	—	1300	0,84	0,68

Pode-se observar que os valores de energia de ativação para o processo de condução intragranular ( $E_{aG}$ ) estão entre 0,84 eV e 0,92 eV. No caso do processo intergranular ( $E_{aCG}$ ), a energia de ativação é um pouco mais elevada, como é normalmente esperado.

#### 4.2 : Zircônia - Céria

Para o sistema  $ZrO_2$  : 12% mol  $CeO_2$ , foram produzidos 7 lotes de material, sendo cada lote denominado por uma sigla, ZCe, seguido de um número para a sua melhor identificação.

A principal diferença entre os lotes foi na fonte de zircônio, sendo que os lotes de 1 à 5 foram produzidos a partir do oxiclreto de zircônio sintetizado a partir do óxido hidratado de zircônio do Ipen, e os lotes 6 e 7 foram produzidos a partir do oxiclreto de zircônio comercial.

Após a secagem do precipitado em estufa por 140 h, o material foi desaglomerado em almofariz de ágata. Parte deste material foi submetido a análises térmicas. A figura 25 refere-se a estas análises .

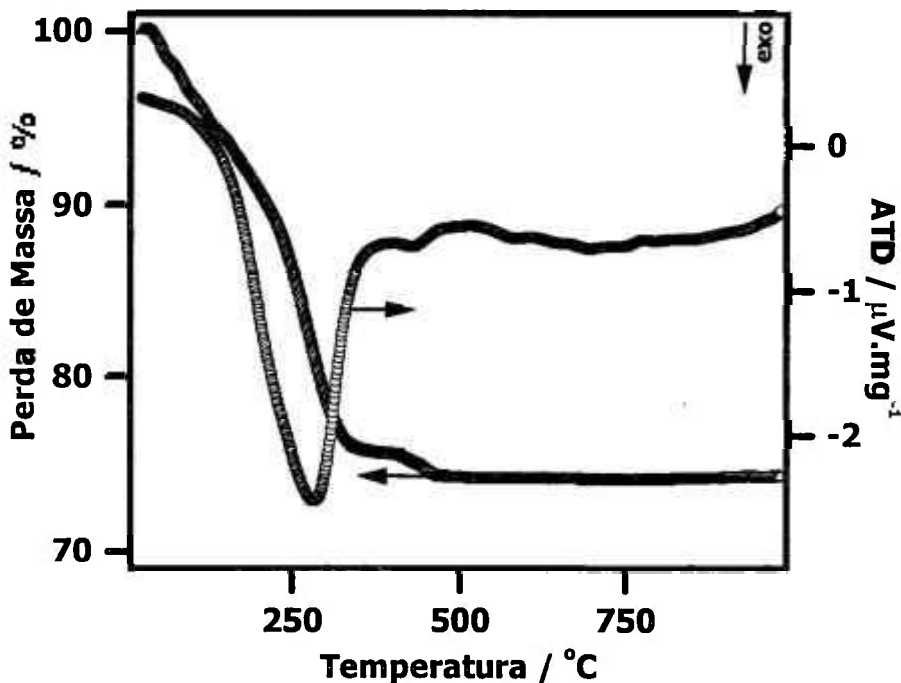


Figura 25: Curvas TG e ATD para uma amostra de  $ZrO_2:CeO_2$ .

Observando-se as curvas TG e ATD, pode-se dizer que há uma perda de massa significativa até a temperatura de 400 °C (cerca de 25% de massa), com a presença de um pico exotérmico em aproximadamente 280 °C, referente a combustão dos álcoois, e um outro também exotérmico, em aproximadamente

430 °C, referente à cristalização do material. Esses resultados estão de acordo com os resultados apresentados por outros pesquisadores [19].

Após as análises térmicas definiu-se os parâmetros para a calcinação. Estabeleceu-se a temperatura de 450 °C por 1 h. Após a calcinação do material nesta temperatura foi feita a caracterização do pó obtido.

A análise de distribuição de tamanho de partículas / aglomerados foi feita utilizando-se apenas um tipo de dispersante: o pirofosfato de sódio. O resultado obtido pode ser observado na figura 26.

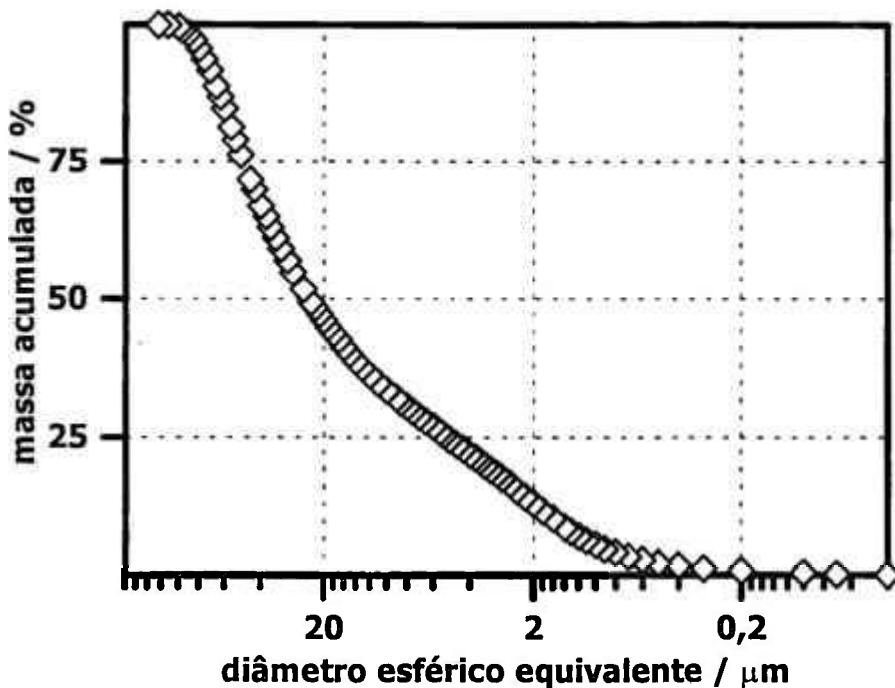


Figura 26: Curva de distribuição granulométrica para a amostra ZCe03.

Pela curva de distribuição observada, pode-se dizer que o material encontra-se aglomerado com um diâmetro esférico equivalente médio de 23,43 μm. Isso pode ser comprovado pela micrografia do pó calcinado observado em microscópio eletrônico de varredura. A figura 27 mostra a micrografia obtida do pó calcinado do lote ZCe06.

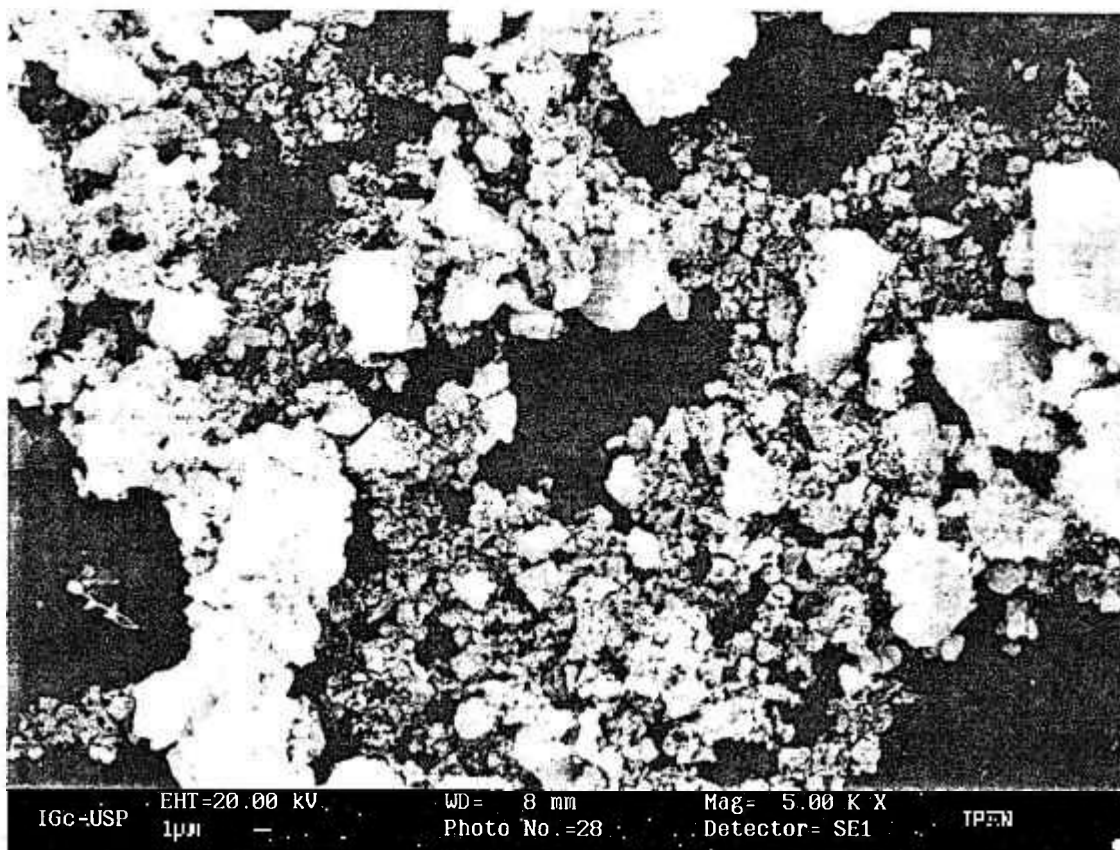


Figura 27: Micrografia do pó calcinado com aumento de 5000 vezes.

De acordo com a micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura pode-se observar que o pó apresenta-se muito aglomerado, com uma distribuição de tamanho alargada, com aglomerados pequenos e grandes, sem uniformidade de tamanho e forma. Embora a figura 27 refira-se ao pó calcinado obtido a partir do  $ZrOCl_2$  comercial (lote ZCe06), é também representativo do pó calcinado obtido a partir do  $ZrOCl_2$  sintetizado (lotes de ZCe01 a 05), já que a observação de uma amostra desses lotes apresenta características semelhantes. Além disso, as características observadas para a zircônia – céria, são semelhantes às observadas para a zircônia – ítria.

As determinações da área de superfície específica pelo método BET, e análise de tamanho e distribuição de poros pelo método BJH foram feitas a partir da obtenção das isotermas de adsorção e dessorção do material calcinado. As figuras 28, 29 e 30 mostram a isoterma de adsorção e dessorção, a curva BET e a curva BJH, respectivamente, para o material ZCe04.

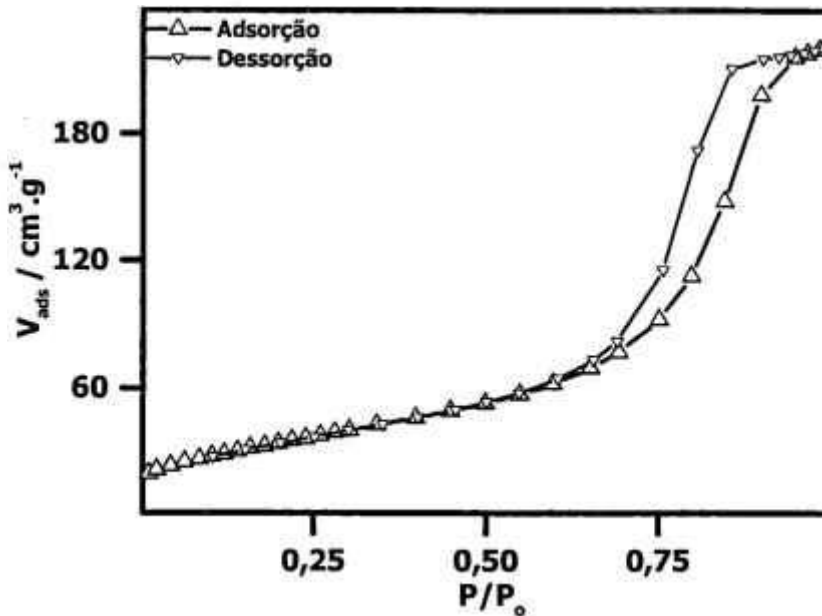


Figura 28: Isoterma de adsorção e dessorção para a amostra ZCeO<sub>4</sub>.

A isoterma de adsorção e dessorção (figura 28) apresenta a mesma forma da isoterma da amostra de ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo portanto, do tipo IV e apresentando as mesmas características comentadas para o outro sistema. A área de superfície específica foi obtida através do método BET. O gráfico pelo qual pode-se calcular a área de superfície específica é apresentado na figura 29.

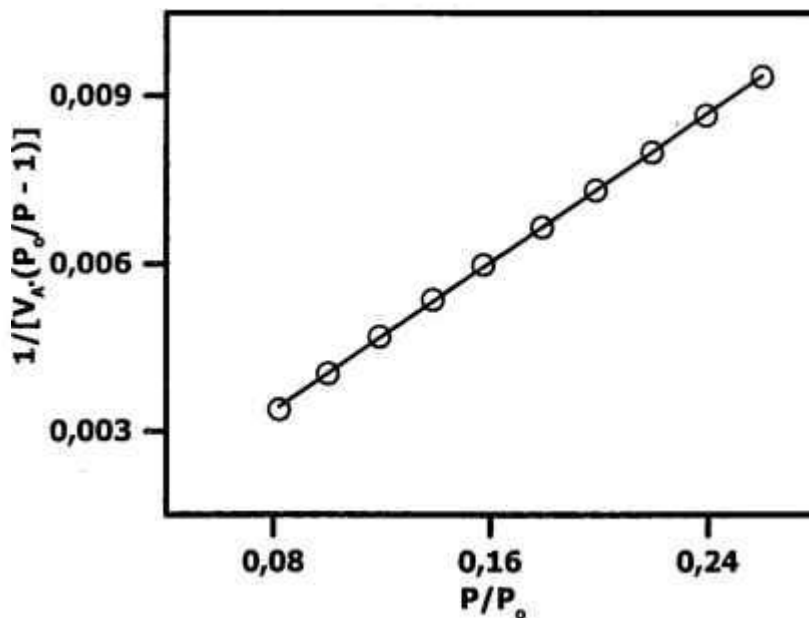


Figura 29: Curva BET para a amostra ZCeO<sub>4</sub>, onde V<sub>A</sub> é o volume de gás adsorvido na pressão de medida.

O valor obtido para a área de superfície específica foi de  $127,9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Na tabela 15 são apresentados alguns valores de área de superfície específica para pós de mesma composição, bem como a temperatura de calcinação relatados na literatura científica.

Tabela 15: Comparação de valores de área de superfície específica.

	$T_{\text{calc.}} / ^\circ\text{C}$	$S / \text{cm}^2.\text{g}^{-1}$
<b>ZCe</b>	<b>450</b>	<b>127,9</b>
Co-precipitado e moído [54]	800	38,5
Co-precipitado [21]	600	46
Co-precipitado [19]	450	22,8

Observando-se os valores da tabela 15, percebe-se que o valor de área de superfície específica obtido neste trabalho é alto, mesmo quando comparado à um material preparado pela mesma técnica e calcinado à mesma temperatura (referência 19). Em relação à esta referência, a grande diferença é a etapa de destilação azeotrópica realizada neste trabalho, ausente no trabalho referenciado. Assim, verifica-se a grande importância da etapa de lavagem do gel obtido para a obtenção de pós finos e com alta reatividade. Isso é comprovado pelo resultado obtido tanto para o sistema zircônia – céria, quanto para a zircônia – ítria, relatada anteriormente.

Na figura 30 é mostrada a curva BJH, para o pó calcinado.

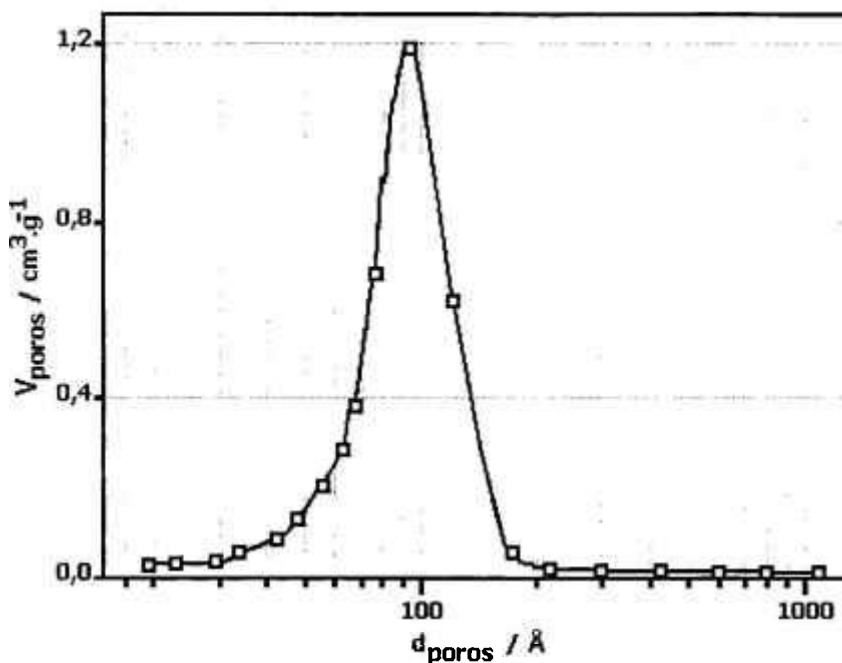


Figura 30: Curva BJH para a amostra ZCeO4.

Novamente a curva obtida é muito semelhante àquela para o sistema  $ZrO_2:Y_2O_3$ , apresentando um diâmetro médio de poros de 8 nm, com uma distribuição monomodal de poros, ao contrário do que normalmente é observado para cerâmicas à base de zircônia.

O pó calcinado foi submetido a difração de raios X, para verificar o grau de cristalinidade do material obtido. O difratograma resultante desta análise é apresentado na figura 31.

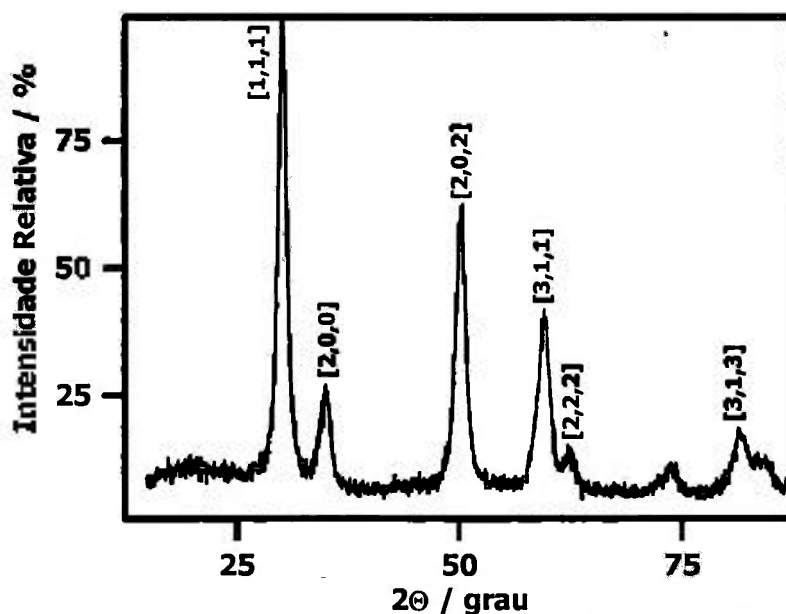


Figura 31 : Difratograma de raios X da amostra calcinada a 450 °C.

Diferentemente do observado para a  $ZrO_2:Y_2O_3$ , a  $ZrO_2:CeO_2$ , após a calcinação apresenta-se com elevada cristalinidade, com picos bem definidos da fase tetragonal da zircônia. Esse resultado mostra que a  $ZrO_2:CeO_2$  apresenta um tamanho de cristalito superior ao da  $ZrO_2:Y_2O_3$ , que foi calcinada em temperatura mais elevada. Assim, verifica-se a influência da natureza do cátion dopante no tamanho de cristalito da solução sólida.

Após a calcinação e caracterização do pó, a solução sólida foi compactada, e submetida à análise dilatométrica para definição dos parâmetros de sinterização. A curva de retração linear com a temperatura e sua derivada são apresentadas na figura 32.

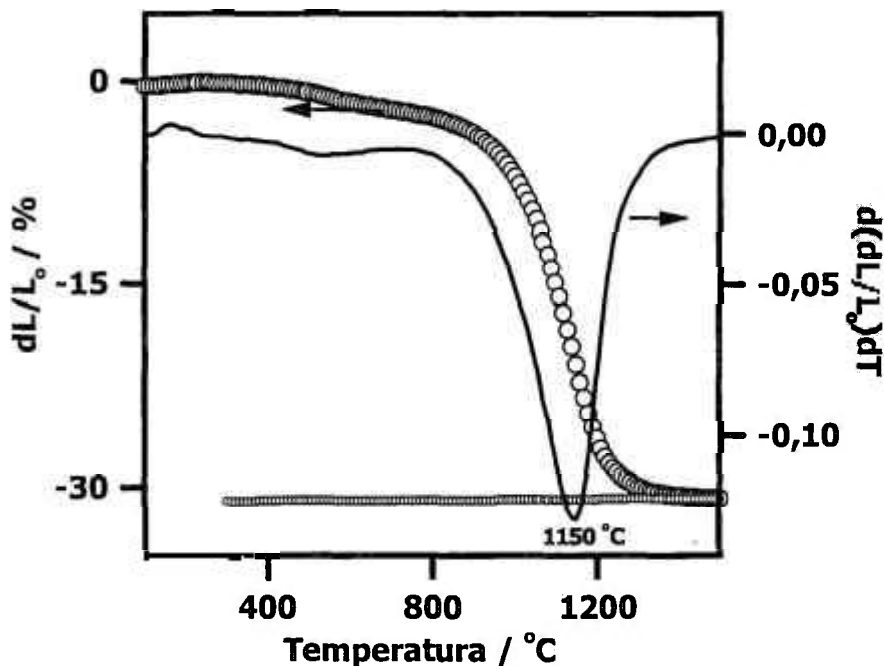


Figura 32: Curva de retração linear com a temperatura e curva derivada.

Pela figura 32 pode-se observar que a temperatura do início da retração é de 430 °C e a temperatura final é de aproximadamente 1240 °C (determinadas pelas tangentes à curva de retração). Novamente, assim como observado na zircônia – ítria, a zircônia - céria apresenta o primeiro estágio de sinterização entre 430 °C e 930 °C; o estágio intermediário entre 930 °C e 1200 °C e o estágio final acima desta temperatura. A amostra apresenta uma

retração total de aproximadamente 27%, e a temperatura de máxima retração é de 1150 °C.

A curva obtida foi comparada com a de um trabalho publicado na literatura [21]. Nesse trabalho é feita uma comparação entre dois métodos de síntese da solução sólida: co-precipitação (CP) e mistura de pós (MA), já relatado no capítulo 2. Os resultados são apresentados na figura 33.

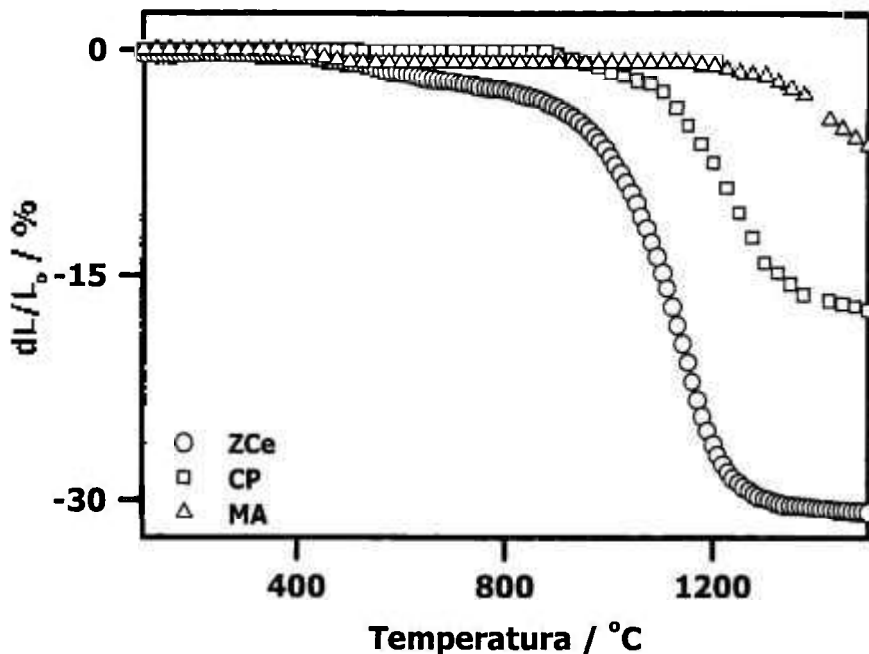


Figura 33: Curvas de retração linear em função da temperatura.

Comparando-se as curvas pode-se observar que o início e término da retração da amostra produzida (símbolo  $\circ$ ) ocorre a temperaturas inferiores que as da literatura (símbolos  $\square$  e  $\Delta$ ), sendo que as temperaturas de máxima retração são 1150 °C ( $\circ$ ), 1250 °C ( $\square$ ) e 1430 °C ( $\Delta$ ). Observando-se esses valores pode-se dizer que a amostra produzida (símbolo  $\circ$ ) tem seu término de retração à mesma temperatura de máxima retração da amostra co-precipitada da literatura (símbolo  $\square$ ). Além disso, a retração total varia entre 27% (neste trabalho) e 6,5% (referência 21).

Comparando-se os resultados de dilatométrica para a  $ZrO_2:CeO_2$ , e aqueles da  $ZrO_2:Y_2O_3$ , é notório que para esta solução sólida ( $ZrO_2:CeO_2$ ) as diferenças nas curvas de comparação são mais significativas. Isso pode ser uma

indicação que este sistema é mais sensível aos parâmetros de síntese e processamento.

Para se estabelecer a melhor condição de sinterização foi feito um estudo considerando-se o tempo e a temperatura de tratamento. Esses ensaios foram feitos com dois lotes produzidos: um a partir do oxiclreto de zircônio obtido a partir do óxido de zircônio hidratado do Ipen (lote ZCe03), e o outro, a partir do oxiclreto de zircônio comercial (lote ZCe06). Mantendo-se o tempo fixo em 1 h, realizou-se um estudo da influência da temperatura de sinterização na densificação da cerâmica. Serão apresentados apenas os resultados mais representativos. A tabela 16 apresenta os valores de densidade obtidos para cerâmicas sinterizadas a 1200, 1220 e 1250 °C.

Tabela 16: Valores de densidade à verde ( $d_V$ ) e densidade aparente ( $d_H$ ) para diferentes temperaturas de sinterização.

Amostra	T / °C	$d_V / \text{g.cm}^{-3}$	$d_H / \text{g.cm}^{-3}$	%DT
ZCe06-1	1200	2,13	6,04	96
ZCe06-2	1220	2,09	6,03	96
ZCe06-3	1250	2,07	5,89	94

Para os cálculos da densidade relativa, (% DT), assumiu-se o valor de  $6,29 \text{ g.cm}^{-3}$  para a densidade teórica [22]. Esse valor foi escolhido da literatura, após um levantamento desses dados nas referências. Esses valores encontram-se na tabela 17.

Tabela 17: Valores para a densidade teórica obtidos nas referências.

Referência	Densidade teórica / $\text{g.cm}^{-3}$
55	6,14
21	6,18
19	6,25
18	6,26
56	6,28
22	6,29

Pode-se observar que aumentos sucessivos na temperatura de sinterização não contribuíram para uma maior densificação. Após estes ensaios, estabeleceu-se a temperatura de 1200 °C para a sinterização, e mantendo-se esta, variou-se o tempo de tratamento. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 18.

Tabela 18: Valores de densidade à verde ( $d_V$ ) e densidade aparente ( $d_H$ ) para diferentes tempos de sinterização.

Amostra	Tempo / h	$d_V / \text{g.cm}^{-3}$	$d_H / \text{g.cm}^{-3}$	%DT
ZCe03-1	1	—	5,98	95
ZCe03-2	5	2,15	6,18	98
ZCe03-3	8	2,22	6,03	96

Observando-se os valores da tabela 18, pode-se dizer que a cerâmica produzida apresenta um máximo de densificação para tempos de 5 h de sinterização.

Analisando-se os resultados de densidade obtidos tanto para o lote ZCe03 como para o lote ZCe06, pode-se dizer que, aparentemente, o comportamento dos corpos cerâmicos durante o tratamento de sinterização não é diferente.

Para efeito de comparação, uma amostra do lote ZCe03 e uma do lote ZCe06 sinterizadas à mesma temperatura e pelo mesmo tempo foram fraturadas e observadas em microscópio eletrônico de varredura. As micrografias obtidas são apresentadas na figura 34.

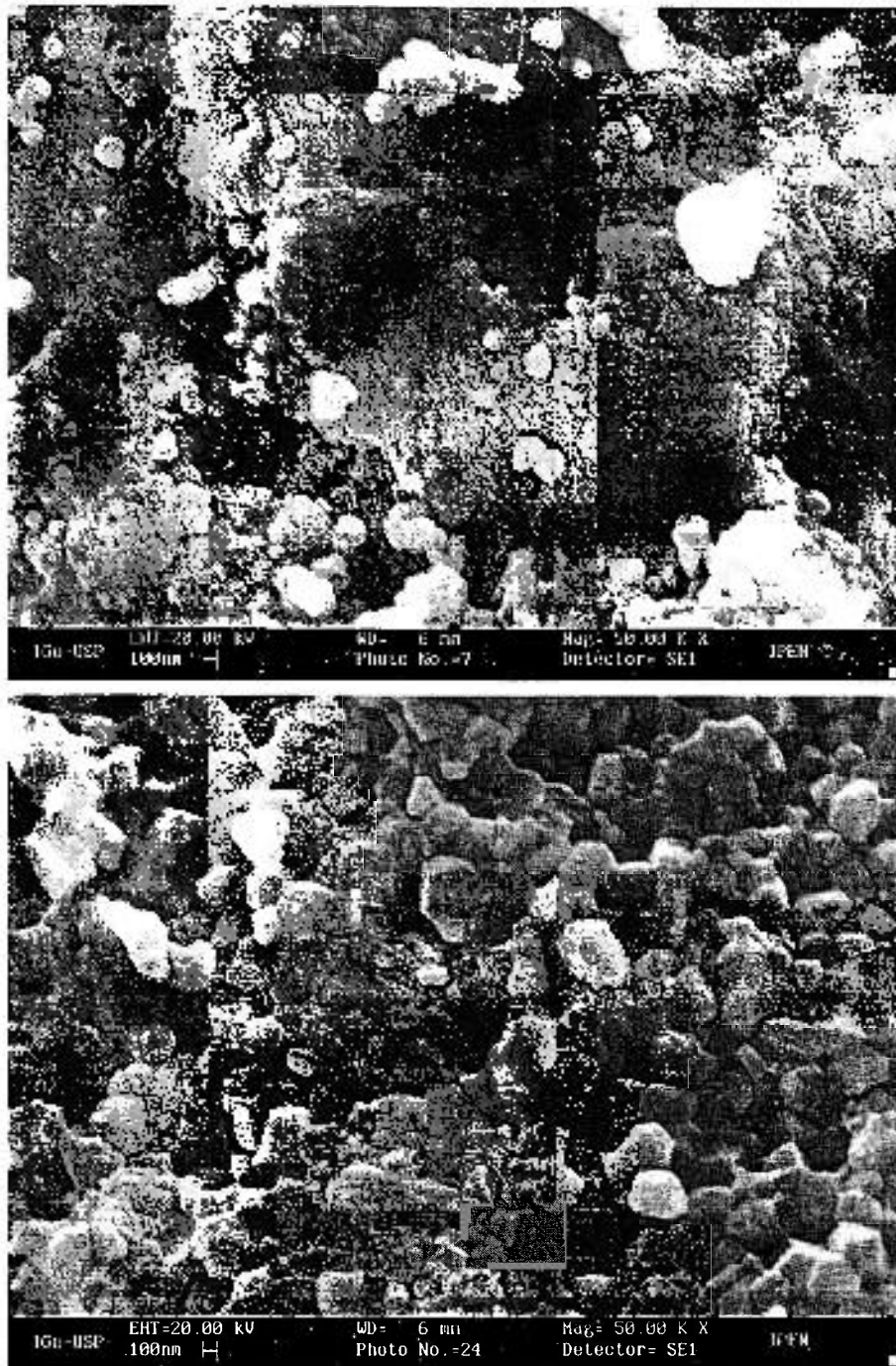


Figura 34: Superfícies de fratura de amostras sinterizadas a 1200 °C por 1 h observadas em microscópio eletrônico de varredura, com aumento de 50000 vezes: superior ZCe03 e inferior ZCe06.

Como pode ser observado na figura 34, apesar das duas amostras terem sido sinterizadas nas mesmas condições e apresentarem valores de densidade aparente similares, a cerâmica ZCe03 apresenta um tamanho de grão inferior ao da amostra ZCe06.

A figura 35 mostra uma seqüência de aumentos para a amostra ZCe06 sinterizada a 1200 °C por 1 h. Pelas primeiras imagens pode-se perceber uma superfície plana e homogênea. Para aumentos superiores a estrutura dos grãos pode ser melhor visualizada. Apesar disso, pode-se perceber que o tamanho de grãos é superior ao apresentado pelas amostras de zircônia - ítria.

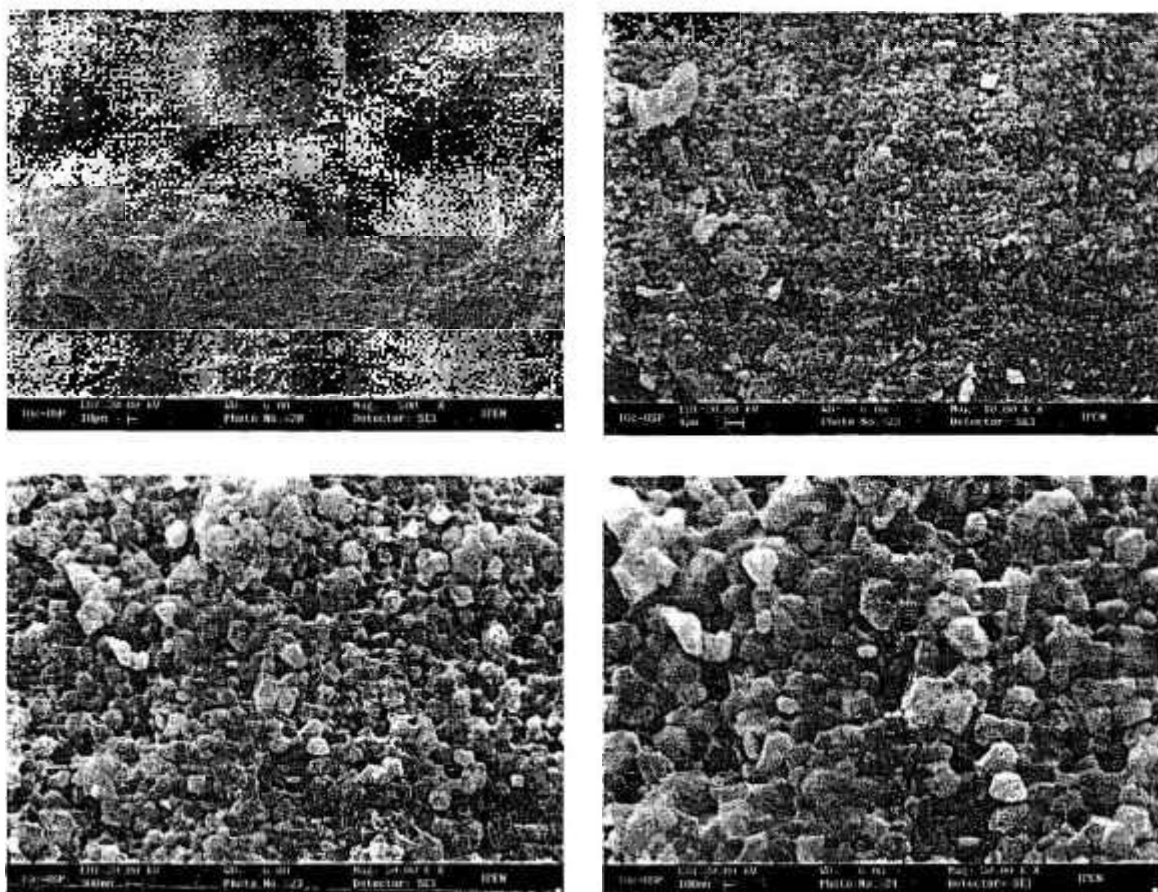


Figura 35: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura para amostra sinterizada a 1200 °C por 1 h.

Para observar o efeito do tempo de sinterização no tamanho de grãos, as amostras sinterizadas à diferentes tempos (numa mesma temperatura de sinterização) foram fraturadas e observadas em microscópio eletrônico de varredura. As micrografias referentes a essas amostras podem ser visualizadas na figura 36.

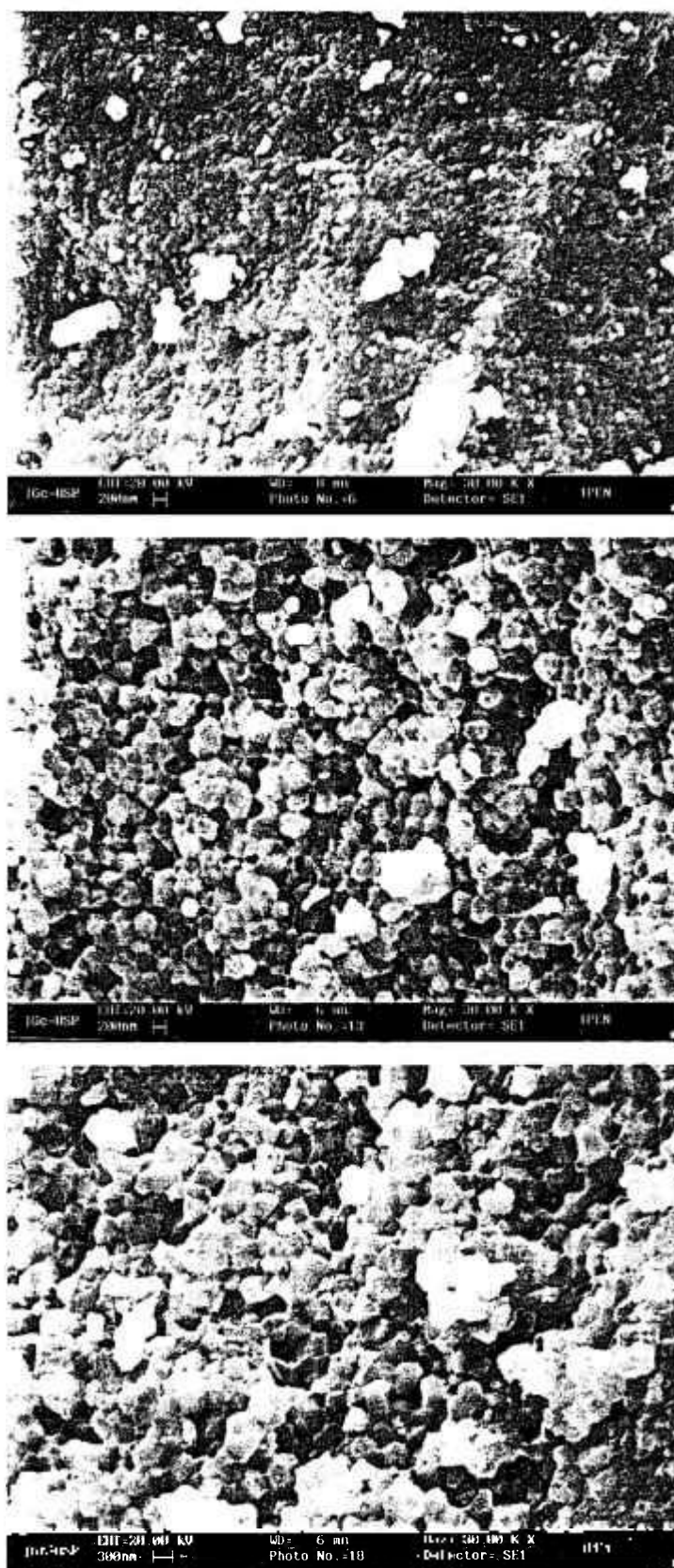


Figura 36: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura de amostras de  $ZrO_2:CeO_2$  sinterizadas à 1200 °C por 1 h (superior), 5 h (centro) e 8 h (inferior). Aumento de 30000 vezes.

Como era esperado, o tamanho de grão cresce com o aumento do tempo de sinterização.

As fraturas foram polidas e atacadas termicamente para serem observadas em microscópio eletrônico de varredura, para a determinação do tamanho médio de grãos. A figura 37 refere-se às curvas de distribuição de tamanho de grãos para as amostras do lote ZCe03 sinterizadas por diferentes tempos ( $T= 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1 h, 5 h e 8 h) e para uma amostra do lote ZCe06 ( $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 1 h).

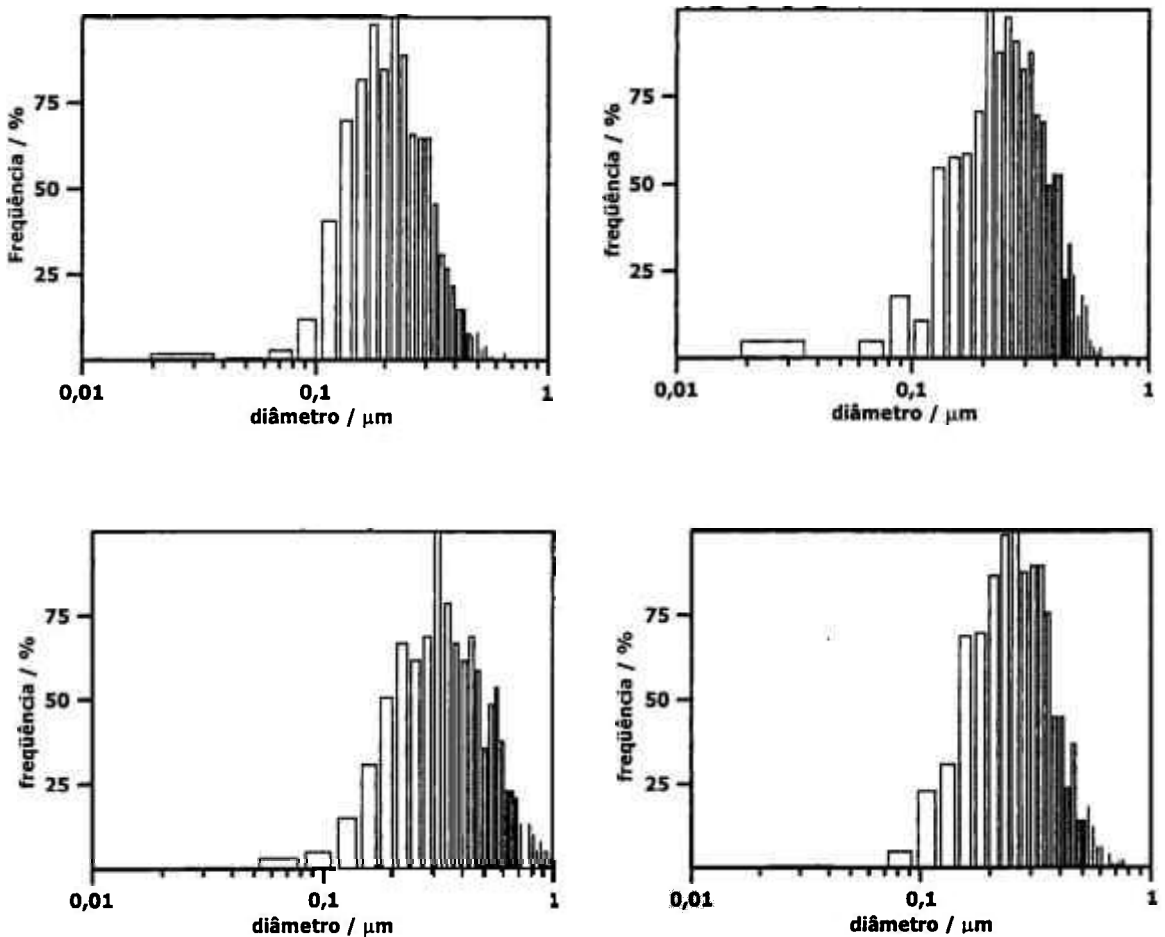


Figura 37: Curvas de distribuição de tamanho de grãos. Da esquerda para a direita, superior: ZCe03  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 1 h, ZCe03  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 5 h; inferior: ZCe03  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 8 h e ZCe06  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 1 h.

Como pode ser observado as distribuições são praticamente do tipo gaussiana, semelhantes à da zircônia – ítria. Os valores de tamanho médio de grãos bem como o número de grãos contados são apresentados na tabela 19.

Tabela 19: Resultados obtidos da determinação do tamanho médio de grão.

Parâmetro	ZCeO3 - 1 h	ZCeO3 - 5 h	ZCeO3 - 8 h	ZCeO6 - 1 h
d / nm	230 ± 90	280 ± 110	400 ± 180	280 ± 120
nº de grãos	1000	800	450	800

Como o observado nas micrografias, o tamanho médio de grãos aumenta com o tempo de sinterização. Contudo, apesar do número de grãos selecionados para a análise ser considerável, os valores para o desvio padrão são elevados, não permitindo afirmar a existência de alguma diferença significativa entre as amostras produzidas a partir do oxiclreto comercial e sintetizado.

Comparando-se os valores obtidos tanto para a zircônia – céria como para a zircônia – ítria, pode-se concluir que o crescimento de grãos é um fenômeno mais importante para cerâmicas de zircônia dopadas com céria do que com ítria.

O espectro obtido por espectroscopia Raman pode ser observado na figura 38.

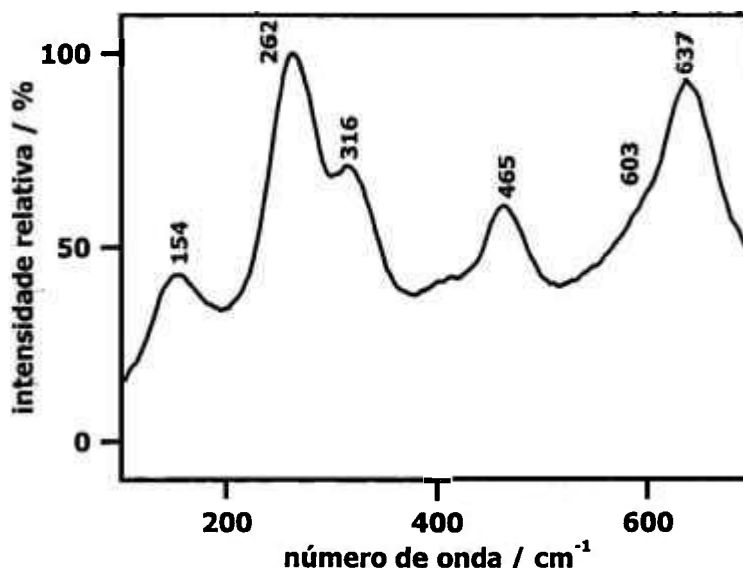


Figura 38: Espectro Raman para amostra de zircônia - céria.

Assim como observado para o sistema  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ , o espectro da  $\text{ZrO}_2\text{:CeO}_2$  apresenta as seis bandas Raman da fase tetragonal da zircônia. A razão  $I_4/I_6$  para este sistema é 0,45, indicativo de fase tetragonal.

A caracterização elétrica por medidas de impedância foi realizada com dois corpos de prova: um do lote ZCe03 e outro do lote ZCe06. A amostra ZCe03 foi sinterizada a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  por 5 h. Já a amostra ZCe06 foi sinterizada a  $1220\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h. Essas amostras foram escolhidas por apresentarem baixa porosidade. A figura 39 refere-se aos diagramas de impedância para essas amostras, à temperatura de  $507\text{ }^\circ\text{C}$ .

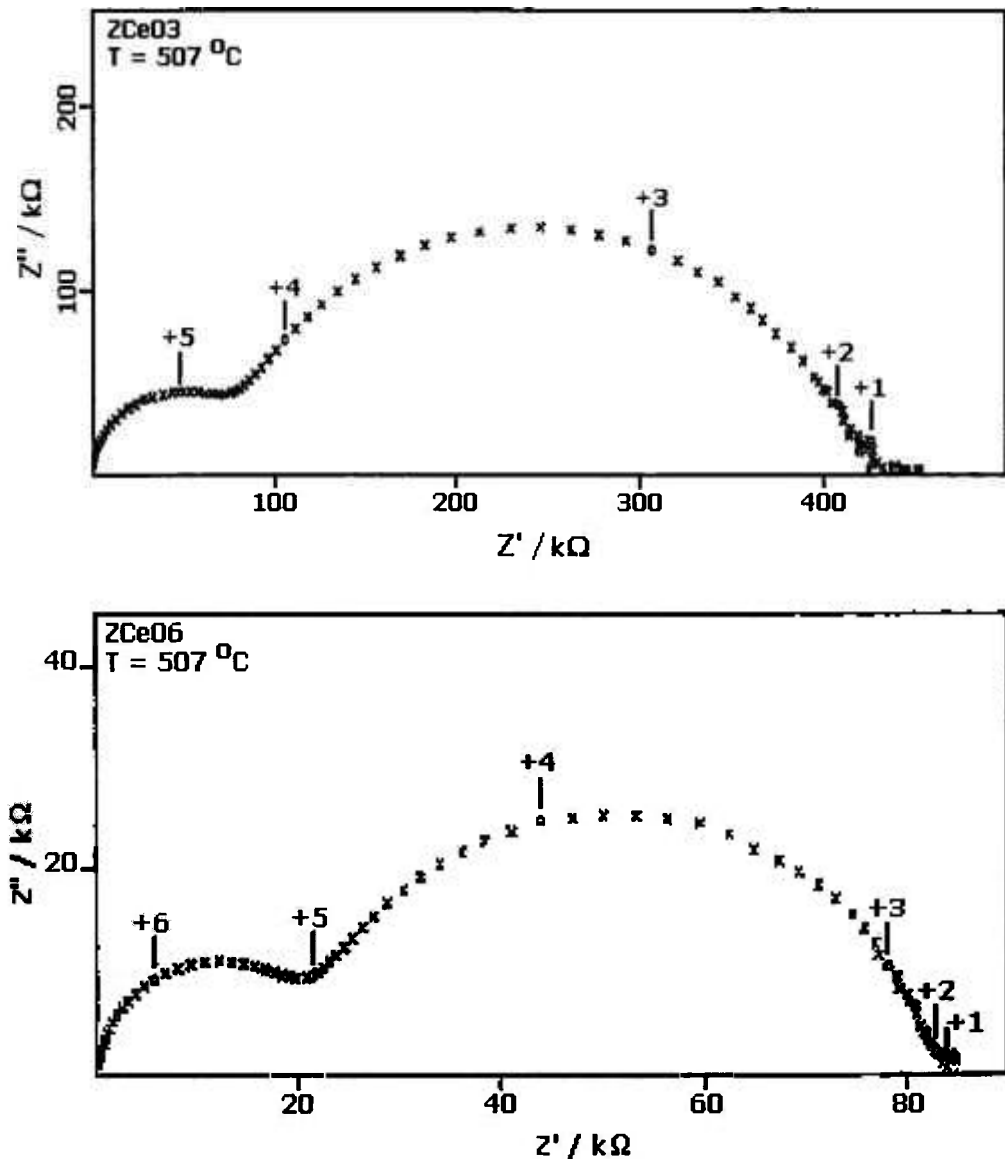


Figura 39: Diagramas de impedância para amostras ZCe03 e ZCe06.

Assim como o diagrama da amostra ZY07 apresentado anteriormente, os diagramas de impedância das amostras de zircônia – céria apresentam dois semicírculos. O semicírculo de alta frequência está relacionado com a resistividade intragranular e o semicírculo de baixa frequência, de maior diâmetro, está relacionado ao bloqueio dos portadores de carga nos contornos de grão ou resistividade intergranular. Através destes diagramas pode-se determinar a frequência de relaxação característica, e a partir desta a capacitância. Pelo valor médio da capacitância pode-se determinar a constante dielétrica do material pela equação 3, descrita anteriormente. O valor para constante dielétrica do sistema zircônia – céria calculado é 53 para a amostra ZCe03 e 43 para a amostra ZCe06. Estes valores, assim como o valor obtido para a zircônia – ítria, concorda com aqueles normalmente encontrados na literatura.

Através da análise dos diagramas para diferentes temperaturas de medida pode se obter a curva de Arrhenius da resistividade elétrica. A figura 40 apresenta as curvas de Arrhenius para as amostras ZCe03 e ZCe06.

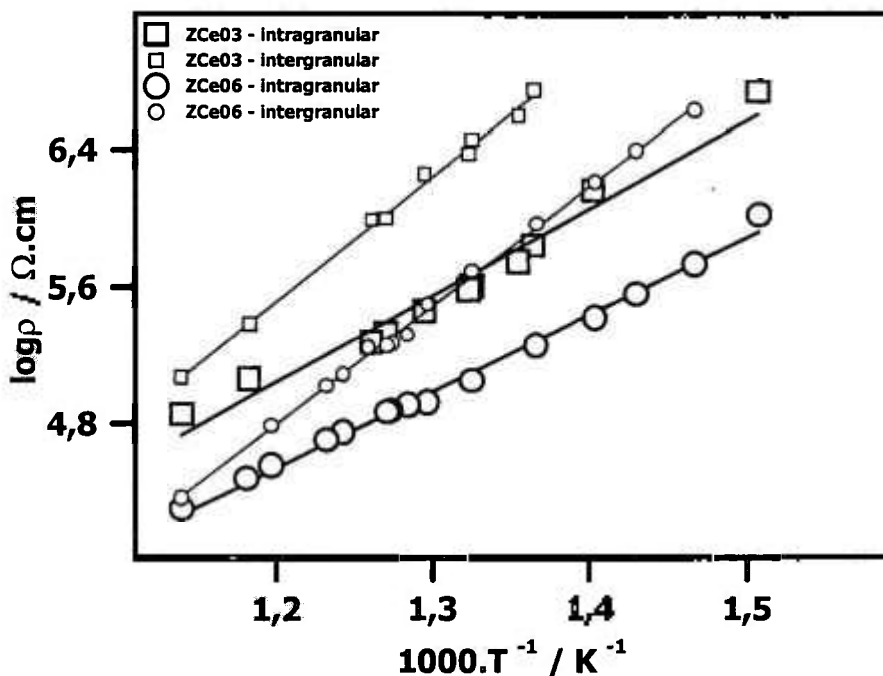


Figura 40: Curvas de Arrhenius da resistividade elétrica para as amostras ZCe03 e ZCe06.

Como pode ser observado, o componente intergranular da amostra ZCe03 é o mais resistivo. Como descrito para o sistema zircônia – ítria, isto deve estar relacionado com a alta densidade de contornos de grão, já observados nas micrografias apresentadas. Além disso, verifica-se que as curvas dos componentes intragranulares das duas amostras são praticamente paralelas entre si, assim como as curvas relativas ao fenômeno intergranular.

A partir das curvas de Arrhenius foi possível calcular a energia de ativação,  $E$ , e o fator pré-exponencial da resistividade,  $\rho_0$ , para os componentes intra e intergranulares. Esses valores são apresentados na tabela 20, bem como os valores do ângulo de descentralização.

Tabela 20: Parâmetros de resistividade elétrica obtidos para as amostras ZCe03 e ZCe06.

Parâmetro	ZCe03	ZCe06
$E_G$	1,01 eV	0,90 eV
$E_{CG}$	1,45 eV	1,38 eV
$\alpha_G$	3,3°	4,3°
$\alpha_{CG}$	15°	13°
$\rho_{0-G}$	0,083 $\Omega$ .cm	0,127 $\Omega$ .cm
$\rho_{0-CG}$	0,00053 $\Omega$ .cm	0,00014 $\Omega$ .cm

Os valores obtidos para as energias de ativação são coerentes com os dos condutores iônicos com vacâncias de oxigênio como portadores de carga, assim como os valores obtidos para a  $ZrO_2:Y_2O_3$ , relatado anteriormente.

### 4.3 : Comentários Finais

O conjunto de resultados obtidos para as duas soluções sólidas,  $ZrO_2:Y_2O_3$  e  $ZrO_2:CeO_2$ , mostraram que houve melhorias nas propriedades físicas como: área de superfície específica, retração linear, resistência de aglomerados, tamanho médio de grãos e densidade aparente. Há também, indicação de aumento na homogeneidade química e microestrutural. Do ponto de vista de propriedades elétricas, os resultados obtidos mostraram que a resistividade das cerâmicas sinterizadas está diretamente relacionada com a microestrutura. A resistividade intergranular depende diretamente da densidade de contornos de grãos e, por isso, aumenta substancialmente em cerâmicas com tamanho médio de grãos reduzido. Para fins de aplicação, entretanto, este aspecto não deverá ser prejudicial uma vez que as aplicações atuais estão relacionadas a utilização em altas temperaturas ( $\sim 1000$  °C), onde os efeitos da resistividade intergranular são minimizados <sup>[49]</sup>.

## Capítulo 5 : Conclusões

Com base nos resultados apresentados foi possível verificar a dependência do cátion dopante na cristalização do gel amorfo. A Ce-TZP apresenta maior cristalização após a calcinação a temperaturas inferiores que aquela utilizada para a decomposição de géis de Y-TZP. Por outro lado, cerâmicas de Y-TZP apresentam menor tamanho de grão que Ce-TZP para uma mesma temperatura de sinterização. A utilização de um precursor ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ) comercial resulta em tamanho médio de grãos superior ao precursor cristalizado, provavelmente devido às diferentes impurezas presentes.

A utilização de parâmetros otimizados relacionados com a síntese e com o processamento das soluções sólidas permitiu obter pós nanométricos com características físicas também otimizadas, tais como: área de superfície específica  $> 100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , distribuição monomodal de tamanhos de poros, e pós contendo aglomerados, em sua maioria pouco densos. Estas características físicas determinaram a retração linear durante a sinterização das cerâmicas.

Foram obtidas cerâmicas sinterizadas com alta densificação (acima de 97% da densidade teórica), sinterizáveis à temperaturas relativamente baixas ( $\sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ), com tamanho médio de grãos inferiores a 500 nm e 100% de fase tetragonal. No caso na Y-TZP, foi possível obter cerâmicas nanofásicas com densidade relativa de 99%, sinterizadas a  $1185 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Por espectroscopia de impedância verificou-se a dependência da resistividade com a microestrutura. A resistividade intergranular aumenta com a diminuição do tamanho médio de grãos devido à alta densidade de contornos de grão.

## Anexo 1: Síntese do Cloreto de Zirconila

A natureza do cátion utilizado na síntese de cerâmicas influencia na sua morfologia, afetando a compactação e sinterização da mesma. Assim, essa característica deve ser analisada e determinada de acordo com as características desejadas na cerâmica a ser sintetizada. Nas sínteses processadas por técnicas não convencionais é comum o uso de precursores na forma de nitratos e cloretos. Estudos mostram que íons cloreto a baixos valores de pH não formam complexos com o zircônio enquanto que os íons nitrato o fazem. Além disso, pós produzidos a partir de sais de cloreto cristalizam-se a temperaturas próximas a 410 °C, enquanto que pós produzidos a partir de sais de nitratos apresentam-se amorfos a temperaturas de 450 °C [57]. Sendo assim, o objetivo desta etapa do trabalho é a síntese de cloreto de zirconila. Partindo-se do óxido hidratado de zircônio da Usina do IPEN, obtém-se o cloreto de zirconila que pode ser utilizado como material de partida para a síntese de pós cerâmicos.

A síntese de cloreto de zirconila consiste na cloração do óxido hidratado de zircônio por adição de HCl 5,0 mol.L<sup>-1</sup> sob aquecimento e forte agitação. Após algum tempo, há formação de uma solução que sob evaporação constante inicia a cristalização do cloreto de zirconila octohidratado. A solução é então resfriada lentamente, sendo em seguida filtrada. Os cristais são lavados com acetona e secos em dessecador a vácuo [58].

Para a produção do cloreto de zirconila a partir do óxido hidratado, foi feito o mesmo procedimento, variando-se a concentração do ácido clorídrico utilizado (6,0 mol.L<sup>-1</sup>), e a forma de secagem, que foi feita sob sílica gel, em dessecador.

Os cristais foram obtidos a partir de uma mesma solução porém com diferentes tempos de cristalização, sendo a fração 1 cristalizada em 12 dias, a fração 2 em 18 dias e a fração três em 21 dias, para estudo da relação tempo de cristalização e forma e tamanho dos cristais. Um diagrama de blocos da metodologia descrita é apresentada na figura 41.

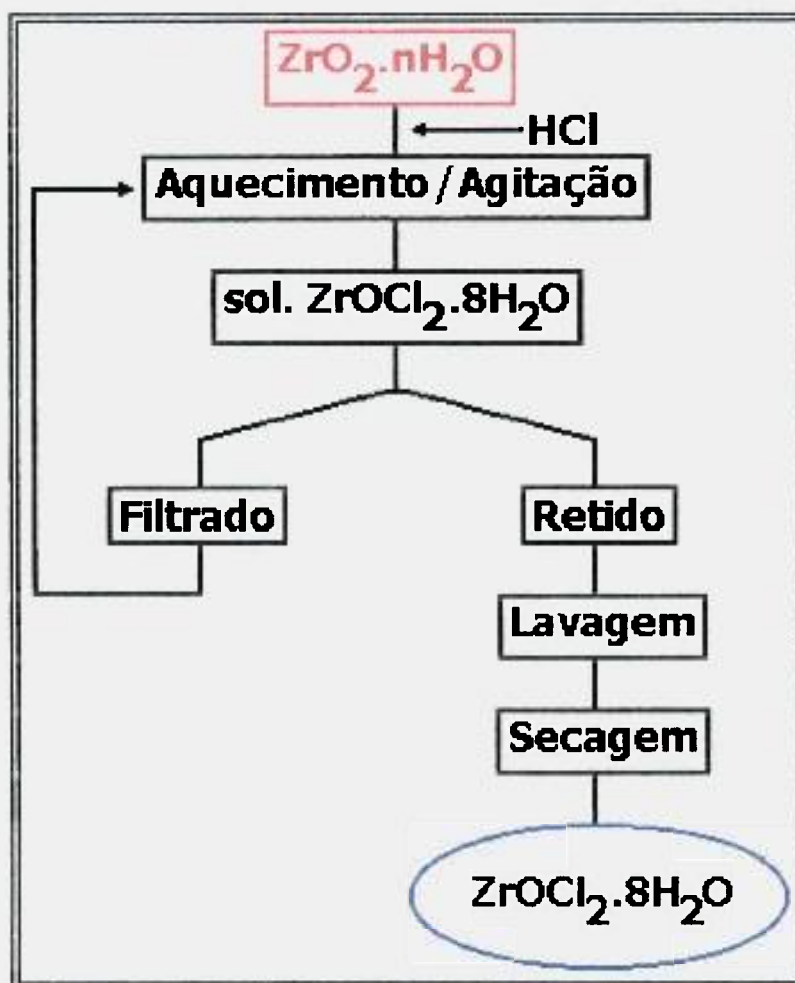


Figura 41: Diagrama de blocos da metodologia de preparação do cloreto de zirconila.

As amostras foram observadas em microscópio eletrônico de varredura665 (LEO440i, Oxford) e fotografadas. Para fins de comparação, foram observados também, cristais de cloreto de zirconila comercial (>96%, BDH).

De acordo com as micrografias obtidas, observou-se que os cristais obtidos por diferentes tempos de cristalização apresentam o mesmo formato diferindo apenas pelo tamanho, sendo que o material comercial apresenta um tamanho bem inferior ao dos materiais produzidos. Isso pode ser comprovado observando-se as figuras 42, 43 , 44 e 45.

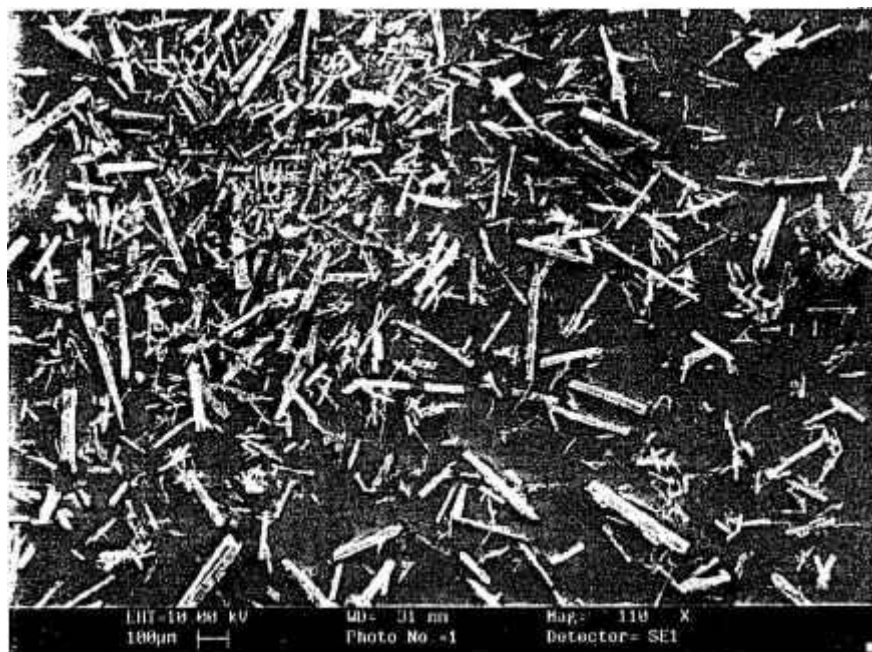


Figura 42: Micrografia do cloreto de zirconila, fração 1, com aumento de 110 vezes.

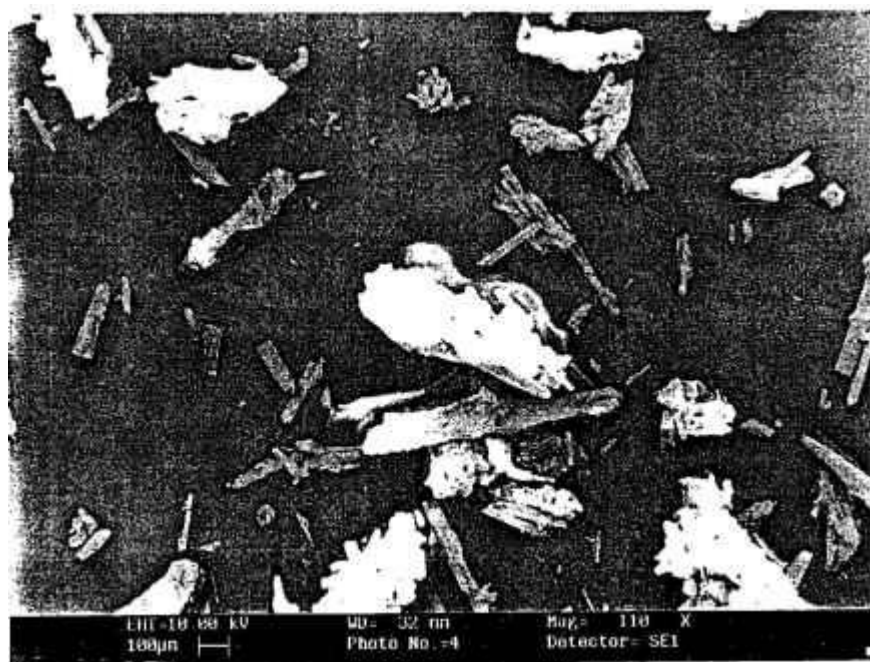


Figura 43: Micrografia do cloreto de zirconila, fração 2, com aumento de 110 vezes.

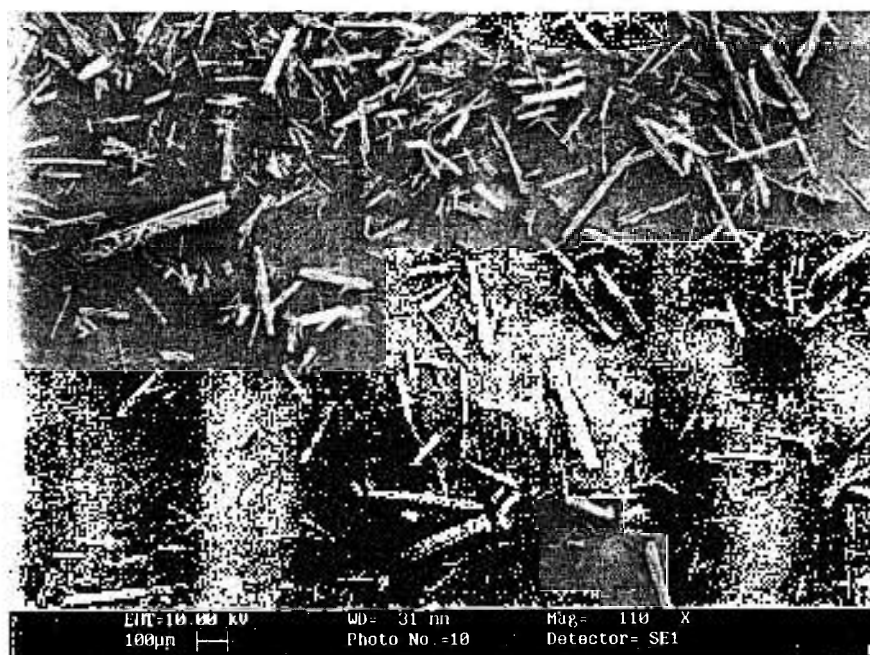


Figura 4: Micrografia do cloreto de zirconila, fração 3, com aumento de 110 vezes.

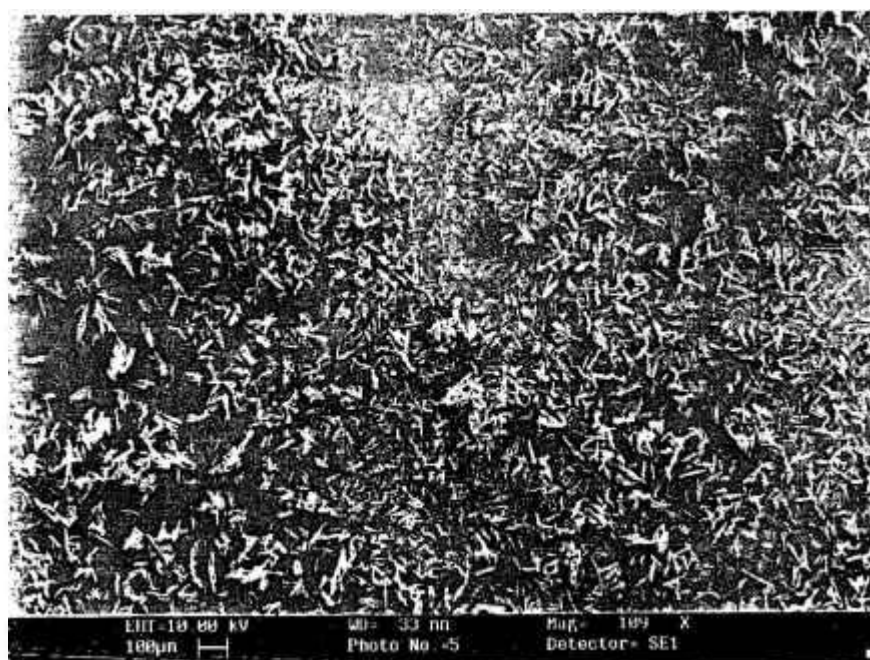


Figura 5: Micrografia do cloreto de zirconila, comercial, com aumento de 110 vezes.

A forma dos cristais do material produzido com diferentes tempos de cristalização pode ser observada nas figuras 6 e 7.

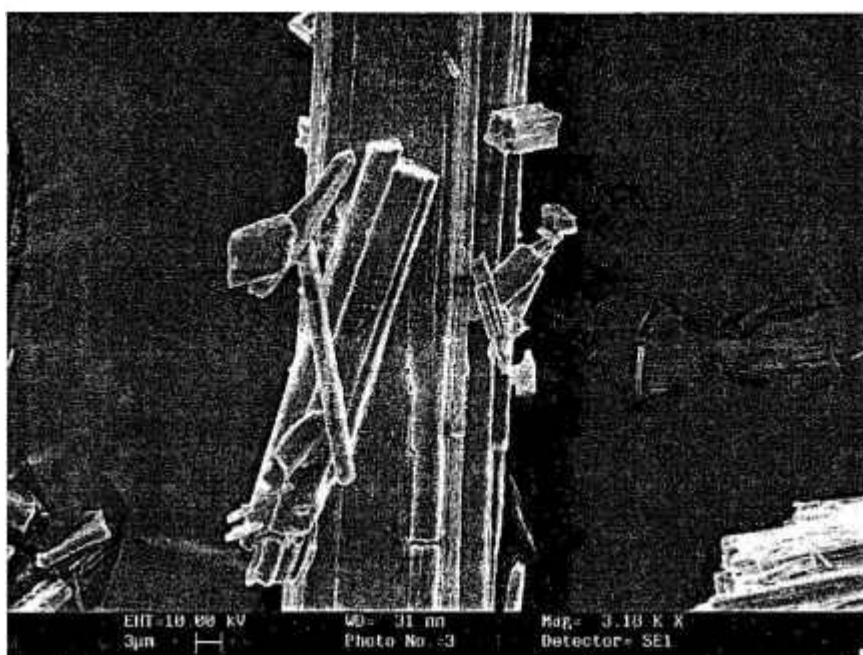


Figura 46: Micrografia do cristal produzido, fração 1, com aumento de 3180 vezes.

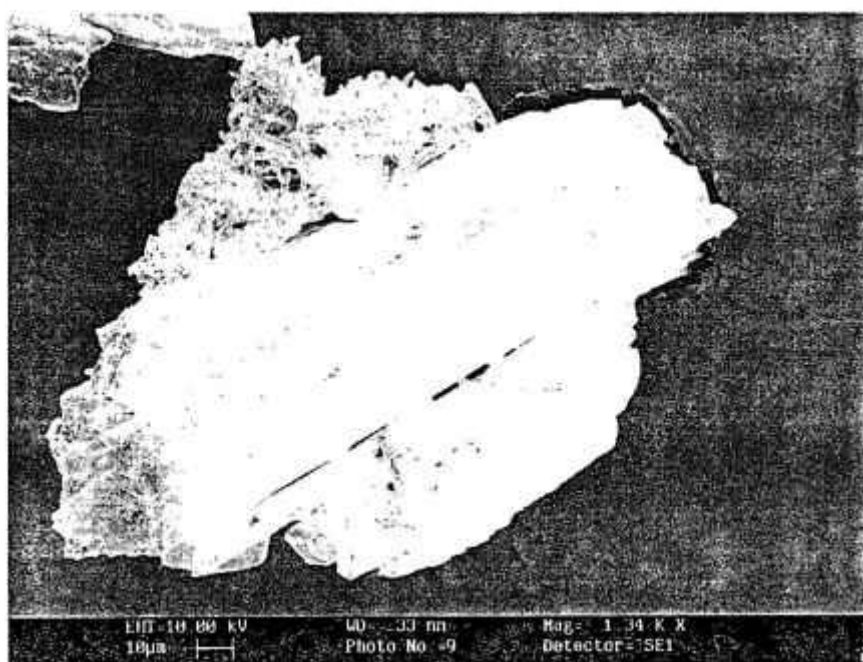


Figura 47: Micrografia do cristal produzido, fração 2, com aumento de 1340 vezes.

Pode-se concluir que o cloreto de zirconila sintetizado apresenta a mesma morfologia que o cloreto de zirconila comercial. Além disso, pode-se concluir que a cristalização apresenta uma certa dependência com o tempo de cristalização.

## Referências Bibliográficas

- 1] E. N. S. Muccillo, "*Espectroscopia de Impedância e Atrito Interno de Eletrólitos Sólidos de  $ZrO_2:MgO$* ", São Paulo, S.P., Brasil, (1993), Tese de Doutorado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP.
- 2] R. Stevens, *An Introduction to Zirconia*, Magnesium Elektron Publications, **113**, (1986), 8.
- 3] P. Durán, M. Villegas, F. Capel, P. Recio, C. Moure, J. Eur. Ceram. Soc., **16**, (1996), 945.
- 4] R. S. Averback, H. J. Höfler, H. Hahn, J.C. Logas, *Nanostructured Materials*, **1**, (1992), 173.
- 5] D. Segal, *J. Mater. Chem.*, **7**, (8), (1997), 1297.
- 6] D. W. Johnson Jr., "*Advances in Ceramic – Ceramic Powder Science*", **21**, ed. G. L. Messing, K. S. Mazdisyasni, J. W. McCauley, R. A. Haber, (1987), Ed. Am. Ceram. Soc. Inc., Westerville, OH, 3.
- 7] D. Segal, "*Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials*", (1989), Ed. Cambridge University Press, New York.
- 8] H. P. Li, J. Wang, R. Stevens, *J. Mater. Sci.*, **28**, (1993), 553 .
- 9] M. J. Readey, R. R. Lee, J. W. Halloran, A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 6, (1990), 1499.
- 10] A. I. Vogel, "*Análise Inorgânica Quantitativa*", (1981), Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro.
- 11] T. Suzuki, S. Osaka, N. Aikawa, *Eur. Patent Appl.* **0171736B1**, (1986).
- 12] S. D. Ramamurthi, Z. Xu, D. A. Payne, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 9, (1990), 2760.
- 13] H. Shan, Z. Zhang, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, (1997), 713.
- 14] W. I. Luan, L. Gao, J. K. Guo, *Nanostructured Materials*, **10**, 7, (1998), 1119.
- 15] H. Qiu, L. Gao, C. Feng, J. Guo, D. Yan, *J. Mater. Sci.*, **30**, (1995), 5508.
- 16] L. Montanaro, L. Ferroni, S. Pagliolico, M. S. Swaim, T. J. Bell, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 4, (1996), 1034.

- 17] P. Durán, M. Villegas, J. F. Fernandez, F. Capel, C. Moure, Mater. Sci. Eng. A, **232**, (1997), 168.
- 18] J. G. Duh, H. T. Daí, W. Y. Hsu, J. Mater. Sci., **23**, (1988), 2786.
- 19] T. Sato, K. Dosaka, T. Yoshioka, A. Okuwaki, K. Torii, Y. Onodera, J. Am. Ceram. Soc., **75**, 3, (1992), 552.
- 20] T. Sato, Y Inoue, T. Odashima, M. Ishitsuka, E. Min, British Ceramic Transactions, **95**, 3, (1996), 99.
- 21] S. Maschio, A. Bachiarrini, E. Lucchini, J. Mater. Sci., **33**, (1998), 3437.
- 22] E. N. S. Muccillo, D. M. Ávila, Ceram. Int., **25**, (1999), 345.
- 23] B. J. Costa, "*Boletim Técnico do Instituto de Tecnologia do Paraná*", nº 54, (1988), Curitiba, Paraná.
- 24] S. J. Schneider Jr, "Engineered Materials Handbook – Ceramics and Glasses", **4**, (1987), Ed. ASM International, Ohio.
- 25] "*Técnicas TGA e DSC de Análise Térmica na Caracterização de Materiais*", V Workshop Termoanalítico - Netzsch do Brasil, (1995).
- 26] D. R. Ricci, F. Ambrozio Filho, Cerâmica, **30**, (1994), 337.
- 27] C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, Cerâmica, **39**, (1993), 11.
- 28] H. J. Kestenbach, W. J. Botta Filho, "*Microscopia Eletrônica - Transmissão e Varredura*", (1989), Ed. Assoc. Bras. De Metais, São Paulo.
- 29] R. F. Speyer, "*Thermal Analysis of Materials*", (1993), Ed. Marcel Dekker Inc, New York.
- 30] R. West, "*Solid State Chemistry and its Applications*", (1984), Ed John Wiley e Son Inc., New York.
- 31] H. P. Klug, L. E. Alexander, "*X-Ray Diffraction Procedures – For Polycrystalline and Amorphous Materials*", (1973), Ed. John Wiley e Son Inc., New York.
- 32] O. Sala, "*Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*", (1996), Ed. UNESP, São Paulo.
- 33] J. R. McDonald, "*Impedance Spectroscopy – Emphasizing Solid Materials and Systems*", (1987), Ed. Wiley Interscience, New York.
- 34] D. M. Ávila, E. N. S. Muccillo, Thermochem. Acta, **256**, (1995), 391.
- 35] D. M. Ávila, E. N. S. Muccillo, J. Mat. Sci. Lett., **16**, (1997), 685.

- 36] E. N. S. Muccillo, R. Muccillo, D. M. Ávila, Mater. Sci. Forum, **299/300**, (1999), 70.
- 37] L. C. M. Pinto, "Quantikov – um analisador microestrutural para o ambiente Windows<sup>TM</sup> ", São Paulo, S. P., Brasil, (1996), Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- 38] M. I. Osendi, J. S. Moya, C. J. Serna, J. Soria, J. Am. Ceram. Soc., **68**, (1985), 135.
- 39] F. S. Ortega, V. C. Pandolfelli, J. A. Rodrigues, D. P. F. de Souza, Cerâmica, **43**, 281/282, (1997), 133.
- 40] P. Durán, M. Villegas, F. Capel, C. Moure, J. Mat. Sci. Let., 15, (1996), 741.
- 41] H. Hahn, Nanostructured Materials, **2**, (1993), 251.
- 42] A. Smith, J. F. Baumard, Am. Ceram. Bul., **66**, 7, (1987), 1144.
- 43] M. Descemond, C. Brodhag, F. Thevenot, B. Durand, M. Jebrouni, M. Roubin, J. Mater. Sci., **28**, (1993), 2283.
- 44] A. Smith, B. Cales, J. F. Baumard, J. Phys., **2**, 47, (1986), 237.
- 45] M. Shimazaki, K. Hirota, O. Yamaguchi, S. Inamura, H. Miyamoto, N. Shiokawa, K. Tsuji, Mater. Res. Bull., **29**, 3, (1994), 277.
- 46] M. Yashima, K. Ohtake, M. Kakihana, H. Arashi, M. Yoshimura, J. Phys. Chem. Solids, **57**, 1, (1996), 1.
- 47] M. Yashima, K. Ohtake, M. Kakihana, H. Arashi, M. Yoshimura, J. Appl. Phys., **74**, 12, (1993), 7603.
- 48] J. E. Bauerle, J. Phys. Chem. Sol., **30**, (1969), 2657
- 49] M. Kleitz, H. Bernard, E. Fernandez, E. Schouler, "Advances in Ceramics – Science and Technology of Zirconia", **3**, ed. A. H. Heuer, L. W. Hobbs, (1981), Ed. Am. Ceram. Soc. Inc., Columbus, Ohio, 310.
- 50] "Solid Electrolytes – General Principles, Characterization, Materials, Application", ed. P. Hagenmuller, W. Van Gool, (1978), Ed. Academic Press Inc, London.
- 51] M. C. Steil, F. Thevenot, L. Dessemond, M. Kleitz, Proc. 3<sup>rd</sup> Eur. Ceram. Soc. Conf., Ed. P. Durán, J. F. Fernandez, Spain, (1993), 271.
- 52] P. Mondal, A. Klein, W. Jaegermann, H. Hahn, Solid State Ionics, **118**, 1999, 331

- 53] A. P. Santos, R. Z. Domingues, M. Kleitz, J. Eur. Ceram. Soc., **18**, (1998), 1571.
- 54] P. Durán, M. Gonzalez, J. R. Jurado, C. Moure, "*Ceramic Transactions - Ceramic Powder Science III*", **12**, ed. G. L. Messing, S. I. Hirano, H. Hausner, (1990), Ed. Am. Ceram. Soc. Inc., Westerville, OH, 945.
- 55] A. Deptula, M. Carewska, T. Olczak, W. Lada, F. Croce, J. Electrochem. Soc., **140**, (1993), 2294.
- 56] K. Tsukuma, M. Shimada, J. Mater. Sci., **20**, (1985), 1178.
- 57] P. Odier, B. Dubois, C. Clinard, H. Stroumbos, Ph. Monod, "*Ceramic Transactions - Ceramic Powder Science III*", **12**, ed. G. L. Messing, S. I. Hirano, H. Hausner, (1990), Ed. Am. Ceram. Soc. Inc., Westerville, OH, 75.
- 58] M. A. Zaghete, "*Cerâmica PZT com microestrutura controlada através do uso de sementes durante o processo de polimerização em meio orgânico*", São Carlos, S.P., Brasil, (1993), Tese de Doutorado – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – UFSCar.