



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE ELEMENTOS DE
TERRAS RARAS PESADAS NA MICROESTRUTURA E NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS E ELÉTRICAS DE CERÂMICAS
DE ZIRCÔNIA - ÍTRIA**

DOLORES RIBEIRO RICCI LAZAR

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

Orientador:

Dr. José Octavio Armani Paschoal

Co-Orientadora:

Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani

**São Paulo
2002**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE ELEMENTOS DE
TERRAS RARAS PESADAS NA MICROESTRUTURA E NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS E ELÉTRICAS DE
CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA - ÍTRIA**

DOLORES RIBEIRO RICCI LAZAR



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

Orientador:

Dr. José Octavio Armani Paschoal

Co-orientadora:

Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani

SÃO PAULO

2002

*Aos meus queridos pais,
Umberto (in memoriam) e Laura,
eternos responsáveis pela
minha formação.*

*Ao Luís, pelo carinho e compreensão
nos momentos dedicados à realização
deste trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pela oportunidade de realizar este trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo valioso auxílio financeiro a esta pesquisa.

Ao Dr. José Octavio Armani Paschoal, um agradecimento especial, pela orientação, incentivo e confiança, sempre presentes em nossa amizade e convívio profissional.

À Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani, com a minha admiração, pela competência e paciência com que conduziu a co-orientação desta tese.

Aos amigos Bel. Valter Ussui e Dra. Cristiane Ap. B. de Menezes, por terem compartilhado as dificuldades e conquistas desta pesquisa.

À Dra. Emília S. M. Seo, à Dra. Sônia Regina H. de Mello Castanho e ao Dr. Marcelo Linardi, pelo apoio e incentivo.

Aos amigos do Laboratório de Células a Combustível, MSc. Chieko Yamagata, Bel. Sandra M. Cunha, Bel. Solange S. Lima, Eng. Walter Kenji Yoshito, Daniela M. Ferreira e Joana D. de Andrade, pela importante colaboração durante a realização das atividades experimentais.

Ao Dr. José Carlos Bressiani, ao Dr. Reginaldo Muccillo e ao Dr. José Roberto Martinelli, por terem aberto todas as portas dos Laboratórios de Cerâmica.

Ao Dr. Nelson B. de Lima, MSc. Elizabeth Fancio e Marilene M. Serna, pela dedicação na realização das análises de difração de raios X e de refinamento de Rietveld.

À Dra. Eliana N. S. Muccillo, pela realização das análises de resistividade elétrica e valiosa contribuição na discussão dos resultados.

Ao Dr. Luis Filipe C. P. de Lima, pelas análises de módulo de elasticidade e constantes incentivos.

Aos colegas dos Laboratórios de Cerâmica, MSc. Rosa M. da Rocha, MSc. Luis Antônio Genova, MSc. Vanderlei Ferreira, MSc. Yone V. França, MSc. Daniela M. Ávila, MSc. Fredner Leitão e Dra. Ivana C. Cosentino, pela cooperação e realização das análises de difração a laser, análise térmica, dilatométrica e porosimetria de mercúrio.

Aos bolsistas *Adriano Mantovanelli* e *Fernando Nagae*, pela preparação das amostras retificadas de zircônia estabilizada.

Aos colegas dos Laboratórios de Caracterização Química, *MSc. Vera L. Salvador*, *Wilson Scapin*, *Marcos Scapin*, *Dr. José Oscar Bustillos*, *MSc. Sérgio Moura*, *MSc. Cristina Sisti* e *Bel. Cleide M. da Silva*, pelas análises de fluorescência de raios X, detecção da radiação infravermelho de produtos de combustão e análises por via úmida.

Aos integrantes do grupo de Caracterização Microestrutural, em especial ao *Celso V. de Moraes*, *Nildemar A. Messias* e *Rene R. de Oliveira*, pelo excelente trabalho de microscopia eletrônica, e ao *Glauson A. Ferreira* e *Dileusa A. S. Galissi*, pela ajuda na preparação das amostras ceramográficas.

Ao *MSc. Gilberto Marcondes*, pela ajuda na aquisição de imagens dos ensaios de dureza e tenacidade à fratura.

Ao *Carlos E. Teixeira* e *Léa Sarita Montagna*, do Centro Tecnológico da Marinha (CTMSP), pelo apoio nos ensaios de dureza Vickers e análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

À *Maria Teresa Perez Acevedo*, pelo apoio nas questões administrativas e palavras de incentivo.

Aos membros titulares e suplentes da banca examinadora, *Dr. José A. Varela* (UNESP), *Dr. Douglas Gouvêa* (EPUSP), *Dra. Eliana N. S. Muccillo* (IPEN), *Dr. Francisco Ambrózio Filho* (IPEN), *Dr. Nelson B. de Lima* (IPEN) e *Dr. Célio Xavier* (EPUSP), por terem dedicado parte de seu tempo para avaliação desta tese.

A todos os colegas e amigos do CCTM, pelo carinho e companheirismo em todos esses anos de convivência, fundamentais para o êxito deste trabalho.

*“ Comece fazendo o que é necessário,
depois o que é possível,
e de repente você estará fazendo o impossível ”*

São Francisco de Assis

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE ELEMENTOS DE TERRAS RARAS PESADAS NA MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E ELÉTRICAS DE CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA - ÍTRIA

Dolores Ribeiro Ricci Lazar

RESUMO

O emprego de concentrados de ítria foi avaliado para obtenção de cerâmicas de zircônia estabilizada, utilizadas como materiais estruturais e eletrólitos sólidos. Devido à associação com o ítrio em diversos minérios, os elementos térbio, disprósio, hólmio, érbio e itérbio, classificados como terras raras pesadas, são constituintes desses concentrados. O desempenho das cerâmicas foi verificado, em um estudo comparativo entre os sistemas zircônia - ítria e zircônia - ítria - óxidos de terras raras pesadas, fixando-se a concentração total de dopantes em 3 e 9 mol%. Os insumos cerâmicos foram preparados pela rota de co-precipitação, a partir de soluções resultantes do processamento químico dos minerais zirconita e monazita e obtidas pela dissolução de óxidos de terras raras de elevada pureza. O trabalho experimental englobou a definição das condições adequadas de calcinação, moagem e processamento cerâmico dos pós sintetizados, para que a densidade do produto sinterizado fosse superior a 95% DT. Com base nos resultados obtidos, foram preparadas amostras para o estudo do efeito individual dos elementos de terras raras pesadas. Os pós foram caracterizados por análises químicas, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, adsorção gasosa (BET) e determinação da distribuição granulométrica por difração a laser. As amostras compactadas foram analisadas por porosimetria de mercúrio e a cinética de sinterização foi estudada por dilatométrica. A caracterização dos produtos sinterizados incluiu medidas de densidade aparente pelo princípio de Arquimedes, análises de difração de raios X, avaliação da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, ensaios de impressão Vickers para determinação de dureza e tenacidade à fratura, determinação do módulo de elasticidade por análise mecânica dinâmica e medidas de resistividade elétrica por espectroscopia de impedância. Os resultados obtidos mostraram que a presença de terras raras pesadas, no concentrado contendo 85% em massa de ítria, não exerce influência considerável nas propriedades das cerâmicas à base de zircônia. As cerâmicas TZP, contendo 3 mol% de dopantes, apresentaram tamanho de grão inferior a 0,4 μm e valores elevados de dureza e tenacidade à fratura (13 GPa e 6 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectivamente). O emprego de 9 mol% de óxidos de terras raras permitiu a estabilização da fase cúbica da zircônia, com tamanho de grão na faixa de 3 a 5 μm e energia de ativação do processo de condução iônica em torno de 1 eV.

EVALUATION OF THE EFFECT OF HEAVY RARE EARTH ELEMENTS ON THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF ZIRCONIA - YTTRIA CERAMICS

Dolores Ribeiro Ricci Lazar

ABSTRACT

The use of yttria concentrates for synthesis and processing of zirconia based ceramics, applied as structural and solid electrolyte materials, was investigated in this work. Terbium, dysprosium, holmium, erbium and ytterbium are chemical elements, classified as heavy rare earths, that can be found in those concentrates due to their association with yttrium ores. The ceramic characteristics were compared to zirconia - yttria and zirconia - yttria - rare earth oxide systems. The dopant content was 3 and 9 mol%. The raw materials were prepared by the coprecipitation route using solutions from the chemical processing of zircon and monazite ores and obtained by dissolution of high purity rare earth oxides. In the first part of this work, calcination, milling and ceramic processing were studied to produce ceramics with densities up to 95% TD. Samples were prepared in optimized conditions for the evaluation of the effect of each heavy rare earth element. Powders were characterized by chemical analysis, X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, gas adsorption (BET) and laser diffraction for the determination of the agglomerate size distributions. Green pellets were characterized by mercury porosimetry and the sintering kinetic was studied by dilatometry. The characterization of the as-sintered pellets was performed by the apparent density measurement (Archimedes method), X-ray diffraction, microstructure analysis by scanning and transmission electron microscopy, Vickers indentation tests for hardness and fracture toughness determination, dynamic mechanical analysis for the elastic modulus measurement, and impedance spectroscopy for electrical resistivity measurement. It was observed that the presence of heavy rare earths in a concentrate containing 85 wt% of yttria has no significant influence on the properties of zirconia based ceramics. TZP ceramics, containing 3 mol% of dopants, have grain size smaller than $0.4\mu\text{m}$, and Vickers hardness and fracture toughness up to 13GPa and $6\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectively. The stabilization of zirconia cubic phase was carried out adding 9 mol% of dopants. The average grain size of CSZ ceramics is in the range of 3 to $5\mu\text{m}$ and the activation energy of the ionic conduction process is approximately 1eV.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	2
2.1. Zircônio e Terras Raras: Propriedades, Minerais e Processos de Purificação	4
2.1.1. Zircônio	4
2.1.2. Terras Raras	5
2.1.3. Purificação de soluções de zircônio e de terras raras	11
2.2. Considerações Gerais sobre as Cerâmicas de Zircônia Estabilizada	18
2.2.1. Histórico	18
2.2.2. Polimorfismo dos óxidos de terras raras e de zircônio	20
2.2.3. Mecanismos de estabilização de fases.....	27
2.2.4. Os sistemas zircônia - ítria e zircônia - óxidos de terras raras pesadas	30
2.2.5. Propriedades mecânicas de cerâmicas de zircônia estabilizada	34
2.2.6. Condutividade elétrica de cerâmicas de zircônia estabilizada	43
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	51
3.1. Matérias-primas	51
3.2. Síntese dos pós	53
3.3. Caracterização dos pós	56
3.4. Processamento cerâmico	57
3.5. Caracterização das amostras sinterizadas	57
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1. Otimização das condições de calcinação e de secagem dos pós	64
4.1.1. Caracterização dos pós	64
4.1.2. Caracterização das amostras conformadas	76
4.1.3. Caracterização das amostras sinterizadas	78

4.2. Otimização das condições de processamento cerâmico	80
4.3. Influência dos elementos de terras raras pesadas	89
4.3.1. Caracterização dos pós	89
4.3.2. Caracterização das amostras sinterizadas	91
5. CONCLUSÕES	115
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	117
TRABALHOS PUBLICADOS.....	118
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 2.1.2.1: Raio efetivo dos átomos e íons de terras raras, à temperatura ambiente ^{14, 45}	7
Tabela 2.1.2.2: Relação dos elementos de terras raras, seus respectivos números e massas atômicas e os subgrupos a que pertencem ^{11, 12}	9
Tabela 2.1.2.3: Composição típica de alguns minerais de terras raras ³²	10
Tabela 2.2.2.1: Informações cristalográficas das estruturas polimórficas da zircônia ^{1, 74}	25
Tabela 2.2.3.1: Raio iônico de alguns elementos que formam solução sólida com a zircônia ^{3, 14}	28
Tabela 2.2.5.1: Densidade, tamanho de grão, dureza e tenacidade à fratura das cerâmicas 3Y-TZP, preparadas a partir de pós comerciais.....	42
Tabela 3.2.1: Codificação das amostras de zircônia estabilizada com ítria e concentrados deste óxido.....	54
Tabela 3.2.2: Composição molar nominal dos óxidos de terras raras nas amostras de zircônia estabilizada.....	55
Tabela 3.2.3: Raio iônico médio dos estabilizantes das amostras de zircônia.	55
Tabela 4.1.1.1: Resultados das análises químicas, realizadas por fluorescência de raios X, de pós de zircônia estabilizada com ítria e concentrado M1.....	65
Tabela 4.1.1.2: Teores de carbono e enxofre em pós de zircônia estabilizada com ítria, determinados pela detecção da radiação infravermelho, em função das condições de calcinação e de secagem. após moagem em meio alcoólico.....	67

Tabela 4.1.1.3:	Área de superfície específica de pós de zircônia estabilizada com ítria e concentrado M1, em função das condições de calcinação e moagem (A = moinho de alta energia e B = moinho de bolas).....	67
Tabela 4.1.1.4:	Concentração de fases e indicadores estatísticos de qualidade do refinamento de Rietveld de pós de zircônia estabilizada com ítria e concentrado M1, calcinados a 800 °C por 1 hora e submetidos à moagem em moinho de bolas (B) e de alta energia (A).....	73
Tabela 4.1.2.1:	Densidades geométrica e relativa de amostras a verde de zircônia estabilizada com ítria e concentrado M1, em função das condições de calcinação, moagem (A, B) e conformação (U, U/I).....	76
Tabela 4.1.3.1:	Densidade relativa de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria, conformadas por prensagem uniaxial e sinterizadas a 1350 e 1550 °C, em função das condições de secagem dos pós submetidos à moagem de alta energia, em meio alcoólico.....	80
Tabela 4.2.1:	Densidade relativa, em função das condições de tratamento térmico, temperatura e tempo de sinterização, de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria e concentrado M1.....	84
Tabela 4.2.2:	Densidade relativa de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria, sinterizadas a 1500 °C por 1 hora, preparadas a partir de pós contendo diferentes teores de enxofre	89
Tabela 4.3.1.1:	Área de superfície específica de pós de zircônia estabilizada com óxidos de terras raras (misturas sintéticas M2 a M4), calcinados a 800 °C por 1 hora e submetidos à moagem em moinho de bolas	91
Tabela 4.3.2.1:	Concentração de fases e índices de qualidade do refinamento de Rietveld de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria e concentrados deste óxido.....	92

Tabela 4.3.2.2: Parâmetros de rede e densidade teórica, determinados pelo refinamento de Rietveld dos dados de difração de raios X, de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria e concentrados deste óxido.....	94
Tabela 4.3.2.3: Densidade aparente e relativa de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria e concentrados deste óxido, conformadas por prensagem uniaxial e sinterizadas a 1500 °C por 1 hora.....	94
Tabela 4.3.2.4: Tamanho de grão de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria e concentrados deste óxido.....	103
Tabela 4.3.2.5: Dureza e tenacidade à fratura de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria e concentrados deste óxido.....	111
Tabela 4.3.2.6: Energia de ativação (E) e fator pré-exponencial (ρ_0) do processo de condução iônica, em cerâmicas de zircônia estabilizada, e valores de condutividade elétrica a 400 °C e estimativa a 1000 °C.....	113

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1.2.1: Raio atômico (a) e iônico (b) das terras raras, em função do número atômico ^{14,45}	8
Figura 2.1.3.1: Fluxograma esquemático do processamento da areia monazítica realizado pelas <i>Indústrias Nucleares do Brasil</i> ^{31-33,47}	12
Figura 2.1.3.2: Fluxograma esquemático das etapas de abertura da zirconita e de obtenção de oxiclreto de zircônio adotadas na Usina Piloto de Produção de Zircônio do IPEN ³⁴	14
Figura 2.1.3.3: Fluxograma das rotas, adotadas no IPEN, para obtenção de concentrados e óxidos puros de terras raras ³⁴	17
Figura 2.2.2.1: Representação esquemática das células unitárias das três estruturas polimórficas da zircônia ^{2,3}	23
Figura 2.2.2.2: Poliedro de coordenação do zircônio na zircônia monoclinica ^{2,3}	24
Figura 2.2.2.3: Representação da distorção da rede cúbica de face centrada para tetragonal de corpo centrado ³	25
Figura 2.2.4.1: Diagramas de fases de alguns sistemas zircônia – óxidos de terras raras, onde M, T e C representam os campos de existência das fases monoclinica, tetragonal e cúbica, respectivamente ^{9,15-17}	32
Figura 2.2.5.1: Representação esquemática da <i>formação de microtrincas</i> ao redor de uma partícula de zircônia transformada (a) e a absorção da energia de uma trinca em propagação (b) ¹	34
Figura 2.2.5.2: Representação esquemática do <i>mecanismo de transformação induzida por tensão</i> ¹	35

Figura 2.2.5.3:	Tamanho crítico de grão em função da porcentagem molar de ítria, empregada para estabilização da zircônia ⁶⁸	38
Figura 2.2.5.4:	Tenacidade à fratura em função da porcentagem molar de ítria, empregada para estabilização da zircônia ⁶⁸	38
Figura 2.2.5.5:	Tamanho de grão em função da porcentagem molar de ítria, empregada para estabilização da zircônia, em que M, T e C representam a presença das fases monoclinica, tetragonal e cúbica, respectivamente ⁶⁹	39
Figura 2.2.6.1:	Condutividade iônica de cerâmicas à base de zircônia, em função da concentração de estabilizante (T = 800 °C) ¹²⁰	44
Figura 2.2.6.2:	Condutividade iônica de cerâmicas de zircônia - ítria, em função do teor de dopante ¹²¹ : (a) 400 °C e (b) 1000 °C.....	46
Figura 2.2.6.3:	Resultados experimentais, obtidos por STAFFORD et al. ²⁰ , para sistemas binários zircônia - 12 mol% de óxidos de terras raras: (a) curvas de Arrhenius e (b) energia de ativação em função do raio iônico do estabilizante	49
Figura 2.2.6.4:	Condutividade elétrica, a 1000 °C, de diversas cerâmicas de zircônia estabilizada com óxidos de terras raras, em função do teor e do raio iônico do estabilizante ¹³⁷	49
Figura 3.1:	Fluxograma esquemático da metodologia adotada para síntese, processamento e caracterização de cerâmicas de zircônia estabilizada.....	52
Figura 3.5.1:	Desenho esquemático das trincas tipo <i>Palmqvist</i> e <i>radial-mediana</i> ¹⁵²	61
Figura 4.1.1.1:	Curvas TG - DTA de hidróxidos co-precipitados de zircônio e ítria, obtidos após secagem a 80 °C por 24 horas.....	66
Figura 4.1.1.2:	Curvas TG de pós de zircônia estabilizada com 3 e 9 mol% de ítria, previamente calcinados a 800 °C, por 1 hora, e submetidos à moagem, em meio alcoólico, em moinho de bolas.....	66

Figura 4.1.1.3:	Curvas de distribuição granulométrica de pós de zircônia estabilizada com ítria e concentrado M1, em função das condições de calcinação e de moagem (A = moinho de alta energia e B = moinho de bolas).....	68
Figura 4.1.1.4:	Micrografias, obtidas por MEV, de pós de zircônia estabilizada com ítria e concentrado M1, calcinados a 800 °C por 1 hora e submetidos à moagem em moinho de bolas : (a) 3P, (b) 3M1; (c) 9P e (d) 9M1.....	69
Figura 4.1.1.5:	Micrografias, obtidas por MEV, de pós de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria, calcinados a diferentes temperaturas e submetidos à moagem em moinho de alta energia : (a) 3P - 600 °C, (b) 3P - 800 °C; (c) 3P - 1000 °C e (d) 3P - 1100 °C.....	70
Figura 4.1.1.6:	Micrografias, obtidas por MEV, de pós de zircônia estabilizada com 9 mol% de ítria, calcinados a diferentes temperaturas e submetidos à moagem em moinho de alta energia : (a) 9P - 600 °C, (b) 9P - 800 °C; (c) 9P - 1000 °C e (d) 9P - 1100 °C.....	71
Figura 4.1.1.7:	Micrografias, obtidas por MET, de pós de zircônia estabilizada com ítria, calcinados a 800 °C por 1 hora e submetidos à moagem em moinho de bolas: (a) 3P e (b) 9P.....	72
Figura 4.1.1.8:	Difratogramas de raios X, observados experimentalmente e calculados pelo refinamento de Rietveld, de pós de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria, calcinados a 800 °C por 1 hora e submetidos à moagem em moinho de bolas (a) e de alta energia (b).....	74
Figura 4.1.1.9:	Difratogramas de raios X, observados experimentalmente e calculados pelo refinamento de Rietveld, de pós de zircônia estabilizada com 9 mol% de ítria, calcinados a 800 °C por 1 hora e submetidos à moagem em moinho de bolas (a) e de alta energia (b).....	75

Figura 4.1.2.1:	Distribuição de tamanho de poros de amostras a verde de zircônia estabilizada com ítria, em função da técnica de moagem (A,B) e de conformação dos pós (U, U/I).....	77
Figura 4.1.3.1:	Densidade relativa de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria, sinterizadas a 1350 e 1550 °C, em função da temperatura de calcinação e da técnica de conformação (U, U/I) dos pós submetidos à moagem de alta energia.....	78
Figura 4.2.1:	Retração linear, em função da temperatura de sinterização, de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria e concentrado M1, preparadas a partir de pós submetidos a diferentes condições de moagem (A, B) e de conformação (U, U/I).....	81
Figura 4.2.2:	Taxa de retração linear, em função da temperatura de sinterização, de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria e concentrado M1, preparadas a partir de pós submetidos a diferentes condições de moagem (A, B) e de conformação (U, U/I).....	82
Figura 4.2.3:	Densidade relativa de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria e concentrado M1, em função das condições de moagem dos pós (A, B), conformação (U, U/I) e sinterização.....	83
Figura 4.2.4:	Micrografias, obtidas por MEV, de superfícies de fratura de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria, preparadas a partir de pós submetidos à moagem de alta energia, em função das condições de conformação e de sinterização: (a) 3P-U/I-1250 °C, (b) 9P-U/I-1250 °C, (c) 3P-U-1350 °C, (d) 9P-U-1350 °C, (e) 3P-U-1550 °C e (f) 9P-U-1550 °C.....	86
Figura 4.2.5:	Micrografias, obtidas por MEV, de superfícies de fratura de cerâmicas de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria e concentrado M1, sinterizadas a 1500 °C por 1 hora, preparadas a partir de pós submetidos à moagem em moinho de bolas: (a) 3P - U, (b) 3M1 - U, (c) 3P - U/I e (d) 3M1 - U/I.....	87

Figura 4.2.6:	Micrografias, obtidas por MEV, de superfícies de fratura de cerâmicas de zircônia estabilizada com 9 mol% de ítria e concentrado M1, sinterizadas a 1500 °C por 1 hora, preparadas a partir de pós submetidos à moagem em moinho de bolas: (a) 9P - U, (b) 9M1 - U, (c) 9P - U/I e (d) 9M1 - U/I.....	88
Figura 4.3.1.1:	Curvas de distribuição granulométrica de pós de zircônia estabilizada com óxidos de terras raras (misturas sintéticas M2 a M4), calcinados a 800 °C por 1 hora e submetidos à moagem em moinho de bolas.....	90
Figura 4.3.2.1:	Difratogramas de raios X, observados experimentalmente e calculados pelo refinamento de Rietveld, de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria: (a) 3P e (b) 9P.....	93
Figura 4.3.2.2:	Micrografias, obtidas por MEV, de superfícies polidas e atacadas termicamente de cerâmicas de zircônia estabilizada: (a) 3P, (b) 3M1 e (c) 3M2.....	95
Figura 4.3.2.3:	Micrografias, obtidas por MEV, de superfícies polidas e atacadas termicamente de cerâmicas de zircônia estabilizada: (a) 3M3Dy, (b) 3M3Er, (c) 3M3Ho, (d) 3 M3Yb, (e) 3M3Tb e (f) 3M4Tb.....	96
Figura 4.3.2.4:	Micrografias, obtidas por MEV, de superfícies polidas e atacadas termicamente de cerâmicas de zircônia estabilizada: (a) 9P, (b) 9M1 e (c) 9M2.....	97
Figura 4.3.2.5:	Micrografias, obtidas por MEV, de superfícies polidas e atacadas termicamente de cerâmicas de zircônia estabilizada: (a) 9M3Dy, (b) 9M3Er, (c) 9M3Ho, (d) 9M3Yb, (e) 9M3Tb e (f) 9M4Tb.....	98
Figura 4.3.2.6:	Distribuição de tamanho de grão de cerâmicas de zircônia estabilizada: (a) 3P, (b) 3M1 e (c) 3M2.....	99

Figura 4.3.2.7:	Distribuição de tamanho de grão de cerâmicas de zircônia estabilizada: (a) 3M3Dy, (b) 3M3Er, (c) 3M3Ho, (d) 3M3Yb, (e) 3M3Tb e (f) 3M4Tb.....	100
Figura 4.3.2.8:	Distribuição de tamanho de grão de cerâmicas de zircônia estabilizada: (a) 9P, (b) 9M1 e (c) 9M2.....	101
Figura 4.3.2.9:	Distribuição de tamanho de grão de cerâmicas de zircônia estabilizada: (a) 9M3Dy, (b) 9M3Er, (c) 9M3Ho, (d) 9M3Yb, (e) 9M3Tb e (f) 9M4Tb.....	102
Figura 4.3.2.10:	Micrografias, obtidas por MET, de cerâmicas Y-TZP, mostrando grãos de estrutura tetragonal (a), maclas que caracterizam os grãos de estrutura monoclínica (b) e região de contorno de grão (c).....	105
Figura 4.3.2.11:	Padrão de difração eletrônica e indexação por DIFPAT de um grão de estrutura tetragonal, presente em cerâmicas de zircônia estabilizada com 3 mol% de óxidos de terras raras ($B = [-1,1,-1]$).....	106
Figura 4.3.2.12:	Micrografias, obtidas por MET, de cerâmicas Y-CSZ, mostrando a nucleação de precipitados de estrutura tetragonal em grãos de estrutura cúbica (a, b) e região de contorno de grão (c).....	107
Figura 4.3.2.13:	Padrão de difração eletrônica e indexação por DIFPAT de um grão de estrutura cúbica ($B = [0,-1,1]$), contendo precipitados de estrutura tetragonal ($B = [-1,0;0]$), presentes em cerâmicas de zircônia estabilizada com 9 mol% de óxidos de terras raras.....	108
Figura 4.3.2.14:	Curva de dureza, em função da força aplicada pelo indentador piramidal, relativa à cerâmica de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria de elevada pureza (3P).....	109
Figura 4.3.2.15:	Micrografias, obtidas por microscopia óptica, de impressão <i>Vickers</i> na cerâmica de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria de elevada pureza (3P), após indentação (a) e posterior polimento com pasta de diamante (b).....	110

Figura 4.3.2.16: Gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica de cerâmicas de zircônia estabilizada com 3 e 9 mol% de ítria e concentrado M1.....	112
Figura 4.3.2.17: Gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica de cerâmicas de zircônia estabilizada com 9 mol% de óxidos de terras raras.....	112
Figura 4.3.2.18: Comparação do gráfico de Arrhenius divulgado por CIACCHI et al. ¹²³ e a faixa obtida neste trabalho, para cerâmicas de zircônia estabilizada com 9 mol% de óxidos de terras raras.....	113

1. INTRODUÇÃO

As cerâmicas à base de zircônia têm sido intensamente estudadas por possibilitarem um grande número de aplicações tecnológicas devido à excelente combinação das suas propriedades químicas, mecânicas, elétricas, térmicas e ópticas. Tradicionalmente empregadas como refratários, pigmentos e abrasivos na indústria cerâmica convencional, esses materiais também têm sido utilizados como cerâmica estrutural, biomateriais e eletrólitos sólidos em sensores de oxigênio e em células a combustível de alta temperatura. Esta vasta gama de aplicações é alcançada pela adição de óxidos que permitem estabilizar as fases tetragonal e cúbica da zircônia, evitando a expansão volumétrica que acompanha a transformação martensítica tetragonal → monoclínica ¹⁻⁸.

De uma maneira geral, a zircônia tetragonal policristalina (*tetragonal zirconia polycrystals – TZP*) é um material adequado para aplicações com alta sollicitação mecânica e condições extremas de desgaste, pois apresenta valores relativamente elevados de tenacidade à fratura e de resistências mecânica e à abrasão, decorrentes do mecanismo de reforço por transformação. A zircônia parcialmente estabilizada (*partially stabilized zirconia – PSZ*) é empregada, principalmente, como refratário devido às boas resistências ao choque térmico e a ataques químicos. A zircônia estabilizada na fase cúbica (*cubic stabilized zirconia – CSZ*), por sua vez, é utilizada como eletrólito sólido por apresentar condutividade iônica elevada, resultante da formação de vacâncias de oxigênio no processo de estabilização com cátions di e trivalentes ¹⁻⁴.

A ítria é considerada um dos dopantes mais efetivos para estabilização da zircônia. Este fato deve-se à sua extensa faixa de solubilidade nas estruturas tetragonal e cúbica. Além disso, a transformação eutetóide, à baixa temperatura no campo tetragonal, possibilita a retenção desta fase, à temperatura ambiente, quando a microestrutura é controlada ^{1-4,9}.

Como consequência do fenômeno de “*contração lantanídica*”, as terras raras, que se encontram associadas ao ítrio em etapas intermediárias dos processos separação química desses elementos, também apresentam propriedades adequadas para estabilização da zircônia ^{4, 10 - 13}. Esse grupo, classificado como *terras raras pesadas*, inclui os elementos térbio, disprósio, hólmio, érbio e itérbio ^{11, 12}. A proximidade dos raios iônicos dos íons trivalentes dessas espécies (entre 0,985 e 1,04 Å) e o número de coordenação oito com o íon Zr^{4+} são fatores que justificam a semelhança entre o sistema zircônia - ítria e os demais sistemas binários zircônia - óxidos de terras raras pesadas ^{4, 9, 14 - 20}.

Apesar do bom desempenho dos diversos óxidos de terras raras pesadas para estabilização da zircônia, o custo elevado desses insumos, decorrente da complexidade das técnicas de purificação e dos reagentes envolvidos, inviabiliza a produção comercial desses materiais ^{10 - 13, 21}. Considerando-se esses aspectos, a substituição da ítria de elevada pureza por concentrados deste óxido pode representar um avanço tecnológico para o setor cerâmico.

A viabilidade de utilização de concentrados de ítria, como dopante da zircônia, foi demonstrada em alguns estudos ^{22 - 24}, ao passo que a caracterização das propriedades mecânicas e elétricas desses materiais é um assunto abordado em poucos trabalhos ^{25, 26}.

Tendo em vista a importância tecnológica do emprego de concentrados de ítria, como agente estabilizante da zircônia, o presente trabalho teve como objetivo inicial a

definição das condições de preparação e processamento dos pós, para a obtenção de cerâmicas de elevada densidade. A co-precipitação foi a rota de síntese adotada, por possibilitar rígido controle das características físicas e químicas dos pós, especialmente a granulometria, estado de aglomeração e composição. Outra vantagem desta técnica refere-se à sua simplicidade operacional e baixo custo, sendo, portanto, adequada para aplicação industrial^{24, 27 - 30}.

O estudo da influência de elementos de terras raras pesadas na microestrutura e nas propriedades mecânicas e elétricas das cerâmicas de zircônia - ítria foi objetivo da segunda etapa do trabalho, utilizando-se as condições otimizadas de calcinação, moagem, secagem, conformação e sinterização.

As soluções de zircônio e de terras raras, empregadas como matérias-primas desta pesquisa, foram provenientes do beneficiamento da areia monazítica, realizado pela empresa *Nuclemon* (atual *Indústrias Nucleares do Brasil - INB*). O tratamento químico da zirconita e o fracionamento do cloreto de terras raras foram realizados nas instalações do IPEN, conforme procedimento previamente estabelecido^{11, 31 - 36}. Para avaliação do efeito individual dos óxidos de terras raras pesadas, no sistema zircônia - ítria, também foram empregados cloretos de ítrio, térbio, disprósio, érbio, hólmio e itérbio, com pureza superior a 99,9% em massa, de procedência comercial.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Zircônio e Terras Raras: Propriedades, Minerais e Processos de Purificação

2.1.1. Zircônio

O zircônio é classificado como um elemento de transição, pertencente ao grupo IVB da tabela periódica, cujas propriedades químicas são extremamente semelhantes às do háfnio. Esta similaridade está relacionada às configurações eletrônicas desses dois elementos, em que os orbitais externos $5s$ e $6s$ são ocupados antes do preenchimento dos orbitais internos $4d$ e $4f$, respectivamente para o zircônio e háfnio. A proximidade de raios iônicos ($0,84 \text{ \AA}$ para o Zr^{4+} e $0,83 \text{ \AA}$ para o Hf^{4+} , considerando-se número de coordenação 8) é consequência deste arranjo eletrônico^{14, 37, 38}.

A associação do zircônio ao háfnio, na natureza, numa proporção Hf / Zr correspondente a 2% em massa, fez com que a descoberta do háfnio ocorresse somente em 1922, 133 anos após a identificação do zircônio. A necessidade de separação desses elementos surgiu somente com o desenvolvimento da indústria nuclear, em decorrência dos valores distintos de seção de choque de absorção de nêutrons térmicos (ao contrário do zircônio, o háfnio é um absorvedor de nêutrons)^{37, 38}.

O zircônio encontra-se como elemento principal em cerca de vinte minerais, que podem ser divididos em três grupos: ortossilicatos de zircônio (*zirconita* e suas variedades), dióxido de zircônio (*badeleíta* e suas variedades) e zirconossilicatos de sódio, cálcio e ferro (*eudialita*, *catapleíta*, entre outros)^{39, 40}.

Dentre esses minerais, a *zirconita*, ortossilicato de fórmula $ZrSiO_4$, com impurezas de Fe_2O_3 , CaO e Al_2O_3 , é a principal fonte industrial de zircônio. Originalmente associada a depósitos ígneos, a zirconita é também encontrada em aluviões litorâneos, juntamente com outros minerais densos como o rutilo, ilmenita e monazita. A *badeleíta* é o segundo mais importante minério de zircônio; obtida como subproduto da exploração do cobre, ferro e fosfatos, é constituída, após o beneficiamento, por óxido de zircônio quase puro ^{40, 41}.

Os depósitos minerais de zircônio encontram-se distribuídos em quase todos os continentes, destacando-se as reservas localizadas na África do Sul e Austrália, que, somadas, representam mais de 65% das reservas mundiais. As reservas brasileiras são constituídas essencialmente de *zirconita* associada ao rutilo, ilmenita e monazita, localizada nos estados do Amazonas, Paraíba, Rio de Janeiro, Bahia e Rio Grande do Norte, atingindo cerca de 5% das reservas mundiais ^{42, 43}.

2.1.2. Terras Raras

Segundo a recomendação da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), o termo "*terras raras*" tem sido empregado para designação do grupo de elementos que inclui o *escândio*, o *ítrio* e a *série do lantânio ao lutécio*. O termo *série do lantânio* é relativo aos elementos de número atômico 57 a 71 (lantânio a lutécio) e *lantanídeos* aos elementos de número atômico 58 a 71 (cério a lutécio) ^{10, 11}.

A denominação de "*terras raras*" a esses elementos tem como origem a ocorrência na natureza na forma de óxidos, que eram chamados, na nomenclatura arcaica, de "*terras*", além de serem considerados raros. Atualmente, esta expressão não está mais relacionada à escassez desses elementos, pois sabe-se que o cério, o elemento mais abundante entre os lantanídeos, ocorre em quantidades maiores que o cobre; o túlio, mesmo considerado raro, é mais abundante que a prata. Somente o elemento

promécio não é encontrado diretamente na natureza, pois ocorre apenas como consequência da fissão espontânea do urânio – 238^{11,44}.

A reunião dos elementos de terras raras em um único grupo é justificada pela similaridade de suas propriedades químicas, decorrentes, essencialmente, da configuração eletrônica característica desta família^{10, 11, 45}.

O escândio, ítrio e lantânio estão posicionados como primeiros membros das séries de transição da tabela periódica, em que os elétrons ocupam os orbitais externos $4s$, $5s$ e $6s$, antes do preenchimento dos orbitais internos $3d$, $4d$ e $5d$, respectivamente. Para os elementos de número atômico superior ao do lantânio, os elétrons são preferencialmente adicionados à camada $4f$, constituindo, desta forma, a primeira série de transição interna. Como são 7 orbitais $4f$, cada um com capacidade para 2 elétrons, existem 14 elementos nesta região (cério a lutécio), justificando a não inclusão do lantânio na série dos lantanídeos, embora este elemento apresente propriedades similares aos adjacentes. Este arranjo eletrônico faz com que o tamanho dos átomos ou dos íons não aumente com o número atômico, como é comum nas demais famílias, em que a adição de elétrons ocorre em níveis energéticos superiores. Na realidade, no caso dos lantanídeos este efeito é inverso, ou seja, os raios atômicos e iônicos diminuem com o aumento do número atômico, fenômeno este conhecido como "*contração lantanídica*"^{10, 45}.

Os raios efetivos dos átomos e íons de terras raras são apresentados na tabela 2.1.2.1 e figura 2.1.2.1. Um aspecto importante a ser observado é a diferença de tamanho dos átomos de európio e itérbio, em relação às demais terras raras. Neste caso, duas hipóteses são consideradas: as diferenças de estrutura cristalina e a tendência desses elementos serem bivalentes no estado metálico, divergindo da grande maioria que são estáveis na forma trivalente^{14, 45}.

Na tabela 2.1.2.1 e figura 2.1.2.1 observa-se também que a magnitude da *contração lantanídica* é tal que o raio iônico do ítrio é muito próximo ao das espécies de hólmio e de disprósio, justificando a sua ocorrência na natureza, em associação aos lantanídeos, e a grande dificuldade de separação química. O escândio é o elemento que apresenta menores valores de raio iônico e atômico, devido ao seu posicionamento na tabela periódica.

Tabela 2.1.2.1: Raio efetivo dos átomos e íons de terras raras, à temperatura ambiente ^{14,45}.

Elemento	Número Atômico	Raio atômico efetivo (Å)	Raio iônico efetivo ^(e) (Å)		
			R ²⁺	R ³⁺	R ⁴⁺
Sc	21	1,641 ^(a)		0,87	
Y	39	1,801 ^(a)		1,019	
La	57	1,877 ^(a)		1,16	
Ce	58	1,824 ^(b)		1,143	0,97
Pr	59	1,828 ^(a)	1,27	1,126	0,96
Nd	60	1,821 ^(a)	1,25	1,109	
Pm	61	1,81 ^(a)		1,093	
Sm	62	1,802 ^(c)		1,079	
Eu	63	2,042 ^(d)		1,066	
Gd	64	1,802 ^(a)		1,053	
Tb	65	1,782 ^(a)		1,04	0,88
Dy	66	1,773 ^(a)		1,027	
Ho	67	1,766 ^(a)	1,14	1,015	
Er	68	1,757 ^(a)		1,004	
Tm	69	1,746 ^(a)		0,994	
Yb	70	1,94 ^(b)		0,985	
Lu	71	1,734 ^(a)		0,977	

^(a) Estrutura hexagonal ^(b) Estrutura cúbica de face centrada ^(c) Estrutura romboédrica
^(d) Estrutura cúbica de corpo centrado ^(e) Considerando-se número de coordenação igual a 8, característico da estrutura cúbica de corpo centrado.

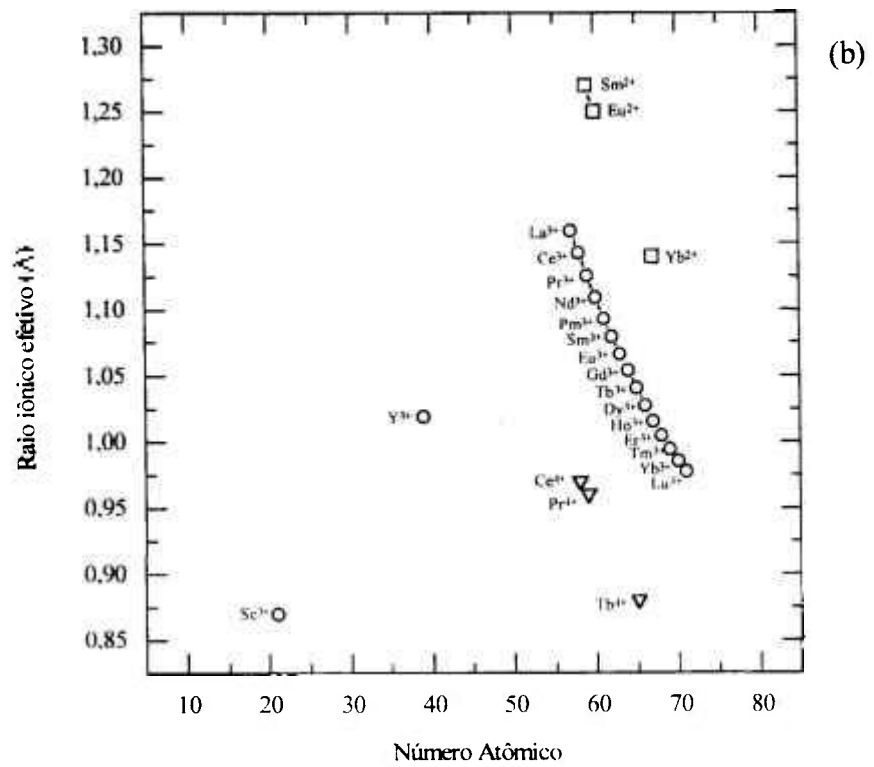
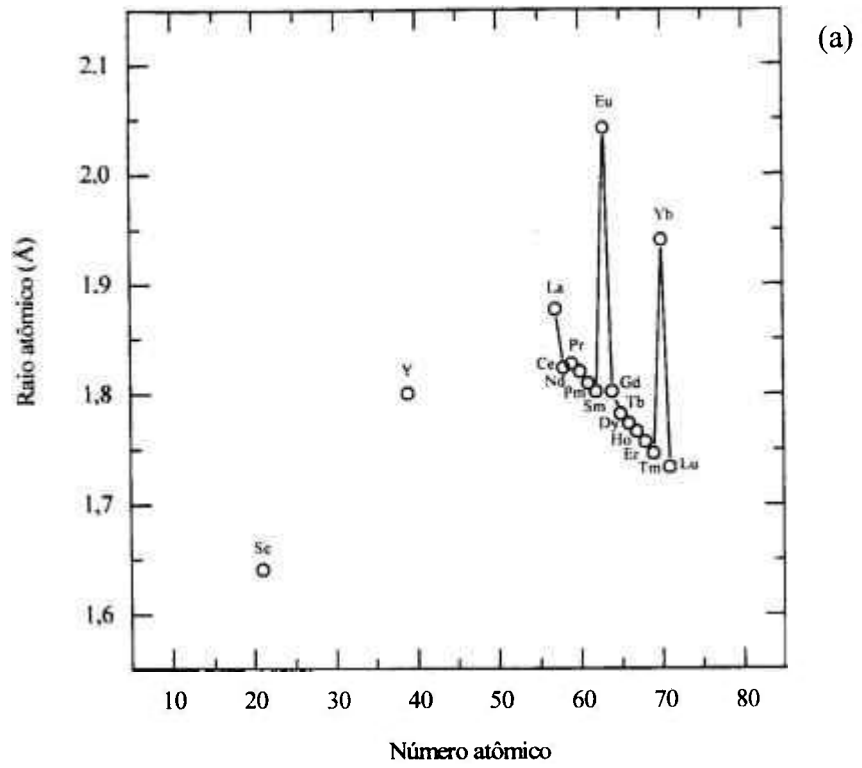


Figura 2.1.2.1: Raio atômico (a) e iônico (b) das terras raras, em função do número atômico ^{14, 45}.

A classificação das terras raras em subgrupos é baseada nas composições dos produtos obtidos em alguns processos de fracionamento (tabela 2.1.2.2). Assim, a classificação desses elementos como *terras céricas* e *ítricas* tem origem no processo de precipitação de terras raras com sulfatos duplos de sódio e potássio, em que os elementos compreendidos entre o lantânio e európio constituem o produto insolúvel. A denominação de *terras raras leves, médias e pesadas*, adotada no presente trabalho, é decorrente do fracionamento observado em processos de extração líquido-líquido ^{11, 12}.

Os minerais de terras raras de maior interesse comercial são representados pela *bastnaesita*, *monazita* e *xenotima*, embora sejam conhecidos mais de 200 minerais contendo esses elementos ^{11, 21, 44}. A composição típica desses três minerais é apresentada na tabela 2.1.2.3.

Tabela 2.1.2.2: Relação dos elementos de terras raras, seus respectivos números e massas atômicas e os subgrupos a que pertencem ^{11, 12}.

Símbolo	Elemento	Número atômico	Massa atômica	Classificação em subgrupos	
La	Lantânio	57	138,9	<i>Céricas</i>	<i>Leves</i>
Ce	Cério	58	140,1		
Pr	Praseodímio	59	140,9		
Nd	Neodímio	60	144,2		
Sm	Samário	62	150,4		<i>Médias</i>
Eu	Európio	63	152,0		
Gd	Gadolínio	64	157,3	<i>Ítricas</i>	<i>Pesadas</i>
Tb	Térbio	65	158,9		
Dy	Disprósio	66	162,5		
Ho	Hólmio	67	164,9		
Er	Érbio	68	167,3		
Tm	Túlio	69	168,9		
Yb	Ítérbio	70	173,0		
Lu	Lutécio	71	175,0		
Y	Ítrio	39	88,9		
Sc	Escândio	21	45,0	Elementos que não são incluídos em subgrupos	
Pm	Promécio	61	145,0		

Tabela 2.1.2.3: Composição típica de alguns minerais de terras raras ³².

Óxido	Concentração (% em massa)		
	<i>Bastnaesita</i>	<i>Monazita</i>	<i>Xenotima</i>
La ₂ O ₃	30	22,4	3,7
CeO ₂	53	47,6	7,1
Pr ₆ O ₁₁	3,7	4,9	0,8
Nd ₂ O ₃	10,4	18,7	3,8
Sm ₂ O ₃	0,6	2,2	2,2
Eu ₂ O ₃	0,1	0,049	0,3
Gd ₂ O ₃	1,2	1,66	5,0
Tb ₄ O ₇	---	0,15	1,0
Dy ₂ O ₃	---	0,45	11,0
Ho ₂ O ₃	---	0,047	1,6
Er ₂ O ₃	---	0,06	8,0
Tm ₂ O ₃	1	0,0034	0,5
Yb ₂ O ₃	---	}	7,0
Lu ₂ O ₃	---		0,41
Y ₂ O ₃	---	1,37	47,7

* Base de cálculo: 100% de óxidos de terras raras (R₂O₃)

A *bastnaesita* é um fluorcarbonato constituído basicamente por óxidos de terras raras leves, geralmente associado a rochas alcalinas. Atualmente, este mineral representa a maior fonte mundial de terras raras ^{11, 21, 44}.

A *monazita* é um fosfato de terras raras, contendo tório e urânio, que ocorre em areias de praias e junto a margens de rios. Geralmente associada a minerais como rutilo, ilmenita e zirconita, contém óxidos de terras raras em concentrações de 55 a 60% em massa ^{11, 21, 44}.

A *xenotima* é um fosfato de terras raras rico em ítrio. Assim como a *monazita*, ocorre em aluviões litorâneos e fluviais como subproduto da mineração de outros metais ^{11, 21, 44}.

Os depósitos de *bastnaesita*, localizados na China e Estados Unidos, representam cerca de 60% das reservas mundiais de terras raras. As reservas brasileiras, referentes à *monazita* localizada nos estados do Rio de Janeiro, Espírito Santo, Bahia e Minas Gerais e à *xenotima* localizada no Amazonas, constituem menos de 1% do total mundial ^{21, 43, 46}. Deve-se considerar, no entanto, que as reservas brasileiras aumentam significativamente (cerca de 400%) se também forem englobadas as reservas que ainda não foram viabilizadas tecnologicamente, localizadas nos estados de Goiás e Minas Gerais ⁴⁶.

2.1.3. Purificação de soluções de zircônio e de terras raras

No Brasil, a obtenção de soluções purificadas de zircônio e de terras raras é realizada, em grande parte, a partir de minerais provenientes do beneficiamento da areia monazítica, que é constituída por minerais densos como a monazita, ilmenita, zirconita e magnetita, contendo também uma fração de quartzo ^{11, 34}.

O fluxograma esquemático do processamento da areia monazítica, realizado pelas *Indústrias Nucleares do Brasil (INB)* nas unidades de beneficiamento e de abertura de minérios, anteriormente pertencentes à *Nuclemon*, é apresentado na figura 2.1.3.1. Destacam-se, nesta figura, as operações de separação física dos minerais e as etapas de tratamento químico da monazita, que possibilitam a separação das terras raras do urânio e tório e a recuperação do fosfato trissódico ^{31 - 33, 47}.

Dando seqüência ao processo apresentado na figura 2.1.3.1, são descritas, a seguir, as rotas que têm sido adotadas no IPEN para tratamento químico da zirconita e fracionamento do cloreto de terras raras.

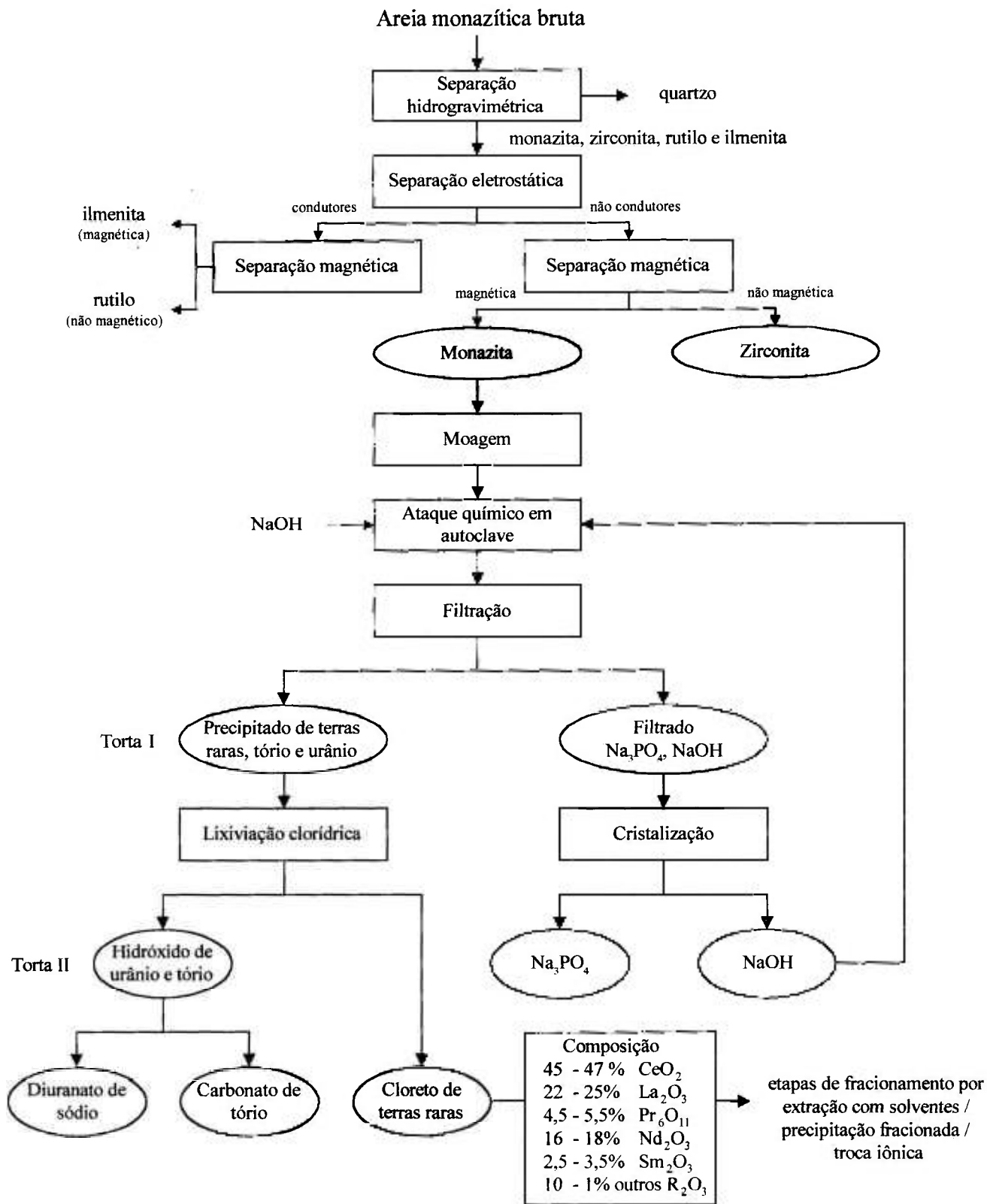


Figura 2.1.3.1: Fluxograma esquemático do processamento da areia monazítica realizado pelas *Indústrias Nucleares do Brasil* ^{31-33, 47}.

A rota referente ao processamento da zirconita é apresentada no fluxograma da figura 2.1.3.2. O processo inicia-se com o ataque da zirconita com hidróxido de sódio, a temperaturas da ordem de 600 °C, promovendo a formação de zirconatos e silicatos de sódio. Após a eliminação dos silicatos, por lixiviação aquosa, a sílica residual é removida por lixiviação clorídrica, sendo gerada a solução bruta de oxiclreto de zircônio. Em seguida, purifica-se esta solução de zircônio precipitando-se o sulfato básico de zircônio, que é posteriormente submetido à reação com hidróxido de amônio concentrado para conversão na forma de hidróxido. Este precipitado é solubilizado em ácido clorídrico para que seja obtida a solução purificada de oxiclreto de zircônio. Somente para aplicações nucleares do zircônio há necessidade de eliminação do háfnio, que é realizada empregando-se a técnica de extração com solventes ³⁴.

A separação individual dos elementos de terras raras representa uma das tecnologias mais complexas da química inorgânica. De uma maneira geral, a estratégia adotada tem sido o fracionamento sucessivo em grupos, a partir dos quais se realiza a separação individual.

As técnicas de separação de terras raras podem ser subdivididas em duas grandes categorias: "*clássicas*" e "*modernas*". Dentre as técnicas clássicas, incluem-se a *cristalização* e *precipitação fracionadas* e as *reações térmicas*. Na categoria das técnicas modernas encontram-se a *troca iônica* e a *extração com solventes* ¹⁰.

A *cristalização fracionada* das terras raras é provocada pela mudança na concentração do sal, geralmente por evaporação, ou por mudança da solubilidade com a variação da temperatura ou natureza do solvente. Os principais exemplos de emprego desta técnica são representados pela separação de terras raras céricas com nitrato duplo de amônio e pela cristalização de terras raras ítricas na forma de bromatos ^{10, 11, 45}.

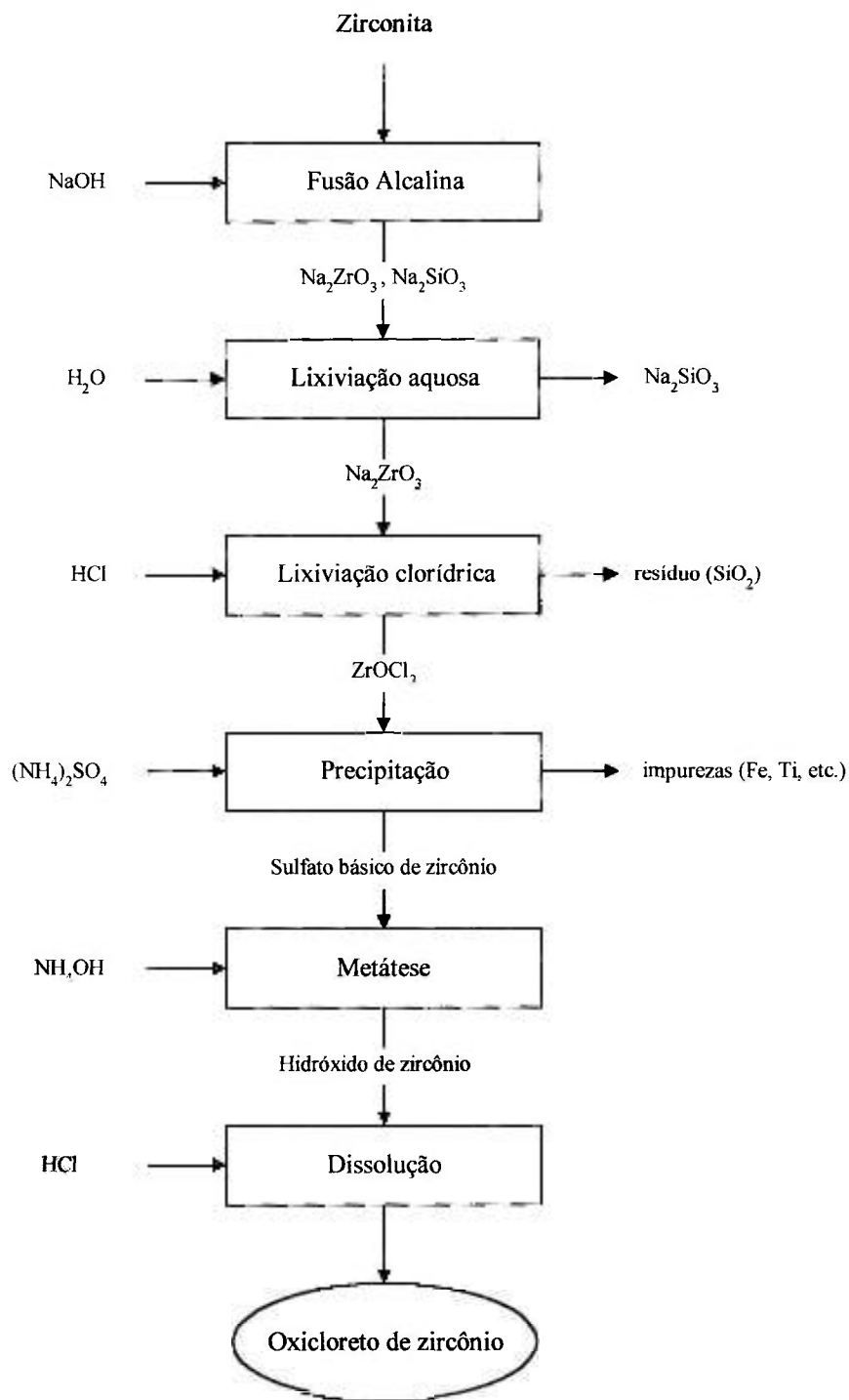


Figura 2.1.3.2: Fluxograma esquemático das etapas de abertura da zirconita e de obtenção de oxicloreto de zircônio, adotadas na Usina Piloto de Produção de Zircônio do IPEN³⁴.

A *precipitação fracionada* baseia-se na formação de compostos insolúveis pela adição de agentes precipitantes, quando são controlados parâmetros como pH, temperatura e concentração de metais. Os exemplos clássicos de emprego desta técnica, na separação seletiva de terras raras, incluem a obtenção de sulfatos duplos alcalinos e de hidróxidos de alguns desses elementos. É ainda especialmente aplicável na separação de elementos que apresentam diferentes estados de oxidação em solução aquosa, caso do cério e európio ^{10, 11, 45}.

Ainda com relação às técnicas clássicas, podem ser mencionados os métodos de *decomposição térmica*, seguida de lixiviação ácida, e os baseados na volatilização de cloretos de terras raras, ambos restritos à escala de laboratório ^{10, 11, 45}.

Os métodos designados modernos, como a *troca iônica* e a *extração com solventes*, são mais efetivos pois permitem alcançar um grande número de equilíbrios sucessivos ^{10, 11, 45}.

O processo de separação de terras raras por *troca iônica* consiste na fixação de cátions desses elementos em uma resina orgânica contendo sítios ativos. A seletividade do processo é dada pela diferença dos raios iônicos hidratados das terras raras e pela diferenças de complexação com os agentes utilizados como eluentes. São bastante utilizados, para esta finalidade, o ácido cítrico e o EDTA (ácido etileno diamino tetracético). Vantajosa para obtenção de óxidos de terras raras, com pureza superior a 99% em massa, a *troca iônica* requer o processamento de soluções bastante diluídas, o que resulta em um consumo elevado de reagentes. Este fato, acrescido à lentidão e descontinuidade do processo, confere ao método limitações técnicas e econômicas para sua aplicação em plantas industriais ^{10, 11, 45, 48}.

A *extração com solventes*, por se tratar de um processo multiestágio e contínuo, é considerada, atualmente, a técnica hidrometalúrgica mais importante de separação de terras raras. Neste caso, os elementos são seletivamente complexados com um reagente

orgânico (agente extrator), sendo transferidos, preferencialmente, de uma solução aquosa para uma fase orgânica, em um sistema contínuo de equilíbrio. A recuperação dos elementos extraídos é realizada por meio de contactações com diferentes soluções aquosas, em etapas de processo denominadas reextração seletiva (ou lavagem) e reextração total. Agentes extratores típicos incluem os fosfatos orgânicos (caso do fosfato de tri-n-butila, TBP), os ácidos orgânicos (destacando-se o ácido di-2-etil hexil fosfórico, D2EHPA) e as aminas (Aliquat 336, Alamina 336, Adogen 464 e Primene 81-R). Separações com TBP são mais efetivas para separação de lantânio, praseodímio e neodímio, em meio nítrico. D2EHPA, por outro lado, tem assumido grande importância na separação de terras raras adjacentes, sendo utilizado em sistemas clorídricos e sulfúricos. Nos últimos anos, o fracionamento de terras raras também tem sido aperfeiçoado com o uso de agentes quelantes nos sistemas de extração com solventes, resultando no aumento dos coeficientes de separação dos pares adjacentes. É o caso do ácido dietileno triamino pentacético (DTPA), utilizado na extração de ítrio com solventes alquilfosfóricos ^{10 - 13, 45, 48 - 51}.

Para preparação de concentrados de ítrio, partindo-se da solução de *cloretos de terras raras médias e pesadas*, produzida pelas *Indústrias Nucleares do Brasil (INB)*, tem-se adotado, no IPEN, a rota apresentada no fluxograma da figura 2.1.3.3. Neste caso, a matéria-prima é submetida a duas etapas de fracionamento por extração com solventes. Em ambas etapas o agente extrator empregado é o ácido di-2-etil hexil fosfórico (D2EHPA), ressaltando-se que na etapa de “*extração 2c*” utiliza-se também o ácido dietileno triamino pentacético (DTPA), como agente complexante. A técnica de troca iônica tem sido empregada quando a pureza requerida para os óxidos de terras raras for superior a 99% em massa ^{11, 34, 36, 52}.

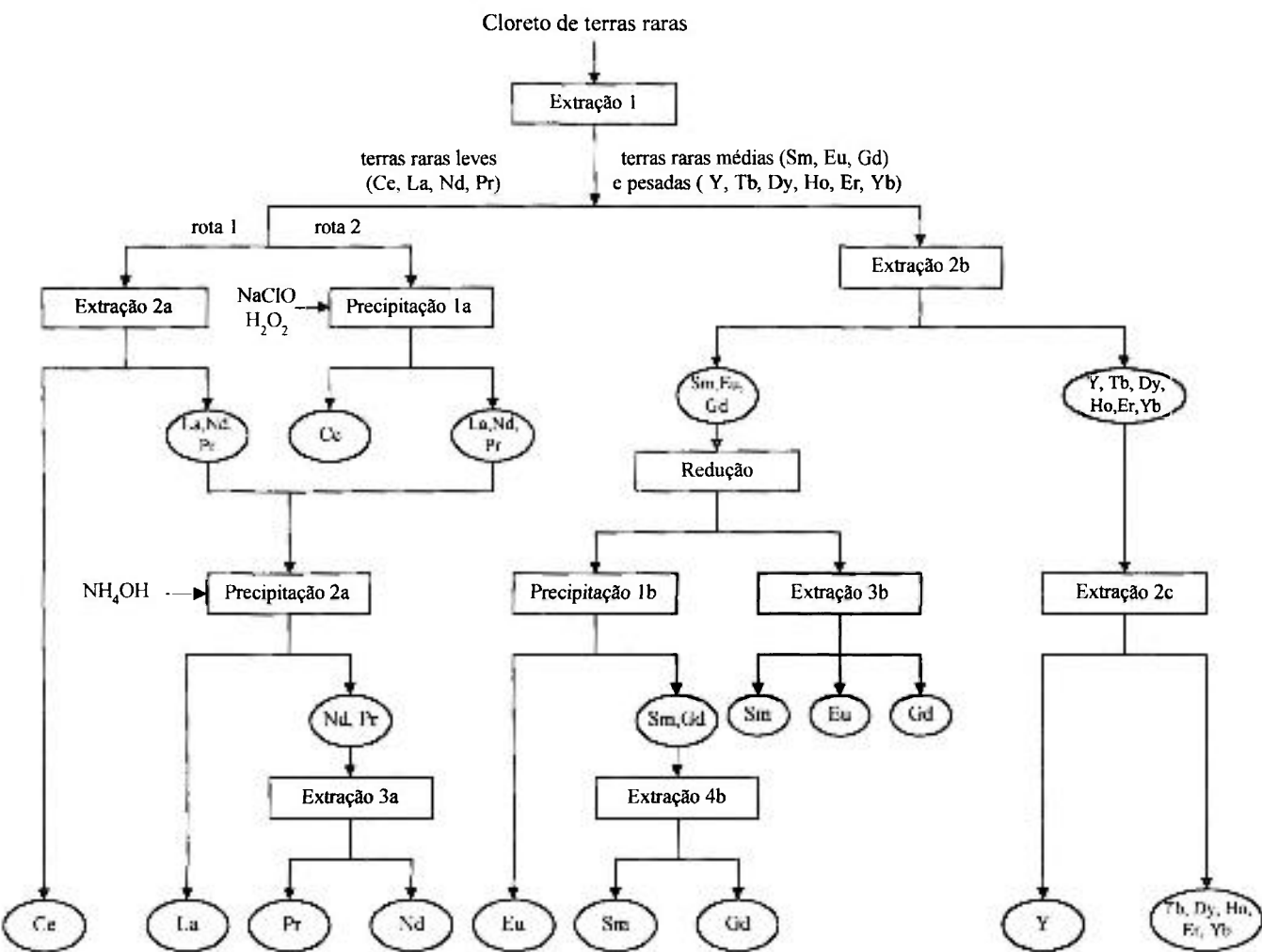


Figura 2.1.3.3: Fluxograma das rotas, adotadas no IPEN, para obtenção de concentrados e óxidos puros de terras raras³⁴.

2.2. Considerações Gerais sobre as Cerâmicas de Zircônia Estabilizada

2.2.1. Histórico

O interesse pelo emprego tecnológico da zircônia, como material cerâmico, coincide com a descoberta, em 1892, do mineral badeleíta em território brasileiro. A primeira identificação do óxido de zircônio, no entanto, já havia sido reportada em 1789, quando KLAPROTH isolou este composto a partir da zirconita^{3,37}.

Durante a primeira guerra mundial, o óxido de zircônio já estava sendo utilizado industrialmente, pela Alemanha, como material refratário³. Todavia, esta primeira aplicação industrial foi baseada em evidências essencialmente empíricas, uma vez que as estruturas monoclinica e tetragonal da zircônia foram identificadas somente em 1929, por RUFF e EBERT⁵³, empregando-se a técnica de difração de raios X. Estudos de estabilização da zircônia também foram iniciados nesta época por estes pesquisadores⁵⁴.

A viabilidade do uso da zircônia, como eletrólito sólido, foi demonstrada por NERNST⁵⁵ em 1899, ao passo que o seu emprego em célula a combustível ocorreu em 1937⁵⁶. Por sua vez, os sensores de oxigênio, à base de zircônia, surgiram no final da década de 50 e começaram a ser comercializados em meados da década de 60⁵⁷. A partir de então, muitas pesquisas foram realizadas visando verificar, entre outros aspectos, o comportamento da condutividade elétrica com a concentração de dopante e a temperatura de operação. ETSELL e FLENGAS⁵⁸ agruparam esses dados e publicaram, em 1970, um artigo de revisão sobre as propriedades elétricas de vários óxidos cerâmicos.

Em 1969, estudos que buscavam uma correlação entre a microestrutura e a condutividade dos materiais foram impulsionados por BAUERLE⁵⁹, com a introdução

da técnica de espectroscopia de impedância na determinação das propriedades elétricas de eletrólitos sólidos. Esta técnica permite identificar, em muitos casos, as contribuições individuais dos grãos e dos contornos de grão de materiais policristalinos, tornando possível uma análise mais detalhada dos fatores responsáveis pela condução e pelo bloqueio de portadores de cargas em materiais cerâmicos.

Estudos relativos ao emprego da zircônia, como material estrutural, começaram a ser realizados somente após 1975, quando GARVIE, HANNINK e PASCOE ⁶⁰ descobriram o mecanismo de reforço por transformação em cerâmicas de zircônia parcialmente estabilizada com cálcia. Esses pesquisadores verificaram que as partículas tetragonais de zircônia, dispersas em uma matriz cúbica, são estáveis quando apresentam diâmetro inferior a $0,1\mu\text{m}$ e que, somente sob tensão, transformam-se para a fase monoclinica. Esta energia de transformação é absorvida pela peça, evitando a sua ruptura. A natureza desta mudança de fase já havia sido estudada anteriormente por WOLTEN ⁶¹, que sugeriu ser do tipo martensítica, ou seja, similar à transformação da fase martensita dos aços, que ocorre sem difusão, com movimento dos átomos pelo processo de cisalhamento. SUBBARAO et al. ⁶² apresentaram uma discussão detalhada sobre esse assunto.

Com auxílio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão, o mecanismo de reforço por transformação foi elucidado por PORTER e HEUER ⁶³. Neste trabalho foi observada a zona de transformação ao redor da ponta da trinca, produzida por impressão Vickers, em cerâmicas de zircônia parcialmente estabilizada com magnésia. Para essas amostras, foi verificado que o tamanho crítico para desestabilização da fase tetragonal era de $0,2\mu\text{m}$.

Os primeiros estudos de obtenção e caracterização de cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina (TZP) foram reportados por RIETH ⁶⁴, em 1976, e por GUPTA et al. ⁶⁵, em 1977. Foi observado que é possível aumentar ainda mais os valores de resistência mecânica e de tenacidade à fratura, quando a matriz é constituída por 100% de fase tetragonal ^{64.66}.

O efeito do tamanho de grão na estabilização da fase tetragonal pode ser explicado pelo balanço termodinâmico da transformação tetragonal → monoclínica. Abordagens teóricas e experimentais sobre este tema podem ser encontradas em vários trabalhos, entre os quais destacam-se os publicados por LANGE⁶⁷⁻⁶⁹.

No caso de cerâmicas de zircônia que não exibem a transformação tetragonal → monoclínica, mesmo sob tensão, ou quando são utilizadas a temperaturas superiores a esta transformação, o mecanismo de reforço proposto para explicar os elevados valores de tenacidade à fratura baseia-se na reorientação dos domínios ferroelásticos. Fenômeno análogo ao ferromagnetismo e à ferroeletricidade, o estado ferroelástico é caracterizado pela existência de uma deformação permanente e uma curva de histerese de deformação em função da tensão aplicada. O processo de obtenção das cerâmicas de zircônia que contém a fase tetragonal não-transformável, comumente designada de "fase t'", consiste, geralmente, na sinterização desse material a temperaturas correspondentes ao campo da fase cúbica, submetendo-o, em seguida, a resfriamento rápido⁷⁰⁻⁷¹.

Todos os trabalhos, acima citados, são considerados fundamentais para o conhecimento da potencialidade e desempenho das cerâmicas à base de zircônia. Motivados por estes resultados, começaram a ser realizados vários estudos relacionados às áreas de preparação de pós, processamento cerâmico, análise microestrutural e caracterização mecânica e elétrica dessas cerâmicas. A revisão, apresentada a seguir, aborda alguns aspectos relevantes relacionados às propriedades desses materiais, particularmente, as que se referem ao sistema zircônia – óxidos de terras raras pesadas.

2.2.2. Polimorfismo dos óxidos de terras raras e de zircônio

A maioria dos óxidos de terras, estáveis à temperatura e atmosfera ambiente, apresenta, em sua composição, dois átomos de metal para cada três átomos de oxigênio, o que corresponde à fórmula R_2O_3 de um sesquióxido. Exceções são verificadas para os

óxidos de cério, praseodímio e térbio, cujas composições estáveis são correspondentes a de um dióxido (caso do CeO_2) e compreendidas entre dióxido e sesquióxido (caso do Pr_6O_{11} e Tb_4O_7). Nestas três últimas situações, os sesquióxidos podem ser obtidos por redução de óxidos desses elementos que contenham teores elevados de oxigênio ¹¹.

A grande parte dos sesquióxidos de terras raras apresenta estrutura cúbica a temperaturas inferiores a 700 °C. O aumento da temperatura, no entanto, diminui o campo de estabilidade desta fase, que se torna restrito para os sesquióxidos de terras raras de maior número atômico. A célula unitária é do tipo *fcc* (fluorita), contendo 16 moléculas de R_2O_3 , sendo 32 cátions, 48 ânions e 16 sítios não ocupados, arranjados de forma que cada íon de terra rara seja ligado a 6 íons de oxigênio ⁴⁵.

O dióxido de zircônio (ZrO_2) é a forma mais estável entre os óxidos de zircônio. Dentre as formas instáveis são conhecidos os óxidos contendo um teor reduzido de oxigênio, que formam soluções sólidas com o zircônio metálico ³⁸.

A zircônia pura apresenta, à pressão atmosférica, três formas polimórficas. A estrutura monoclinica é a fase estável até cerca de 1170 °C, temperatura a partir da qual ocorre a transformação para a estrutura tetragonal. À aproximadamente 2370 °C a forma tetragonal se transforma na cúbica tipo fluorita, que é estável até o ponto de fusão (\cong 2680 °C). Em amostras submetidas a pressões elevadas tem sido verificada a formação, na zircônia, da estrutura ortorrômbica. Contudo, como essa condição não é usual nas etapas de processamento e de aplicações deste material, poucas informações são disponíveis sobre esta estrutura da zircônia ¹⁻³.

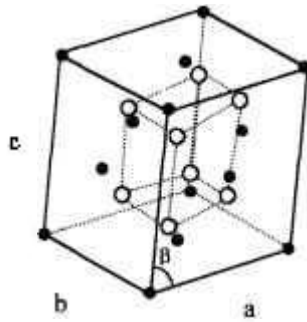
É importante comentar que as mudanças de fase na zircônia pura são reversíveis, embora tenha sido constatado que a transição da fase monoclinica em tetragonal, durante o aquecimento, ocorre num intervalo de temperatura superior em cerca de 150 a 300 °C àquele em que se dá a transformação inversa durante o resfriamento, caracterizando assim uma histerese térmica ^{1, 62}. Essas temperaturas também podem ser

alteradas pela presença de outros elementos. A háfnia (HfO_2), por exemplo, eleva as faixas de temperatura em que ocorrem essas transições, por apresentar temperaturas superiores de mudanças de fases^{61,72}.

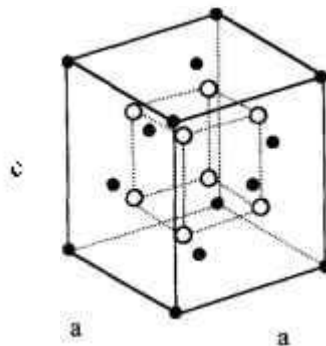
O fato do tamanho de cristalito exercer um papel fundamental na transformação tetragonal \rightarrow monoclinica pode explicar a existência das formas metaestáveis da zircônia. Um dos exemplos é a obtenção da estrutura tetragonal, à temperatura ambiente, após calcinação do hidróxido de zircônio em temperaturas relativamente baixas (400 a 500 °C). A transformação para a forma monoclinica ocorre somente quando esses pós são calcinados a temperaturas superiores a 800 °C. Segundo GARVIE⁷³, esta transformação ocorre quando o tamanho de cristalito ultrapassa o valor crítico de 300 Å, condição esta que desfavorece a ocorrência da forma metaestável.

O polimorfismo da zircônia geralmente é discutido considerando-se que as estruturas tetragonal e monoclinica são distorções da estrutura cúbica. Assim, as fases tetragonal e monoclinica ocorrem no sentido de acomodar as tensões resultantes do resfriamento da fase cúbica. O menor valor de densidade da estrutura monoclinica ($\cong 5,83 \text{ g.cm}^{-3}$), comparado ao da forma tetragonal ($\cong 6,10 \text{ g.cm}^{-3}$), é provocado pela expansão de volume de cerca de 5%, consequência das ligações parcialmente covalentes da estrutura monoclinica. As ligações Zr-O, na estrutura tetragonal, apresentam caráter iônico mais acentuado¹⁻³.

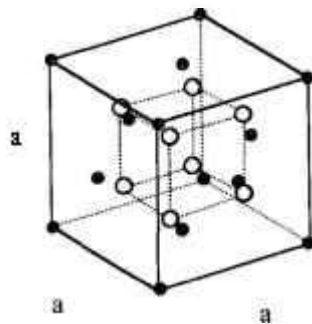
As representações esquemáticas das células unitárias das três estruturas polimórficas da zircônia, estáveis à pressão atmosférica, são apresentadas na figura 2.2.2.1. Observa-se que cada célula unitária é constituída por quatro moléculas de ZrO_2 . Nas estruturas tetragonal e cúbica cada íon de zircônio é ligado a oito íons de oxigênio; na estrutura monoclinica este número é reduzido a sete^{2,3}.



Monoclínica



Tetragonal



Cúbica

Figura 2.2.2.1: Representação esquemática das células unitárias das três estruturas polimórficas da zircônia ^{2,3}, onde: ● = átomos de zircônio e ○ = átomos de oxigênio.

Na estrutura monoclinica os átomos de oxigênio formam dois tipos de arranjos com o zircônio: um piramidal e outro tetraédrico (figura 2.2.2.2). A alteração do número de coordenação de sete para oito, com a mudança da fase monoclinica para tetragonal, promove a inclusão de mais um átomo de oxigênio no poliedro de coordenação do zircônio, transformando o arranjo piramidal em tetraédrico, pela rotação dos átomos de oxigênio ^{2,3}.

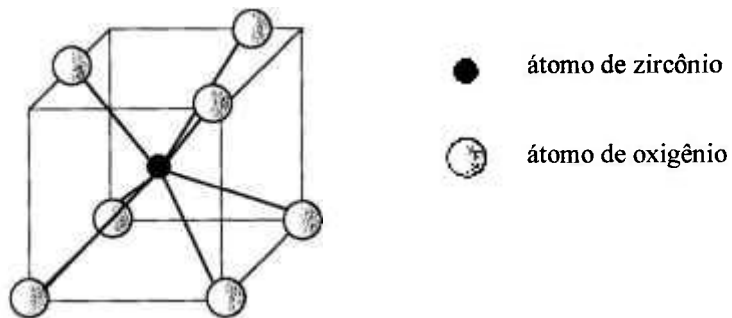


Figura 2.2.2.2: Poliedro de coordenação do zircônio na zircônia monoclinica ^{2,3}.

Conforme representado na figura 2.2.2.3, a estrutura cúbica de face centrada pode resultar na formação da estrutura tetragonal de corpo centrado. Devido à compressão ou expansão dos eixos ortogonais, o parâmetro de rede “*a*” da célula tetragonal corresponde à razão entre o parâmetro de rede da célula cúbica e $\sqrt{2}$, existindo, na célula unitária, dois átomos de zircônio e quatro de oxigênio. Esta distorção, conhecida como *deformação de Bain*, foi utilizada, inicialmente, para descrever a transformação martensítica nos sistemas ferro-carbono ³. Com base na rede de corpo centrado, de grupo espacial $P4_2/nmc$, TEUFER ⁷⁴ refinou a estrutura tetragonal da zircônia. As informações cristalográficas e densidades das estruturas polimórficas, acima discutidas, são apresentadas na tabela 2.2.2.1.

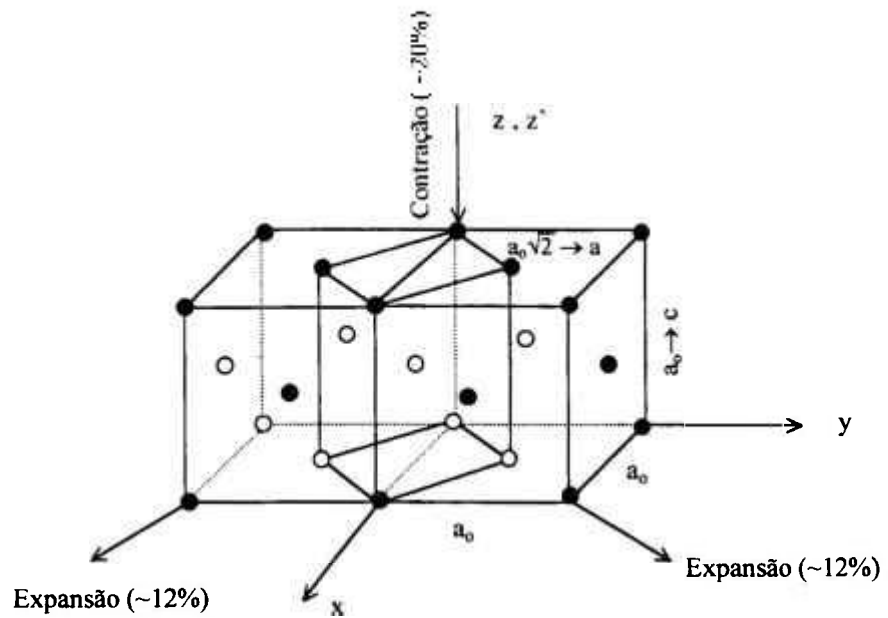


Figura 2.2.2.3: Representação da distorção da rede cúbica de face centrada para tetragonal de corpo centrado ³.

Tabela 2.2.2.1: Informações cristalográficas das estruturas polimórficas da zircônia ^{1, 74}.

Tipo de estrutura	Monoclínica	Tetragonal	Cúbica
grupo espacial	$P2_1 / c$	$P4_2 / nmc$	$Fm\bar{3}m$
parâmetros de rede	$a = 5,156 \text{ \AA}$ $b = 5,191 \text{ \AA}$ $c = 5,304 \text{ \AA}$ $\beta = 98,9^\circ$	rede de face centrada: $a = 5,094 \text{ \AA}$ $c = 5,177 \text{ \AA}$ rede de corpo centrado: $a = 3,64 \text{ \AA}$ $c = 5,27 \text{ \AA}$	$a = 5,124 \text{ \AA}$
densidade (g.cm^{-3})	5,83	6,10	6,09

As estruturas cristalinas da zircônia são geralmente identificadas por difração de raios X ou difração de nêutrons. Dificuldades ocorrem quando é necessário distinguir as fases tetragonal e cúbica, devido à superposição dos picos mais relevantes, correspondentes às reflexões {111}, situadas em valores de 2θ próximos a 30° . Nesta situação, é recomendável a observação das reflexões {200}, em 2θ em torno de 35° , ou {400}, nas proximidades de 73° . Esses últimos picos, embora de menor intensidade, são preferidos devido à melhor resolução propiciada pelos altos ângulos de difração ².

Para análise quantitativa de amostras, contendo as misturas de fases cúbica e monoclinica ou tetragonal e monoclinica, pode-se utilizar o *método dos polimorfos*, em que são medidas as intensidades das reflexões {111}. A fração de fase monoclinica (X_m) é dada pela relação ⁷⁵:

$$X_m = \frac{I(111)_M + I(11\bar{1})_M}{I(111)_M + I(111)_M + I(111)_{CT}} \quad (\text{Eq. 2.2.2.1})$$

A quantificação das estruturas cúbica e tetragonal, pelo *método dos polimorfos*, apresenta maior dificuldade pois depende das medidas de intensidades das reflexões {400}, cujos valores são relativamente baixos, limitação esta intensificada pela superposição dos picos e problemas de microabsorção de raios X na amostra ⁷⁶. Neste caso, o *método de Rietveld* tem-se mostrado mais adequado pois permite que as estruturas cristalinas e os parâmetros do perfil de difração sejam refinados de forma iterativa e dinâmica, incluindo todas as reflexões ^{76 - 82}. Esta análise consiste no ajuste do padrão de difração calculado, a partir de dados cristalográficos, ao padrão observado experimentalmente. Este refinamento é conduzido pela minimização das somas das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas, a cada passo angular do padrão de difração, empregando-se o método dos mínimos quadrados. As variáveis incluem parâmetros estruturais (posições atômicas, fatores de ocupação e fator de escala) e parâmetros do perfil (parâmetros da largura à meia altura, assimetria, parâmetros da célula unitária, 2θ inicial, orientação preferencial e coeficientes de radiação de fundo). A escolha da função matemática, que ajusta adequadamente a forma, a largura e as posições das reflexões de Bragg, também é fundamental na determinação do padrão

calculado. O arquivo de saída contém os valores dos parâmetros de rede e de densidade da célula unitária, a quantificação das fases presentes e os índices, ou resíduos, que definem a qualidade do refinamento ⁸³.

2.2.3. Mecanismos de estabilização de fases

O efeito deletério provocado pela expansão volumétrica decorrente da mudança de fase tetragonal → monoclínica, durante o resfriamento da cerâmica sinterizada, pode ser evitado com a estabilização da fase tetragonal e/ou cúbica, à temperatura ambiente. Os íons estabilizantes mais adequados são aqueles que apresentam um valor de raio iônico, cuja diferença, em relação ao raio do íon tetravalente de zircônio, seja inferior a 40%, quando este último apresentar número de coordenação igual a oito, ou seja, estrutura cúbica ou tetragonal. Seguindo este critério, apresenta-se, na tabela 2.2.3.1, alguns íons que podem ser empregados para estabilização da zircônia, seus respectivos raios iônicos para número de coordenação oito e as diferenças percentuais em relação ao íon tetravalente de zircônio. Os íons de cálcio e de magnésio despertam interesse para produção industrial de zircônia estabilizada, devido, principalmente, ao menor custo dos respectivos óxidos. A escândia é o estabilizante de custo mais elevado. Dentre os óxidos de terras raras, a ítria e a céria apresentam maior interesse para estabilização devido ao custo relativamente baixo e ao bom desempenho das cerâmicas ^{1-3, 21}.

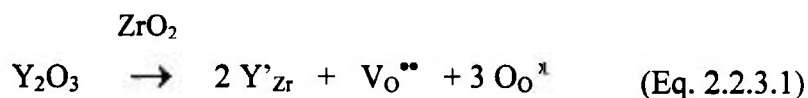
Apesar do grande avanço no desenvolvimento do processamento e caracterização das cerâmicas de zircônia, as origens atomísticas da estabilização ainda estão sendo estudadas. Os primeiros trabalhos neste sentido foram realizados, em 1943, por WAGNER ⁸⁴. Foi proposto que os cátions dopantes, introduzidos na rede cristalina da zircônia, ocupam as posições dos íons de zircônio, criando vacâncias de oxigênio para manter a neutralidade elétrica.

Tabela 2.2.3.1: Raio iônico de alguns elementos que formam solução sólida com a zircônia^{3, 14}.

Íon	Raio iônico efetivo* (Å)	Diferença de tamanho em relação ao Zr ⁴⁺ (%)
Zr ⁴⁺	0,84	—
Ca ²⁺	1,12	+33
Ce ⁴⁺	0,97	+15
Hf ⁴⁺	0,83	- 1
Mg ²⁺	0,89	+ 6
Sc ³⁺	0,87	+ 4
Y ³⁺	1,019	+21
Dy ³⁺	1,027	+22
Ho ³⁺	1,015	+21
Er ³⁺	1,004	+20
Yb ³⁺	0,985	+17
Tb ⁴⁺	0,88	+ 5

* Considerando-se número de coordenação 8

Utilizando-se a notação de *Kröger-Vink*, a introdução de ítria na rede da zircônia pode ser descrita da seguinte forma^{85, 86}:



Nesta notação o índice subscrito indica a posição que o defeito ocupa na rede e o sobrescrito identifica a carga efetiva do defeito, em relação à rede de um cristal perfeito. São utilizados os seguintes símbolos:

- ([•]) representa uma carga efetiva positiva;
- ([']) corresponde à carga efetiva negativa; e
- (^x) indica a neutralidade de carga.

Desta forma:

Y'_{Zr} representa o cátion trivalente de ítrio (Y^{3+}), de carga efetiva negativa, em relação ao cristal perfeito e que ocupa a posição do íon de zircônio;

V_O^{**} representa a vacância aniônica de oxigênio com carga efetiva duplamente positiva; e

O_O^x representa o ânion de oxigênio, de carga efetiva nula, ocupando um sítio da rede.

Para cada mol de ítria, formando solução sólida com a zircônia, é gerado 1 mol de vacâncias de oxigênio, o que explica os elevados valores de condutividade iônica dessas cerâmicas.

Além da influência do raio iônico do íon estabilizante e de sua concentração, o processo de estabilização é fortemente dependente da valência deste íon. É amplamente reconhecido que cátions di, tri e tetravalentes apresentam solubilidade elevada em óxidos de estrutura fluorita^{1,3}.

No caso de íons tetravalentes, KONTOUROS e PETZOW⁸⁶ verificaram que a criação de vacâncias de oxigênio é consequência da redução de parte desses íons durante o processo de sinterização. Dentre os dopantes à base de terras raras, esta situação é aplicável somente para os íons de cério, térbio e praseodímio.

Alguns estudos têm permitido a obtenção de informações mais detalhadas sobre a localização dos íons na rede cristalina da solução sólida. Utilizando-se técnicas de absorção de raios X, LI et al.⁸⁷⁻⁸⁹ estudaram o efeito da valência e do tamanho dos dopantes na estabilização da zircônia. Para cátions trivalentes, verificaram que o tamanho do íon determina a localização preferencial das vacâncias e a coordenação do cátion com o oxigênio. Íons maiores que o Zr^{4+} (caso do Y^{3+} e Gd^{3+}) introduzem vacâncias que se associam ao zircônio, de forma que as ligações entre o oxigênio e o íon

dopante apresentem número de coordenação oito. Íons de menor tamanho (Fe^{3+} e Ga^{3+}) competem com o Zr^{4+} pelas vacâncias, ligando-se a apenas seis átomos de oxigênio. Este fato pode explicar a maior eficiência dos cátions de maior tamanho na estabilização das fases tetragonal e cúbica.

Quando a estabilização da fase tetragonal é promovida por cátions tetravalentes maiores que o Zr^{4+} (caso do Ce^{4+}) ocorre a formação de solução sólida substitucional desordenada, ao passo que na estabilização com cátions menores (caso do Ge^{4+}) são observados domínios ordenados, remanescentes da estrutura ABO_4 . A formação da fase cúbica é observada somente em concentrações elevadas de Ce^{4+} e não ocorre com a adição de Ge^{4+} ⁸⁸.

Dopantes pentavalentes (Nb^{5+} e Ta^{5+} , por exemplo) não solubilizam na estrutura cúbica da zircônia. A co-dopagem da zircônia - ítria com óxidos de nióbio (Nb_2O_5) e de tântalo (Ta_2O_5) conduz à redução da estabilidade, pois estes óxidos tendem a aniquilar as vacâncias de oxigênio que são geradas pelo óxido de ítrio ⁸⁹.

2.2.4. Os sistemas zircônia - ítria e zircônia - óxidos de terras raras pesadas

Embora sejam apresentados na literatura diversos diagramas de fases do sistema zircônia - ítria ^{90 - 95}, o proposto por SCOTT ⁹ é o universalmente adotado, uma vez que concorda com a maioria dos dados experimentais obtidos por um grande número de pesquisadores. No entanto, estudos realizados por RÜHLE, CLAUSSEN e HEUER ⁹⁶ e por LANTERI et al. ⁹⁷ apresentam uma avaliação mais precisa da posição das interfaces (tetragonal / tetragonal + cúbica) e (tetragonal + cúbica / cúbica).

O diagrama de fase do sistema zircônia – ítria, determinado por SCOTT⁹, e os publicados por DURÁN et al.^{15 - 17}, para os sistemas zircônia - disprósia, zircônia - érbia e zircônia - itérbia são apresentados na figura 2.2.4.1. Observa-se que esses diagramas são similares no que se refere aos tipos de fases presentes, embora pequenas variações sejam notadas nas porcentagens de dopantes necessárias para estabilização de cada uma das fases. Deve-se considerar, no entanto, que a configuração de cada diagrama também depende das condições de preparação das matérias-primas e de processamento da peça cerâmica^{95,98}.

Um dos aspectos importantes dos diagramas apresentados na figura 2.2.4.1 é a extensa faixa de solubilidade do aditivo estabilizante na estrutura tetragonal que, associada à transformação eutetóide em temperatura relativamente baixa ($\cong 500$ °C), possibilita a retenção desta fase à temperatura ambiente^{1,2}.

A mistura de fases tetragonal e cúbica permite a formação da zircônia parcialmente estabilizada. Materiais com composição neste campo, sinterizados a temperaturas elevadas (em torno de 1700 °C) e submetidos a um resfriamento lento, possibilitam a nucleação de precipitados de zircônia tetragonal na matriz cúbica. O aumento do teor de dopante resulta na formação da fase cúbica em solução sólida, estável à temperatura ambiente até o ponto de fusão².

YOSHIMURA et al.^{99 - 101} verificaram que os parâmetros de rede da fase tetragonal aumentam sistematicamente com o aumento do raio iônico das terras raras (R = Nd, Sm, Y, Er, Yb), embora a tetragonalidade (razão *c/a* dos parâmetros de rede) seja relacionada à concentração de estabilizante. Observaram ainda, que a estabilidade da fase tetragonal depende, essencialmente, da concentração de dopante, não sendo função destes íons de terras raras. Estes resultados, realizados em amostras de zircônia estabilizada com até 10 mol% de R₂O₃, preparadas por fusão, seguida de resfriamento rápido, diferem dos realizados por CHANG et al.⁷⁹, em que as amostras foram obtidas por reação em estado sólido. Neste último caso, a fração de fase estabilizada é função da espécie e da concentração do óxido de terra rara (R = Pr, Nd, Sm, Dy, Ho, Yb), uma vez que a formação da solução sólida é menos efetiva nesta condição de processamento.

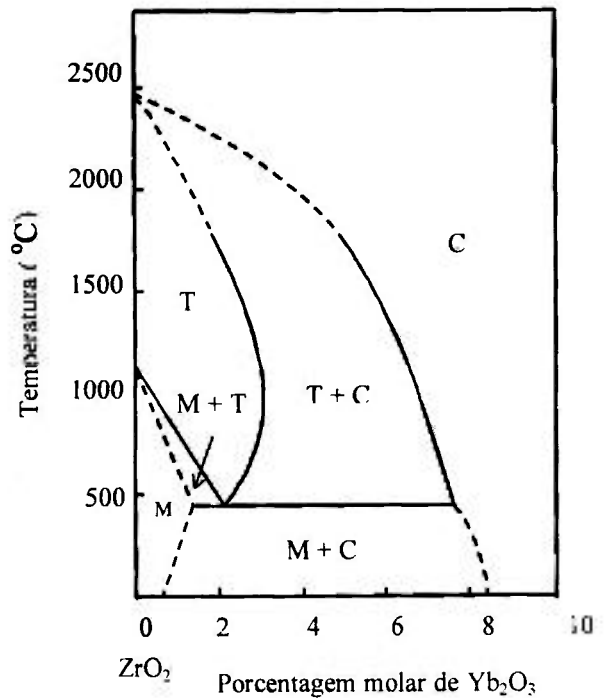
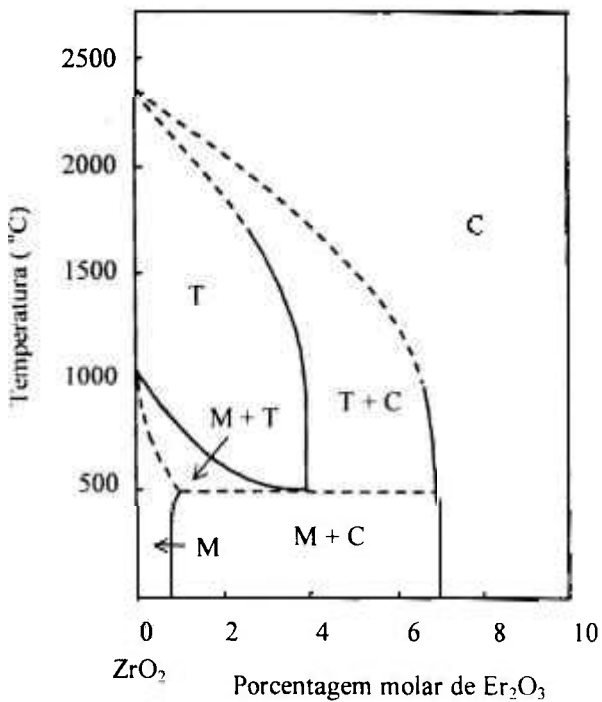
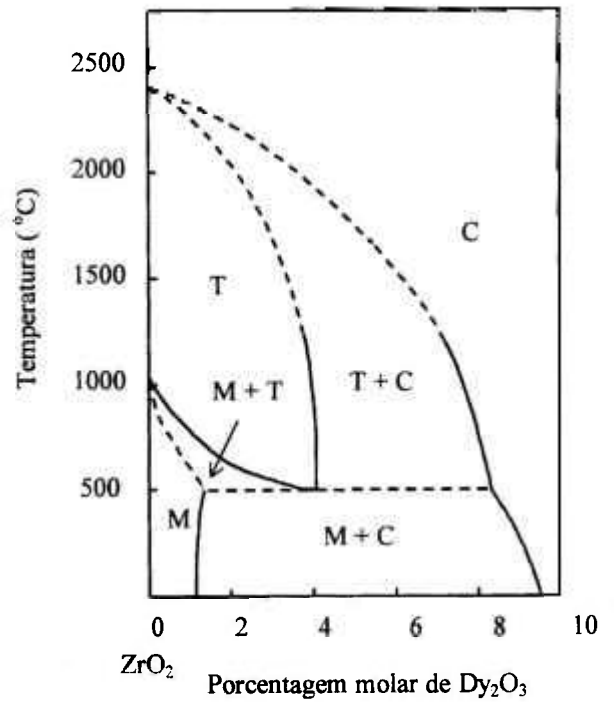
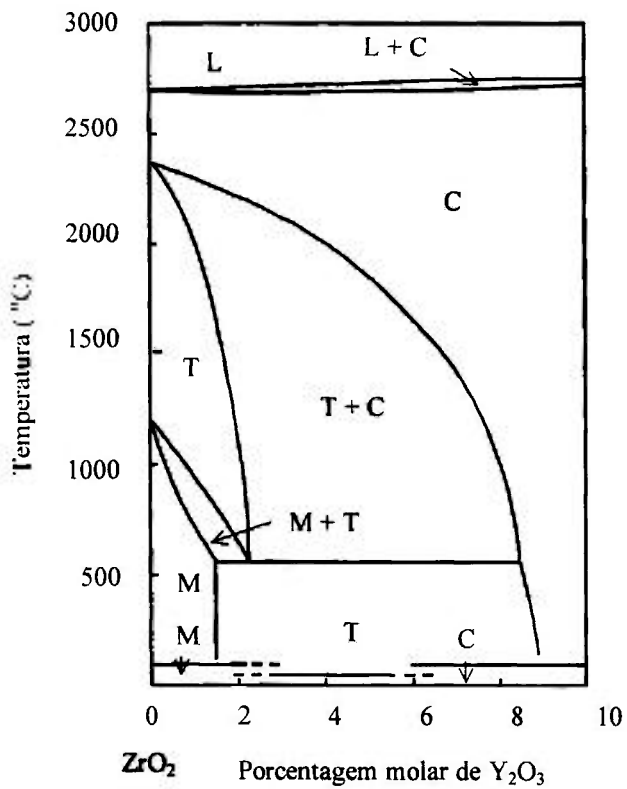


Figura 2.2.4.1: Diagramas de fases de alguns sistemas zircônia - óxidos de terras raras, onde M, T e C representam os campos de existência das fases monoclinica, tetragonal e cúbica, respectivamente ^{9, 15-17}.

LOG et al.¹⁰² verificaram que amostras de zircônia estabilizada com 3 mol% de óxidos puros de terras raras leves e médias (R= La, Pr, Nd, Sm e Gd), preparadas por mistura mecânica e sinterizadas à 1500 °C por 2 horas, apresentam uma maior porcentagem de fase monoclinica, resultando na formação de microtrincas. No caso das amostras de zircônia estabilizada com 3 mol% de óxidos de terras raras pesadas (R = Dy, Er, Y e Yb), a formação da fase tetragonal é predominante. A análise desses resultados sugere que, no caso do emprego de óxidos de terras raras leves como estabilizante da zircônia, a concentração adotada não favorece a formação da fase tetragonal.

ANDRIEVSKAYA e LOPATO¹⁰³, ao realizar um estudo da transformação tetragonal → monoclinica em cerâmicas de zircônia estabilizada com 15 mol% de R₂O₃ (R = La, Nd, Sm, Eu), comprovaram a importância do teor de dopante quando se visa a formação da fase tetragonal. Estes pesquisadores ressaltaram a tendência de formação da fase do tipo pirocloro (Zr₂R₂O₇), quando são utilizados óxidos de terras raras leves para estabilização.

YASHIMA et al.¹⁰⁴ avaliaram o efeito da carga e do tamanho do dopante nos parâmetros de rede da estrutura monoclinica de soluções sólidas ZrO₂ – 2 mol% MO_{n/2} (n = 4 para M = Ce; n = 3 para M = La, Nd, Sm, Y, Er, Yb, Sc; e n = 2 para M = Mg e Ca). As medidas, realizadas pelo método de Rietveld, mostraram que, no caso dos íons trivalentes, os parâmetros a_m , b_m , c_m e o volume da célula aumentam com o aumento do tamanho do íon estabilizante, enquanto o valor do ângulo β diminui. O emprego de íons estabilizantes de valências mais elevadas também contribui para o aumento do volume da célula unitária.

De uma maneira geral, os trabalhos acima referenciados reportam a influência do tipo e concentração de diversos óxidos de terras raras na formação e estabilidade das fases das cerâmicas à base de zircônia. Nos itens a seguir, é ressaltado que esta correlação é fundamental para definição das propriedades desses materiais, especialmente a resistência mecânica, tenacidade à fratura e condutividade iônica.

2.2.5. Propriedades mecânicas de cerâmicas de zircônia estabilizada

A estabilização da fase tetragonal é um pré-requisito para aumento da resistência mecânica e tenacidade à fratura de cerâmicas à base de zircônia. Os dois mecanismos clássicos que explicam a melhora dessas propriedades baseiam-se na *formação de microtrincas* e na *transformação de fase induzida por tensão*¹.

A *formação de microtrincas* pode ser induzida pela presença de grãos de zircônia tetragonal na matriz cerâmica, de tal maneira que, durante o resfriamento da peça sinterizada, ocorra a transformação para a fase monoclinica. Esta expansão induz, ao redor da partícula, um estado de tensão, compressão e formação de microtrincas, que propicia a absorção de energia de uma trinca que está se propagando (figura 2.2.5.1). Aumenta-se, desta forma, a tenacidade da cerâmica.

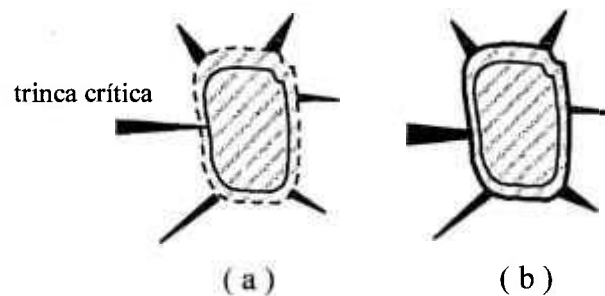


Figura 2.2.5.1: Representação esquemática da *formação de microtrincas* ao redor de uma partícula de zircônia transformada (a) e a absorção da energia de uma trinca em propagação (b)¹.

No *mecanismo de transformação induzida por tensão*, representado na figura 2.2.5.2, os grãos de zircônia tetragonal são mantidos na forma metaestável por meio de forças de compressão da matriz. Durante a propagação de uma trinca ocorre a

formação de um campo de tensões capaz de induzir a transformação martensítica e permitir a expansão volumétrica das partículas transformadas. O aumento de volume dessas partículas e, portanto, a compressão sobre a matriz, dificulta a propagação da trinca.

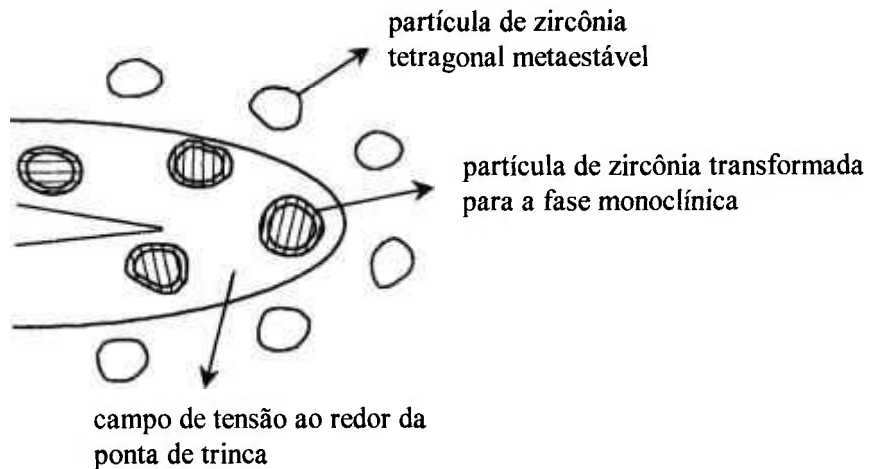


Figura 2.2.5.2: Representação esquemática do *mecanismo de transformação induzida por tensão*¹.

A termodinâmica da transformação tetragonal \rightarrow monoclinica foi estudada por LANGE⁶⁷ considerando-se, inicialmente, o caso de uma partícula esférica tetragonal contida em uma matriz. Durante esta transformação, um estado de tensão é gerado entre a partícula e a matriz, devido às alterações de volume que estão por ocorrer. Nesta situação, a variação de energia livre ($\Delta G_{t \rightarrow m}$) entre estas duas fases, por unidade de volume de material transformado, é dada por:

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = (G_q^m - G_q^t) + (U_d^m - U_d^t) + (U_s^m - U_s^t)$$

ou
$$\Delta G_{t \rightarrow m} = -\Delta G_q + \Delta U_d + \Delta U_s \quad (\text{Eq. 2.2.5.1})$$

sendo:

ΔG_q = variação de energia livre química;

ΔU_d = variação de energia de deformação associada à partícula transformada e à matriz; e

ΔU_s = variação da energia de superfície associada à partícula.

O termo referente à variação de energia livre química é sempre negativo, pois a fase monoclinica é a fase estável na condição em que ocorre a transformação martensítica, ou seja, $G_q^t > G_q^m$. Como a condição para que ocorra a transformação requer que $\Delta G_{t \rightarrow m} \leq 0$, tem-se que:

$$|\Delta G_q| \geq U_d^m + \Delta U_s \quad (\text{considerando-se } U_d^t = 0) \quad (\text{Eq. 2.2.5.2})$$

A energia de deformação (U_d^m) pode aumentar ou diminuir em função das forças atuantes no campo de transformação e no campo de tensão residual inicial, este último decorrente dos processos de fabricação. Assim, caso estejam presentes uma força de compressão, no campo de transformação, e uma força de tensão, no campo de tensão residual, a energia de deformação diminui. De maneira análoga, a energia de deformação aumenta se o campo de tensão residual tiver o mesmo sentido que o campo de transformação. Como esta última situação provoca uma diminuição da temperatura de transformação, é conveniente que este termo seja maximizado aumentando-se as propriedades elásticas da matriz. No caso das cerâmicas à base de zircônia, uma matriz ideal deve apresentar valores elevados de módulo de elasticidade e de expansão térmica.

O termo correspondente à variação de energia de superfície (ΔU_s) é expresso por unidade de volume de uma partícula esférica, segundo a relação ⁶⁷ :

$$\Delta U_s = \frac{A_m \gamma_m - A_t \gamma_t}{V} - \frac{6 (\gamma_m - g_s \gamma_t)}{D} \quad (\text{Eq. 2.2.5.3})$$

sendo:

A_m e A_t = áreas das superfícies interfaciais das fases monoclinica e tetragonal;

γ_m e γ_t = energias específicas de interface dos estados transformado (m) e não-transformado (t);

V = volume transformado = $(\pi D^3) / 6$;

D = diâmetro da partícula transformada; e

$g_s = A_t / A_m$.

A partir da equação 2.2.5.3, LANGE ⁶⁷ demonstrou que a variação de energia de superfície é função do tamanho da partícula, existindo, portanto, um diâmetro crítico de partícula (D_c) acima do qual é verificada a transformação tetragonal→monoclinica, quando $\Delta G_{t \rightarrow m} \leq 0$. Assim, o diâmetro crítico é dado por:

$$D \geq D_c = \frac{6(\gamma_m - g_s \gamma_t)}{|\Delta G_q| - \Delta U_d} \quad (\text{Eq. 2.2.5.4})$$

Esta previsão foi confirmada por LANGE ⁶⁸ em estudos experimentais, onde foi verificado que o tamanho crítico de grão aumenta de 0,1 para 1 μ m, com o incremento do teor de ítria na zircônia de 1,5 para 3 mol%. Observou-se também que a retenção de 90% da fase tetragonal, à temperatura ambiente, só é possível quando a concentração de ítria for superior a 3 mol%, condição esta em que se inicia a formação de fase cúbica (figura 2.2.5.3). Por sua vez, o fator de intensidade de tensão crítica (K_c) decresce de 6,3 para 3,0 MPa.m^{1/2}, à medida que diminui a fração de fase tetragonal, devido à formação de fase cúbica não-transformável martensiticamente (figura 2.2.5.4).

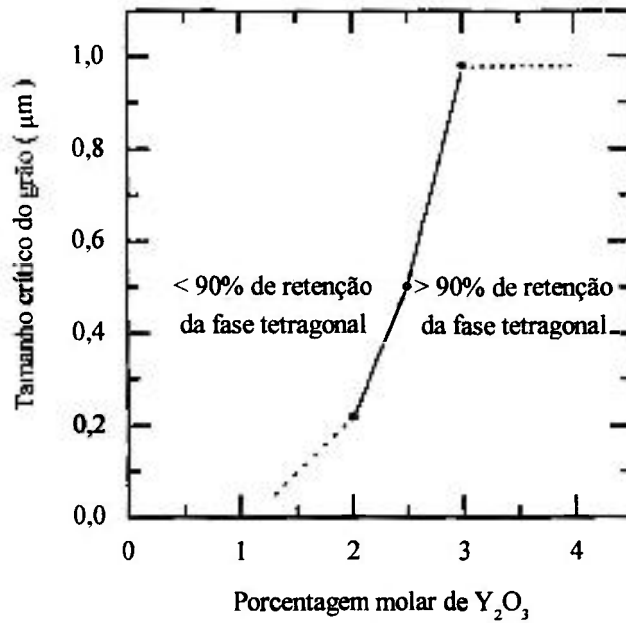


Figura 2.2.5.3: Tamanho crítico de grão em função da porcentagem molar de ítria, empregada para estabilização da zircônia ⁶⁸.

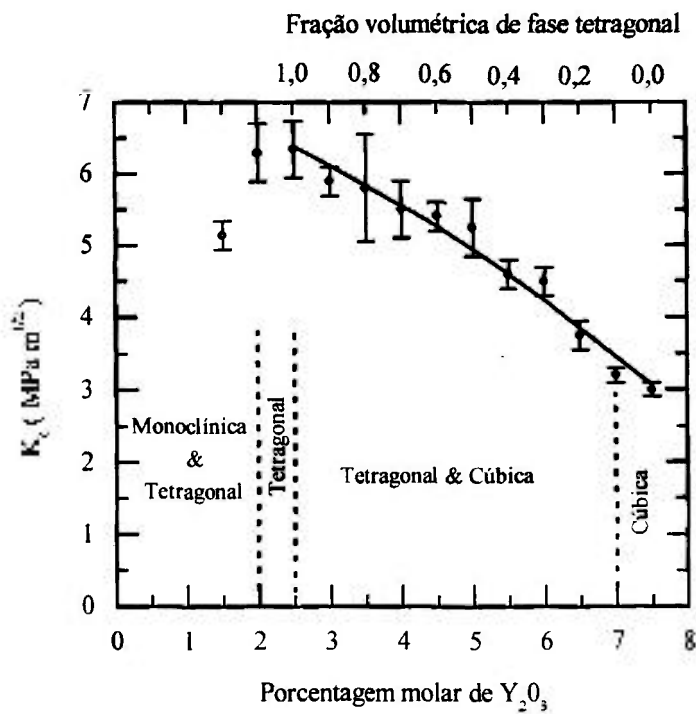


Figura 2.2.5.4: Tenacidade à fratura em função da porcentagem molar de ítria, empregada para estabilização da zircônia ⁶⁸.

LANGE ⁶⁹ também correlacionou a dependência do tamanho de grão com a fase estabilizada da zircônia, em uma faixa mais ampla de adição de ítria (0 a 6,6 mol%), empregando-se, neste caso, o processo de decomposição térmica das soluções clorídricas de zircônio e de ítrio, em substituição à mistura mecânica dos óxidos. Pode-se observar, na figura 2.2.5.5, que nas condições empregadas ocorre uma diminuição do tamanho de grão, quando o teor de ítria situa-se na faixa de 0,8 a 1,4 mol%. Valores relativamente pequenos de tamanho de grão são observados no campo de existência da fase tetragonal (1,4 a 4,5 mol % de ítria), aumentando quando somente a fase cúbica está presente (6,6 mol% de ítria).

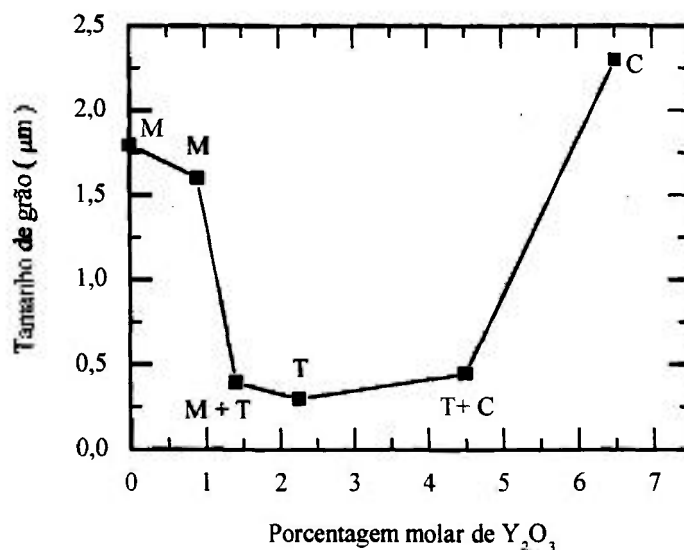


Figura 2.2.5.5: Tamanho de grão em função da porcentagem molar de ítria, empregada para estabilização da zircônia, em que M, T e C representam a presença das fases monoclínica, tetragonal e cúbica, respectivamente ⁶⁹.

O aumento do tamanho de grão, em cerâmicas de zircônia cúbica, foi explicado por RÜHLE, CLAUSSEN e HEUER ⁹⁶ como sendo conseqüência da dificuldade de nucleação desta fase durante a sinterização. Neste caso, o transporte de material para o contorno de grão de estrutura cúbica ocorre mais rapidamente que a nucleação de um novo grão.

Considerando-se esses resultados, verifica-se que existe um compromisso entre o valor máximo de tenacidade à fratura e a porcentagem de ítria adicionada à zircônia. Se o teor de ítria for muito baixo (< 2 mol%), pode ocorrer a transformação espontânea para a fase monoclinica, diminuindo a tenacidade. Por outro lado, aumentando-se a porcentagem de ítria para valores superiores a 3 mol%, inicia-se a formação de fase cúbica, que também contribui para a diminuição da tenacidade. É por este motivo que os pós comerciais de Y-TZP, para aplicações estruturais, apresentam, em suas composições, teores de ítria na faixa de 2 a 3 mol% ².

BASANI ¹⁰⁵ avaliou a influência da microestrutura na tenacidade à fratura de cerâmicas de zircônia estabilizada com 2 e 3 mol% de ítria, preparadas a partir de pós comerciais sintetizados pela técnica de co-precipitação. Nesse estudo as amostras foram sinterizadas no intervalo de temperatura entre 1400 e 1500 °C, por 1 a 5 horas. Para determinação da tenacidade à fratura foram utilizados os métodos de barra entalhada e de impressão Vickers, analisando-se os diversos modelos existentes na literatura. Nas condições adotadas foram obtidas cerâmicas com densidades relativas superiores a 97% e tamanho de grão na faixa de 0,24 a 0,57 μm . A estabilização com 2 mol% de ítria favorece o aumento da tenacidade à fratura devido à maior facilidade da transformação tetragonal \rightarrow monoclinica durante a sollicitação mecânica.

SING et al. ¹⁰⁶ estudaram o comportamento de densificação e o efeito do tamanho de grãos de cerâmicas Y-TZP na definição dos valores de tenacidade à fratura, quando são utilizados pós sintetizados pela técnica de recobrimento (2,5 Y-TZP, procedência Tioxide) e por co-precipitação (2,5 e 3 Y-TZP, procedência Tosoh). Nesse trabalho, a sinterização foi realizada na faixa de temperatura entre 1350 e 1600 °C, por 2 a 50 horas. Os resultados obtidos mostram que, partindo-se de pós co-precipitados, é possível a obtenção de cerâmicas densas ($> 98\%$ DT), em uma ampla faixa de temperatura e tempo de sinterização. O crescimento dos grãos, por sua vez, foi sensível a essas variáveis, situando-se entre 0,2 e 0,98 μm . Os valores de tenacidade à fratura (K_{IC}) corresponderam a 5 MPa.m ^{1/2}, para amostras com tamanho de grãos entre 0,5 e 0,8 μm , e 10,2 MPa.m ^{1/2} no caso de tamanho de grãos da ordem de

0,98 μm . Este comportamento é explicado pela maior estabilidade da fase tetragonal em grãos de menor tamanho, evitando o mecanismo de reforço por transformação. Para as cerâmicas cujos pós foram obtidos por recobrimento, não foi observada a redução dos valores de tenacidade à fratura para grãos de menor tamanho. A elevada tenacidade à fratura ($> 12 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) foi atribuída à heterogeneidade na distribuição do agente estabilizante nos pós de partida, que favorece a transformação tetragonal \rightarrow monoclinica no material sinterizado a temperaturas relativamente baixas ($1350 \text{ }^\circ\text{C}$). O aumento da temperatura de sinterização contribui para a mobilidade da ítria, aumentando a estabilidade da fase tetragonal.

Em estudo semelhante, COTTOM e MAYO ¹⁰⁷ compararam os valores de tenacidade à fratura de cerâmicas de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria, constituídas por grãos submicrométricos (220 - 390 nm) e nanométricos (16 - 55 nm). Os insumos de partida foram produzidos em escala industrial (procedência Tosoh) e em laboratório pela técnica de co-precipitação. Com o objetivo de verificar a influência da densidade dos produtos sinterizados, nos resultados de tenacidade à fratura, as amostras compactadas foram sinterizadas em diferentes condições de tempo e temperatura. Também neste caso, observou-se que, nas faixas estudadas de tamanho de grão e de densidade (55 - 400 nm; 90 - 100% DT), os valores de tenacidade à fratura são relativamente baixos (2,5 - 4,5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), diferenciando-se das amostras com tamanho de grão da ordem 1,4 μm , cuja densidade relativa é superior a 99 % (8,4 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$).

A correlação entre densificação e a transformação tetragonal \rightarrow monoclinica, após testes de impressão Vickers, em cerâmicas Y-TZP, foi estudada por SHI et al. ¹⁰⁸. As amostras avaliadas, preparadas a partir de pós co-precipitados, foram pré-sinterizadas a $750 \text{ }^\circ\text{C}$, por 2 horas, e sinterizadas a 1450 e $1550 \text{ }^\circ\text{C}$, por 2 horas. Foi verificado que o aumento da temperatura de sinterização contribui para o aumento da densidade e da tenacidade à fratura da cerâmica ($> 96 \text{ } \%$ DT e $10,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), consequência do maior volume de fase transformada ($t \rightarrow m$).

RUIZ e READEY ¹⁰⁹ também avaliaram a influência da microestrutura na tenacidade à fratura da Y-TZP. O procedimento experimental adotado consistiu na sinterização das peças cerâmicas, a 1450 °C por 2 horas, submetendo-as posteriormente a tratamentos térmicos a temperaturas entre 1550 e 1850 °C. Promoveu-se, desta forma, o crescimento dos grãos de 0,5 para 10 µm. Verificou-se que os grãos com tamanho superior a 5 – 6 µm, obtidos a 1850 °C, transformam-se espontaneamente para a fase monoclinica. A estrutura tetragonal e/ou cúbica é mantida a temperaturas inferiores a 1750 °C. Os valores de tenacidade à fratura, por sua vez, aumentam de 4 para 10 MPa.m ^{1/2}, na faixa de temperatura entre 1550 e 1750 °C, onde o tamanho de grão varia de 0,6 a 5 µm. O elevado valor de tamanho crítico de grão é justificado pela presença da fase cúbica, que diminui a energia de deformação decorrente da expansão térmica da matriz tetragonal.

Alguns resultados obtidos nos trabalhos acima discutidos são apresentados na tabela 2.2.5.1. Conforme já mencionado, a redução dos valores de tenacidade à fratura dos grãos de menor tamanho geralmente ocorre devido à grande estabilidade da fase tetragonal, que inibe o mecanismo de reforço por transformação. Apesar deste fato, deve-se considerar que a estabilidade da fase tetragonal apresenta vantagens relacionadas à minimização da degradação térmica das propriedades mecânicas, a baixas temperaturas (< 500 °C), especialmente na presença de umidade ^{81, 110-112}.

Tabela 2.2.5.1: Densidade, tamanho de grão, dureza e tenacidade à fratura das cerâmicas 3Y – TZP, preparadas a partir de pós comerciais.

Referência	Procedência do pó	Densidade (% ρ teórica)	Tamanho de grão (µm)	H _v (GPa)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
105	Toyo Soda*	99	0,4	13,3	6,0 - 7,0
106	Tosoh	>98	0,5	13,2	5,1
107	Tosoh	>99	0,2 – 0,4	15	3,4
109	Zirconia Sales of America	>99	0,3	12,7	5,8
		>98	0,6	12,2	8,3

* atual Tosoh

No processamento de cerâmicas Y - TZP, também deve ser considerado que a presença de impurezas como sílica e alumina, decorrentes das etapas de abertura dos minérios de partida e das etapas de processamento adotadas (por exemplo: moagem), pode prejudicar o desempenho desses materiais. Esses dois óxidos migram para o contorno de grão, durante a sinterização, conduzindo à formação de uma fase vítrea no sistema ternário ($\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$). Um filme fino desta fase no contorno de grão acomoda as tensões residuais que ocorrem durante o resfriamento, mas, por outro lado, reduz a tenacidade do material ¹¹³⁻¹¹⁶. Tendo em vista esta limitação, grande parte dos processos de fabricação de cerâmicas de alto desempenho utilizam matérias-primas de pureza elevada.

2.2.6. Condutividade elétrica de cerâmicas de zircônia estabilizada

A condutividade elétrica total de uma cerâmica (σ_t) é dada pela soma da condutividade iônica (σ_i) e da condutividade eletrônica (σ_e), ou seja, $\sigma_t = \sigma_i + \sigma_e$. No caso da zircônia, a contribuição relativa de cada uma das parcelas na condutividade total é definida pelo tipo e concentração do óxido estabilizante ¹.

A adição crescente de óxidos de metais di e trivalentes, como a cálcia, magnésia ou ítria à zircônia, acentua a condutividade iônica, diminuindo a condutividade eletrônica, até que numa dada concentração, que depende do aditivo, a zircônia torna-se predominantemente um condutor iônico. Utilizando-se óxidos de metais tetra e pentavalentes, como por exemplo, os óxidos de cério, térbio e de tântalo, a zircônia torna-se também um condutor eletrônico ¹.

Este comportamento está relacionado à geração, durante o processo de estabilização da zircônia, de defeitos que propiciam a formação de condutores iônicos e eletrônicos (tipo n ou p). Assim, quando o íon Zr^{4+} é substituído por dopantes di e trivalentes, os defeitos iônicos devem-se à formação de vacâncias de oxigênio, enquanto

nos casos em que o dopante apresenta valência igual ou superior ao zircônio, ocorre a mobilidade de elétrons. A condução mista é observada quando parte dos estabilizantes, tetra e pentavalentes, é reduzida durante as etapas de tratamento térmico do material ^{86, 117-119}.

Em diversas soluções sólidas à base de zircônia observa-se que a condutividade pode ser maximizada otimizando-se a concentração de estabilizante. Este aspecto pode ser visualizado nas isotermas, obtidas a 800 °C, apresentadas na figura 2.2.6.1. Geralmente é aceito que a máxima condutividade iônica corresponde à quantidade mínima de dopante para estabilização da fase cúbica ^{120, 121}.

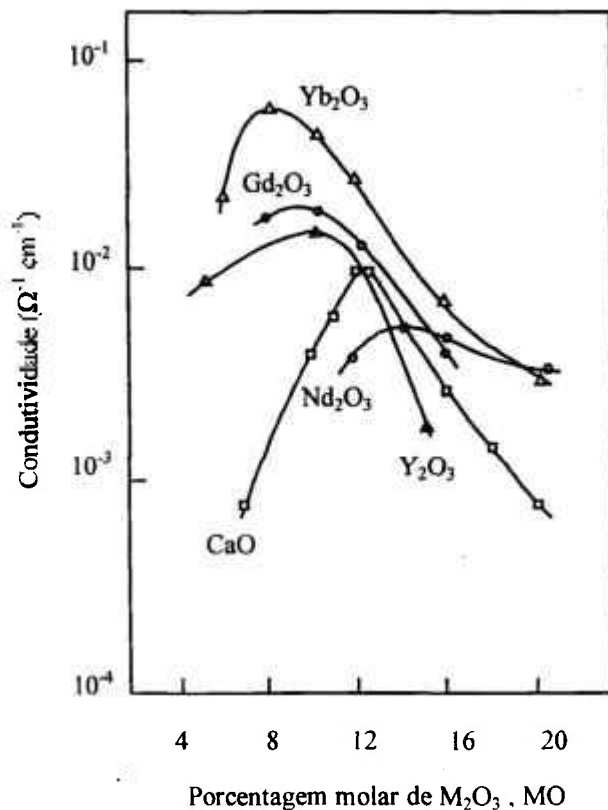


Figura 2.2.6.1: Condutividade iônica de cerâmicas à base de zircônia, em função da concentração de estabilizante ($T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$) ¹²⁰.

IOFFE et al. ¹²² explicaram esta observação experimental como sendo decorrente da concentração de defeitos e suas interações, ou seja, o número de vacâncias aumenta com o aumento da concentração de estabilizante, até que a fase cúbica seja formada. O aumento adicional de estabilizante promove a interação entre os defeitos, diminuindo o número de vacâncias livres e, por consequência, a condutividade.

BADWAL ¹²¹ verificou, em cerâmicas de zircônia - ítria, que somente a temperaturas elevadas ($T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), pode-se definir a concentração de dopante, correspondente à condutividade máxima (figura 2.2.6.2a). A temperaturas relativamente baixas ($T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$), os valores de condutividade são muito próximos até 8 mol% de ítria, decrescendo rapidamente em concentrações mais elevadas (figura 2.2.6.2b). Como a contribuição relativa da resistividade dos contornos de grão diminui com o aumento da temperatura, os dados obtidos a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, para o material policristalino, provavelmente representam a condutividade intragranular.

A degradação das propriedades elétricas das cerâmicas à base de zircônia refere-se, geralmente, ao decréscimo da condutividade iônica, a uma dada temperatura, em função do tempo. Os principais fatores que provocam esta perda incluem a ordenação dos cátions ou ânions na sub-rede correspondente e a decomposição de fases metaestáveis. Esses processos variam com o tempo, pois ambos estão associados à difusão e rearranjo dos cátions e/ou ânions na rede. Em cerâmicas CSZ, a redução da condutividade só tem sido observada a temperaturas elevadas, pois, a temperaturas inferiores a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, a cinética desses processos é muito lenta. No caso do sistema zircônia - ítria, o emprego de 9 mol% de dopante reduz esta degradação ^{121, 123}.

Resultados obtidos por espectroscopia de impedância comprovam que, a temperaturas da ordem de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, a resistividade elétrica intragranular de cerâmicas de Y - TZP é inferior aos valores observados para cerâmicas Y - PSZ e Y - CSZ. A condutividade total das cerâmicas Y - TZP, no entanto, é inferior devido à alta densidade de contornos de grão presentes nas cerâmicas de zircônia tetragonal ^{123 - 127}.

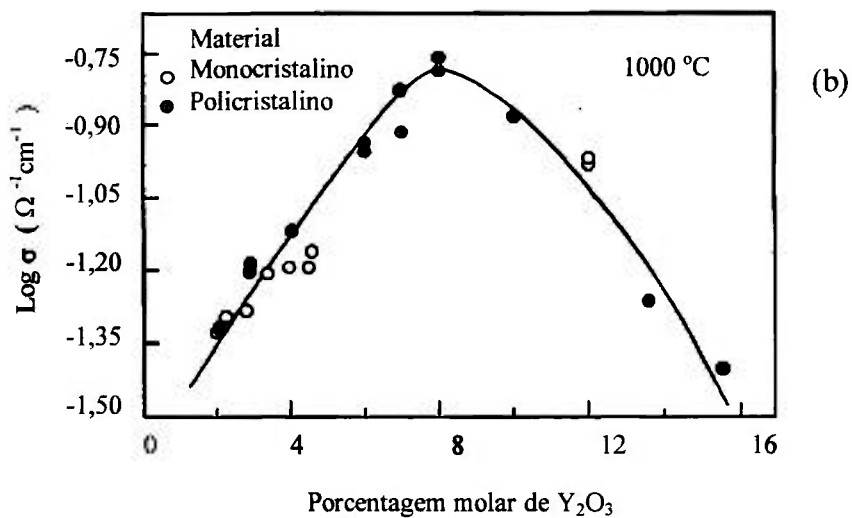
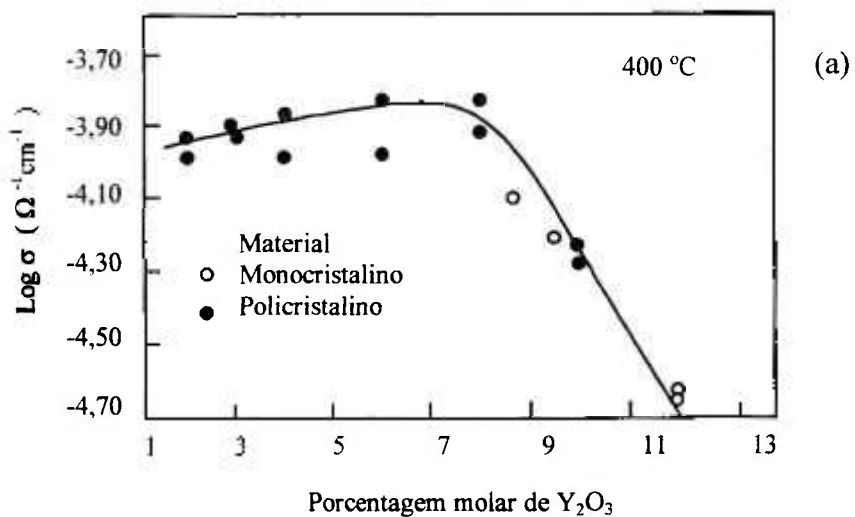


Figura 2.2.6.2: Condutividade iônica de cerâmicas de zircônia - ítria, em função do teor de dopante ¹²¹: (a) 400 °C e (b) 1000 °C.

Como consequência da boa resistência mecânica da Y - TZP, estudos recentes têm procurado melhorar o desempenho desses materiais como condutor iônico ^{128 - 131}. Destacam-se, para esta finalidade, as cerâmicas constituídas por grãos nanométricos, em que é minimizada a degradação térmica da fase tetragonal, a baixas temperaturas (< 500 °C) ¹¹¹. Outra vantagem dessas cerâmicas é a possibilidade de uma melhor distribuição das impurezas que contribuem para o bloqueio nos contornos de grão, reduzindo, desta forma, a resistividade nas regiões de interface ¹³⁰. As etapas de processamento também devem ser otimizadas para evitar a presença de microtrincas, poros e fases pouco condutoras ou isolantes ^{132 - 135}.

Como já citado anteriormente, impurezas como sílica e alumina, que podem estar presentes nos pós de zircônia estabilizada, migram para os contornos de grão formando uma fase vítrea ¹¹³⁻¹¹⁶. A presença desta fase aumenta a resistividade intergranular, conduzindo à diminuição da condutividade total da cerâmica. No entanto, tem sido demonstrado que o efeito deletério da sílica é muito superior na ausência de alumina. Isto ocorre pois a alumina é capaz de reagir com a sílica, formando um silicato estável, que diminui a resistividade dos contornos de grão ¹²¹.

BUTLER ¹³⁶ observou que a adição de 0,98 e 2,68 mol% de alumina, em pós de zircônia estabilizada contendo um teor elevado de sílica (> 0,3 mol%), elimina este contaminante dos contornos de grão. Neste caso, ocorre a formação de inclusões intragranulares de alumina, enriquecidas em zircônio e silício.

Os primeiros estudos de correlação entre o raio iônico do íon estabilizante da zircônia e a condutividade elétrica do eletrólito foram publicados por STRICKLER e CARLSON ¹⁹. Foram realizadas medidas de condutividade elétrica de cerâmicas de zircônia estabilizada com 6 a 24 mol% de óxidos de lantânio, samário, ítrio, itérbio e escândio, tendo sido verificado que a condutividade decresce com o aumento do raio iônico do estabilizante, ou seja, do escândio para o lantânio.

Posteriormente, STAFFORD et al. ²⁰ determinaram a condutividade iônica de cerâmicas de zircônia estabilizada com 12 mol% de óxidos puros de neodímio, gadolínio, ítrio e itérbio, utilizando-se a técnica de espectroscopia de impedância. Conforme já havia sido previsto por STRICKLER e CARLSON ¹⁹, os resultados obtidos, apresentados na figura 2.2.6.3, indicam que a condutividade iônica aumenta com o decréscimo do raio iônico enquanto a energia de ativação, requerida pelo processo de condução, diminui.

Em estudo mais recente, ARACHI et al. ¹³⁷ avaliaram a condutividade elétrica de diversos sistemas binários zircônia - óxidos de terras raras, cujos pós foram preparados pela técnica de co-precipitação de hidróxidos. Observa-se, na figura 2.2.6.4, que a pequena variação entre os valores de raio iônico dos íons trivalentes de ítrio e de terras raras pesadas conduz à proximidade da condutividade dessas cerâmicas.

A literatura também reporta a influência do raio iônico nas propriedades elétricas de sistemas ternários. CIACCHI e BADWAL ¹³⁸ estudaram o sistema $Y_2O_3 - Sc_2O_3 - ZrO_2$, fixando-se a concentração total da mistura de estabilizantes em 8 mol%. Verificaram que, na faixa de temperatura de 300 a 1000 °C, a condutividade iônica decresce com a adição de ítria, confirmando o fato de que a estabilização da zircônia com íons de maior tamanho prejudica a condução das vacâncias de oxigênio. Um comportamento similar foi observado para o sistema $Y_2O_3 - Yb_2O_3 - ZrO_2$, nos estudos realizados anteriormente por CORMAN e STUBICAN ¹³⁹.

O decréscimo da condutividade iônica e o aumento da energia de ativação, para íons dopantes de maior tamanho, têm sido considerados consequência do efeito estérico de bloqueio, isto é, a migração das vacâncias é mais facilmente bloqueada por cátions maiores. Entretanto, este modelo só pode ser aplicado para soluções sólidas diluídas, onde as vacâncias movimentam-se livremente. Em concentrações elevadas de dopante, ocorrem interações entre as vacâncias que afetam os valores de energia de ativação ¹²¹.

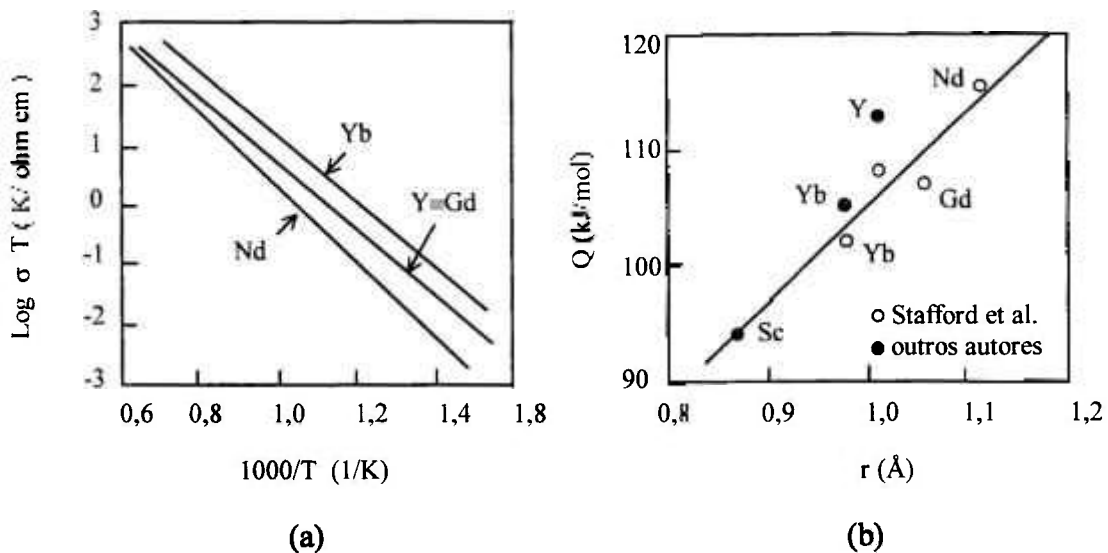


Figura 2.2.6.3: Resultados experimentais, obtidos por STAFFORD et al. ²⁰, para sistemas binários zircônia - 12 mol% de óxidos de terras raras: (a) curvas de Arrhenius e (b) energia de ativação em função do raio iônico do estabilizante .

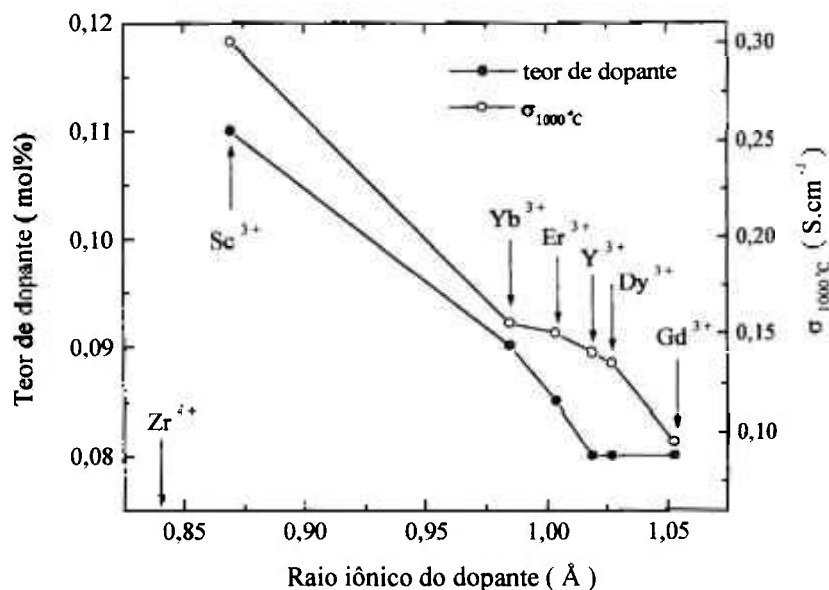


Figura 2.2.6.4: Condutividade elétrica, a 1000 °C, de diversas cerâmicas de zircônia estabilizada com óxidos de terras raras, em função do teor e do raio iônico do estabilizante ¹³⁷.

Quanto à influência da presença de mistura de óxidos de terras raras pesadas em cerâmicas de zircônia - ítria, DE SOUZA et al.²⁵ verificaram que esta favorece o aumento da condutividade iônica total da cerâmica, devido à segregação de sílica e alumina para os contornos de grão, sobretudo para os pontos triplos. Na presença de fase vítrea, a adição de íons de terras raras de tamanho menor que o de ítrio contribui para o aumento da condutividade intragranular, pois é evitada a desestabilização da zircônia com o menor arraste deste íon para os contornos de grão^{140, 141}.

SANTOS²⁶ observou que a preparação de cerâmicas de zircônia, utilizando-se mistura de terras raras contendo cerca de 77% em massa de ítria, 21% de óxidos de terras raras pesadas e 2% de óxidos de terras leves e médias, permite a obtenção de peças densas que apresentam microestrutura e condutividade iônica comparáveis às obtidas para o sistema zircônia - ítria. Entretanto, a substituição do óxido de ítrio puro pela mistura de terras raras provoca perdas na condutividade intragranular, atribuídas à menor concentração de vacâncias aniônicas nas soluções estabilizadas com a mistura. Essas perdas variaram entre 13 e 28% para a faixa de concentração estudada (5,4 a 9 mol% de estabilizante).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental, adotado para síntese, processamento e caracterização de cerâmicas de zircônia estabilizada com 3 e 9 mol% de ítria de elevada pureza ou na forma de concentrados deste óxido, é apresentado no fluxograma da figura 3.1, detalhado nos itens a seguir.

3.1. Matérias-primas

Os pós de zircônia estabilizada foram preparados pela rota de co-precipitação de hidróxidos, em meio amoniacal, partindo-se das seguintes matérias-primas:

- *solução de oxiclureto de zircônio*, obtida pela dissolução do hidróxido de zircônio, com pureza 99,5% em massa de $ZrO_2 + HfO_2$, produzido na Usina Piloto de Produção de Zircônio do IPEN pelo processo de decomposição da zirconita por fusão alcalina, seguido de purificação por precipitação do sulfato básico de zircônio;
- *concentrado de ítria*, obtido por extração com solventes em meio clorídrico^{35, 36}, contendo, em massa, 85% de Y_2O_3 , 8,5% de Dy_2O_3 , 4,2% de Er_2O_3 , 1,8% de Ho_2O_3 , 0,3% de Yb_2O_3 e 0,2% de Tb_4O_7 ; e
- *soluções clorídricas de terras raras*, obtidas por dissolução dos óxidos de ítrio, térbio, disprósio, érbio, hólmio e itérbio, com pureza superior a 99,9% em massa, de procedência Aldrich.

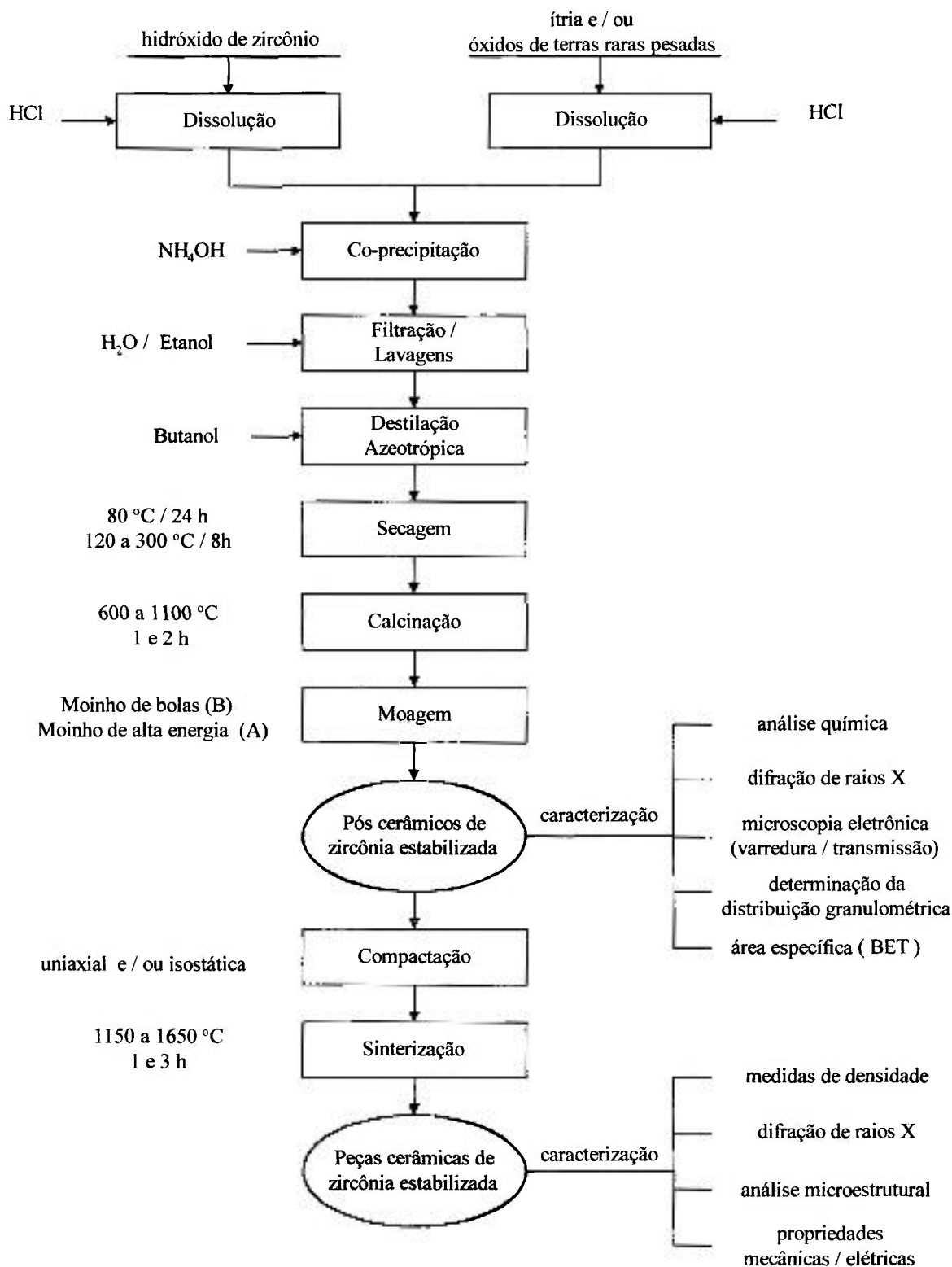


Figura 3.1: Fluxograma esquemático da metodologia adotada para síntese, processamento e caracterização de cerâmicas de zircônia estabilizada.

3.2. Síntese dos pós

A co-precipitação dos hidróxidos mistos de zircônio e de terras raras foi realizada com hidróxido de amônio 3 molar, fixando-se a concentração de óxidos, na solução de partida, em 35 g.L^{-1} . Para garantir a máxima precipitação dos hidróxidos, a solução de metais foi pulverizada no agente precipitante, mantendo-se em 10 o valor de pH ²⁴.

Os precipitados obtidos foram filtrados e lavados com água destilada até a eliminação de íons cloreto (teste realizado com AgNO_3). Em seguida, os precipitados foram submetidos a tratamentos com líquidos orgânicos visando minimizar, após secagem, a formação de aglomerados fortes, decorrentes de forças capilares, pontes de hidrogênio ou cargas eletrostáticas existentes entre as partículas hidratadas ^{142 - 144}. Este procedimento consiste na lavagem do gel com etanol e posterior tratamento, com butanol, por destilação azeotrópica. Neste último caso, a remoção da água residual do precipitado inicia-se a $92,25 \text{ }^\circ\text{C}$, quando ocorre a formação da mistura azeotrópica butanol - água. Como o ponto de ebulição do butanol é elevado ($117,5 \text{ }^\circ\text{C}$), a água é totalmente removida do precipitado antes que todo solvente seja evaporado ²⁷. Os grânulos obtidos foram então desagregados em almofariz de ágata e mantidos em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas.

As amostras de hidróxido de zircônio, co-precipitadas com 3 e 9 mol% de ítria de pureza elevada, foram calcinadas na faixa de temperatura entre 600 e $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, por 1 e 2 horas, e submetidas à moagem em etanol por 4 horas, em moinho de alta energia do tipo atritor (A). A etapa de secagem dos pós moídos foi realizada em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, por 24 horas, e na faixa de temperatura entre 120 e $300 \text{ }^\circ\text{C}$, por 8 horas.

Os experimentos de otimização das etapas de processamento foram realizados com os pós de zircônia estabilizada com ítria de elevada pureza e com concentrado de ítria obtido por extração com solventes. Esses pós foram submetidos à moagem em

etanol, em moinho de alta energia (A) por 4 horas, ou em moinho de bolas (B) por 16 horas. Para preenchimento dos potes de moagem foram mantidas as proporções 1:1:0,8, relativas ao volume de pó, etanol e meios de moagem de zircônia - ítria, respectivamente. As condições de moagem, acima citadas, foram definidas em experimentos preliminares.

A relação dos pós de zircônia estabilizada com ítria é apresentada na tabela 3.2.1.

Tabela 3.2.1: Codificação das amostras de zircônia estabilizada com ítria e concentrados deste óxido.

Concentração e procedência do óxido estabilizante	Codificação das amostras	
	[Y ₂ O ₃ + R ₂ O ₃]	
	3 mol%	9 mol%
Y ₂ O ₃ 99,9% em massa - Aldrich	3P	9P
Y ₂ O ₃ 85% em massa - extração com solventes	3M1	9M1
Y ₂ O ₃ 95% em massa - mistura sintética	3M2	9M2
Y ₂ O ₃ 85% em massa - mistura sintética	3M3Dy	9M3Dy
Y ₂ O ₃ 85% em massa - mistura sintética	3M3Er	9M3Er
Y ₂ O ₃ 85% em massa - mistura sintética	3M3Ho	9M3Ho
Y ₂ O ₃ 85% em massa - mistura sintética	3M3Yb	9M3Yb
Y ₂ O ₃ 85% em massa - mistura sintética	3M3Tb	9M3Tb
Y ₂ O ₃ 74% em massa - mistura sintética	3M4Tb	9M4Tb

As amostras 3P e 9P foram estabilizadas com ítria de elevada pureza e as de código M1 correspondem à estabilização com o concentrado contendo 85% em massa de ítria, preparado por extração com solventes. O concentrado M2 refere-se à mistura sintética contendo, em massa, 95% de Y₂O₃, 2,8% de Dy₂O₃, 1,4% de Er₂O₃, 0,6% de Ho₂O₃, 0,1% de Yb₂O₃ e 0,1% de Tb₄O₇. Para a verificação da influência de cada elemento de terra rara pesada, as amostras de código M3 simulam o emprego do concentrado contendo 85% em massa de ítria em sistemas ternários zircônia-ítria-disprósia, zircônia-ítria-érbia, zircônia-ítria-hólmia, zircônia-ítria-itérbia e

zircônia-ítria-térbia. Devido à valência diferenciada do térbio, que provoca uma discrepância da massa molecular do óxido resultante, em relação aos demais elementos da série, foram sintetizadas duas misturas para a observação da influência desta terra rara. Conforme apresentado na tabela 3.2.2, as composições molares das amostras das séries 3M3 e 9M3 (0,29 e 0,87 mol% de R_2O_3 , respectivamente) são observadas para as amostras 3M4Tb e 9M4Tb, que foram estabilizadas com uma mistura contendo, em massa, 74% de ítria e 26% de térbia. O raio iônico médio dos estabilizantes, estimado a partir da relação mássica dos constituintes, encontra-se na tabela 3.2.3.

Tabela 3.2.2: Composição molar nominal dos óxidos de terras raras nas amostras de zircônia estabilizada.

Código da amostra	Composição (mol %)					
	Y_2O_3	Dy_2O_3	Er_2O_3	Ho_2O_3	Yb_2O_3	Tb_4O_7
3P	3,00	—	—	—	—	—
3M1	2,72	0,18	0,04	0,04	<0,01	<0,01
3M2	2,90	0,05	0,04	0,01	<0,01	<0,01
3M3Dy	2,71	0,29	—	—	—	—
3M3Er	2,71	—	0,29	—	—	—
3M3Ho	2,71	—	—	0,29	—	—
3M3Yb	2,71	—	—	—	0,29	—
3M3Tb	2,85	—	—	—	—	0,15
3M4Tb	2,71	—	—	—	—	0,29
9P	9,00	—	—	—	—	—
9M1	8,10	0,50	0,23	0,10	0,02	0,01
9M2	8,73	0,15	0,08	0,04	<0,01	<0,01
9M3Dy	8,13	0,87	—	—	—	—
9M3Er	8,15	—	0,85	—	—	—
9M3Ho	8,14	—	—	0,86	—	—
9M3Yb	8,17	—	—	—	0,83	—
9M3Tb	8,56	—	—	—	—	0,46
9M4Tb	8,13	—	—	—	—	0,87

Tabela 3.2.3: Raio iônico médio dos estabilizantes das amostras de zircônia.

Raio iônico médio dos íons trivalentes (Å)								
P	M1	M2	M3Dy	M3Er	M3Ho	M3Yb	M3Tb	M4Tb
1,019	1,012	1,019	1,020	1,017	1,018	1,013	1,022	1,025

3.3. Caracterização dos pós

Os hidróxidos co-precipitados, obtidos após secagem, foram caracterizados por *análise termogravimétrica e análise térmica diferencial* (STA 409, Netzsch) para observação do comportamento de cristalização dos óxidos. Por sua vez, a caracterização química e física dos pós calcinados e moídos de zircônia estabilizada foi realizada empregando-se as técnicas abaixo relacionadas.

- *Fluorescência de raios X* (RIX 3000, Rigaku), para determinação dos teores de zircônio, ítrio, terras raras pesadas e impurezas metálicas, como ferro, silício e alumínio.
- *Difração de raios X* (DMAX 2000, Rigaku), para identificação e quantificação das fases cristalinas presentes, pelo emprego do método de Rietveld⁸⁰. As análises foram realizadas com radiação Cu-K α e os dados foram coletados na faixa de 2 θ entre 10 e 140°, com passo de 0,02° e tempo de contagem de 8 segundos por passo.
- *Deteção da radiação infravermelho dos produtos de combustão* (CS-400, Leco), para análise do teor residual de carbono e enxofre nos óxidos.
- *Adsorção gasosa* (BET Quantachrome, Nova 1200), para medidas de área de superfície específica.
- *Difração a laser* (Cilas granulometer), para determinação da distribuição granulométrica das partículas ou aglomerados.
- *Microscopia eletrônica de varredura* (XL30, Philips), para observação da forma das partículas e dos aglomerados.
- *Microscopia eletrônica de transmissão* (200-C, JEOL), para observação da forma e dimensão das partículas.

3.4. Processamento cerâmico

Os pós cerâmicos foram conformados por prensagem uniaxial (U) ou associação de prensagem uniaxial e isostática (U/I), utilizando-se pressões de 100 e 200 MPa, respectivamente. Foram empregadas matrizes cilíndricas, de diâmetro 7, 10 e 15 mm, e retangular, de dimensões 60 x 7 mm. A técnica de *porosimetria de mercúrio* (Autopore III, Micromeritics) foi adotada para avaliação da distribuição de poros das amostras a verde.

Nos estudos de otimização das condições de calcinação, a sinterização foi realizada ao ar, em forno elétrico tipo caixa (Lindberg), a temperaturas de 1350 e 1550 °C, por 1 hora. A taxa de aquecimento empregada foi de 5 °C.min⁻¹ até 800 °C e 10 °C.min⁻¹ até a temperatura de sinterização. Para definição das condições de processamento, a cinética de sinterização foi estudada por *dilatometria* (402 E/7, Netzsch), fixando-se a taxa de aquecimento em 10 °C.min⁻¹, até 1650 °C. As amostras também foram sinterizadas em forno elétrico tipo caixa a temperaturas na faixa de 1150 a 1650 °C, por 1 e 3 horas, com e sem a realização de patamar intermediário a 1000 °C por 1 hora.

3.5. Caracterização das amostras sinterizadas

A seguir, são citadas as técnicas utilizadas para a caracterização das amostras sinterizadas.

- *Determinação da densidade aparente, pelo princípio de Archimedes*¹⁴⁵, utilizando-se equação 3.5.1.

$$\rho_{\text{amostra}} = \frac{M_s \times \rho_{\text{água}}}{M_u - M_i} \quad (\text{Eq. 3.5.1})$$

sendo:

ρ = densidade ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) e

M_s , M_u e M_i = massa da amostra seca, úmida e imersa, respectivamente (g).

- *Difração de raios X* (DMAX 2000, Rigaku), para identificação e quantificação das fases cristalinas presentes e determinação dos parâmetros de rede e densidade teórica, pelo emprego do método de Rietveld⁸⁰, adotando-se as seguintes condições: radiação Cu-K α , 2θ na faixa de 10 a 140 °, passo de 0,02 ° e tempo de contagem de 8 segundos por passo. Para realização desta análise, as pastilhas sinterizadas foram submetidas a desbaste com carbetto de silício e polimento com pasta de diamante de granulometria 15 μm , com o objetivo de eliminar a camada de fase monoclinica que, eventualmente, poderia ter sido formada durante as etapas de preparação¹⁰⁵. As densidades teóricas das diversas composições foram determinadas pela relação entre massa e volume das células unitárias, de acordo com a equação abaixo descrita:

$$\rho_{\text{teórica}} = \frac{[n_a^{\text{cátion}} (x \cdot PA_{Zr} + y \cdot PA_Y + z \cdot PA_{TR}) + n_a^O \cdot PA_O]}{V \cdot N_{\text{Avogadro}}} \quad (\text{Eq. 3.5.2})$$

sendo:

$\rho_{\text{teórica}}$ = densidade teórica ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$);

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

x , y , z = frações molares de cada um dos cátions envolvidos (zircônio, ítrio e terras raras pesadas);

PA = peso atômico de cada um dos elementos;

V = volume da célula unitária, calculado a partir dos parâmetros de rede; e

N_{Avogadro} = número de Avogadro.

- *Análise microestrutural, por microscopia eletrônica de varredura* (XL, Philips), incluindo a observação de superfícies de fratura e polidas das amostras sinterizadas. Igualmente, foram determinadas as distribuições e tamanho médio de grãos, com o auxílio do programa *Quantikov*¹⁴⁶ de processamento de imagens, e realizadas análises químicas, por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A preparação das amostras, para análise de imagens, compreendeu etapas de corte das pastilhas no eixo longitudinal, embutimento, desbaste em carbetto de silício, polimento com suspensões de diamante de granulometria 15, 6 e 1 μm e ataque térmico a 1450 °C, por 30 minutos, para revelação dos contornos de grão.
- *Análise microestrutural, por microscopia eletrônica de transmissão* (JEM -200, JEOL), visando a observação das fases formadas nos grãos e contornos de grão das amostras de zircônia estabilizada com 3 e 9 mol% de ítria de elevada pureza e com concentrado M1. A preparação das amostras, de aproximadamente 400 μm de espessura e 3 mm de diâmetro, consistiu no corte com disco adiamantado e cortador abrasivo, respectivamente. A redução da espessura para cerca de 30 μm foi realizada utilizando-se o equipamento “Dimpler”, que além de efetuar o desbaste e polimento da amostra, promove uma pequena depressão no centro da mesma. Este procedimento facilita a obtenção de área fina de 0,5 μm de espessura, por bombardeamento com feixe de íons de argônio. As amostras estabilizadas com 3 mol% de óxidos de terras raras foram submetidas a tratamento térmico (1450 °C por 10 minutos) para reverter a transformação tetragonal \rightarrow monoclinica, ocorrida durante as etapas de desbaste. O recobrimento com carbono foi realizado para evitar a presença de cargas eletrostáticas.

A observação em MET foi realizada com o emprego das técnicas de campo claro, campo escuro e difração eletrônica da área selecionada^{147 - 149}. As estruturas cristalinas e orientações cristalográficas das fases presentes foram identificadas com o auxílio do programa DIFPAT, desenvolvido por Graham Carpenter e Laris Benkins no Metalurgical Laboratory – CANMET (Ottawa, Canadá). O programa DIFPAT fornece os padrões de difração, com base nas informações sobre a estrutura cristalina do material e constantes do microscópio, permitindo a determinação da direção do feixe incidente, por comparação com os dados experimentais.

- *Avaliação das propriedades mecânicas* das amostras de zircônia estabilizada com 3 mol% de óxidos de terras raras, pela determinação da *dureza e tenacidade à fratura*, empregando-se o ensaio de *impressão Vickers* (durômetro testor 2, Wolpert). Para esta finalidade, as amostras foram cortadas, na direção do eixo longitudinal com disco adiamantado, embutidas em baquelite e polidas com pasta de diamante de granulometria de 15, 6 e 1 μm . A força aplicada pelo indentador foi determinada por testes na amostra de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria de elevada pureza, na faixa de 10 a 100 N. As imagens das impressões e das trincas foram obtidas por *microscopia óptica* (microscópio PMG3, Olympus) e as dimensões determinadas pelo *programa Quantikov*¹⁴⁶. A identificação do tipo de trinca foi realizada pela observação, por microscopia óptica, da superfície indentada submetida a polimento com suspensão de diamante de granulometria de 1 μm ¹⁰⁵.

A dureza do material foi calculada de acordo com a seguinte equação¹⁵⁰:

$$H_v = \frac{\alpha \cdot P}{d^2} \quad (\text{Eq. 3.5.3})$$

sendo: H_v = dureza Vickers (GPa);

P = força aplicada (N);

d = comprimento da diagonal da impressão (m); e

$\alpha = 1,8544$ (penetrador de diamante piramidal - ângulo de inclinação de 136 °).

A determinação da tenacidade à fratura (K_{IC}) pode ser realizada empregando-se um grande número de equações. PONTON e RAWLINGS^{151, 152} normalizaram dezenove modelos relativos à formação de trincas *Palmqvist* e *radial-mediana*, representadas na figura 3.5.1. As trincas do tipo *Palmqvist* geralmente são obtidas em materiais que apresentam tenacidade à fratura elevada (caso das cerâmicas TZP), quando a força aplicada for relativamente baixa. Valores da relação $c/a < 3$ também evidenciam a formação deste tipo de trinca, em que “c” é a somatória do comprimento da trinca (l) e da semidiagonal da impressão (a).

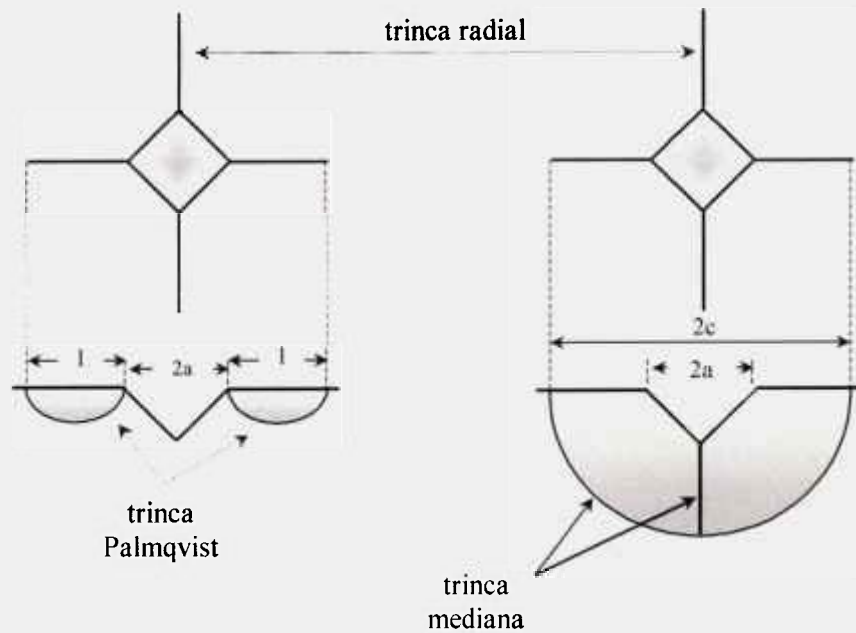


Figura 3.5.1: Desenho esquemático das trincas tipo *Palmqvist* e *radial-mediana* ¹⁵².

Neste trabalho foram adotadas equações, adequadas para trincas *Palmqvist*, desenvolvidas por NIIHARA ¹⁵³ (Eq. 3.5.4) e por SHETTY, WRIGHT, MINCER e CLAUER ¹⁵⁴ (Eq. 3.5.5), normalizadas por PONTON e RAWLINGS ^{151, 152}. Em diversos estudos essas equações são consideradas satisfatórias para determinação da tenacidade à fratura, quando é utilizado ensaio de impressão Vickers em amostras cerâmicas à base de zircônia ^{81, 105, 155, 156}.

A equação 3.5.4 foi empregada apenas para as composições 3P e 3M1, uma vez que foi determinado, por *análise mecânica dinâmica* (DMA 242, Netzsch), o módulo de elasticidade dessas amostras (conformadas na forma de barras e retificadas após sinterização). A equação 3.5.5 foi aplicada para toda a série de amostras de zircônia estabilizada com 3 mol% de óxidos de terras raras.

$$K_{IC} = 0,0122 \left(\frac{E}{H_v} \right)^{2,5} \left(\frac{P}{a \cdot l^2} \right) \quad 1 \leq l/a \leq 2,5 \quad (\text{Eq. 3.5.4})$$

$$K_{IC} = 0,0319 \frac{P}{a \cdot l^{1/2}} \quad (\text{Eq. 3.5.5})$$

sendo: K_{IC} = tenacidade à fratura (MPa.m^{1/2});

E = módulo de elasticidade (GPa);

H_v = dureza Vickers (GPa);

P = força aplicada (N);

a = comprimento da semidiagonal de impressão (m); e

l = comprimento da trinca (m).

- *Medidas de resistividade elétrica* das amostras de zircônia estabilizada com 3 e 9 mol% de óxidos de terras raras, por *espectroscopia de impedância* (analisador HP4192A acoplado ao controlador HP900, Hewlett Packard). As medidas foram realizadas ao ar, entre 250 e 550 °C e faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz, em amostras previamente recobertas em suas faces maiores com pasta de prata (Degussa PC 200), seguida de cura da resina a 500 °C.

A técnica de espectroscopia de impedância, introduzida por BAUERLE⁵⁹ para a caracterização de materiais cerâmicos, tem sido útil para determinação da condutividade ou resistividade elétrica de eletrólitos sólidos, pois permite, em muitos casos, separar as contribuições individuais dos grãos e dos contornos de grãos de materiais policristalinos. Em um diagrama de impedância ideal, o semicírculo de maior frequência corresponde à resistência reticular de um monocristal ou intragranular de um material policristalino. Quando localizado na região de frequência intermediária, o semicírculo refere-se à resistência intergranular ou dos contornos de grão. O componente de menor frequência é relativo às reações que ocorrem na interface eletrólito-eletródo, também denominadas de polarização dos eletrodos. Esta representação, no entanto, nem sempre é nitidamente observada experimentalmente, pois os centros dos semicírculos podem não estar localizados sobre o eixo real. Nestes casos, as intersecções são determinadas por resoluções numéricas^{59, 124}.

Com base nos valores de resistência total, determinados no diagrama de impedância, a resistividade foi calculada pela seguinte relação clássica:

$$\rho = R \frac{A}{L} \quad (\text{Eq. 3.5.6})$$

sendo:

ρ = resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}$);

R = resistência (Ω) determinada pelos diâmetros dos semicírculos;

A = área seccional da amostra (cm^2); e

L = espessura da amostra (cm).

Os valores de energia de ativação dos processos de condução podem ser determinados nos gráficos de [$\log(\rho) \times (1/T)$], aplicando-se a equação de Arrhenius¹²⁴:

$$\rho = \rho_0 \exp [E / kT] \quad (\text{Eq. 3.5.7})$$

sendo:

ρ_0 = fator pré-exponencial dado pelo intercepto com o eixo y ($\Omega \cdot \text{cm}$);

E = energia de ativação para o processo de condução (eV);

k = constante de Boltzmann = $8,617 \cdot 10^{-5}$ (eV/K); e

T = temperatura absoluta (K).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação e discussão dos resultados deste trabalho iniciam-se com a otimização das condições de calcinação, secagem (após moagem) e processamento cerâmico dos pós de zircônia estabilizada, sintetizados pela rota de co-precipitação, a partir de soluções clorídricas de zircônio e de terras raras. As condições de processo que possibilitaram boa densificação e homogeneidade na microestrutura foram adotadas para avaliação da influência dos elementos de terras raras pesadas nas propriedades das cerâmicas de zircônia - ítria.

4.1. Otimização das condições de calcinação e secagem dos pós

4.1.1. Caracterização dos pós

As análises químicas, por fluorescência de raios X, dos pós de zircônia estabilizada com ítria de elevada pureza (P) e concentrado M1 são apresentadas na tabela 4.1.1.1. Nota-se que a estabilização com 3 mol% de óxidos de terras raras corresponde à composição real de 2,8 e 2,7 mol% (amostras 3P e 3M1, respectivamente). Para a concentração nominal de estabilizante de 9 mol% observa-se a presença de 8,1 mol% de ítria na amostra 9P e 8,0 mol% de óxidos de terras raras na amostra 9M1. No contexto deste estudo, essas diferenças podem ser consideradas aceitáveis, pois os valores de concentração de óxidos de terras raras estão localizados no campo de estabilização das fases tetragonal e cúbica, respectivamente⁹. As impurezas detectadas (sílica, óxido de ferro e alumina) provavelmente são remanescentes dos minérios de partida (zirconita e monazita).

Tabela 4.1.1.1: Resultados das análises químicas, realizadas por fluorescência de raios X, de pós de zircônia estabilizada com ítria e concentrado M1.

Óxido	Composição das amostras (%)							
	3 P		3 M1		9 P		9 M1	
	massa	molar	massa	molar	massa	molar	massa	molar
ZrO ₂	92,6	95,0	92,7	95,3	83,9	89,7	83,5	90,0
HfO ₂	1,8	1,1	1,8	1,1	1,7	1,1	1,7	1,1
Y ₂ O ₃	5,0	2,8	4,5	2,5	13,9	8,1	12,5	7,4
Dy ₂ O ₃	<0,001	<0,01	0,30	0,10	<0,001	<0,01	0,85	0,31
Ho ₂ O ₃	<0,001	<0,01	0,09	0,03	<0,001	<0,01	0,26	0,09
Lu ₂ O ₃	<0,001	<0,01	0,063	0,03	<0,001	<0,01	<0,001	<0,01
Er ₂ O ₃	<0,001	<0,01	<0,001	<0,01	<0,001	<0,01	0,65	0,23
Yb ₂ O ₃	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Tb ₄ O ₇	<0,001	<0,01	0,005	<0,01	<0,001	<0,01	0,02	<0,01
SiO ₂	0,13	0,28	0,09	0,18	0,10	0,22	0,07	0,15
Fe ₂ O ₃	0,04	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,05	0,04
Al ₂ O ₃	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	<0,01
outros	< 0,42	< 0,78	< 0,40	< 0,72	< 0,35	< 0,84	< 0,39	< 0,68

NA = não analisado devido à superposição de linhas no espectro quando se utiliza o cristal LiF (200).

As curvas de TG – DTA dos hidróxidos secos 3P, 3M1, 9P e 9M1, obtidas ao ar, até 1000 °C, são apresentadas na figura 4.1.1.1. Na faixa de temperatura de 18 a 450 °C, observa-se acentuada perda de massa (13 a 21%), provavelmente correspondente à perda de água residual e/ou solventes orgânicos. Os picos exotérmicos são atribuídos à eliminação desses compostos e posterior cristalização dos hidróxidos a óxidos¹⁵⁷. A temperaturas superiores a 800 °C, nota-se que a perda de massa é de 1,0 a 2,5 %, comportamento este melhor visualizado nas curvas TG de pós de zircônia estabilizada previamente calcinados (figura 4.1.1.2). As informações obtidas por análise termogravimétrica foram complementadas por análises químicas, realizadas por detecção da radiação infravermelho dos produtos de combustão dos pós sintetizados (tabela 4.1.1.2). Observa-se que o enxofre só é reduzido a temperaturas superiores a 1000 °C, enquanto o carbono pode ser quase que totalmente eliminado em torno de 300 °C. Cabe mencionar que estas contaminações são decorrentes de reagentes empregados nos processos de purificação e moagem dos óxidos (sulfato de amônio e álcool etílico).

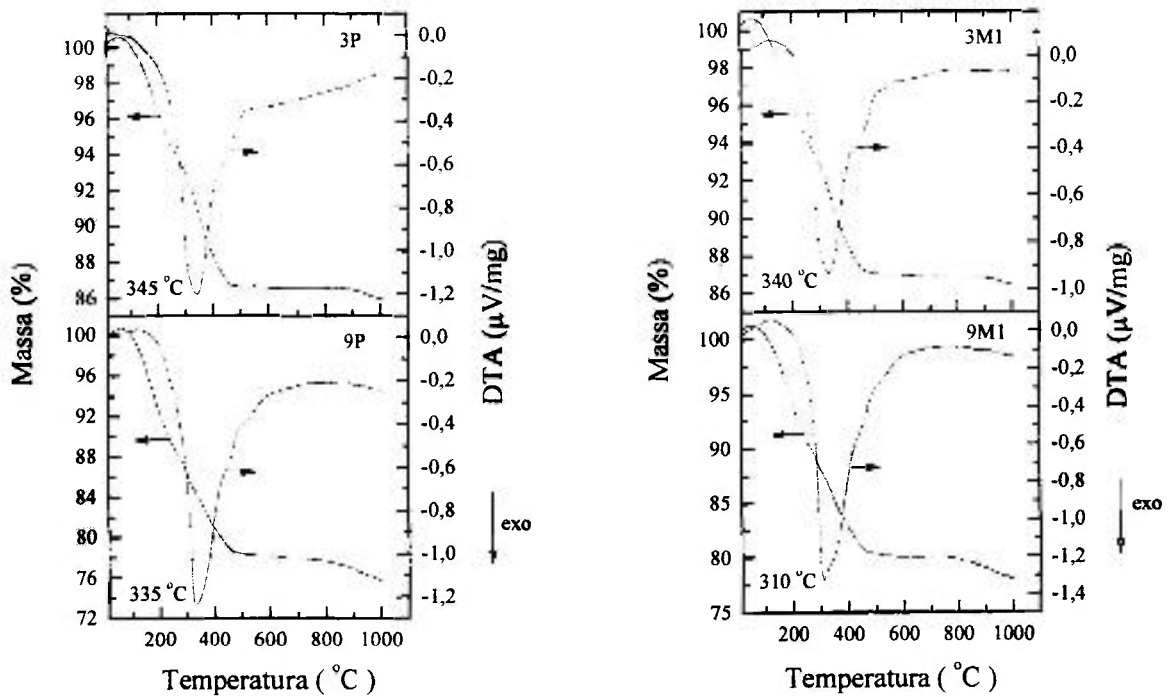


Figura 4.1.1.1: Curvas TG – DTA de hidróxidos co-precipitados de zircônio e ítrio, obtidos após secagem a 80 °C por 24 horas.

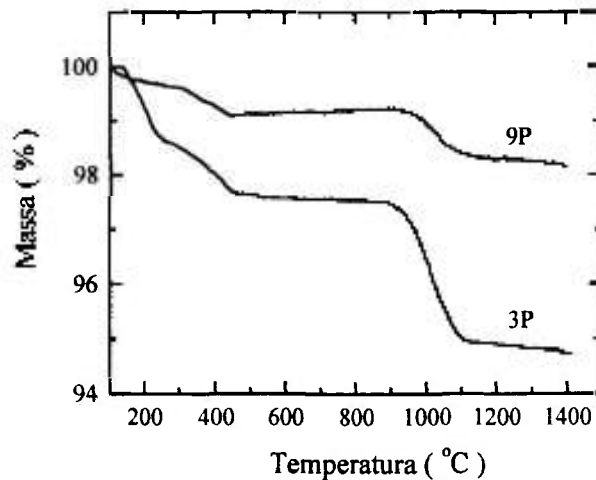


Figura 4.1.1.2: Curvas TG de pós de zircônia estabilizada com 3 e 9 mol% de ítria, previamente calcinados a 800 °C, por 1 hora, e submetidos à moagem, em meio alcoólico, em moinho de bolas.

Tabela 4.1.1.2: Teores de carbono e enxofre em pós de zircônia estabilizada com ítria, determinados pela detecção da radiação infravermelho, em função das condições de calcinação e de secagem, após moagem.

Condições de calcinação / secagem	Concentração (% em massa)			
	Carbono		Enxofre	
	3P	9P	3P	9P
600 °C / 1h	ND	ND	0,52	0,34
800 °C / 1h			0,52	0,34
900 °C / 1h			0,22	0,31
900 °C / 2h			0,15	0,21
1000 °C / 1h			0,01	0,03
1000 °C / 2h			<0,01	0,01
1100 °C / 1h			<0,01	<0,01
80 °C / 24h *	0,31	0,37	0,51	0,38
120 °C / 8h *	0,30	0,28	0,53	0,35
200 °C / 8h *	0,19	0,21	0,35	0,26
300 °C / 8h *	0,05	0,08	0,52	0,34

* pós calcinados a 800 °C, por 1 hora, e submetidos à moagem em meio alcoólico.

ND = não detectado.

Os valores de área de superfície específica, apresentados na tabela 4.1.1.3, são uma evidência de que a reatividade dos pós diminui drasticamente com o aumento da temperatura de calcinação, enquanto a pureza do estabilizante e as condições de moagem (para as mesmas condições de calcinação) não exercem influência significativa.

Tabela 4.1.1.3: Área de superfície específica de pós de zircônia estabilizada com ítria e concentrado M1, em função das condições de calcinação e moagem. (A = moinho de alta energia e B = moinho de bolas).

Condições de calcinação / moagem	Área de superfície específica (m ² . g ⁻¹)	
	3P	9P
600 °C / 1h (A)	104,5	129,2
800 °C / 1h (A)	59,5	66,0
800 °C / 1h (B)	50,9	60,7
1000 °C / 1h (A)	27,1	23,6
1100 °C / 1h (A)	10,9	13,7
800 °C / 1h (B)	3M1	9M1
	47,9	63,9

Conforme visualizado nas curvas de distribuição granulométrica da figura 4.1.1.3, o tamanho médio dos aglomerados, que constituem os pós, situa-se entre 2 e 3 μm , no caso de moagem em moinho de bolas, e na faixa de 0,1 a 1 μm quando se utiliza moagem de alta energia. Similaridade na granulometria dos pós de zircônia estabilizada com 3 e 9 mol% de ítria de elevada pureza (P) e concentrado M1 foi observada quando são empregadas as mesmas condições de calcinação e moagem. Em observações, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), esta semelhança também foi verificada quanto à forma dos aglomerados. Micrografias referentes a esta série de experimentos são apresentadas nas figuras 4.1.1.4 a 4.1.1.6.

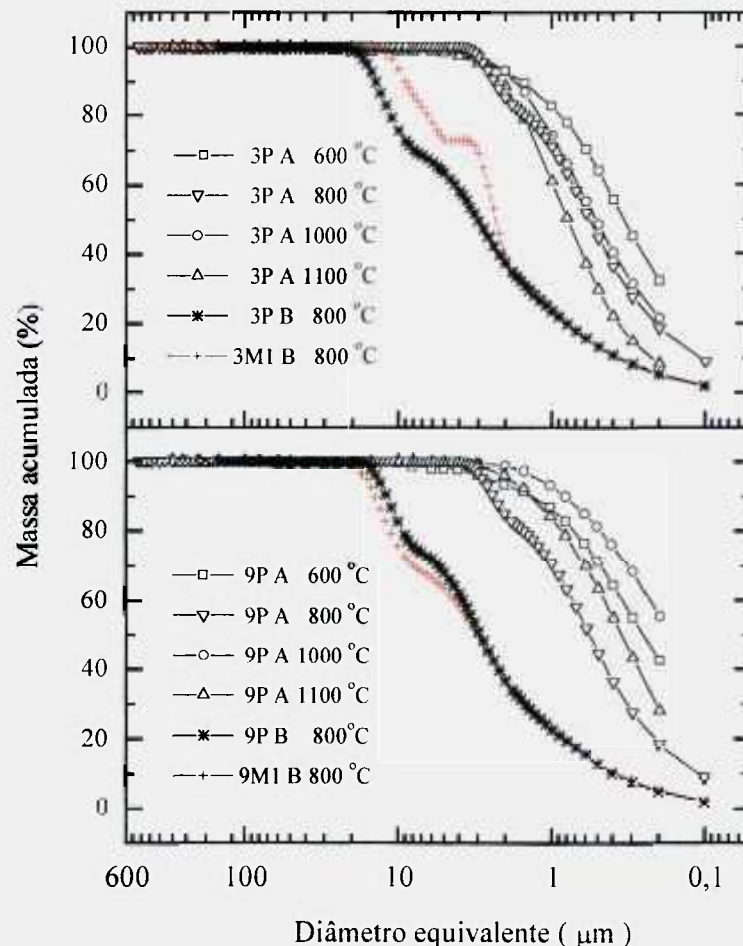
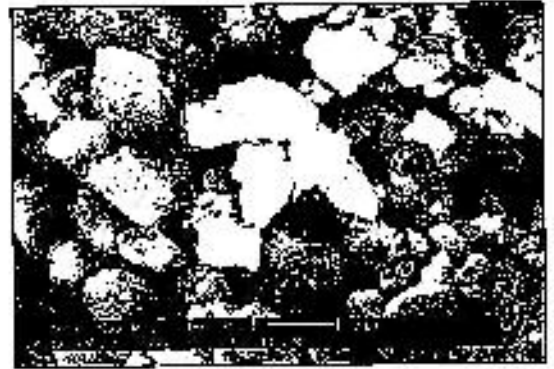


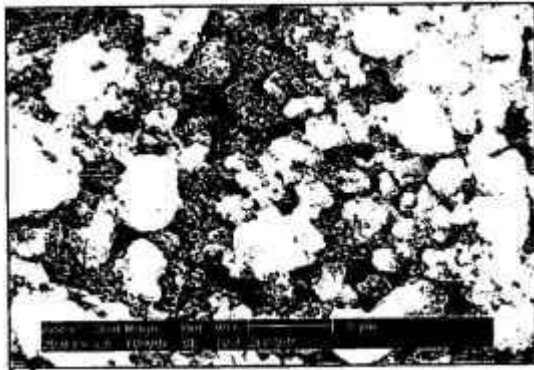
Figura 4.1.1.3: Curvas de distribuição granulométrica de pós de zircônia estabilizada com ítria e concentrado M1, em função das condições de calcinação e de moagem (A = moinho de alta energia e B = moinho de bolas).



(a)



(b)

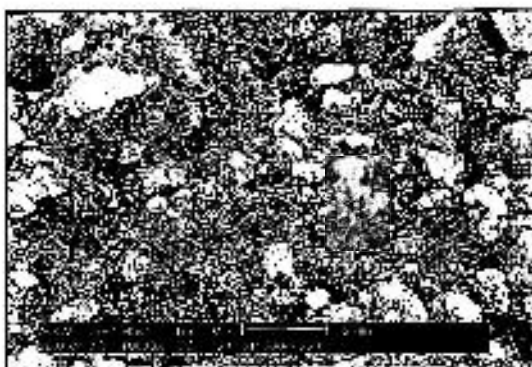


(c)

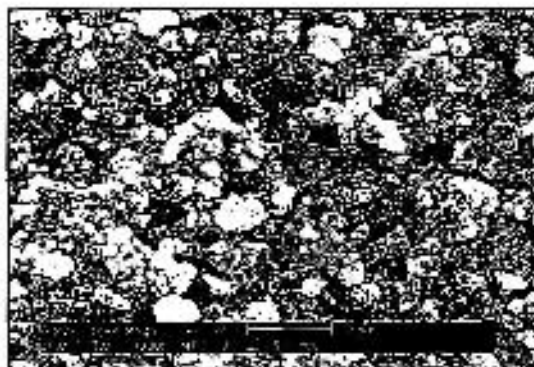


(d)

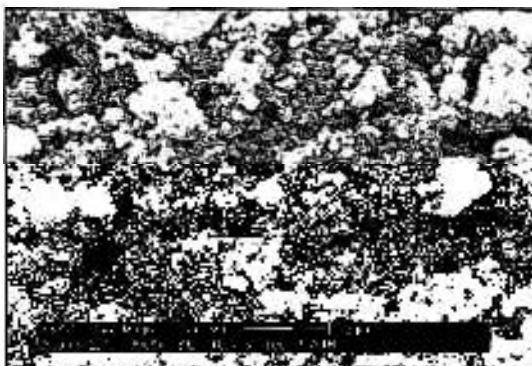
Figura 4.1.1.4: Micrografias, obtidas por MEV, de pós de zircônia estabilizada com ítria e concentrado M1, calcinados a 800 °C por 1 hora e submetidos à moagem em moinho de bolas : (a) 3P, (b) 3M1; (c) 9P e (d) 9M1.



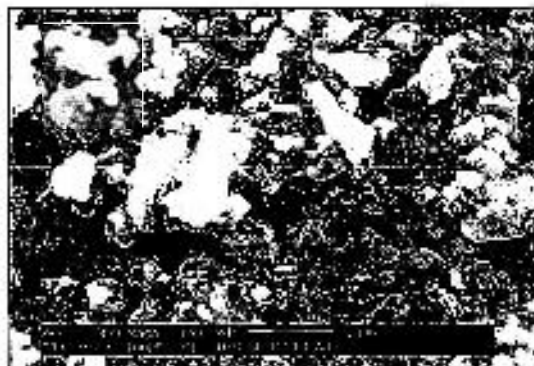
(a)



(b)

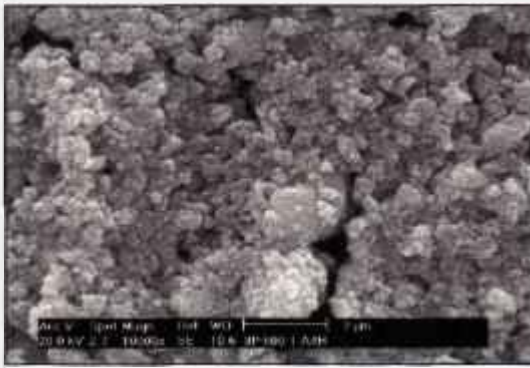


(c)

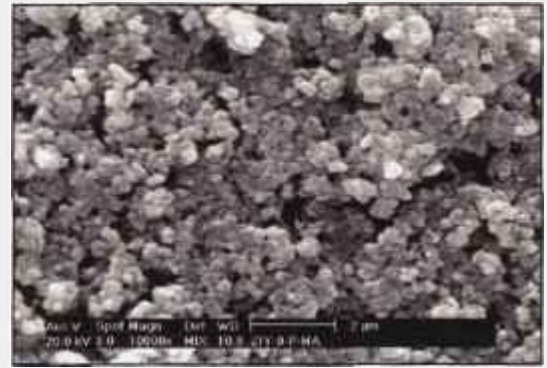


(d)

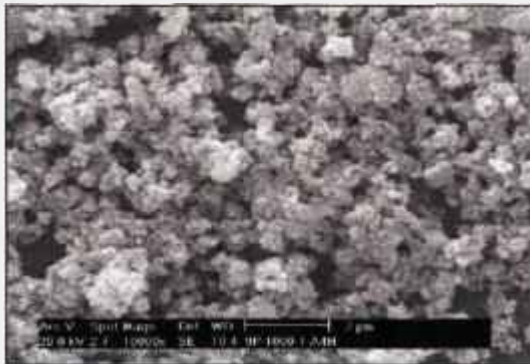
Figura 4.1.1.5: Micrografias, obtidas por MEV, de pós de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria, calcinados a diferentes temperaturas e submetidos à moagem em moinho de alta energia : (a) 3P - 600 °C, (b) 3P - 800 °C; (c) 3P - 1000 °C e (d) 3P - 1100 °C.



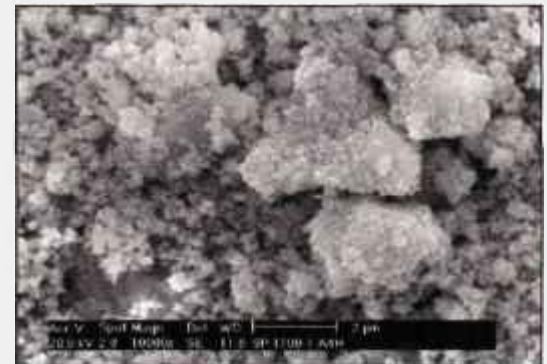
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.1.1.6: Micrografias, obtidas por MEV, de pós de zircônia estabilizada com 9 mol% de ítria, calcinados a diferentes temperaturas e submetidos à moagem em moinho de alta energia : (a) 9P - 600 °C, (b) 9P - 800 °C; (c) 9P - 1000 °C e (d) 9P - 1100 °C.

Em análises por microscopia eletrônica de varredura, observou-se que os pós calcinados a temperaturas inferiores a 1000 °C, embora aglomerados, apresentam dimensões nanométricas. Este fato é confirmado pelas micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), apresentadas na figura 4.1.1.7, nas quais se verifica que os pós, calcinados a 800 °C por 1 hora e submetidos à moagem em moinho de bolas, são constituídos por partículas com tamanho da ordem de 20 nm. Justifica-se, desta forma, a proximidade dos resultados de área de superfície específica dos pós calcinados a 800 °C, submetidos a diferentes condições de moagem (tabela 4.1.1.3, página 67).

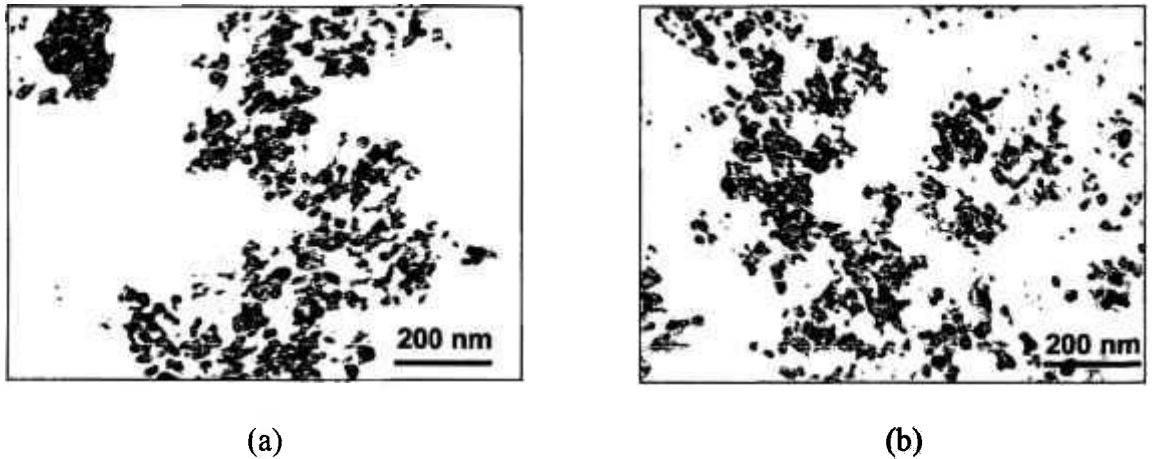


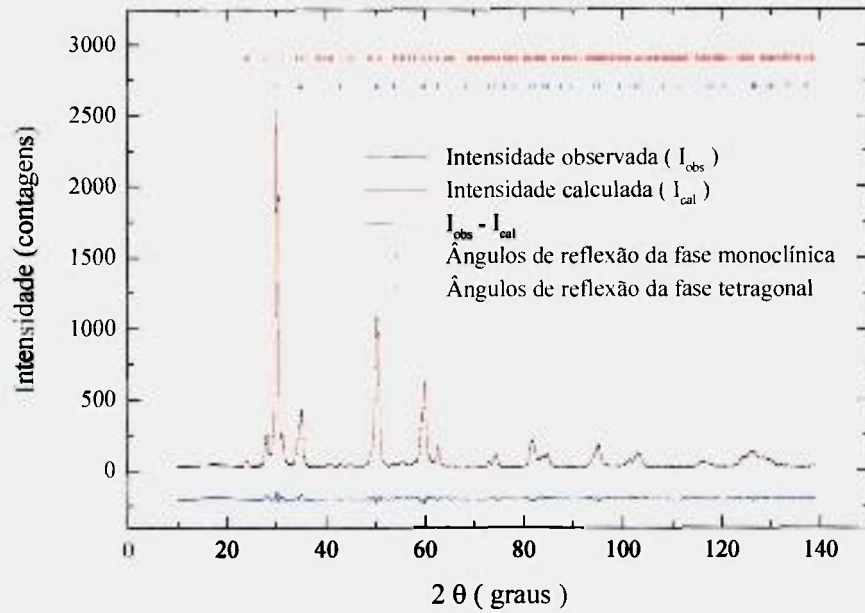
Figura 4.1.1.7: Micrografias, obtidas por MET, de pós de zircônia estabilizada com ítria, calcinados a 800 °C por 1 hora e submetidos à moagem em moinho de bolas: (a) 3P e (b) 9P.

Os resultados de quantificação de fases, obtidos pelo refinamento de Rietveld dos dados de difração de raios X, dos pós de zircônia estabilizada com ítria de elevada pureza e concentrado M1, calcinados a 800 °C por 1 hora e submetidos à moagem em moinho de bolas e de alta energia, são apresentados na tabela 4.1.1.4. Os difratogramas, representativos desta série de amostras, encontram-se nas figuras

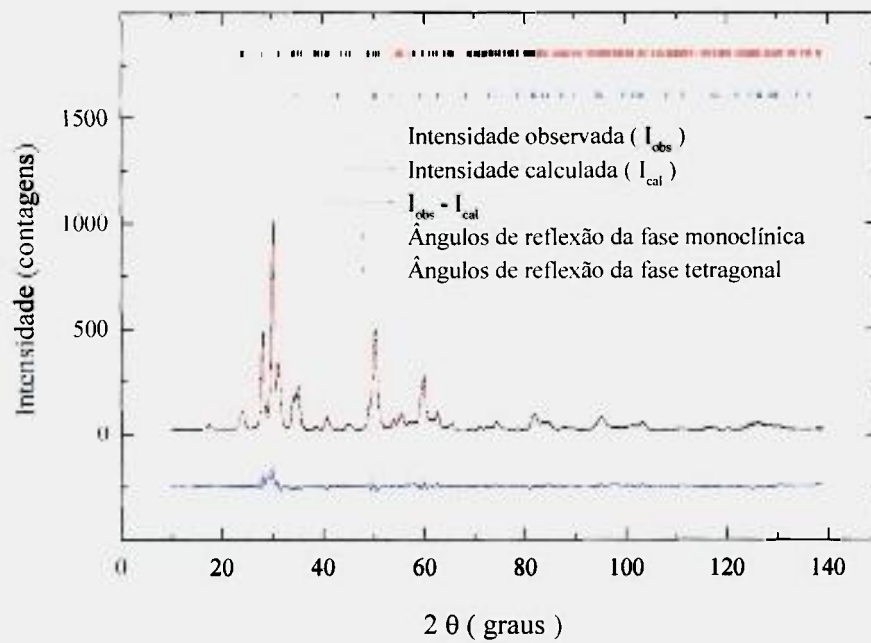
4.1.1.8 e 4.1.1.9. Nota-se que a proporção das fases é função da condição de moagem e da concentração do estabilizante, sendo independente do seu grau de pureza. Os pós contendo 3 mol% de dopante são constituídos pelas fases tetragonal e monoclinica, enquanto a estabilização com 9 mol% de óxidos de terras raras propicia a formação das fases cúbica e tetragonal. O aumento da eficiência de moagem favorece a transformação da fase tetragonal para monoclinica. Também são apresentados na tabela 4.1.1.4 os indicadores estatísticos da qualidade do refinamento: resíduos R_{wp} (“*weighted pattern index*”) e R_{exp} (“*expected index*”) e o índice S (“*goodness-of-fit indicator*”) que é a razão dos dois resíduos mencionados. Quando os dados experimentais são satisfatoriamente ajustados ao modelo estrutural, empregado para o cálculo teórico do perfil de difração, R_{wp} geralmente situa-se na faixa de 2 – 20% e converge para R_{exp} , resultando em “S” próximo da unidade. No entanto, valores de “S” entre 0,5 e 3 são considerados aceitáveis ⁸⁰.

Tabela 4.1.1.4: Concentração de fases e indicadores estatísticos de qualidade do refinamento de Rietveld de pós de zircônia estabilizada com ítria e concentrado M1, calcinados a 800 °C por 1 hora e submetidos à moagem em moinho de bolas (B) e de alta energia (A).

Amostra	Concentração das fases (% em massa)			Índices do refinamento		
	tetragonal	monoclinica	cúbica	R_{wp}	R_{exp}	S
3P - B	86	14	—	7,4	11,3	0,7
3P - A	47	53	—	10,2	13,9	0,7
3M1 - B	83	17	—	10,5	12,2	0,9
3M1 - A	48	52	—	10,0	13,9	0,7
9P - B	3	—	97	7,0	11,3	0,6
9P - A	11	—	89	8,0	14,5	0,6
9M1 - B	5	—	95	7,0	11,4	0,6
9M1 - A	10	—	90	7,0	14,4	0,5

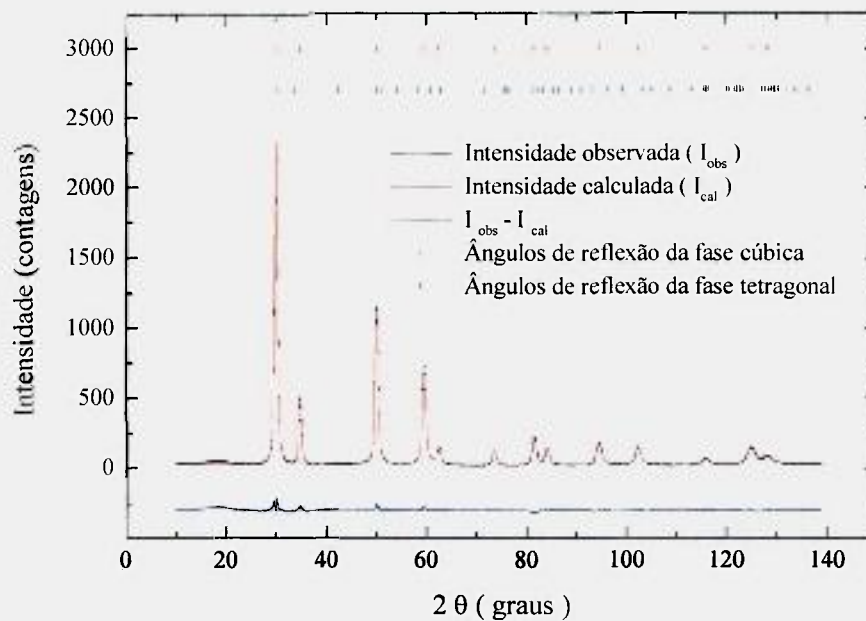


(a)

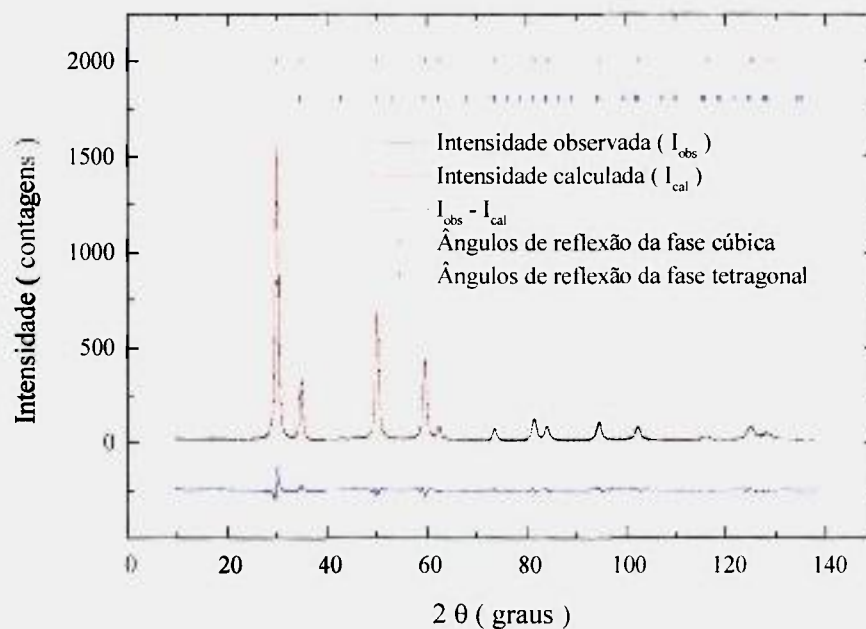


(b)

Figura 4.1.1.8: Difratogramas de raios X, observados experimentalmente e calculados pelo refinamento de Rietveld, de pós de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria, calcinados a 800 °C por 1 hora e submetidos à moagem em moinho de bolas (a) e de alta energia (b).



(a)



(b)

Figura 4.1.1.9: Difratoogramas de raios X, observados experimentalmente e calculados pelo refinamento de Rietveld, de pós de zircônia estabilizada com 9 mol% de ítria, calcinados a 800 °C por 1 hora e submetidos à moagem em moinho de bolas (a) e de alta energia (b).

4.1.2. Caracterização das amostras conformadas

Os resultados de densidade geométrica e relativa das pastilhas a verde, preparadas a partir de pós de zircônia estabilizada com ítria de elevada pureza (P) e concentrado M1, submetidos a diferentes condições de calcinação e moagem, são apresentados na tabela 4.1.2.1. Foram adotados, para cálculo de densidade relativa, os valores teóricos de densidade, determinados pela análise de Rietveld dos dados obtidos por difração de raios X: $6,1 \text{ g.cm}^{-3}$ (cerâmicas 3P, 3M1 e 9M1) e $6,0 \text{ g.cm}^{-3}$ (cerâmicas 9P). Verifica-se que temperaturas elevadas de calcinação contribuem para o aumento da densidade a verde devido ao crescimento das partículas. O incremento na densidade a verde também é favorecido pela realização de moagem de alta energia e associação de prensagem isostática à prensagem uniaxial, uma vez que os aglomerados são destruídos durante estas etapas de processamento, propiciando um melhor empacotamento das partículas.

Tabela 4.1.2.1: Densidades geométrica e relativa de amostras a verde de zircônia estabilizada com ítria e concentrado M1, em função das condições de calcinação, moagem (A, B) e conformação (U, U/I).

Condições de calcinação/ moagem	$\rho_{\text{verde}} (\text{g.cm}^{-3})$	$\rho_{\text{relativa}} (\%)$	$\rho_{\text{verde}} (\text{g.cm}^{-3})$	$\rho_{\text{relativa}} (\%)$
	3P – U		3P – U / I	
600 °C / 1h (A)	$2,25 \pm 0,02$	$39,1 \pm 0,3$	$2,82 \pm 0,03$	$46,2 \pm 0,5$
800 °C / 1h (A)	$2,52 \pm 0,03$	$41,3 \pm 0,5$	$2,96 \pm 0,05$	$48,5 \pm 0,8$
800 °C / 1h (B)	$2,26 \pm 0,02$	$37,0 \pm 0,3$	$2,67 \pm 0,01$	$43,8 \pm 0,2$
1000 °C / 1h (A)	$2,77 \pm 0,02$	$45,4 \pm 0,3$	$3,12 \pm 0,01$	$51,2 \pm 0,2$
1100 °C / 1h (A)	$3,24 \pm 0,04$	$53,1 \pm 0,7$	$3,53 \pm 0,01$	$57,9 \pm 0,2$
	9P – U		9P – U / I	
600 °C / 1h (A)	$2,14 \pm 0,03$	$35,7 \pm 0,5$	$2,75 \pm 0,01$	$45,8 \pm 0,2$
800 °C / 1h (A)	$2,38 \pm 0,04$	$39,7 \pm 0,7$	$2,82 \pm 0,03$	$47,0 \pm 0,5$
800 °C / 1h (B)	$2,10 \pm 0,01$	$35,0 \pm 0,2$	$2,60 \pm 0,01$	$43,3 \pm 0,2$
1000 °C / 1h (A)	$2,65 \pm 0,02$	$44,2 \pm 0,3$	$2,93 \pm 0,03$	$48,8 \pm 0,5$
1100 °C / 1h (A)	$2,92 \pm 0,02$	$48,7 \pm 0,3$	$3,19 \pm 0,01$	$53,2 \pm 0,2$
	3M1 – U		3M1 – U/I	
800 °C / 1h (B)	$2,28 \pm 0,01$	$37,4 \pm 0,2$	$2,65 \pm 0,08$	$43,4 \pm 1,3$
	9M1 – U		9M1 – U/I	
800 °C / 1h (B)	$2,10 \pm 0,02$	$34,4 \pm 0,3$	$2,68 \pm 0,02$	$43,9 \pm 0,3$

De acordo com a caracterização por porosimetria de mercúrio (figura 4.1.2.1), a distribuição de tamanho de poros das amostras compactadas por prensagem uniaxial (U), preparadas a partir de pós calcinados a 800 °C, apresenta comportamento bimodal, em torno de 30 e 10 nm, indicando a presença de porosidade inter e intra-aglomerados, respectivamente. A porosidade interaglomerado é eliminada com o emprego de pressões elevadas, por prensagem isostática (U/I), conduzindo à distribuição monomodal.

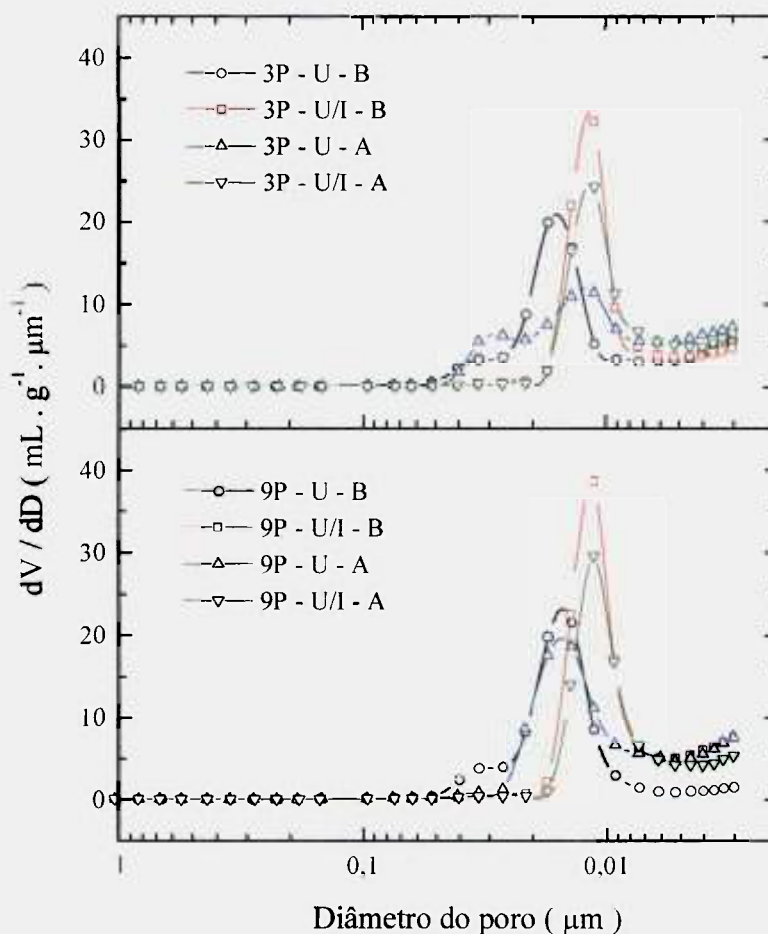


Figura 4.1.2.1: Distribuição de tamanho de poros de amostras a verde de zircônia estabilizada com ítria, em função da técnica de moagem (A,B) e de conformação dos pós (U, U/I).

4.1.3. Caracterização das amostras sinterizadas

Os resultados de densidade relativa das amostras, sinterizadas a 1350 e 1550 °C, em função da temperatura de calcinação e da técnica de conformação dos pós submetidos à moagem de alta energia, são apresentados na figura 4.1.3.1. A 1350 °C, observa-se a diminuição da densidade dos produtos sinterizados 3P e 9P, quando a calcinação é realizada a 1100 °C. Nesta temperatura de calcinação, apesar da ausência de enxofre, a menor reatividade dos pós, decorrente da baixa área de superfície específica, prejudica a sinterabilidade. Desta forma, para obtenção de peças cerâmicas com densidade relativa superior a 95% (caso dos pós calcinados a 600 e 800 °C), existe um compromisso entre teor de enxofre e área de superfície específica (tabelas 4.1.1.2 e 4.1.1.3, página 67).

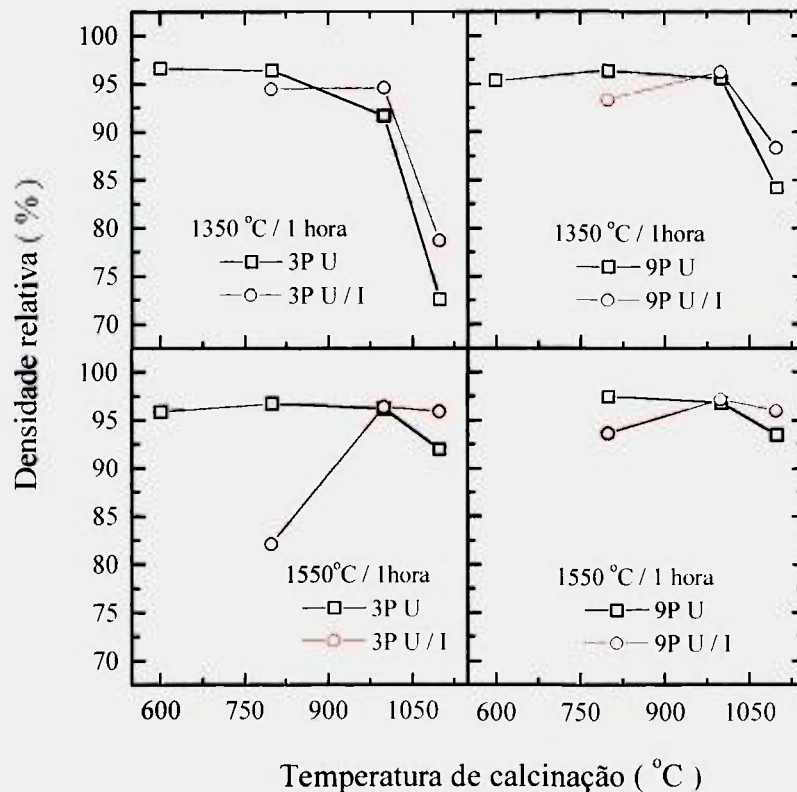


Figura 4.1.3.1: Densidade relativa de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria, sinterizadas a 1350 e 1550 °C, em função da temperatura de calcinação e da técnica de conformação (U, U/I) dos pós submetidos à moagem de alta energia.

Comportamentos diferenciados de densificação são observados com sinterização a 1550 °C. O resultado mais marcante da série 3P é o baixo valor de densidade da cerâmica obtida a partir do pó calcinado a 800 °C, cuja conformação foi realizada por associação de prensagem uniaxial e isostática (U/I). Conforme também observado por SMITH e BAUMARD ¹⁵⁸, este fato pode ser consequência da liberação de SO₃ durante o processo de densificação. Densidade a verde elevada e favorecimento da cinética de sinterização, devido à boa reatividade dos pós e o emprego de altas temperaturas, contribuem para o aprisionamento desse gás e, portanto, para o aumento da porosidade. Desta forma, relaciona-se a melhor densificação das peças que apresentam menores valores de densidade a verde (caso da amostra conformada apenas por prensagem uniaxial) à maior facilidade de liberação do gás gerado. Este efeito não foi tão acentuado nas amostras da série 9P, possivelmente devido à maior facilidade de eliminação de poros com o crescimento dos grãos de estrutura cúbica ⁹⁶.

As pastilhas obtidas a partir de pós calcinados a 600 °C, conformadas por prensagem uniaxial e isostática, desintegram durante a sinterização. O efeito deletério da liberação de SO₃ é provavelmente maior neste caso, pois a elevada velocidade de densificação, ocasionada pelos altos valores de área de superfície específica dos pós, provoca o aprisionamento dos gases, aumentando a pressão no interior dos poros.

A liberação de CO₂, durante o processo de sinterização, não constituiu um fator inibidor da densificação, uma vez que o aumento da temperatura de secagem dos pós, após moagem em meio alcoólico, não resultou em acréscimo de densidade das peças cerâmicas (tabela 4.1.3.1).

Com base nos resultados acima descritos, pode-se concluir que os pós de elevada área de superfície específica, mesmo contendo enxofre residual, permitem a obtenção de cerâmicas de alta densidade, desde que seja evitado o aprisionamento de SO₃. Dentre as condições investigadas neste estudo, foi observado que 800 °C por 1 hora é a condição de calcinação mais adequada para esta finalidade. Após moagem, em meio alcoólico, a secagem pode ser realizada a 80 °C por 24 horas.

Tabela 4.1.3.1: Densidade relativa de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria, conformadas por prensagem uniaxial e sinterizadas a 1350 e 1550 °C, em função das condições de secagem dos pós submetidos à moagem de alta energia, em meio alcoólico.

Condições de secagem	ρ relativa (%)			
	3P		9P	
	1350 °C	1550 °C	1350 °C	1550 °C
80 °C / 24 h	96,4 ± 0,2	96,7 ± 0,2	95,8 ± 0,2	97,5 ± 0,2
120 °C / 8 h	96,2 ± 0,2	96,0 ± 0,2	96,3 ± 0,3	96,8 ± 0,5
200 °C / 8 h	96,9 ± 0,5	96,2 ± 0,2	96,5 ± 0,7	96,5 ± 0,2
300 °C / 8 h	96,2 ± 0,2	96,9 ± 0,2	95,8 ± 0,2	96,8 ± 0,2

4.2. Otimização das condições de processamento cerâmico

Nesta série de experimentos foram analisadas as variáveis de processamento das amostras de zircônia estabilizada, calcinadas a 800 °C por 1 hora, submetidas à moagem em moinho de bolas ou de alta energia (em meio alcoólico) e secagem a 80 °C por 24 horas.

As curvas de retração linear e de taxa de retração linear das amostras compactadas, em função da temperatura, são apresentadas nas figuras 4.2.1 e 4.2.2, respectivamente. Em torno de 800 °C, inicia-se a retração, sendo que a máxima taxa de retração ocorre no intervalo entre 1060 e 1160 °C. A presença de apenas um pico de máxima retração linear indica a homogeneidade de distribuição de porosidade no compactado^{159, 160}, comportamento este intensificado com a eliminação de porosidade interaglomerado, quando a conformação é realizada por prensagem uniaxial e isostática (figura 4.1.2.1, página 77). No estágio final de sinterização, observa-se uma expansão atípica na amostra 3P-A-U/I, possivelmente consequência do aprisionamento de SO₃ durante o tratamento térmico. As discrepâncias dos valores de retração linear das amostras densificadas são decorrentes das diferenças de densidade das peças a verde

(tabela 4.1.2.1, página 76). Outro aspecto que deve ser ressaltado é a similaridade do comportamento de densificação das amostras estabilizadas com ítria e concentrado M1, quando são utilizadas as mesmas condições de processamento.

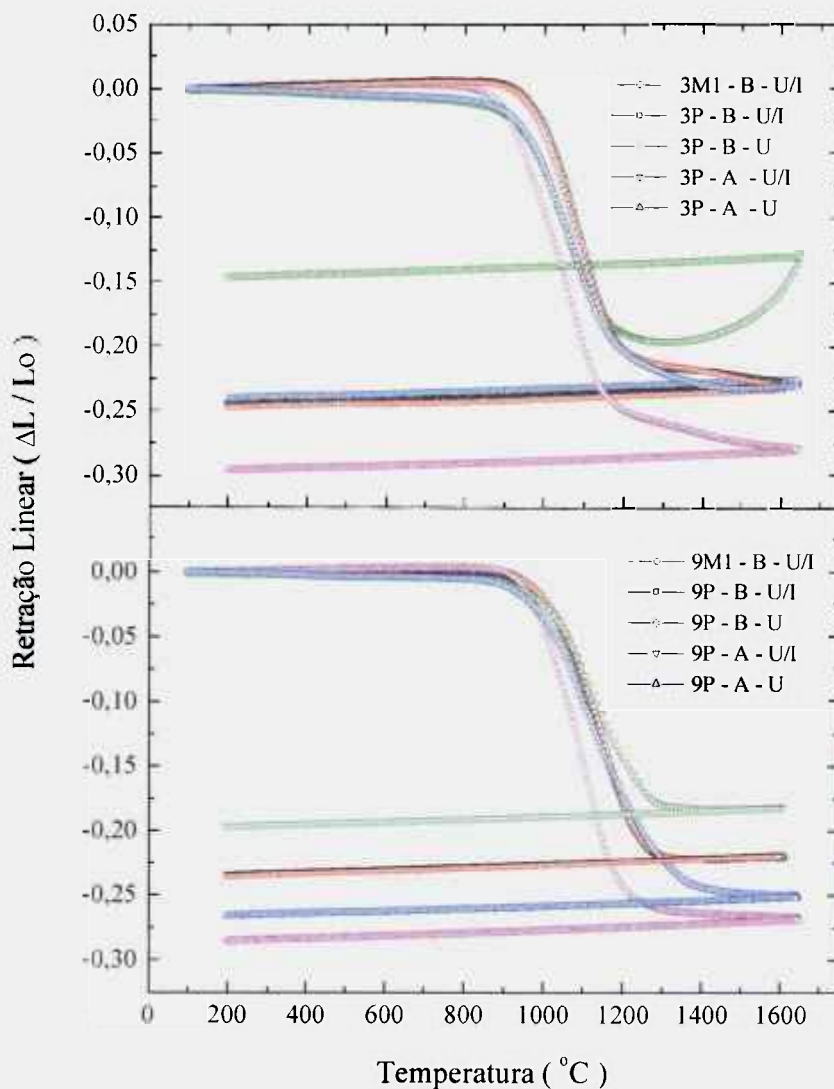


Figura 4.2.1: Retração linear, em função da temperatura de sinterização, de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria e concentrado M1, preparadas a partir de pós submetidos a diferentes condições de moagem (A, B) e de conformação (U, U/I).

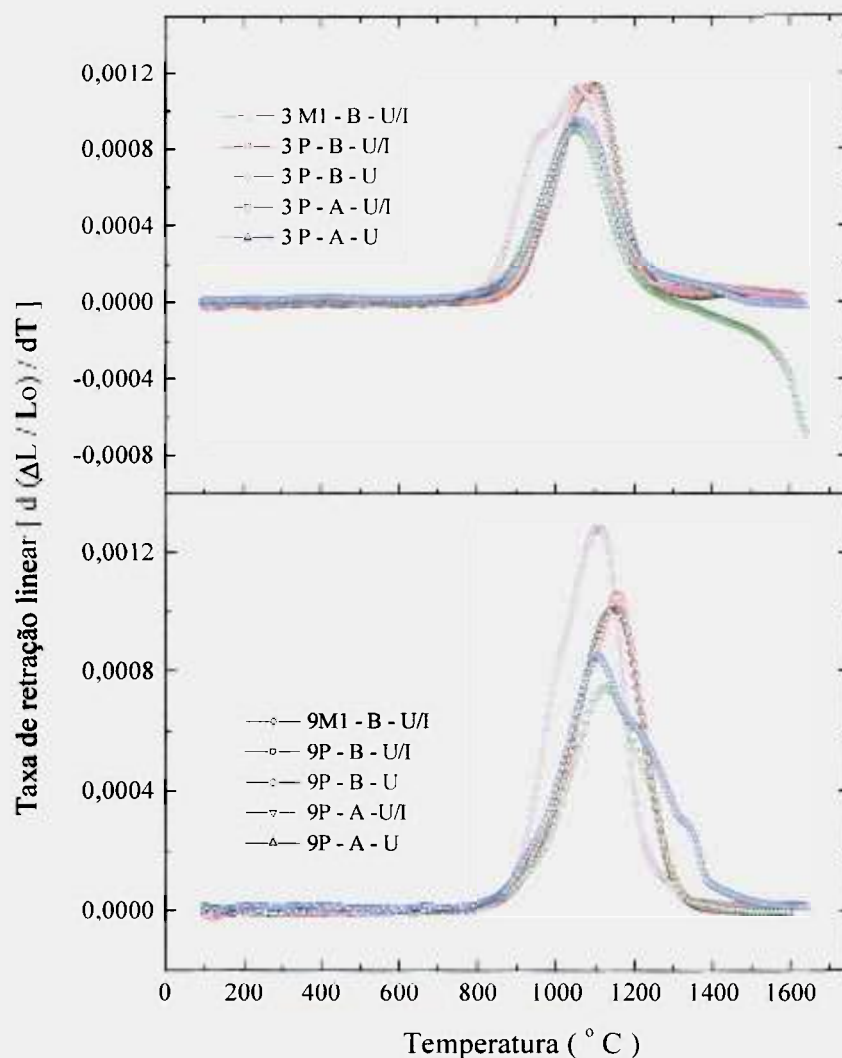


Figura 4.2.2: Taxa de retração linear, em função da temperatura de sinterização, de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria e concentrado M1, preparadas a partir de pós submetidos a diferentes condições de moagem (A, B) e de conformação (U, U/I).

Os resultados de densificação das amostras de zircônia estabilizada com ítria de elevada pureza (P) e concentrado M1, após sinterização em forno elétrico tipo caixa, são apresentados na figura 4.2.3. Nota-se que a redução de densidade das amostras 3P e 3M1, conformadas sob pressões elevadas (U/I), ocorre a temperaturas superiores a 1350 °C. Pode-se supor que, quando a sinterização é realizada a temperaturas

relativamente baixas, a velocidade de densificação é suficientemente lenta para permitir o escape de SO_3 do corpo cerâmico. Com o aumento da temperatura há o favorecimento da cinética de sinterização, contribuindo para o aprisionamento dos gases. Um efeito similar foi observado em cerâmicas contendo cloretos residuais, obtidas pelo processo de sinterização em que se emprega velocidade elevada de aquecimento ($500\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)¹⁶¹.

A densidade das amostras das séries 9P e 9M1 aumenta com a temperatura de sinterização e a influência do processo de compactação não é tão significativa como na série de amostras de zircônia estabilizada com 3 mol% de óxidos de terras raras. Esses resultados confirmam a hipótese de que a eliminação de porosidade, com o rápido crescimento dos grãos de estrutura cúbica, previne o efeito deletério provocado pelo aprisionamento de SO_3 .

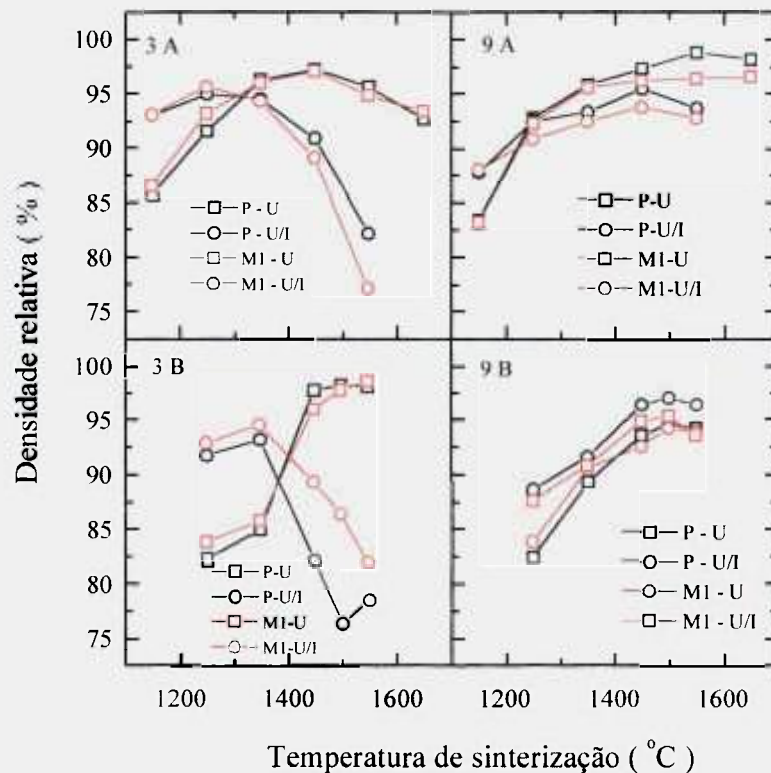


Figura 4.2.3: Densidade relativa de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria e concentrado M1, em função das condições de moagem dos pós (A, B), conformação (U, U/I) e sinterização.

Quanto à influência do tempo de sinterização (tabela 4.2.1), não foi observado um incremento significativo de densidade quando esta ocorre a 1250 e 1350 °C por 3 horas. A opção pela realização de patamar intermediário a 1000 °C, por 1 hora, foi baseada nos resultados das análises termogravimétricas da figura 4.1.1.2 (página 66). Observa-se, na tabela 4.2.1, que este procedimento foi mais efetivo para o aumento da densidade das cerâmicas 9P e 9M1, possivelmente devido à existência de porosidade aberta na amostra, quando se inicia a eliminação do SO₃ a 1000 °C. No entanto, deve-se considerar que, nesses casos, a melhora na densificação foi observada com o emprego de moagem de alta energia ou conformação por associação de prensagem uniaxial e isostática, técnicas estas mais complexas que a moagem em moinho de bolas e prensagem uniaxial, utilizadas quando a sinterização é realizada a 1500 °C.

Tabela 4.2.1: Densidade relativa, em função das condições de tratamento térmico, temperatura e tempo de sinterização, de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria e concentrado M1.

Condição de moagem / conformação	Condições de sinterização	ρ _{relativa} (%)			
		3P	3M1	9P	9M1
A - U/I	1250 °C/1h	94,9 ± 0,2	95,6 ± 0,5	92,5 ± 0,3	90,8 ± 0,2
A - U/I	1250 °C/1h*	94,9 ± 0,3	95,1 ± 0,2	96,5 ± 0,5	95,4 ± 0,2
A - U/I	1250 °C/3h	95,4 ± 0,2	95,7 ± 0,2	92,2 ± 0,5	90,5 ± 0,3
A - U	1350 °C/1h	96,2 ± 0,2	95,9 ± 0,2	95,8 ± 0,2	95,6 ± 0,3
A - U	1350 °C/3h	97,4 ± 0,2	97,2 ± 0,2	96,8 ± 0,3	96,6 ± 0,2
B - U/I	1350 °C/1h	93,1 ± 0,2	94,4 ± 0,5	91,5 ± 0,2	90,7 ± 0,2
B - U/I	1350 °C/1h*	96,1 ± 0,3	96,1 ± 0,3	98,0 ± 0,3	97,0 ± 0,2
B - U	1500 °C/1h	97,5 ± 0,5	97,6 ± 0,2	95,3 ± 0,3	95,6 ± 0,5

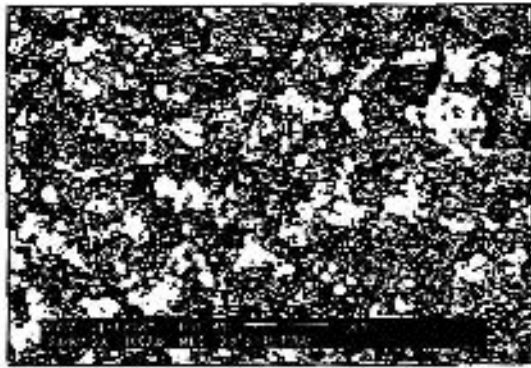
* patamar intermediário a 1000 °C por 1 hora.

As superfícies de fratura das cerâmicas de zircônia estabilizada, preparadas a partir de pós submetidos à moagem de alta energia e sinterizadas na faixa de temperatura entre 1250 e 1550 °C, por 1 hora, foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (figura 4.2.4). Nota-se que a estabilização com 3 mol% de ítria

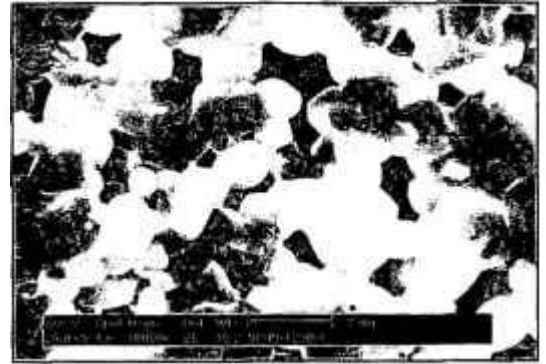
permite a obtenção de cerâmicas constituídas por grãos com tamanho inferior a $0,5 \mu\text{m}$, com fratura e porosidade intergranular. As amostras contendo 9 mol% de estabilizante são formadas por grãos maiores, cujo tamanho aumenta de cerca de 1 para aproximadamente $5 \mu\text{m}$, com o aumento da temperatura de sinterização. Neste caso, observa-se que a fratura é intragranular e que a porosidade, inicialmente intergranular, a baixas temperaturas ($1250 \text{ }^\circ\text{C}$), é também intragranular a temperaturas mais elevadas ($1550 \text{ }^\circ\text{C}$).

Conforme observado nas micrografias das figuras 4.2.5 e 4.2.6, referentes às amostras cerâmicas de zircônia estabilizada, preparadas a partir de pós submetidos a moagem em moinho de bolas e sinterização a $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora, o tamanho e a forma dos grãos não é influenciada pela pureza do estabilizante. Verifica-se, no entanto, que a porosidade das amostras estabilizadas com 3 mol% de ítria e concentrado M1 é acentuada com o emprego de prensagem isostática. Nas amostras das séries 9P e 9M1, além do tamanho dos poros ser menor, este comportamento não é observado. Outro aspecto relevante refere-se à semelhança de microestrutura das amostras 3P, provenientes de pós submetidos a diferentes tipos de moagem e a condições de processamento similares (figura 4.2.4e e 4.2.5a), o que indica que os aglomerados foram destruídos nas etapas de conformação.

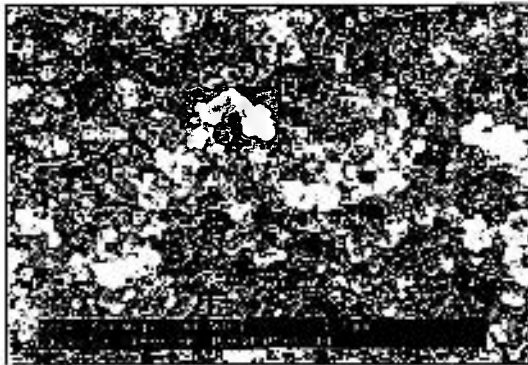
Amostras de zircônia estabilizada com ítria, com teor reduzido de enxofre ($< 0,01\%$ em massa), obtidas a partir de solução de oxicloreto de zircônio purificada pelo processo de cristalização fracionada, foram preparadas para verificação do comportamento de densificação na ausência deste contaminante. Observa-se, pelos resultados apresentados na tabela 4.2.2, que a eliminação desta impureza evita a acentuada redução de densidade da amostra contendo 3 mol% de estabilizante, conformada por prensagem uniaxial e isostática e sinterizada a $1500 \text{ }^\circ\text{C}$. Os valores de densidade relativa das cerâmicas de zircônia estabilizada com 9 mol% de ítria são da mesma ordem de grandeza que os da série contendo enxofre (95%), confirmando o menor efeito deste elemento na densificação de cerâmicas de zircônia estabilizada na estrutura cúbica.



(a)



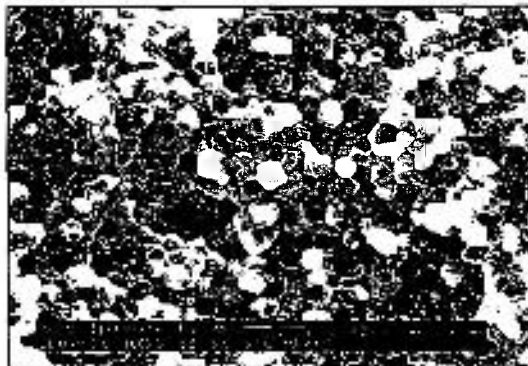
(b)



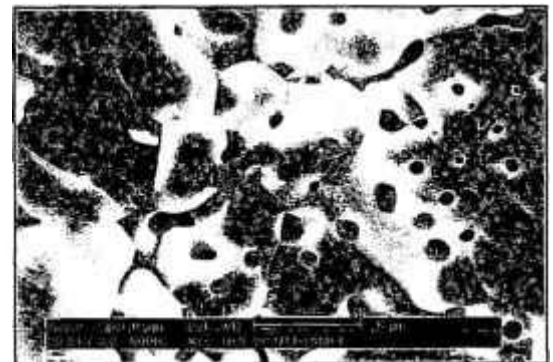
(c)



(d)

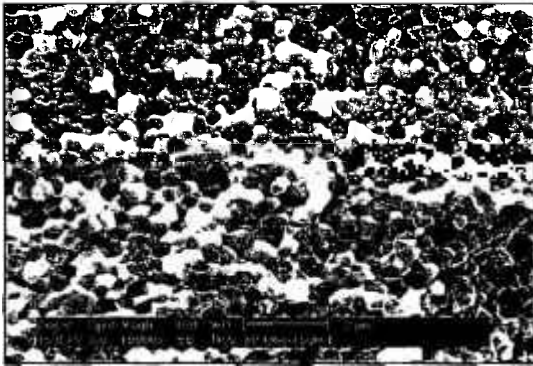


(e)

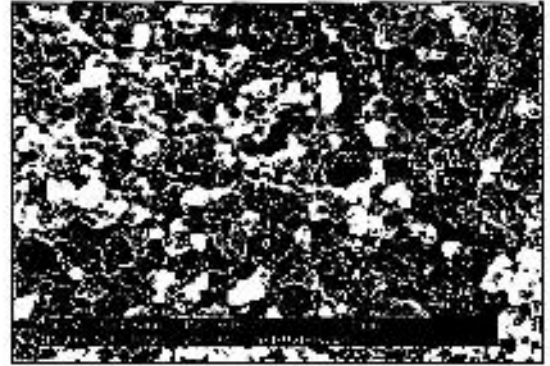


(f)

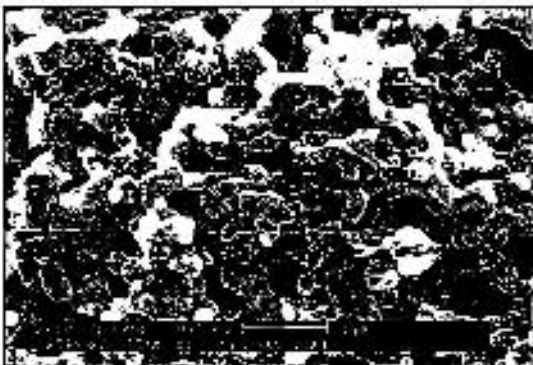
Figura 4.2.4: Micrografias, obtidas por MEV, de superfícies de fratura de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria, preparadas a partir de pós submetidos à moagem de alta energia, em função das condições de conformação e de sinterização: (a) 3P-U/I-1250 °C, (b) 9P-U/I-1250 °C, (c) 3P-U-1350 °C, (d) 9P-U-1350 °C, (e) 3P-U-1550 °C e (f) 9P-U-1550 °C.



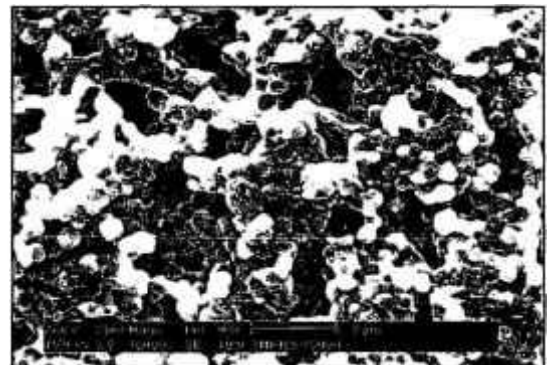
(a)



(b)

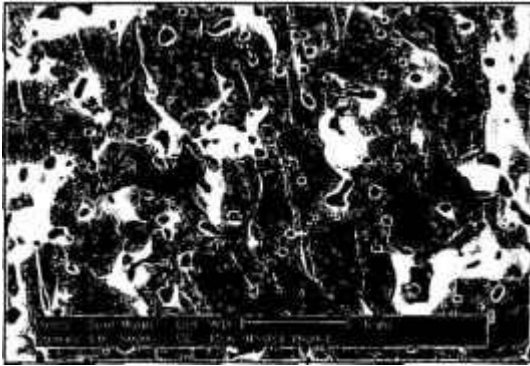


(c)



(d)

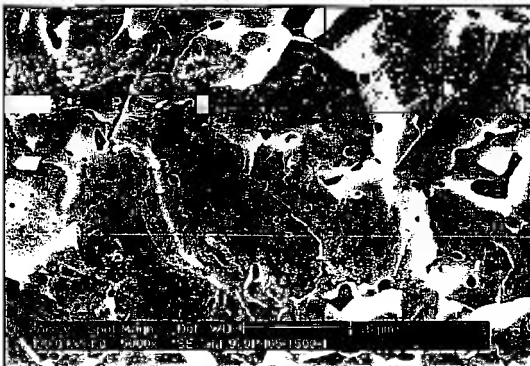
Figura 4.2.5: Micrografias, obtidas por MEV, de superfícies de fratura de cerâmicas de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria e concentrado M1, sinterizadas a 1500 °C por 1 hora, preparadas a partir de pós submetidos à moagem em moinho de bolas: (a) 3P - U, (b) 3M1 - U, (c) 3P - U/I e (d) 3M1 - U/I.



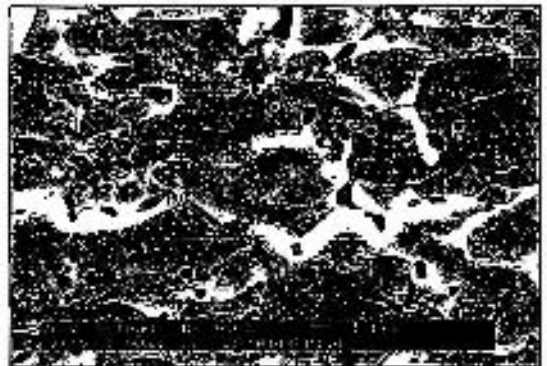
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.2.6: Micrografias, obtidas por MEV, de superfícies de fratura de cerâmicas de zircônia estabilizada com 9 mol% de ítria e concentrado M1, sinterizadas a 1500 °C por 1 hora, preparadas a partir de pós submetidos à moagem em moinho de bolas: (a) 9P - U, (b) 9M1 - U, (c) 9P - U/I e (d) 9M1 - U/I.

Tabela 4.2.2: Densidade relativa de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria, sinterizadas a 1500 °C por 1 hora, preparadas a partir de pós contendo diferentes teores de enxofre *.

Código da amostra	ρ relativa (%)	
	[S] < 0,01% em massa	[S] = 0,52% em massa
3P – U	97,9 ± 1,0	98,2 ± 0,2
3P – U/I	95,4 ± 0,5	76,4 ± 0,2
9P – U	94,3 ± 0,5	94,5 ± 0,2
9P – U/I	94,0 ± 0,1	97,0 ± 0,2

*calcinação a 800 °C por 1 hora e moagem em moinho de bolas, em meio alcoólico.

Com base nesses resultados foi comprovado que a presença de enxofre residual, nos pós de zircônia estabilizada, pode reduzir a densidade dos produtos sinterizados. Contudo, em condições controladas de processamento, é possível a obtenção de cerâmicas com densidade relativa superior a 95%, recomendável quando se visa aplicações estruturais. Para atingir este objetivo, o procedimento sugerido neste trabalho inclui a moagem dos pós em meio alcoólico por 16 horas, em moinho de bolas, prensagem uniaxial (100 MPa) e sinterização a 1500 °C por 1 hora. É conveniente comentar que a presença de íons sulfato, em pós de zircônia, pode ser benéfica em outras aplicações, como, por exemplo, na fabricação de catalisadores de reações de conversões de hidrocarbonetos. Neste caso, a sulfatação é uma das etapas de processo ^{162 - 164}.

4.3. Influência dos elementos de terras raras pesadas

4.3.1. Caracterização dos pós

Pós de zircônia estabilizada com 3 e 9 mol% de concentrados de ítria (misturas sintéticas M2 a M4) foram obtidos fixando-se as condições de calcinação em 800 °C por 1 hora e realizando-se a moagem em moinho de bolas, em meio alcoólico, por 16 horas. Verificou-se que os resultados de caracterização física dos pós são

semelhantes aos das amostras 3P, 3M1, 9P e 9M1, preparadas nas mesmas condições: presença de aglomerados com distribuição granulométrica bimodal, cujo tamanho médio situa-se em torno de 2 μm (figura 4.3.1.1), e valores de área de superfície específica na faixa de 52 a 83 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (tabela 4.3.1.1). Por sua vez, a forma dos aglomerados é semelhante à apresentada na figura 4.1.1.4 (página 69).

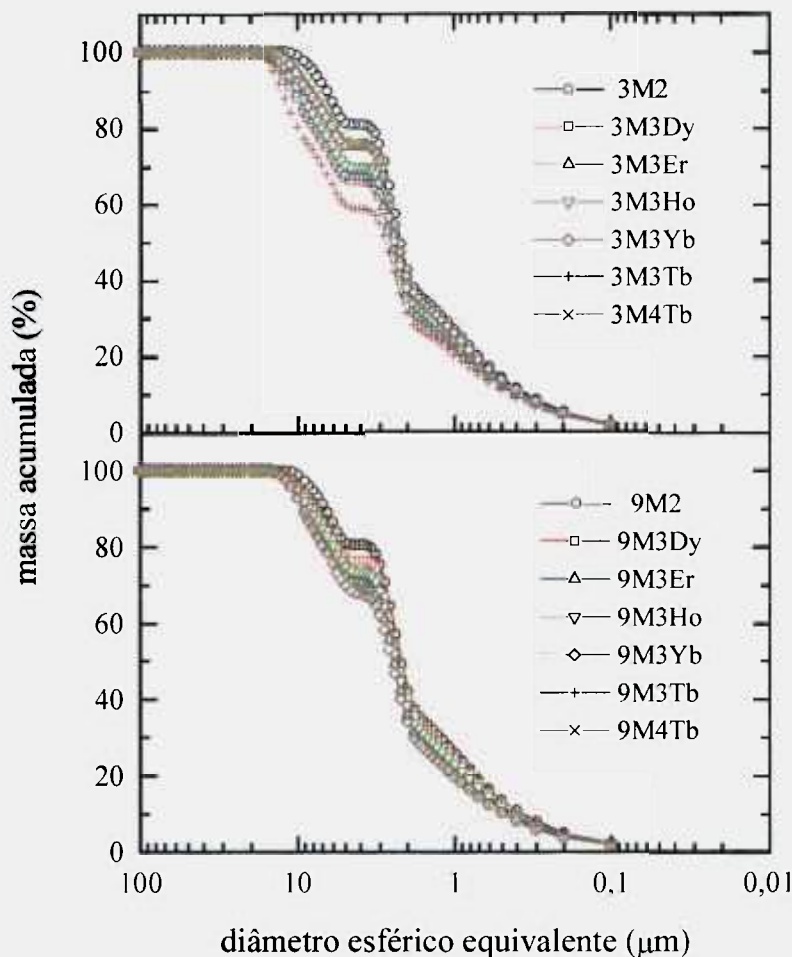


Figura 4.3.1.1: Curvas de distribuição granulométrica de pós de zircônia estabilizada com óxidos de terras raras (misturas sintéticas M2 a M4), calcinados a 800 °C por 1 hora e submetidos à moagem em moinho de bolas.

Tabela 4.3.1.1: Área de superfície específica de pós de zircônia estabilizada com óxidos de terras raras (misturas sintéticas M2 a M4), calcinados a 800 °C por 1 hora e submetidos à moagem em moinho de bolas .

Código da série	Área de superfície específica (m ² . g ⁻¹)	
	[R ₂ O ₃] = 3 mol%	[R ₂ O ₃] = 9 mol%
M2	58,7	58,0
M3Dy	55,9	76,3
M3Er	57,2	62,4
M3Ho	64,2	76,9
M3Yb	71,0	60,7
M3Tb	64,2	65,8
M4Tb	52,3	83,2

4.3.2. Caracterização das amostras sinterizadas

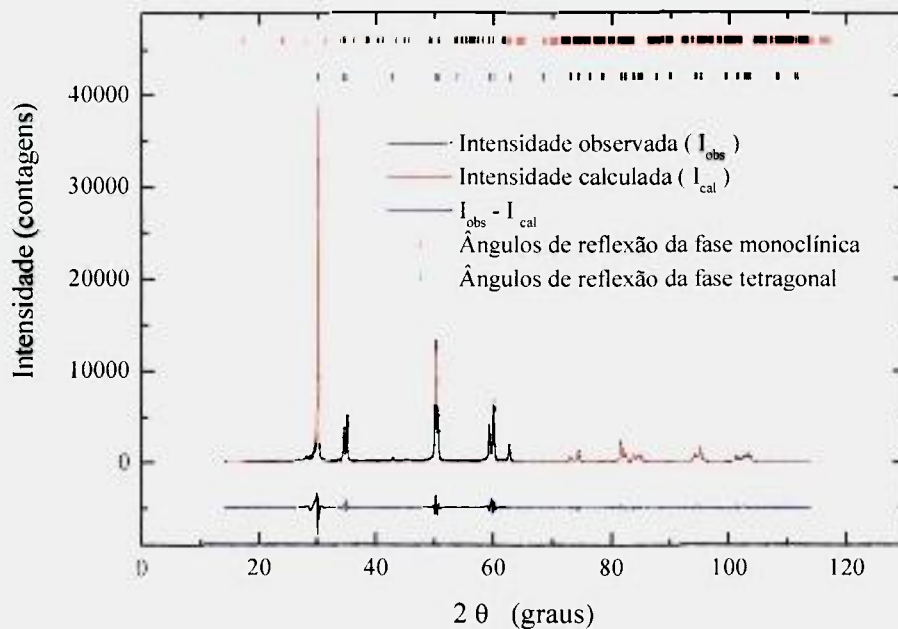
A avaliação da influência dos elementos de terras raras pesadas, nas propriedades das cerâmicas de zircônia - ítria, foi realizada em amostras submetidas ao processamento definido para os pós 3P, 3M1, 9P e 9M1, isto é, conformação por prensagem uniaxial (100 MPa) e sinterização a 1500 °C por 1 hora.

De acordo com os resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld dos dados de difração de raios X, apresentados na tabela 4.3.2.1, as cerâmicas de zircônia estabilizada com 3 mol% de terras raras apresentam estrutura cristalina predominantemente tetragonal. A presença de cerca de 3% de fase monoclinica é, provavelmente, decorrente da transformação martensítica durante o resfriamento da peça sinterizada ou etapas de polimento. O emprego de 9 mol% de dopante, por sua vez, permitiu a completa estabilização da fase cúbica. Os índices de qualidade do refinamento, também apresentados na tabela 4.3.2.1, são indicações de que o ajuste matemático foi satisfatório, visto que os valores do indicador “S” (*goodness-of-fit indicator*) são próximos a 3. Difratogramas de raios X, característicos desses materiais, são apresentados na figura 4.3.2.1.

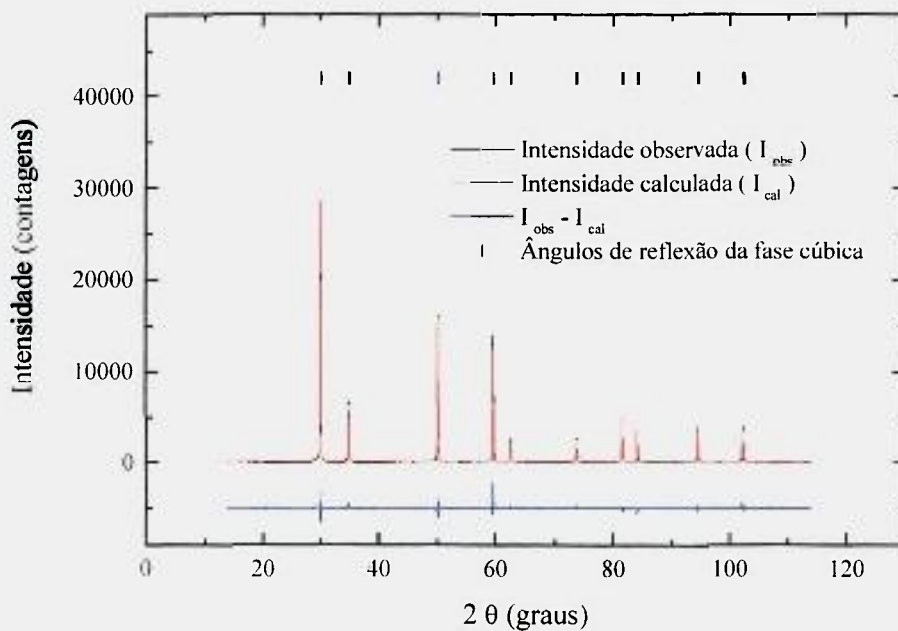
Tabela 4.3.2.1: Concentração de fases e índices de qualidade do refinamento de Rietveld de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria e concentrados deste óxido.

Código da amostra	Concentração de fases (% em massa)			Índices do refinamento		
	tetragonal	monoclínica	cúbica	R _{WP}	R _{EXP}	S
3P	96	4	—	16,7	5,2	3,2
3M1	96	4	—	15,9	5,4	2,9
3M2	97	3	—	16,6	6,0	2,7
3M3Dy	98	2	—	15,5	5,1	3,0
3M3Er	96	4	—	15,2	5,6	2,7
3M3Ho	97	3	—	13,6	4,8	2,8
3M3Yb	96	4	—	15,5	5,3	2,9
3M3Tb	96	4	—	14,9	5,0	3,0
3M4Tb	96	4	—	16,5	5,4	3,0
9P	—	—	100	15,9	6,3	2,5
9M1	—	—	100	15,9	6,3	2,5
9M2	—	—	100	15,1	6,2	2,4
9M3Dy	—	—	100	15,4	6,3	2,4
9M3Er	—	—	100	13,5	6,5	2,1
9M3Ho	—	—	100	15,3	7,2	2,1
9M3Yb	—	—	100	10,5	5,3	2,7
9M3Tb	—	—	100	15,0	7,4	2,0
9M4Tb	—	—	100	13,5	4,6	2,9

Os parâmetros de rede da estrutura tetragonal, calculados pelo refinamento (tabela 4.3.2.2), situam-se em torno de 3,60 Å (*a*) e 5,17 Å (*c*), indicando a formação da rede de corpo centrado descrita por TEUFER⁷⁴. A estrutura cúbica é de face centrada, com parâmetro de rede *a* em torno de 5,14 Å. Com base nesses valores foi determinada a densidade teórica das diversas composições, pela relação massa e volume de cada célula unitária. A relação percentual entre densidade aparente e teórica, apresentada na tabela 4.3.2.3, mostra que a densificação da maioria das amostras é superior a 95%.



(a)



(b)

Figura 4.3.2.1: Difrátogramas de raios X, observados experimentalmente e calculados pelo refinamento de Rietveld, de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria: (a) 3P e (b) 9P.

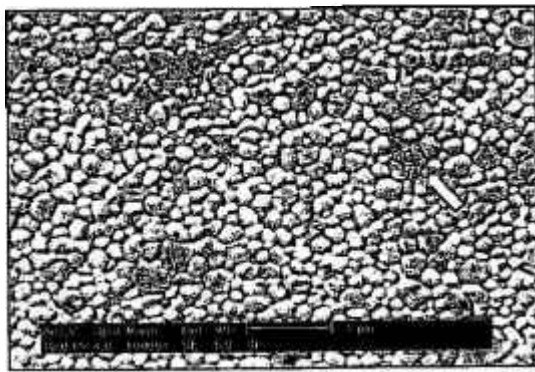
Tabela 4.3.2.2: Parâmetros de rede e densidade teórica, determinados pelo refinamento de Rietveld dos dados de difração de raios X, de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria e concentrados deste óxido.

Código da amostra	Fase tetragonal			Código da amostra	Fase cúbica	
	Parâmetros de rede		ρ teórica (g.cm ⁻³)		Parâmetro de rede	ρ teórica (g.cm ⁻³)
	a (Å)	c (Å)				
3P	3,6040	5,1754	6,07	9P	5,1397	6,01
3M1	3,6040	5,1750	6,11	9M1	5,1405	6,11
3M2	3,6036	5,1757	6,09	9M2	5,1368	6,05
3M3Dy	3,6039	5,1761	6,10	9M3Dy	5,1424	6,06
3M3Er	3,6042	5,1750	6,09	9M3Er	5,1395	6,07
3M3Ho	3,6043	5,1755	6,09	9M3Ho	5,1400	6,07
3M3Yb	3,6039	5,1755	6,10	9M3Yb	5,1410	6,07
3M3Tb	3,6041	5,1745	6,08	9M3Tb	5,1419	6,03
3M4Tb	3,6043	5,1753	6,09	9M4Tb	5,1450	6,05

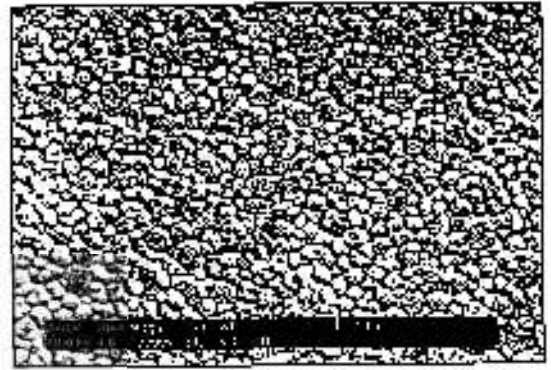
Tabela 4.3.2.3: Densidade aparente e relativa de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria e concentrados deste óxido, conformadas por prensagem uniaxial e sinterizadas a 1500 °C por 1 hora.

Código da amostra	ρ aparente (g.cm ⁻³)	ρ relativa (%)	Código da amostra	ρ aparente (g.cm ⁻³)	ρ relativa (%)
3P	5,92 ± 0,03	97,5 ± 0,5	9P	5,73 ± 0,02	95,3 ± 0,3
3M1	5,96 ± 0,03	97,6 ± 0,5	9M1	5,84 ± 0,03	95,6 ± 0,5
3M2	5,87 ± 0,01	96,4 ± 0,2	9M2	5,60 ± 0,09	92,6 ± 1,5
3M3Dy	5,91 ± 0,03	96,9 ± 0,5	9M3Dy	5,81 ± 0,03	95,9 ± 0,5
3M3Er	5,91 ± 0,06	97,0 ± 1,0	9M3Er	5,82 ± 0,04	95,9 ± 0,7
3M3Ho	5,89 ± 0,05	96,7 ± 0,8	9M3Ho	5,75 ± 0,03	94,7 ± 0,5
3M3Yb	5,94 ± 0,05	97,4 ± 0,8	9M3Yb	5,72 ± 0,06	94,2 ± 1,0
3M3Tb	5,79 ± 0,06	95,2 ± 1,0	9M3Tb	5,80 ± 0,02	96,2 ± 0,3
3M4Tb	5,90 ± 0,09	96,9 ± 1,5	9M4Tb	5,79 ± 0,01	95,7 ± 0,2

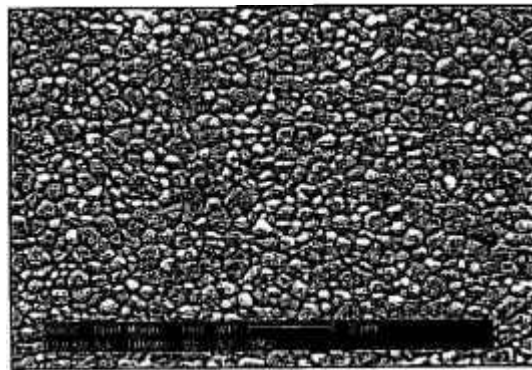
Micrografias de superfícies polidas e submetidas a ataque térmico, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, assim como os resultados de distribuição e de tamanho médio de grãos das cerâmicas de zircônia estabilizada com 3 e 9 mol% de óxidos de terras raras, são apresentados nas figuras 4.3.2.2 a 4.3.2.9 e tabela 4.3.2.4.



(a)

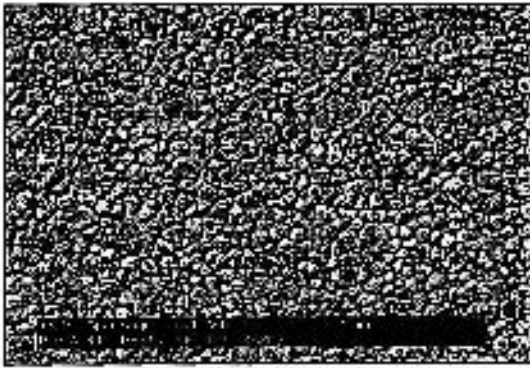


(b)

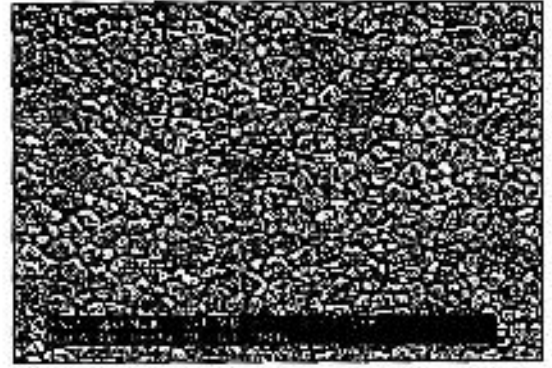


(c)

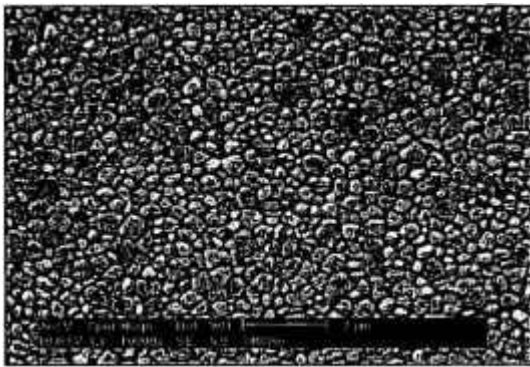
Figura 4.3.2.2: Micrografias, obtidas por MEV, de superfícies polidas e atacadas termicamente de cerâmicas de zircônia estabilizada: (a) 3P, (b) 3M1 e (c) 3M2.



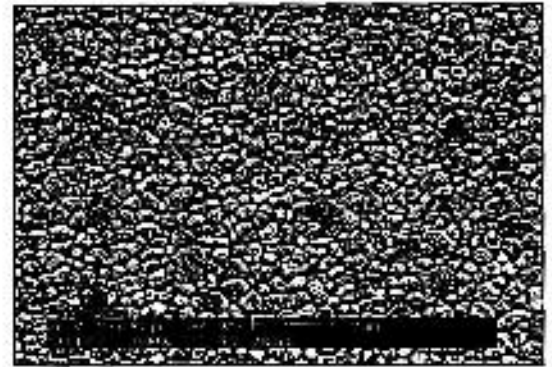
(a)



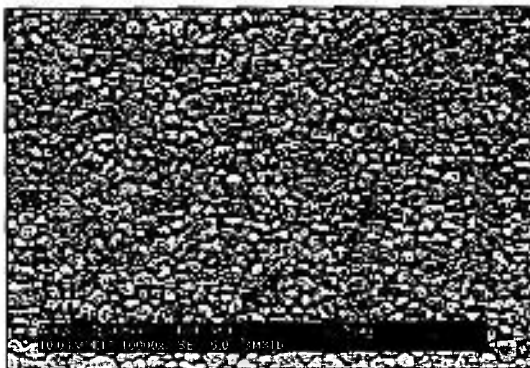
(b)



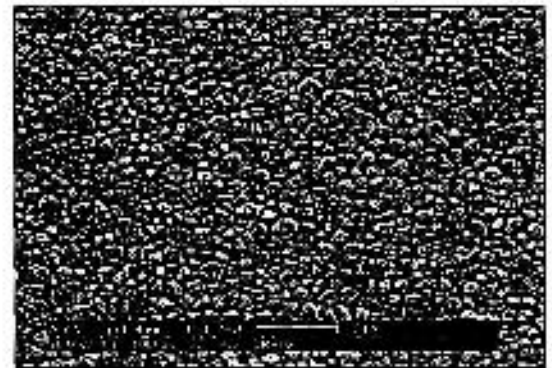
(c)



(d)

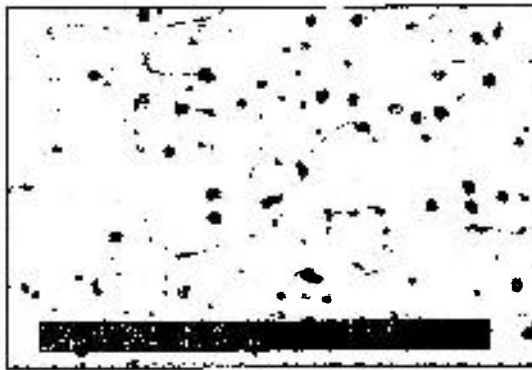


(e)

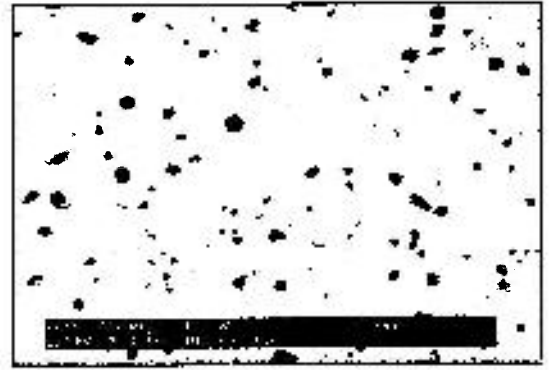


(f)

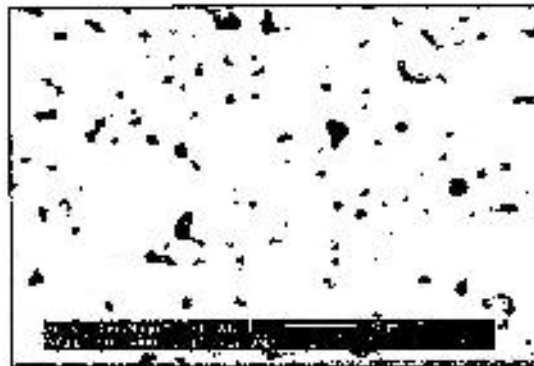
Figura 4.3.2.3: Micrografias, obtidas por MEV, de superfícies polidas e atacadas termicamente de cerâmicas de zircônia estabilizada: (a) 3M3Dy, (b) 3M3Er, (c) 3M3Ho, (d) 3 M3Yb, (e) 3M3Tb e (f) 3M4Tb.



(a)

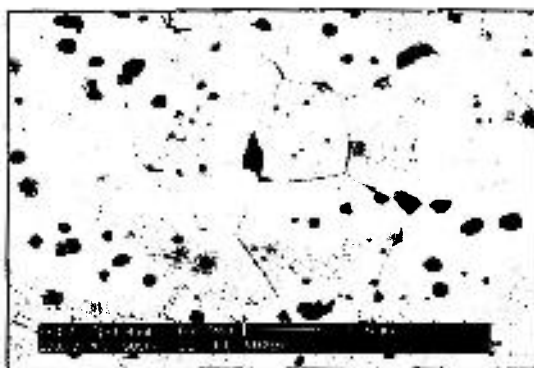


(b)



(c)

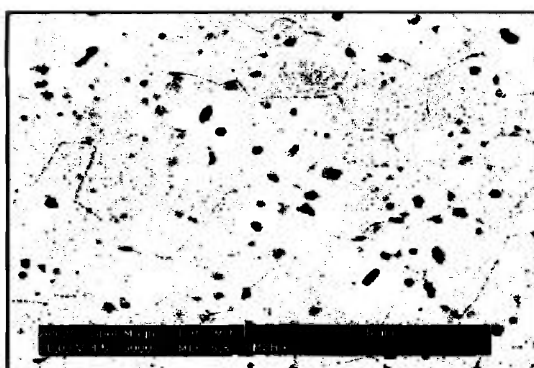
Figura 4.3.2.4: Micrografias, obtidas por MEV, de superfícies polidas e atacadas termicamente de cerâmicas de zircônia estabilizada: (a) 9P, (b) 9M1 e (c) 9M2.



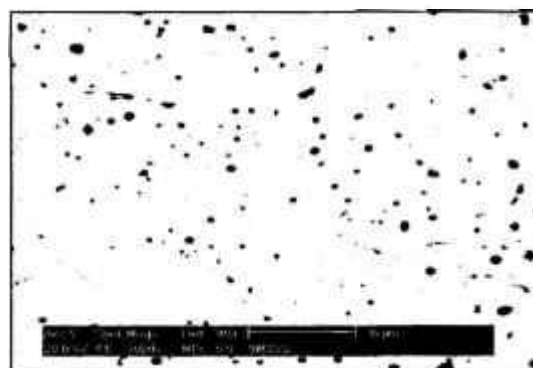
(a)



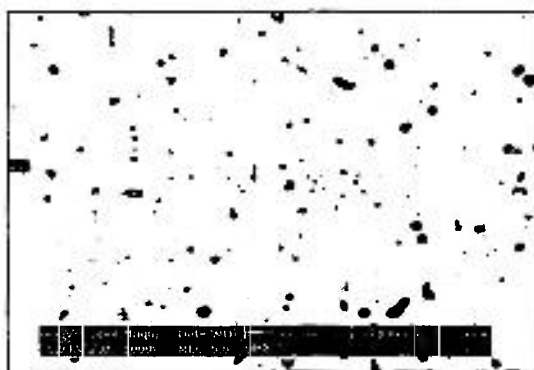
(b)



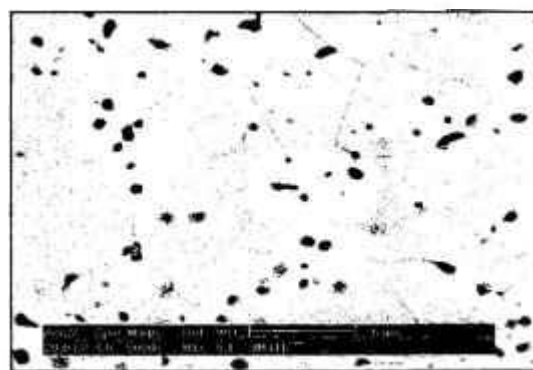
(c)



(d)



(e)

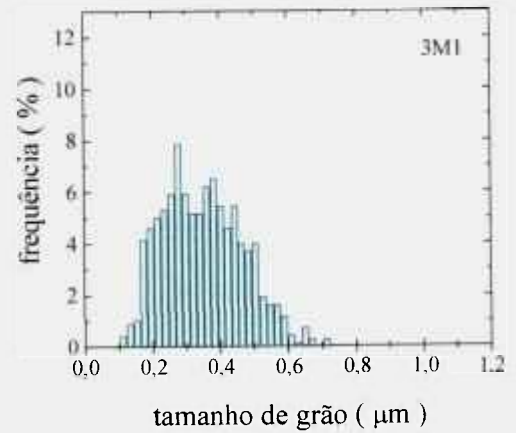


(f)

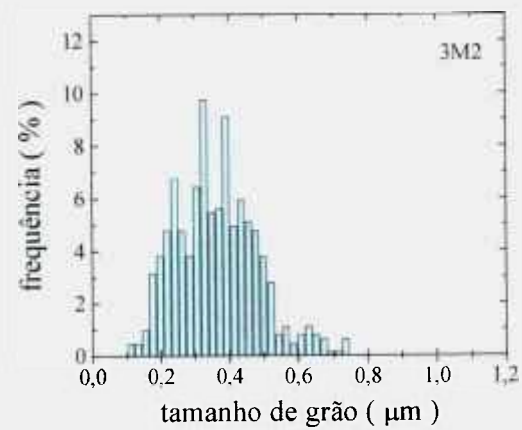
Figura 4.3.2.5: Micrografias, obtidas por MEV, de superfícies polidas e atacadas termicamente de cerâmicas de zircônia estabilizada: (a) 9M3Dy, (b) 9M3Er, (c) 9M3Ho, (d) 9M3Yb, (e) 9M3Tb e (f) 9M4Tb.



(a)

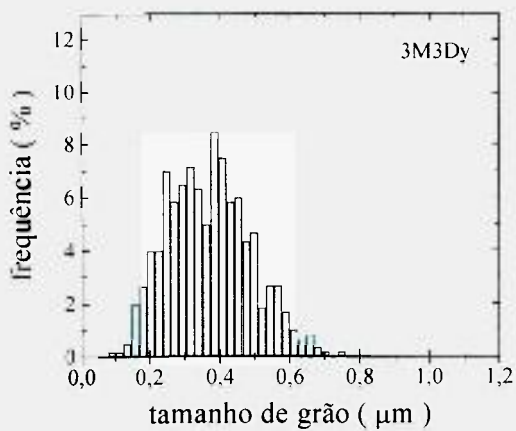


(b)

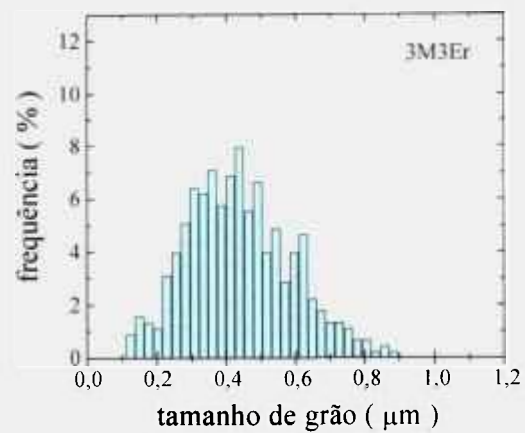


(c)

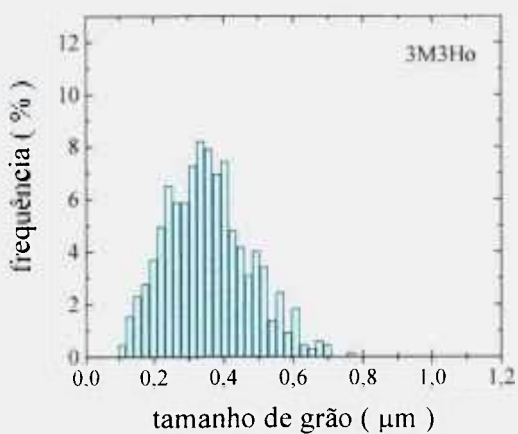
Figura 4.3.2.6: Distribuição de tamanho de grão de cerâmicas de zircônia estabilizada:
(a) 3P, (b) 3M1 e (c) 3M2.



(a)



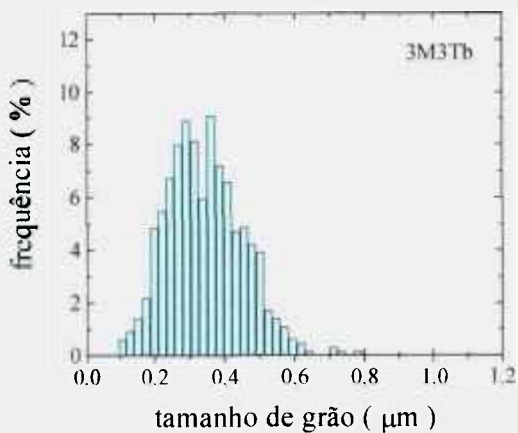
(b)



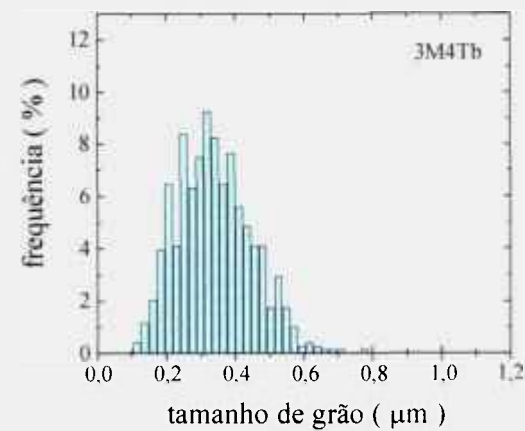
(c)



(d)



(e)

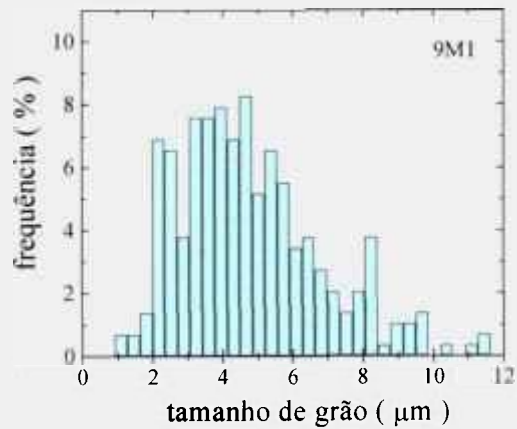


(f)

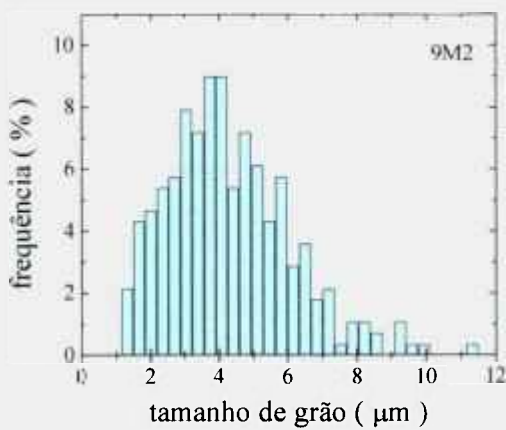
Figura 4.3.2.7: Distribuição de tamanho de grão de cerâmicas de zircônia estabilizada: (a) 3M3Dy, (b) 3M3Er, (c) 3M3Ho, (d) 3M3Yb, (e) 3M3Tb e (f) 3M4Tb.



(a)

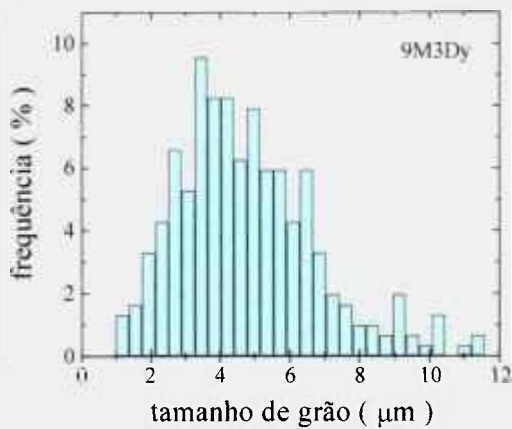


(b)

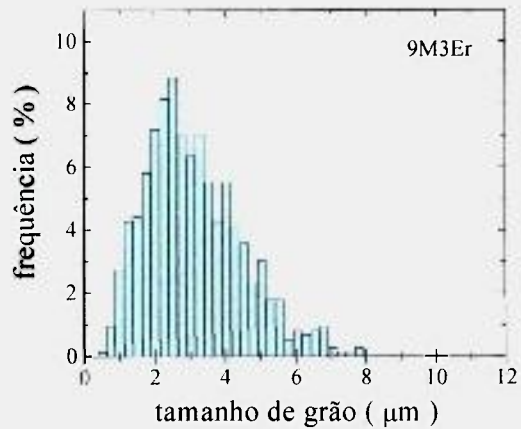


(c)

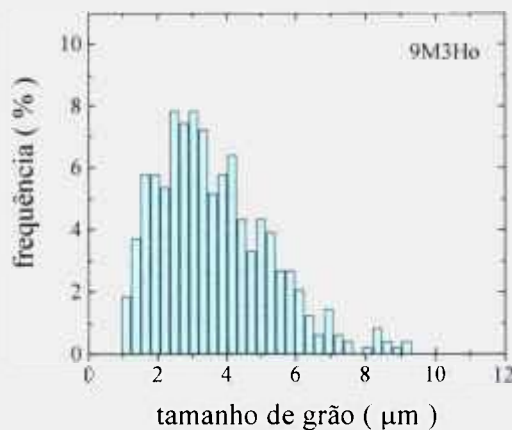
Figura 4.3.2.8: Distribuição de tamanho de grão de cerâmicas de zircônia estabilizada: (a) 9P, (b) 9M1 e (c) 9M2.



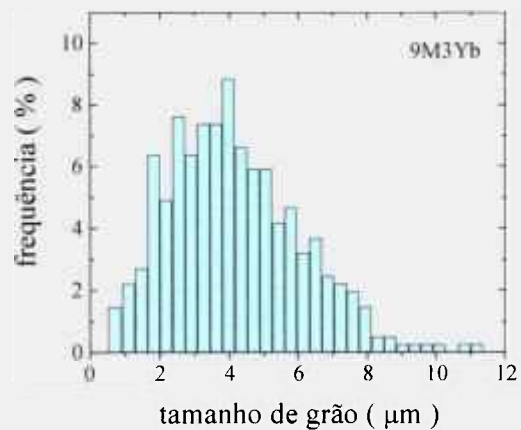
(a)



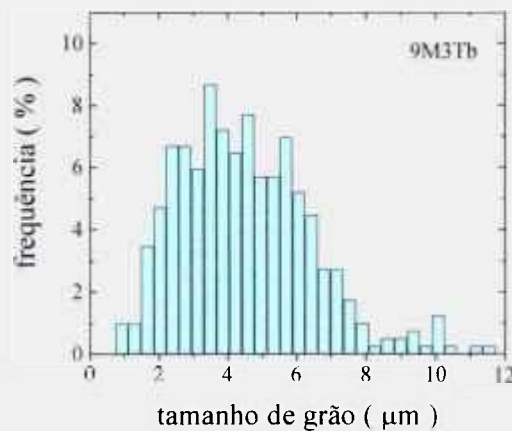
(b)



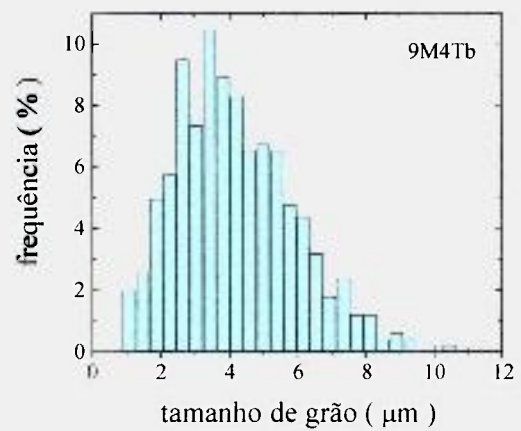
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.3.2.9: Distribuição de tamanho de grão de cerâmicas de zircônia estabilizada: (a) 9M3Dy, (b) 9M3Er, (c) 9M3Ho, (d) 9M3Yb, (e) 9M3Tb e (f) 9M4Tb.

Tabela 4.3.2.4: Tamanho de grão de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria e concentrados deste óxido.

Código da amostra	Tamanho de grão (µm)	Código da amostra	Tamanho de grão (µm)
3P	0,3 ± 0,1	9P	3,8 ± 1,8
3M1	0,3 ± 0,1	9M1	4,6 ± 2,1
3M2	0,4 ± 0,1	9M2	4,1 ± 1,8
3M3Dy	0,4 ± 0,1	9M3Dy	4,6 ± 2,1
3M3Er	0,4 ± 0,1	9M3Er	3,0 ± 1,4
3M3Ho	0,3 ± 0,1	9M3Ho	3,5 ± 1,6
3M3Yb	0,4 ± 0,1	9M3Yb	4,0 ± 1,9
3M3Tb	0,3 ± 0,1	9M3Tb	4,3 ± 1,9
3M4Tb	0,3 ± 0,1	9M4Tb	4,0 ± 1,8

A análise de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (figuras 4.3.2.2 a 4.3.2.5) indica que, para uma mesma concentração de dopante, não ocorrem diferenças significativas na microestrutura das cerâmicas de zircônia estabilizada com diferentes concentrados de ítria. As amostras dopadas com 3 mol% de óxidos de terras raras apresentam boa homogeneidade, sendo constituídas por grãos com tamanho da ordem de 0,3 µm. A presença de pequena quantidade de fase monoclinica, indicada na figura 4.3.2.2a, é evidenciada pela formação de maclas nos grãos de maior tamanho desses materiais ^{4, 105, 165}. As cerâmicas de zircônia contendo 9 mol% de estabilizante são formadas por grãos com tamanho médio de grão em torno de 4 µm, contendo porosidade intra e intergranular. A presença de precipitados ou fases secundárias e alterações na concentração de dopante não foram observadas por análises químicas, realizadas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

A microestrutura das amostras sinterizadas de zircônia com ítria de elevada pureza (P) e concentrado M1 também foi avaliada por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As fases presentes foram observadas e identificadas pelas técnicas de campo claro e difração eletrônica da área selecionada. ¹⁴⁷⁻¹⁴⁹.

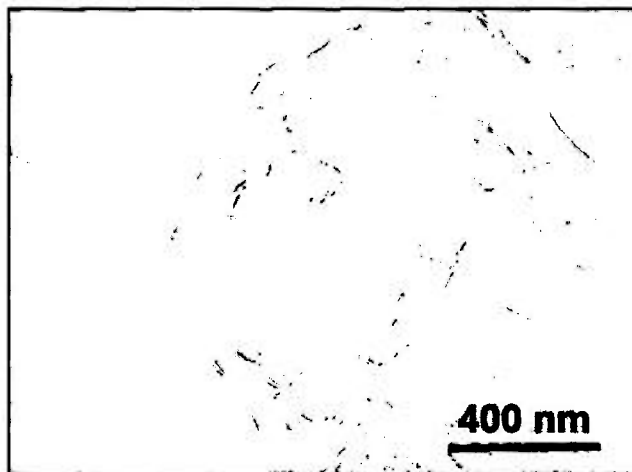
Micrografias, obtidas por MET, típicas das cerâmicas Y-TZP preparadas neste trabalho, são apresentadas na figura 4.3.2.10. Conforme já mencionado anteriormente, a ocorrência de fase monoclinica nesses materiais, caracterizada pela formação de maclas, é consequência da transformação martensítica após a etapa de tratamento térmico. A transformação tetragonal \rightarrow monoclinica pode ocorrer também durante a observação em MET, devido à ação do feixe eletrônico do microscópio de transmissão ^{96, 105, 165}. Outro aspecto relevante refere-se à não observação de fase amorfa nos contornos de grão e pontos triplos das amostras TZP, com as técnicas utilizadas. O padrão de difração eletrônica e as respectivas indexações por DIFPAT, que identificam a estrutura tetragonal, são apresentados na figura 4.3.2.11.

As micrografias MET, características das cerâmicas Y-CSZ avaliadas, encontram-se na figura 4.3.2.12. Nota-se que os grãos contém pequenos precipitados de tamanho inferior a 20 nm. Neste caso, as fases tetragonal e cúbica da zircônia foram identificadas pela análise, por DIFPAT, do padrão de difração eletrônica obtido experimentalmente (figura 4.3.2.13). As reflexões possíveis da estrutura cúbica de face centrada são relativas aos planos de índices todos pares ou todos ímpares, ao passo que os da estrutura tetragonal podem ser pares e ímpares ^{96, 166}. Valendo-se desta informação, verifica-se que as reflexões menos intensas referem-se à fase tetragonal e as de maior intensidade são coincidentes para as fases tetragonal e cúbica. É importante mencionar que a fase tetragonal, presente nos grãos cúbicos, não foi detectada por difração de raios X (tabela 4.3.2.1, página 92). Na região de contorno de grão das amostras em questão, não foi verificada a presença de fase amorfa, com o emprego das técnicas de defocalização e campo escuro a partir de elétrons espalhados difusamente e microscópio JEM-200 (JEOL).

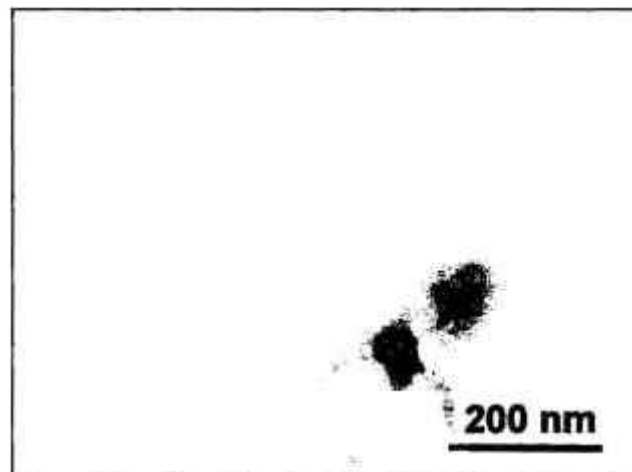
A literatura reporta que precipitados de estrutura tetragonal em grãos cúbicos são nucleados, após sinterização, durante a etapa de resfriamento. Devido à baixa velocidade de difusão catiônica em cerâmicas CSZ, a cinética deste processo é lenta, evitando o crescimento dos precipitados. Esta dimensão reduzida evita a transformação martensítica tetragonal \rightarrow monoclinica, à temperatura ambiente, normalmente observada em cerâmicas PSZ, em que os precipitados de estrutura tetragonal apresentam formato elipsoidal e tamanho em torno de 200 nm ^{96, 166 - 168}.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.3.2.10: Micrografias, obtidas por MET, de cerâmicas Y-TZP, mostrando grãos de estrutura tetragonal (a), maclas que caracterizam os grãos de estrutura monoclinica (b) e região de contorno de grão (c).

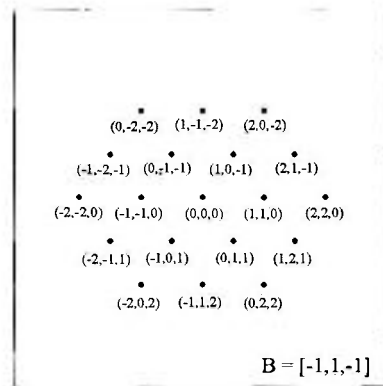
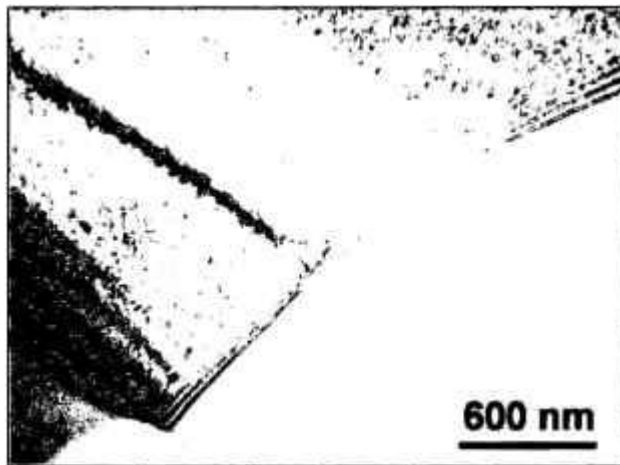
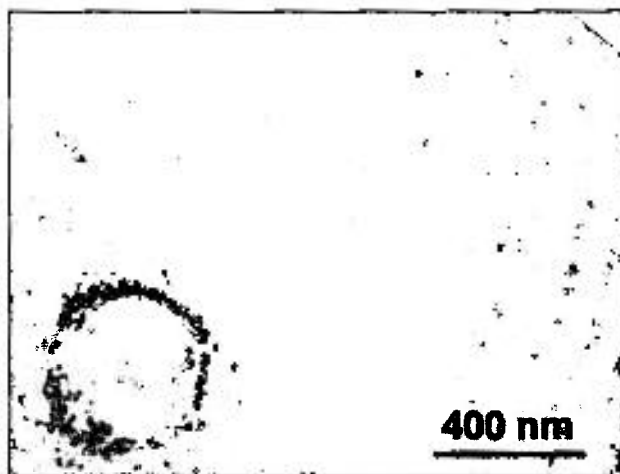


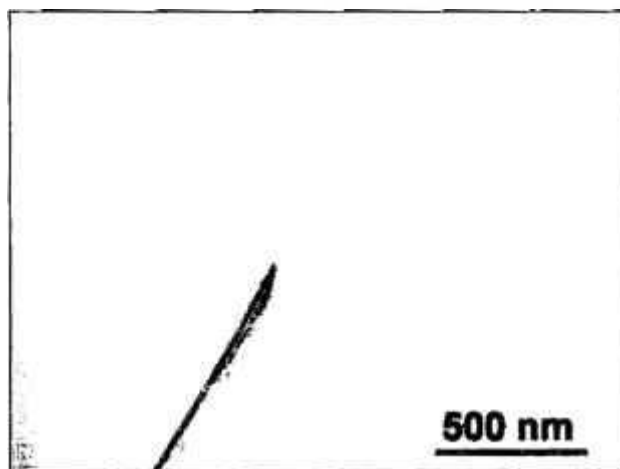
Figura 4.3.2.11: Padrão de difração eletrônica e indexação por DIFPAT de um grão de estrutura tetragonal, presente em cerâmicas de zircônia estabilizada com 3 mol% de óxidos de terras raras ($B = [-1, 1, -1]$).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.3.2.12: Micrografias, obtidas por MET, de cerâmicas Y-CSZ, mostrando a nucleação de precipitados de estrutura tetragonal em grãos de estrutura cúbica (a, b) e região de contorno de grão (c).

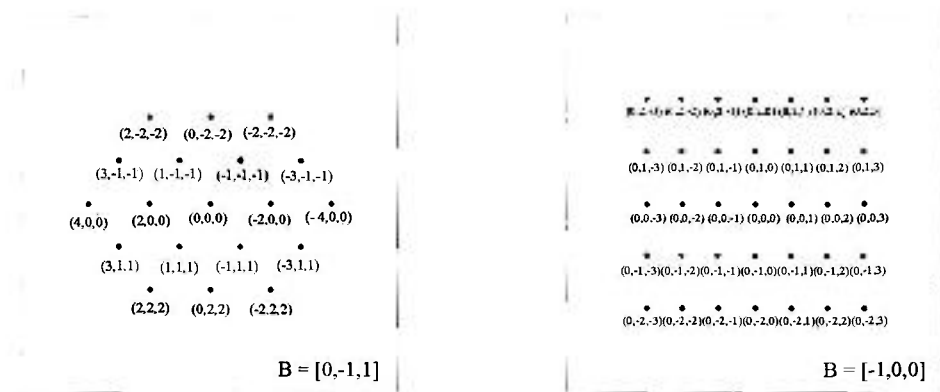
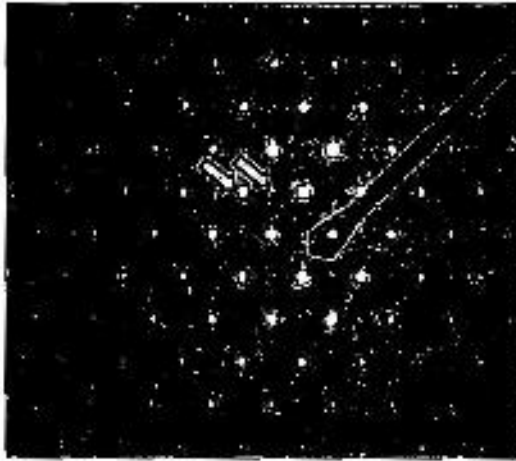


Figura 4.3.2.13: Padrão de difração eletrônica e indexação por DIFPAT de um grão de estrutura cúbica ($B = [0, -1, 1]$), contendo precipitados de estrutura tetragonal ($B = [-1, 0, 0]$), presentes em cerâmicas de zircônia estabilizada com 9 mol% de óxidos de terras raras.

A caracterização mecânica das cerâmicas de zircônia estabilizada sinterizadas e polidas consistiu, inicialmente, na definição da força aplicada pelo indentador piramidal no ensaio de impressão Vickers. É recomendável que o valor escolhido esteja situado na região em que a dureza mantenha-se constante com o aumento da força aplicada, permitindo a formação de trincas bem definidas nos vértices da impressão, sem que a amostra seja danificada. Neste trabalho, este estudo preliminar foi realizado com a amostra de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria de elevada pureza (3P). Nos resultados da figura 4.3.2.14, observa-se que, a partir de 60 N, a dureza da amostra 3P não apresenta variação considerável, podendo esta força ser adotada para realização dos ensaios das demais amostras.

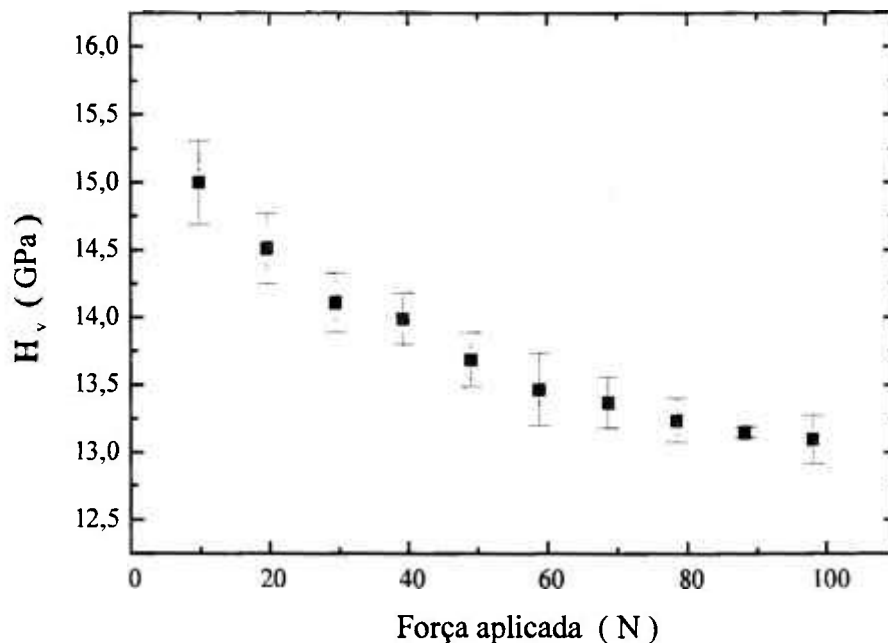


Figura 4.3.2.14: Curva de dureza, em função da força aplicada pelo indentador piramidal, relativa à cerâmica de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria de elevada pureza (3P).

Pela observação, por microscopia óptica, da superfície da amostra 3P, logo após indentação e posterior polimento com pasta de diamante (figura 4.3.2.15), nota-se que as trincas apresentam menor profundidade na proximidade da impressão, evidenciando a formação de trincas do tipo *Palmqvist*^{105, 107, 151}. Nessas imagens também é confirmada a aplicabilidade das equações selecionadas para determinação da tenacidade à fratura desses materiais. Para o emprego da equação normalizada de NIIHARA^{151, 153}, foram utilizados os valores de módulo de elasticidade determinados experimentalmente por análise mecânica dinâmica (204 e 200 GPa para as amostras 3P e 3M1, respectivamente).

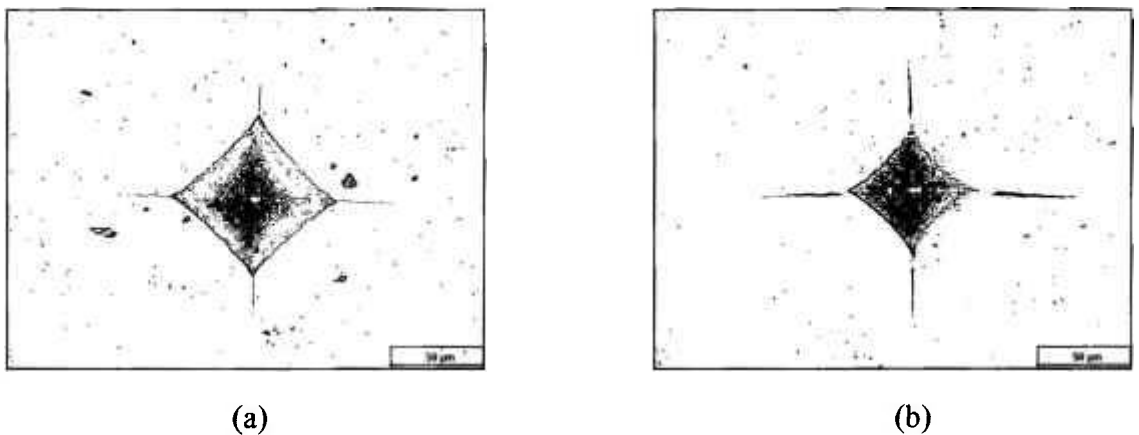


Figura 4.3.2.15: Micrografias, obtidas por microscopia óptica, de impressão *Vickers* na cerâmica de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria de elevada pureza (3P), após indentação (a) e posterior polimento com pasta de diamante (b).

Na tabela 4.3.2.16 observa-se que, no caso das cerâmicas 3P e 3M1, diferenças em torno de 15% são notadas nos resultados de tenacidade à fratura, quando modelos matemáticos distintos são empregados. Esta variação nos resultados é uma das limitações do método de impressão *Vickers*, apesar da sua simplicidade^{105, 150, 151}. Conforme já mencionado, a equação SWMC^{151, 154} foi adotada para avaliação comparativa da tenacidade à fratura das cerâmicas TZP estudadas. Neste caso, nota-se que as terras raras pesadas, presentes nos concentrados de ítria, não exercem influência

significativa nas propriedades mecânicas avaliadas. O pequeno decréscimo de dureza e tenacidade à fratura da amostra 3M4Tb pode ser consequência do menor teor de ítria no concentrado empregado como estabilizante (74% em massa). É importante ressaltar que os resultados obtidos são análogos aos das cerâmicas Y-TZP preparadas a partir de pós comerciais, cujas propriedades são apresentadas na tabela 2.2.5.1 (página 42).

Tabela 4.3.2.5: Dureza e tenacidade à fratura de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria e concentrados deste óxido.

Código da amostra	H _v (GPa)	Tenacidade à fratura	
		Equação empregada	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
3P	13,5 ± 0,3	NIIHARA (N)	6,9 ± 0,2
3M1	13,4 ± 0,1		6,9 ± 0,1
3P	13,5 ± 0,3	SHETTY, WRIGHT, MINCER e CLAUER (SWMC)	6,0 ± 0,2
3M1	13,4 ± 0,1		6,1 ± 0,2
3M2	12,6 ± 0,4		6,0 ± 0,1
3M3Dy	13,1 ± 0,2		6,1 ± 0,2
3M3Er	13,2 ± 0,4		6,2 ± 0,2
3M3Ho	13,0 ± 0,2		6,0 ± 0,1
3M3Yb	13,3 ± 0,3		6,4 ± 0,2
3M3Tb	12,2 ± 0,2		6,0 ± 0,2
3M4Tb	9,5 ± 0,4		5,8 ± 0,2

A resistividade elétrica das cerâmicas de zircônia estabilizada foi determinada, na faixa de temperatura entre 250 e 550 °C, pela técnica de espectroscopia de impedância. Os resultados obtidos foram utilizados na construção dos gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica total (figuras 4.3.2.16 a 4.3.2.18), com base nos quais foram determinados os principais parâmetros do processo de condução iônica relacionados na tabela 4.3.2.6 (energia de ativação, fator pré-exponencial da resistividade e condutividade iônica a 400 °C e estimativa a 1000 °C).

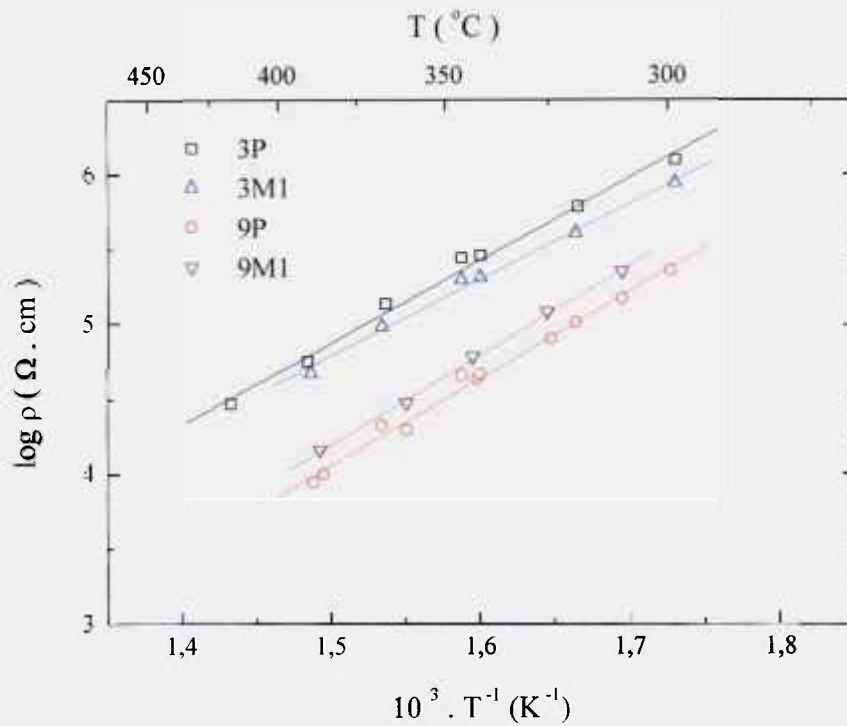


Figura 4.3.2.16: Gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica de cerâmicas de zircônia estabilizada com 3 e 9 mol% de ítria e concentrado M1.

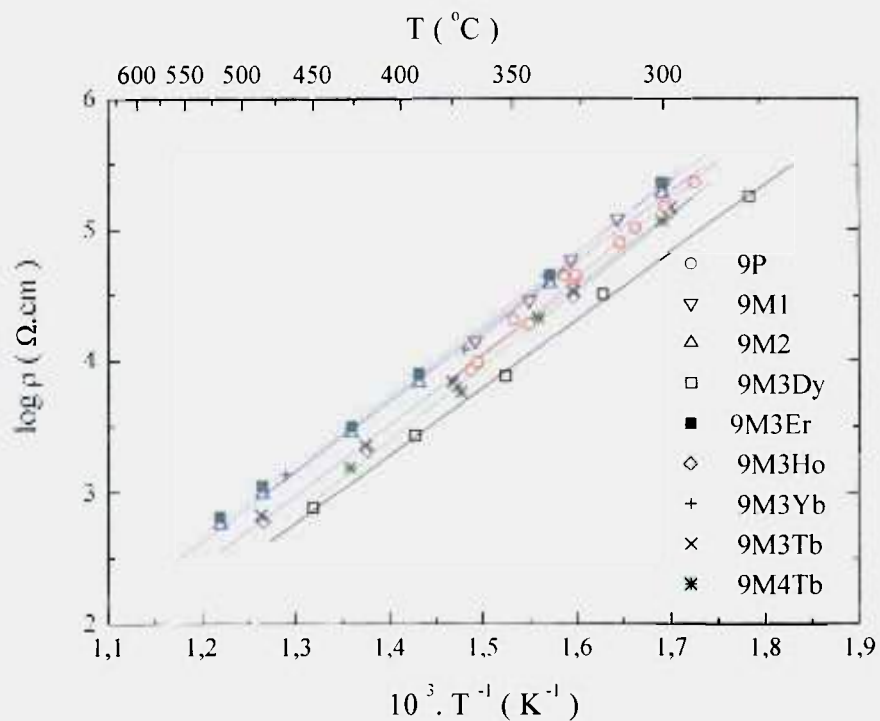


Figura 4.3.2.17: Gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica de cerâmicas de zircônia estabilizada com 9 mol% de óxidos de terras raras.

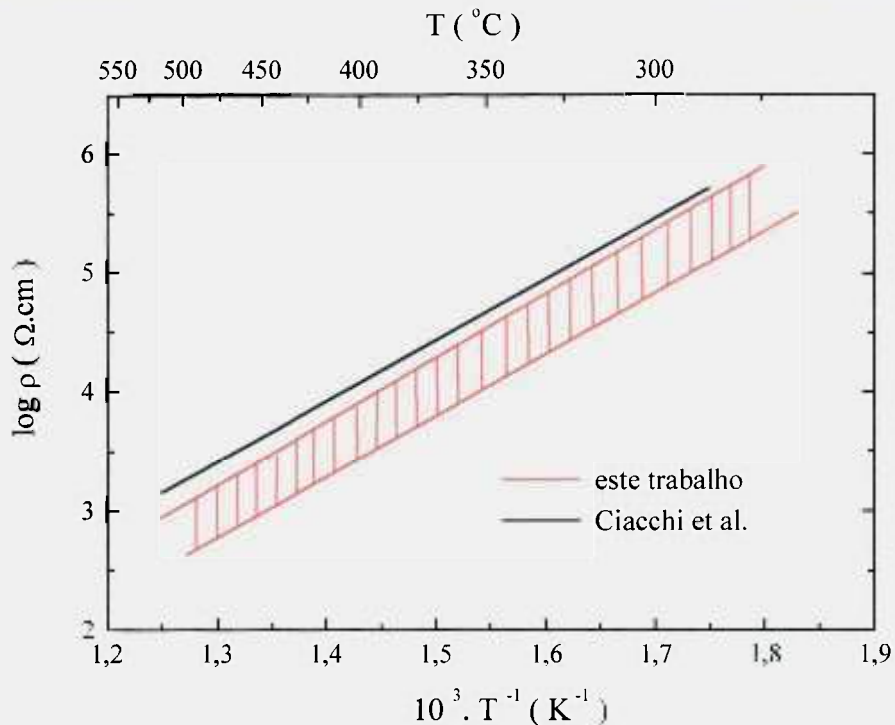


Figura 4.3.2.18: Comparação do gráfico de Arrhenius divulgado por CIACCHI et al.¹²³ e a faixa obtida neste trabalho, para cerâmicas de zircônia estabilizada com 9 mol% de óxidos de terras raras.

Tabela 4.3.2.6: Energia de ativação (E) e fator pré-exponencial (ρ_0) do processo de condução iônica, em cerâmicas de zircônia estabilizada, e valores de condutividade elétrica a 400 °C e estimativa a 1000 °C.

Código da amostra	E (eV)	ρ_0 ($10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)	$\sigma_{400 \text{ °C}}$ ($10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\sigma_{1000 \text{ °C}}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
3P	1,10	3,80	0,16	0,12
3M1	1,01	14,60	0,20	0,07
* HS3Y	0,85	83,2	0,54	0,05
9P	1,16	0,20	1,09	1,33
9M1	1,19	0,15	0,80	1,27
9M2	1,05	1,78	0,72	0,38
9M3Dy	1,02	1,20	1,88	0,76
9M3Er	1,06	1,71	0,62	0,36
9M3Ho	1,07	0,85	1,20	0,70
9M3Yb	1,07	1,47	0,68	0,40
9M3Tb	1,06	1,09	1,09	0,59
9M4Tb	1,13	0,30	1,33	1,27
* MEL 8Y	1,01	6,50	0,44	0,16

* Valores calculados com base nos dados da literatura¹²³.

Na figura 4.3.2.16 verifica-se que, em torno de 400 °C, a resistividade das cerâmicas TZP, preparadas neste trabalho, é 75 a 85% superior a das amostras CSZ. Este comportamento, amplamente reportado na literatura, é conseqüência da elevada densidade de contornos de grão das amostras de estrutura tetragonal, visto que, nesta temperatura, as cerâmicas TZP apresentam resistividade intragranular da mesma ordem de grandeza que as cerâmicas CSZ ^{26, 123, 124, 129, 131}. A comparação dos resultados obtidos para as amostras de zircônia estabilizada com ítria e concentrado M1 mostra que, para uma mesma composição, a influência da pureza do estabilizante não é considerável. Com base nesta observação experimental, estabeleceu-se a concentração de 9 mol% de dopante para avaliação do efeito dos óxidos individuais de terras raras pesadas na resistividade das cerâmicas de zircônia - ítria.

Nos gráficos de Arrhenius da figura 4.3.2.17 observa-se que a variação de resistividade entre as diversas amostras de zircônia estabilizada com 9 mol% de óxidos de terras raras é inferior a 70%, não tendo sido notada correlação entre este parâmetro e o raio iônico médio dos estabilizantes, que varia de 1,012 a 1,025 Å (tabela 3.2.3, página 55). Comportamento semelhante foi observado por ARACHI et al. ¹³⁷ para sistemas binários zircônia-ítria, zircônia-itérbia, zircônia-érbia e zircônia-disprósia.

A comparação dos resultados de resistividade elétrica deste estudo com os divulgados na literatura por CIACCHI et al. ¹²³, para cerâmicas de zircônia estabilizada com 9 mol% de ítria, cujos pós, de origem comercial, também foram preparados pela rota de co-precipitação, é uma indicação do bom desempenho dos materiais preparados no presente trabalho (figura 4.3.2.18 e tabela 4.3.2.6). O material citado na literatura, embora possua menor teor de impurezas (sílica e alumina), apresenta maior resistividade elétrica decorrente, provavelmente, das diferenças nas etapas de condicionamento e processamento e, por conseqüência, na microestrutura final.

5. CONCLUSÕES

A rota de co-precipitação de hidróxidos, associada a etapas de tratamento dos precipitados com solventes orgânicos, mostrou-se eficiente para a síntese de insumos cerâmicos à base de zircônia. As condições adotadas possibilitam a estabilização das fases desejadas e a obtenção de pós constituídos por partículas nanométricas (20 nm), agrupadas na forma de aglomerados que podem ser destruídos na etapa de conformação.

O processo de densificação dos produtos cerâmicos pode ser prejudicado pela presença de íons sulfato, provenientes da etapa de purificação de soluções de oxiclreto de zircônio, por precipitação do sulfato básico deste elemento. Esses íons não são totalmente removidos em etapas de lavagens e a sua eliminação, na forma gasosa, ocorre a temperaturas superiores a 1000 °C, condição esta que reduz drasticamente a área de superfície específica dos pós. Por este motivo, a remoção desta impureza, por aumento da temperatura de calcinação, não é indicada. A presença de carbono, remanescente da etapa de moagem em meio alcoólico, não interfere na cinética de sinterização, pois o dióxido de carbono é removido a temperaturas da ordem de 300 °C.

No caso de matérias-primas que apresentam teor de enxofre da ordem de 0,5% em massa, o uso de pós calcinados, com área de superfície específica superior a 50 m².g⁻¹, somente é possível adotando-se condições de processamento que permitam a liberação controlada de SO₃ durante a sinterização. O aprisionamento de gases é menos acentuado nas cerâmicas CSZ, provavelmente devido à eliminação da porosidade, durante o crescimento dos grãos de estrutura cúbica.

Quando a calcinação é realizada a 800 °C por 1 hora, cerâmicas de zircônia estabilizada de elevada densidade podem ser obtidas em condições otimizadas de moagem, conformação e sinterização. Para atingir densidade superior a 95% DT, pós submetidos à moagem de alta energia, conformados por associação de prensagem uniaxial e isostática (100 e 200 MPa, respectivamente), podem ser sinterizados a 1250 °C por 1 hora, desde que seja realizado um patamar intermediário a 1000 °C. Nas mesmas condições de conformação, patamar e tempo de sinterização, o aumento da temperatura para 1350 °C permite o emprego de pós submetidos à moagem em moinho de bolas. Por sua vez, a sinterização a 1500 °C torna viável a conformação por prensagem uniaxial de pós submetidos à moagem em moinho de bolas, condição esta adotada para avaliação da influência dos elementos de terras raras nas propriedades das cerâmicas de zircônia - ítria. O aumento do tempo de sinterização não contribui para a melhora da densificação desses materiais.

A substituição da ítria de elevada pureza, por concentrados contendo 85% em massa de ítria e 15% de óxidos de terras raras pesadas, não exerce influência considerável nas propriedades das cerâmicas de zircônia estabilizada. A proximidade dos valores de raio iônico dos íons trivalentes de ítrio e de terras raras pesadas pode explicar este comportamento. O emprego de 3 mol% de dopantes mostrou-se adequado para a obtenção de materiais com estrutura predominantemente tetragonal, tamanho de grão inferior a 0,4 µm e valores de dureza e tenacidade à fratura da ordem de 13 GPa e 6 MPa.m^{1/2}, respectivamente. A estabilização com 9 mol% de óxidos de terras raras pesadas permite a obtenção de cerâmicas constituídas por grãos de estrutura cúbica, com tamanho de grão em torno de 4 µm e condutividade iônica superior a dos materiais preparados a partir de pós comerciais.

A avaliação global desses resultados indica que o bom desempenho dos materiais avaliados neste estudo, aliado à possibilidade de utilização de dopantes de menor custo, podem contribuir para a difusão do uso de cerâmicas à base de zircônia.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Empregando-se concentrados de ítria, como dopantes da zircônia, são sugeridos os seguintes estudos:

- Otimização do processo de precipitação do sulfato básico de zircônio para redução do teor de enxofre residual nos pós de zircônia estabilizada.
- Avaliação da influência das características da superfície dos pós de zircônia estabilizada na adsorção de íons sulfato.
- Síntese e caracterização de catalisadores sulfatados, à base de zircônia, para aplicação na indústria petroquímica.
- Avaliação das propriedades mecânicas e elétricas das cerâmicas TZP e CSZ, em função das condições de moagem e processamento.
- Análise das contribuições intragranular e intergranular na resistividade elétrica de cerâmicas TZP e CSZ.
- Avaliação do desempenho das cerâmicas TZP e CSZ, como eletrólitos sólidos em células a combustível de alta temperatura, incluindo estudos de compatibilidade com outros componentes da célula.

TRABALHOS PUBLICADOS

1. LAZAR, D.R.R.; MENEZES, C.A.B.; USSUI, V.; LIMA, N.B.; BRESSIANI, A.H.A.; PASCHOAL, J.O.A. Influência das condições de processamento de pós de zircônia - ítria na densificação e microestrutura dos produtos sinterizados. In: 44^º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 31 maio - 04 junho, 2000, São Pedro, S.P. *Anais ...* São Paulo: CD-ROM, 2000, file 370, p.1-13.
2. LAZAR, D.R.R.; FANCIO, E. MENEZES, C.A.B.; USSUI, V.; LIMA, N.B.; BRESSIANI, A.H.A.; PASCHOAL, J.O.A. Efeito da presença de terras raras pesadas na estabilização das fases de cerâmicas de zircônia - ítria. In: 14^º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS (CBECIMAT), 3 - 6 dezembro, 2000, São Pedro, S.P. *Anais...* São Paulo: CD-ROM, 2000, file TC 101-002, p.1- 13.
3. LAZAR, D.R.R.; MENEZES, C.A.B.; USSUI, V.; BRESSIANI, A.H.A.; PASCHOAL, J.O.A. Densificação de zircônia - ítria preparada a partir de insumos contendo carbono e enxofre residuais. In: 45^º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 30 maio - 2 junho, 2001, Florianópolis, S.C. *Anais ...* São Paulo: CD-ROM, 2001, file 15013, p.1-12.
4. LAZAR, D.R.R.; MENEZES, C.A.B.; USSUI, V.; FANCIO, E.; LIMA, N.B.; BRESSIANI, A.H.A.; PASCHOAL, J.O.A. Evaluation of hardness and fracture toughness of TZP ceramics stabilized with yttria concentrates. In: THIRD INTERNATIONAL LATIN - AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY (PTECH 2001), 26-28 november, 2001, Florianópolis, S.C. *Proceedings...* São Paulo: CD-ROM, 2001, file 18 02, p.1-6.
5. LAZAR, D.R.R.; MENEZES, C.A.B.; USSUI, V.; BRESSIANI, A.H.A.; PASCHOAL, J.O.A. The influence of sulphur on the processing of zirconia-based ceramics. *J.Eur.Ceram.Soc.* (aceito para publicação).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. STEVENS, R. *Zirconia and zirconia ceramics*. London, U.K.: Magnesium Elektron, 1986.
2. LEE, W.E.; RAINFORTH, W.M. *Ceramic microstructure – property control by processing*. London, U.K.: Chapman & Hall, 1994. p.317-387.
3. GREEN, D. J.; HANNINK, R.H.J.; SWAIN, M.V. *Transformation toughening of ceramics*. Boca Raton, Fla: CRC, 1989.
4. HANNINK, R.H.J.; KELLY, P.M.; MUDDLE, B.C. Transformation toughening in zirconia – containing ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.83, n.3, p.461-487, 2000.
5. PICONI, C.; MACCAURO, G. Zirconia as ceramic biomaterial. *Biomaterials*, v.20, p.1-5, 1999.
6. YAMAMOTO, O. Solid oxide fuel cells: fundamentals and prospects. *Electrochem. Acta*, v.45, p.2423-2435, 2000.
7. IVERS-TIFFÉE, E.; WEBER, A.; HERBSTTRITT, D. Materials and technologies for SOFC – components. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.21, p.1805-1811, 2001.
8. BADWAL, S.P.S. Stability for solid oxide fuel cell components. *Solid State Ionics*, v.143, p.39-46, 2001.
9. SCOTT, H.G. Phase relationships in the zirconia-yttria system. *J. Mater. Sci.*, v.10, p.1527-1535, 1975.
10. SPEDDING, F.H.; DAANE, A.H. (Eds.) *The rare earths*. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 1961.
11. ABRÃO, A. *Química e tecnologia das terras raras*. Rio de Janeiro, R.J.: 1994. CETEM/CNPq - Série tecnologia Mineral nº 66.
12. BROWN, C.G.; SHERRINGTON, L.G. Solvent extraction used in industrial separation of rare earths. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v.29, p.193-209, 1979.

13. REDDY, M.L.P.; PRASADA RAO, T.; DAMODARAN, A.D. Liquid-liquid extraction processes for the separation of rare earths. *Miner. Process. Extr. Metall.*, v.12, p.91-113, 1995.
14. SHANNON, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, v.a32, p.751-767, 1976.
15. DURÁN, P. The system erbia-zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.60, n.11-12, p.510-513, 1977.
16. PASCUAL, C.; DURÁN, P. Phase relations and ordering in the dysprosia-zirconia system. *J. Mater. Sci.*, v.15, p.1701-1708, 1980.
17. GONZÁLEZ, M.; MOURE, C.; JURADO, J.R.; DURÁN, P. Solid-state reaction, microstructure and phase relations in the ZrO_2 - rich region of ZrO_2 - Yb_2O_3 system. *J. Mater. Sci.*, v.28, p.3451-3456, 1993.
18. NAKAYAMA, S.; MAEKAWA, S.; SATO, T.; MASUDA, Y.; IMAI, S.; SAKAMOTO, M. Mechanical properties of ytterbia stabilized zirconia ceramics by co-precipitation method. *Ceram. Inter.*, v.26, n.207-211, 2000.
19. STRICKLER, D.W.; CARLSON, W.G. Electrical conductivity in the ZrO_2 - rich region of several M_2O_3 - ZrO_2 systems. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.48, n.6, 1965.
20. STAFFORD, R.J.; ROTHMAN, S.J.; ROUTBORT, J.L. Effect of dopant size on the ionic conductivity of cubic stabilized ZrO_2 . *Solid State Ionics*, v.37, p.67-72, 1989.
21. Rare earths: banco de dados preparado por James B. Hedrick. In: MINERAL COMMODITY SUMMARIES. Disponível em: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earth/740400.pdf
Acesso em: 16.jan.2002.
22. SANTOS, A.P. *Síntese e caracterização de zircônias estabilizadas com uma mistura de terras raras de origem brasileira*. 1993. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
23. USSUI, V.; LEITÃO, F.; PASCHOAL, J.O.A. Meios de moagem de ZrO_2 - Y_2O_3 . In: 38º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 18-21 junho 1994, Blumenau, S.C. *Anais...* São Paulo, S.P., 1994, v.3, p.1151-1156.

24. USSUI, V.; LAZAR, D.R.R.; NOBRE, J.S.M.; CUNHA, S.M.; TICIANELLI, R.B.; LEITÃO, F.; PASCHOAL, J.O.A. Pós cerâmicos à base de zircônia e terras raras com características físicas controladas. In: 11^º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS 11-14 dezembro, 1994, Águas de São Pedro, S.P., *Anais...* São Paulo, S.P., 1995, v.2, p.885-888.
25. DE SOUZA, D.P.F.; CHINELATTO, A.L.; DE SOUZA, M.F. Impure zirconia electrical conductivity enhancement by rare - earth minority in the Y_2O_3 R_2O_3 ZrO_2 system. *J. Mater. Sci.*, v.30, p.4355-4362, 1995.
26. SANTOS, A.P. *Caracterização elétrica e microestrutural de soluções sólidas de zircônia por espectroscopia de impedância*. 1998. Tese (Doutoramento) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
27. USSUI, V.; LAZAR, D.R.R.; MENEZES, F.; MENEZES, C.A.B.; PASCHOAL, J.O.A. Aplicação da técnica de destilação azeotrópica na síntese de pós cerâmicos à base de zircônio. In: 40^º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 12 - 15 junho, 1996, Criciúma, S.C. *Anais ...* São Paulo: Cerâmica, 1996, v.42, n.276, p.415-418.
28. SEGAL, D. Soft chemistry routes to zirconia ceramics. *Key. Eng. Mater.*, v.153-154, p.241-250, 1998.
29. DURÁN, P.; VILLEGAS, M.; CAPEL, F.; RECIO, P.; MOURE, C. Low-temperature sintering and microstructural development of nanocrystalline Y-TZP powders. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.16, p.945-952, 1996.
30. STANDARD, O.C.; SORREL, C.C. Densification of zirconia – conventional methods. *Key Eng. Mater.*, v.153-154, p.251-300, 1998.
31. UMEDA, K. *Separação de elementos de terras raras individuais por associação das técnicas de precipitação homogênea e de troca iônica*. 1973. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
32. ZINNER, L.B. Produção e aplicações de terras raras. Um campo pouco explorado no Brasil. In: VI SIMPÓSIO ANUAL DA ACADEMIA DE CIÊNCIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. 1982, São Paulo, S.P.. *Anais...* São Paulo, S.P.: ACIESP, 1982, Química das terras raras, v.1, p.110-150.
33. FIGUEIREDO FILHO, P.M.; TOREZAN, M.J. Terras raras. *Minérios*, set. 1988, p.80-82.

34. PASCHOAL, J.O.A. *Relatório final de atividades do projeto Insumos Especiais para Novos Materiais (Convênio FINEP- PADCT nº 54.91.0297.00)*. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Mar. 1998.
35. RICCI, D.R.; NOBRE, J.S.M.; PASCHOAL, J.O.A. Matérias-primas para cerâmica avançada. In: 34º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 20-23 maio, 1990, Blumenau, S.C., *Anais...* São Paulo: ABC, 1990, v.1, p.167-175.
36. RICCI, D.R.; CUNHA, S.M.; SILVA, S.; MINDRISZ, A.C.; ZARPELON, L.M.; NOBRE, J.S.M.; PASCHOAL, J.O.A. Obtenção de concentrado de ítrio por extração com solventes. In: 35º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 7-10 junho, 1992, Caxambú, M.G. *Anais...* São Paulo: ABC, 1992, v.1, p.133-140.
37. BLUMENTHAL, W.B. *The chemical behaviour of zirconium*. Princenton, N.J.: D. Van Nostrand, 1958.
38. CLARK, R.J.H.; BRADLEY, D.C.; THORNTON, P. *The chemistry of titanium, zirconium and hafnium*. Oxford, U.K.: Pergamon, 1973.
39. ZELIKMAN, A.N.; KREIN, O.E.; SAMSONOV, G.V. *Metallurgy of rare metals*. Jerusalen: IPST, 1966.
40. FARNWORTH, F.; JONES, S.L.; McALPINE, I. The production, properties and uses of zirconium chemicals. In: THOMPSON, R. (Ed.) *Speciality inorganic chemicals*. London: Royal Soc. of Chemistry, 1980. p.249-284.
41. Zirconium and hafnium: banco de dados preparado por James B. Hedrick. In: MINERAL COMMODITY SUMMARIES. Disponível em: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zirconium/730400.pdf>> Acesso em: 18.abr.2002.
42. Zirconium and hafnium: banco de dados preparado por James B. Hedrick. In: MINERAL COMMODITY SUMMARIES. Disponível em: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zirconium/730302.pdf>> Acesso em: 18.abr.2002.
43. Anuário Mineral Brasileiro: banco de dados preparado pelo Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/amb2001.html>> Acesso em: 18.abr.2002.

44. KILBOURN, B.T. Lanthanides and yttrium (raw materials for advanced and engineered ceramics). In: CONFERENCE ON CERAMIC ENGINEERING AND SCIENCE, 11-12 February, 1985, Alabama. *Proceedings...* Columbus: The American Ceramic Society, 1985. v.6: Raw materials for advanced and engineered ceramics. p.1331-1341.
45. MOELLER, T. *The chemistry of the lanthanides*. New York, N.Y.: Pergamon, 1975.
46. LOUREIRO, F.E.V. *Terras raras no Brasil - depósitos, recursos identificados, reservas*. Rio de Janeiro, R.J.: 1994. CETEM - Série Estudos e Documentos nº 21.
47. VIERA, E.V.; LINS, F.F. *Concentração de minérios de terras raras: uma revisão*. Rio de Janeiro, R.J.: 1997. CETEM - Série Tecnologia Mineral nº 73.
48. VIJAYAN, S.; MELNYK, A.J.; SING, R.D.; NUTTALL, K. Rare earths, their mining, processing and growing industrial usage. *Min. Eng.*, n.1, p.13-18, 1989.
49. RITCEY, G.M.; ASHBROOK, A.W. *Solvent extraction: principles and applications to process metallurgy*. New York, N.Y.: Elsevier, 1979. v.2. p.386-420.
50. SHERRINGTON, L.G. Commercial processes for rare earths and thorium. In: LO, T.C.; BAIRD, M.H.I.; HANSON, C. (Eds.) *Handbook of solvent extraction*. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 1983. p.717-723.
51. MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES; E.Y. Minagawa; T. Kaneko; K. Yamaguchi. *Methods of separating yttrium ions*. US Pat. 4,104,538. May 6, 1989.
52. RICCI, D.R.; SILVA, S.; NOBRE, J.S.M.; PASCHOAL, J.O.A. Estudos de extração de ítrio no sistema D2EHPA - HCl - DTPA. In : XV ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 13-16 setembro, 1992, São Lourenço, M.G. *Anais...* Belo Horizonte: ABTM, 1992, Tecnologia Mineral I, parte B, p.178-191.
53. RUFF, O.; EBERT, F. Refractory ceramics I. The forms of zirconium dioxide. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, v.180, p.19, 1929 apud GREEN, D. J.; HANNINK, R.H.J.; SWAIN, M.V. *Transformation toughening of ceramics*. Boca Raton, Fla: CRC, 1989.

54. RUFF, O.; EBERT, F.; STEPHEN, E. Contributions to the ceramics of highly refractory materials II. System zirconia - lime. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, v.180, p.215, 1929 apud GREEN, D.J.; HANNINK, R.H.J.; SWAIN, M.V. *Transformation toughening of ceramics*. Boca Raton, Fla: CRC, 1989.
55. NERNST, W. *Z. Elektrochem.*, v.6, p.41, 1899 apud ETSELL, T.H.; FLENGAS, S.N. The electrical properties of solid oxide electrolytes. *Chem. Rev.*, v.70, p.339-336, 1970.
56. BAUR, E.; PREIS, H. *Z. Elektrochem.*, v.43, p.727, 1937 apud ETSELL, T.H.; FLENGAS, S.N. The electrical properties of solid oxide electrolytes. *Chem. Rev.*, v.70, p.339-336, 1970.
57. STEELE, B.C.; DRENNAN, J.; SLOTWINSKI, R.K.; BONANOS, N.; BUTTLER, E.P. Factors influencing the performance of zirconia-based oxygen monitors. In: HEUER, A.H.; HOBBS, L.W.(Eds.) *Advances in ceramics*. Columbus, Ohio: The American Ceramic Society, 1981. V.3: Science and technology of zirconia. p.286-309.
58. ETSELL, T.H.; FLENGAS, S.N. The electrical properties of solid oxide electrolytes. *Chem. Rev.*, v.70, p.339-376, 1970.
59. BAUERLE, J.E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance. *J. Phys. Chem. Solids*, v.30, p.2657-2670, 1969.
60. GARVIE, R.C.; HANNINK, R.H.; PASCOE, R.T. Ceramic steel? *Nature*, v.258, p.703-704, 1975.
61. WOLTEN, G.M. Diffusionless phase transformation in zirconia and hafnia. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.46, p.418-422, 1963.
62. SUBBARAO, E.C.; MAITI, H.S.; SRIVASTAVA, K.K. Martensitic transformation in zirconia. *Phys. Stat. Sol. (a)*, v.21, p.9-40, 1974.
63. PORTER, D.L.; HEUER, A.H. Mechanisms of toughening partially stabilized zirconia (PSZ). *J. Am. Ceram. Soc.*, v.60, n.3-4, p.183-184, 1977.
64. RIETH, P.H.; REED, J.S.; NAUMANN, A.W. Fabrication and flexural strength of ultra-fine grained yttria-stabilised zirconia. *Bull. Am. Ceram. Soc.*, v.55, p.717, 1976.
65. GUPTA, T.K.; BECHTOLD, J.H.; KUZNICKI, R.C.; CADOFF, L.H.; ROSSING, B.R. Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia. *J. Mater. Sci.*, v.12, p.2421-2426, 1977.

66. GUPTA, T.K.; LANGE, F.F.; BECHTOLD, J.H. Effect of stress-induced phase transformation on the properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase. *J. Mater. Sci.*, v.13, p.1464-1470, 1978.
67. LANGE, F.F. Transformation toughening Part I - Size effects associated with the thermodynamics of constrained transformation. *J. Mater. Sci.*, v.17, n.1, p.225-234, 1982.
68. LANGE, F.F. Transformation toughening Part 3 - Experimental observations in the $ZrO_2 - Y_2O_3$ system. *J. Mater. Sci.*, v.17, n.1, p.240-246, 1982.
69. LANGE, F.F. Transformation-toughened ZrO_2 : correlations between grain size control and composition in the system $ZrO_2 - Y_2O_3$. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.69, n.3, p. 240-242, 1986.
70. VIRKAR, A.V.; MATSUMOTO, R.L.K. Ferroelastic domain as a toughening mechanism in tetragonal zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.60, n.10, p. C224-C226, 1986.
71. JUE, J.F.; VIRKAR, A.V. Fabrication, microstructural characterization and mechanical properties of polycrystalline t'-zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.73, n.12, p.3650-3657, 1992.
72. RUH, R.; GARRETT, H.J.; DOMAGALA, R.F.; TALLAN, N.M. The system zirconia-hafnia. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.51, n.1, p.23-27, 1968.
73. GARVIE, R.C. The occurrence of metastable tetragonal zirconia as crystallite size effects. *J. Phys. Chem.*, v.69, n.4, p.1238-1243, 1965.
74. TEUFER, G. The crystal structure of tetragonal ZrO_2 . *Acta Crystallogr.*, v.15, n.11, p.1187, 1962.
75. GARVIE, R.C.; NICHOLSON, P.S. Phase analysis in zirconia systems. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.55, n.6, p.303-375, 1972.
76. HOWARD, C.J.; HILL, R.J. The polymorphs of zirconia: phase abundance and crystal structure by Rietveld analysis of neutron and X-ray diffraction data. *J. Mater. Sci.*, v.26, n.1, p.127-134, 1991.
77. ARGYRIOU, D.N.; HOWARD, C.J. Re-investigation of yttria-tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP) by neutron powder diffraction – a cautionary tale. *J. Appl. Cryst.*, v.28, p.206-208, 1995.

78. MÁLEK, J.; BENES, L.; MITSUHASHI, T. Powder diffraction data and Rietveld refinement of metastable t- ZrO₂ at low temperature. *Powder Diffr.*, v.12, n.2, p.96-98, 1997.
79. CHANG, W.-K.; WANG, A.A.; LEE, Y.-H. Oxygen-induced structural change of zirconia by adding rare earth oxides with solid state method. *J. Alloys Comp.*, v.249, p.251-255, 1997.
80. FANCIO, E. *Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa das fases dos polimorfos da zircônia por difração de Raios X*. 1999. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
81. MENEZES, C.A.B. *Estudo da influência do teor de elementos de terras raras leves nas cerâmicas de zircônia – céria – ítria*. 2001. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
82. LAMAS, D.G.; WALSOE DE RECA, N.E. X-ray diffraction study of compositionally homogeneous, nanocrystalline yttria-doped zirconia powders. *J. Mater. Sci.*, v.35, p.5563-5567, 2000.
83. YOUNG, R.A. *The Rietveld method*. New York: N.Y.: Oxford University, 1995.
84. WAGNER, C. Mechanism of electric conduction in Nernst glower. *Naturwissenschaften*, v.31, p.265-268, 1943 apud SUBBARAO, E. C. Zirconia – an overview. In: HEUER, A.H.; HOBBS, L.W. (Eds.) *Advances in ceramics v.3: Science and Technology of Zirconia*. Columbus, Oh.: The American Ceramic Society, 1981. p.1-24.
85. CHIANG, Y-M.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W.D. *Physical Ceramics – principles for ceramic science and engineering*. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 1997.
86. KONTOUROS, P.; PETZOW, G. Defect chemistry, phase stability and properties of zirconia polycrystals. In: BADWAL, S.P.S.; BANNISTER, M.J.; HANNINK, R.H.J. *Science and Technology of Zirconia V*. Lancaster-Basel: Technomic, 1993. p.30-48.
87. LI, P.; CHEN, I.-W.; PENNER-HAHN, J.E. Effect of dopants on zirconia stabilization – an X-Ray absorption study: I, trivalent dopants. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.77, n.1, p.118-128. 1994.
88. LI, P.; CHEN, I.-W.; PENNER-HAHN, J.E. Effect of dopants on zirconia stabilization – an X-Ray absorption study: II, tetravalent dopants. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.77, n.5, p.1281-1288, 1994.

89. LI, P.; CHEN, I.-W.; PENNER-HAHN, J.E. Effect of dopants on zirconia stabilization – an X-Ray absorption study: III, charge compensating dopants. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.77, n.5, p.1289-1295, 1994.
90. DUWEZ, P.; BROWN Jr., F.H.; ODELL, F. The zirconia-yttria system. *J. Electrochem. Soc.*, v.98, n.9, p.356-362, 1951.
91. SRIVASTAVA, K.K.; PATIL, R.N.; CHOUDHARY, C.B. Revised phase diagram of the system ZrO_2 - $YO_{1.5}$. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, v.73, p.85-91, 1974.
92. STUBICAN, V.S.; HINK, R.C.; RAY, S.P. Phase equilibria and ordering in the system $ZrO_2 - Y_2O_3$. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.61, n.1-2, p.17-21, 1978.
93. PASCUAL, C.; DURÁN, P. Subsolidus phase equilibria and ordering in the system $ZrO_2 - Y_2O_3$. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.66, n.1, p.23-27, 1983.
94. RUH, R.; MAZDIYASNI, K.S.; VALENTINE, P.G.; BIELSTEIN, H.O. Phase relations in the system $ZrO_2 - Y_2O_3$ at low Y_2O_3 contents. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.67, n.9, C190-192, 1984.
95. YASHIMA, M.; KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Metastable-stable phases diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell applications. *Solid State Ionics*, v.86-88, p.1131-1149, 1996.
96. RÜHLE, M.; CLAUSSEN, N.; HEUER, A.H. Microstructural studies of Y_2O_3 -containing tetragonal polycrystals (Y-TZP). In: CLAUSSEN, N.; RÜHLE, M.; HEUER, A.H. (Eds.) *Advances in ceramics v.12: Science and technology of zirconia II*. Columbus, Oh.: The American Ceramic Society, 1984. p.352-370.
97. LANTERI, V.; HEUER, A.H.; MITCHELL, T.E. Tetragonal phase in the system $ZrO_2 - Y_2O_3$. In: CLAUSSEN, N.; RÜHLE, M.; HEUER, A.H. (Eds.) *Advances in ceramics v.12: Science and technology of zirconia II*. Columbus, Oh.: The American Ceramic Society, 1984. p.118-130.
98. STUBICAN, V.S.; HELLMANN, J.R. Phase equilibria in some zirconia systems. In: HEUER, A.H.; HOBBS, L.W. (Eds.) *Advances in Ceramics v.3: Science and Technology of zirconia*. Columbus, Oh.: The American Ceramic Society, 1981. p.25-36.
99. YOSHIMURA, M. Phase stability of zirconia. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v.67, n.12, p.1950-1955, 1988.

100. YOSHIMURA, M.; YASHIMA, M.; NOMA, T.; SOMIYA, S. Formation and phase stability of tetragonal phase in rapidly quenched $\text{RO}_{1.5} - \text{ZrO}_2$ (R: rare earth). In: MATERIALS RESEARCH SOCIETY INTERNATIONAL MEETING ON ADVANCED MATERIALS, May 30 - June 2, 1988, Tokyo. *Proceedings...* Pittsburg: MRS, 1989. p.545-550.
101. YOSHIMURA, M.; YASHIMA, M.; NOMA, T.; SOMIYA, S. Formation of diffusionlessly transformed tetragonal phases by rapid quenching of melts in $\text{ZrO}_2 - \text{RO}_{1.5}$ system (R= rare earth). *J. Mater. Sci.*, v.25, p.2011-2016, 1990.
102. LOG, T.; CUTLER, R.A.; JUE, J.F.; VIRKAR, A.V. Polycrystalline t' ZrO_2 (Ln_2O_3) formed by displacive transformations. *J. Mater. Sci.*, v.28, p.4503-4509, 1993.
103. ANDRIEVSKAYA, E.R.; LOPATO, L.M. Influence of composition on the t \rightarrow m transformation in the systems $\text{ZrO}_2 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ (Ln= La, Nd, Sm, Eu). *J. Mater. Sci.*, v.30, p.2591-2596, 1995.
104. YASHIMA, M.; HIROSE, T.; KAKIHANA, M.; SUZUKI, Y.; YOSHIMURA, M. Size and charge effects of dopant on the unit-cell parameters of monoclinic zirconia solid solutions $\text{Zr}_{0.98}\text{M}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$ (M = Ce, La, Nd, Sm, Y, Er, Yb, Sc, Mg, Ca). *J. Am. Ceram. Soc.*, v.80, n.1, p.171-175, 1997.
105. BASANI, H. *Influência da microestrutura na tenacidade à fratura e resistência à flexão da zircônia tetragonal policristalina com adições de ítria*. 1992. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
106. SINGH, R.; GILL, C.; LAWSON, S.; DRANSFIELD, G. P. Sintering, microstructure and mechanical properties of commercial Y-TZPs. *J. Mater. Sci.*, v.31, p.6055-6062, 1996.
107. COTTOM, B.A.; MAYO, M.J. Fracture toughness of nanocrystalline $\text{ZrO}_2 - 3 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ determined by Vickers indentation. *Scripta Materialia*, v.34, n.5, p.809-814, 1996.
108. SHI, J.L.; LI, B.S.; LU, Z.L.; HUANG, X.X. Correlation between microstructure, phase transformation during fracture and mechanical properties of Y-TZP ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.16, p. 795-798, 1996.
109. RUIZ, L.; READÉY, M.J. Effect of heat treatment on grain size, phase assemblage and mechanical properties of 3 mol% Y-TZP. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.79, n.9, p.2331-2340, 1996.

110. SATO, T.; SHIMADA, M. Transformation of yttria-doped tetragonal ZrO₂ polycrystals by annealing in water. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.68, n.6, p.356-359, 1985.
111. LU, H.-J.; CHEN, S. -Y. Low-temperature aging of t - ZrO₂ polycrystals with 3 mol% Y₂O₃. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.70, n.8, p.537-541, 1987.
112. LAWSON, S. Environmental degradation of zirconia ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.15, p.485-502, 1995.
113. MECARTNEY, M. L. Influence of an amorphous second phase on the properties of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP). *J. Am. Ceram. Soc.*, v.70, n.1, p.54-58, 1987.
114. STOTO, T.; NAUER, M.; CARRY, C. Influence of residual impurities on phase partitioning and grain growth processes of Y-TZP materials. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.74, n.10, p.2615-2621, 1991.
115. HODSON, S.N.B.; CAWLEY, J.; CLUBLEY, M. The role of SiO₂ impurities in the microstructure and properties of Y-TZP. *J. Mater. Process. Tech.*, v.86, p.139-145, 1999.
116. HODSON, S.N.B.; CAWLEY, J.; CLUBLEY, M. The role of Al₂O₃ impurities on the microstructure and properties of Y-TZP. *J. Mater. Process. Tech.*, v.92-93, p.85-90, 1999.
117. KOFSTAD, P. *Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides*. New York, N.Y.: Wiley – Interscience, 1972.
118. CALÈS, B.; BAUMARD, J.F. Mixed conduction and defect structure of ZrO₂-CeO₂-Y₂O₃ solid solutions. *J. Electrochem. Soc.*, v.131, p.2407-2423, 1984.
119. IWAHARA, H.; ESAKA, T.; TAKEDA, K. Mixed conduction and oxygen permeation in sintered oxides of a system ZrO₂ - Tb₄O₇. In: SOMIYA, S.; YAMAMOTO, N.; YANAGIDA, H. (Eds.) *Advances in Ceramics v.24A: Science and technology of zirconia III*. Columbus, Oh: The American Ceramic Society, 1988. p.907-916.
120. BAUMARD, J.F.; ABELARD, P. Defect structure and transport properties of ZrO₂ – based solid electrolytes. In: CLAUSSEN, N.; RÜHLE, M.; HEUER, A.H. (Eds.) *Advances in ceramics v.12: Science and technology of zirconia II*. Columbus, Oh.: The American Ceramic Society, 1984. p.555-571.

121. BADWAL, S.P.S. Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity. *Solid State Ionics*, v.52, p.23-32, 1992.
122. IOFFE, A.I.; RUTMAN, D.S.; KARPACHOV, S.I. On the nature of the conductivity maximum in zirconia-based solid electrolytes. *Electrochem. Acta*, v.23, p.141-142, 1978.
123. CIACCHI, F.T.; CRANE, K.M.; BADWAL, S.P.S. Evaluation of commercial zirconia powders for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, v.73, p.49-61, 1994.
124. MacDONALD, J.R. *Impedance spectroscopy – emphasizing solid materials and systems*. New York, N.Y.: Jonh Wiley & Sons, 1987.
125. BONANOS, N.; SLOTWINSKI, R.K.; STEELE, B.C.H.; BUTLER, E.P. High ionic conductivity in polycrystalline tetragonal Y_2O_3 - ZrO_2 . *J. Mater. Sci. Letters*, v.3, p.245-248, 1984.
126. BADWAL, S.P.S.; SWAIN, M.V. ZrO_2 - Y_2O_3 : electrical conductivity of some fully and partially stabilized single grains. *J. Mater. Sci. Letters*, v.4, p.487-489, 1985.
127. BASANI, H.; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A.H.A.; MUCCILLO, E.N.S.; MUCCILLO, R. Análise de cerâmicas de Y-TZP por espectroscopia de impedância. In: 39º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 10-13 junho, 1995, Águas de Lindóia, S.P. *Anais...* São Paulo: ABC, 1995, v.2, p.678-683.
128. RAMAMOORTHY, R.; SUNDARARAMAN, D.; RAMASAMY, S. Ionic conductivity studies of ultrafine-grained yttria stabilized zirconia polymorphs. *Solid State Ionics*, v.123, p.271-278, 1999.
129. MONDAL, P.; KLEIN, A.; JAEGERMANN, W.; HAHN, H. Enhanced specific grain boundary conductivity in nanocrystalline Y_2O_3 -stabilized zirconia. *Solid State Ionics*, v.118, p.331-339, 1999.
130. TULLER, H.L. Ion conduction in nanocrystalline materials. *Solid State Ionics*, v.131, p.143-157, 2000.
131. TADOKORO, S.K.; MUCCILLO, E.N.S. Zircônia tetragonal policristalina. Parte II: Microestrutura e resistividade elétrica. *Cerâmica*, v.47, n.302, p.100-108, 2001.

132. GIBSON, I.R.; DRANSFIELD, G.P.; IRVINE, J.T.S. Sinterability of commercial 8 mol% yttria-stabilized zirconia powders and the effect of sintered density on the ionic conductivity. *J. Mater. Sci.*, v.33, p.4297-4305, 1998.
133. LEACH, C. Microcrack observations using a.c. impedance spectroscopy. *J. Mater. Sci. Letters*, v.11, p.306-307, 1992.
134. DESSEMOND, L.; MUCCILLO, R.; HÉNAULT, M.; KLEITZ, M. Electrical conduction-blocking effects of voids and second phases in stabilized zirconia. *Appl. Phys. A*, v.57, p.57-60, 1993.
135. MUCCILLO, E.N.S.; KLEITZ, M. Impedance spectroscopy of Mg-partially stabilized zirconia and cubic phase decomposition. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.16, p.453-465, 1996.
136. BUTLER, E.P.; DRENNAN, J. Microstructural analysis of sintered high-conductivity zirconia with Al₂O₃ additions. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.65, n.10, p. 474-478, 1982.
137. ARACHI, Y.; SAKAI, H.; YAMAMOTO, O.; TAKEDA, Y.; IMANISHAI, N. Electrical conductivity of the ZrO₂ – Ln₂O₃ (Ln = lanthanides) system. *Solid State Ionics*, v.121, p.133-139, 1999.
138. CIACCHI, F.T.; BADWAL, S.P.S. The system Y₂O₃ – Sc₂O₃ – ZrO₂: phase stability and ionic conductivity studies. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.7, p.197-206, 1991.
139. CORMAN, G.S.; STUBICAN, V.S. Phase equilibria and ionic conductivity in the system ZrO₂ - Yb₂O₃ - Y₂O₃. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.68, n.4, p.174-181, 1985.
140. CHINELATTO, A.L.; DE SOUZA, D.F. Efeito do Dy₂O₃ e do Er₂O₃ na sinterização via fase vítrea do sistema ZrO₂-Y₂O₃. In: 42^º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 3- 6 junho, 1998, Poços de Caldas, M.G. *Anais...* São Paulo: ABC, 1998, v.2, p.475-478.
141. CANOVA, I.C.; DE SOUZA, D.F.; COSTA, N.R.; DE SOUZA, M.F. Influence of rare earths on the sintering of zirconia-yttria. *Mater. Res.*, v.2, n.3, p.211-217, 1999.
142. KALISZEWSKI, M.S.; HEUER, A.H. Alcohol interaction with zirconia powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.73, n.6, p.1504-1509, 1990.

143. MERCERA, P.D.L.; van OMMEN, J.G.; DOESBURG, E.B.M.; BURGGRAAF, A.J.; ROSS, J.R.H. Influence of ethanol washing of the hydrous precursor on the textural and structural properties of zirconia. *J. Mater. Sci.*, v.27, p.4890-4898, 1992.
144. MARCOS, P.J.B. *Produção e caracterização de eletrólitos sólidos cerâmicos de ZrO₂ para sensores de oxigênio conformados através da técnica de eletroforese*. 2001. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
145. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water. 1983. (ASTM C 20-80a) In: ANNUAL book of ASTM standards. Section 15: General products, chemical specialties and use products. v.15.01, p.7-9.
146. PINTO, L.C.M.; VASCONCELOS, V.; VASCONCELOS, W.L.; BRESSIANI, J.C. An algorithm of digital image processing applied to quantification of grains with discontinuous boundaries. *Acta Microscopica*, v.5, p.168-169, 1996.
147. HEUER, A.H. Application of transmission electron microscopy to engineering practice in ceramics: Introduction, fundamentals and application to precipitation phenomena. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.62, n.5-6, p.226-235, 1979.
148. BRESSIANI, A.H. Análise microestrutural por microscopia eletrônica. *Cerâmica*, v.35, n.236, p.25A-34A, 1989.
149. BRESSIANI, A.H.A.; BRESSIANI, J.C. Estudos de sinterização de Al₂O₃ - ZrO₂. *Cerâmica*, v.36, n.246, p.133-136, 1990.
150. IOST, A.; BIGOT, R. Indentation size effect: reality or artefact? *J. Mater. Sci.*, v.31, p.3573-3577, 1996.
151. PONTON, C.B.; RAWLINGS, R.D. Vickers indentation fracture toughness test. Part 1 - Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations. *Mater. Sci. Technol.*, v.5, p.865-872, 1989.
152. PONTON, C.B.; RAWLINGS, R.D. Vickers indentation fracture toughness test. Part 2 – Application and critical evaluation of standardised indentation toughness equations. *Mater. Sci. Technol.*, v.5, p.961-976, 1989.
153. NIIHARA, K. A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics. *J. Mater. Sci. Letters*, v.2, p.221-223, 1983.

154. SHETTY, D.K.; WRIGHT, P.N.; MINCER, A.H.; CLAUER, A.H. Indentation fracture of WC-Co cermets. *J. Mater. Sci.*, v.20, p.1873-1882, 1985.
155. DUH, J.G.; WAN, J.U. Developments in highly toughened CeO₂-Y₂O₃-ZrO₂ ceramic system. *J. Mater. Sci.*, v.27, p.6197-6203, 1992.
156. SHI, J.L.; LU, Z.L.; GAO, J.H.; ZHU, G.Q.; LI, L.; LAI, T.R. Microstructure and micro-mechanical properties of Y-TZP and Y-TZP / Al₂O₃ composite after superplastic deformation. *Acta Mater.*, v.46, n.6, p.1923-1932, 1998.
157. DURÁN, P.; TARTAJ, J.; FERNÁNDEZ, J.F.; MOURE, C. Low-temperature air crystallised nanocrystalline Y- TZP powder and nanostructured ceramics by seeding-assisted-chemical co-precipitation. *Mater. Letters*, v.36, p.174-178, 1998.
158. SMITH, A.; BAUMARD, J.F. Sinterability of tetragonal ZrO₂ powders. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v.66, n.7, p. 1144-1148, 1987.
159. ROOSEN, A.; HAUSNER, H. Sintering kinetics of ZrO₂ powders. In: CLAUSSEN, N.; RÜHLE, M.; HEUER, A.H. (Eds.) *Advances in ceramics v.12: Science and technology of zirconia II*. Columbus, Oh: The American Ceramic Society, 1984. p.714-726.
160. LUO, J.; ADAK, S.; STEVENS, R. Microstructure evolution and grain growth in sintering of 3Y-TZP ceramics. *J. Mater. Sci.*, v.33, p.5301-5309, 1998.
161. KIM, D.H.; KIM, C.H. Entrapped gas effect in the fast firing of yttria-doped zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.75, n.3, p.716-718, 1992.
162. HUANG, Y.-Y.; ZHAO, B.-Y.; XIE, Y.-C. A new method to prepare silica - or alumina - supported sulfated zirconia. *Appl. Catal. A*, v.173, p.27-35, 1998.
163. PÂRVULESCU, V.; COMAN, S.; GRANGE, P.; PÂRVULESCU, V. I. Preparation and characterization of sulfated zirconia catalysts obtained via various procedures. *Appl. Catal. A*, v.176, p.27-43, 1999.
164. ZALEWSKI, D.J.; ALERASOOL, S.; DOOLIN, P.K. Characterization of catalytically active sulfated zirconia. *Catal. Today*, v.53, p.419-432, 1999.
165. WENS, S.; MA, L.; GUO, J.; YEN, T. Transmission electron microscopic observation of martensitic phase transformation in tetragonal ZrO₂. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.69, n.7, p.570-572, 1986.

166. CHAIM, R.; RÜHLE, M.; HEUER, A.H. Microstructural evolution in a ZrO₂-12 wt% Y₂O₃ ceramic. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.68, n.8, p.427-431, 1985.
167. HEUER, A.H., RÜHLE, M. Phase transformations in ZrO₂ – containing ceramics: I, The instability of c - ZrO₂ and the resulting diffusion-controlled reactions. In: CLAUSSEN, N.; RÜHLE, M.; HEUER, A.H. (Eds.) *Advances in ceramics v.12: Science and technology of zirconia II*. Columbus, Oh.: The American Ceramic Society, 1984. p.1-13.
168. HEUER, A.H.; CHAIM, R.; LANTERI, V. Review article: phase transformations and microstructural characterization of alloys in the system Y₂O₃ – ZrO₂. In: SOMIYA, S.; YAMAMOTO, N.; YANAGIDA, H. (Eds.) *Advances in Ceramics v.24A: Science and technology of zirconia III*. Columbus, Oh: The American Ceramic Society, 1988. p.3-20.