



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE POR
PRECIPITAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS DA ZIRCÔNIA
ESTABILIZADA COM MgO E APLICAÇÃO NO
SISTEMA $ZrO_2 - MgO - Y_2O_3$**

CHIEKO YAMAGATA

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

Orientador:
Dr. José Octavio Armani Paschoal

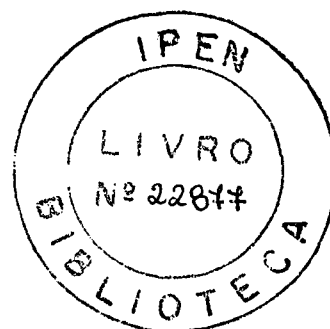
São Paulo
2004

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE POR
PRECIPITAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS DA
ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM MgO E APLICAÇÃO
NO SISTEMA ZrO_2 -MgO- Y_2O_3**

CHIEKO YAMAGATA



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

Orientador:

Dr. José Octavio Armani Paschoal

São Paulo

2004

O dia mais belo ? Hoje.

A coisa mais fácil ? Errar.

O maior obstáculo ? O medo.

A distração mais bela ? O trabalho.

A pior derrota ? O desânimo.

A sensação mais agradável ? A paz interior.

O melhor remédio ? O otimismo.

A força mais potente do mundo ? A fé.

Madre Tereza de Calcutá

Aos Meus pais , Kotoyu e Mitsuko.

Ao Hiroshi , Hideki e Sayuri.

Agradecimentos

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

Ao Dr. José Octavio Armani Paschoal, em especial, pela orientação e pela amizade e confiança, o meu reconhecimento e gratidão.

A Dra. Sonia Regina H. de Mello Castanho, em especial, pelo apoio, constantes incentivos, contribuição nas discussões e sobretudo pela amizade.

A Dra. Ivone Mulako Sato, em especial, pelas proveitosas contribuições e sugestões ao longo do desenvolvimento deste trabalho e pela amizade.

Um agradecimento especial aos amigos: Dr. Valter Ussui, Eng. Walter Kenji Yoshito e Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar, pela amizade e pelo apoio, sempre presente, principalmente nas etapas mais difíceis do trabalho.

A Bel. Solange da Silva Lima, pela colaboração durante a realização das atividades experimentais e pela amizade.

A Joana Domingos de Andrade, com muito carinho, pela amizade, pelo apoio e por tornar o ambiente de trabalho agradável.

Aos amigos MSc. Sandra A. Coelho Mello, Dra. Cristiane A. B. Menezes, MSc. Kellie P. Souza, Dra. Juliana Marchi e Bel. Francisco M. Feijó Vasquez pela amizade e incentivos constantes.

Aos amigos Glauson A. F. Machado, João B. de Andrade e Jorge C. Santos pela amizade e pelo inestimável apoio.

Ao Laboratório de Caracterização Química, MSc. Marycel E. B. Contrim, Dra. Duclerc Fernandes Parra e Dra. Elizabeth S. K. Dantas.

Ao Laboratório de Cerâmica, Dr. Reginaldo Muccillo, Dr. José Roberto Martinelli, Dra. Ana Helena A. Bressiani, Dra. Eliana Muccillo, MSc. Rosa Maria Rocha e MSc. Yone Vidotto França.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica, René Ramos de Oliveira, Nildemar A. M. Ferreira e Celso Vieira de Moraes, pelo excelente trabalho e pelas incontáveis análises.

Ao Laboratório de Fenômenos de Superfície da Escola Politécnica da USP.

A *Maria Teresa Perez de Acevedo*, pelo apoio, sempre que foi necessário.

Ao Laboratório de Corrosão, *Olandir V. Correa*.

Ao Laboratório de Combustível Nuclear, *Felipe Bonito Ferrufino*.

Ao laboratório de Difração de Raios X, *Dr. Nelson Batista de Lima* e *MSc. Marilene M. Serna*.

Aos professores da banca examinadora: *Dr. Orestes Estevam Alarcón* e *Dr. Douglas Golvêa*.

Aos meus familiares, pelo carinho e apoio nos momentos dedicados a este trabalho.

Ao *Hiroshi, Hideki e Sayuri* pelo carinho, apoio e compreensão.

Sinceramente, a todos os colegas do CCTM, pelo apoio e companheirismo em todos esses anos de convivência.

Influência das Condições de Síntese por Precipitação nas Características da Zircônia Estabilizada com MgO e Aplicação no Sistema ZrO_2 -MgO- Y_2O_3

Chieko Yamagata

Resumo

No presente trabalho, pós de Y_2O_3 -MgO- ZrO_2 foram preparados pelo método químico da precipitação. Foi estudada a influência das condições do processo de síntese, nas características do pó, do óxido resultante. Foi pesquisada a melhor condição de precipitação de $Mg(OH)_2$, utilizando-se NH_4OH como precipitante. Sabe-se que esta precipitação não é completa devido à formação de íon complexo de amônio com Mg^{2+} . Observou-se que o rendimento da precipitação depende das concentrações de OH^- , Cl^- e Mg^{2+} , nas soluções iniciais. O valor da relação molar de $[OH^-]/[Cl^-]$ foi otimizada para a precipitação de $Mg(OH)_2$ e aplicada na coprecipitação de $Mg(OH)_2$ e zircônia hidrosa. Estudou-se a influência das concentrações de ZrO_2 e NH_4OH das soluções iniciais de precipitação, nas características do pó de zircônia resultante. Pós apresentando partículas finas com estreita distribuição de tamanho e com alta área superficial específica, foram obtidos, utilizando-se a relação molar de $[OH^-]/[Cl^-]$ e concentrações de ZrO_2 e NH_4OH , otimizados no presente estudo, para este propósito. Os pós foram caracterizados quanto à morfologia e distribuição do tamanho das partículas, fases cristalinas, área superficial específica, densidade e grau de aglomeração. Técnicas de análise tais como, difração de raios X, difração a laser, QELS (*Quasi Elastic Light Scattering*), BET, termogravimetria, calorimetria diferencial exploratória (DSC-*differential scanning calorimetric*), microscopia eletrônica de varredura e de transmissão foram utilizadas na caracterização dos pós. Pós de Y_2O_3 -MgO- ZrO_2 , com 1 a 3% mol de Y_2O_3 apresentaram tamanhos de aglomerados de 9 a 27 nm e área superficial específica de 60 a 80 $m^2 g^{-1}$. Pastilhas com diâmetro e espessura de 10mm, obtidas por prensagem dos pós sintetizados, com pressão uniaxial (98Mpa), foram sinterizados a 1500 °C por 1 h. Avaliou-se as propriedades mecânicas pela técnica de indentação Vickers. A cerâmica com 1,7 % mol Y_2O_3 , 7,2 % mol MgO e 91,1% mol ZrO_2 apresentou as melhores propriedades mecânicas: dureza de 14,80 GPa e tenacidade à fratura (K_{IC}) de 5,307 $MPa.m^{1/2}$. A análise por DRX revelou que em todas as cerâmicas a fase cristalina ZrO_2 -cúbica é a predominante.

Influence of Precipitation Synthesis Conditions on the Characteristics of Zirconia Stabilized with MgO and Application at ZrO_2 -MgO- Y_2O_3 System

Chieko Yamagata

Abstract

In the present work, Y_2O_3 -MgO- ZrO_2 powders were prepared by chemical precipitation method. The influence of synthesis conditions on the characteristics of resulted oxide powder was studied. The best condition of $Mg(OH)_2$ precipitation using NH_4OH as a precipitant, was investigated. It is known that this precipitation is not complete due to the ammonium ion complex formation with Mg^{2+} . It was observed that the precipitation yield of $Mg(OH)_2$ depends on OH^- , Cl^- and Mg^{2+} concentrations in the starting solutions. The $[OH^-]/[Cl^-]$ molar ratio value was optimized for $Mg(OH)_2$ precipitation and it was applied to coprecipitation of $Mg(OH)_2$ and hydrous zirconia. The characteristics of zirconia powder resulted from precipitation method by the variation of ZrO_2 and NH_4OH concentrations, in the starting solutions, were studied. Powders of fine particle size, narrow particle-size distribution and high specific surface area were prepared by coprecipitation method, using $[OH^-]/[Cl^-]$ molar ratio, ZrO_2 and NH_4OH concentrations selected, in this study, for this purpose. The morphology and particle-size distribution, crystalline phases, specific surface area, density and degree of agglomeration of synthesized powders were analyzed. Techniques such as X-ray diffraction, laser diffraction, QELS (Quasi Elastic Light Scattering), BET surface area, thermo-gravimetric analysis, DSC (differential scanning calorimetric), scanning and transmission electron microscopy were applied for powders characterization. Y_2O_3 -MgO- ZrO_2 powders, containing 1-3 mol% Y_2O_3 presented 9-27 nm agglomerate size and 60-80 $m^2 g^{-1}$ specific surface area. Those powders were uniaxially pressed (98Mpa) into pellets with 10 mm diameter and thickness, which were sintered at 1500 °C for 1h. Mechanical properties were evaluated by Vickers indentation technique. The ceramic with 1,7 % mol Y_2O_3 , 7,2 % mol MgO and 91,1% mol ZrO_2 showed the best mechanical properties: 14,80 GPa hardness and 5,307 $MPa \cdot m^{1/2}$ fracture toughness. DRX analysis revealed that cubic- ZrO_2 is main crystalline phase in all prepared ceramics.

SUMÁRIO

	Página
I - INTRODUÇÃO.....	1
II - OBJETIVOS DO TRABALHO.....	5
III - REVISÃO DA LITERATURA	
III.1 - Principais métodos de preparação de pós de óxidos cerâmicos precursores.....	6
III.2 - Mecanismo da precipitação.....	10
III.3 - Influência das condições de precipitação na formação do precipitado.....	12
III.4 - Coprecipitação de zircônio e magnésio.....	15
III.5 - Magnésio	
III.5.1 - Características e reações do íon Mg^{2+}	20
III.5.2 - Hidróxido de magnésio.....	21
III. 6 - Zircônio.....	27
III. 7- Hidróxido de ítrio.....	33
III.8 - Cerâmicas à base de zircônia.....	34
III.9 - Sistema ZrO_2-MgO e ZrO_2-MgO-Y_2O_3.....	38
IV - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	
IV.1- Reagentes.....	45
IV.2 - Preparação das soluções iniciais de precipitação.....	50
IV.3 - Análise química.....	50
IV.4 -Estudo da precipitação do hidróxido de magnésio com hidróxido de amônio a partir de cloreto de magnésio.....	51

IV.5- Estudo da coprecipitação de hidróxido de magnésio e de zircônio com NH₄OH.....	53
IV.5.1- Estudo da influência da variação da concentração de Mg ²⁺ na cinética da reação de coprecipitação de hidróxidos de Mg e de Zr com NH ₄ OH.....	54
IV.5.2 - Estudo da influência da variação da relação molar MgO/{[MgO]+[ZrO ₂]}, na coprecipitação de hidróxido de magnésio e de zircônio, com NH ₄ OH.....	55
IV.6- Estudo da influência das variáveis do proceso de precipitação nas características do pó de zircônia	
IV.6.1 - Variação da concentração de hidróxido de amônio no processo de precipitação e sua influência no grau de hidratação e área superficial específica da zircônia hidrosa obtida.....	58
IV.6.2 - Variação da concentração da solução inicial de oxiclreto de zircônio no processo de precipitação e sua influência nas características e no grau de hidratação da zircônia hidrosa.....	58
IV.6.3 - Caracterização dos pós de zircônia.....	59
IV.7- Coprecipitação de hidróxidos de zircônio, magnésio e ítrio (Preparação de pós precursores de ZrO₂-MgO- Y₂O₃)	61
IV.8 - Caracterização dos pós precursores de ZrO₂-MgO- Y₂O₃	62
IV.9 - Processamento e caracterização das cerâmicas de ZrO₂-MgO- Y₂O₃	
IV.9.1- Conformação e Sinterização.....	63
IV.9.2 - Fases cristalinas.....	63
IV.9.3 - Determinação da densidade aparente das cerâmicas.....	64
IV.9.4 - Determinação da densidade dos pós precursores após o tratamento térmico nas condições de sinterização.....	64
IV.9.5 - Determinação da densidade teórica das cerâmicas.....	65
IV.9.6 - Análise microestrutural.....	66
IV.9.7 - Avaliação das propriedades mecânicas (dureza e tenacidade à fratura).....	66

V- RESULTADOS E DISCUSSÃO**V.1- Estudo da precipitação de hidróxido de magnésio com NH₄OH**

- V.1.1 - Influência da variação da relação molar [OH⁻] / [Cl⁻] na precipitação de hidróxido de magnésio (Mg(OH)₂) com NH₄OH.....71
- V.1.2 - Influência da variação da concentração de Mg²⁺ na precipitação de Mg(OH)₂ com NH₄OH.....73
- V.1.3 - Otimização das condições de precipitação de Mg(OH)₂.....75

V.2 - Estudo da coprecipitação de hidróxidos de magnésio e zircônio com NH₄OH

- V.2.1- Estudo da influência da variação da concentração de Mg²⁺ na cinética de reação da coprecipitação de hidróxidos de Mg e Zr com NH₄OH.....77
- V.2.2- Estudo da influência da variação da relação molar MgO/[MgO+ZrO₂] na coprecipitação de hidróxido de magnésio com hidróxido de zircônio, utilizando NH₄OH como precipitante.....79
- V.2.3- Estudo da coprecipitação de hidróxido de magnésio e de zircônio em condições otimizadas de precipitação de Mg(OH)₂.....81

V.3 - Estudo da influência das variáveis do processo de precipitação nas características do pó de zircônia

- V.3.1- Variação da concentração de hidróxido de amônio no processo de precipitação e sua influência no grau de hidratação da zircônia hidrosa.....84
- V.3.2 - Variação da concentração da solução inicial de oxiclreto de zircônio no processo de precipitação e sua influência nas características da zircônia hidrosa.....86

V.4 - Preparação de pós precursores de ZrO₂-MgO-Y₂O₃

- V.4 .1- Definição das condições de lavagem, secagem e calcinação das amostras de ZrO₂-MgO-Y₂O₃.....109
- V.4.2 - Composição e caracterização dos pós de ZrO₂-MgO-Y₂O₃.....111

V.5 - Processamento cerâmico

- V.5.1- Definição da temperatura de sinterização.....120

V.5.2 - Definição da pressão de compactação.....	122
V.5.3- Sinterização e caracterização das amostras de ZrO_2 -MgO- Y_2O_3	123
V.5.4- Caracterização mecânica das cerâmicas de ZrO_2 -MgO- Y_2O_3	138
VI- CONCLUSÕES.....	148
VII- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	150
VIII- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	151

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela III.1.1 ³¹ - Comparação entre os principais métodos de preparação de pós precursores de óxidos cerâmicos	9
Tabela III. 4.1 ⁵⁰ - Precipitação de magnésio com: NH ₄ OH, NaOH, (NH ₄) ₂ CO ₃ e (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	16
Tabela III. 4.2 - Precipitação de zircônio com : NH ₄ OH, NaOH, (NH ₄) ₂ CO ₃ e (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	16
Tabela III.5.2.1- Dados termodinâmicos ⁶³ para o sistema Mg-NH ₃ -H ₂ O	23
Tabela III.8.1 ^{2, 79} - Dados cristalográficos das estruturas polimórficas da zircônia	36
Tabela IV.1.1- Laudo de análise do hidróxido de zircônio produzido na Usina de Zircônio do IPEN.....	49
Tabela IV. 4.1 – Relação das amostras de Mg(OH) ₂ precipitadas com NH ₄ OH, a partir de solução de cloreto de magnésio, variando-se a relação molar [OH ⁻]/[Cl ⁻], e concentração de Mg ²⁺ = 196 mg L ⁻¹	52
Tabela IV.4.2 – Relação das amostras de Mg(OH) ₂ precipitadas com NH ₄ OH, a partir de solução de cloreto de magnésio, variando-se a concentração de Mg ²⁺ e relação [OH ⁻]/[Cl ⁻] = 2,96.	53

Tabela IV.5.1.1- Relação de amostras co-precipitadas com NH_4OH , variando-se concentração de $[\text{Mg}^{2+}]$ e a relação molar $\text{MgO}/\{[\text{MgO}]+[\text{ZrO}_2]\} = 9,04$	55
Tabela IV.5.2.1 - Relação de amostras precipitadas, variando-se a relação molar $[\text{MgO}]/\{[\text{MgO}]+[\text{ZrO}_2]\}$ e concentração de $[\text{Mg}^{2+}] = 392 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-] = 7,1$	56
Tabela IV.5.2.2 - Relação de amostras precipitadas variando-se a fração molar $[\text{MgO}]/\{[\text{MgO}]+[\text{ZrO}_2]\}$ e mantendo-se $[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-] = 4,4$ e $[\text{Mg}^{2+}] = 392 \text{ mg L}^{-1}$	56
Tabela IV.6.2.1 - Relação das amostras precipitadas em função da variação da concentração de ZrO_2 na solução inicial de precipitação e concentração de $\text{NH}_4\text{OH} = 3\text{M}$	59
Tabela V. 1.1.1 - Precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ com NH_4OH , variando-se a relação molar $[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-]$, e concentração de Mg^{2+} fixada em 196 mg L^{-1}	71
Tabela.V.1.2.1 - Rendimento de precipitação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ com a variação da concentração de Mg^{2+} , mantendo-se a relação $[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-]$ em 2,96.....	74
Tabela. V.2.1.1 - Rendimento da precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, na coprecipitação com hidróxido de zircônio, variando-se a concentração de $[\text{Mg}^{2+}]$ e a relação molar $[\text{MgO}]/\{[\text{MgO}]+[\text{ZrO}_2]\} = 9,04$ e $[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-] = 7,1$	78
Tabela. V.2.2.1 – Rendimento da precipitação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, no coprecipitado com hidróxido de zircônio e pH da solução mãe, em função da variação da relação molar $[\text{MgO}]/\{[\text{MgO}]+[\text{ZrO}_2]\}$ mantendo-se constantes a concentração de $[\text{Mg}^{2+}] = 392 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-] = 7,1$	79
Tabela V.2.3.1- Rendimento de precipitação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e pH na solução mãe, na coprecipitação com hidróxido de zircônio, variando-se a fração molar de $[\text{MgO}]/\{[\text{MgO}]+[\text{ZrO}_2]\}$ e mantendo-se $[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-] = 4,4$ e $[\text{Mg}^{2+}] = 392 \text{ mg L}^{-1}$	81

Tabela V.3.2.1 – Relação das amostras precipitadas e pH da solução mãe em função da variação da concentração de ZrO_2 na solução inicial de precipitação, com $[NH_4OH] = 3M$	86
Tabela V.3.2.2 – Parâmetro de aglomeração calculado a partir de área superficial específica e diâmetro médio equivalente (D), em função da concentração de ZrO_2 na solução de oxiclureto inicial	107
Tabela V.4.1.1 - Área superficial específica e diâmetro médio dos aglomerados da amostra ZMY-00 (ZrO_2 com MgO 7,8 mol %) lavada com diferentes álcoois e diferentes modos de secagem e calcinada a $850^0 C$	109
Tabela V.4.2.1 - Composição das soluções mistura precursora da precipitação e das amostras coprecipitadas	111
Tabela V.4.2.2 - Rendimento de obtenção de MgO e Y_2O_3 no coprecipitado de ZrO_2 -MgO- Y_2O	112
Tabela V.4.2.3 - Composição molar das amostras coprecipitadas de ZrO_2 - MgO- Y_2O_3	113
Tabela V.4.2.4 - Área superficial específica determinada pelo método BET das amostras calcinadas a 550^0C	119
Tabela V.5.2.1 - Densidade hidrostática de uma amostra teste de ZrO_2 -MgO- Y_2O_3 sinterizada a 1500^0C por 1 h.....	122
Tabela V.5.3.1 – Parâmetro de rede, da fase cúbica, determinado pelos padrões de DRX.....	135

Tabela V.5.3.2 -Valores de densidade aparente, densidade teórica, calculada pela equação do modelo de Aleksandrov, e densidade determinada por picnometria de hélio, das cerâmicas de ZrO_2 - MgO - Y_2O_3 sinterizadas a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h.	136
Tabela V.5.3.3 - Valores de densidade aparente e densidade relativa das cerâmicas de ZrO_2 - MgO - Y_2O_3 sinterizadas a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h.....	137
Tabela V.5.4.1 - Valores de dureza e tenacidade das cerâmicas de ZrO_2 - MgO - Y_2O_3 , sinterizadas a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h.....	143
Tabela V.5.4.2 - Comparação dos resultados de dureza Vickers e tenacidade à fratura, obtidos no presente trabalho, com alguns valores apresentados na literatura.....	144

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura III.2.1 - Velocidade do processo de nucleação em função do grau de supersaturação.....	11
Figura III.5.2.1 ⁶³ - Efeito da adição de solução de amônia no pH da solução, em função da concentração de MgCl ₂ inicial para o sistema Mg-NH ₃ -H ₂ O.....	26
Figura III.5.2.2 ⁶³ - Efeito da adição de amônia na concentração de [Mg ²⁺] _s na solução, em função da concentração de MgCl ₂ inicial para o sistema Mg-NH ₃ -H ₂ O.....	26
Figura III.5.2.3 ⁶³ - Efeito da adição de amônia na precipitação de Mg(OH) ₂ , em função da concentração inicial de MgCl ₂	26
Figura III.6.2- Estrutura α do hidróxido de zircônio, para o composto recém precipitado proposto por Zatsev ⁶⁹	30
Figura III.6.3- Estruturas β e γ do hidróxido de zircônio	31
Figura III.8.1 ⁷⁹ - Representação esquemática das estruturas polimórficas da zircônia.	35
Figura III.8.2 - Representação esquemática do poliedro de coordenação na zircônia monoclinica.....	35
Figura III.8.3 – Representação esquemática da distorção da estrutura cúbica de face centrada para tetragonal de corpo centrado	37

Figura III.9.1 – Diagrama ⁸⁸ de equilíbrio de fases do sistema $ZrO_2 - MgO$	40
Figura III.9.2- Diagrama ¹⁰² de fases do sistema $MgO-Y_2O_3 - ZrO_2$ a 1420 °C	43
Figura III.9.3 – Modelo estrutural de cristal ZrO_2 do tipo cfc, cúbica de face centrada	44
Figura IV.1- Esquema da metodologia adotada no trabalho, para o estabelecimento dos parâmetros de precipitação	46
Figura IV.2- Fluxograma da preparação das cerâmicas de $ZrO_2-MgO-Y_2O_3$, aplicando-se o método estabelecido.....	47
Figura IV.1.1- Fluxograma do processo de obtenção de hidróxido de zircônio, da Usina de Zircônio do IPEN.....	48
Figura IV.9.7.1- Desenho esquemático das trincas tipo Palmqvist e radial-mediana, antes (a) e (b), e após (c) e (d), o polimento realizado para a identificação dos mesmos.....	69
Figura. V.1.1.1 - Rendimento de precipitação do $Mg(OH)_2$ com NH_4OH variando-se a relação molar $[OH^-]/[Cl^-]$ e $[Mg^{2+}] = 196 \text{ mg L}^{-1}$	72
Figura V.1.2.1 - Rendimento de precipitação do $Mg(OH)_2$ em função da concentração de Mg^{2+}	74
Figura. V.1.3.1 – Rendimento de precipitação de $Mg(OH)_2$ em função da variação de $[OH^-]/[Cl^-]$, para concentração de Mg^{2+} em 196 mg L^{-1} e 1960 mg L^{-1}	75
Figura V.2.2.1 - Rendimento de precipitação do $Mg(OH)_2$ em função da variação da relação molar $[MgO] / \{[MgO]+[ZrO_2]\}$	80
Figura V.2.3.1 - Precipitação de $Mg(OH)_2$ em função de variação das frações molares $[MgO] / \{[MgO]+[ZrO_2]\}$ e $[OH^-]/[Cl^-]$	82

Figura V.3.1.1 - Perda total de massa a 950 °C da zircônia hidrosa obtida por precipitação, em função da variação da concentração de NH ₄ OH.....	84
Figura V.3.1.2 - Área superficial específica de óxido de zircônio, resultante da calcinação da zircônia hidrosa, a 850 °C por 1 h, obtida em função da variação da concentração de NH ₄ OH.....	85
Figura. V.3.2.1 - Perda total de massa da zircônia hidrosa a 950 °C, obtida por precipitação, com a variação da concentração de ZrO ₂ , na solução inicial	87
Figura V.3.2.2 - Precipitados de zircônia hidrosa na solução mãe, após 24 h de repouso, obtidos por precipitação com concentração de ZrO ₂ na solução inicial de 332,35 g L ⁻¹ (a); 200,2 g L ⁻¹ (b); 100,1 (c); 75,5 g L ⁻¹ (d); 50,0 g L ⁻¹ (e) e 25,2 g L ⁻¹ (f), e concentração de [NH ₄ OH] = 3M.	88
Figura V.3.2.3 - Estrutura tetrâmera associada ao oxiclreto de zircônio (a) e representação esquemática da seqüência de combinação da polimerização, indicando os processos rápido e lento.....	91
Figura V.3.2.4 - Estrutura esquemática do hidróxido de zircônio (Zr(OH) ₄) (a) e da zircônia hidrosa (b).	92
Figura V.3.2.5 – Curvas de DSC das amostras Z-25, Z-50, Z-75, Z-100, Z-200 e Z-300.....	95
Figura V.3.2.6 - Difrátogramas das amostras Z-25 e Z-300 secos a 100 °C, por 1 h.....	96
Figura V.3.2.7 - Difrátogramas das amostras Z-25, Z-50, Z-75, Z-100, Z-200 e Z-300 calcinadas a 300 °C por 1 hora.....	98

Figura V.3.2.8 - Difrátogramas das amostras Z-25, Z-50, Z-75, Z-100, Z-200 e Z-300 calcinadas a 550 °C por 1 hora.....	99
Figura V.3.2.9 - Difrátogramas das amostras Z-25 e Z-300 calcinadas a 1100 °C por 1 hora	100
Figura V.3.2.10 - Área superficial específica de óxido de zircônio obtido por precipitação da zircônia hidrosa, a partir de NH ₄ OH 3M, em função da variação da concentração de ZrO ₂ no oxiclreto de zircônio.....	102
Figura V.3.2.11 - Diâmetro médio dos aglomerados e área superficial específica em função da variação da concentração de ZrO ₂ , das amostras calcinadas a 550 °C e desagregadas em almofariz de ágata.....	103
Figura V.3.2.12 – Morfologia dos aglomerados das amostras Z-25 e Z-50, calcinadas a 550 °C	104
Figura V.3.2.13 - Amostras de zircônia hidrosa, Z-25, Z-50, Z-75, Z-100, Z-200 e Z300, calcinadas a 550 ^o C, obtidas por precipitação a partir de concentração de ZrO ₂ de 25,2; 50,0; 75,5; 100,1; 200,2 e 332,2 g L ⁻¹ , respectivamente.....	105
Figura V.3.2.14 - Micrografias obtidas por MEV das amostras de zircônia hidrosa calcinadas a 550 °C, obtidas por precipitação com a variação da concentração de ZrO ₂ na solução de oxiclreto de zircônio: 25,0 g L ⁻¹ (Amostra Z-25); 50,1 g L ⁻¹ (Amostra Z-50); 74,98 g L ⁻¹ (Amostra Z-75); 100,1 g L ⁻¹ (Amostra Z-100); 200,2 g L ⁻¹ (Amostra Z-200) e 332,3 g L ⁻¹ (Amostra Z-300).....	106
Figura V.4.1.1- Curva da análise termogravimétrica da amostra ZMY-00.....	110
Figura V.4.2.1 – Distribuição granulométrica, obtida pela técnica de QELS (<i>Quasi Elastic Light Scattering</i>), das amostras calcinadas a 550 °C, antes da moagem.	114

Figura V.4.2.2 – Distribuição granulométrica, obtida pela técnica de QELS (<i>Quasi Elastic Light Scattering</i>), das amostras calcinadas a 550 °C após a moagem, em moinho de alta energia, por 4 horas.....	114
Figura V.4.2.3 - Distribuição granulométrica, obtida pela técnica de difração a laser, das amostras calcinadas a 550 °C e moídas em moinho de alta energia por 4 horas	115
Figura V.4.2.4 – Micrografia, obtida por MEV, da amostra ZMY-00 calcinada a 550 °C	116
Figura V.4.2.5 – Micrografias, obtidas por MEV, das amostras ZMY-10, ZMY-14, ZMY-18, ZMY-22, ZMY-26 e ZMY-30, calcinadas a 550 °C por 1h.	117
Figura V.4.2.6 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras ZMY-00 e ZMY-18, calcinadas a 550 °C	118
Figura V.4.2.7 – Difractogramas de raios X das amostras ZMY-00, ZMY-10, ZMY-14, ZMY-18, ZMY-22, ZMY-26 e ZMY-30, de pós de ZrO_2 - MgO - Y_2O_3 , calcinados a 550 °C por 1h, indicando a presença da fase monoclinica (M) e fase cúbica (C)..	120
Figura V.5.1.1 – Curva de retração linear de uma amostra teste de ZrO_2 - MgO - Y_2O_3 em função da temperatura.....	121
Figura V.5.3.2 - Micrografia obtida por MEV da superfície polida e submetida ao ataque térmico, da amostra ZMY-00 sinterizada a 1500 °C por 1h, mostrando a diferença na morfologia dos grãos de m- ZrO_2 (grãos menores) e c- ZrO_2 (grãos maiores), destacando a microestrutura típica de formação de maclas, indicadas com as setas	124
Figura V.5.3.3 – Micrografia obtida por MEV da superfície polida e submetida ao ataque térmico, da amostra ZMY-00 sinterizada a 1500 °C por 1h, mostrando os precipitados de t- ZrO_2 no grão de c- ZrO_2 e grãos de m- ZrO_2 (tetragonal transformada).....	125

Figura V.5.3.4 – Micrografias, obtidas por MEV, das superfícies polidas e submetidas ao ataque térmico, da amostra ZMY-10 (a) e ZMY-14 (b), sinterizadas a 1500 °C por 1h.....	126
Figura V.5.3.5 – Micrografias, obtidas por MEV, das superfícies polidas e submetidas ao ataque térmico, das amostras ZMY-18 (a), ZMY-22 (b), ZMY-26 (c) e ZMY-30 (d), sinterizadas a 1500 °C por 1h	127
Figura V.5.3.6 - Superfície de fratura da amostra ZMY-00 , sinterizada a 1500 °C por 1h	128
Figura V.5.3.7-Superfície de fratura das amostras ZMY-14 (a), ZMY-18 (b) e ZMY-30 (c), sinterizadas a 1500 °C por 1h	129
Fig. V.5.3.8 - Superfície de fratura da amostra ZMY-18 , sinterizada a 1500 °C por 1h , mostrando em detalhe os precipitados de t-ZrO ₂ em c-ZrO ₂	130
Figura V.5.3.9 - Difratoograma da amostra da amostra ZMY-00 sinterizada a 1500 °C por 1h.....	131
Figura V.5.3.10 - Difratoograma da amostra ZMY-10 sinterizada a 1500 °C por 1h	132
Figura V.5.3.11 - Difratoograma da amostra ZMY-14 sinterizada a 1500 °C por 1h.....	132
Figura V.5.3.12 - Difratoograma da amostra ZMY-18 sinterizada a 1500 °C por 1h.....	133
Figura V.5.3.13 - Difratoograma da amostra ZMY-22 sinterizada a 1500 °C por 1h.....	133
Figura V.5.3.14 - Difratoograma da amostra ZMY-26 sinterizada a 1500 °C por 1h.....	134
Figura V.5.3.15 - Difratoograma da amostra ZMY-30 sinterizada a 1500 °C por 1h	134

Figura V.5.4.1 – Micrografia obtida por microscopia óptica da impressão Vickers, com área de deformação ao redor da impressão	138
Figura V.5.4.2 ¹³³ - Padrões de DRX de amostras de ZrO_2 -MgO- Y_2O_3 , sinterizados a 1700 °C, em função do tempo de envelhecimento (<i>ageing</i>), após a sinterização	139
Figura V.5.4.3 - Padrões de DRX das amostras ZMY-00, ZMY-10, ZMY-14, ZMY-18, ZMY-22 e ZMY-26, sinterizadas a 1500 °C por 1h, destacando o pico de reflexão t(202).....	140
Figura V.5.4.4 - Padrão de DRX da amostra ZMY-30 sinterizada a 1500 °C por 1h	141
Figura V.5.4.5- Micrografia obtida por microscopia óptica da impressão Vickers da amostra ZMY-14 antes (a) e após (b) o polimento com suspensão de diamante.	142
Figura V.5.4.6 - Dureza Vickers em função da relação molar $[Y_2O_3] / [MgO]$	146
Figura V.5.4.7 - Dureza Vickers em função da densidade relativa	147
Fig. V.5.4.8 -Valores de K_{IC} em função da relação molar $[Y_2O_3] / [MgO]$	147

I – INTRODUÇÃO

As cerâmicas à base de zircônia (ZrO_2) têm despertado muito interesse por parte dos pesquisadores devido ao conjunto de suas propriedades¹. Possuem excelente resistência química, caráter refratário e condutividade iônica. Estas propriedades proporcionam aplicações^{2, 3}, em altas temperaturas e em ambientes agressivos ou onde a boa condutividade iônica e integridade estrutural são importantes, por exemplo, em sensores e condutores iônicos⁴ e em células a combustível de alta temperatura^{5, 6}. Também devido à sua boa compatibilidade biológica e resistência mecânica associada à tenacidade, vem conquistando cada vez mais espaço em componentes de biomateriais⁷, próteses e enxertos.

A zircônia pura possui três formas polimórficas², à pressão atmosférica: cúbica, tetragonal e monoclinica. Em alta pressão ou após um rápido resfriamento até temperaturas próximas do nitrogênio líquido, observa-se também a estrutura ortorrômbica⁸. A estrutura cúbica⁹ é estável desde a temperatura de fusão ($2680^{\circ}C$) até $2350^{\circ}C$, quando se transforma em tetragonal, que por sua vez se transforma em monoclinica a $1170^{\circ}C$, que é estável à temperatura ambiente. A estrutura monoclinica é única forma de zircônia encontrada na natureza.

A transformação de fase da zircônia tetragonal para monoclinica possui grande importância tecnológica por ser de natureza martensítica¹⁰. Esta transformação é acompanhada de uma expansão volumétrica de 3 a 5%, o que causa um colapso estrutural da cerâmica.

O vasto campo de aplicação das cerâmicas à base de zircônia se deve à estabilização à temperatura ambiente, das estruturas tetragonal e cúbica, por adição controlada de óxidos dopantes como ítria, magnésia, calcia, céria e algumas terras raras, que evita a expansão volumétrica.

A estabilização destas fases resulta em cerâmicas denominadas zircônias estabilizadas^{2,3}: TZP (*tetragonal zirconia polycrystals*) – zircônia tetragonal policristalina, PSZ (*partially stabilized zircônia*) - zircônia parcialmente estabilizada, e CSZ (*cubic stabilized zircônia*) - zircônia estabilizada na fase cúbica.

A cerâmica do tipo TZP possui alta resistência mecânica e à abrasão, associada a valores relativamente elevados de tenacidade à fratura, sendo adequada para aplicações estruturais. A zircônia parcialmente estabilizada, PSZ, é utilizada principalmente como refratário, por apresentar boa resistência química e resistência ao choque térmico. A zircônia estabilizada na fase cúbica, CSZ, possui elevada condutividade iônica, sendo importante para aplicações em eletrólitos sólidos.

Entre as vantagens do uso da magnésia como dopante está o seu baixo custo e o fato de que controlando o processamento cerâmico, é possível obter a microestrutura necessária para uma aplicação específica.

A cerâmica de zircônia parcialmente estabilizada com MgO (Mg-PSZ) é utilizada como material estrutural em ambientes agressivos e abrasivos^{11, 12} devido a sua alta resistência mecânica e tenacidade aliada à resistência química e baixa condutividade térmica. O coeficiente de expansão térmica da Mg-PSZ é próximo ao dos aços, sendo indicada para aplicações em junções metal/cerâmica¹³.

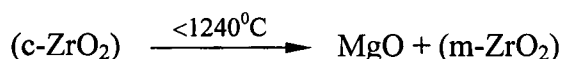
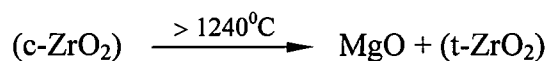
A alta condutividade iônica da Mg-CSZ representa um importante papel como sensor de oxigênio¹⁴.

A monitoração de CO₂ é importante tanto para o controle de sua emissão em processos industriais, como na garantia da qualidade do ar. A Mg-PSZ pode ser utilizada juntamente com Li₂CO₃ para a fabricação de sensor de CO₂¹⁵. Pode também ser aplicada como detector de SO₂, se utilizada com uma fase auxiliar de sulfato¹⁵.

Experimentos *in vitro*, envolvendo testes de bio-compatibilidade de implantes em ratos, mostraram que a Mg-PSZ é um material promissor, pois não houve perdas nas suas propriedades por um longo período de tempo¹⁶.

A microestrutura das cerâmicas de zircônia estabilizada com MgO consiste em pequenos precipitados elipsoidais de fase tetragonal em matriz cúbica. Esta estrutura pode sofrer uma decomposição eutectóide^{17, 18, 19} em temperaturas entre 1100 a 1300 °C,

resultando em MgO e zircônia tetragonal (t-ZrO₂) e/ou zircônia monoclínica (m-ZrO₂), conforme o esquema:



Esta decomposição poderia consistir em uma desvantagem das cerâmicas de zircônia estabilizada com MgO. Porém a adição de um segundo dopante^{20, 21} como o Y₂O₃, pode evitar esta decomposição e ainda melhorar as propriedades do material.

Para as aplicações anteriormente citadas, é fundamental o controle da microestrutura e fases cristalinas da zircônia no corpo cerâmico, principalmente a estabilização das fases tetragonal e/ou cúbica. A estabilização destas fases resulta da obtenção de uma solução sólida da zircônia com os dopantes. Para isso, é necessário que o pó cerâmico precursor apresente principalmente partículas finas e composição química homogênea.

Dentre os vários processos de síntese de pós precursores, os métodos químicos via úmida são os mais utilizados²², tendo como destaque o da precipitação.

O método químico da precipitação²³, possui muitas variáveis que influem não só no equilíbrio químico envolvido, mas também nas características físicas e composição química do precipitado. A concentração dos íons presentes, o pH, o método de adição dos reagentes, a temperatura, os ânions presentes e a lavagem do precipitado são algumas destas variáveis. O conhecimento da influência destes parâmetros na obtenção de um pó, cerâmico com características pré-estabelecidas, é de fundamental importância.

Neste trabalho utilizou-se o método químico da precipitação, para a preparação de zircônia estabilizada.

O método da precipitação apresenta a vantagem da facilidade no controle dos parâmetros do processo e a obtenção de pós com partículas finas, elevada área superficial específica e homogeneidade química. As características do pó resultante do método da precipitação permitem a obtenção de cerâmicas densas em temperaturas de sinterização inferiores às temperaturas necessárias para pós obtidos por outros métodos.

Outra vantagem do método da precipitação é o uso de reagentes de baixo custo.

No presente trabalho, estudou-se inicialmente a otimização da precipitação do magnésio com hidróxido de amônio, pois esta precipitação é muito sensível ao equilíbrio químico presente no processo.

Em uma segunda etapa, estudou-se a influência dos parâmetros do processo de precipitação de hidróxido de zircônio, nas características físicas da zircônia pó obtida por calcinação deste hidróxido, tais como, tamanho e distribuição das partículas, fases cristalinas e área superficial específica. Neste estudo foram estabelecidas as condições de precipitação de hidróxido de zircônio, nas quais obtém-se as características favoráveis à obtenção de solução sólida na cerâmica final. Neste sentido buscou-se obter pó com partículas finas e aglomerados fracos, área superficial específica elevada e homogeneidade química. A obtenção de elevados rendimentos de precipitação, foi também uma preocupação nos estudos realizados no presente trabalho.

As condições otimizadas da precipitação do magnésio e condições estabelecidas na segunda etapa foram utilizadas no estudo da precipitação simultânea de hidróxidos de magnésio e zircônio. Posteriormente, os resultados do estudo da precipitação simultânea foram aplicadas na preparação de pós precursores de cerâmicas do sistema ZrO_2 -MgO- Y_2O_3 . Finalmente, os pós, preparados, foram sinterizados para o estudo da influência da adição de Y_2O_3 na microestrutura e propriedades mecânicas da cerâmica do sistema ZrO_2 -MgO.

II - OBJETIVOS DO TRABALHO

O processo de obtenção de zircônia estabilizada com magnésia por precipitação dos hidróxidos de zircônio e magnésio apresenta algumas dificuldades, principalmente o controle da precipitação do hidróxido de magnésio. Vários aspectos envolvidos neste processo ainda não foram suficientemente estudados. Buscando complementar estes conhecimentos, os objetivos do presente trabalho foram:

- Estudar a precipitação do hidróxido de magnésio e sua otimização. Foi estudada a influência das variáveis mais relevantes do processo, como: a concentração dos reagentes (cloreto de magnésio e agente precipitante NH_4OH) e o pH de precipitação.
- Desenvolver um estudo de precipitação simultânea de hidróxidos de zircônio e magnésio nas condições otimizadas para o hidróxido de magnésio.
- Estudar a influência dos parâmetros da precipitação nas características do pó de zircônia final. Os parâmetros estudados foram: as concentrações de oxiclreto de zircônio e hidróxido de amônio nas soluções iniciais de precipitação e variação dos métodos de tratamento do precipitado.
- Obtenção de pó cerâmico precursor de zircônia estabilizada com MgO e zircônia estabilizada com MgO co-dopada com Y_2O_3 , aplicando-se todos os parâmetros de precipitação otimizados no trabalho.
- Avaliar a influência da adição da ítria na zircônia estabilizada com magnésia. Verificou-se a microestrutura e propriedades mecânicas após sinterização.

III – REVISÃO DA LITERATURA

III.1- PRINCIPAIS MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE PÓS DE ÓXIDOS CERÂMICOS PRECURSORES

A tecnologia de preparação de pós ultrafinos de óxidos precursores cerâmicos desenvolveu-se a partir dos anos 80 e ainda hoje é objeto de pesquisa em vários países, em função do crescimento das áreas de aplicação^{2,5,7} das cerâmicas de alto desempenho, tais como, em biomateriais, dispositivos eletroquímicos e componentes para células a combustível.

A obtenção de propriedades requeridas para uma determinada aplicação da cerâmica depende muito da qualidade do pó precursor, incluindo composição química e característica física. Existe uma estreita relação entre as características do pó precursor com as propriedades finais do produto sinterizado. As características do pó tais como estado de agregação, formato, composição e homogeneidade química dependem, por sua vez, do processo de síntese. As características ideais requeridas para um pó precursor²⁴ são: partículas finas ($< 1\mu\text{m}$), quantidade mínima ou ausência de aglomerados macroscópicos rígidos, homogeneidade, composição e pureza controlada, microestrutura controlada, morfologia esférica, boa escoabilidade, partículas densas, elevada área superficial específica e cristalinidade. Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas na otimização dos métodos de síntese, visando atender a estas especificações.

Na seqüência apresenta-se um resumo de alguns dos métodos mais importantes de síntese de pós.

-Método da mistura mecânica^{25,26}

Neste processo, os pós constituintes são misturados mecanicamente em misturadores ou moinho de bolas. A homogeneidade da mistura depende principalmente do tamanho das partículas destes pós. O produto final é obtido por reação de difusão no estado sólido, o que geralmente requer altas temperaturas e longo período de tratamento térmico. As desvantagens consistem na contaminação do produto pelos meios de moagem e alto consumo de energia.

-Secagem por atomização e secagem por atomização^{27,28} e congelamento^{29,30}

A técnica da secagem por atomização consiste na vaporização rápida do solvente que contém os cátions. A solução é pulverizada (*sprayed*) em forno de combustão, previamente aquecido na temperatura que permita a formação do composto final.

No método de secagem por atomização e congelamento, a solução contendo os cátions é atomizado em nitrogênio líquido, com a finalidade de minimizar qualquer segregação. Em seguida, o solvente é sublimado em câmaras a baixa pressão, obtendo-se o produto final. A pureza do pó obtido é excelente e a homogeneidade, muito boa. A desvantagem do método é o seu alto custo.

-Método sol-gel^{31,32}

O método sol-gel consiste na formação de um gel, a partir de soluções líquidas homogêneas, seguindo-se a desidratação destas à baixa temperatura. A grande vantagem deste método é a alta pureza e o excelente controle da composição química.

No método sol-gel para síntese de pós cerâmicos, geralmente utiliza-se como material de partida os alcoóxidos derivados dos elementos de interesse. Estes são hidrolisados e condensados para formar os correspondentes hidróxidos ou óxidos. Todavia, a sua aplicação em larga escala é dificultada pelo alto custo dos alcoóxidos.

-Método da coprecipitação³³

Na literatura química, o termo coprecipitação refere-se a uma contaminação do precipitado por cátions indesejáveis, que normalmente são solúveis nas condições da precipitação dos cátions, os quais se deseja precipitar. Assim o coprecipitado é um componente que contamina o precipitado de interesse. Na área de ciências e engenharia de materiais, o termo coprecipitação é utilizado para designar o método de preparação de pós precursores, onde a solução contendo a mistura de cátions é condicionada de tal maneira que estes precipitem juntos. Portanto, o método da coprecipitação, a rigor, é o da precipitação simultânea. Neste trabalho adotou-se o termo coprecipitação assim como utilizado na área de ciência e engenharia dos materiais.

No método da coprecipitação para a preparação de pós precursores, a solução de cátions é misturada com uma outra solução contendo o agente precipitante, tais como, amônia, uréia e ácido oxálico. O coprecipitado é separado do líquido sobrenadante por filtração, lavado, seco e calcinado para obtenção do óxido correspondente aos cátions.

Uma variante do método de coprecipitação que vem sendo muito estudada é a síntese hidrotérmica³⁴. Neste método, os cátions presentes na solução são precipitados em condições de temperaturas superiores a 100 °C e pressão acima da normal. Neste processo obtém-se um pó ultrafino, ideal para ser utilizado como precursor de cerâmicas de alto desempenho. O método é promissor para produção de insumos para cerâmica avançada.

Existem vários processos de obtenção de pós precursores cerâmicos. A escolha é definida pelas características do produto final que se deseja obter.

Para melhorar a qualidade do pó final, utiliza-se também a combinação de um ou mais métodos, por exemplo, precipitação seguida de tratamento hidrotérmico³⁵.

A Tab III.1.1³¹ mostra uma comparação entre os principais métodos e algumas características dos pós obtidos. Observa-se que, de acordo com o método escolhido, pode-se prever as características e as limitações do produto final. Os materiais que existem no mercado atualmente são, em grande parte, obtidos por coprecipitação, devido à facilidade

de controle de processo e possibilidade de utilização de reagentes de baixo custo. O método permite a obtenção de pós com boa homogeneidade química e pureza, tamanhos de cristalitos de 50 a 100 nm e aglomerados em torno de $10\mu\text{m}^3$.

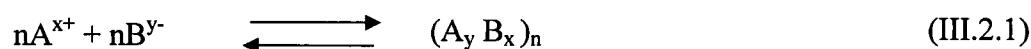
Tabela III.1.1³¹ - Comparação entre os principais métodos de preparação de pós precursores de óxidos cerâmicos.

<i>Método</i> →	<i>Mistura de pós</i>	<i>Coprecipitação</i>	<i>Sol gel</i>	<i>Hidrotérmico</i>	<i>"Spray e freeze drying"</i>
Estado de desenvolvimento	Comercial	Comercial	Comercial, pesquisa e desenvolvimento	Demonstração	Demonstração
Tamanho de partículas (nm)	> 1000	>10	>10	>100	>10
Homogeneidade	Pobre	Boa	Muito boa	Muito boa	Muito boa
Pureza	Pobre	Muito boa	Excelente	Muito boa	Excelente
Temperatura de calcinação (°C)	>1000	500-1000	500-1000	80-374	>150
Aglomeração	Moderada	Alta	Moderada	Baixa	Baixa
Custo	Baixo a moderado	Moderado	Moderado a alto	Moderado	Moderado a alto

III. 2- MECANISMO DA PRECIPITAÇÃO^{36, 37, 38}

O mecanismo do processo de precipitação é muito complexo, envolvendo diferentes fases. A precipitação de um determinado composto depende do seu grau de saturação, ou seja, do limite de solubilidade do íon a ser precipitado e está também relacionado com o processo de nucleação e crescimento do precipitado.

A nucleação é o processo pelo qual as espécies químicas em solução se agrupam de tal forma que o conjunto possa ser tomado como a menor entidade representativa da fase sólida na solução. O desenvolvimento desta entidade até a formação de partículas consiste no processo de crescimento. Para um composto A_yB_x , a formação de um núcleo pode ser representada pela seguinte reação:



onde n é o número mínimo de íons A^{x+} e B^{y-} que devem reagir para resultar em uma partícula estável $(A_yB_x)_n$.

Embora os conceitos de nucleação e crescimento sejam aceitáveis, são difíceis de serem entendidos e demonstrados. Os graus de saturação, nucleação e crescimento estão relacionados conforme a Fig III.2.1³⁶. Pode-se verificar que existe um intervalo de baixa saturação em que a velocidade do processo de nucleação é nula, representando uma condição estável.

A supersaturação é observada quando a curva de formação de núcleos se eleva rapidamente. A figura mostra também que a velocidade de crescimento da partícula é proporcional à supersaturação relativa.

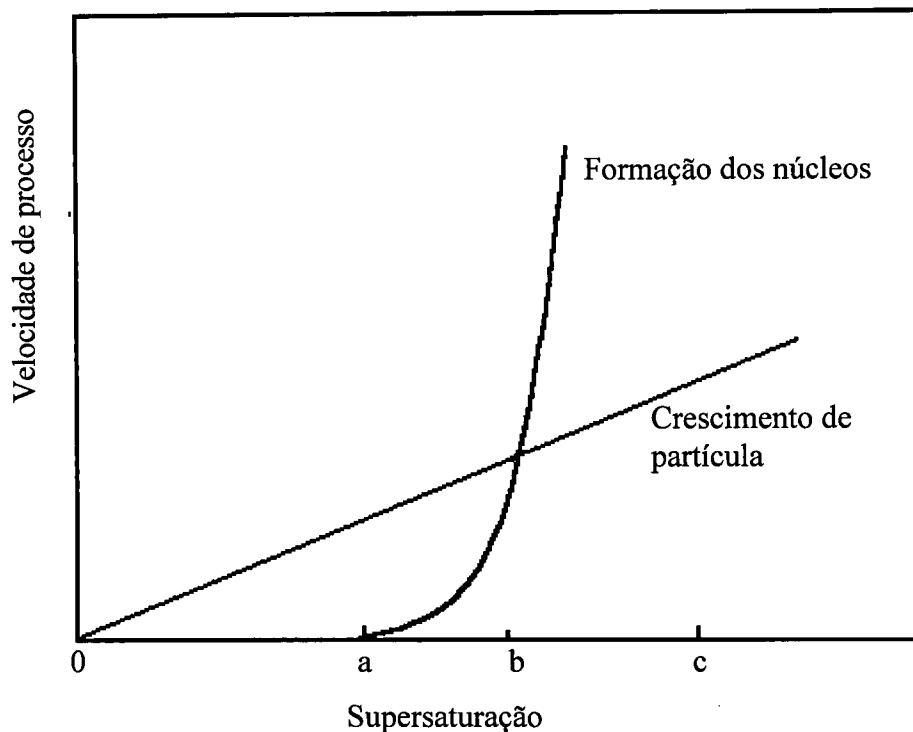


Figura III.2.1³⁶ - Velocidade do processo de nucleação em função do grau de supersaturação.

Segundo Weimarn, o conceito de supersaturação relativa pode ser formulado pela seguinte equação³⁷:

$$\text{Supersaturação relativa} = (Q-S) / S \quad (\text{III.2.2})$$

onde Q é a concentração total da substância na solução e S é a solubilidade do precipitado. O fator $(Q-S)$ representa a supersaturação no momento em que a precipitação é iniciada. A rigor, a expressão acima não é muito precisa, pois a solubilidade S depende do tamanho das partículas. Também é importante lembrar que o valor de S depende tanto do excesso do íon comum, como da concentração total dos eletrólitos. Estes parâmetros, dependendo das condições experimentais específicas, são difíceis de serem determinados.

A variação da relação $(Q-S)/S$ possibilita o controle do tamanho das partículas. Por exemplo, numa solução supersaturada, os núcleos são formados rapidamente. A rapidez na formação dos núcleos depende do grau de supersaturação e da concentração dos componentes. Se o grau de supersaturação é baixo, são formados relativamente poucos núcleos, e a velocidade de crescimento é baixa devido à dissolução do material. Nestas condições, formam-se poucos cristais, porém perfeitos. Aumentando-se o grau de supersaturação, cresce o número de núcleos formados. Em caso extremo, o material presente é precipitado totalmente em forma de partículas primárias, não dispondo tempo suficiente para o crescimento de cristais, pois a solução supersaturada é extremamente instável. A velocidade (V) de crescimento das partículas primárias para a formação de cristais, a uma determinada temperatura é dada pela expressão ³⁸:

$$V=(D/\ell) \cdot A \cdot (Q-S) \quad \text{(III.2.3)}$$

onde D é o coeficiente de difusão do composto em cristalização, ℓ o tempo de difusão e A é a área superficial do sólido exposto.

III. 3- INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE PRECIPITAÇÃO NA FORMAÇÃO DO PRECIPITADO

O processo de precipitação possui vários parâmetros que influem não só no equilíbrio químico envolvido, como também na pureza e nas propriedades físicas do precipitado. A concentração dos íons presentes, o pH, a seqüência e o procedimento de adição do agente precipitante, a temperatura, os ânions presentes e a lavagem do precipitado são alguns destes parâmetros.

MATIJEVIC³⁹ ressalta a grande importância dos efeitos dos parâmetros da precipitação na preparação de precursores de pós cerâmicos, a partir de hidróxidos. Apesar da existência de exaustivos estudos sobre os hidróxidos em termos de preparação e caracterização, pouco se sabe a respeito dos mecanismos de precipitação. Isto se deve à complexidade do comportamento das soluções de sais precursores, nas quais são efetuadas as precipitações, principalmente aquelas constituídas por íons polivalentes. Também de acordo com o autor, as características finais dos precipitados são extremamente sensíveis aos parâmetros do processo de precipitação.

KADOSHNIKOVA⁴⁰ e colaboradores estudaram as condições de coprecipitação dos hidróxidos de alumínio e zircônio com hidróxido de amônio. As influências da variação da relação molar entre o hidróxido de amônio (agente precipitante) e das concentrações de alumínio e zircônio, $[\text{NH}_4\text{OH}] : \{ [\text{Al}^{2+}] [\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}] \}$, nas características do precipitado foram estudadas. O valor da relação foi variado de 1,0 a 10,0. Foram observados diferentes precipitados e composições dependendo do valor desta relação e do pH. Por exemplo, a precipitação efetuada em condições nas quais a relação das concentrações dos reagentes situa entre 2,0 a 2,1, resultou em precipitados gelatinosos e de difícil filtração.

DAVIS⁴¹, estudando a precipitação de hidróxido de zircônio, verificou que o pH determina a fase cristalina da zircônia obtida após a calcinação do hidróxido. Quando a precipitação foi efetuada no intervalo de pH entre 6,5 a 10,4 obteve-se a zircônia monoclinica. A zircônia tetragonal foi obtida nos intervalos de pH entre 3 a 4 e entre pH 13 a 14.

AHN e colaboradores⁴² prepararam zircônia estabilizada com magnésia por precipitação convencional com NH_4OH e por precipitação com dispersão de solução por atomização (*spray*). A zircônia obtida por precipitação com atomização apresentou uma área superficial superior a $110 \text{ m}^2/\text{g}$, e aquela obtida por precipitação, de 10 a $20 \text{ m}^2/\text{g}$.

READEY, LEE, HOLLORAN e HEUER⁴³ estudaram o processo de sinterização de pós cerâmicos de MgO-ZrO_2 e $(\text{MgO-Y}_2\text{O}_3)\text{-ZrO}_2$. Utilizaram o método da coprecipitação com hidróxido de amônio em $\text{pH}=10$ para a obtenção dos pós precursores. Ressaltaram a importância da lavagem do precipitado com álcool etílico, pois com este

procedimento, cria-se uma superfície de grupos etoxi no precipitado que inibe a formação de aglomerados interpartículas, propiciando-se assim a obtenção de um produto não aglomerado. O material, obtido pela lavagem do precipitado com álcool etílico, atingiu uma densidade próxima à teórica, após a sinterização. O precipitado lavado com água apresentou aglomerados fortes após a sua calcinação. O corpo cerâmico, obtido da sinterização desse pó, apresentou-se heterogêneo e poroso.

HABERKO⁴⁴, em seu trabalho sobre zircônia estabilizada com ítria, concluiu que a etapa crítica no processo de precipitação é a remoção de água do precipitado, ou seja, a lavagem do precipitado e posterior secagem.

LUAN, GAO e GUO⁴⁵ apresentaram um estudo da influência do processo de secagem do precipitado nas características do pó cerâmico. Foram comparados três métodos: “freeze drying”, destilação azeotrópica e secagem em forno estático. Os pós obtidos apresentaram diferenças quanto à sinterabilidade. Concluíram que, para o composto estudado, o método do “freeze drying” era o mais adequado, pois evitou a formação de aglomerados rígidos.

YUE-XIANG e CUN-JI⁴⁶ mostraram que o tamanho de partículas de ZrO_2 obtido da reação de hidrólise de oxicloreto de zircônio com uréia, depende do tempo de reação e principalmente da concentração inicial do oxicloreto. Por exemplo, em altas concentrações obtiveram partículas maiores.

Segundo WU e YU⁴⁷, a presença de concentrações moderadas de íons SO_4^{2-} na precipitação de hidróxido de zircônio com NH_4OH aumenta drasticamente a capacidade de retenção de fase tetragonal metaestável na zircônia que se obtém após calcinação em temperaturas abaixo de $800^{\circ}C$. Foi verificado que, em concentrações propícias de SO_4^{2-} , ocorre a formação de $Zr(SO_4)$ no lugar de $Zr(OH)_4$. O estudo sugere que a estrutura do composto precursor tem importância fundamental, entre outros fatores, na determinação da fase cristalina dos pós de zircônia obtidos por precipitação.

ONG, WANG, GAN e NG⁴⁸ observaram que o pH de precipitação do hidróxido de zircônio influi muito na temperatura de cristalização da zircônia. A precipitação do

hidróxido em pH = 3,4 necessitou uma temperatura de calcinação de 533 °C para obtenção da zircônia. Em pH = 10,4 a temperatura de calcinação foi de 448 °C. Estes resultados concordam com o trabalho de MOMOTT⁴⁹ e colaboradores, no qual concluem que, a temperatura de cristalização é função da estrutura do hidróxido precursor, que por sua vez depende do pH de precipitação.

Portanto, o conhecimento da influência dos parâmetros da precipitação é de fundamental importância na obtenção de um pó com características pré-estabelecidas.

III. 4 - COPRECIPITAÇÃO DE ZIRCÔNIO E MAGNÉSIO

O precipitante mais freqüentemente utilizado na técnica de coprecipitação é o hidróxido de amônio, por apresentar um custo baixo e ser facilmente removido por calcinação, caso fique ocluso ou adsorvido no precipitado. Porém, o hidróxido de amônio forma complexos solúveis com o íon a ser precipitado, diminuindo o rendimento da precipitação e a presença de sais de amônio no meio precipitante dificulta atingir pH superior a 9, devido ao estabelecimento de solução tampão.

A Tab III. 4.1 e Tab III. 4.2 apresentam alguns dos possíveis precipitantes para magnésio e zircônio. Verifica-se que o hidróxido de amônio, hidróxido de sódio, carbonato de amônio e oxalato de amônio são possíveis precipitantes⁵⁰ para Mg e Zr.

O NH₄OH precipita parcialmente o magnésio na forma de Mg(OH)₂, porém este é solúvel na presença de sais de amônio. O NaOH precipita totalmente o magnésio. Carbonato básico de magnésio é obtido com (NH₄)₂ CO₃, porém a precipitação é total somente por ebulição do meio precipitante e após longo repouso. O NH₄OH e NaOH precipitam o zircônio na forma de hidróxido, o (NH₄)₂ CO₃ e (NH₄)₂C₂O₄ precipitam o carbonato básico de zircônio e oxalato de zircônio, respectivamente, que são solúveis em excesso do precipitante e ambos inexistem na presença de íons sulfato.

Tabela III. 4.1⁵⁰ - Precipitação de magnésio com: NH_4OH , NaOH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

Precipitante	Magnésio
NH_4OH	Precipitação parcial de $\text{Mg}(\text{OH})_2$; solúvel em presença de sais de amônio
NaOH	Precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$; solúvel em presença de sais de amônio
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Precipitação de $\text{Mg OH}(\text{CO}_3)$, por ebulição e após longo repouso.
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	Não ocorre a precipitação.

Tabela III. 4.2 - Precipitação de zircônio com : NH_4OH , NaOH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

Precipitante	Zircônio
NH_4OH	Precipitação de hidróxido de zircônio.
NaOH	Precipitação de hidróxido de zircônio.
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Precipitação de carbonato básico de zircônio; solúvel em excesso do precipitante.
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	Precipitação de oxalato de zircônio; solúvel em excesso do precipitante. Não ocorre a precipitação em presença de excesso de íons sulfato.

Pela Tab III. 4.1 e Tab III. 4.2, observa-se que o hidróxido de sódio é um bom precipitante, tanto para magnésio como para zircônio e poderia ser um possível substituto para o hidróxido de amônio, porém não pode ser volatilizado por calcinação. Verifica-se, portanto, que apesar de alguns inconvenientes citados anteriormente, o hidróxido de amônio ainda é considerado o mais adequado para coprecipitação de magnésio e zircônio.

A precipitação do zircônio em meio clorídrico inicia-se em pH 1,9 e em meio sulfúrico em pH 1,7; e concluída em pH 4,2⁵¹, em ambos os meios.

Uma representação simplificada da reação de magnésio com NH₄OH pode ser expressa pelas seguintes reações⁵²:



Na presença de íons NH₄⁺ em excesso, a concentração dos íons OH⁻ decresce e o equilíbrio da reação (III.4.2) é deslocado para a esquerda. Esse efeito é suficiente para causar uma dissolução de Mg(OH)₂, pois o equilíbrio da reação (III.4.1) é deslocado para a direita.

A precipitação de Mg(OH)₂ não ocorre quando a concentração de [NH₄⁺] na solução for suficientemente alta e a de [OH⁻] for muito baixa de tal maneira que o produto de solubilidade⁵² (K_{ps}) de Mg(OH)₂ não seja alcançada. Por outro lado, podemos favorecer a precipitação de Mg(OH)₂, deslocando o equilíbrio da reação (III.4.2) para a direita. Pela lei de ação das massas (princípio de Le Chatelier), o deslocamento pode ser efetuado aumentando-se a concentração de [OH⁻]. Porém, a precipitação não é total, devido ao efeito tampão que se estabelece em pH 9,2⁵².

Devido às dificuldades de se estabelecer condições de precipitação controlada de magnésio com hidróxido de amônio, recorre-se aos métodos alternativos de coprecipitação para obtenção de zircônia estabilizada com magnésia, tais como os métodos dos citratos⁵³, acetatos⁵⁴, alcoóxidos⁵⁵, gel oxalato⁵⁶ e sais fundidos^{57, 58}.

DHAS e PATIL⁵⁸ prepararam zircônia estabilizada com magnésia pelo método da combustão. A carboidrazina foi utilizada como combustível e a matéria prima consistiu em uma solução saturada contendo nitratos de zirconilo e magnésio em proporções estequiométricas.

MICHLOWSKY e SHANABEL⁵⁹ prepararam gel de zircônio, em meio clorídrico, com a concentração de MgO variando de 2,9 a 6,3% em massa. Utilizaram como precipitantes: amônia gasosa e hidróxido de amônio com carbonato de amônio. Estudaram a influência de fatores tais como a composição de sais na solução de precipitação, a quantidade de aditivos, as condições de tratamento hidrotérmico e o método de secagem do precipitado. A precipitação foi efetuada à temperatura de 220°C por 4 a 6 horas. A zircônia obtida apresentou alta porcentagem de fase cúbica. Os autores analisaram a influência de vários parâmetros de precipitação, porém o uso do hidróxido de amônio com carbonato de amônio como precipitante não é explicado. Também não quantificaram a proporcionalidade entre os dois reagentes. O carbonato de amônio, dependendo da sua concentração, pode afetar a precipitação de zircônio, pois o carbonato básico de zircônio, que pode ser formado no processo, é solúvel em excesso desta base (vide Tab. III. 4.2).

READEY e colaboradores⁴³ prepararam MgO-ZrO₂ e (MgO,Y₂O₃)-ZrO₂ por coprecipitação dos hidróxidos em meio clorídrico. O pH foi mantido acima de 10, sendo que o hidróxido de amônio utilizado foi tal que a concentração de OH⁻ era 50 vezes superior ao valor estequiométrico. Os autores ressaltaram a importância da lavagem do precipitado com etanol para evitar a formação de aglomerados fortes, porém a razão da necessidade do excesso de precipitante não foi discutida.

ABRAHAN e GRITZNS⁶⁰ prepararam zircônia cúbica por coprecipitação com hidróxido de amônio, em meio clorídrico, com teor de 12% mol em MgO ou CaO. O pH foi mantido acima de 10 com adição de excesso da solução de amônio. A precipitação foi

efetuada na presença de um surfactante e a solução de sais foi atomizada (“sprayed”) sobre a solução do precipitante. Concluíram que as propriedades mecânicas do produto final dependem muito da técnica de preparação. A adição de surfactante fornece um precipitado com aglomerados fracos que podem ser quebrados por moagem. Após a sinterização, o produto atingiu alta densidade e apresentou propriedade mecânica superior àquele obtido a partir da precipitação sem o surfactante. Assim como READEY⁴³, ABRAHAN e GRITZNS⁶⁰ utilizaram um excesso de hidróxido de amônio, sem justificar ou mencionar a quantidade do mesmo.

PLINER e colaboradores⁶¹ estudaram uma precipitação de multicomponentes (94% mol ZrO_2 + 4% mol MgO + 1% mol CaO + 1% mol Y_2O_3), utilizando solução mistura de hidróxido de amônio e carbonato de amônio aquecidas em temperaturas entre 90-110°C. Estudaram a precipitação de magnésio e cálcio, variando-se a concentração de oxicloreto de zircônio no intervalo de 100 a 400 g L^{-1} e mantendo-se o pH rigorosamente em $9,0 \pm 0,1$. A utilização de carbonato de amônio foi justificada como sendo para aumentar o rendimento de precipitação de cálcio e magnésio que foi avaliado pela perda destes elementos no filtrado. Utilizando-se a concentração de oxicloreto de zircônio de 400 g L^{-1} , adicionou-se 1,5 moles de carbonato de amônio para cada mol de cálcio ou magnésio presente na solução de precipitação. A perda de cálcio no filtrado da precipitação, que era de 29%, com a adição de carbonato de amônio, citado acima, diminuiu para 9%. Analogamente, para o magnésio diminuiu de 18% para 6%. Utilizado-se a concentração de oxicloreto de 100 g L^{-1} , a perda de cálcio foi reduzida de 30% para 20% e a perda de magnésio, reduzida de 75% para 45%.

Verifica-se pelos trabalhos citados, que a maioria enfatiza as características e propriedades finais do pó, porém as dificuldades e as limitações na precipitação do magnésio ou cálcio não são enfatizadas. O único trabalho que expõe a questão é o de PLINER⁶¹, porém foi estudado somente o efeito da concentração do oxicloreto de zircônio.

É importante observar também que, apesar do método de coprecipitação ser largamente utilizado para preparação de pós cerâmicos precursores, os trabalhos publicados, especificamente sobre coprecipitação de zircônio e magnésio, são em número muito inferior em relação aos trabalhos sobre coprecipitação de zircônio e ítrio.

III. 5- MAGNÉSIO⁶²

III.5.1- Características e reações do íon Mg²⁺

Na tabela periódica, o magnésio pertence ao grupo dos metais alcalinos terrosos, porém o seu comportamento químico difere muito dos outros elementos deste grupo. Esta diferença pode ser explicada pelo fato do íon Mg²⁺ apresentar menor raio iônico (raio de Mg²⁺ = 0,65 Å, de Ca²⁺ = 0,99 Å, de Ba²⁺ = 1,35 Å) em relação aos outros da família, sendo comparável aos raios iônicos dos metais alcalinos.

Devido a essa diferença, o magnésio possui um caráter mais ácido e também forma compostos com solubilidades diferentes do resto dos alcalinos terrosos. Em muitos aspectos, o íon Mg²⁺ é semelhante ao Mn²⁺.

O íon Mg²⁺ é incolor. Devido ao caráter iônico dos sais de Mg²⁺, estes também se apresentam incolores ou brancos, a menos que o ânion presente seja colorido.

Em soluções aquosas a frio, o Mg²⁺ não apresenta hidrólise considerável, mas em temperaturas elevadas, a sua hidrólise é o suficiente para formar soluções de sais básicos.

Os sais de cloreto, brometo, iodeto, sulfato e nitrato de magnésio são solúveis em água .

Da reação de carbonato de metais alcalinos com Mg²⁺, resulta o precipitado gelatinoso de carbonato básico de magnésio:



O produto é insolúvel em meio básico (OH^-), porém solúvel em ácidos e na presença de sais de amônio.

A reação do Mg^{2+} com carbonato de amônio também fornece um composto semelhante, porém são necessários aquecimento, longo repouso e ausência de sais de amônio. Devido ao forte caráter ácido do íon amônio aliado ao forte caráter básico do íon carbonato, este último é convertido a íon carbonato ácido:



A completa precipitação do Mg^{2+} pode ser obtida em solução de 50% de álcool etílico,



Com hidrogenosulfato de sódio, o Mg^{2+} reage formando um precipitado branco de ortofosfato de amônio magnésio,



III.5.2- Hidróxido de magnésio

Os hidróxidos de metais alcalinos ou solução aquosa de amônia precipitam o Mg^{2+} na forma de hidróxido de magnésio, que é branco e gelatinoso,



O hidróxido de magnésio é insolúvel em água e em excesso de íon OH^- , porém solúvel na presença de sais de amônio:



A precipitação de Mg(OH)_2 com hidróxido de amônio é controlada pelo equilíbrio das concentrações dos íons hidroxila e amônio:



Assim, a precipitação de magnésio nunca é completa, quando se utiliza solução de hidróxido de amônio como precipitante, devido à formação do íon amônio no processo, ou seja, sais de amônio estão presentes no meio aquoso da precipitação. O íon amônio forma vários complexos solúveis com magnésio, inibindo a sua precipitação.

ZHONG e HEPWORTH⁶³ apresentaram um método simples e prático de calcular as relações de equilíbrio entre a fase sólida (precipitado) e a fase aquosa associada, baseado nos balanços de massa e de carga, em termos de concentração total.

Conhecendo-se o sistema inicial, as correspondentes curvas de equilíbrio de pH, solubilidade e precipitação podem ser determinadas.

Para o sistema magnésio-amônia-água, os parâmetros apresentados na Tab.III.5.2.1 são utilizados para a determinação das relações de equilíbrio.

Tabela III.5.2.1- Dados termodinâmicos⁶³ para o sistema Mg-NH₃-H₂O

Reação	Constante de equilíbrio
$\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$	$K_N = 10^{9,50}$
$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$K_w = 10^{-13,96}$
$\text{Mg}^{2+} + \text{OH}^- = \text{Mg}(\text{OH})^+$	$K_1 = 10^{1,96}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^-$	$K_{ps} = 10^{-10,91}$
$\text{Mg}^{2+} + \text{NH}_3 = \text{Mg}(\text{NH}_3)^{2+}$	$\beta_1 = 10^{0,23}$
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{NH}_3 = \text{Mg}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	$\beta_2 = 10^{0,08}$
$\text{Mg}^{2+} + 3\text{NH}_3 = \text{Mg}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	$\beta_3 = 10^{-0,34}$
$\text{Mg}^{2+} + 4\text{NH}_3 = \text{Mg}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\beta_4 = 10^{-1,04}$
$\text{Mg}^{2+} + 5\text{NH}_3 = \text{Mg}(\text{NH}_3)_5^{2+}$	$\beta_5 = 10^{-1,99}$
$\text{Mg}^{2+} + 6\text{NH}_3 = \text{Mg}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$\beta_6 = 10^{-3,29}$

Na precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, partindo-se de uma solução de MgCl_2 mM, temos no equilíbrio:

$$[\text{Mg}^{2+}] = [\text{H}^+]^2 \frac{K_{ps}}{K_w} \quad (\text{III.5.2.4}),$$

e,

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = [\text{Mg}^{2+}] \frac{K_w^2}{[\text{H}^+]^2} \quad (\text{III.5.2.5}),$$

onde K_{ps} representa a constante de equilíbrio da reação de precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e K_w é a constante de equilíbrio da água (vide Tab. III.5.2.1).

A fração precipitada é dada pela seguinte equação:

$$\eta = \frac{m - [\text{Mg}^{2+}]_s}{m} = 1 - \frac{[\text{Mg}^{2+}]_s}{m} \quad (\text{III.5.2.6}),$$

onde $[\text{Mg}^{2+}]_s$ é a concentração do magnésio solúvel.

O balanço de massa para o magnésio solúvel pode ser representado pela seguinte equação:

$$[\text{Mg}^{2+}]_s = [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Mg}(\text{OH})^+] + \sum_{j=1}^6 [\text{Mg}(\text{NH}_3)_j^{2+}] = [\text{Mg}^{2+}] \left\{ 1 + K_1 [\text{OH}^-] + \sum_{j=1}^6 \beta_j [\text{NH}_3]^j \right\}$$

$$[\text{Mg}^{2+}]_s = [\text{H}^+]^2 \frac{K_{ps}}{K_w^2} \left\{ 1 + K_1 \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \sum_{j=1}^6 \beta_j [\text{NH}_3]^j \right\} \quad (\text{III.5.2.7})$$

O balanço de massa para NH_3 solúvel, é dado por:

$$\begin{aligned} [\text{NH}_3]_s &= [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + \sum_{j=1}^6 j [\text{Mg}(\text{NH}_3)_j^{2+}] \\ &= [\text{NH}_3]_s + K_N [\text{NH}_3] [\text{H}^+] + [\text{Mg}^{2+}] \sum_{j=1}^6 j \beta_j [\text{NH}_3]^j = [\text{NH}_3]_{\text{adicionado}} \end{aligned}$$

$$[\text{NH}_3] + K_N [\text{NH}_3] [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2 \frac{K_{ps}}{K_w^2} \sum_{j=1}^6 j \beta_j [\text{NH}_3]^j = [\text{NH}_3]_{\text{adicionado}} \quad (\text{III.5.2.8})$$

O balanço de carga é dado por:

$$\begin{aligned} 2 [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Mg}(\text{OH})^+] + 2 \sum_{j=1}^6 [\text{Mg}(\text{NH}_3)_j^{2+}] + [\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] &= \\ [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] [\text{Mg}^{2+}] \{ 2 + K_1 [\text{OH}^-] + 2 \sum_{j=1}^6 \beta_j [\text{NH}_3]^j \} + [\text{H}^+] + K_N [\text{NH}_3] [\text{H}^+] & \\ = [\text{OH}^-] + 2m [\text{H}^+]^2 \frac{K_{ps}}{K_w^2} \left\{ 2 + K_1 \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + 2 \sum_{j=1}^6 \beta_j [\text{NH}_3]^j \right\} + [\text{H}^+] + K_N [\text{H}^+] [\text{NH}_3] & \\ = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + 2m \frac{2K_{ps}}{K_w^2} \left\{ 1 + \sum_{j=1}^6 j \beta_j [\text{NH}_3]^j \right\} [\text{H}^+]^3 + \left\{ 1 + \frac{K_1 K_{ps}}{K_w} + K_N [\text{NH}_3] \right\} [\text{H}^+]^2 - 2m [\text{H}^+] - K_w = 0 & \end{aligned}$$

(III.5.2.9)

Utilizando-se estas equações juntamente com as constantes de equilíbrio da Tab.III.5.2.1 é possível traçar as curvas de pH, de solubilidade de $[\text{Mg}^{2+}]$ e de precipitação, como mostrados na Fig.III.5.2.1, Fig.III.5.2.2 e Fig. III.5.2.3.

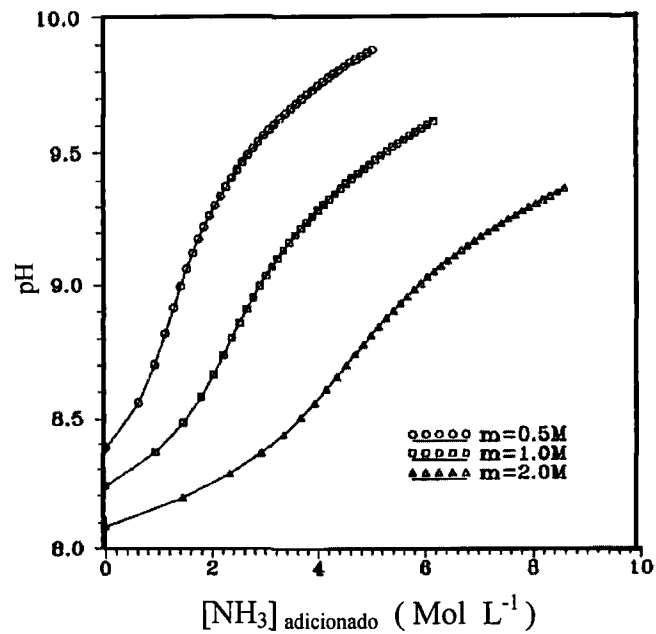


Figura III.5.2.1⁶³ - Efeito da adição de solução de amônia no pH da solução, em função da concentração de MgCl₂ inicial para o sistema Mg-NH₃-H₂O.

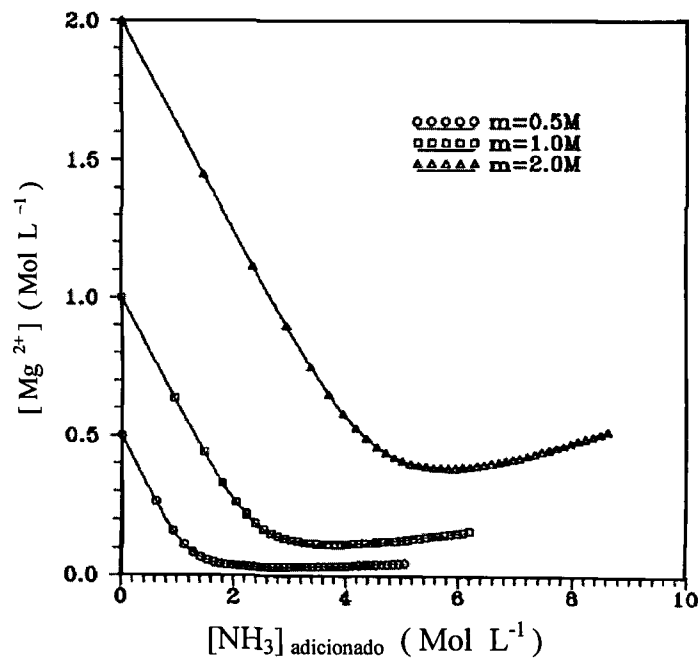


Figura III.5.2.2⁶³ - Efeito da adição de amônia na concentração de [Mg²⁺]_s na solução, em função da concentração de MgCl₂ inicial para o sistema Mg-NH₃-H₂O.

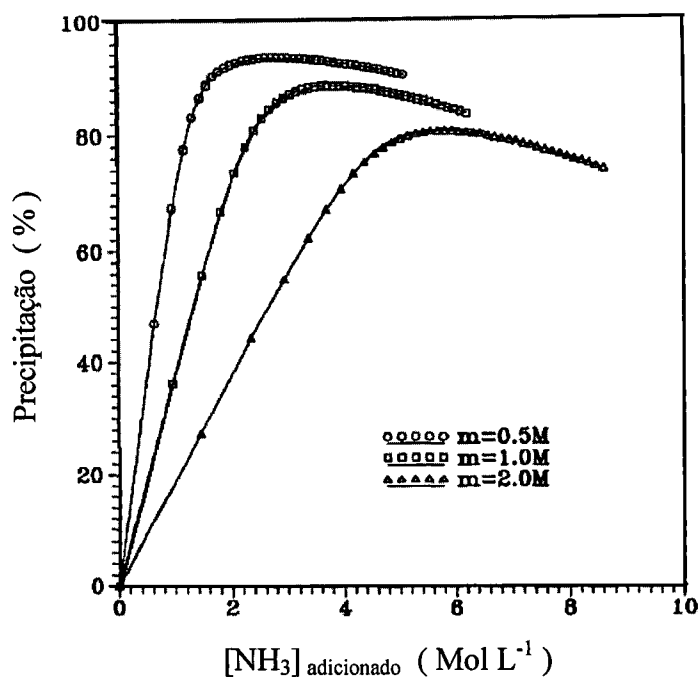


Figura III.5.2.3⁶³ - Efeito da adição de amônia na precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, em função da concentração inicial de MgCl_2 .

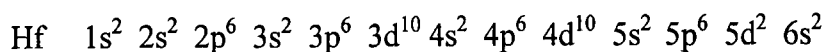
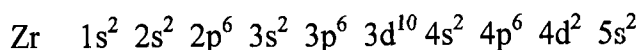
Observa-se na Fig. III.5.2.3, que a precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ não é total, como citado anteriormente.

III. 6 – ZIRCÔNIO

“O comportamento do zircônio pouco pode ser explicado através das leis básicas da química e física. A literatura referente ao zircônio é praticamente um conjunto de fatos determinados empiricamente”⁶⁴.

BLUMENTAL⁶⁴ é um dos poucos que apresenta em seu trabalho, um estudo detalhado explicando o comportamento químico do zircônio. Apresenta-se a seguir em linhas gerais as propriedades fundamentais da química do zircônio.

Zircônio e háfnio apresentam as seguintes configurações eletrônicas:



Zircônio e háfnio possuem notável similaridade química, não só devido à configuração eletrônica externa similar, mas também pelos raios atômicos próximos: 1,452 Å do Zr e 1,442 Å do Hf. O número de oxidação característico é 4+ e de coordenação 8.

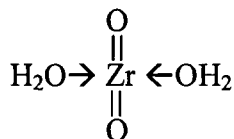
Em soluções aquosas, o zircônio apresenta um equilíbrio complexo de várias espécies iônicas, tais como: $[\text{ZrO}]^{2+}$, $[\text{ZrOH}]^{3+}$, $[\text{ZrO}(\text{OH})]^+$, $[\text{ZrO}(\text{OH})_3]^+$, $[\text{Zr}_2\text{O}_3]^{2+}$, $[\text{Zr}_4\text{O}_3]^{2+}$, $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8]^{4+}$ e oxo-polímeros^{65, 66}. A predominância das espécies depende do pH da solução, da temperatura, da concentração do Zr e do ânion presente.

O sulfato, nitrato, perclorato e haletos de zircônio dissolvidos em água formam soluções fortemente ácidas. Em pH superior a 2, estes sais hidrolisam-se formando polímeros. Em meio alcalino, o zircônio forma um precipitado branco gelatinoso que após secagem ao ar, apresenta características de zircônia amorfa.

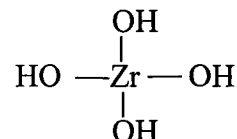
Não há forma estável e definida do hidróxido de zircônio que corresponda à fórmula $\text{Zr}(\text{OH})_4$. Algumas das composições⁶⁷ sugeridas são: $\text{ZrO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (Blumental, 1958), $\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (Kommissarova, 1960), $\text{Zr}(\text{OH})_4$ (Kovalenko, Bagdaserov, Shelle e Pevzner, 1960) e $\text{Zr}(\text{OH})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (Zaitsev e Bochkared, 1962).

Estudos de suscetibilidade magnética durante a secagem do precipitado branco gelatinoso demonstraram a completa ausência da ligação do grupo OH no composto, o que levou vários pesquisadores a assumirem que o verdadeiro hidróxido de zircônio não existe. Assim, passaram a designar o composto como zircônia hidrosa (*hydrous zirconia*). O adjetivo hidrosa implica que a água está ligada muito fracamente e a proporção não é estequiométrica.

De acordo com BLUMENTAL⁶⁸, a zircônia hidrosa pode ser considerada como um cristal de zircônia infinitamente pequeno com água adsorvida através de ligações muito instáveis. A diferença estrutural entre o que seria o clássico hidróxido de zircônio e a zircônia hidrosa é mostrada na Fig. III.6.1.



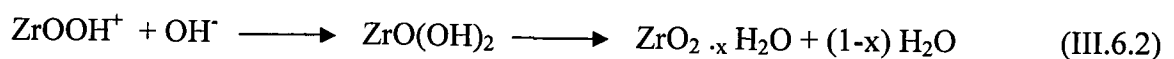
(a)



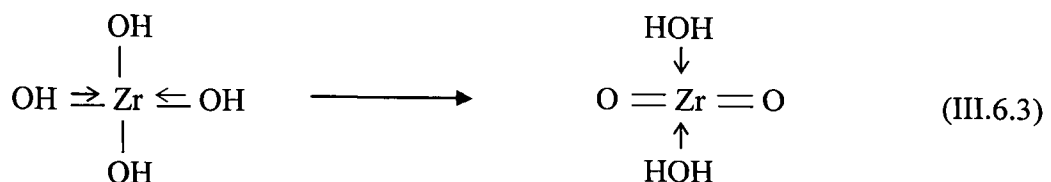
(b)

Figura III.6.1- Representação estrutural da zircônia hidrosa (a) (para simplificação foi representado somente duas moléculas de H₂O) e hidróxido de zircônio (b).

O mecanismo de formação ainda não foi elucidado. Segundo BLUMENTAL⁶⁸, esta zircônia hidrosa ou “zircônia hidratada”, se forma da seguinte maneira:



ou



Isto significa que o “óxido de zircônio hidratado” resultante é precedido por uma etapa de formação do “verdadeiro hidróxido”, contendo grupos hidroxila. A carga negativa do grupo OH tende a passar para o átomo de Zr, causando uma repulsão dos outros grupos hidroxilas. Para aliviar esta repulsão, ocorre a passagem do próton da hidroxila para o átomo do oxigênio vizinho, resultando na formação de um oxo-grupo e um aquo-grupo. Esta transformação de hidróxido para “óxido hidratado”, de acordo com Blumental, ocorre muito rapidamente e irreversivelmente. Portanto, o precipitado gelatinoso, obtido da adição de base na solução de oxicloreto de zircônio ($ZrOCl_2$), não é um hidróxido.

ZATSEV⁶⁹, em seu trabalho, mostrou experimentalmente que o composto logo após sua precipitação, possui a composição $Zr(OH)_4 \cdot nH_2O$, indicando que a forma hidróxido existe, embora apresente baixa estabilidade, e propôs a estrutura mostrada na Fig. III.6.2, que foi denominada estrutura α .

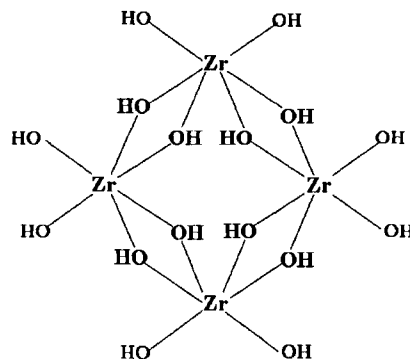


Figura III.6.2- Estrutura α do hidróxido de zircônio, para o composto recém precipitado proposto por Zatsev⁶⁹.

A estrutura tetrâmera de zircônio é característica de vários compostos hidrolisados de zircônio, tais como: cloreto e brometo de zirconila, vários oxalato-compostos, compostos carbonatados, flúor-compostos, sulfato-compostos, entre outros.

Baseado em estudos sobre oxalato-compostos hidrolizados, foi proposto que o anel tetrâmero pode existir também nas formas β e γ ⁶⁹, como mostrado na Fig.III.6.3.

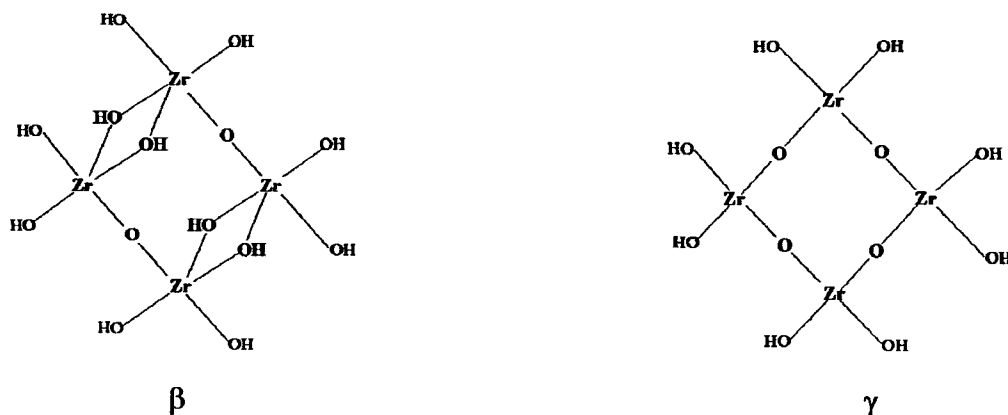
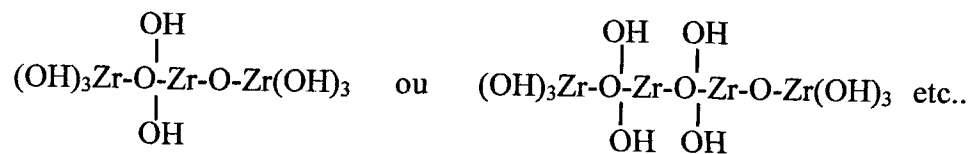


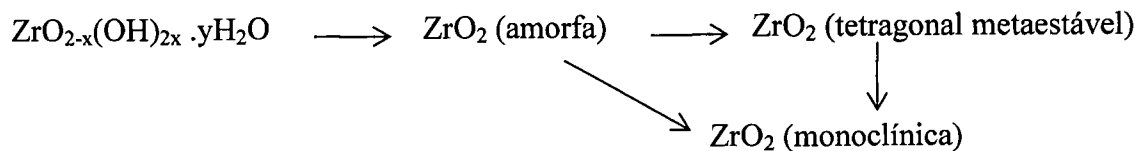
Figura III.6.3- Estruturas β e γ do hidróxido de zircônio.

Estas formas são obtidas por aquecimento ou envelhecimento do precipitado, geralmente representadas pela fórmula $ZrO(OH)_2 \cdot m H_2O$.

O hidróxido de zircônio também pode formar cadeias longas⁶⁹, dependendo das condições de preparação:



O hidróxido de zircônio é um importante material precursor para a zircônia. A zircônia cristalina é obtida por tratamento térmico⁷⁰ do precipitado de zircônia hidrosa, que se processa da seguinte forma:



A transformação de ZrO_2 amorfa em tetragonal metaestável ou monoclínica depende da composição do “oxi-hidróxido hidratado” ($\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x} \cdot y\text{H}_2\text{O}$), que por sua vez é consequência dos fatores químicos envolvidos no processo de precipitação⁷¹.

TORRES-GARCIA⁷² fez um estudo da caracterização térmica e estrutural da transformação do $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$ em ZrO_2 . Verificou que na calcinação do $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$, obtido em seu trabalho, ocorreu um processo exotérmico em 700 °K, que envolveu uma energia de $-15,49 \text{ KJ mol}^{-1}$ de ZrO_2 , que foi explicado como sendo o responsável pelo mecanismo de nucleação da fase tetragonal metaestável. A perda de massa total em 800 °K foi de 25%, para o seu composto. É importante ressaltar que essa perda de massa depende das condições de preparação do hidróxido. A fórmula do material inicial $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$ foi determinada como sendo $\text{ZrO}_{0,86}(\text{OH})_{2,28}$, sendo $x = 1,14$.

DELL'AGLI³⁴, em seu trabalho sobre cristalização de zircônia monoclínica a partir de fase metaestável, preparou o hidróxido de zircônio por precipitação com amônia e solução de ZrOCl_2 . O hidróxido precipitado foi denominado zircônia gel. A análise térmica revelou que a perda de água da superfície da zircônia gel ocorre em temperaturas entre 60 e 150 °C; em 420 °C apresenta um pico exotérmico relativo à rápida cristalização da zircônia tetragonal metaestável, que por sua vez re-cristaliza na forma monoclínica estável em temperaturas mais altas. Segundo o autor, a re-cristalização ocorre em um intervalo grande de temperatura, sendo difícil a sua determinação exata.

HUANG⁷³, em seu trabalho, explicou a diferença entre o hidróxido de zircônio ($Zr(OH)_4 \cdot n H_2O$) e zircônia hidrosa ($ZrO_2 \cdot n H_2O$). O hidróxido de zircônio foi precipitado a partir da solução de $ZrOCl_2$ e adição de amônia até pH aproximadamente 9. Em um outro trabalho, o mesmo autor preparou a zircônia hidrosa por um processo diferente⁷⁴. Neste processo, o produto foi obtido da reação de cristais de oxiclreto de zircônio com hidróxido de sódio na forma sólida. A análise térmica até 800 °C, dos dois compostos preparados, revelou a perda de massa de 32,5% do hidróxido de zircônio e de 21,5% da zircônia hidrosa. Foi confirmada a fórmula $Zr(OH)_4 \cdot n H_2O$ para o hidróxido de zircônio⁷⁵ e $ZrO_2 \cdot n H_2O$ para a zircônia hidrosa⁷⁵. Verificou que o hidróxido de zircônio era solúvel em ácido nítrico, ao contrário da zircônia hidrosa, que se apresentou insolúvel, similar ao ZrO_2 .

III. 7- HIDRÓXIDO DE ÍTRIO

Como consequência do seu raio iônico⁷⁶, o ítrio possui comportamento químico similar ao dos elementos do grupo de terras raras (TR). Assim, ele é inserido neste grupo.

Os hidróxidos de TR⁷⁷ são compostos com composição química definida, possuindo estrutura hexagonal e não óxidos hidrosos, como a zircônia hidrosa. Os hidróxidos de TR são obtidos a partir de soluções aquosas, pela adição de hidróxido de amônio ou hidróxidos alcalinos diluídos. Os produtos da secagem dos precipitados de hidróxido de TR a 110 °C apresentam a fórmula $TR(OH)_3$. Entre 200 e 300 °C formam-se os óxidos hidratados $TRO(OH)$ que resultam em óxidos em temperaturas superiores a 300 °C. Os hidróxidos de TR são altamente solúveis em NaOH 7M. Por exemplo, no caso de $Y(OH)_3$ é de 3,6 g L⁻¹.

A precipitação do hidróxido de ítrio ocorre na faixa de pH⁷⁸ entre 6 e 11.

III.8 – CERÂMICAS À BASE DE ZIRCÔNIA

A zircônia na forma pura não permite a obtenção de sua cerâmica, por sofrer transformação de fases cristalinas³ no processo de aquecimento e resfriamento. À pressão ambiente, a zircônia apresenta a estrutura monoclinica, que é estável a temperaturas de até 1170 °C, quando se transforma em tetragonal, que é estável até 2370 °C, que por sua vez assume a fase cúbica a partir desta temperatura até o ponto de fusão a 2680 °C. No processo de resfriamento, ocorre a transformação tetragonal → monoclinica, com variação de 3 a 5% em volume. Esta variação é o suficiente para provocar um colapso na estrutura da cerâmica, impedindo a obtenção de sua integridade estrutural. A adição controlada de certos óxidos, que são denominados dopantes ou estabilizantes, possibilita a estabilização das fases tetragonal e cúbica em temperatura ambiente. Assim resultam os diversos tipos de cerâmicas à base de zircônia estabilizada com potencial aplicação³, dependendo da estrutura apresentada.

A zircônia tetragonal policristalina (TZP), devido a sua alta resistência mecânica, pode ser aplicada como meios de moagem, ferramentas de corte, material estrutural em altas temperaturas, biomateriais, entre outros. A zircônia cúbica (CSZ) possui alta condutividade iônica, sendo aplicada como eletrólito sólido em células a combustível e sensores de oxigênio. A zircônia parcialmente estabilizada (PSZ), mistura de fases tetragonal e cúbica e/ou monoclinica, apresenta boa resistência química e resistência ao choque térmico, sendo utilizada principalmente como refratário.

A Fig.III.8.1⁷⁹ mostra a estrutura esquemática das estruturas polimórficas da zircônia. A estrutura cúbica possui o parâmetro de rede a . A fase tetragonal é uma distorção da cúbica, com parâmetros de rede $c \neq a$, e a fase monoclinica apresenta os parâmetros de rede $a \neq b \neq c$. Observa-se que cada célula unitária é constituída de quatro moléculas de ZrO_2 .

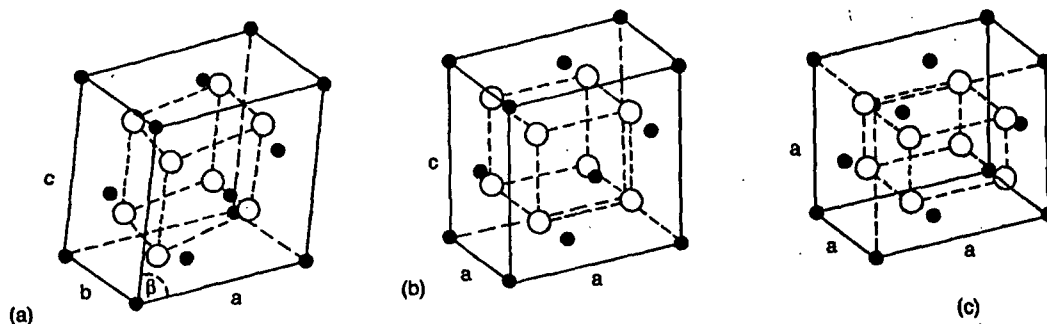


Figura III.8.1⁷⁹ - Representação esquemática das estruturas polimórficas da zircônia : (a) monoclinica, (b) tetragonal e (c) cúbica. \circ = átomos de oxigênio e \bullet = átomos de Zr.

Nas fases tetragonal e cúbica, cada íon de zircônio é ligado a 8 íons de oxigênio; porém na monoclinica este número é reduzido a 7⁷⁹.

Os átomos de oxigênio formam dois tipos de arranjo com o zircônio na estrutura monoclinica: piramidal e tetraédrico, como mostrado na Fig. III.8.2.

Na transformação de fases da monoclinica para tetragonal ocorre alteração do número de coordenação de 7 para 8. Com isso, um átomo de oxigênio é incluído no poliedro, transformando o arranjo piramidal em tetraédrico, pela rotação de átomos de oxigênio^{79,80}.

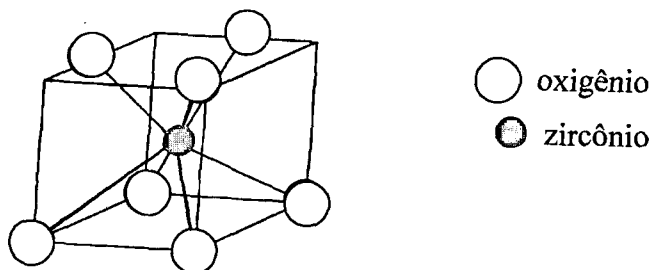


Figura III.8.2 - Representação esquemática do poliedro de coordenação na zircônia monoclinica

Na Tab. III.8.1 são apresentados os principais dados cristalográficos das estruturas polimórficas da zircônia.

Tabela III.8.1 ^{2, 79} – Dados cristalográficos das estruturas polimórficas da zircônia

Estrutura	Grupo espacial	Parâmetros de rede (Å)		Densidade (g cm ⁻³)
Monoclínica	P2 ₁ /c	a = 5,156 b = 5,191 β = 98,9 °		5,83
Tetragonal	P4 ₂ /nmc	Face centrada	Corpo centrado	6,10
		a = 5,04 c = 5,177	a = 3,64 c = 5,27	
Cúbica	Fm 3m	a = 5,124		6,09

A estrutura da fase tetragonal da zircônia, inicialmente considerada uma distorção da estrutura cúbica do tipo CaF₂, posteriormente foi refinada por TEUFER⁸¹ nas bases de uma estrutura do tipo tetragonal de corpo centrado⁸⁰. Essa transformação é de natureza martensítica, que ocorre em consequência de um pequeno conjunto de movimentos chamado de deformação de Bain, representado esquematicamente na Fig. III.8.3.

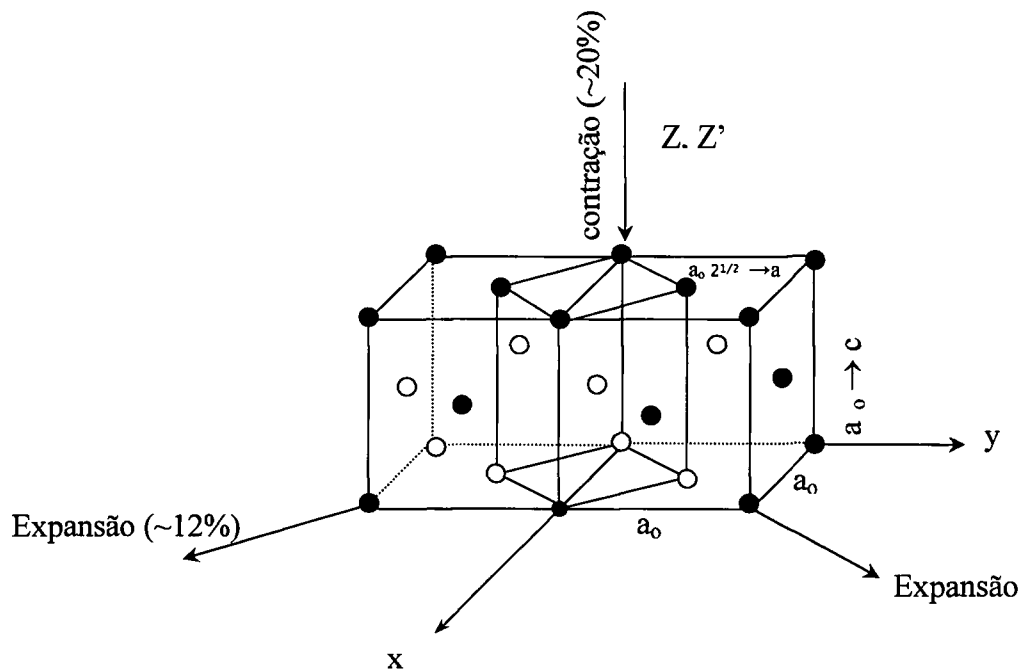


Figura III.8.3 – Representação esquemática da distorção da estrutura cúbica de face centrada para tetragonal de corpo centrado

A identificação das estruturas cristalinas da zircônia pode ser efetuada por difração de raios-X (DRX), difração de nêutrons ou ainda espectroscopia Raman⁸².

A distinção das fases tetragonal e cúbica por DRX é dificultada pela superposição dos picos mais relevantes, de reflexões $\{111\}$, que estão situados em valores de 2θ em torno de 30° (para radiação Cu-K_α). Em consequência disto, é recomendável que essas fases sejam observadas através das reflexões $\{200\}$ e $\{400\}$, em torno de 2θ de aproximadamente 35° e 73° , respectivamente (para radiação Cu-K_α). Estes picos são de baixa intensidade, porém são indicados devido à melhor resolução, propiciada pelos altos ângulos de difração.

Em materiais contendo a mistura de fases cúbica e monoclinica ou tetragonal e monoclinica, o método dos polimorfos pode ser utilizado, no qual são medidas as

intensidades das reflexões {111}. A fração da fase monoclínica, X_m , é determinada pela relação⁸³:

$$X_m = \frac{I(111)_M + I(1\bar{1}\bar{1})_M}{I(111)_M + I(1\bar{1}\bar{1})_M + I(111)_{C,T}} \quad (\text{III.8.1})$$

Na análise quantitativa das fases cúbica e tetragonal, pelo *método dos polimorfos*, estes picos não podem ser utilizados devido à superposição destes. Recomenda-se a utilização de ângulos mais altos, em torno de $2\theta = 73^\circ$, com reflexões do grupo {400}. Apesar disso, o emprego deste método é limitado devido à baixa intensidade destes picos. Sendo assim, para a análise das fases cúbica e tetragonal, o *método de Rietveld* é considerado mais adequado^{84, 85}.

III.9 – SISTEMA ZrO_2 -MgO E ZrO_2 -MgO- Y_2O_3

A combinação das propriedades da cerâmica Mg-PSZ resulta da sua microestrutura constituída essencialmente de precipitado tetragonal metaestável em grão cúbico.

O mecanismo de reforço por transformação induzida é um fator que contribui para o aumento da dureza e tenacidade das cerâmicas à base de zircônia, incluindo a Mg-PSZ.

O mecanismo de reforço por transformação induzida⁸⁶ consiste na transformação de fase do precipitado tetragonal metaestável em monoclinica. A transformação ocorre com uma expansão de volume de 3-5%, que cria um campo de tensão compressiva que se opõe à propagação da trinca, aumentando a tenacidade à fratura das cerâmicas à base de zircônia.

Outro fator, que também contribui para o aumento da tenacidade à fratura das cerâmicas à base de zircônia, é o reforço por formação de micro-trincas. As micro-trincas podem ocorrer através de transformação de fases, por expansão térmica ou tensão residual do processo de fabricação. As micro-trincas criam um campo de tensão na ponta da trinca que se propaga. Da mesma maneira que ocorre no processo de reforço por transformação de fases, esta tensão na ponta da trinca provoca também a transformação de tetragonal para monoclinica, resultando em uma dissipação de energia e bifurcação da trinca, que resulta num aumento da tenacidade do material.

As cerâmicas à base de zircônia⁸⁶ podem deformar plasticamente. A deformação plástica⁸⁷ é resultante da soma dos reforços por transformação induzida e por formação de micro-trincas.

A Fig.III.9.1 mostra um diagrama de fases do sistema ZrO_2 - MgO ⁸⁸.

De acordo com o diagrama, a solubilidade de MgO é pequena ou nula até a temperatura de transformação tetragonal, aumentando gradativamente com a temperatura, mas é inferior a 1% até 1300 °C. Acima de 1400 °C, a solução sólida cúbica torna-se estável com a composição do eutéide de 13% mol em MgO e tem-se uma solução homogênea com estrutura de fluorita.

Do ponto de vista tecnológico, são interessantes os desenvolvimentos das cerâmicas de zircônia parcialmente estabilizadas Mg -PSZ e cúbica Mg -CSZ.

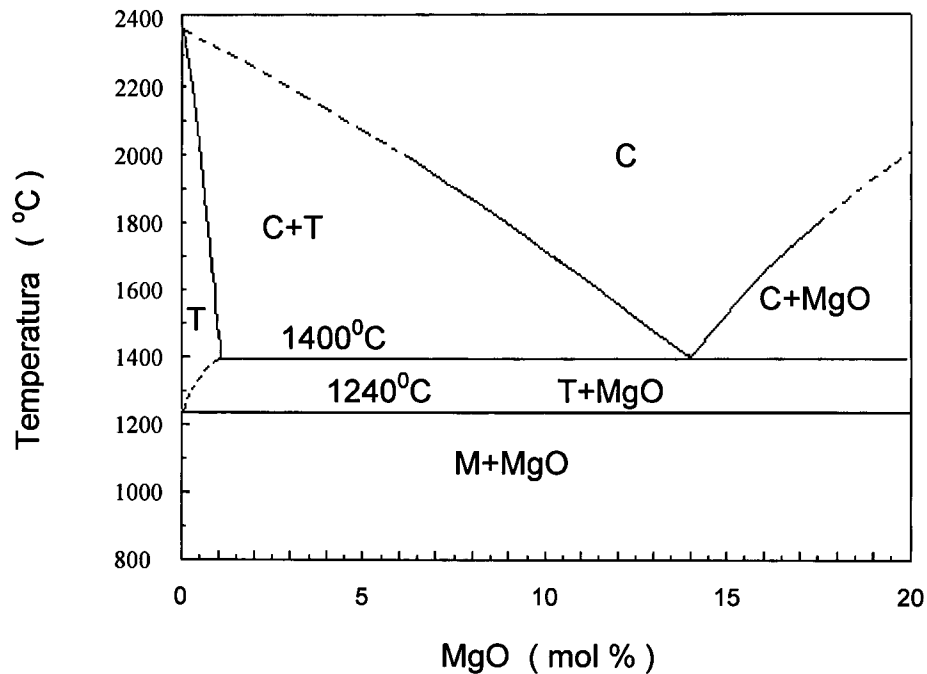


Figura III.9.1 – Diagrama⁸⁸ de equilíbrio de fases do sistema $ZrO_2 - MgO$

A microestrutura da cerâmica do tipo Mg-PSZ termicamente tratada consiste em grãos cúbicos ($>50\mu m$) contendo fase tetragonal em forma de lentilhas, uniformemente dispersos⁸⁹.

Geralmente, os materiais comerciais à base de $ZrO_2 - MgO$ são preparados no intervalo de 8 a 10% mol em MgO. Uma das vantagens da Mg-PSZ é o fato de que, controlando o processamento cerâmico^{89,90}, é possível obter a microestrutura necessária para uma aplicação específica.

O mecanismo mais importante para o aumento de tenacidade das cerâmicas do sistema $MgO-ZrO_2$ é o reforço por transformação induzida (tetragonal \rightarrow monoclínica) dos

precipitados tetragonal metaestável confinados na matriz cúbica. O tamanho dos precipitados, que determina as propriedades mecânicas da Mg-PSZ, depende do tratamento térmico ao qual foi submetido o corpo cerâmico. Por exemplo, um rápido resfriamento ($\sim 500 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$) produz precipitados da ordem de 30-60 nm. Com um resfriamento lento é possível obter um diâmetro ótimo dos precipitados de aproximadamente 180nm^{91} .

Um problema inerente às cerâmicas do tipo Mg-PSZ é a decomposição (degradação subeutetóide) das fases tetragonal e cúbica em monoclinica e magnésia, em altas temperaturas⁹². A adição de ítria no sistema MgO-ZrO₂ inibe esta decomposição e promove uma melhoria nas propriedades mecânica e elétrica da cerâmica.

MESCHKE e CLAUSEN⁹³ estudaram o efeito da adição de Y₂O₃ como coestabilizador das fases cristalinas (contra degradação subeutetóide) em cerâmica do sistema MgO-ZrO₂. Prepararam uma cerâmica do sistema ternário Y₂O₃-MgO-ZrO₂, (Mg-Y)-PSZ. No estudo verificou-se o comportamento da degradação de (Mg-Y)-PSZ a 1100°C por até 13 horas. Concluíram que a (Mg-Y)-PSZ exibe resistência maior em relação à degradação subeutetóide comparado à Mg-PSZ, porém observou-se uma diminuição na resistência hidrotérmica; mesmo assim ainda apresentou melhor resistência quando comparada à resistência da Y-TZP (zircônia tetragonal policristalina dopada com ítria).

Em estudos sobre o efeito da adição de Y₂O₃ em sistemas binários, dentre eles o sistema ZrO₂-MgO, GLUSHKOVA e colaboradores⁹⁴ concluíram que a adição de Y₂O₃, mesmo em pequena concentração, aumenta a estabilidade da solução ternária em temperaturas entre 1000 e 1400 °C. A adição de 2% mol de Y₂O₃ em Mg-PSZ (8–12% mol em MgO) é suficiente para obter solução cúbica estável desde a temperatura ambiente até 2000 °C. Concluíram que a adição otimizada de Y₂O₃ previne a decomposição da solução cúbica, permitindo a obtenção de solução sólida (ZrO₂-MgO-Y₂O₃) com alta condutividade elétrica.

SCOTT⁹⁵ explicou em seu trabalho, que a adição de Y_2O_3 na Mg-PSZ auxilia na estabilização da solução sólida. Segundo ele, a baixa mobilidade de Y^{3+} na solução sólida evita a sua decomposição em MgO, Y_2O_3 e ZrO_2 e também a formação da fase monoclínica.

MOROZOVA²¹ sintetizou um material cerâmico adicionando-se 1,5% de Y_2O_3 no sistema MgO - ZrO_2 , em forno a vácuo a 1800 °C. O material obtido apresentou uma resistência mecânica consideravelmente elevada, quando comparada a da cerâmica do tipo Mg-PSZ.

MA YA-LU⁹⁶ revela em seu trabalho que a co-dopagem do sistema MgO- ZrO_2 com Y_2O_3 e CeO inibe a reação de decomposição subeutetóide e favorece a nucleação e crescimento de precipitados de t- ZrO_2 (zircônia tetragonal) em matriz de c- ZrO_2 (zircônia cúbica). O material obtido apresentou propriedades mecânicas melhores em relação a zircônia sem a presença de co-dopante. As cerâmicas Mg-PSZ são utilizadas em condições de temperaturas baixas e moderadas, porém as do tipo Mg-Y-PSZ⁹⁷ possuem potencial aplicação em temperaturas superiores a 1000 °C.

HELLMAN e STUBCAN⁹⁸, em seus estudos, determinaram a relação de equilíbrio de fases do sistema MgO- Y_2O_3 - ZrO_2 a partir do pó preparado por evaporação das soluções aquosas de nitratos de zircônio, magnésio e ítrio. A Fig. III.9.2 mostra o diagrama de fases a 1420 °C determinado nos estudos.

Verifica-se que a região onde se estabelece a solução sólida de fases tetragonal e cúbica é muito restrita, sendo necessário um controle cuidadoso da composição química para a sua obtenção.

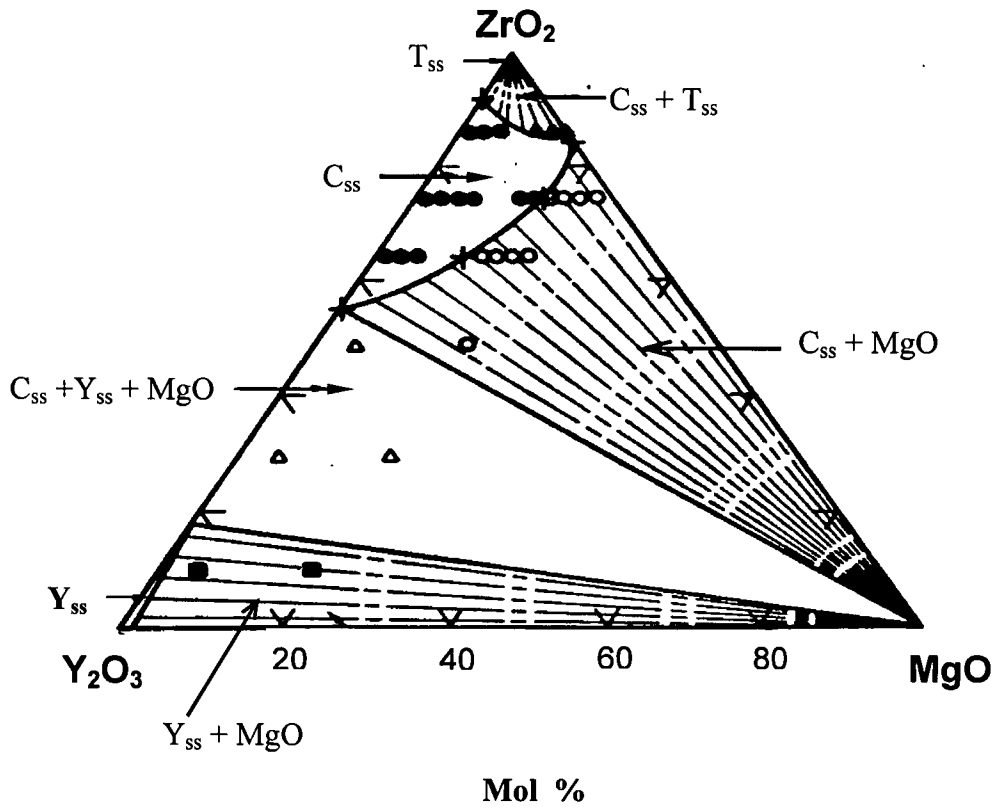


Figura III.9.2- Diagrama⁹⁸ de fases do sistema MgO-Y₂O₃-ZrO₂ a 1420 °C

O modelo estrutural⁹⁹ para zircônia cúbica estabilizada com MgO e Y₂O₃ encontra-se na Fig. III.9.3. Os cátions de zircônio e dos dopantes preenchem totalmente a rede da estrutura do tipo cfc, cúbica de face centrada. O oxigênio e as vacâncias ocupam as posições aniônicas na sub-rede. Esferas menores representam cátions e as maiores, os ânions. A sub-rede de ânions é do tipo cúbica simples, sendo que o parâmetro de rede é a metade da rede catiônica cfc.

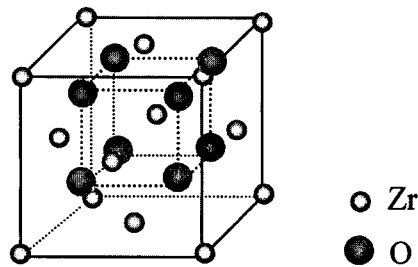


Figura III.9.3 – Modelo estrutural de cristal ZrO₂ do tipo cfc, cúbica de face centrada.

IV - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O trabalho foi dividido em 5 etapas:

- 1) - Estudo das condições de precipitação de $Mg(OH)_2$.
- 2) - Estudo da coprecipitação de hidróxido de magnésio e zircônio nas condições estabelecidas no item anterior.
- 3) - Estudo da influência da variação dos parâmetros do processo de precipitação nas características do pó de zircônia.
- 4) - Preparação e caracterização dos pós precursores de ZrO_2 - MgO co-estabilizada com Y_2O_3 , nas condições estabelecidas nos itens anteriores e avaliação do método estabelecido no trabalho.
- 5) - Sinterização e caracterização da microestrutura e propriedades mecânicas das cerâmicas obtidas a partir dos pós preparados no item anterior.

Na Fig. IV.1. é apresentado o esquema da metodologia adotada no trabalho, para estabelecer os parâmetros de precipitação. A Fig. IV.2 mostra o fluxograma da preparação das cerâmicas de ZrO_2 - MgO - Y_2O_3 , aplicando-se o método estabelecido.

IV.1- REAGENTES

Utilizou-se o óxido de ítrio da Johnson Matthey Co. de 99,99% de pureza e os demais reagentes, todos de grau PA.

A matéria-prima, o hidróxido de zircônio hidratado, foi produzida na Usina de Zircônio do IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares), cuja tecnologia já está consolidada. A Fig. IV.1.1 mostra o fluxograma do processo de obtenção do hidróxido de zircônio hidratado.

O laudo de análise do hidróxido de zircônio da *Usina de Zircônio do IPEN* está na Tab. IV.1.1.

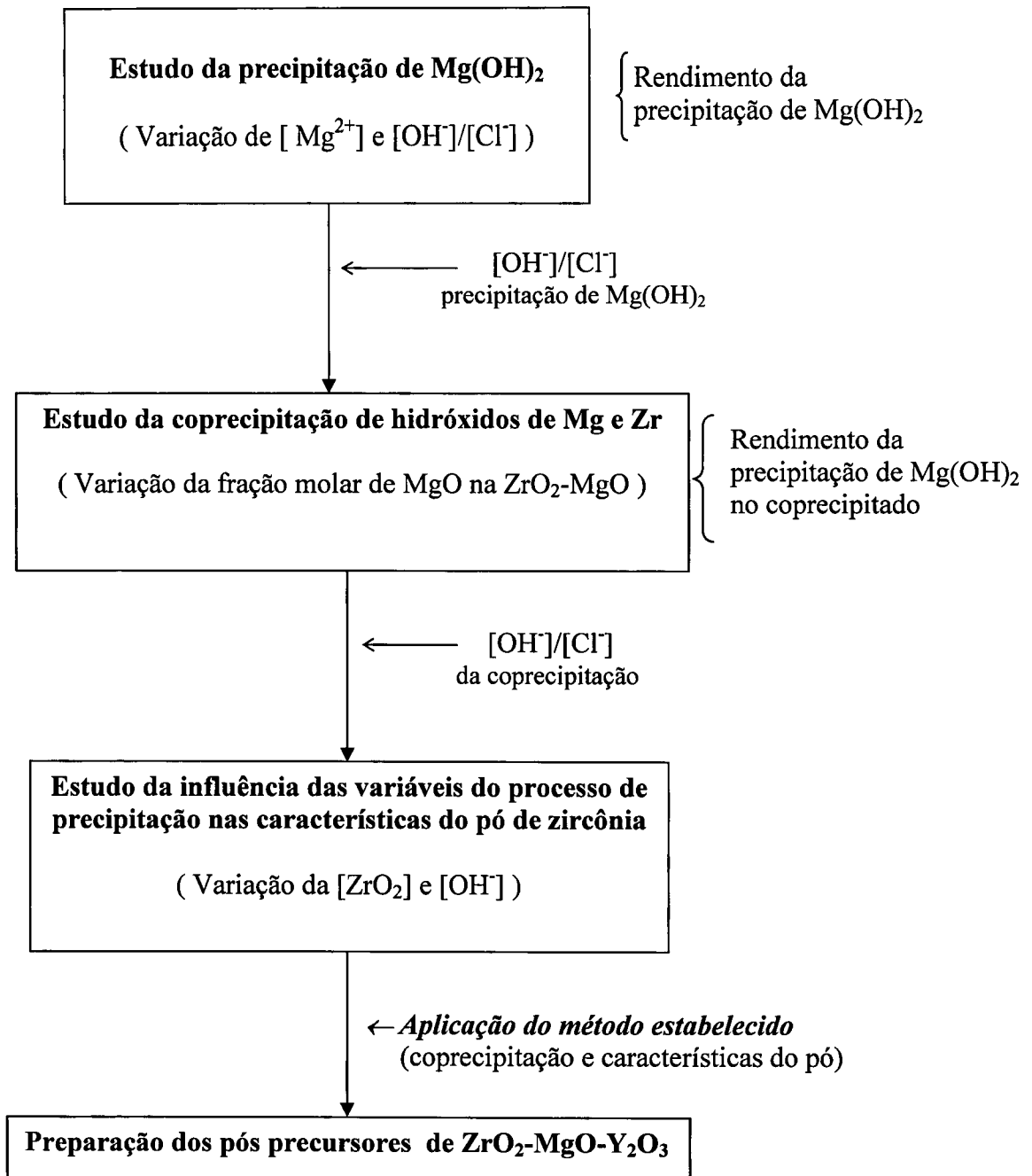


Figura IV.1- Esquema da metodologia adotada no trabalho, para o estabelecimento dos parâmetros de precipitação.

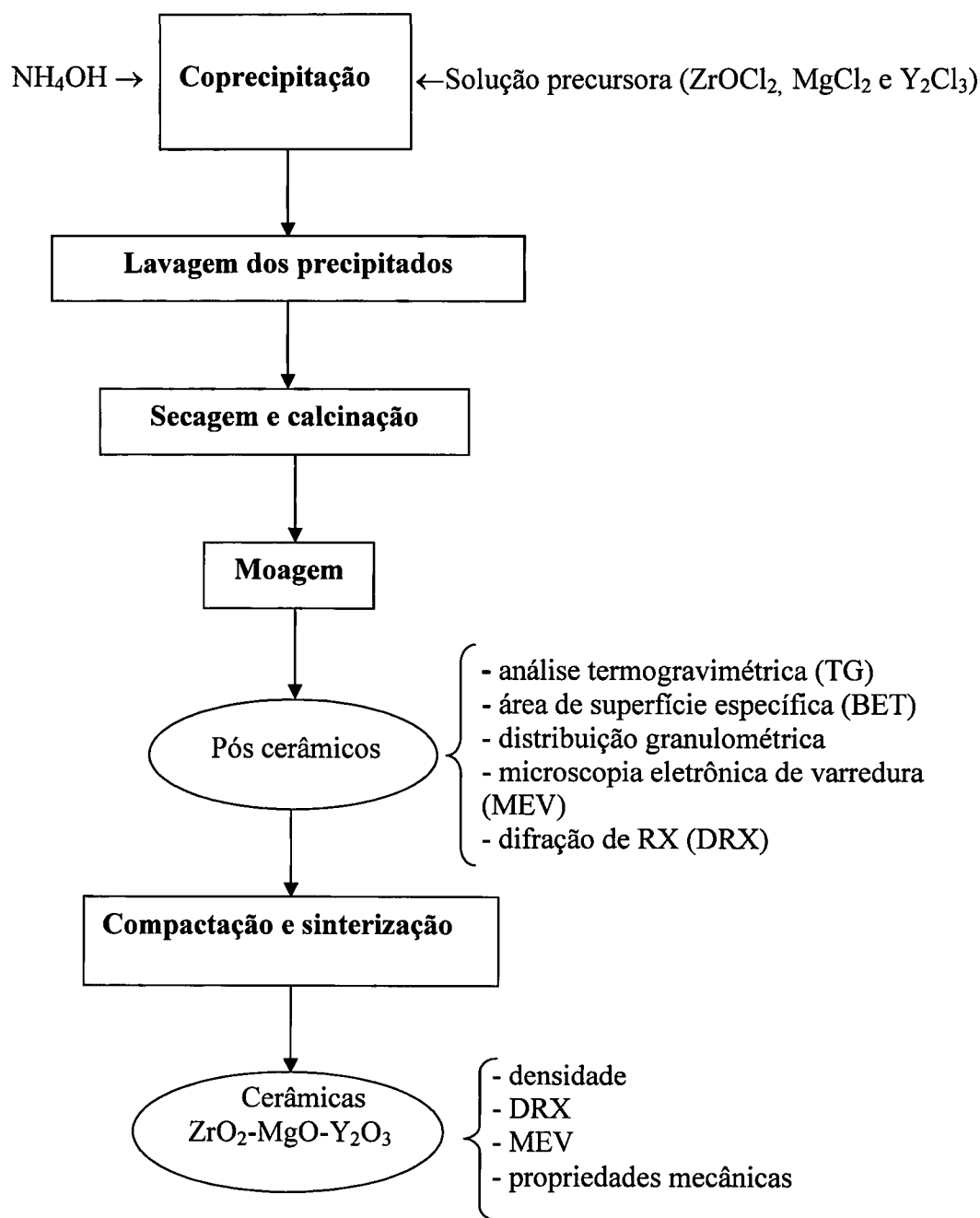


Figura IV.2- Fluxograma da preparação das cerâmicas de ZrO_2 - MgO - Y_2O_3 , aplicando-se o método estabelecido.

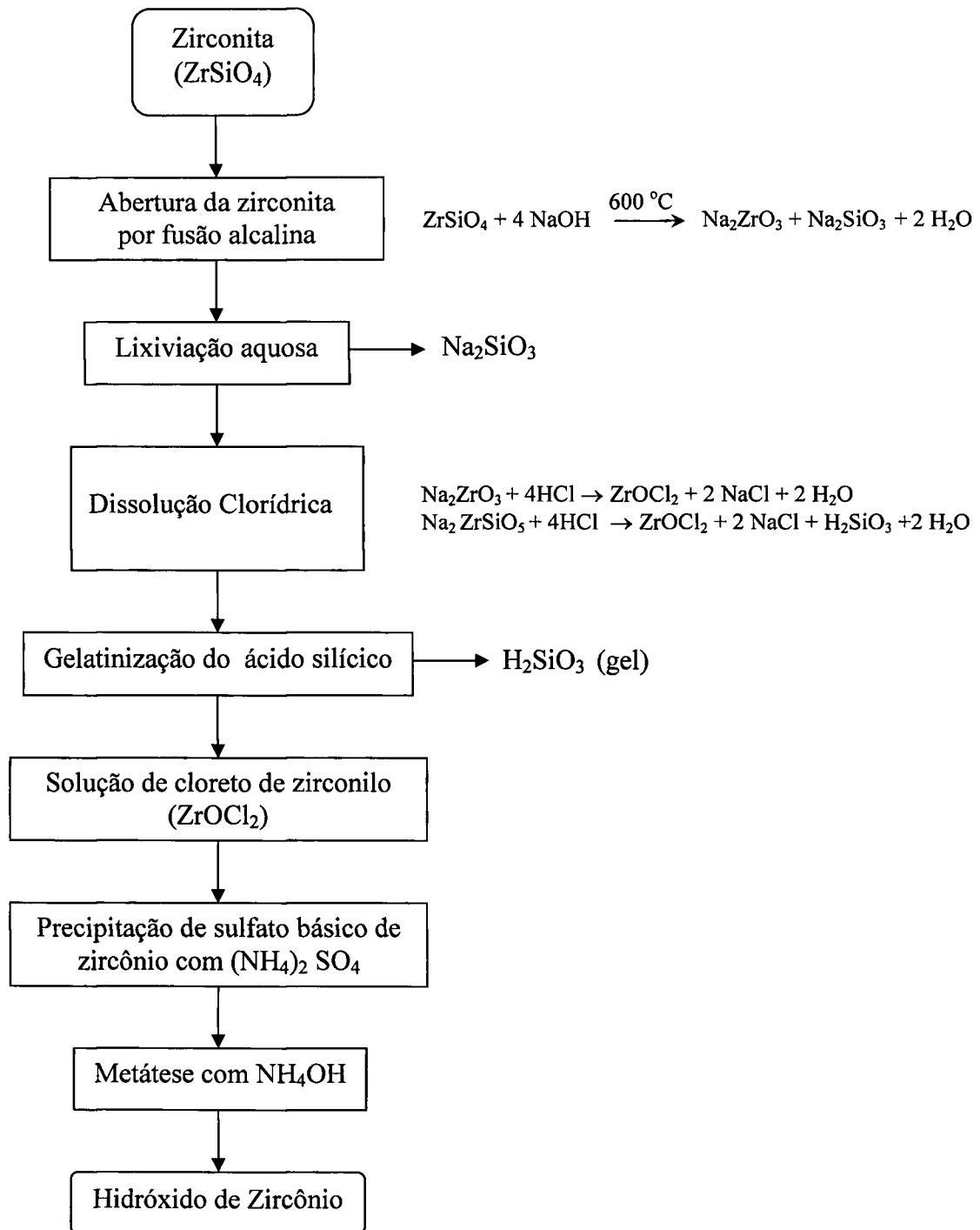


Figura IV.1.1- Fluxograma do processo de obtenção de hidróxido de zircônio, da Usina de Zircônio do IPEN.

Tabela IV.1.1- Laudo de análise do hidróxido de zircônio produzido na Usina de Zircônio do IPEN

Elemento	Concentração* ($\mu\text{g g}^{-1}$) (em relação a ZrO_2)	Concentração** ($\mu\text{g g}^{-1}$) (em relação a ZrO_2)
B	< 0,4	nd
P	< 100	nd
Fe	150	< 100
Cr	< 10	< 100
Ni	< 2	< 100
Zn	< 20	nd
Si	100	< 500
Al	< 20	< 500
Mn	2	nd
Mg	1	nd
Pb	< 2,5	nd
Sn	< 2,5	nd
Bi	< 2,5	nd
Cu	2,5	< 100
Na	< 3	nd
Ti	nd	1800
Hf	nd	(1,84 %)

nd : não detectado

*Análise por espectrografia de emissão óptica.

**Análise por fluorescência de raios X.

IV.2- PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES INICIAIS DE PRECIPITAÇÃO

As soluções iniciais utilizadas no trabalho foram:

- *solução de oxiclreto de zircônio* ($ZrO_2 = 161,30 \text{ g L}^{-1}$), obtido da dissolução de hidróxido de zircônio produzido no IPEN em HCl 6M a quente;
- *solução de cloreto de magnésio* ($MgO = 162,46 \text{ g L}^{-1}$), obtido da dissolução de cloreto de magnésio hexahidratado, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, em água destilada;
- *solução de cloreto de ítrio* ($Y_2O_3 = 132,3 \text{ g L}^{-1}$), obtido da dissolução de óxido de ítrio em HCl 6M a quente e
- *solução de hidróxido de amônio*, preparada a partir da diluição, em água destilada, da solução concentrada.

IV.3- ANÁLISE QUÍMICA

A concentração de ZrO_2 na solução de oxiclreto de zircônio foi determinada pelo método gravimétrico com ácido mandélico¹⁰⁰ e posterior calcinação a óxidos.

Determinou-se a concentração de magnésio na solução de cloreto de magnésio por espectrometria de absorção atômica.

A concentração de ítrio na solução de cloreto de ítrio foi determinada por espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma de argônio induzido (ICP-OES – *Inductively coupled plasma atomic spectroscopy*).

A concentração de Cl^- em todas as soluções foi determinada por gravimetria sob a forma de cloreto de prata.

A concentração de OH^- na solução de hidróxido de amônio foi determinada por titulação volumétrica.

Para o controle das precipitações efetuadas nos estudos, utilizou-se a espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma de argônio induzido (ICP-OES) para análise de Zr, Mg e Y.

IV.4 - ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO DO HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO COM HIDRÓXIDO DE AMÔNIO A PARTIR DE CLORETO DE MAGNÉSIO

O objetivo do estudo consistiu em verificar a influência das concentrações de Mg e agente precipitante, NH_4OH , e relação molar de $[\text{OH}^-] / [\text{Cl}^-]$ na precipitação do hidróxido de magnésio, $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

O procedimento descrito a seguir foi utilizado neste estudo.

Pipetou-se um volume pré-determinado da solução de cloreto de magnésio em um balão volumétrico (a partir daqui designado *balão de precipitação*, no presente trabalho). Em seguida, adicionou-se um volume de solução de hidróxido de amônio previamente calculado, no "*balão de precipitação*", obedecendo a relação molar $[\text{OH}^-] / [\text{Cl}^-]$ desejada.

O conteúdo do "*balão de precipitação*" foi agitado cuidadosamente e o seu volume completado com água destilada até a indicação da capacidade nominal do recipiente e deixado em repouso. Após 30 minutos de repouso, uma alíquota límpida da solução mãe contida no balão foi retirada para medida de pH e determinação do Mg não precipitado.

O rendimento da precipitação do hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) foi calculado pela diferença de massa de Mg^{2+} inicial (alíquota pipetada no *balão de precipitação*) e a massa do Mg^{2+} não precipitada (determinada na alíquota retirada da solução mãe), sobre a massa de Mg^{2+} inicial.

A Tab.IV.4.1 mostra a relação das amostras precipitadas fixando-se a concentração de Mg^{2+} e variando-se o valor da relação molar $[OH^-] / [Cl^-]$.

Tabela IV. 4.1 – Relação das amostras de $Mg(OH)_2$ precipitadas com NH_4OH , a partir de solução de cloreto de magnésio, variando-se a relação molar $[OH^-]/[Cl^-]$, e concentração de $Mg^{2+} = 196 \text{ mg L}^{-1}$.

Amostra	$\frac{\{[OH^-]/[Cl^-]\}}{\{[OH^-]/[Cl^-]\}^*}$
A-1,0	1,0
A-1,1	1,1
A-2,0	2,0
A-4,0	4,0
A-8,0	8,0
A-10,0	10,0

$\{[OH^-]/[Cl^-]\}^* = \text{relação estequiométrica} = 2,92$

Na Tab.IV.4.2 encontra-se a relação das amostras precipitadas, variando-se a concentração de $[Mg^{2+}]$ e mantendo-se o valor da relação molar $[OH^-]/[Cl^-] = 2,96$ (ligeiramente superior ao estequiométrico, que foi de 2,92).

Tabela IV.4.2 – Relação das amostras de $Mg(OH)_2$ precipitadas com NH_4OH , a partir de solução de cloreto de magnésio, variando-se a concentração de Mg^{2+} e relação $[OH^-]/[Cl^-] = 2,96$.

Amostra	Mg^{2+} (mg L ⁻¹) [*]
M-100	100
M-200	200
M-2000	2000
M-4000	4000

* Valor nominal

Para o estudo das condições otimizadas de precipitação do $Mg(OH)_2$, foram efetuadas precipitações obedecendo-se aos resultados obtidos a partir das amostras relacionadas na Tab. IV.4.1 e Tab. IV.4.2, ou seja, nas condições de valores da relação molar $[OH^-]/[Cl^-]$ e concentração de Mg^{2+} nos quais foram obtidos os melhores rendimentos de precipitação de $Mg(OH)_2$.

IV.5- ESTUDO DA COPRECIPITAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DE MAGNÉSIO E DE ZIRCÔNIO COM NH_4OH

As condições otimizadas da precipitação do hidróxido de magnésio, determinadas no item anterior, foram aplicadas para a coprecipitação com hidróxido de zircônio.

Inicialmente verificou-se a cinética de reação de precipitação do $Mg(OH)_2$ em função da concentração de $[Mg^{2+}]$ com a finalidade de determinar tempo necessário para estabelecer o equilíbrio químico. A seguir, estudou-se a influência da variação da relação molar de $[MgO]/\{[MgO]+[ZrO_2]\}$ na coprecipitação de hidróxidos de magnésio e zircônio.

IV.5.1 – Estudo da influência da variação da concentração de Mg^{2+} na cinética da reação de coprecipitação de hidróxidos de Mg e de Zr com NH_4OH

Este estudo teve a finalidade de determinar o tempo necessário para estabelecer o equilíbrio químico e utilizá-lo nos estudos posteriores.

Em um “balão de precipitação” foram introduzidos volumes previamente calculados de soluções de cloreto de magnésio e cloreto de zirconilo, obedecendo ao valor da relação $[MgO]/\{[MgO]+[ZrO_2]\} = 9,04$. Este valor da relação foi selecionado devido ao fato de que o teor de MgO, em cerâmicas à base de ZrO_2 -MgO comerciais, está na faixa de 8 a 10 % mol. Em seguida adicionou-se solução de hidróxido de amônio em volume pré-determinado, obedecendo a relação $[OH^-]/[Cl^-] = 7,1$ (valor determinado no item IV.4). O conteúdo do balão foi agitado cuidadosamente e o seu volume completado com água destilada. Em seguida, alíquotas límpidas da solução mãe contida no “balão de precipitação”, foram retiradas após 30 minutos, 60 minutos e 24 horas de repouso, para medida de pH e determinação do Mg^{2+} não precipitado.

O rendimento da precipitação do hidróxido de magnésio foi calculado pela diferença entre a massa de Mg^{2+} inicial (alíquota da solução de cloreto de magnésio pipetada no “balão de precipitação”) e a massa do Mg^{2+} não precipitada (determinada por análise química) sobre a massa de Mg^{2+} inicial.

A Tab. IV.5.1.1 mostra a relação das amostras coprecipitadas e os valores da concentração de Mg^{2+} utilizadas no estudo.

Tabela IV.5.1.1- Relação de amostras co-precipitadas com NH_4OH , variando-se concentração de $[\text{Mg}^{2+}]$ e a relação molar $\text{MgO}/\{[\text{MgO}]+[\text{ZrO}_2]\} = 9,04$.

Amostra	$[\text{Mg}^{2+}]^*$ (mg L ⁻¹)
ZMG-200	200
ZMG-400	400
ZMG-500	500
ZMG-1000	1000

* valor nominal

IV.5.2 – Estudo da influência da variação da relação molar $[\text{MgO}]/\{[\text{MgO}]+[\text{ZrO}_2]\}$, na coprecipitação de hidróxido de magnésio e de zircônio, com NH_4OH

Em um balão de precipitação, foram introduzidos volumes previamente calculados de soluções de cloreto de magnésio e cloreto de zirconilo obedecendo ao valor da relação $[\text{MgO}]/\{[\text{MgO}]+[\text{ZrO}_2]\}$ imposto pelo estudo. Em seguida adicionou-se solução de hidróxido de amônio em volume pré-determinado, obedecendo a relação molar $[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-]$ (otimizada no item IV.4). O conteúdo do balão foi agitado cuidadosamente e o seu volume completado com água destilada. Em seguida, alíquotas límpidas da solução mãe contida no balão de precipitação foram retiradas após 30 minutos, para a determinação de pH e Mg^{2+} não precipitado.

O rendimento da precipitação hidróxido de magnésio foi calculado pela diferença entre a massa de Mg^{2+} inicial e a massa do Mg^{2+} não precipitada sobre a massa de Mg^{2+} inicial.

Na Tab. IV.5.2.1 e Tab. IV.5.2.2 encontram-se a relação das amostras preparadas.

Tabela IV.5.2.1 – Relação de amostras precipitadas, variando-se a relação molar $[MgO]/\{[MgO]+[ZrO_2]\}$ e concentração de $[Mg^{2+}] = 392 \text{ mg L}^{-1}$ e $[OH^-]/[Cl^-] = 7,1$.

Amostra	Relação molar*	$\left\{ \frac{[MgO]}{[MgO] + [ZrO_2]} \right\}$
4-ZMG-7,0	7,0	
4-ZMG-7,5	7,5	
4-ZMG-8,0	8,0	
4-ZMG-8,5	8,5	
4-ZMG-9,0	9,0	

* valor nominal

Tabela IV.5.2.2 - Relação de amostras precipitadas variando-se a fração molar $[MgO]/\{[MgO]+[ZrO_2]\}$ e mantendo-se $[OH^-]/[Cl^-] = 4,4$ e $[Mg^{2+}] = 392 \text{ mg L}^{-1}$.

Amostra	Relação molar*	$\left\{ \frac{[MgO]}{[MgO] + [ZrO_2]} \right\}$
4-ZMG-7,0	7,0	
4-ZMG-7,5	7,5	
4-ZMG-8,0	8,0	
4-ZMG-8,5	8,5	
4-ZMG-9,0	9,0	

*valor nominal

IV.6- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS DO PÓ DE ZIRCÔNIA

Este estudo foi realizado com solução de oxiclreto de zircônio puro, isto é, sem a presença dos íons Mg^{2+} ou Y^{3+} . Os ensaios de precipitação foram efetuados utilizando-se a relação molar $[OH^-]/[Cl^-] = 4,4$, (determinado no item IV.5.2), favorável à precipitação do hidróxido de magnésio.

O objetivo deste estudo foi obter as características desejáveis para um pó precursor cerâmico²⁴. Assim, buscou-se a condição de precipitação que resultasse em pós com partículas finas $< 1\mu m$, ausência de aglomerados macroscópicos rígidos, morfologia esférica, partículas densas, área superficial específica elevada, reatividade e cristalinidade.

Foi estudada a influência da variação das concentrações de Zr no oxiclreto e do agente precipitante NH_4OH , nas características do pó de zircônia final obtida.

A solução de cloreto de zirconilo foi gotejada em um volume de solução de hidróxido de amônio, previamente calculado, obedecendo à relação otimizada de $[OH^-]/[Cl^-] = 4,4$ determinada no estudo da precipitação de $Mg(OH)_2$. O precipitado obtido, zircônia hidrosa, foi separado por filtração a vácuo, lavado com água destilada para eliminação de íons cloreto, que foi verificado pelo teste do cloreto de prata.

IV.6.1 - Variação da concentração de hidróxido de amônio no processo de precipitação e sua influência no grau de hidratação e área superficial específica da zircônia hidrosa

Foram efetuadas precipitações seguindo o procedimento descrito no item IV.6 . Fixou-se a concentração da solução inicial de oxicloreto de zircônio ($ZrO_2 = 166,2 \text{ g L}^{-1}$) e variou-se a concentração de NH_4OH de 3 a 12M.

O precipitado obtido, zircônia hidrosa, foi seco em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h e o material seco analisado por TG (análise termogravimétrica) até $900 \text{ }^\circ\text{C}$, para a determinação da perda total de água do precipitado.

A análise de área superficial específica (método BET) foi efetuada em amostra do precipitado após calcinação a $850 \text{ }^\circ\text{C}$.

IV.6.2 - Variação da concentração da solução inicial de oxicloreto de zircônio no processo de precipitação e sua influência nas características e no grau de hidratação da zircônia hidrosa.

Neste estudo, a concentração de hidróxido de amônio foi fixada em 3M (valor determinado no IV.6.1), na qual é obtida a maior área superficial do pó de zircônia.

A concentração de ZrO_2 na solução inicial de oxicloreto de zircônio foi variada de 25,0 a $332,3 \text{ g L}^{-1}$. O volume das soluções iniciais de oxicloreto de zircônio utilizado para a precipitação de cada amostra foi ajustado de tal maneira que massa de ZrO_2 , contida no volume, fosse constante para todas as amostras.

A Tab. IV.6.2.1 mostra a relação das amostras precipitadas e a concentração de oxicloreto utilizada.

Após a precipitação, o pH da solução mãe foi medido.

Tabela IV.6.2.1 – Relação das amostras precipitadas em função da variação da concentração de ZrO_2 na solução inicial de precipitação e concentração de $NH_4OH = 3M$

Amostra	[ZrO_2] * ($g L^{-1}$)
Z-25	25
Z-50	50
Z-75	75
Z-100	100
Z-200	200
Z-300	300

* valor nominal

IV.6.3 – Caracterização dos pós de zircônia

As amostras preparadas (Tab. IV.6.2.1) foram secas em estufa a $100\text{ }^{\circ}C$ por 1h e submetidas à análise termogravimétrica (TG - *thermo gravimetric analysis*) até $950\text{ }^{\circ}C$ e análise calorimétrica diferencial exploratória (DSC- *differential scanning calorimetric*).

A análise termogravimétrica foi efetuada com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}C\text{ min}^{-1}$ e fluxo de nitrogênio de $80\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$, utilizando o modelo *TGA/SDTA 85^e da Mettler Toledo*.

A análise de DSC foi efetuada no calorímetro modelo *DSC 822^e da Mettler Toledo*, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}C\text{ min}^{-1}$ e fluxo de nitrogênio de $80\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$.

A perda total de massa foi determinada pela soma da perda de massa na secagem e resultado da perda de massa obtida na análise termogravimétrica.

As fases cristalinas foram determinadas através da técnica de difração de raios X. Utilizou-se o difratômetro *D8 Advanced, Bruker-AXS*, com tubo de cobre (Cu-K α). A análise foi efetuada com passo de 0,02° e tempo de contagem de 10 segundos por passo.

A área de superfície específica foi determinada pela técnica de adsorção do gás nitrogênio na temperatura de N $_2$ líquido, de acordo com o método BET (Bruauer, Emmet e Teller), utilizando-se o analisador *Quantachrome- Nova 1200*.

A distribuição de tamanho de partículas da amostra foi determinada pela técnica de difração a laser, com analisador *CILAS 1064 Liquid*.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para observação do formato e tamanho dos aglomerados. O exame das amostras foi efetuado em micrografias obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura modelo *XL30 Philips*. As amostras foram obtidas através da preparação de suspensões em acetona, de cada pó, dispersas em equipamento de ultra-som por 15 minutos e em seguida, uma gota da suspensão foi aplicada no porta-amostra de alumínio.

O grau de aglomeração das partículas dos pós obtidos após a calcinação foi avaliado pelo parâmetro de aglomeração, PA, utilizando-se a seguinte equação¹⁰¹ :

$$PA = D_c / D \quad (IV.6.3.1)$$

onde,

PA = parâmetro de aglomeração

D representa o diâmetro médio de partícula, determinado pela equação:

$$D = \frac{6}{\rho S} \quad (IV.6.3.2),$$

ρ = densidade específica do material (g cm $^{-3}$),

S = área superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), determinada pelo método BET e

D_c = diâmetro determinado pelo método de difração a laser (μm).

A densidade específica do material foi determinada por picnometria de hélio (*Accupac 11330- Micrometrics*).

IV.7- COPRECIPITAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DE ZIRCÔNIO, MAGNÉSIO E ÍTRIO (PREPARAÇÃO DOS PÓS PRECURSORES DE ZrO_2 - MgO - Y_2O_3)

A solução precursora da precipitação foi preparada misturando-se as soluções de cloreto de zirconilo ($\text{ZrO}_2 = 161,30 \text{ g L}^{-1}$), cloreto de magnésio ($\text{MgO} = 162,46 \text{ g L}^{-1}$) e cloreto de ítrio ($\text{Y}_2\text{O}_3 = 132,3 \text{ g L}^{-1}$) na proporção de $\text{ZrO}_2 : \text{MgO} : \text{Y}_2\text{O}_3$, previamente definida. Esta solução precursora foi gotejada em solução de hidróxido de amônio, num volume previamente calculado obedecendo à relação $[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-] = 4,4$.

A solução amoniacal foi vigorosamente agitada durante todo o processo de precipitação.

O coprecipitado obtido (zircônia hidrosa e hidróxidos de magnésio e ítrio) foi separado por filtração a vácuo, lavado com água destilada para eliminação de íons cloreto, que foi verificado pelo teste do cloreto de prata. Após a lavagem com água, o precipitado foi lavado com álcool (etanol, isopropanol ou butanol), separado por filtração a vácuo, seco (em estufa ou roto-evaporador) e calcinado em mufla a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (definida por análise termogravimétrica) por 1 hora. Após a calcinação, o produto foi submetido à moagem em etanol em moinho de alta energia por 4 horas.

Considerando que o zircônio apresenta uma precipitação quantitativa⁵¹ nas condições do processo estabelecido no trabalho, calculou-se o rendimento de obtenção de MgO e Y_2O_3 nas amostras de ZrO_2 - MgO - Y_2O_3 , utilizando-se o ZrO_2 como padrão interno. Assim, os rendimentos de obtenção de MgO e Y_2O_3 foram calculados utilizando-se as seguintes equações:

$$\eta_{\text{MgO}} = \frac{\{[\text{MgO}]/[\text{ZrO}_2]\}_{\text{no coprecipitado}}}{\{[\text{MgO}]/[\text{ZrO}_2]\}_{\text{na solução precursora}}} \quad (\text{IV.7.1})$$

$$\eta_{\text{Y}_2\text{O}_3} = \frac{\{[\text{Y}_2\text{O}_3]/[\text{ZrO}_2]\}_{\text{no coprecipitado}}}{\{[\text{Y}_2\text{O}_3]/[\text{ZrO}_2]\}_{\text{na solução precursora}}} \quad (\text{IV.7.2})$$

Sendo:

η_{MgO} = rendimento da obtenção de MgO

$\eta_{\text{Y}_2\text{O}_3}$ = rendimento da obtenção de Y₂O₃

IV.8- CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS PRECURSORES DE ZrO₂-MgO-Y₂O₃

Os pós produzidos foram caracterizados quanto ao tamanho, distribuição granulométrica, área superficial específica, morfologia dos aglomerados, composição química e cristalinidade.

A distribuição do tamanho de partículas foi determinada por duas técnicas:

- Por difração a laser utilizando-se o analisador *CILAS 1064 Liquid*.
- Por QELS (*Quasi Elastic Light Scattering*), que é baseada na correlação da flutuação da intensidade do laser dispersa na amostra, utilizando o zetâmetro *ZetaPlus da Brookhaven Instruments Corporation*.

As técnicas de MEV, DRX e método BET foram utilizados para a caracterização dos pós, conforme descrito no item IV.6.3. As técnicas de espectrometria de absorção atômica e espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma de argônio induzido (ICP-AES) foram empregadas para a análise química das amostras preparadas.

As amostras, após a precipitação e secagem a 100 °C em estufa por 1h, foram submetidas a análise termogravimétrica (TG), com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e

fluxo de nitrogênio de $80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (*TGA/SDTA 85° da Mettler Toledo*). Esta análise termogravimétrica foi efetuada para a determinação da temperatura de calcinação dos hidróxidos coprecipitados para obtenção dos respectivos óxidos.

IV.9 - PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS DE $\text{ZrO}_2\text{-MgO-Y}_2\text{O}_3$

IV.9.1- Conformação e Sinterização

Os pós cerâmicos foram conformados em forma de pastilhas por prensagem uniaxial, utilizando-se pressões entre 30 a 150 MPa em matriz cilíndrica de diâmetro de 10mm.

A temperatura de sinterização foi determinada pela análise *dilatométrica*, utilizando-se o dilatômetro *Netzsch-402E/7*. A taxa de aquecimento utilizada na análise foi de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $1650 \text{ }^\circ\text{C}$.

A sinterização das pastilhas foi realizada em um forno elétrico tipo caixa (*Lindberg-BLUE*) programável, nas seguintes condições:

- taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $850 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, com patamar de 1 hora nesta temperatura;
- taxa de aquecimento de $3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, de $850 \text{ }^\circ\text{C}$ até a temperatura de sinterização, $1500 \text{ }^\circ\text{C}$, definida pela análise dilatométrica, com patamar de 1 hora;
- taxa de resfriamento de $4 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, de $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ até $1420 \text{ }^\circ\text{C}$, e
- taxa de resfriamento de $100 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, de $1420 \text{ }^\circ\text{C}$ até a temperatura ambiente.

IV.9.2- Fases cristalinas

As fases cristalinas foram determinadas através da técnica de difração de raios X. Utilizou-se o difratômetro *D-8 Advanced, Bruker-AXS* com tubo de cobre ($\text{Cu-K}\alpha$). A análise foi efetuada com passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 10 segundos por passo.

IV.9.3 – Determinação da densidade aparente das cerâmicas

A densidade aparente das cerâmicas sinterizadas foi determinada pelo método do princípio de Arquimedes, utilizando-se a equação¹⁰² IV.9.3.1.

$$\rho = \frac{m_s \rho_{\text{água}}}{m_u - m_i} \quad (\text{IV.9.3.1})$$

sendo:

ρ = densidade (g cm⁻³)

$\rho_{\text{água}}$ = densidade da água (g cm⁻³) na temperatura do ensaio e

m_s , m_u e m_i = massas da amostra seca, úmida e imersa, respectivamente (g).

IV.9.4 - Determinação da densidade dos pós precursores após o tratamento térmico nas condições de sinterização

A densidade específica dos pós precursores, submetidos ao tratamento térmico nas condições descritas no item IV.9.1, foi determinada por picnometria de hélio, utilizando-se o analisador modelo *Accupac 11330 da Micrometrics*.

Os resultados obtidos foram utilizados na determinação da densidade relativa das amostras sinterizadas.

IV.9.5 - Determinação da densidade teórica das cerâmicas

Na determinação da densidade teórica da cerâmica, utilizou-se a equação do modelo de Aleksandrov¹⁰³ :

$$\rho = \left[A_{Zr} + 2 A_O + \frac{\sum P_k M_k \{ \Delta A_k + [(P_{Ok} / P_k) - 2] A_O \}}{100 + \sum M_k (P_k - 1)} \right] \times \left[\frac{Z}{10^{-24} N d_o^3} \right] \quad (IV.9.5.1)$$

$$d_o = 0,1 A \left[R_{Zr} + R_O + \frac{\sum (P_k M_k \Delta R_k)}{100 + \sum M_k (P_k - 1)} \right] \quad (IV.9.5.2)$$

onde:

ρ = densidade em Kg m⁻³ ;

d_o = parâmetro de rede do ZrO₂ estabilizado simultaneamente por diferentes estabilizantes;

A_{Zr} = massa atômica do Zr;

A_O = massa atômica do oxigênio;

P_k = número de íons por célula unitária de cada elemento estabilizante no óxido;

P_{Ok} = número de oxigênio por célula unitária de cada elemento estabilizante no óxido;

R_{Zr} = raio iônico do Zr⁴⁺;

R_O = raio iônico do O²⁻;

M_k = % mol do estabilizante k;

A = constante da geometria cúbica tipo fluorita = 2,3094;

R_k = raio iônico do estabilizante k;

ΔA_k = diferença entre massa atômica do estabilizante e massa atômica do Zr;

ΔR_k = diferença entre o raio iônico do estabilizante e raio iônico do Zr ;

Z = número de moléculas por célula unitária e

N = número de Avogadro = 6,023 × 10²³.

IV.9.6 - Análise microestrutural

A análise de microestrutura foi feita por MEV (microscópio eletrônico de varredura).

As amostras sinterizadas foram cortadas e embutidas em resina poliéster (*Arotec*). Estas amostras foram desbastadas em carbetto de silício de granulometria 600 mesh e polidas em politriz automática (*Mecapol-P220U da marca Presi*), com suspensões de diamante de granulometria 15, 6 e 1 μ m. Após o polimento, extraiu-se a amostra para proceder ao ataque térmico. O ataque térmico foi efetuado a uma temperatura, 50 °C abaixo da temperatura de sinterização, por um tempo de 20 minutos. Este ataque tem por finalidade revelar os contornos dos grãos na amostra polida. Após o ataque térmico, a amostra foi submetida a um recobrimento em ouro pelo processo de *sputtering*, para observação no MEV.

IV.9.7 - Avaliação das propriedades mecânicas (dureza e tenacidade à fratura)

Para a avaliação das propriedades mecânicas (dureza e tenacidade à fratura), foi realizado o ensaio de impressão Vickers. O ensaio de impressão Vickers consiste na aplicação de uma carga através de um penetrador de diamante (Vickers e/ou Knoop) no material e medida das trincas produzidas, que é função direta da carga de indentação¹⁰⁴.

As amostras de pastilhas sinterizadas foram cortadas em direção longitudinal com disco adiamantado, embutidas em *baquelite*, desbastadas em carbetto de silício e polidas com suspensões de diamante de granulometria 15, 6 e 1 μ m, em *politriz* automática.

Após o polimento, as amostras foram submetidas ao ensaio em um *durômetro* (*Buehler VMT-7*), o qual é dotado de um penetrador com prisma de diamante de base quadrada.

O ensaio consistiu em aplicar, com o penetrador, uma carga perpendicular à superfície da amostra e subsequente medição da impressão do penetrador (impressão Vickers) e das trincas, utilizando o microscópio óptico do próprio *durômetro*. O tempo de aplicação da carga foi de 15 segundos.

Foram feitas cerca de 10 impressões Vickers em cada amostra, observando-se o distanciamento entre os centros das impressões, de aproximadamente quatro comprimentos de trincas geradas, bem como o distanciamento em relação à borda da amostra¹⁰⁵.

Foram realizados ensaios preliminares nas amostras, variando-se a carga de 10 a 100 N, para a definição da carga do penetrador. Nesta etapa, verificou-se o tipo de trinca¹⁰⁶, Palmqvist ou radial-mediana, gerada no ensaio. Para isso, realizou-se polimento com suspensão de diamante de granulometria 1µm, na amostra já submetida ao ensaio e observou-se a trinca em microscópio óptico (*Olimpus PMG3*). A Fig. IV.9.7.1 mostra o desenho esquemático¹⁰⁷ das trincas Palmqvist e radial-mediana.

A dureza da amostra foi calculada de acordo com a equação¹⁰⁸ :

$$H_v = \frac{\alpha \cdot P}{D^2} \quad (\text{IV.9.7.1})$$

onde: H_v = dureza Vickers (GPa) ;

P = força aplicada no indentador (N);

D = comprimento da diagonal da impressão (m) e

α = 1,8544 (fator do penetrador de diamante piramidal, ângulo de inclinação de 136°).

Dentre as técnicas desenvolvidas para a avaliação da tenacidade à fratura, K_{IC} , o método utilizando a impressão Vickers, tem sido considerado confiável e eficiente. Este método apresenta a vantagem de ser relativamente simples, rápido, preciso, reprodutivo e econômico ¹⁰⁸.

Para a determinação da tenacidade à fratura utilizou-se a equação ^{104, 109} IV.9.7.2, adequada para trinca do tipo Palmqvist.

$$K_{IC} = 0,0319 \frac{P}{a \cdot l^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{IV.9.7.2})$$

onde:

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

P = carga (N);

a = comprimento da semidiagonal da impressão (m) e

l = comprimento da trinca (m).

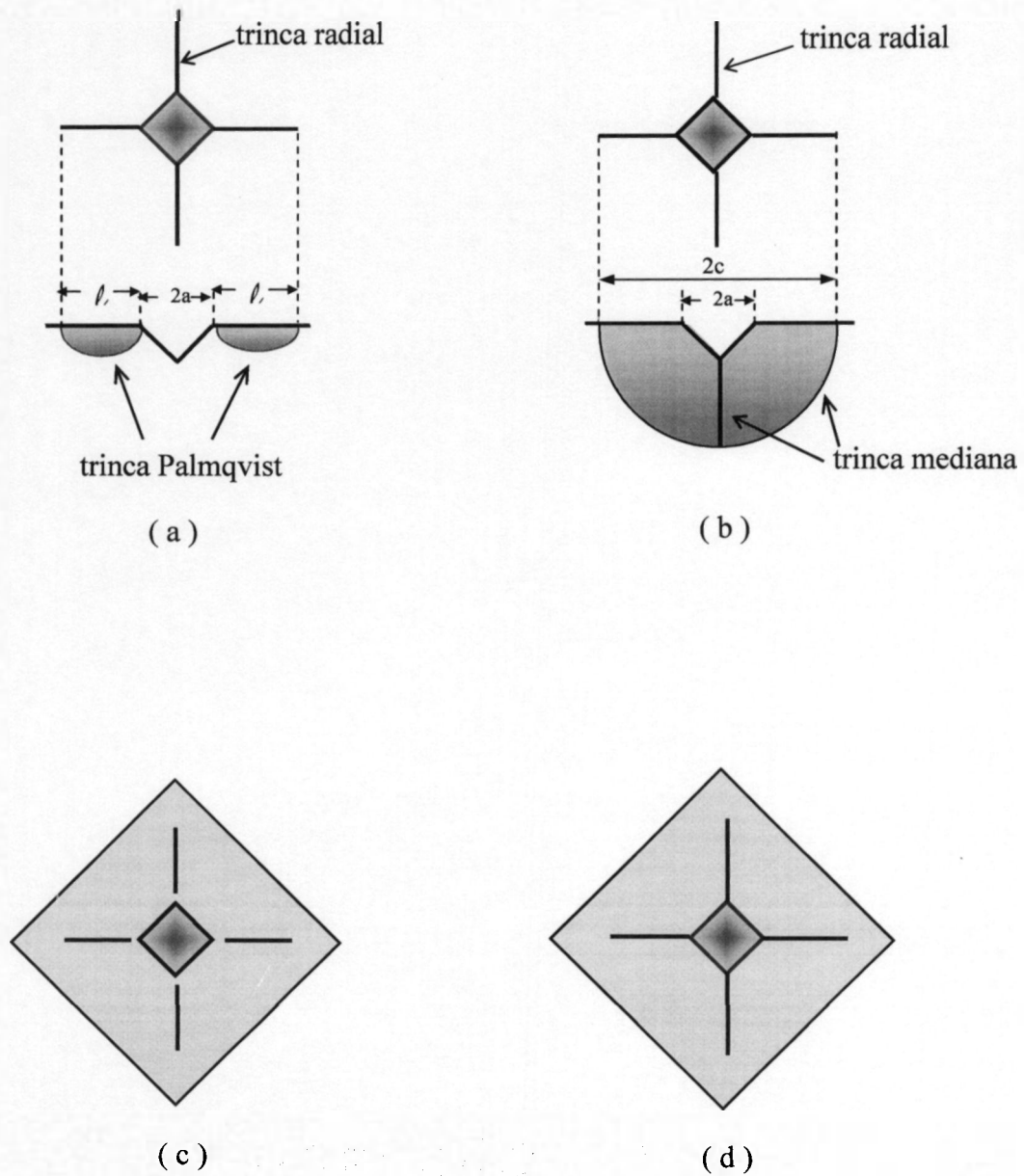


Figura IV.9.7.1- Desenho esquemático das trincas tipo Palmqvist e radial-mediana, antes (a) e (b), e após (c) e (d), o polimento realizado para a identificação dos mesmos.

V- RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1- ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO DE HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO COM NH_4OH

A precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em meio amoniacal nunca é completa, como foi exposto no item III.5.2. A precipitação é inibida pela formação de vários complexos solúveis de amônio com magnésio (Tab.III.5.2.1).

A precipitação do Mg^{2+} em solução amoniacal pode ser controlada pelas concentrações do íon OH^- e do sal de amônio associado ao sistema.

A solução inicial utilizada no estudo foi a de cloreto de magnésio (MgCl_2). Neste caso, o íon cloreto (Cl^-) é responsável pela presença do sal de amônio (NH_4Cl) no meio precipitante.

Nesta etapa do trabalho, a precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é estudada verificando-se a influência da variação da concentração de hidróxido de amônio em relação à concentração total de Cl^- (relação molar $[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-]$) e concentração de Mg^{2+} na solução de precipitação.

O objetivo deste estudo foi verificar o comportamento da precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ com NH_4OH e estabelecer condições otimizadas que serão aplicadas no estudo da precipitação simultânea com o zircônio.

A seguir são apresentados os resultados obtidos deste estudo.

V.1.1 – Influência da variação da relação molar $[\text{OH}^-] / [\text{Cl}^-]$ na precipitação de hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) com NH_4OH

Para este estudo, variou-se a relação $[\text{OH}^-] / [\text{Cl}^-]$ de 1 a 9,76 vezes o valor estequiométrico que é de 2,92. A concentração de Mg^{2+} foi fixada em 196mg L^{-1} .

Na Tab. V.1.1.1 encontram-se os resultados do rendimento da precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e valores de pH medidos em função da variação da relação molar $[\text{OH}^-] / [\text{Cl}^-]$.

Tabela V. 1.1.1 - Precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ com NH_4OH , variando-se a relação molar $[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-]$, e concentração de Mg^{2+} fixada em 196mg L^{-1}

Amostra	$\frac{[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-]}{[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-]^*}$	Relação molar $[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-]$	pH	Rendimento da precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2(\%)$	Observações
A-1,0	1,00	2,92	10,57	39,3	Inicialmente a solução apresentou-se turvo e após agitação pequenos flocos
A-1,1	1,23	3,60	10,64	42,4	Idem amostra anterior
A-2,0	1,97	5,75	10,64	57,4	Idem amostra anterior
A-4,0	3,92	11,46	10,78	84,1	Idem amostra anterior
A-8,0	7,87	22,99	10,97	96,9	Precipitação instantânea na adição de NH_4OH
A-10,0	9,76	28,51	11,07	98,1	Idem amostra anterior

$\{[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-]\}^* = \text{relação estequiométrica}$

Os resultados da Tab. V.1.1.1 mostram que a precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ aumenta com o aumento da relação molar $[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-]$. Observa-se que o pH variou dentro de um pequeno intervalo de 10,57 a 11,07. Esta variação é pouco significativa comparado à variação do rendimento de precipitação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que foi de 39,3 a 98,1%. Isto mostra que a medida do pH não é efetiva para o controle do processo de precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ com NH_4OH .

A Fig.V.1.1.1 apresenta a curva do rendimento (η) de precipitação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, a partir dos resultados mostrados na Tab. V.1.1.1 .

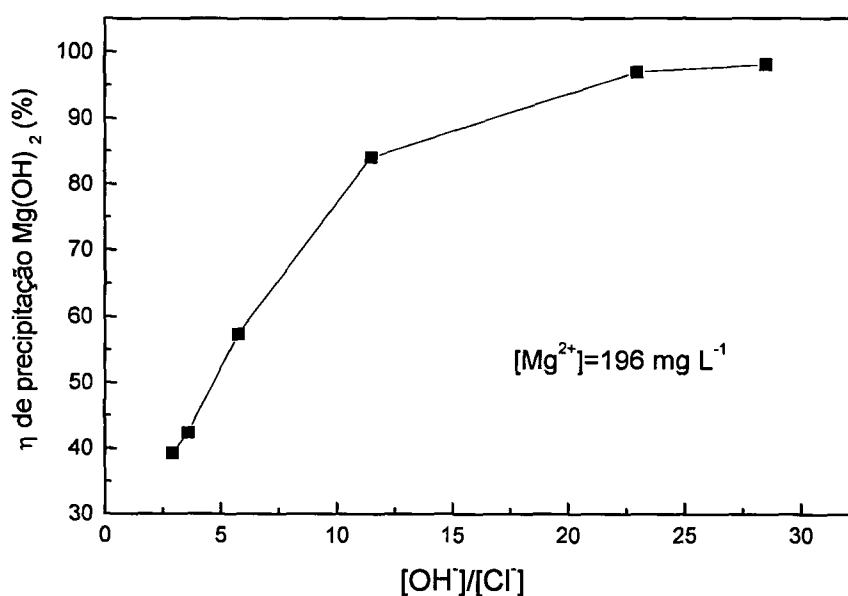


Figura. V.1.1.1 – Rendimento de precipitação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ com NH_4OH variando-se a relação molar $[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-]$ e $[\text{Mg}^{2+}] = 196 \text{ mg L}^{-1}$.

A Fig.V.1.1.1 mostra que a precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ apresenta um comportamento praticamente linear para valores de relação molar $[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-]$ até 11,46.

Para avaliar a eficiência de precipitação, utilizou-se o valor do coeficiente angular da tangente à curva. Assim, pode-se considerar que a eficiência de precipitação é constante até o valor de $[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-]$ de 11,46. A partir de valores de $[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-]$ superiores a 11,46, o coeficiente angular da reta, tangente à curva, diminui com o aumento de $[\text{OH}^-] / [\text{Cl}^-]$. A precipitação é praticamente constante, para valores de relação de $[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-]$ superiores a 22,99. Na curva do gráfico da Fig. V.1.1.1, observa-se que o máximo rendimento de precipitação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pode ser obtida em valores de $[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-]$ acima de 27.

V.1.2 – Influência da variação da concentração de Mg^{2+} na precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ com NH_4OH

A Tab.V.1.2.1 e Fig. V.1.2.1 mostram o rendimento da precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ com a variação da concentração de Mg^{2+} , mantendo-se a relação $[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-]$ em 2,96 (valor ligeiramente superior o valor estequiométrico, que foi de 2,92).

Verifica-se pela Tab.V.1.2.1 e Fig. V.1.2.1 que a precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ aumenta com o aumento da concentração de Mg^{2+} .

Tabela.V.1.2.1 – Rendimento de precipitação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ com a variação da concentração de Mg^{2+} , mantendo-se a relação $[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-]$ em 2,96.

Amostra	Mg^{2+} (mg L ⁻¹)	pH	Rendimento de precipitação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (%)
M-100	98	10,58	37,0
M-200	196	10,57	39,3
M-2000	1960	10,69	64,3
M-4000	3920	10,90	78,6

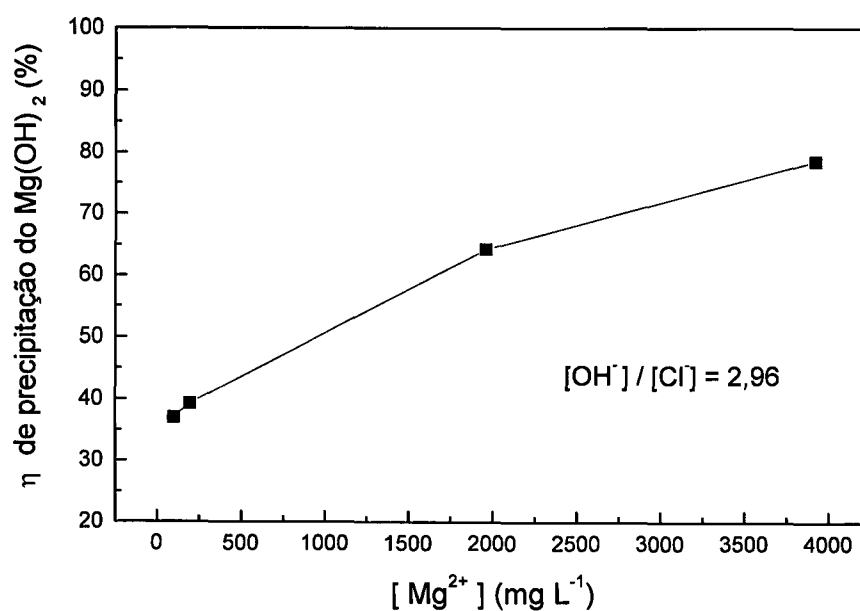


Figura V.1.2.1 - Rendimento de precipitação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em função da concentração de Mg^{2+} .

V.1.3 - Otimização das condições de precipitação de $Mg(OH)_2$

A Fig.V.1.1.1 e Fig.V.1.2.1. mostram que a precipitação de $Mg(OH)_2$ é favorecida pelas condições de altos valores da relação $[OH^-] / [Cl^-]$ e concentração de Mg^{2+} .

Pela Fig. V.1.1.1 observa-se que a eficiência de precipitação, medida pelo coeficiente angular da tangente à curva, é máxima para valores da relação $[OH^-]/[Cl^-]$ até 11,46. Portanto o valor de 11,46 foi selecionado como sendo o limite para estudo da otimização da precipitação de $Mg(OH)_2$ em função da variação da relação $[OH^-]/[Cl^-]$.

A Fig.V.1.3.1 mostra as curvas de precipitação de $Mg(OH)_2$ em função da variação de $[OH^-]/[Cl^-]$, mantendo-se a concentração de Mg^{2+} em valores constantes iguais a 196 mg L^{-1} e 1960 mg L^{-1} .

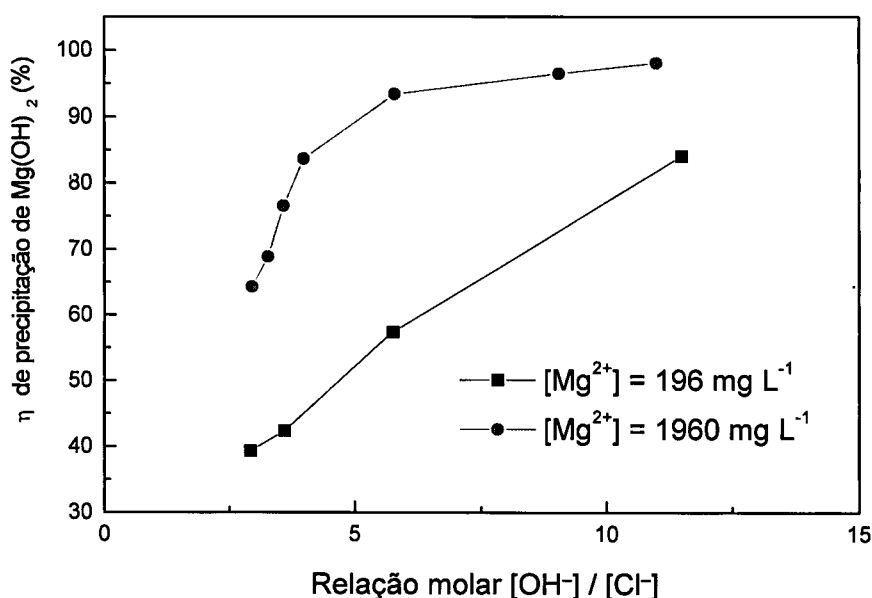


Figura. V.1.3.1 – Rendimento de precipitação de $Mg(OH)_2$ em função da variação de $[OH^-]/[Cl^-]$, para concentração de Mg^{2+} em 196 mg L^{-1} e 1960 mg L^{-1} .

De acordo com a Fig. V.1.3.1, para concentração de Mg^{2+} constante em 1960 mg L^{-1} , o coeficiente angular da reta tangente à curva diminui no intervalo de valores de relação molar $[OH]/[Cl^-]$ entre 4 e 5,8, indicando um decréscimo na eficiência de precipitação.

Comparando-se as duas curvas da Fig.V.1.3.1, observa-se que o rendimento de precipitação de $Mg(OH)_2$, para uma dada relação molar de $[OH]/[Cl^-]$, é diretamente proporcional à concentração de Mg^{2+} .

A partir destas observações, conclui-se que para um determinado rendimento de precipitação de $Mg(OH)_2$, a relação molar de $[OH]/[Cl^-]$ e a concentração de Mg^{2+} são inversamente proporcionais, ou seja, quanto maior a relação molar menor é a concentração de Mg^{2+} necessária e vice-versa.

A condição otimizada para precipitação de $Mg(OH)_2$ depende da concentração de Mg^{2+} e da relação molar de $[OH]/[Cl^-]$. Para concentração de Mg^{2+} igual a 1960 mg L^{-1} , a condição otimizada é obtida com o valor da relação $[OH]/[Cl^-]$ igual a 4 (verificado na Fig. V.1.3.1), ou seja, nestas condições obtém-se o máximo rendimento de precipitação de $Mg(OH)_2$ com máxima eficiência do processo.

V.2 – ESTUDO DA COPRECIPITAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DE MAGNÉSIO E ZIRCÔNIO COM NH_4OH

A precipitação de hidróxido de zircônio com NH_4OH é praticamente total, em uma faixa de pH relativamente baixo (de 1,5 a 5) ⁵¹. Porém, a precipitação de $Mg(OH)_2$ depende dos íons presentes e suas concentrações, assim é necessário um controle mais rigoroso do meio precipitante, como verificado no estudo anterior.

O objetivo deste estudo consistiu em aplicar as condições de precipitação do $Mg(OH)_2$, estabelecidas no item anterior (item V.1), na coprecipitação (precipitação simultânea) com o hidróxido de zircônio. Foram utilizados os valores de relação $[OH^-]/[Cl^-]$, com os quais foram obtidos os melhores rendimentos de precipitação de $Mg(OH)_2$.

V.2.1- Estudo da influência da variação da concentração de Mg^{2+} na cinética de reação da coprecipitação de hidróxidos de Mg e Zr com NH_4OH

Para a determinação do tempo necessário ao estabelecimento do equilíbrio químico, foram efetuadas coprecipitações de hidróxidos de Mg e Zr, variando-se a concentração de Mg^{2+} , mantendo-se as relações molares $[MgO_2]/\{[MgO_2]+[ZrO_2]\} = 9,04$ e $[OH^-]/[Cl^-] = 7,1$.

O valor da relação molar $[MgO_2]/\{[MgO_2]+[ZrO_2]\} = 9,04$ foi escolhido devido ao fato de que, o teor de MgO nas cerâmicas à base de zircônia estabilizada com MgO, se encontra na faixa de 8 a 10 % mol.

Para assegurar o máximo rendimento de precipitação do $Mg(OH)_2$, o valor 7,1 da relação $[OH^-]/[Cl^-]$ foi escolhido, a partir da Fig. V.1.3.1.

Os resultados de rendimento de precipitação do $Mg(OH)_2$, obtido no presente estudo, estão apresentados na Tab.V.2.1.1. Os rendimentos de precipitação foram determinados utilizando-se os resultados de análise química das amostras da solução mãe retiradas após 30 minutos, 60 minutos e 24 horas, decorridos a partir do término da homogeneização da suspensão contida no *balão de precipitação*.

Tabela. V.2.1.1 – Rendimento da precipitação de $Mg(OH)_2$, na coprecipitação com hidróxido de zircônio, variando-se a concentração de $[Mg^{2+}]$ e a relação molar $[MgO]/\{ [MgO]+[ZrO_2] \} = 9,04$ e $[OH^-]/[Cl^-] = 7,1$.

Amostra	$[Mg^{2+}]$ (mg L ⁻¹)	Rendimento da precipitação de $Mg(OH)_2$ (%)		
		30min	60 min	24h
ZMG-200	196	98,6	98,6	98,8
ZMG-400	392	98,7	98,7	98,8
ZMG-500	490	98,6	98,6	98,6
ZMG-1000	980	98,8	98,4	98,7

Nas condições apresentadas na Tab. V.2.1.1 ($[MgO]/\{ [MgO]+[ZrO_2] \} = 9,04$ e $[OH^-]/[Cl^-] = 7,1$), a concentração de Mg^{2+} não influi no rendimento da precipitação de $Mg(OH)_2$, permanecendo entre 98,4 e 98,8%.

Comparando-se os resultados obtidos na Tab. V.2.1.1 com a curva mostrada na Fig. V.1.1.1, observa-se que a presença de zircônio favorece a precipitação de $Mg(OH)_2$. Isto porque na Tab. V.2.1.1 verifica-se que o rendimento da amostra ZMG-200 é de 98,8%, enquanto que nas mesmas condições ($[Mg^{2+}] = 196\text{mg/L}$ e $[OH^-]/[Cl^-] = 7,1$), porém sem a presença de zircônio, a precipitação do hidróxido de magnésio é de aproximadamente 63%, determinado na curva da Fig. V.1.1.1.

O equilíbrio de reação deve ser atingido em tempo inferior a 30 minutos, pois não houve variação considerável no resultado do rendimento de precipitação, após 60 minutos ou 24 horas.

V.2.2 - Estudo da influência da variação da relação molar $\text{MgO}/[\text{MgO}]+[\text{ZrO}_2]$ na coprecipitação de hidróxido de magnésio com hidróxido de zircônio, utilizando NH_4OH como precipitante

Para este estudo, a concentração de MgO na amostra coprecipitada, ou seja, a relação molar $[\text{MgO}]/\{[\text{MgO}]+[\text{ZrO}_2]\}$ foi variada no intervalo de 7,36 a 9,04.

Os resultados do rendimento de precipitação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e pH da solução mãe em função da variação da relação molar $[\text{MgO}]/\{[\text{MgO}]+[\text{ZrO}_2]\}$ estão na Tab.V.2.2.1.

Tabela. V.2.2.1 – Rendimento da precipitação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, no coprecipitado com hidróxido de zircônio e pH da solução mãe, em função da variação da relação molar $[\text{MgO}]/\{[\text{MgO}]+[\text{ZrO}_2]\}$ mantendo-se constantes a concentração de $[\text{Mg}^{2+}] = 392\text{mg L}^{-1}$ e $[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-] = 7,1$.

Amostra	$\frac{[\text{MgO}]}{[\text{MgO}]+[\text{ZrO}_2]}$	Rendimento de precipitação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ no coprecipitado (%)	pH
7-ZMG-7,0	7,36	99,0	10,70
7-ZMG-7,5	7,78	98,6	10,71
7-ZMG-8,0	8,21	98,5	10,72
7-ZMG-8,5	8,61	98,4	10,74
7-ZMG-9,0	9,04	98,4	10,68

A Fig. V.2.2.1 mostra a curva de rendimento de precipitação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em função da variação da relação molar de MgO na amostra. Observa-se que o rendimento de

precipitação decresce com o aumento do teor de MgO, o que equivale a dizer que o rendimento de precipitação decresce com o decréscimo do teor de ZrO₂ na amostra.

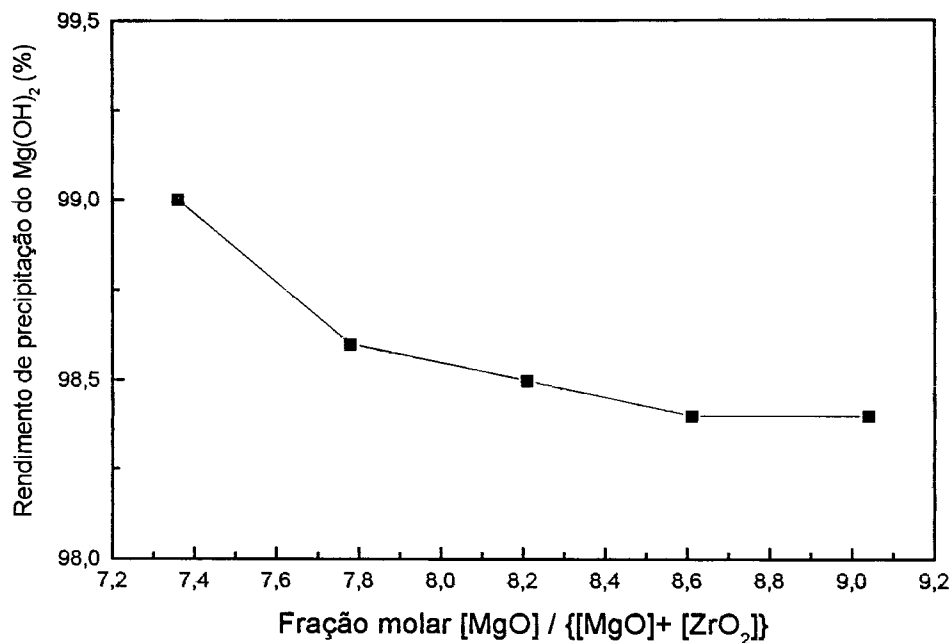


Figura V.2.2.1 - Rendimento de precipitação do Mg(OH)₂ em função da variação da relação molar [MgO] / {[MgO]+[ZrO₂]}

O rendimento da precipitação de Mg(OH)₂ diminuiu de 99,0% para 98,4% com o aumento do teor de MgO, [MgO]/{[MgO]+[ZrO₂]}, de 7,36 para 9,04 (ou com o decréscimo do teor de ZrO₂ de 92,64 para 90,96). Estes resultados estão de acordo com a observação feita no item anterior (item V.2), confirmando que a presença e o aumento do teor de zircônio promove a precipitação de Mg(OH)₂.

Este fenômeno pode ser atribuído à estrutura do hidróxido de zircônio, que se apresenta na forma polimérica e propicia a adsorção de íons como Mg²⁺. Assim, o hidróxido de zircônio atua como um carregador de Mg²⁺.

V.2.3- Estudo da coprecipitação de hidróxido de magnésio e de zircônio em condições otimizadas de precipitação de $Mg(OH)_2$ (item V.1.3)

Coprecipitados de hidróxido de magnésio e de zircônio foram preparados nas condições otimizadas de precipitação de $Mg(OH)_2$.

No item V.1.3 foi verificado que a relação $[OH^-]/[Cl^-] = 4$ resulta em máximo rendimento com a máxima eficiência de precipitação de $Mg(OH)_2$. No presente estudo, utilizou-se o valor da relação $[OH^-]/[Cl^-] = 4,4$ (10% superior) para assegurar o máximo rendimento de precipitação do $Mg(OH)_2$. Os resultados estão na Tab.V.2.3.1.

Tabela V.2.3.1- Rendimento de precipitação do $Mg(OH)_2$ e pH na solução mãe, na coprecipitação com hidróxido de zircônio, variando-se a fração molar de $[MgO]/\{[MgO]+[ZrO_2]\}$ e mantendo-se $[OH^-]/[Cl^-] = 4,4$ e $[Mg^{2+}] = 392mg L^{-1}$.

Amostra	$\frac{[MgO]}{[MgO] + [ZrO_2]}$	Rendimento da precipitação do $Mg(OH)_2$ (%)	pH
4-ZMG-7,0	7,36	98,3	10,35
4-ZMG-7,5	7,78	97,9	10,38
4-ZMG-8,0	8,21	98,0	10,37
4-ZMG-8,5	8,61	97,5	10,33
4-ZMG-9,0	9,04	97,6	10,36

A Fig.V.2.3.1 mostra a curva de precipitação de $Mg(OH)_2$ nas condições da Tab. V.2.3.1 e Tab. V.2.2.1.

Observa-se que as duas curvas da Fig.V.2.3.1 possuem comportamentos semelhantes. Em ambos os casos, o rendimento de precipitação de $Mg(OH)_2$ diminui com o aumento da fração molar de MgO ($[MgO] / \{[MgO] + [ZrO_2]\}$). Entretanto, observa-se um rendimento maior na curva da relação $[OH^-]/[Cl^-] = 7,1$, confirmando mais uma vez que a precipitação de $Mg(OH)_2$ é diretamente proporcional à relação molar $[OH^-]/[Cl^-]$ e inversamente proporcional à relação $[MgO] / \{[MgO] + [ZrO_2]\}$.

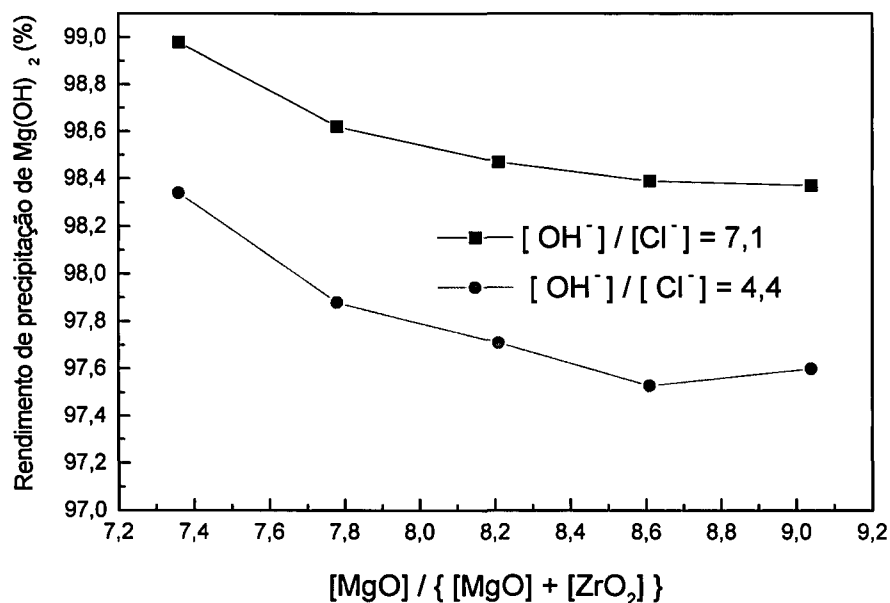


Figura V.2.3.1 - Precipitação de $Mg(OH)_2$ em função de variação das frações molares $[MgO] / \{[MgO] + [ZrO_2]\}$ e $[OH^-]/[Cl^-]$.

V.3 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS DO PÓ DE ZIRCÔNIA

O teor de água da zircônia hidrosa, obtida por precipitação, e o método de sua remoção influem nas características do pó de zircônia resultante. O teor de água ou o grau de hidratação da zircônia hidrosa, por sua vez, depende das condições de precipitação.

No presente estudo foram variadas as concentrações do hidróxido de amônio e da solução inicial de oxicloreto de zircônio. Foi estudada a influência destas variáveis no grau de hidratação da zircônia e conseqüentemente na área superficial específica, no tamanho e morfologia das partículas e estado de agregação do pó.

As características importantes na sinterabilidade do pó precursor cerâmico são: a área superficial específica, o tamanho e morfologia das partículas e estado de agregação.

O objetivo deste estudo foi definir as condições de precipitação para obtenção de pós de zircônia, com as características desejáveis para um pó precursor cerâmico. Assim, buscou-se pós finos com estrita distribuição de partículas e aglomerados fracos e área superficial específica elevada.

É importante ressaltar que, em todos os ensaios deste presente item, foi utilizada a relação $[OH^-] / [Cl^-] = 4,4$ (otimizada no estudo da coprecipitação de $Mg(OH)_2$ e hidróxido de zircônio). Isto porque os resultados deste estudo posteriormente serão aplicados na coprecipitação de sistema ternário “zircônia-magnésia-ítria”. A utilização deste valor (4,4) assegura a precipitação de $Mg(OH)_2$.

V.3.1- Variação da concentração de hidróxido de amônio no processo de precipitação e sua influência no grau de hidratação da zircônia hidrosa

A Fig.V.3.1.1 apresenta resultados de perda total de massa a 950 °C, das amostras de zircônia hidrosa obtidas, em função da variação da concentração de hidróxido de amônio.

A perda total de massa para cada amostra foi determinada pela perda de massa na secagem a 100 °C, por 1 h em estufa, somada à perda de massa obtida por análise termogravimétrica de 25 a 950 °C.

Na Fig.V.3.1.1 observa-se que a perda de massa decresce com o aumento da concentração de NH_4OH . Como a perda total de massa na zircônia hidrosa¹¹⁰ é responsável pela remoção total de $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$, pode-se concluir que o grau de hidratação da zircônia hidrosa diminui com o aumento da concentração do NH_4OH no processo de precipitação. A perda total de massa das amostras preparadas variou de 85,9 a 80,6%.

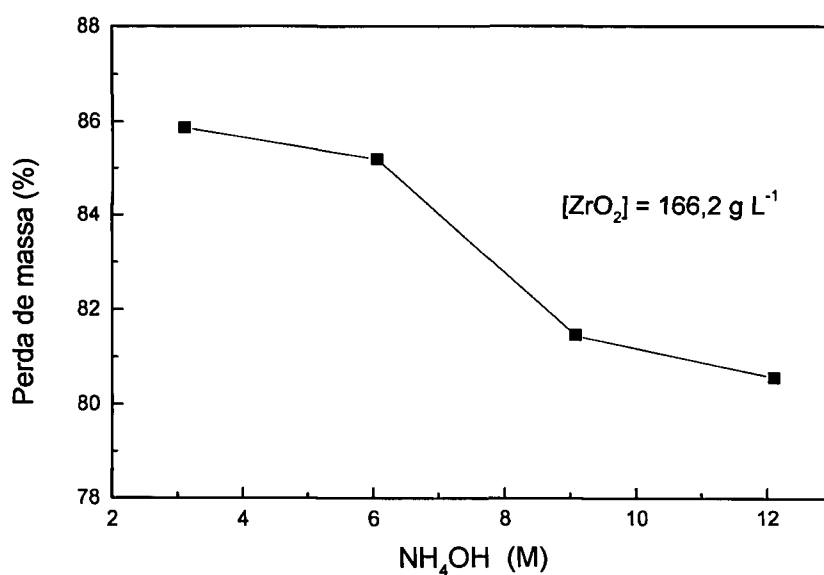


Figura V.3.1.1 - Perda total de massa a 950 °C da zircônia hidrosa obtida por precipitação, em função da variação da concentração de NH_4OH .

A curva da variação da área superficial específica das amostras de zircônia hidrosa obtidas em função da variação da concentração de NH_4OH , calcinadas a $850\text{ }^\circ\text{C}$ é mostrada na Fig.V.3.1.2.

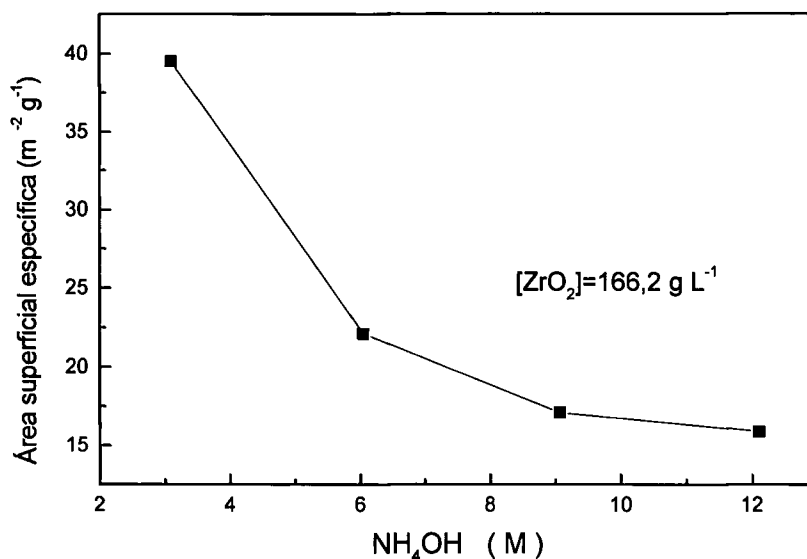


Figura V.3.1.2 - Área superficial específica de óxido de zircônio, resultante da calcinação da zircônia hidrosa, a $850\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h, obtida em função da variação da concentração de NH_4OH .

A Fig.V.3.1.2 mostra que a precipitação com soluções diluídas de NH_4OH resulta em óxidos de maior área superficial específica, em relação àqueles obtidos com soluções concentradas. A variação é grande no intervalo de concentração de NH_4OH de 3 a 6 M, representando um decréscimo de 39,6 para $22,3 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. Para concentrações entre 6M e 12M, a variação é pequena, sendo de 22,3 para $15,9 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$.

V.3.2 - Variação da concentração da solução inicial de oxiclreto de zircônio no processo de precipitação e sua influência nas características da zircônia hidrosa

A alta área superficial específica é desejada para um pó precursor cerâmico. Sendo assim, adotou-se a concentração de NH_4OH de 3M para o prosseguimento do estudo, pois os resultados obtidos na Fig.V.3.1.2 mostraram que nesta concentração, resultam pós com elevada área superficial específica.

A Tab. V.3.2.1 mostra a relação de amostras preparadas fixando-se a concentração de NH_4OH em 3M e variando-se a concentração de ZrO_2 na solução de oxiclreto de zircônio inicial.

Tabela V.3.2.1 – Relação das amostras precipitadas e pH da solução mãe em função da variação da concentração de ZrO_2 na solução inicial de precipitação, com $[\text{NH}_4\text{OH}] = 3\text{M}$

Amostra	pH	ZrO_2 (g L ⁻¹)
Z-25	10,13	25,0
Z-50	10,28	50,1
Z-75	10,31	74,98
Z-100	10,38	100,1
Z-200	10,30	200,2
Z-300	10,35	332,3

Observa-se que o pH da solução da solução mãe, após o término da precipitação, variou em um intervalo muito pequeno: de 10,13 a 10,38.

Os valores de perda total de massa, das amostras a 950 °C, em função da concentração de ZrO_2 na solução inicial de oxiclreto de zircônio, estão representados na Fig.V.3.2.1 .

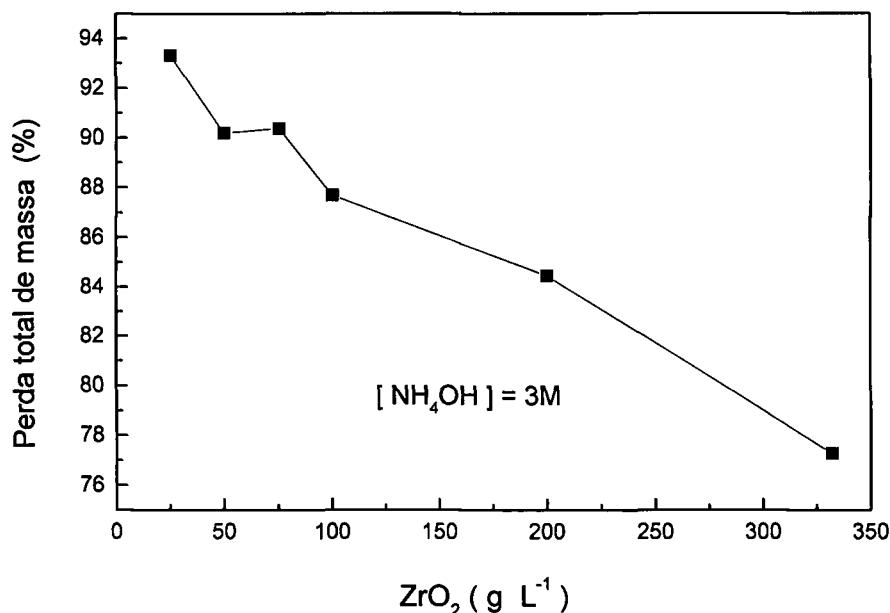


Figura. V.3.2.1 - Perda total de massa da zircônia hidrosa a 950 °C, obtida por precipitação, com a variação da concentração de ZrO_2 , na solução inicial.

A Fig. V.3.2.1 mostra que a perda de massa é inversamente proporcional à concentração de ZrO_2 na solução inicial de oxiclreto de zircônio. Como a perda de massa é praticamente devida à remoção H_2O/OH , pode-se concluir que o grau de hidratação da zircônia hidrosa diminui com o aumento da concentração de ZrO_2 , na solução inicial de precipitação. A variação da perda de água (perda de massa), observada na Fig. V.3.2.1, confirma que o conteúdo de água na zircônia hidrosa⁶⁷ obtida depende das concentrações de zircônio e do hidróxido de amônio do meio precipitante que a originou.

A variação no grau de hidratação das amostras em função da concentração de ZrO_2 , na solução inicial de oxiclreto de zircônio, foi também observada nos volumes dos precipitados na solução mãe, como mostrados na Fig.V.3.2.2. Os volumes dos precipitados são crescentes com o aumento do grau de hidratação (ou com o decréscimo da concentração de ZrO_2 na solução inicial de oxiclreto de zircônio). O volume do precipitado é crescente da amostra Z-300 ($ZrO_2 = 332,35 \text{ g L}^{-1}$) à amostra Z-25 ($ZrO_2 = 25,2 \text{ g L}^{-1}$).

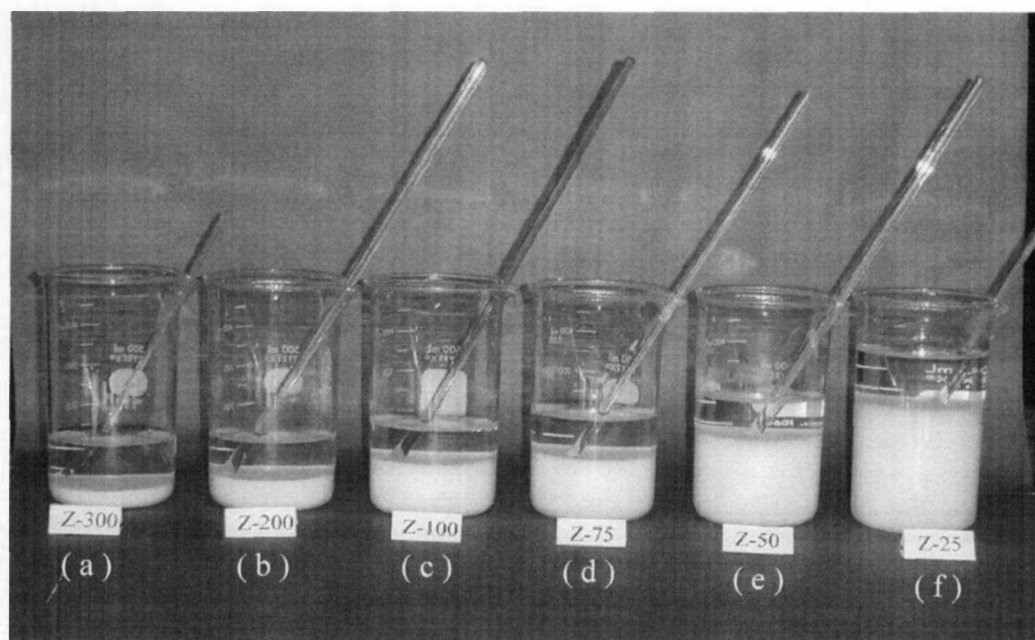


Figura V.3.2.2 - Precipitados de zircônia hidrosa na solução mãe, após 24 h de repouso, obtidos por precipitação com concentração de ZrO_2 na solução inicial de $332,35 \text{ g L}^{-1}$ (a); $200,2 \text{ g L}^{-1}$ (b); $100,1$ (c); $75,5 \text{ g L}^{-1}$ (d); $50,0 \text{ g L}^{-1}$ (e) e $25,2 \text{ g L}^{-1}$ (f), e concentração de $[NH_4OH] = 3M$.

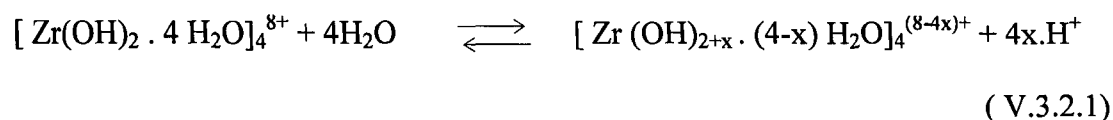
Após a filtração, os precipitados mantiveram a mesma relação volumétrica verificada na Fig. V.3.2.2, ou seja, decrescente com o aumento da concentração de ZrO_2 .

É importante observar que não houve variação considerável nos valores de pH (10,13 a 10,35) da solução mãe (Tab. V.3.2.1) das amostras, apresentando-se praticamente ao redor de 10. É importante também ressaltar que a massa de ZrO_2 na solução inicial de precipitação (oxicloreto de zircônio) foi constante em todas as amostras. Foi verificado que esta mesma massa foi obtida em todas as amostras após a calcinação a $950\text{ }^\circ\text{C}$, indicando que a precipitação de zircônio foi quantitativa.

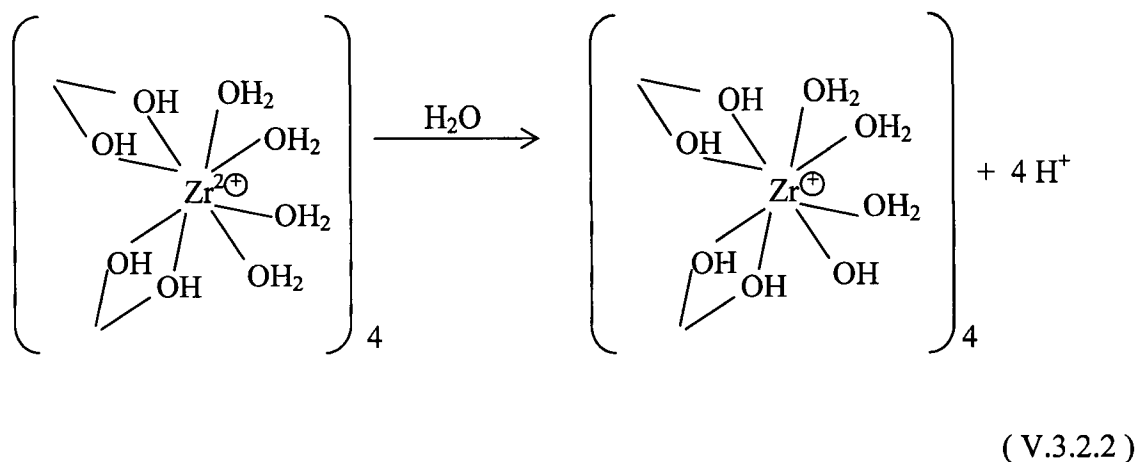
Se a perda de massa da zircônia hidrosa é consequência da eliminação de grupos H_2O/OH da sua estrutura, as amostras preparadas, relacionadas na Tab. V.3.2.1, devem apresentar diferentes estruturas, pois apresentaram diferentes perdas de massa (Fig.V.3.2.1).

Segundo a literatura, a zircônia hidrosa pode apresentar-se nas formas α , β e γ (vide Fig. III.6.2 e Fig. III.6.3). Assim, uma possível explicação para a variação do teor de água nas amostras preparadas poderia ser atribuída a essas formas, somado ao grau de polimerização, variável que depende das condições de precipitação.

Baseado na estrutura tetrâmera⁴⁹ ($[Zr(OH)_2 \cdot 4 H_2O]_4^{8+}$), existente no oxicloreto de zircônio, foi proposto um mecanismo para o processo de polimerização. Este complexo tetrâmero se hidrolisa dando o caráter altamente ácido às soluções de oxicloreto de zircônio. A reação de hidrólise ocorre através da transferência do próton da ligação $Zr-OH_2$ para a solução, conforme a seguinte equação:



Esquemáticamente, a reação pode ser representada da seguinte forma:



Esta reação de hidrólise é favorecida pelo aquecimento ou pela adição de base. A polimerização pode ocorrer com duas unidades de complexo resultantes da hidrólise de mesma carga e pode ocorrer de duas maneiras: rápida ou lenta. A adição rápida de base aumenta o número de tetrâmeros, provocando uma polimerização rápida e desordenada, resultando em um produto gelatinoso e amorfo, pois não haverá tempo de formar um arranjo ordenado no tetrâmero. A ebulição da solução de oxiclreto, ao contrário, caracteriza um processo de polimerização lento. Neste caso, dois tetrâmeros se unem para formar um terceiro complexo e o processo continua ordenadamente, resultando em um complexo $\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. A Fig.V.3.2.3⁷³ mostra uma representação esquemática destes processos.

Verifica-se, portanto, que dependendo das condições do processo, diversas estruturas da zircônia hidrosa (ou hidróxido de zircônio) podem ser obtidas e a perda de massa, por sua vez, depende da estrutura obtida e do grau de polimerização.

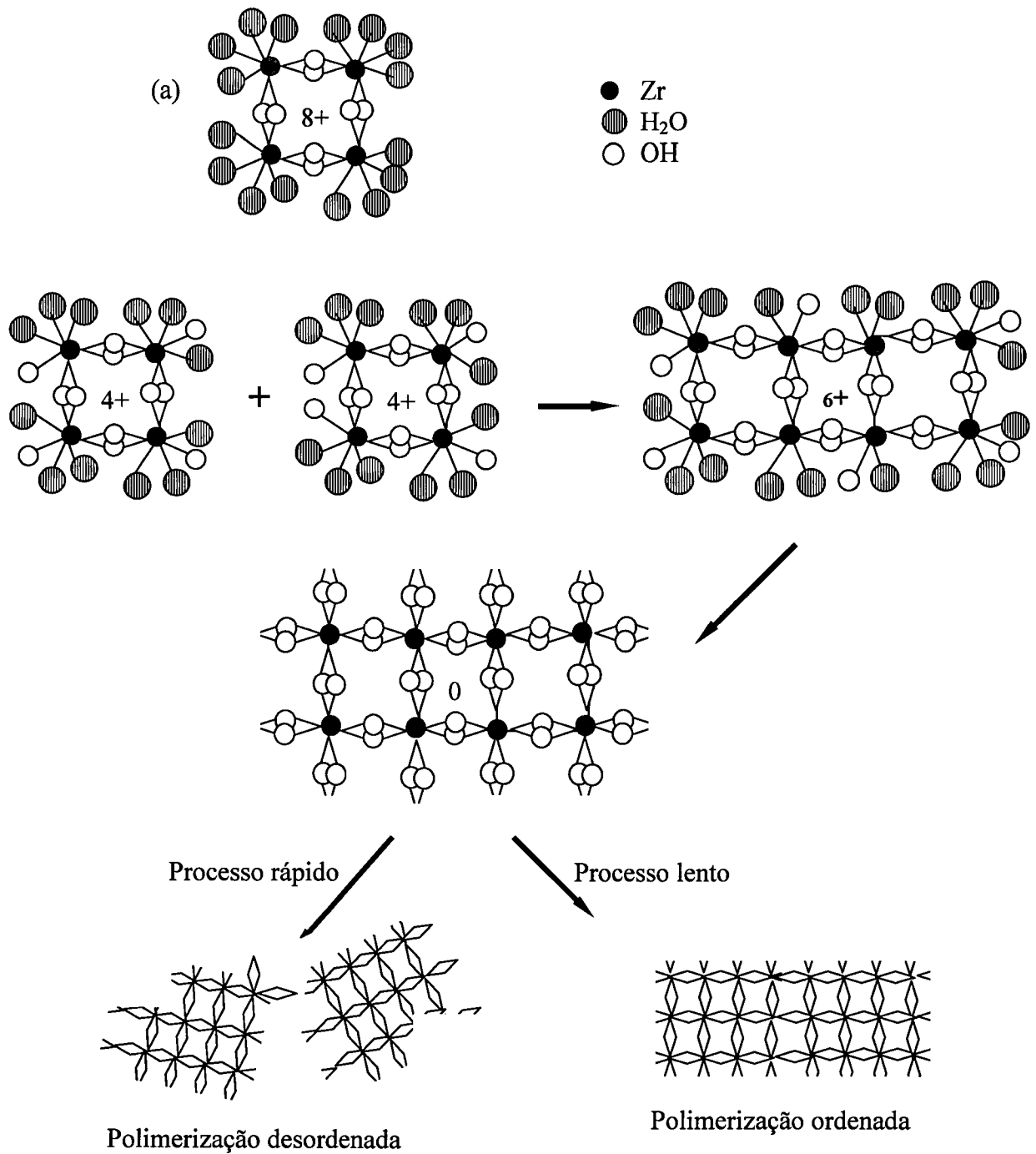


Figura V.3.2.3 - Estrutura tetrâmera associada ao oxiclreto de zircônio (a) e representação esquemática da seqüência de combinação da polimerização, indicando os processos rápido e lento.

Em estudos mais recentes, HUANG e colaboradores⁷³ apresentaram a diferença entre hidróxido de zircônio e zircônia hidrosa. Estes dois compostos foram obtidos por métodos diferentes de síntese. Segundo os autores, pelo método clássico de precipitação a partir de solução de oxicloreto de zircônio obtém-se o hidróxido de zircônio ($Zr(OH)_4 \cdot nH_2O$) e não zircônia hidrosa ($ZrO_2 \cdot nH_2O$), como foi referido por BLUMENTAL⁶⁸. Os mesmos autores afirmaram ter obtido zircônia hidrosa, propriamente dita, por um outro método⁷⁵ (denominado aqui de “*método HUANG*”), que consistiu na reação de cristais de oxicloreto de zircônio com hidróxido de sódio sólido. Confirmaram a obtenção da zircônia hidrosa, pelos valores de perda de massa, energia de ligação e solubilidade em ácidos nítrico e clorídrico. Na Fig. V.3.2.4 encontram-se as estruturas esquemáticas, apresentadas pelos autores, que justificariam a diferença entre hidróxido de zircônio e zircônia hidrosa obtidos.

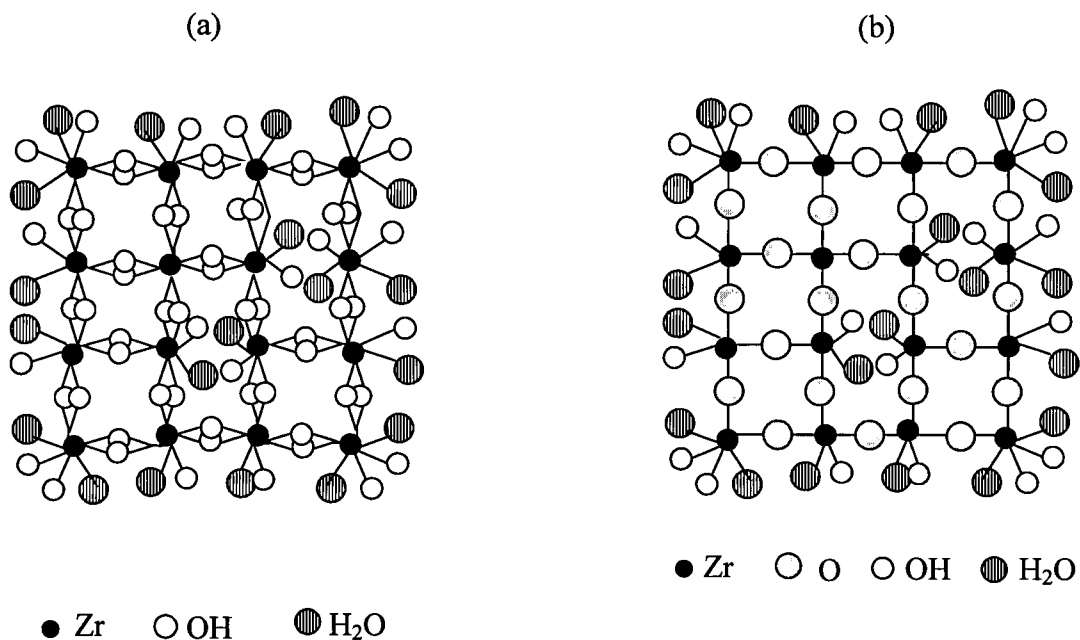


Figura V.3.2.4 - Estrutura esquemática do hidróxido de zircônio ($Zr(OH)_4$) (a) e da zircônia hidrosa (b).

A principal diferença entre os dois métodos, o clássico e o de HUANG, é a concentração de oxiclreto de Zr no meio precipitante. No método de HUANG⁷⁵, a concentração de zircônio no meio precipitante é a máxima possível, pois utiliza como meio, a própria água de cristalização do oxiclreto.

No presente trabalho, variou-se a concentração de ZrO_2 no oxiclreto de 25,0 a 332,3 g L⁻¹. Observou-se que a diferença de perda de massa da amostra Z-25 ($ZrO_2 = 25,0$ g L⁻¹) para Z-300 ($ZrO_2 = 332,3$ g L⁻¹), foi de 10,18%, praticamente concordando com o trabalho de HUANG⁷³, no qual, comparados os produtos obtidos pelo método clássico e pelo método proposto (método de HUANG⁷⁵), a amostra resultante do método clássico apresentou um teor de água 10,69% superior em relação à obtida pelo seu método. Esta diferença no teor de água, como anteriormente justificado, se deve à diferença entre as estruturas do hidróxido de zircônio e zircônia hidrosa. Reforçando a afirmação já mencionada anteriormente, de que, segundo HUANG⁷³, pelo método clássico obtém-se hidróxido de zircônio e pelo seu método é obtida a zircônia hidrosa. Considerando estes resultados pode-se concluir que a amostra Z-300 trata-se de “zircônia hidrosa”, como denominado por HUANG⁷⁵. Pode-se considerar também, que as amostras intermediárias, Z-50, Z-75, Z-100 e Z-200, são constituídas de mistura das duas formas: “hidróxido de zircônio” e “zircônia hidrosa” (na concepção de HUANG), com proporção crescente da segunda forma (zircônia hidrosa), em função do aumento da concentração de ZrO_2 (da amostra Z-50 à Z-200) na solução de oxiclreto de zircônio.

As amostras Z-25, Z-50 e Z-75 apresentaram-se gelatinosas, indicando que estão na forma de “hidróxido de zircônio”, enquanto que as amostras Z-100, Z-200 e Z-300 possuem aparência cristalina, indicando que se tratam de “zircônia hidrosa”. Observou-se que a filtração das amostras Z-100, Z-200 e Z-300 se efetuaram com maior rapidez em relação à filtração das amostras Z-25, Z-50 e Z-75, confirmando que existe uma diferença (cristalina ou gelatinosa) entre as amostras.

As curvas de DSC, das amostras Z-25, Z-50 e Z-75, apresentadas na Fig.V.3.3.5 são curvas características de hidróxido de zircônio. As curvas das amostras Z-25, Z-50 e Z-75 mostram 3 eventos. No primeiro evento, na faixa de temperatura de 130 a 150 °C, ocorre um pico endotérmico atribuído à eliminação de grupos H₂O/OH externos (adsorvidos). No segundo evento entre 150 e 210 °C é observado um largo pico endotérmico (destacado na figura com uma circunferência vermelha). Este pico endotérmico provavelmente indica a eliminação de grupos H₂O/OH de constituição, que estão ligados ao composto¹¹¹. O pico exotérmico observado no terceiro evento, entre 400 e 450 °C, é característico da zircônia hidrosa (glow exotherm)¹¹², que é atribuído à cristalização de ZrO₂.

Na curva da amostra Z-100 da Fig.V.3.2.5, observa-se a sobreposição dos dois primeiros eventos, ou seja, não é possível distinguir os picos endotérmicos referentes à eliminação dos grupos H₂O/OH de adsorção e grupos H₂O/OH de constituição, apresentando assim uma banda larga entre 145 a 250 °C. O pico exotérmico de cristalização é observado em 415 °C.

Assim como as curvas de DSC das amostras Z-25, Z-50 e Z-75, a curva da amostra Z-200, mostrada na Fig. V.3.2.5, apresenta também uma curva com os 3 eventos.

A curva de DSC da amostra Z-300 na Fig. V.3.2.5 difere das outras amostras. Observa-se somente um pico endotérmico bem definido em 157 °C, que pode ser atribuído à eliminação de grupos H₂O/OH adsorvidos. A ausência do segundo pico endotérmico indica a inexistência de H₂O/OH ligados ao composto, que seriam grupos H₂O/OH de cristalização do “hidróxido de zircônio”, segundo HUANG. Assim reforça-se a hipótese anterior, em que se considerou a amostra Z-300 como sendo “zircônia hidrosa” propriamente dita, na concepção de HUANG⁷⁵.

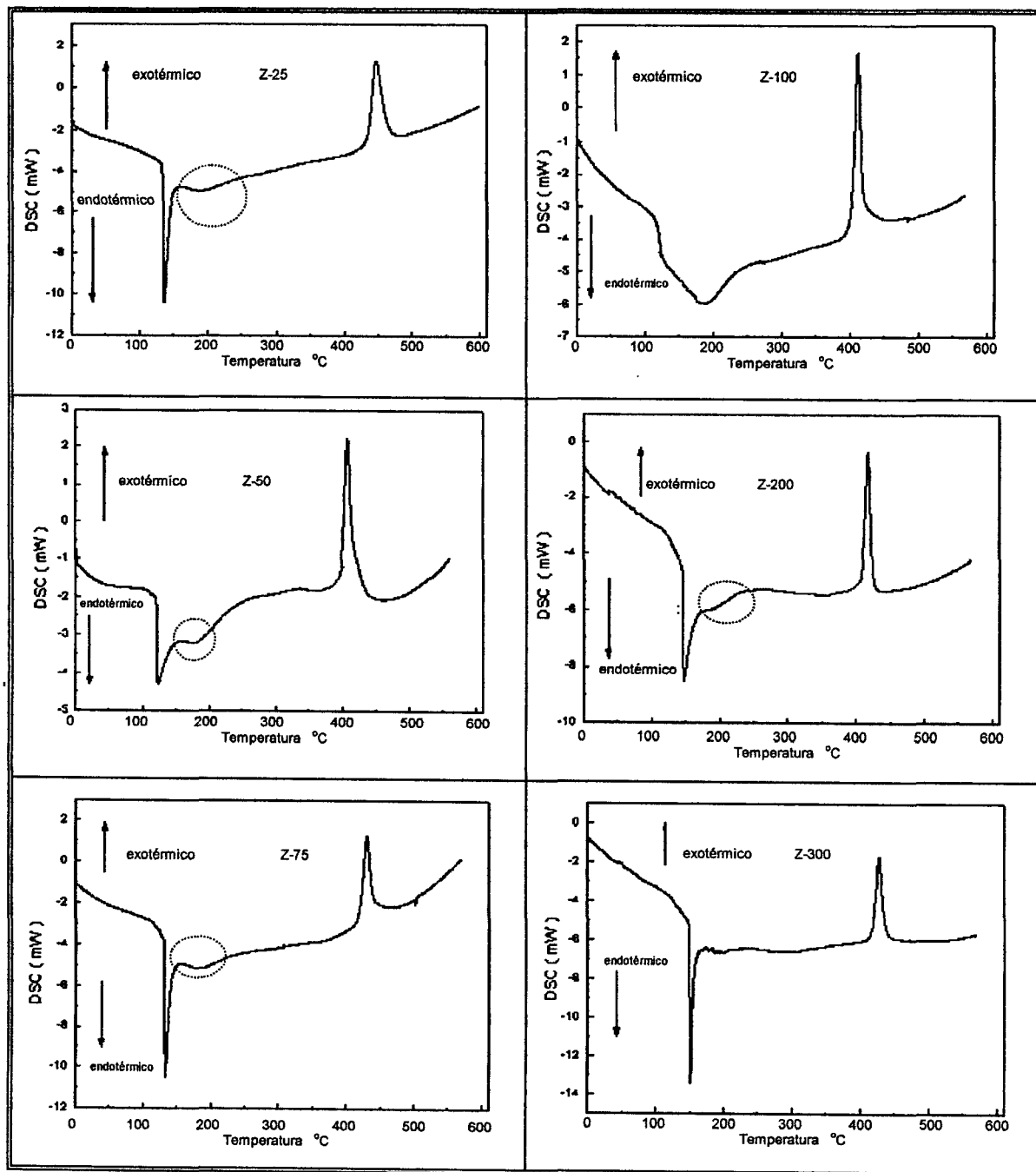


Figura V.3.2.5 – Curvas de DSC das amostras Z-25, Z-50, Z-75, Z-100, Z-200 e Z-300.

Com o objetivo de relacionar os processos endotérmicos e exotérmicos, observados nas curvas de DSC da Fig. V.3.2.5, com as fases cristalinas, foram definidas as temperaturas de tratamento térmico das amostras, após o qual estas foram submetidas à análise por DRX. Assim, procedeu-se a análise de DRX das amostras após a secagem a 100 °C, calcinação a 300 °C (após o processo endotérmico) e a 550 °C (após a evolução do pico exotérmico).

Todas as amostras: Z-25, Z-50, Z-75, Z-100, Z-200 e Z-300, secas a 100 °C, por 1 h apresentaram difratogramas idênticos. A Fig. V.3.2.6 mostra os difratogramas das amostras Z-25 e Z-300.

Observa-se na Fig. V.3.2.6, que as amostras se apresentam amorfas, verificando duas bandas largas no intervalo de 2θ de 20 a 40° e de 40 a 70°. Estes intervalos correspondem às faixas onde se encontram os picos de padrão de difração da zircônia monoclinica e cúbica/tetragonal.

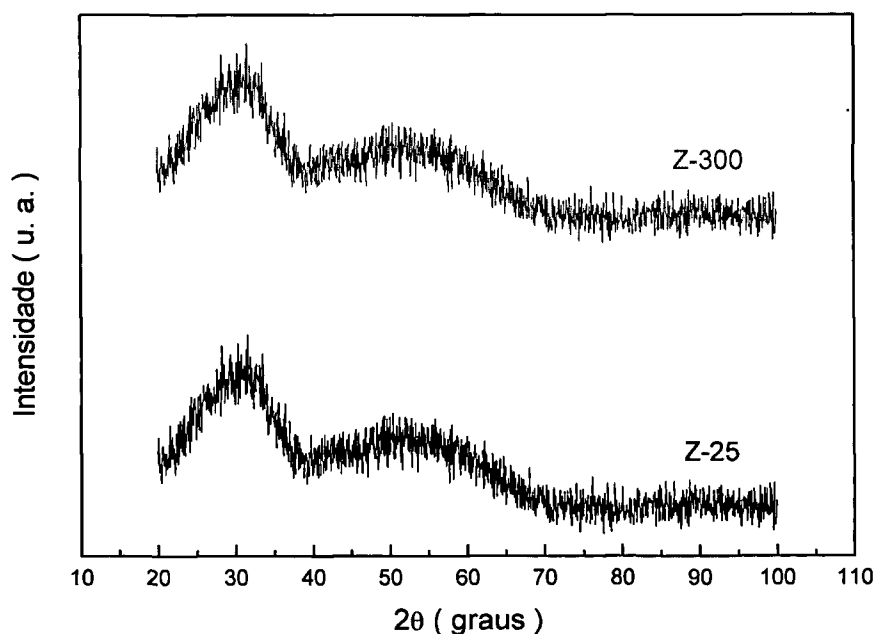


Figura V.3.2.6 – Difratogramas das amostras Z-25 e Z-300 secas a 100 °C, por 1 h.

Os difratogramas das amostras calcinadas a 300 °C são mostrados na Fig. V.3.2.7. O difratograma da amostra Z-25 apresenta picos do padrão de difração com indícios de fase cúbica. As demais se apresentam praticamente na fase cúbica pura (JCPDS-ICDD-27-997, 1995), observando-se todas as reflexões dos planos: (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422) e (511).

O grau de cristalinidade, observado pelas larguras dos picos de difração (na Fig. V.3.2.7), é crescente da amostra Z-25 ($\text{ZrO}_2 = 25,0 \text{ g L}^{-1}$) à amostra Z-300 ($\text{ZrO}_2 = 332,3 \text{ g L}^{-1}$), ou seja, com o aumento da concentração de ZrO_2 na solução de oxiclreto zircônio.

Em todas as amostras calcinadas a 550 °C (Fig.V.3.2.8) observa-se a predominância da fase monoclinica, caracterizada pelas reflexões dos planos: (110), (011), (110), (111), (200), (002), (021) e (-112) (JCPDS-ICDD- 37-1484,1995). A fase cúbica apresenta-se em menor proporção, distinguido pelo pico de difração (111) cúbico, assinalado por uma seta na Fig.V.3.2.8. Observa-se que a Z-300 apresenta maior proporção da fase cúbica em relação às outras amostras.

Relacionando os resultados obtidos da análise por DRX com as curvas de DSC da Fig.V.3.2.5, conclui-se que o pico exotérmico observado na faixa de temperatura de 350 a 450 °C, é atribuído à transformação da fase cúbica para a monoclinica, visto que, em temperaturas inferiores a esta faixa, as amostras se apresentaram na fase cúbica e acima desta faixa, predomina a fase monoclinica.

A calcinação das amostras a 1100 °C por 1 hora resultou na fase monoclinica pura (JCPDS-ICDD- 37-1484,1995) para todas as amostras, caracterizada pelas reflexões dos planos: (110), (-111), (110), (111), (200), (002), (021), (-112) e (201).

A Fig. V.3.2.9 mostra os difratogramas obtidos das amostras Z-25 e Z-300.

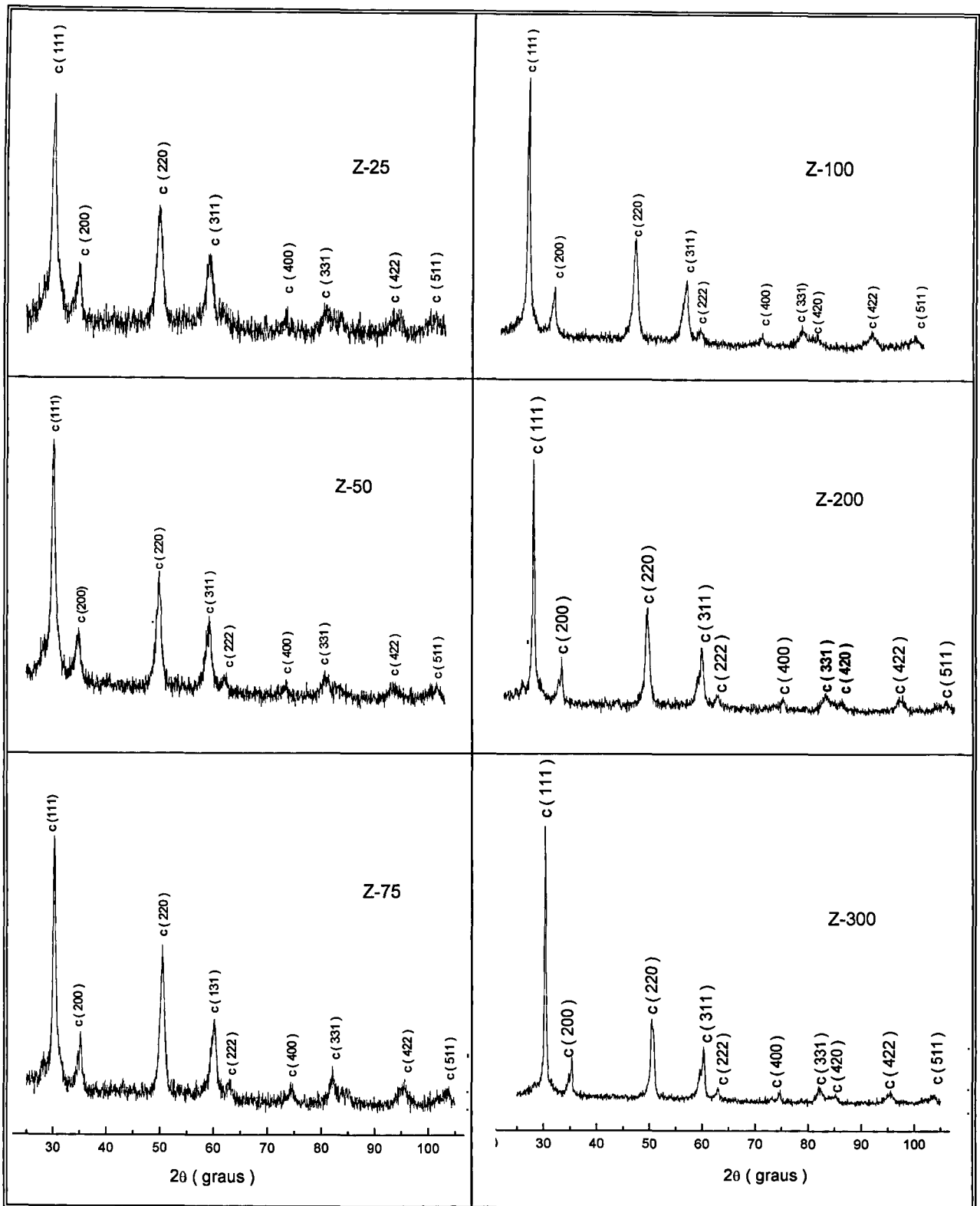


Figura V.3.2.7 - Difratomogramas das amostras Z-25, Z-50, Z-75, Z-100, Z-200 e Z-300 calcinadas a 300 °C por 1 hora.

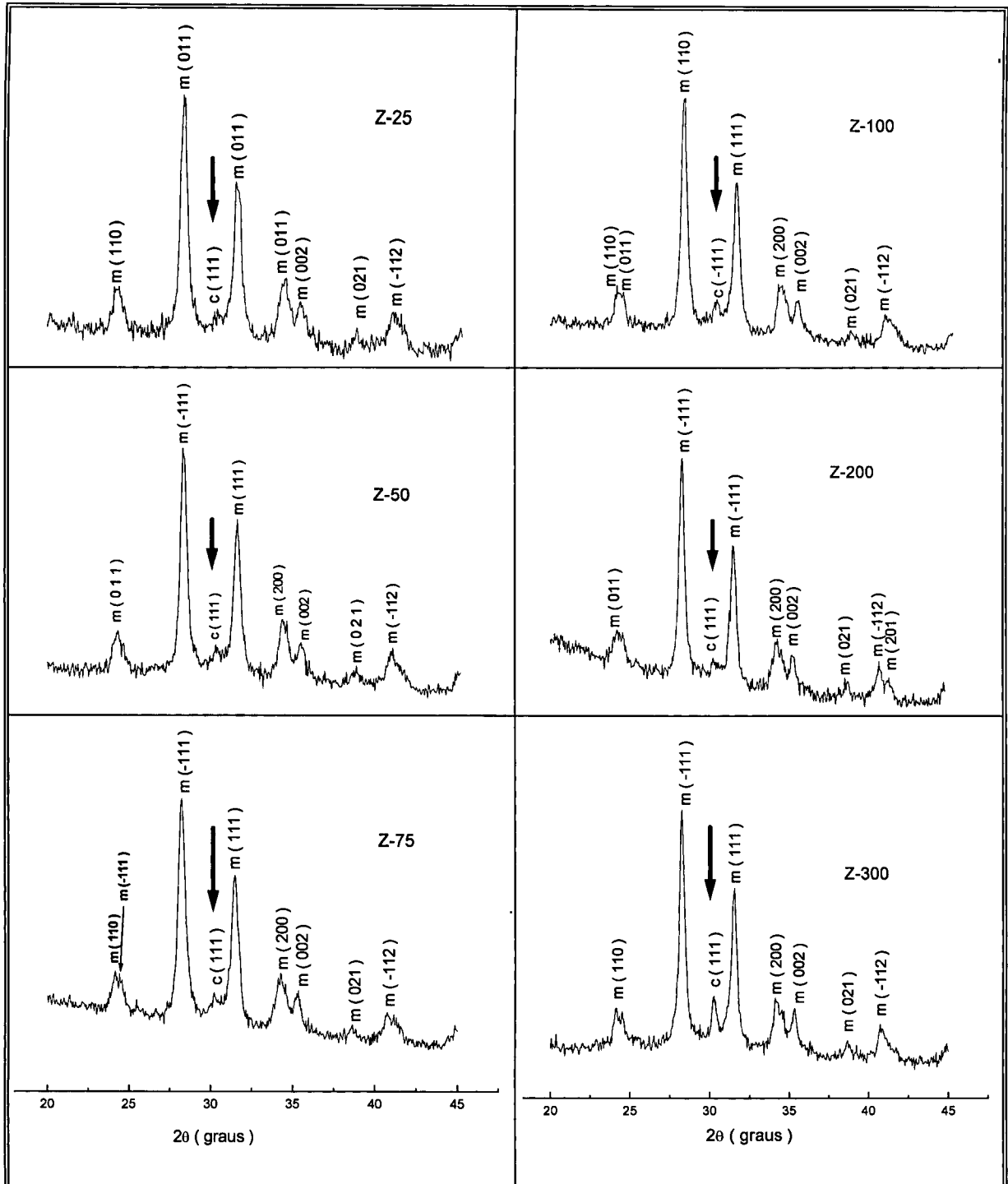


Figura V.3.2.8 - Difractogramas das amostras Z-25, Z-50, Z-75, Z-100, Z-200 e Z-300 calcinadas a 550 °C por 1 hora.

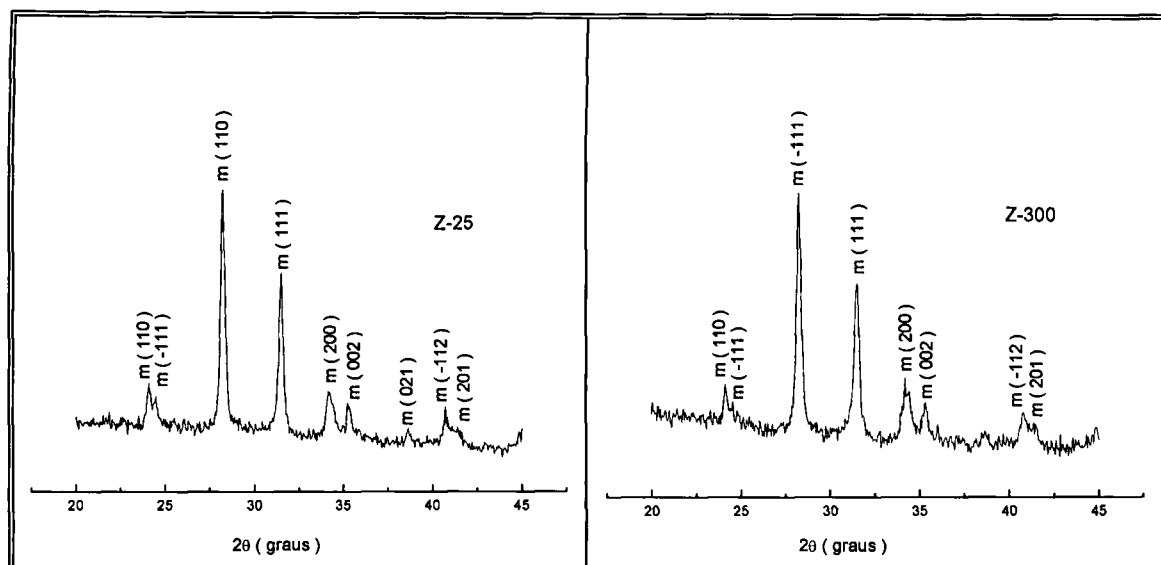


Figura V.3.2.9 - Difratomogramas das amostras Z-25 e Z-300 calcinadas a 1100 °C por 1 hora.

O mecanismo de formação das fases tetragonal e cúbica metaestáveis é explicado de várias maneiras em trabalhos na literatura. A estabilização destas fases metaestáveis depende do tamanho do cristalito¹¹³ e do processo de obtenção do pó¹¹⁴. A relação entre a fase cristalina da zircônia obtida por calcinação do produto de precipitação e os parâmetros do processo ainda é assunto de muita controvérsia.

DAVIS¹¹⁵ obteve a fase tetragonal por precipitação nos intervalos de pH entre 3 a 4 e entre pH 13 a 14. A fase monoclinica foi obtida em pHs intermediários entre estes dois intervalos. Entretanto, independente do pH, STEFANIC¹¹⁶ obteve as fases tetragonal e monoclinica, dependendo somente do tempo de moagem do hidróxido após a precipitação.

Verificou-se por difração de raios X^{49, 117} que o hidróxido de zircônio cristaliza-se inicialmente na forma tetragonal, por tratamento térmico, independente do pH no qual foi precipitado. Esta forma tetragonal pode ou não se transformar em monoclinica por resfriamento, dependendo do tamanho do cristalito.

Muitas hipóteses são apresentadas na literatura para explicar o mecanismo de estabilização da fase tetragonal metaestável. Entre os fatores utilizados para justificar estas hipóteses estão as similaridades estruturais existentes entre o composto inicial e a t-ZrO₂ (zircônia tetragonal)¹¹², a distorção da rede¹¹⁸, a pressão de vapor¹¹⁹ e as vacâncias de oxigênio¹²⁰.

A estabilização das fases tetragonal e cúbica em ZrO₂ nanocristalino ainda não foi completamente explicada e entendida.

ROY¹²¹ e RAY¹²² justificaram a estabilização da c-ZrO₂ utilizando a teoria do tamanho crítico de cristalito. ROY¹²¹ preparou c-ZrO₂ metaestável por coprecipitação em matriz polimérica. RAY¹²² obteve c-ZrO₂ por secagem da mistura de solução de nitrato de zirconilo com sacarose e PVA. Em ambos os trabalhos foram obtidos nanopartículas. Neste último, a fase cúbica pura apresentou-se estável até 500 °C.

MANOUCHER¹²³ preparou c-ZrO₂ com tamanho de cristalito de 50 a 140 Å, pela decomposição térmica do hidróxido ou carbonato de zircônio. Segundo ele, a fase cúbica transforma isotermicamente em tetragonal e depois em monoclinica pelo crescimento das partículas, quando submetidas ao tratamento térmico prolongado em temperaturas acima de 320 °C.

Os resultados obtidos na Fig. V.3.2.7 (todas as amostras apresentaram a predominância da fase cúbica) podem ser justificados principalmente pela semelhança entre a estrutura tetrâmera do oxiclreto de zircônio e a estrutura cúbica¹²⁴. Estes resultados foram obtidos da calcinação das amostras a 300 °C, porém não foi observado nenhum pico de cristalização nas curvas de DSC (Fig.V.3.2.5) até esta temperatura. Isto significa que a estrutura cúbica ou uma estrutura próxima à cúbica já existe no material antes da calcinação. Esta hipótese é reforçada pelo fato de que em todas as amostras foi observada inicialmente a fase cúbica. É importante ressaltar que, as soluções iniciais para todas as amostras foram obtidas a partir da diluição de uma mesma solução (ZrO₂ = 332,3 g L⁻¹) e segundo CLEARFIED¹²⁵, a estrutura tetrâmera no oxiclreto é muito estável e permanece intacta durante a hidrólise.

As curvas da variação da área superficial específica, em função da variação da concentração de ZrO_2 na solução de oxiclureto de zircônio, das amostras relacionadas na Tab.V.3.2.1, calcinadas a 550 e 850 °C, por 1 hora, são mostradas na Fig.V.3.2.10.

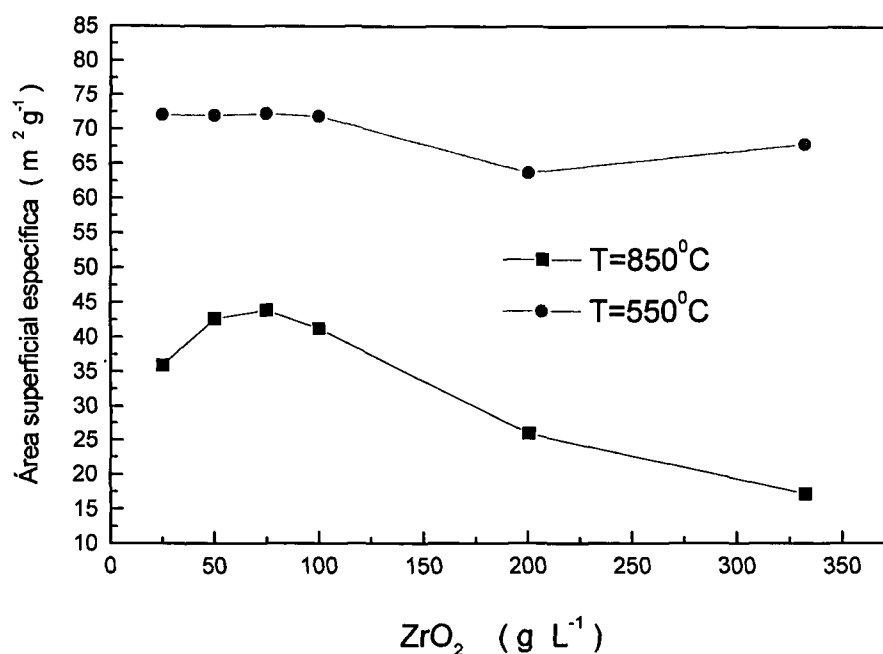


Figura V.3.2.10 - Área superficial específica de óxido de zircônio obtido por precipitação da zircônia hidrosa, a partir de NH_4OH 3M, em função da variação da concentração de ZrO_2 no oxiclureto de zircônio.

Pela Fig.V.3.2.10, observa-se que a área superficial específica, das amostras calcinadas a 850 °C, aumenta com o aumento de concentração de ZrO_2 , atingindo um valor máximo de $44 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, em concentração de $ZrO_2 = 75,5 \text{ g L}^{-1}$. Para concentrações maiores, a área de superficial específica é inversamente proporcional à concentração de ZrO_2 . Os produtos calcinados a 550 °C apresentaram valores de área superficial específica maiores em relação aos calcinados a 850 °C, na faixa de 63 a $73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A área superficial específica das amostras calcinadas a 550 °C encontra-se na faixa de 70 a $75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, para concentrações de ZrO_2 de até 100 g L^{-1} . A variação é pequena, de aproximadamente $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, a partir da concentração de 100 até $332,3 \text{ g L}^{-1}$.

Relacionando-se a perda de massa com a área superficial específica, observou-se que quanto maior a perda de massa, ou seja, liberação de água, maior a área obtida após a calcinação. Isto indica que a água está presente em micro-poros no gel de zircônia hidrosa, conforme a tese de Rijntan⁶⁷.

A Fig.V.3.2.11 relaciona a área superficial específica e diâmetro médio de partículas (determinado por difração a laser), em função da variação da concentração de ZrO_2 na solução inicial de precipitação.

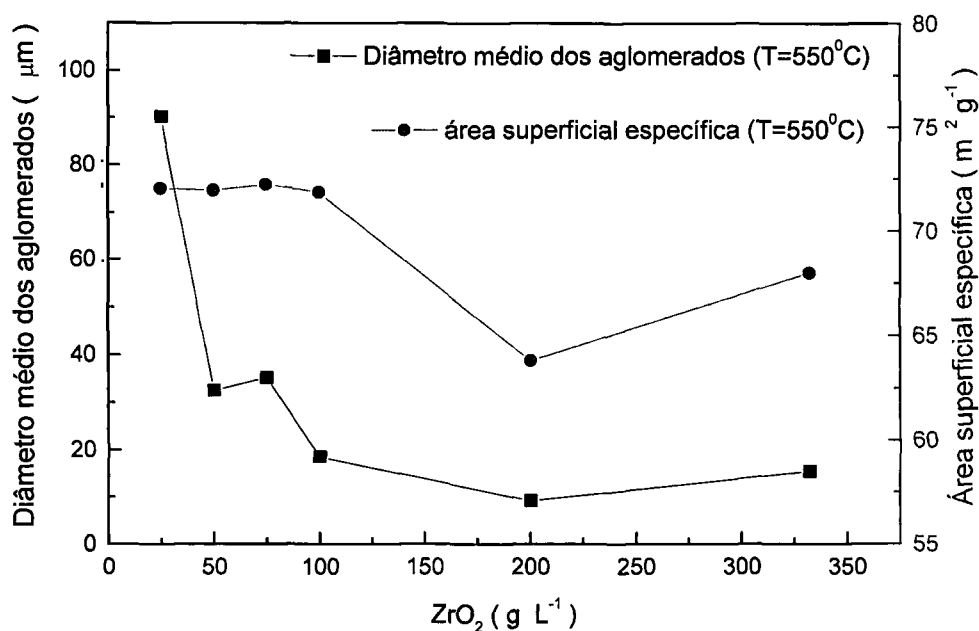


Figura V.3.2.11 - Diâmetro médio dos aglomerados e área superficial específica em função da variação da concentração de ZrO_2 , das amostras calcinadas a 550 °C e desagregadas em almofariz de ágata.

Observa-se que o diâmetro médio dos aglomerados é inversamente proporcional à concentração de ZrO_2 até 100,1 g L⁻¹, sendo que a área superficial específica apresenta-se praticamente constante. Para concentrações superiores a 100,1 g L⁻¹, a área superficial específica decresce de aproximadamente 10 m² g⁻¹, como anteriormente observado, e o diâmetro médio dos aglomerados se apresentou na faixa de 10 a 20 μm.

Verificou-se que para baixas concentrações de ZrO_2 (de 25,2 a 75,5 g L^{-1}), o material apresentou aglomerados rígidos e tamanhos macroscópicos da ordem de alguns milímetros, tendo aparência vítrea, como mostrado na Fig.V.3.2.12. Estes resultados e observações estão de acordo com os apresentados na literatura¹²⁶.

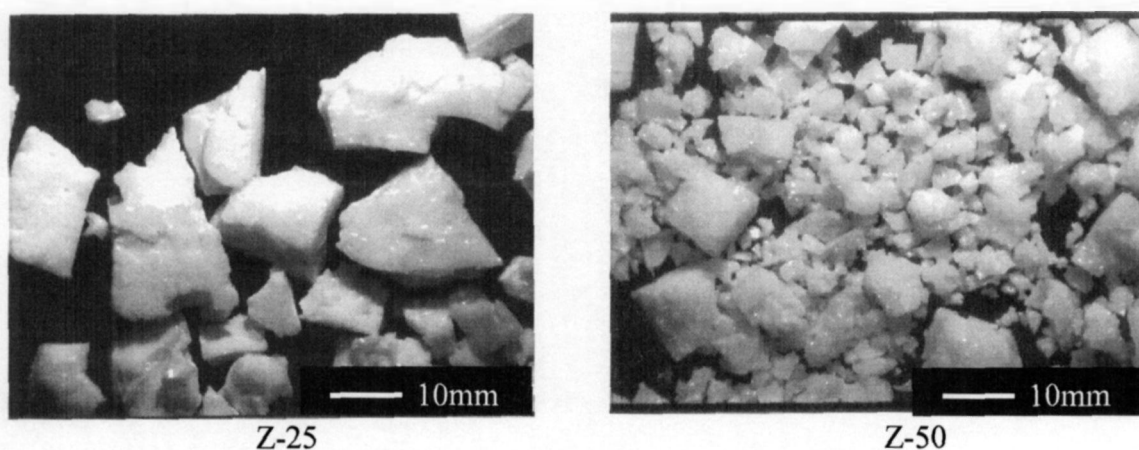


Figura V.3.2.12 – Morfologia dos aglomerados das amostras Z-25 e Z-50, calcinadas a 550 °C.

Os aspectos diferentes das amostras Z-25, Z-50 e Z-75 em relação às amostras Z-100, Z-200 e Z-300 são mostrados na Fig. V.3.2.13. As amostras Z-25, Z-50 e Z-75 apresentam aglomerados rígidos, como anteriormente visto, enquanto que as amostras Z-100, Z-200 e Z-300 apresentam-se na forma de um pó fino.

As perdas de massa verificadas nas amostras Z-25, Z-50 e Z-75, mostradas na Fig. V.3.2.1, justificam a característica de rigidez dos aglomerados nestas amostras. Isto porque, quanto maior a perda de massa, maior é a rigidez dos aglomerados³⁰. O estado de aglomeração da zircônia é consequência do tratamento de secagem e calcinação da zircônia hidrosa. Nestes processos, as pontes de hidrogênio da água que se encontra em pontos de contacto das partículas dão origem a uma força atrativa entre as mesmas, resultando na formação de aglomerados fortes⁴³. Quanto maior a hidratação da

amostra, maior é a concentração de pontes de hidrogênio, responsáveis por ligações fortes. Nas amostras Z-25, Z-50 e Z-75, a presença de aglomerados rígidos justifica os diâmetros médios maiores observados na Fig.V.3.2.11.

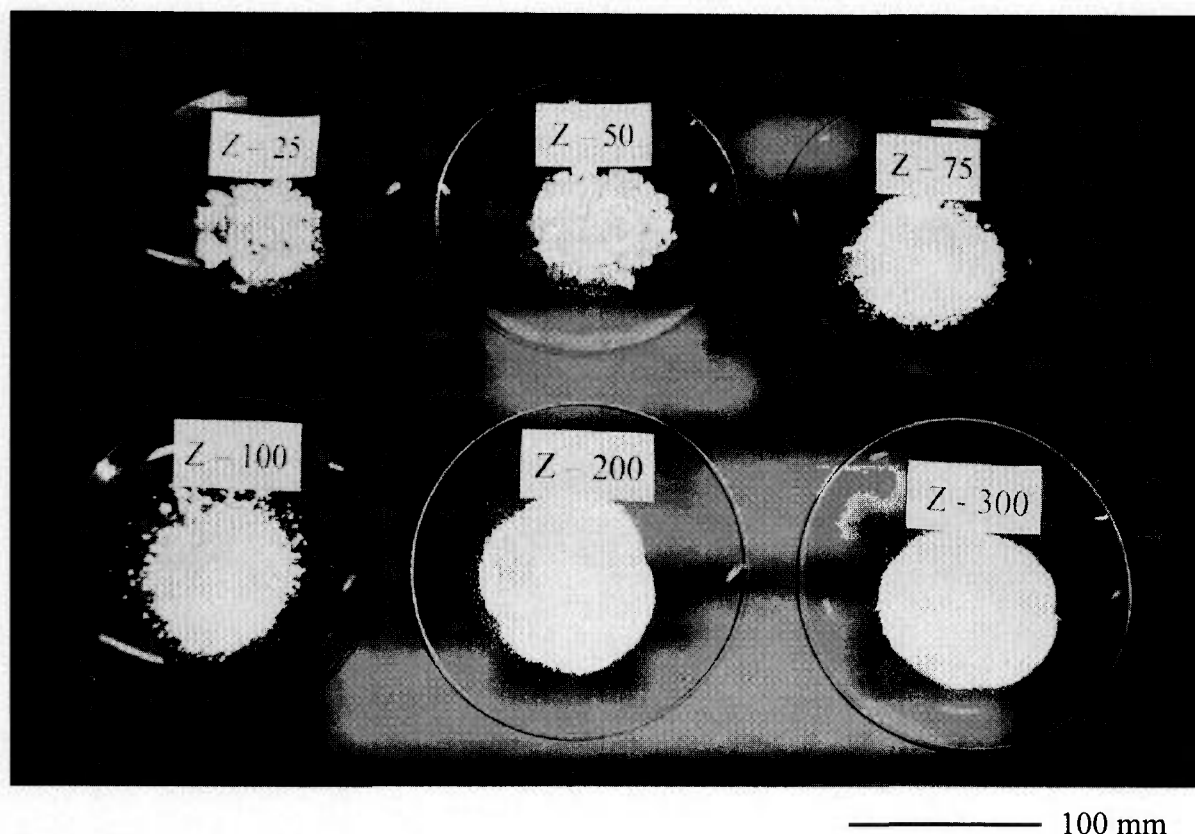


Figura V.3.2.13 - Amostras de zircônia hidrosa, Z-25, Z-50, Z-75, Z-100, Z-200 e Z300, calcinadas a 550^oC, obtidas por precipitação a partir de concentração de ZrO₂ de 25,2; 50,0; 75,5; 100,1; 200,2 e 332,2 g L⁻¹, respectivamente.

A Fig.V.3.2.14 mostra as micrografias obtidas por MEV (microscopia eletrônica de varredura) das amostras Z-25, Z-50, Z-75, Z-100, Z-200 e Z300, calcinadas a 550 °C. Observa-se que os aglomerados apresentam partículas não dispersas na amostra Z-25, Z-50 e Z-75, enquanto que nas amostras Z-100, Z-200 e Z-300 as partículas são dispersas uniformes e possuem dimensões nanométricas, justificando os valores de área superficial específica mostrados na Fig.V.3.2.11. Observa-se um crescimento das partículas nos aglomerados, da amostra Z-100 para a amostra Z-300, que está coerente com o decréscimo da área superficial específica, verificado na Fig.V.3.2.11.

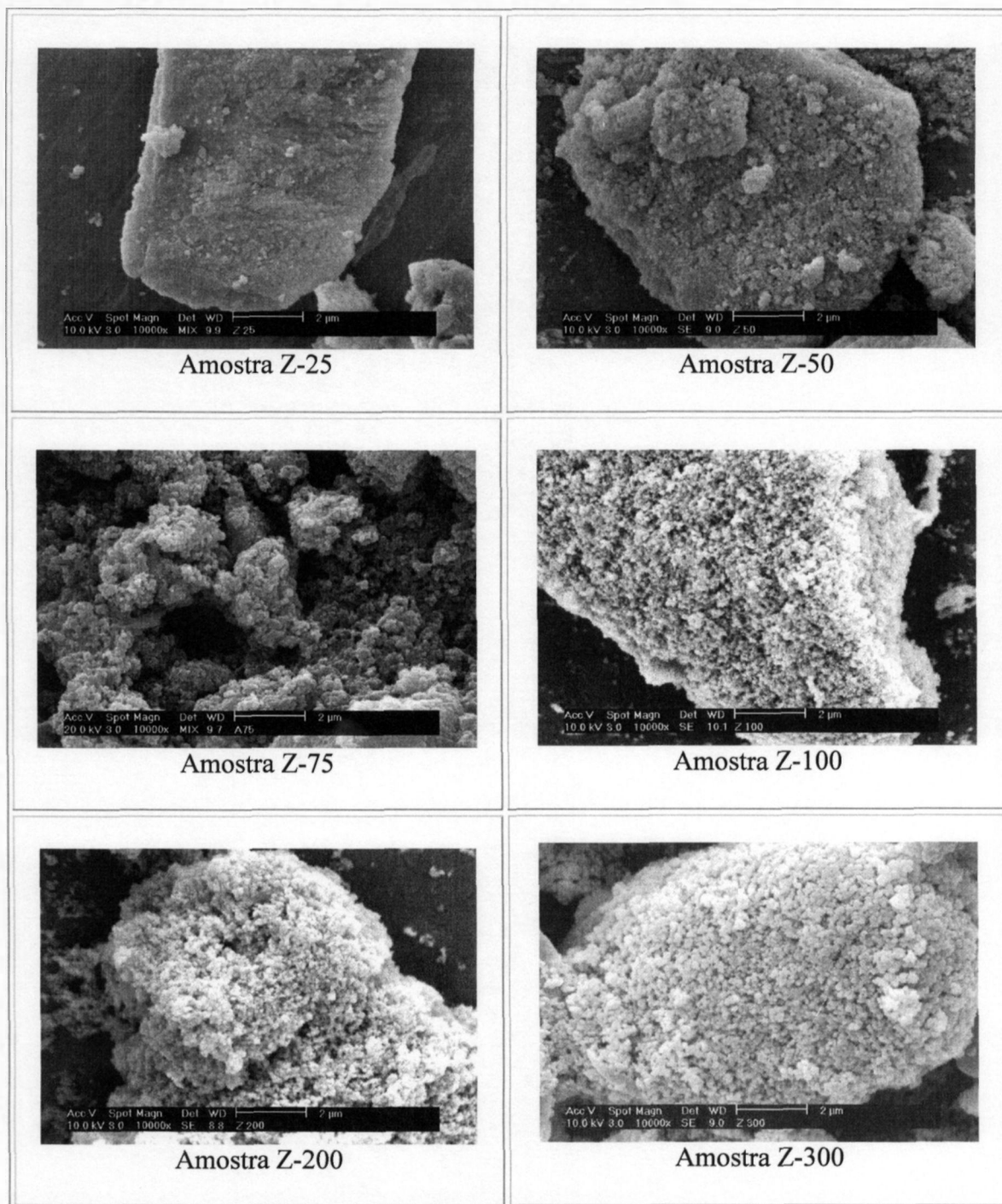


Figura V.3.2.14 - Micrografias obtidas por MEV das amostras de zircônia hidrosa calcinadas a 550 °C, obtidas por precipitação com a variação da concentração de ZrO_2 na solução de oxicloreto de zircônio: 25,0 g L⁻¹ (Amostra Z-25); 50,1 g L⁻¹ (Amostra Z-50); 74,98 g L⁻¹ (Amostra Z-75); 100,1 g L⁻¹ (Amostra Z-100); 200,2 g L⁻¹ (Amostra Z-200) e 332,3 g L⁻¹ (Amostra Z-300).

O grau de aglomeração das partículas nas amostras avaliado através do parâmetro de aglomeração (PA) (eq. IV.6.3.1) estão na Tab. V.3.2.2.

Tabela V.3.2.2 – Parâmetro de aglomeração calculado a partir de área superficial específica e diâmetro médio equivalente (D), em função da concentração de ZrO_2 na solução de oxiclreto inicial

Amostra	[ZrO_2] (g/L)	S^* ($m^2 g^{-1}$)	D_c^{**} (μm)	D (μm) ($\times 10^{-2}$)	ρ ($g cm^{-3}$)	PA ($\times 10^2$)
Z-25	25,0	72,04	90,25	15,74	5,65	61,22
Z-50	50,1	71,95	32,58	14,94	5,58	21,80
Z-75	74,98	72,24	35,24	14,97	5,55	23,55
Z-100	100,1	71,86	18,54	14,99	5,57	12,37
Z-200	200,2	63,82	9,14	17,25	5,45	5,30
Z-300	332,3	67,99	15,42	15,93	5,54	9,68

S^* = área superficial específica ($m^2 g^{-1}$),

D_c^{**} = diâmetro determinado pelo método de difração a laser (μm)

D = diâmetro médio de partícula calculado a partir da área superficial específica

ρ = densidade específica determinada por picnometria de hélio

O grau de aglomeração das partículas de um pó precursor é muito importante para o processamento cerâmico. Quanto menor o grau de aglomeração, melhor é o desempenho do pó no processo de sinterização, permitindo a obtenção de cerâmicas densas. É desejável que o pó precursor cerâmico apresente aglomerados fracos e pequenos. Esta característica é favorecida pelo menor grau de aglomeração.

Na Tab. V.3.2.2 os valores do parâmetro de aglomeração diminuí com o aumento da concentração de ZrO_2 , de até $200,2 \text{ g L}^{-1}$, e aumenta a partir desta até $332,3 \text{ g L}^{-1}$. Observa-se que a amostra Z-200 é a que apresenta menor PA, sendo então considerado um pó precursor de melhor qualidade.

É importante ressaltar que o valor do parâmetro de aglomeração é relativo, pois no seu cálculo são utilizados os valores de diâmetro médio equivalente (D_e) (determinado pela técnica de difração a laser) e diâmetro médio de partícula (D) (calculada a partir da área superficial específica). A determinação do diâmetro médio equivalente depende das condições de dispersão da amostra. A determinação do diâmetro médio da partícula, a partir da área superficial específica, depende da estrutura porosa ou não da amostra. Mesmo assim, o valor do parâmetro de aglomeração pode ser utilizado para comparar as amostras entre si.

V.4 - PÓS PRECURSORES DE ZrO_2 -MgO- Y_2O_3

Para a preparação de amostras de ZrO_2 -MgO- Y_2O_3 , as condições otimizadas nos itens anteriores foram utilizadas, ou seja, relação molar $[OH^-] / [Cl^-] = 4,4$ (Fig.V.2.3.1) e concentração de NH_4OH em torno de 3M e de ZrO_2 de 100 a 200 g L^{-1} (Fig. V.3.2.11).

É muito importante ressaltar que a relação $[OH^-] / [Cl^-] = 4,4$ assegura as melhores condições de precipitação do $Mg(OH)_2$ e utilização dos valores das concentrações de NH_4OH de aproximadamente 3M e de ZrO_2 de 100 a 200 g L^{-1} resultam em pós de óxidos com alta área superficial específica, partículas finas e aglomerados fracos (vide Fig. V.3.2.11 e Tab. V.3.2.2), que são características desejáveis para um pó precursor cerâmico, objetivos do presente trabalho.

A identificação das amostras de zircônia calcinada, por conveniência, foi àquela utilizada para identificar os coprecipitados (zircônia hidrosa - hidróxido de magnésio - hidróxido de ítrio) que as originaram.

V.4.1 - Definição das condições de lavagem, secagem e calcinação das amostras de $ZrO_2-MgO-Y_2O_3$

Preparou-se uma amostra de zircônia com teor de MgO 7,8%, seguindo o procedimento descrito no item IV.7. A Tab.V.4.1.1. apresenta os resultados de área superficial específica (BET) e valores de diâmetro médio dos aglomerados, determinado por QELS (*Quasi Elastic Light Scattering*), e de diâmetro médio dos aglomerados calculado, utilizando-se os valores da área superficial específica e da densidade do pó (determinado por picnometria), das amostras calcinadas a 850 °C .

Tabela V.4.1.1 - Área superficial específica e diâmetro médio dos aglomerados da amostra ZMY-00 (ZrO_2 com MgO 7,8 mol %) lavada com diferentes álcoois e diferentes modos de secagem e calcinada a 850⁰ C.

Amostra	Modo de secagem/álcool	Área superficial específica ($m^2 g^{-1}$)	Diâmetro médio dos aglomerados determinado por QELS (nm)	Diâmetro médio dos aglomerados determinado por área superficial específica* (nm)
ZMY00-EE	Estufa /Etanol	30,62	32,5	33,8
ZMY00-EI	Estufa / Isopropanol	34,59	40,2	29,9
ZMY00-EB	Estufa / Butanol	33,84	38,7	30,6
ZMY00-RE	Roto-evaporador / Etanol	32,21	31,9	32,1
ZMY00-RI	Roto-evaporador / Isopropanol	43,94	43,1	23,5
ZMY00-RB	Roto-evaporador / Butanol	42,24	25,7	24,5

(*calculado utilizando-se a equação IV.6.3.2; $D= 6/ (S \cdot \rho)$ onde , D é o diâmetro, S a área superficial específica determinada por BET e ρ a densidade específica)

Os resultados mostrados na Tab. V.4.1.1 indicam que, para todas as amostras, a secagem em roto-evaporador resulta em maior área superficial específica. A amostra, ZMY00-RB, lavada com butanol apresentou melhores resultados, isto é, maior área superficial específica e menor diâmetro médio dos aglomerados. Apesar disso, optou-se pela lavagem com álcool isopropílico, para a preparação de pós precursores de $ZrO_2-MgO-Y_2O_3$, pois apresentou resultado de área superficial específica semelhante à amostra lavada com butanol e também por ser, o álcool isopropílico, mais facilmente eliminado por calcinação do coprecipitado.

A temperatura de calcinação das amostras coprecipitadas foi definida em 550 °C, pelos resultados de análise termogravimétrica. A Fig. V.4.1.1 mostra a curva termogravimétrica da amostra ZMY-00, onde se verifica que não ocorre variação considerável de massa a partir de 500 °C.

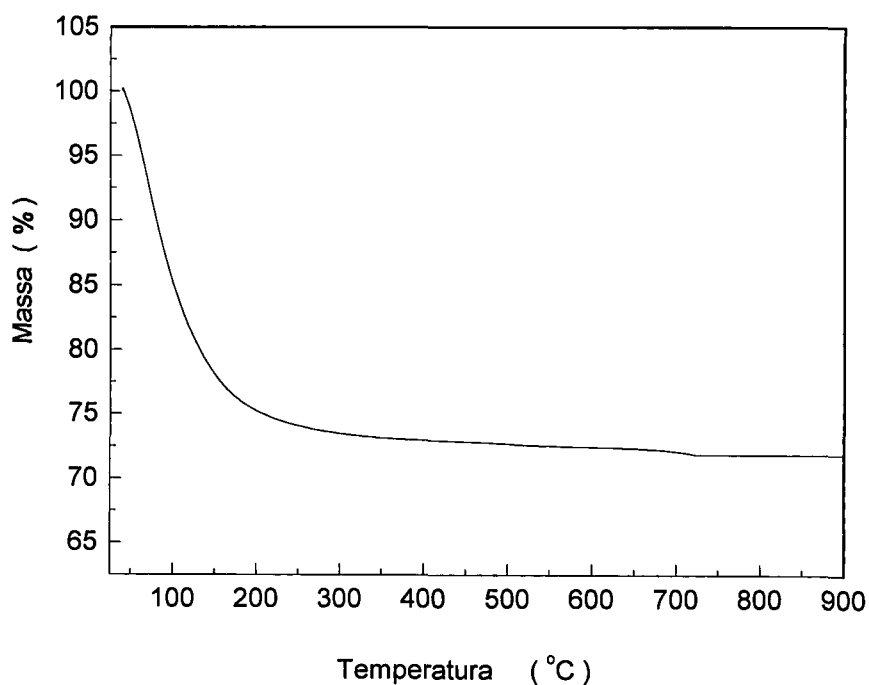


Figura V.4.1.1- Curva da análise termogravimétrica da amostra ZMY-00.

Portanto as amostras de $ZrO_2-MgO-Y_2O_3$ coprecipitadas foram lavadas com isopropanol, secas em roto-evaporador e calcinadas a 550 °C por 1h.

V.4.2 – Composição e caracterização dos pós de ZrO_2 -MgO - Y_2O_3

Amostras de ZrO_2 -MgO- Y_2O_3 foram preparadas, conforme o procedimento descrito no item IV.7 e condições de lavagem (isopropanol), secagem (em roto-evaporador) e calcinação (550 °C) definidas no item V.4.1.

A composição química das soluções precursoras da precipitação (cloreto de zirconilo, cloreto de magnésio e cloreto de ítrio) e das amostras coprecipitadas, está na Tab. V.4.2.1.

Tabela V.4.2.1 – Composição das soluções mistura precursora da precipitação e das amostras coprecipitadas

Amostra	Composição da solução precursora da precipitação		Composição dos coprecipitados (ZrO_2 -MgO- Y_2O_3)	
	$\frac{[MgO]}{[ZrO_2]^*}$ (mol %)	$\frac{[Y_2O_3]}{[ZrO_2]^*}$ (mol %)	$\frac{[MgO]}{[ZrO_2]^*}$ (mol %)	$\frac{[Y_2O_3]}{[ZrO_2]^*}$ (mol %)
ZMY-00	8,93	0,00	8,42	0,00
ZMY-10	9,00	1,11	8,42	0,99
ZMY-14	8,95	1,58	8,07	1,46
ZMY-18	8,51	2,04	7,91	1,86
ZMY-22	8,45	2,48	7,73	2,25
ZMY-26	8,65	2,95	8,17	2,70
ZMY-30	8,28	3,43	7,52	3,16

$$[ZrO_2]^* = [ZrO_2] + [HfO_2]$$

Os rendimentos de obtenção de MgO e Y₂O₃ no coprecipitado de ZrO₂-MgO-Y₂O₃ encontram-se na Tab. V.4.2.2.

Tabela V.4.2.2 - Rendimento de obtenção de MgO e Y₂O₃ no coprecipitado de ZrO₂-MgO-Y₂O

Amostra	Rendimento de MgO (%)	Rendimento de Y ₂ O ₃ (%)
ZMY-00	94,3	--
ZMY-10	93,6	89,2
ZMY-14	90,2	92,4
ZMY-18	92,9	91,2
ZMY-22	91,5	90,7
ZMY-26	94,4	91,5
ZMY-30	90,8	92,1

Os rendimentos obtidos na Tab. V.4.2.2 indicam que o processo estabelecido no presente trabalho se mostra adequado na obtenção de coprecipitado de ZrO₂-MgO- Y₂O₃, com bom rendimento de precipitação: de 90 a 94 % para MgO e de 89 a 92 % para Y₂O₃.

A composição molar de MgO e Y₂O₃, nas amostras coprecipitadas, encontra-se relacionada na Tab.V.4.2.3. A amostra ZMY-00 representa a amostra sem adição de ítria, nas demais o Y₂O₃, está presente na faixa de 1 a 3 % mol.

Tabela V.4.2.3 – Composição molar das amostras coprecipitadas de ZrO_2 - MgO - Y_2O_3

Amostra	$\frac{[MgO]}{[OT]}$ (mol %)	$\frac{[Y_2O_3]}{[OT]}$ (mol %)	$\frac{[MgO]+[Y_2O_3]}{[OT]}$ (mol %)	$\frac{[Y_2O_3]}{[MgO]}$ (mol %)
ZMY-00	7,8	0	7,8	0
ZMY-10	7,7	0,9	8,6	10,5
ZMY-14	7,4	1,3	8,7	15,3
ZMY-18	7,2	1,7	8,9	19,0
ZMY-22	7,0	2,0	9,1	22,5
ZMY-26	7,4	2,4	9,8	24,9
ZMY-30	6,8	2,9	9,7	29,6

$$[OT] = [ZrO_2] + [HfO_2] + [MgO] + [Y_2O_3]$$

Com o objetivo de comparar as duas técnicas de determinação da distribuição granulométrica, QELS (Quasi Elastic Light Scattering) e difração a laser, as amostras foram analisadas utilizando ambas as técnicas.

Na Fig.V.4.2.1 e Fig.4.2.2 encontram-se os resultados de análise da distribuição granulométrica das amostras, pela técnica do QELS (Quasi Elastic Light Scattering - *ZetaPlus da Brookhaven Instruments Corporation*), antes e após a moagem, respectivamente.

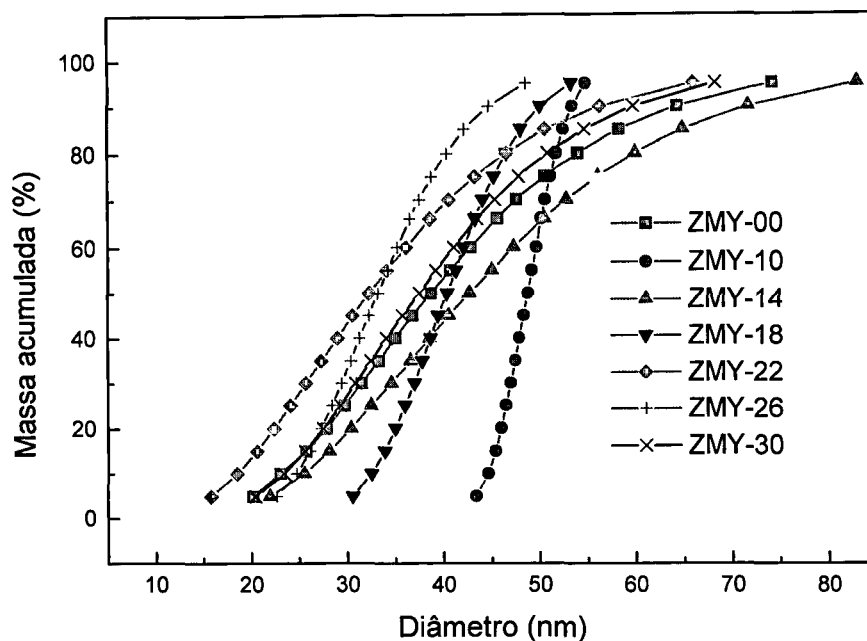


Figura V.4.2.1 – Distribuição granulométrica, obtida pela técnica de QELS (*Quasi Elastic Light Scattering*), das amostras calcinadas a 550 °C, antes da moagem.

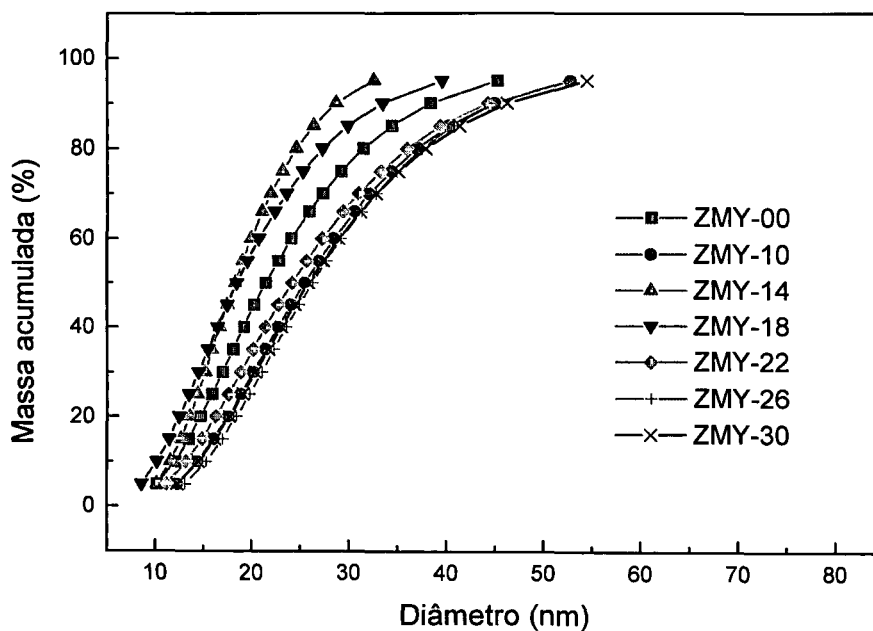


Figura V.4.2.2 – Distribuição granulométrica, obtida pela técnica de QELS (*Quasi Elastic Light Scattering*), das amostras calcinadas a 550 °C após a moagem, em moinho de alta energia, por 4 horas.

Verifica-se a partir das curvas de distribuição granulométrica, que mesmo antes da moagem, as amostras são constituídas de aglomerados muito finos com tamanho médio na faixa de 32 a 49 nm, observado na Fig.V.4.2.1. Após a moagem, o tamanho médio dos aglomerados diminuiu para a faixa de 19 a 27 nm, verificado na Fig.V.4.2.2.

Comparando-se a Fig. V.4.2.1 com a Fig.V.4.2.2 conclui-se que o processo de moagem, além de diminuir o tamanho médio dos aglomerados, promove o estreitamento da distribuição granulométrica e uniformiza as características das amostras, possibilitando a reprodutibilidade do processo de síntese estabelecido no trabalho. Isto ocorreu principalmente nas amostras ZMY-00, ZMY-14, ZMY-22 e ZMY-30.

Os resultados de análise granulométrica, obtidos pela técnica de difração a laser (*CILAS 1064 Liquid*), das amostras calcinadas a 550 °C e moídas, estão na Fig.V.4.2.3.

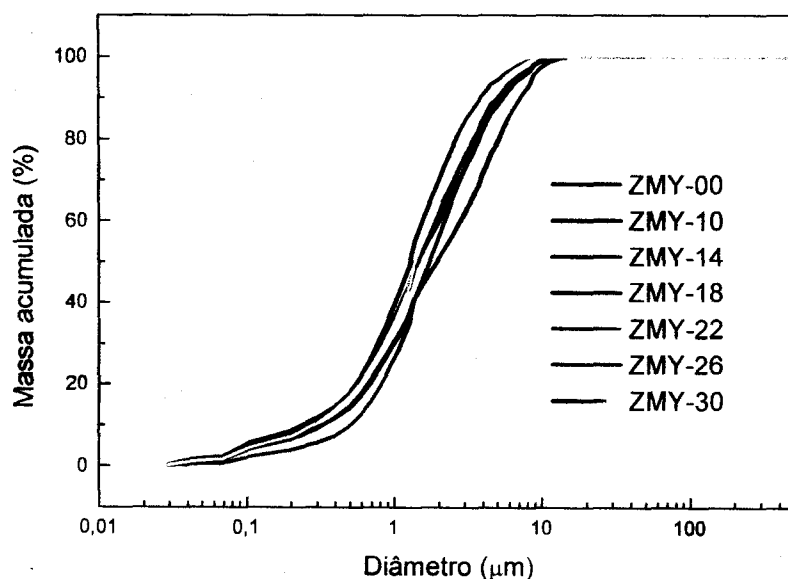


Figura V.4.2.3 - Distribuição granulométrica, obtida pela técnica de difração a laser, das amostras calcinadas a 550 °C e moídas em moinho de alta energia por 4 horas.

O tamanho médio dos aglomerados obtido por difração a laser está na faixa de 1,3 a 2,2 μm (Fig. V.4.2.3), para todas as amostras. As curvas mostram que as amostras são constituídas de aglomerados, numa distribuição mono-modal em uma ampla faixa de tamanho, de 0,05 a 10 μm . Os tamanhos dos aglomerados obtidos por QELS são menores em relação aos determinados pela técnica de difração a laser (CILAS). Isto é devido ao fato de que na técnica por QELS, cada amostra foi preparada determinando-se a melhor condição de dispersão para análise, enquanto que na técnica de difração, seguiu-se, para todas as amostras, um procedimento de rotina, que consistiu na dispersão aquosa da amostra utilizando hexametáfosfato de sódio como dispersante. Apesar da técnica de difração possuir um limite de detecção de 0,18 μm , ela pode ser utilizada para comparar as amostras entre si.

As micrografias obtidas por MEV das amostras calcinadas a 550 $^{\circ}\text{C}$ estão na Fig.V.4.2.4 e Fig. V.4.2.5 que confirmam a presença de aglomerados e partículas submicrométricas, concordando com os resultados de análise de distribuição granulométrica apresentados na Fig. V.4.2.1 e Fig. V.4.2.2.

As micrografias apresentadas na Fig.V.4.2.4 e Fig. V.4.2.5 mostram aglomerados de morfologia arredondada com partículas finas (submicrométricas) e de aparência não rígida. Estas características são semelhantes às das amostras Z-100 e Z-200 (que foram preparadas em condições semelhantes de precipitação) apresentadas na Fig.V.3.2.15, indicando a reprodutibilidade do processo definido no presente trabalho.

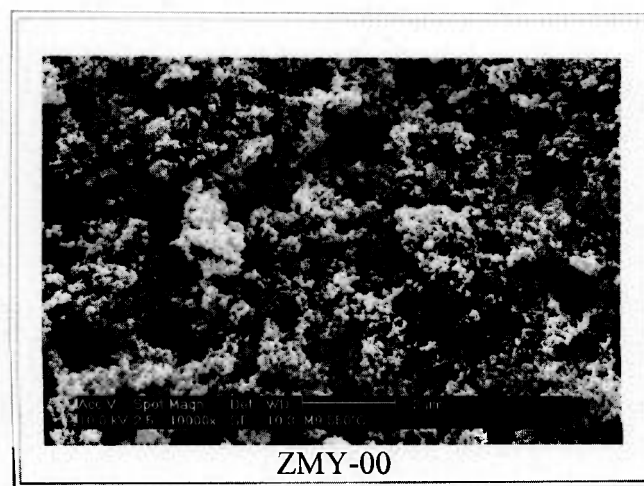


Figura V.4.2.4 – Micrografia, obtida por MEV, da amostra ZMY-00 calcinada a 550 $^{\circ}\text{C}$.

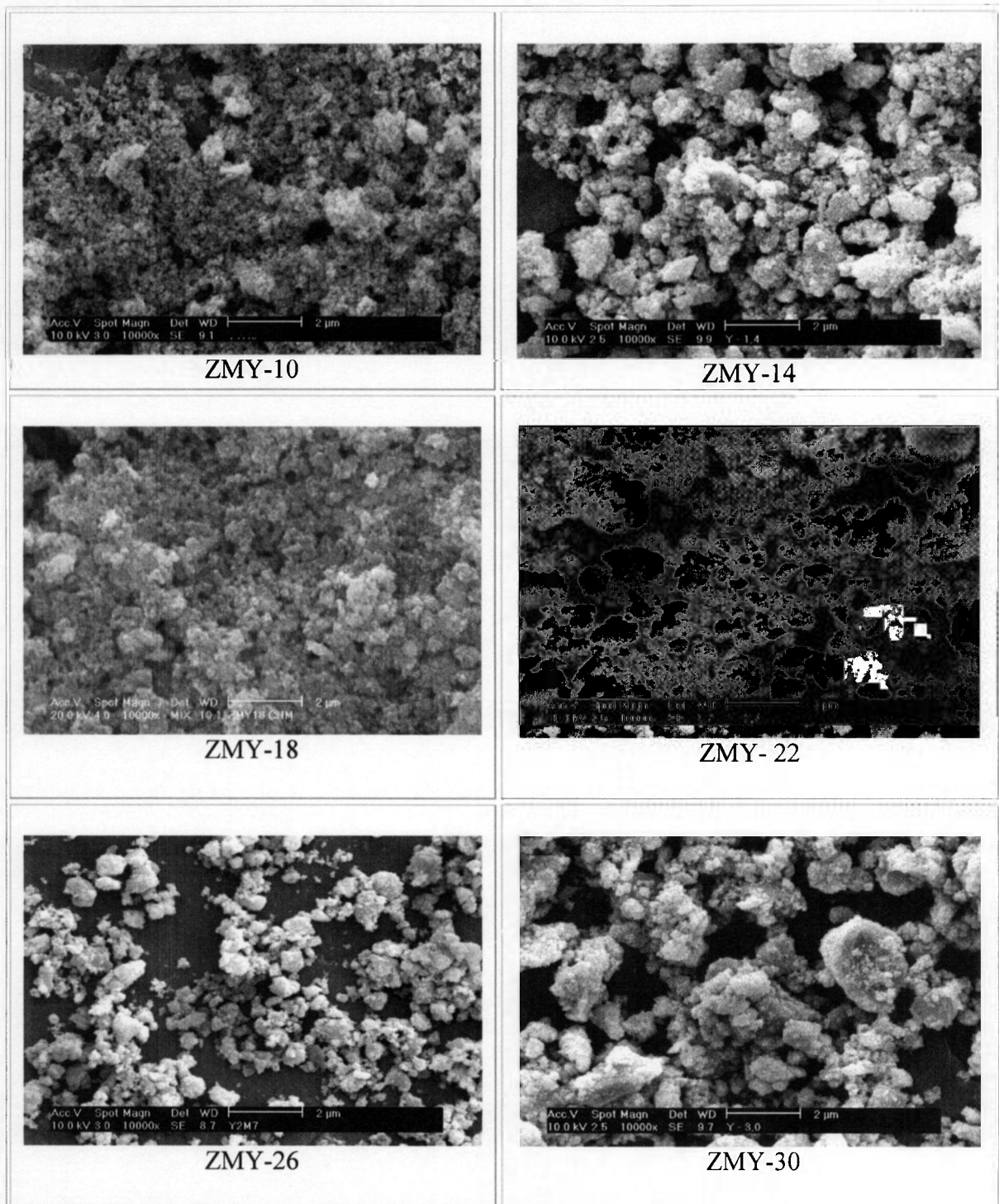


Figura V.4.2.5 – Micrografias, obtidas por MEV, das amostras ZMY-10, ZMY-14, ZMY-18, ZMY-22, ZMY-26 e ZMY-30, calcinadas a 550 °C por 1h.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), das amostras ZMY-00 e ZMY-18 observadas na Fig. V.4.2.6 mostram que as partículas apresentam dimensões da ordem de 20 nm, confirmando os resultados da análise da distribuição granulométrica, apresentados na Fig. V.4.2.2, na qual foi observado que o tamanho médio das partículas se encontra na faixa de 19 a 27 nm.

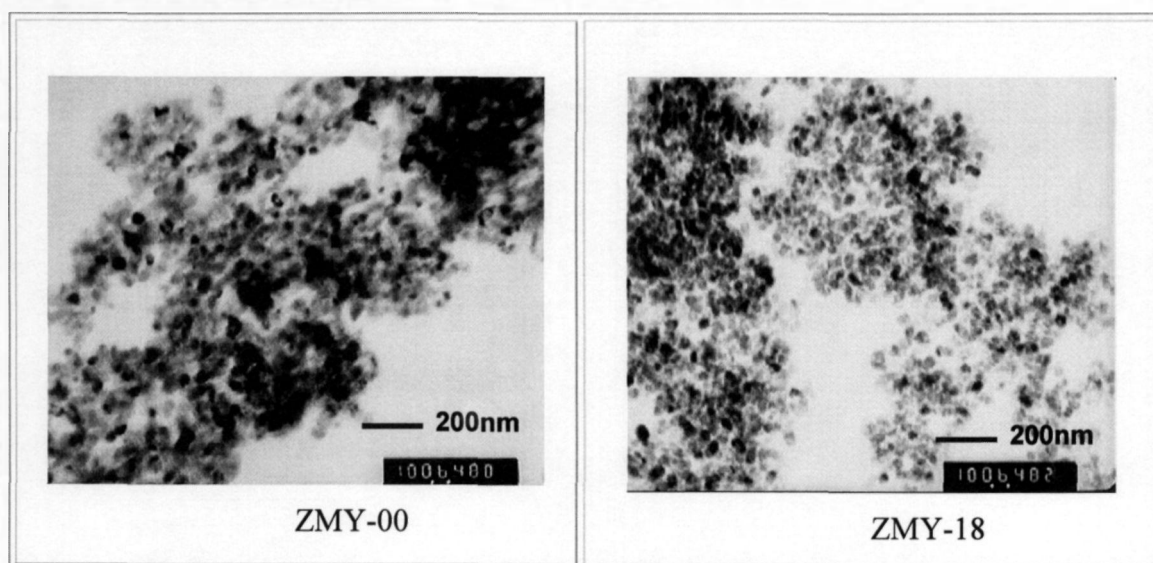


Figura V.4.2.6 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras ZMY-00 e ZMY-18, calcinadas a 550 °C.

Os valores de área superficial específica, obtidos pelo método BET, relacionados na Tab.V.4.2.4, se encontram na faixa de 60 a 80 m² g⁻¹, indicando que os pós preparados apresentam boa reatividade.

Tabela V.4.2.4 – Área superficial específica determinada pelo método BET das amostras calcinadas a 550°C

Amostra	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)
ZMY-00	64,8
ZMY-10	72,6
ZMY-14	60,1
ZMY-18	80,1
ZMY-22	63,3
ZMY-26	70,1
ZMY-30	74,1

A análise de fases cristalinas por difração de raios X (Fig.V.4.2.7) indicou que em todas as amostras a fase cúbica é a predominante, porém a ZMY-00, que não contém ítria, apresenta também a fase monoclinica, que foi caracterizado pelos picos 2 θ em 28,2 (110) e 31,5 (111). Estes resultados mostram que a adição de Y₂O₃ no sistema ZrO₂-MgO inibe a formação da fase monoclinica. Em todas as amostras não foram observados picos de padrão de difração de Y₂O₃ ou MgO puros, indicando a boa homogeneidade química das amostras.

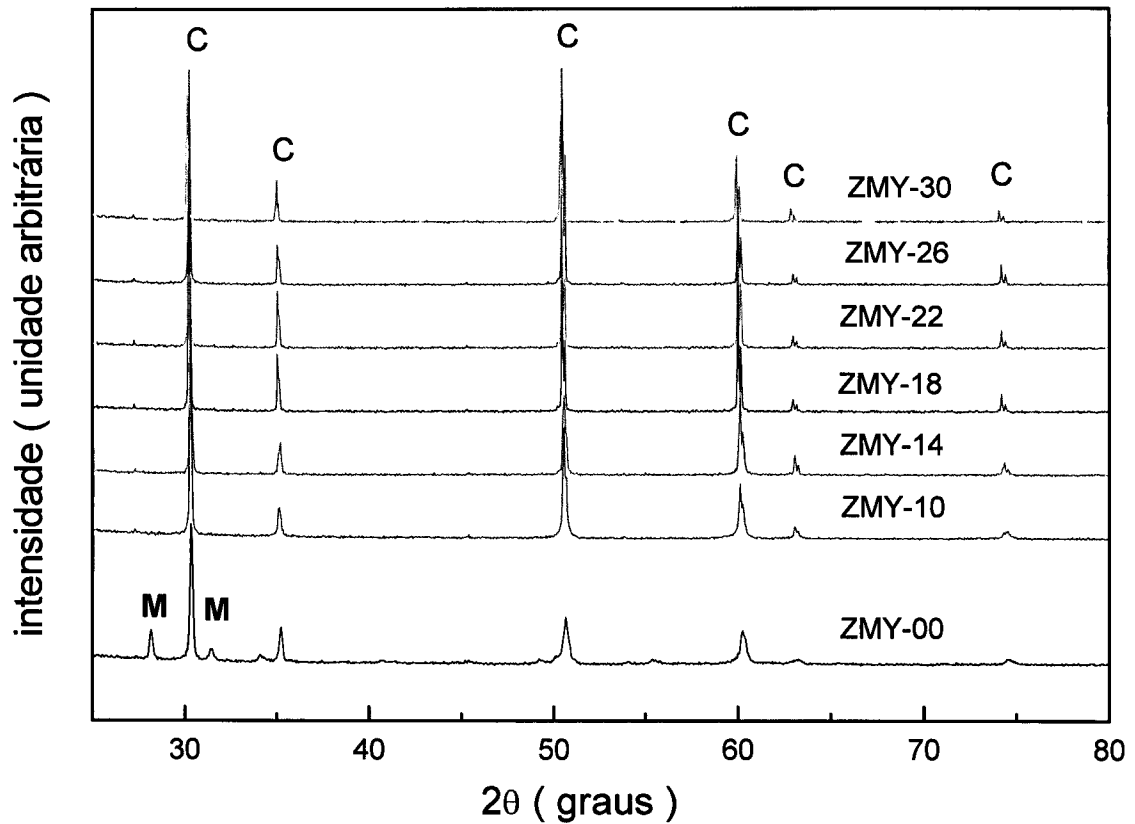


Figura V.4.2.7 – Difratoogramas de raios X das amostras ZMY-00, ZMY-10, ZMY-14, ZMY-18, ZMY-22, ZMY-26 e ZMY-30, de pós de ZrO_2 - MgO - Y_2O_3 , calcinados a 550 °C por 1h, indicando a presença da fase monoclinica (M) e fase cúbica (C).

V.5 – PROCESSAMENTO CERÂMICO

Os pós preparados e caracterizados no item V.4 foram submetidos à sinterização. Inicialmente definiu-se a temperatura de sinterização e pressão de compactação para a conformação dos pós. Seguiu-se então a sinterização das amostras nas condições estabelecidas, caracterização micro-estrutural e avaliação das propriedades mecânicas dos corpos cerâmicos.

A identificação das amostras de zircônias sinterizadas, por conveniência, foi a mesma utilizada para identificar os respectivos pós precursores.

V.5.1- Definição da temperatura de sinterização

A curva de retração linear da amostra teste de ZrO_2 -MgO- Y_2O_3 , é apresentada na Figura V.5.1.1. A retração inicia-se em torno de 900 °C, sendo que a máxima ocorre em 1500 °C.

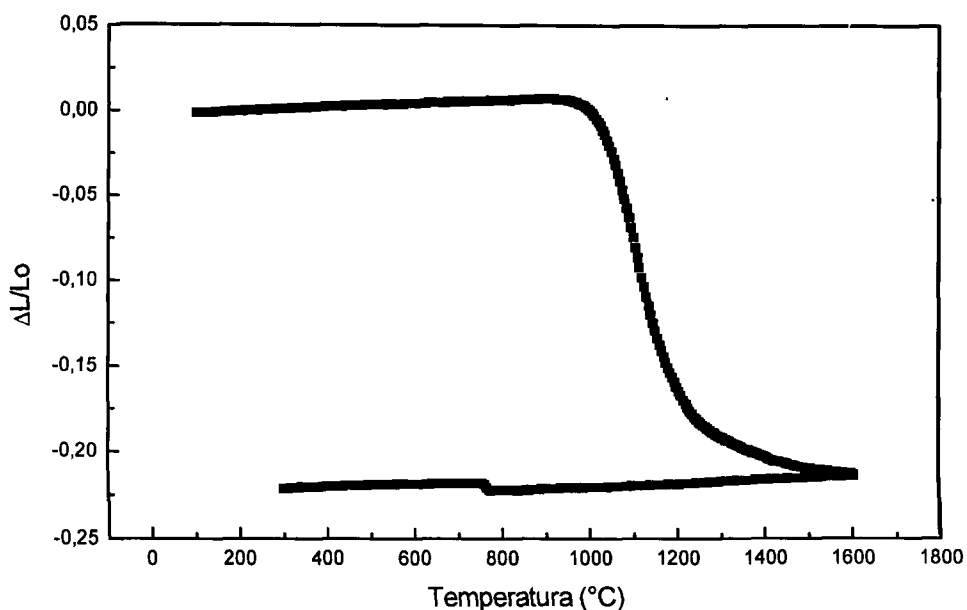


Figura V.5.1.1 – Curva de retração linear de uma amostra teste de ZrO_2 -MgO- Y_2O_3 em função da temperatura.

Pela análise dilatométrica, adotou-se 1500 °C como temperatura de sinterização para o prosseguimento do trabalho.

V.5.2 - Definição da pressão de compactação

Com a finalidade de definir a pressão de compactação para o processamento cerâmico, prepararam-se pastilhas de diâmetro e espessura de 10 mm, com uma amostra teste de ZrO_2 -MgO- Y_2O_3 , variando-se a pressão uniaxial de compactação, de 31 a 147 Mpa. Em seguida as pastilhas foram sinterizadas a 1500 °C por 1 h. Os resultados de densidade, determinadas pelo método do princípio de Archimedes, das pastilhas sinterizadas, estão na Tab. V.5.2.1.

Tabela V.5.2.1- Densidade hidrostática de uma amostra teste de ZrO_2 -MgO- Y_2O_3 sinterizada a 1500 °C por 1 h.

Pressão de compactação (MPa)	Densidade (g cm ⁻³)
31	5,27
49	5,39
73	5,46
98	5,50
147	5,35

Pela Tab. V.5.2.1, a melhor densificação da amostra sinterizada foi obtida por pressão de compactação de 98 Mpa. Portanto, esta pressão foi adotada para o prosseguimento do trabalho.

V.5.3- Sinterização e caracterização das amostras de ZrO_2 -MgO- Y_2O_3

Para a caracterização mecânica das cerâmicas obtidas a partir de pós precursores de ZrO_2 -MgO- Y_2O_3 (Tab.V.4.2.3), prepararam-se pastilhas destes pós, por compactação uniaxial com pressão de 98 MPa, e estas foram sinterizadas a 1500 °C por 1 hora.

Na Fig. V.5.3.1 é mostrada a micrografia da amostra ZMY-00 sinterizada. Uma microestrutura típica das cerâmicas do tipo Mg-PSZ é observada, apresentando uma distribuição bi-modal de tamanho de grão. Os grãos maiores ($c-ZrO_2$) são circundados por grãos menores ($m-ZrO_2$).

Os grãos de $m-ZrO_2$ na microestrutura da Mg-PSZ apresentam características de fase tetragonal transformada ($t \rightarrow m$), onde pode ser observada a superfície (banded structure)¹²⁷ típica devido a formação de maclas¹⁰⁶ no processo de resfriamento, após a sinterização. Em uma outra micrografia da mesma amostra, apresentada na Fig.V.5.3.2 pode ser observada esta característica.

Grãos de $c-ZrO_2$ contendo precipitados alongados de fase tetragonal ($t-ZrO_2$) também são característicos da microestrutura das cerâmicas do tipo Mg-PSZ¹²⁸. A microestrutura da ZMY-00 também apresentou esta característica, como pode ser observada na Fig. V.5.3.3.



Figura V.5.3.1- Micrografia obtida por MEV da superfície polida e submetida ao ataque térmico, da amostra ZMY-00 sinterizada a 1500 °C por 1h, indicando os grãos de $c-ZrO_2$ e $m-ZrO_2$.

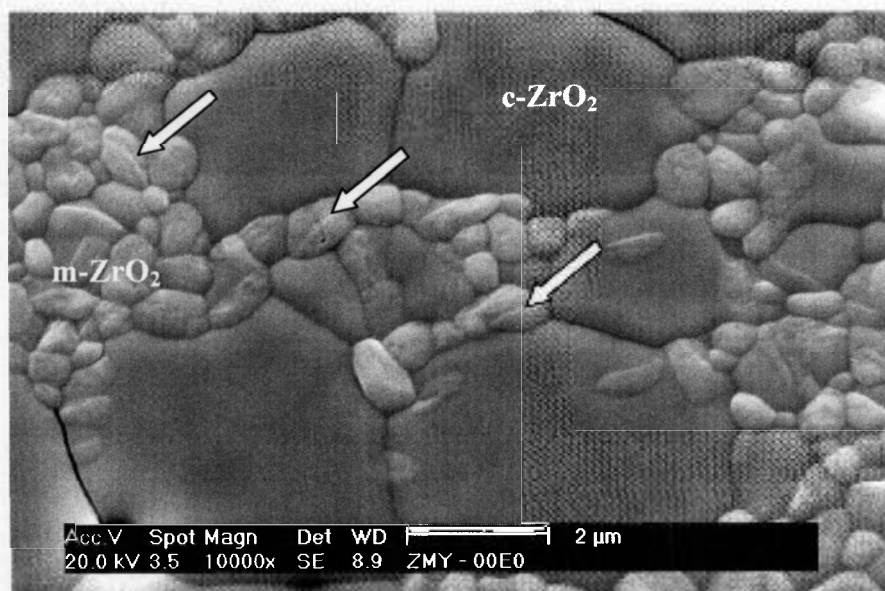


Figura V.5.3.2 - Micrografia obtida por MEV da superfície polida e submetida ao ataque térmico, da amostra ZMY-00 sinterizada a 1500 °C por 1h, mostrando a diferença na morfologia dos grãos de $m\text{-ZrO}_2$ (grãos menores) e $c\text{-ZrO}_2$ (grãos maiores), destacando a microestrutura típica de formação de maclas, indicadas com as setas.

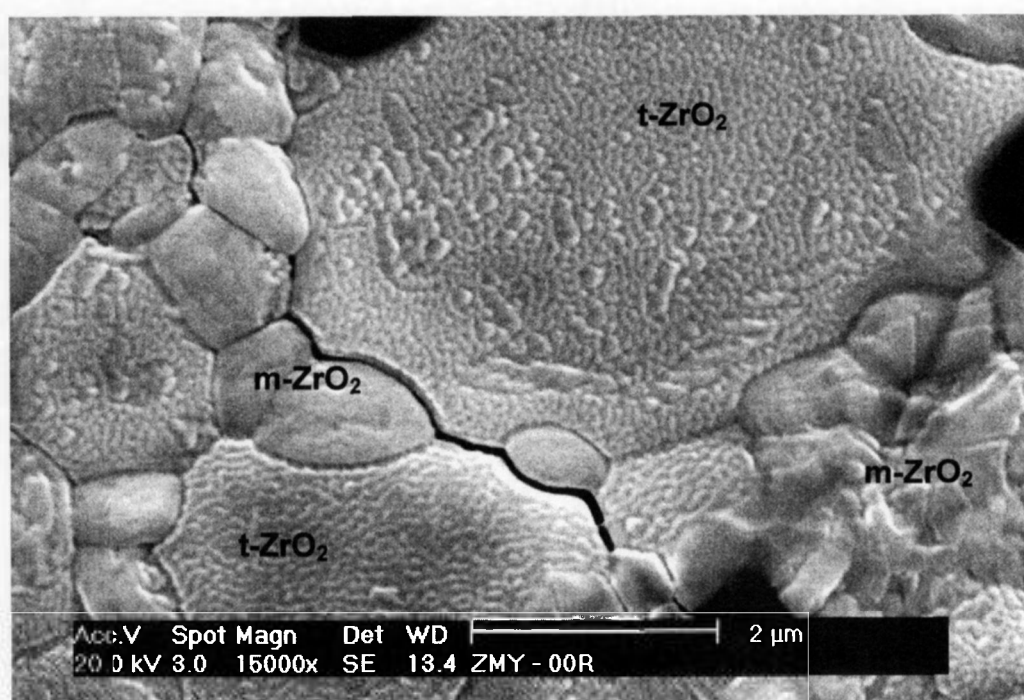


Figura V.5.3.3 – Micrografia obtida por MEV da superfície polida e submetida ao ataque térmico, da amostra ZMY-00 sinterizada a 1500 °C por 1h, mostrando os precipitados de t-ZrO₂ no grão de c-ZrO₂ e grãos de m-ZrO₂ (tetragonal transformada).

Na Fig. V.5.3.4 é mostrada uma microestrutura típica de cerâmicas do tipo (Mg-Y)-ZrO₂, destacando-se os grãos de c-ZrO₂ (maiores) e m-ZrO₂ (menores). Para estas cerâmicas, o tamanho médio dos grãos de c-ZrO₂ é de aproximadamente 5,5 μm e de 1,5 μm para m-ZrO₂¹²⁹. Os tamanhos dos grãos observados na Fig. V.5.3.4 se encontram em boa concordância com estes valores.

Comparando-se as micrografias da Fig.V.5.3.1 e Fig. V.5.3.4, nota-se que a amostra ZMY-00 (Fig. V.5.3.1) apresenta uma proporção maior de m-ZrO₂ em relação a ZMY-10 e ZMY-14 (Fig.5.3.4 (a) e (b), respectivamente). Este resultado é esperado, pois as amostras ZMY-10 e ZMY-14 possuem Y₂O₃ na sua composição (vide composição das amostras na Tab.V.4.2.3), que inibe a transformação de t-ZrO₂ em m-ZrO₂.

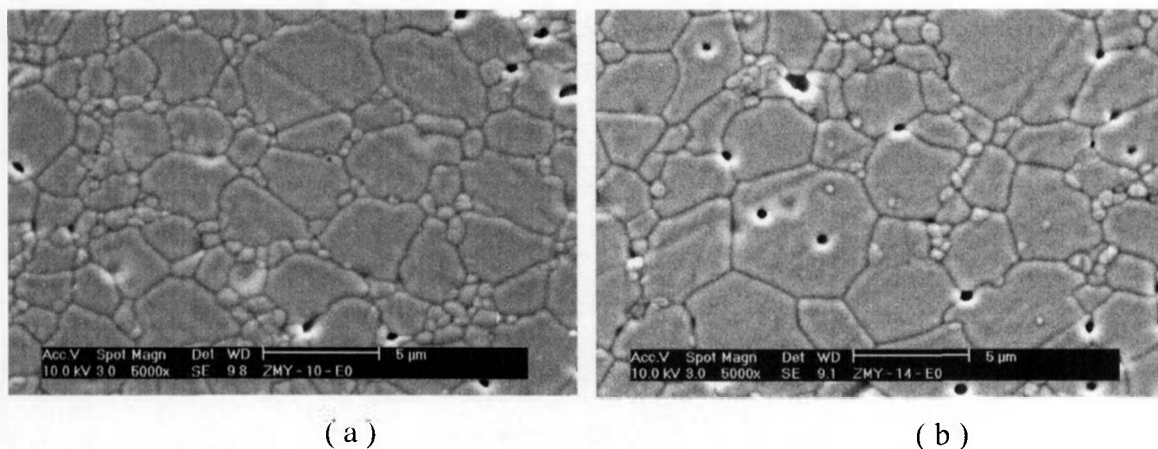


Figura V.5.3.4 – Micrografias, obtidas por MEV, das superfícies polidas e submetidas ao ataque térmico, da amostra ZMY-10 (a) e ZMY-14 (b), sinterizadas a 1500 °C por 1h.

As micrografias obtidas por MEV das amostras ZMY-18, ZMY-22, ZMY-26 e ZMY-30 estão na Fig.V.5.3.5.

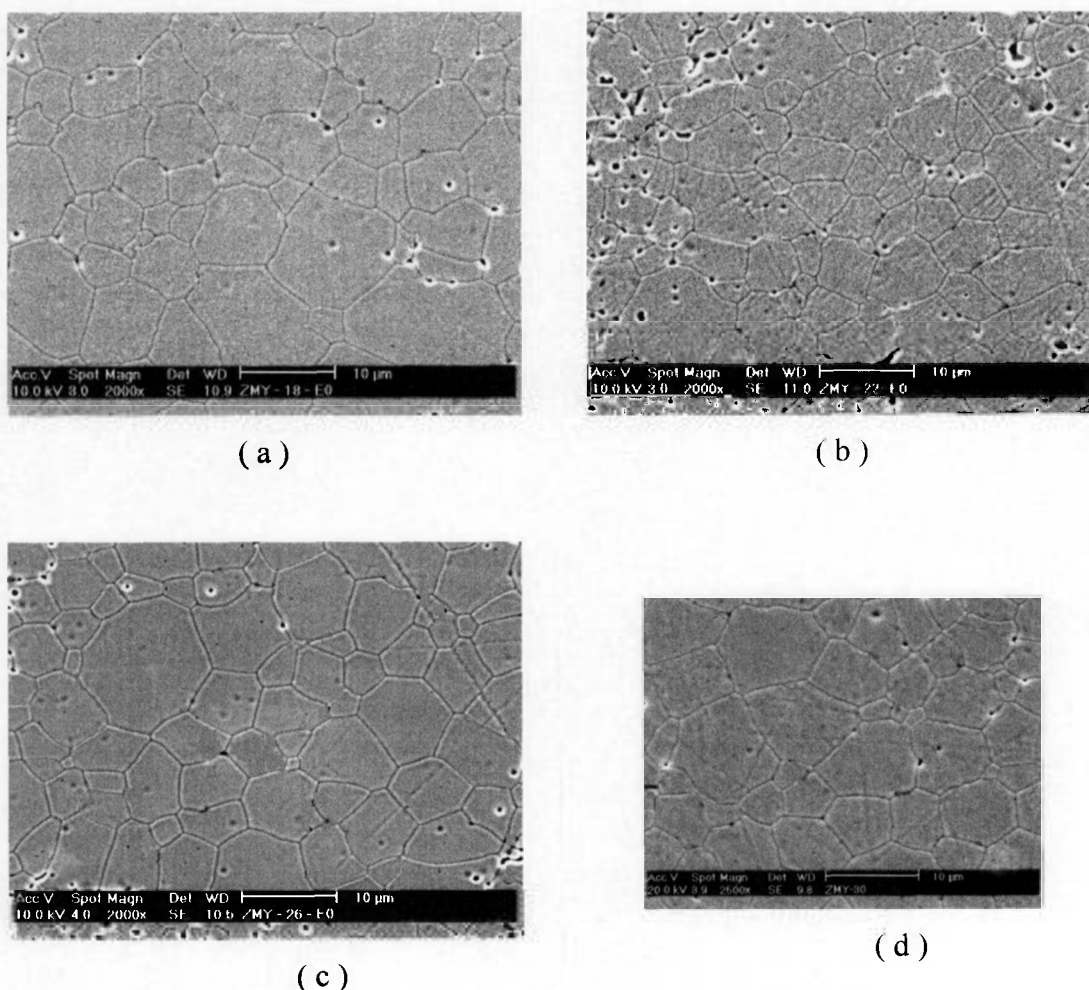


Figura V.5.3.5 – Micrografias, obtidas por MEV, das superfícies polidas e submetidas ao ataque térmico, das amostras ZMY-18 (a), ZMY-22 (b), ZMY-26 (c) e ZMY-30 (d), sinterizadas a 1500 °C por 1h.

Verifica-se que na amostra ZMY-00 (Fig.V.5.3.1) e na amostra ZMY-10 (Fig.V.5.3.4 (a)) são encontrados poros intergranulares, enquanto que nas outras amostras, ZMY-14 (Fig.V.5.3.4(b)), ZMY-18, ZMY-22, ZMY-26 e ZMY-30 (Fig. V.5.3.5), são encontrados também poros intragranulares.

Observa-se na Fig.V.5.3.5 que todas as amostras apresentam uma microestrutura, com grãos facetados, que é típica da $c\text{-ZrO}_2$. Praticamente não se observa a presença de $m\text{-ZrO}_2$, em nenhuma amostra da Fig V.5.3.5, e não se verifica variação significativa nos

tamanhos de grão em função do aumento do teor de Y_2O_3 (vide Tab.V.4.2.3), sendo que os maiores medem aproximadamente $10\mu m$. Comparando-se as micrografias da Fig V.5.3.4 e Fig V.5.3.5, nota-se um aumento no tamanho de grão nas micrografias da Fig V.5.3.5, sendo praticamente o dobro. Isto ocorreu, provavelmente, devido ao crescente teor de Y_2O_3 nas amostras da Fig V.5.3.4 para as amostras da Fig V.5.3.5. Assim como ocorre em cerâmicas do tipo Ce-TZP¹²⁹, a adição de Y_2O_3 pode ter influenciado na cinética de crescimento de grãos. O aumento na cinética de crescimento de grãos pode também justificar a formação de poros intragranulares nas cerâmicas das amostras ZMY-14, ZMY-18, ZMY-22, ZMY-26 e ZMY-30 nas quais foi adicionado o Y_2O_3 .

Observou-se que a superfície de fratura, das amostras ZMY-00 e ZMY-10 apresentaram caráter intergranular e transgranular. A Fig. V.5.3.6 mostra a superfície de fratura da amostra ZMY-00.

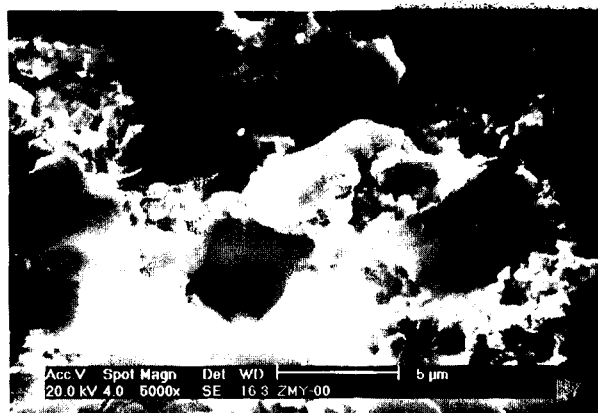


Figura V.5.3.6 - Superfície de fratura da amostra ZMY-00 , sinterizada a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1h.

As superfícies de fratura das amostras ZMY-14, ZMY-18, ZMY-22, ZMY-26 e ZMY-30 apresentaram caráter transgranular. Na Fig. V.5.3.7 são observadas as superfícies de fratura das amostras ZMY-14, ZMY-18 e ZMY-30.

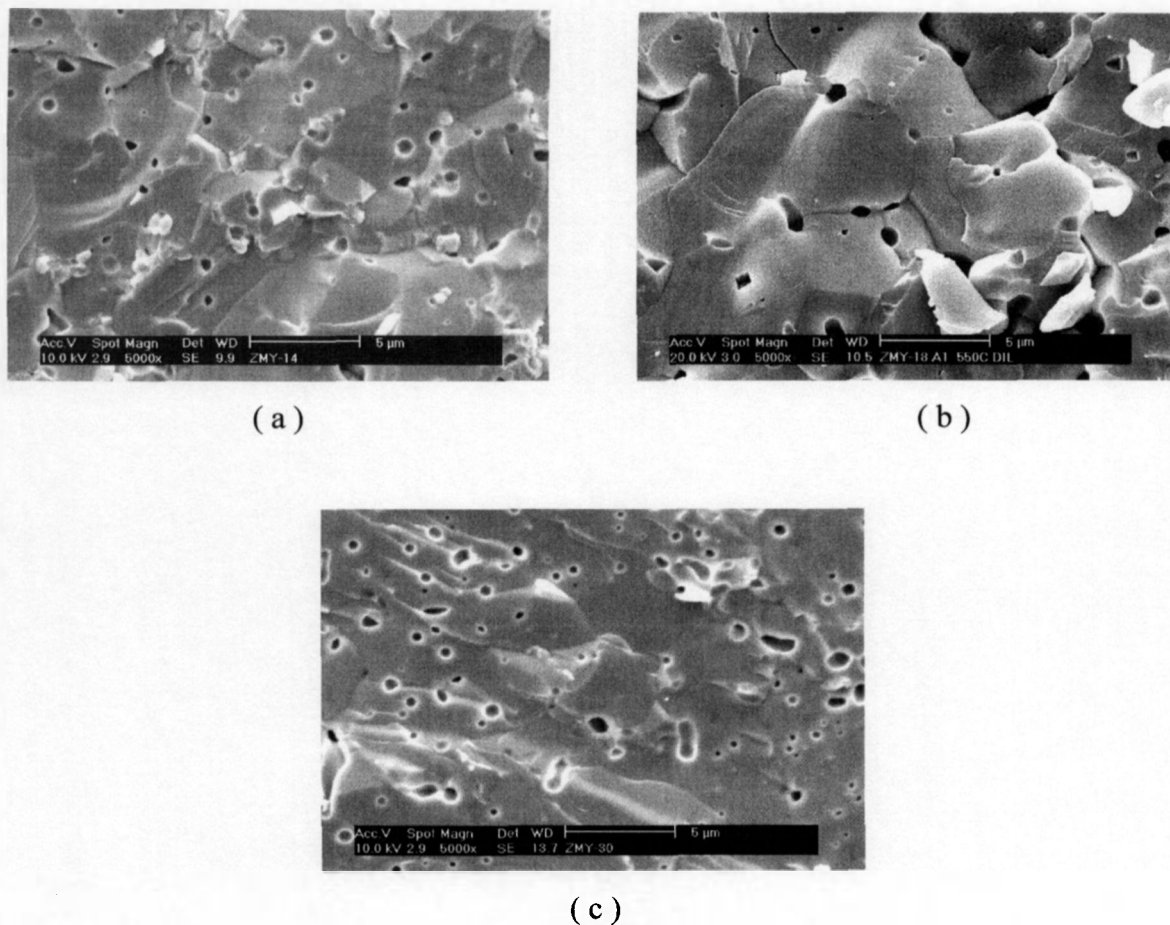


Figura V.5.3.7-Superfície de fratura das amostras ZMY-14 (a), ZMY-18 (b) e ZMY-30 (c), sinterizadas a 1500 °C por 1h.

Na Fig.V.5.3.8 são mostrados em detalhe, os precipitados de t-ZrO₂ em c-ZrO₂, na amostra ZMY-18. É importante notar que a observação destes precipitados só foi possível nesta amostra e na amostra ZMY-00 (Fig.V.5.3.3). No restante das amostras, provavelmente o processo da sinterização não foi suficiente para o desenvolvimento dos precipitados de t-ZrO₂.

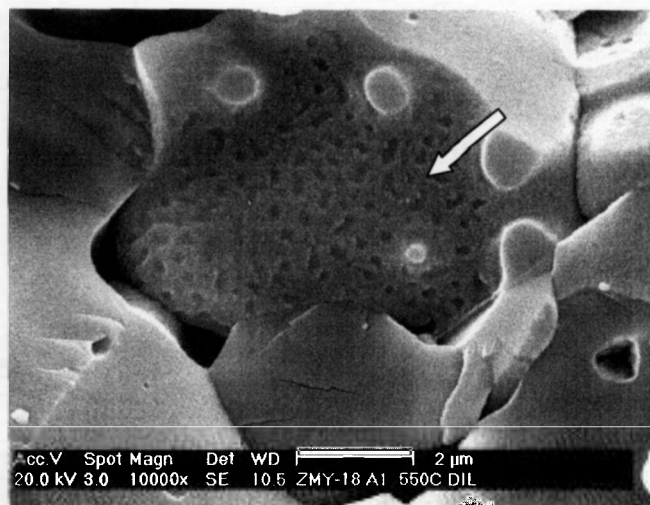


Fig. V.5.3.8 - Superfície de fratura da amostra ZMY-18 , sinterizada a 1500 °C por 1h , mostrando em detalhe os precipitados de $t\text{-ZrO}_2$ em $c\text{-ZrO}_2$.

Os padrões de difração de raios X das amostras sinterizadas são apresentados na Fig.V.5.3.9, Fig.V.5.3.10 , Fig.V.5.3.11 , Fig.V.5.3.12 , Fig.V.5.3.13 , Fig.V.5.3.14 e Fig.V.5.3.15.

Nas amostras ZMY-00 e ZMY-10 (Fig.V.5.3.9 e Fig.V.5.3.10) observa-se presença predominante da $c\text{-ZrO}_2$ e traços de $m\text{-ZrO}_2$, verificados pelas reflexões dos planos $m(-111)$ e $m(111)$. Comparando-se estas duas amostras, observa-se que na ZMY-00 os picos da fase monoclinica são mais intensos. Estes resultados estão coerentes com as micrografias apresentadas anteriormente (Fig.V.5.3.1 e Fig.V.5.3.4 (a)) nas quais observou-se grão cúbico circundado por grãos monoclinicos. A intensidade maior dos picos da fase monoclinica apresentada pela amostra ZMY-00 (Fig.V.5.3.9) em relação à amostra ZMY-10 (Fig.V.5.3.10), pode justificar a presença maior da fase monoclinica observada na micrografia da primeira amostra (Fig.V.5.3.1).

Na amostra ZMY-14, os picos de DRX da $m\text{-ZrO}_2$ são muito atenuados. A $c\text{-ZrO}_2$ é predominante nesta amostra, concordado com a micrografia apresentada anteriormente (Fig. V.5.3.4), onde foi verificada uma presença pequena da $m\text{-ZrO}_2$.

No restante das amostras, ZMY-18 (Fig. V.5.3.12), ZMY-22 (Fig. V.5.3.13), ZMY-26 (Fig. V.5.3.14) e ZMY-30 (Fig. V.5.3.15), não foi observada presença significativa da $m\text{-ZrO}_2$. Estes resultados estão coerentes com as micrografias

anteriormente apresentadas na Fig.V.5.3.5, nas quais observou-se uma micrografia típica de c- ZrO_2 , com grãos facetados.

Os resultados acima obtidos estão de acordo com o esperado, pois a presença de ítria nas amostras inibe a formação de m- ZrO_2 , pela estabilização da fase cúbica¹³⁰.

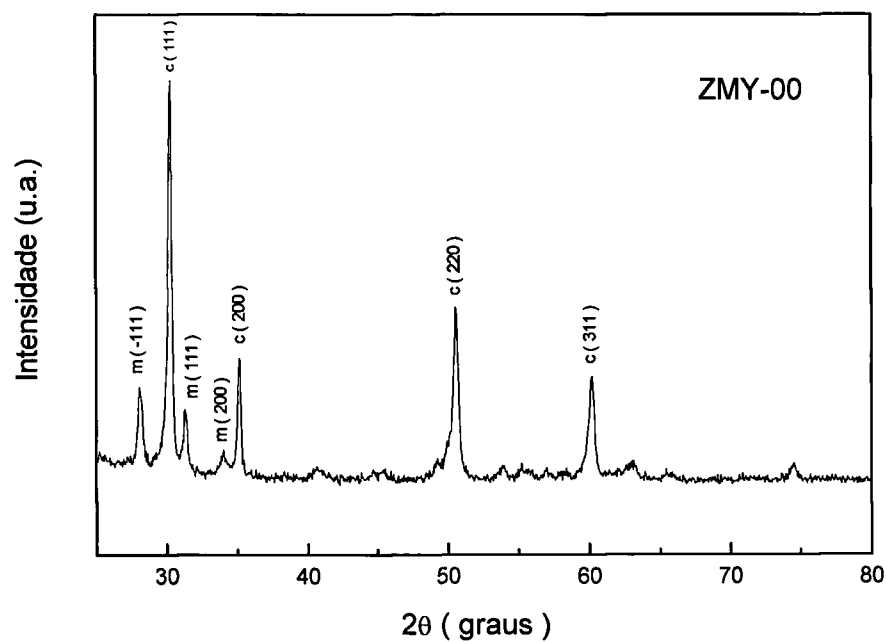


Figura V.5.3.9 - Difratograma da amostra da amostra ZMY-00 sinterizada a 1500 °C por 1h.

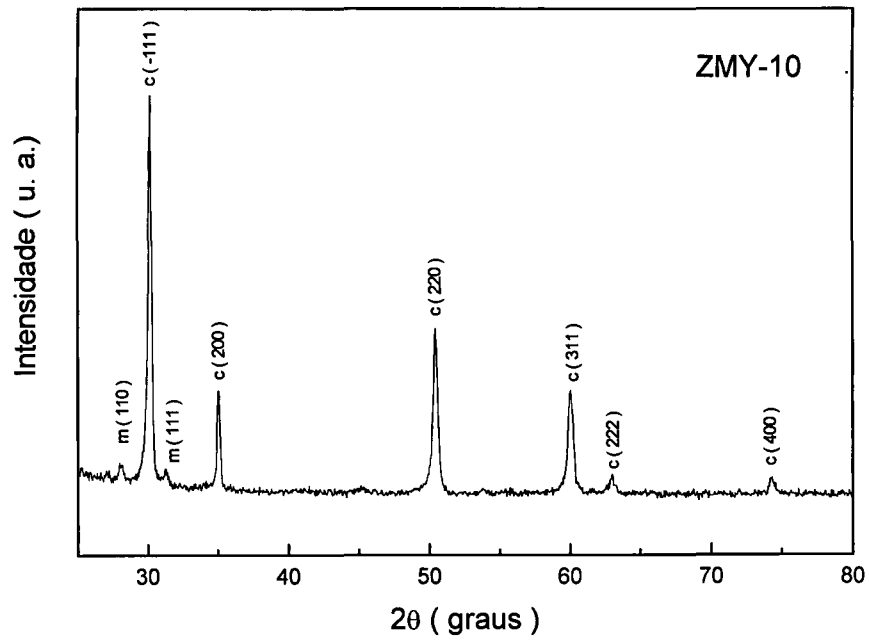


Figura V.5.3.10 - Difratoograma da amostra ZMY-10 sinterizada a 1500 °C por 1h.

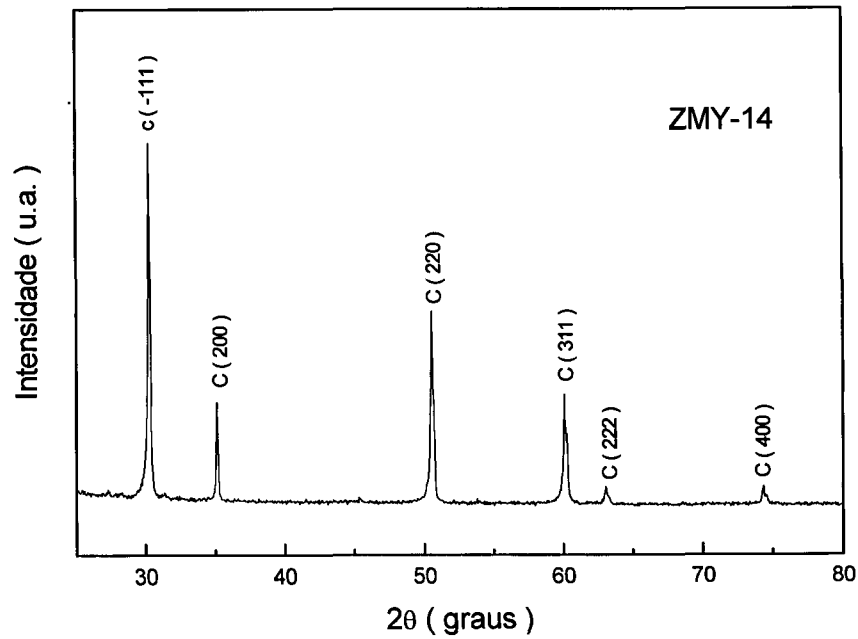


Figura V.5.3.11 - Difratoograma da amostra ZMY-14 sinterizada a 1500 °C por 1h.

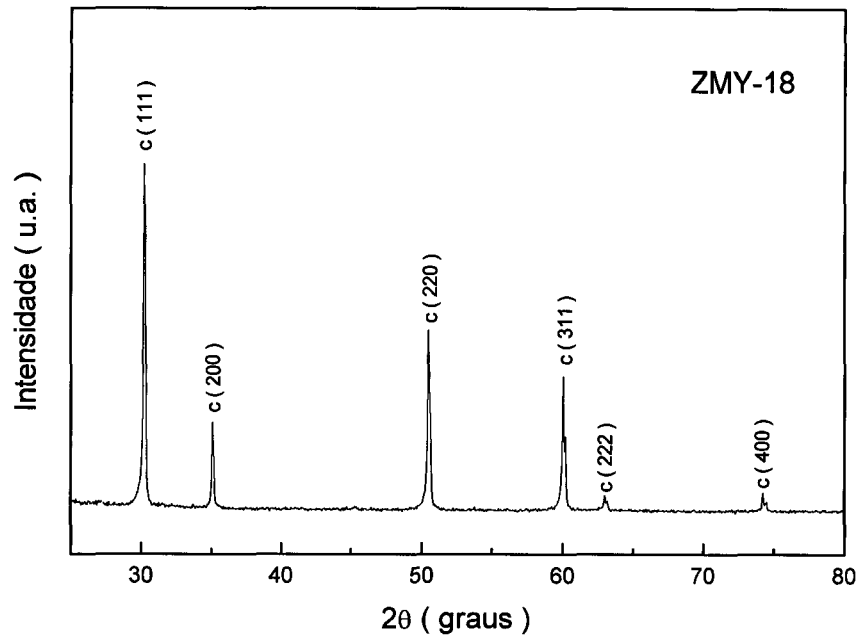


Figura V.5.3.12 - Difratoograma da amostra ZMY-18 sinterizada a 1500 °C por 1h.

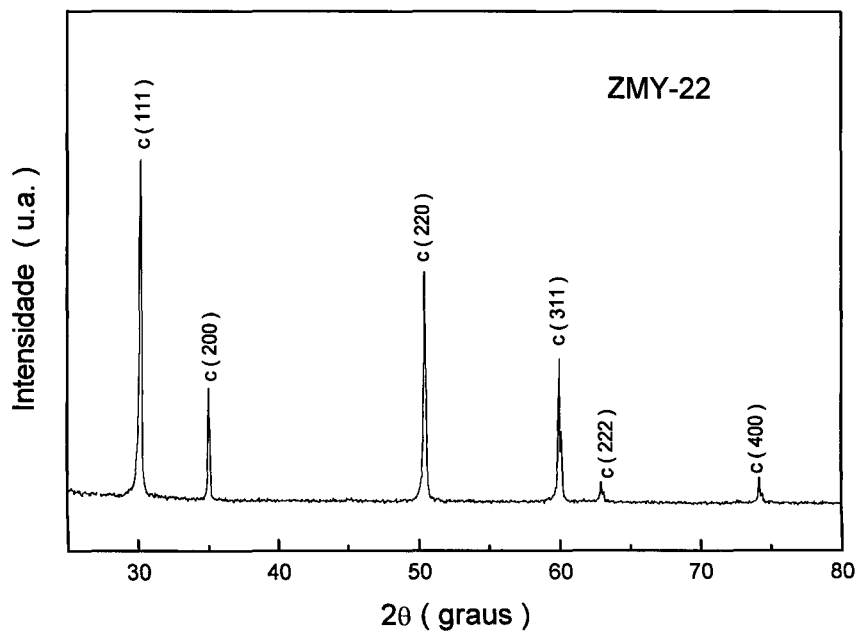


Figura V.5.3.13 - Difratoograma da amostra ZMY-22 sinterizada a 1500 °C por 1h.

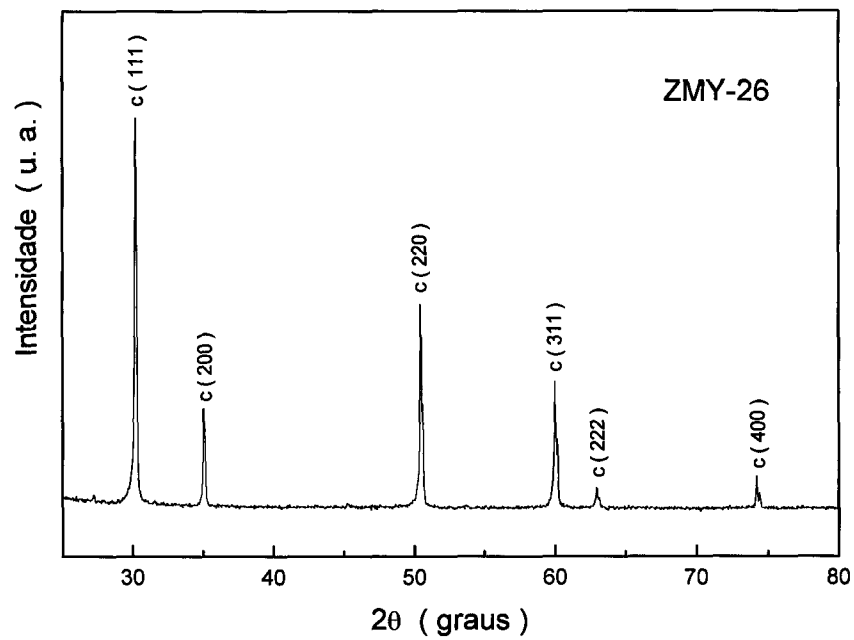


Figura V.5.3.14 - Difratoograma da amostra ZMY-26 sinterizada a 1500 °C por 1h.

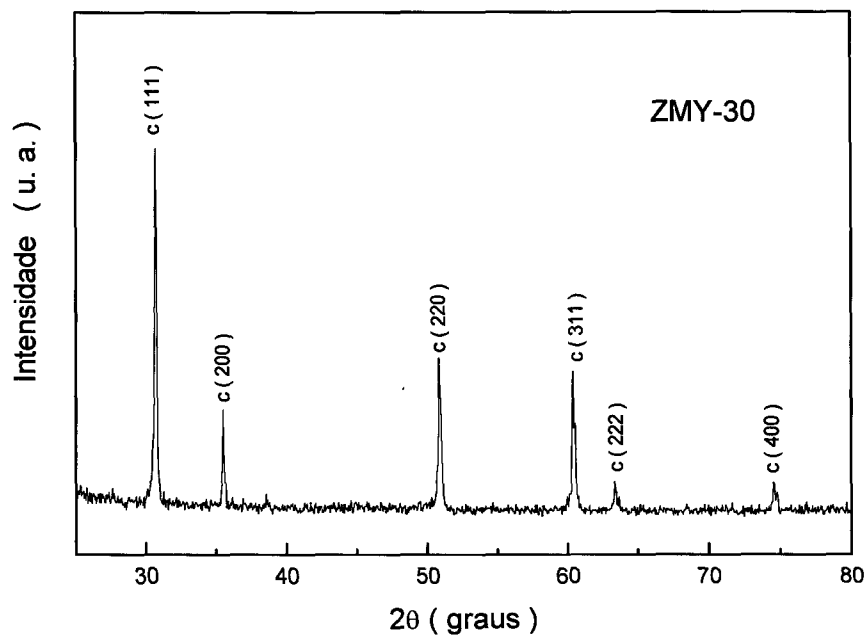


Figura V.5.3.15 - Difratoograma da amostra ZMY-30 sinterizada a 1500 °C por 1h.

Os parâmetros de rede da fase cúbica foram determinados pelos padrões de difração apresentados na Fig. V.5.3.9, Fig. V.5.3.10, Fig. V.5.3.11, Fig. V.5.3.12, Fig. V.5.3.13, Fig. V.5.3.14 e Fig. V.5.3.15. A Tab. V.5.3.1 apresenta estes valores.

Tabela V.5.3.1 – Parâmetro de rede, da fase cúbica, determinado pelos padrões de DRX.

Amostra	Parâmetro de rede (a)* (Å)
ZMY-00	5,116 ± 0,034
ZMY-10	5,114 ± 0,006
ZMY-14	5,106 ± 0,005
ZMY-18	5,113 ± 0,005
ZMY-22	5,113 ± 0,010
ZMY-26	5,115 ± 0,007
ZMY-30	5,070 ± 0,020

*determinado pelos padrões de DRX, utilizando-se a equação: $a = d \sqrt{h^2+k^2+l^2}$ pela lei de Brag: $2d \text{ seno } \theta = \lambda$, onde d é distância interplanar, θ é o ângulo de difração e λ o comprimento de onda (CuK α = 1,5418 Å).

Na Tab. V.5.3.2 encontram-se os valores de densidade aparente, determinada pelo princípio de Arquimedes, densidade teórica (calculada pelo modelo de Aleksandrov¹⁰⁷, utilizando-se os valores de parâmetro de rede relacionados na Tab. V.5.3.1) e densidade determinada por picnometria de hélio.

Tabela V.5.3.2 – Valores de densidade aparente, densidade teórica, calculada pela equação do modelo de Aleksandrov, e densidade determinada por picnometria de hélio, das cerâmicas de ZrO_2 -MgO- Y_2O_3 sinterizadas a 1500 °C por 1 h.

Amostra	Y_2O_3 /OT (Mol %)	Densidade aparente ρ_{aparente} (g cm ⁻³) (Arquimedes)	Densidade ρ^* teórica (g cm ⁻³) (Aleksandrov)	Densidade % ρ^{**} determinada (g cm ⁻³) (picnometria)
ZMY-00	0	5,74 ± 0,01	5,79	5,76 ± 0,01
ZMY-10	0,9	5,64 ± 0,01	5,80	5,77 ± 0,01
ZMY-14	1,3	5,65 ± 0,04	5,83	5,75 ± 0,01
ZMY-18	1,7	5,76 ± 0,01	5,81	5,77 ± 0,01
ZMY-22	2,0	5,48 ± 0,04	5,82	5,78 ± 0,01
ZMY-26	2,4	5,46 ± 0,02	5,80	5,79 ± 0,01
ZMY-30	2,9	5,67 ± 0,06	5,97	5,56 ± 0,01

OT = óxidos totais = {[ZrO₂]+ [HfO₂]+ [Y₂O₃]+ [MgO]}

ρ^* teórica : densidade teórica calculada pelo modelo de Aleksandrov¹⁰³.

ρ^{**} determinada : densidade determinada por picnometria de hélio, do pó precursor tratada termicamente nas condições de sinterização das amostras cerâmicas.

Na Tab. V.5.3.3 encontram-se os valores de densidade aparente e sua relação com a densidade teórica (ρ^* teórica) e densidade determinada (ρ^{**} determinada).

Tabela V.5.3.3 –Valores de densidade aparente e densidade relativa das cerâmicas de ZrO_2 - MgO - Y_2O_3 sinterizadas a 1500 °C por 1 h.

Amostra	Y_2O_3 /OT (Mol %)	Densidade aparente $\rho_{aparente}$ (g cm ⁻³) (Arquimedes)	Densidade relativa % ρ^* teórica (Aleksandrov)	Densidade relativa % ρ^{**} determinada (picnometria)
ZMY-00	0	5,74 ± 0,01	99,1	99,6
ZMY-10	0,9	5,64 ± 0,01	97,3	97,7
ZMY-14	1,3	5,65 ± 0,04	96,9	98,3
ZMY-18	1,7	5,76 ± 0,01	99,1	99,8
ZMY-22	2,0	5,48 ± 0,04	94,2	94,8
ZMY-26	2,4	5,46 ± 0,02	94,2	94,3
ZMY-30	2,9	5,67 ± 0,06	94,9	101,9

(% ρ^* teórica e % ρ^{**} determinada : vide Tab. V.5.3.2)

As amostras sinterizadas ZMY-00, ZM-10, ZMY-14, ZM-18, ZMY-22 e ZM-26 alcançaram alta densidade, entre 94,2 a 99,8% das densidades teórica e determinada, conforme mostra a Tab. V.5.3.3. Estes resultados indicam a boa reatividade dos pós precursores sintetizados. A amostra ZMY-30 apresentou 94,9% da densidade teórica, porém quando comparado ao valor de densidade determinada por picnometria, apresentou um valor relativo superior a 100% (101,9%). Neste caso, o pó precursor de ZMY-30 pode ter formado aglomerados com poros fechados no processo do tratamento térmico ao qual foi submetido, para a determinação da densidade, acarretando assim uma baixa densidade do pó.

Verifica-se na Tab. V.5.3.2 e Tab. V.5.3.3 que, os valores de densidade teórica calculada e densidade determinada encontram-se em boa concordância com os valores teóricos determinados, exceto para as amostras ZMY-14 (Y_2O_3 /OT = 1,3) e ZMY-30 (Y_2O_3 /OT = 2,9). Assim os valores das densidades relativas apresentadas na Tab. V.5.3.3 são bem representativos.

V.5.4- Caracterização mecânica das cerâmicas de ZrO_2 -MgO- Y_2O_3

Para a avaliação das propriedades mecânicas utilizou-se a técnica de impressão Vickers.

Ensaio preliminares foram efetuados em cada amostra para definição do valor da carga a ser aplicada pelo penetrador, para posterior utilização na avaliação das propriedades mecânicas das amostras sinterizadas. Nestes ensaios, verificou-se que em algumas cargas aplicadas no penetrador, foram observadas áreas de deformação ao redor da impressão. Neste caso, não foram observadas as trincas características (vide Fig.IV.9.7.1) bem formadas e desenvolvidas nos vértices da impressão. Segundo a literatura, ao contrário das outras cerâmicas, as cerâmicas do tipo Mg-PSZ, dependendo da carga aplicada no penetrador, pode não desenvolver trincas nos vértices da impressão de indentação¹³¹. Quando isto acontece duas áreas de deformação na superfície ao redor da impressão são observadas. A área mais interna onde a deformação é mais intensa e a área mais externa em que a distorção é relativamente pequena¹³². Este efeito é associado à transformação da fase tetragonal em monoclinica. A Fig. V.5.4.1 mostra a micrografia obtida por microscopia óptica da impressão Vickers, na qual são observadas as áreas de deformação ao redor da impressão.

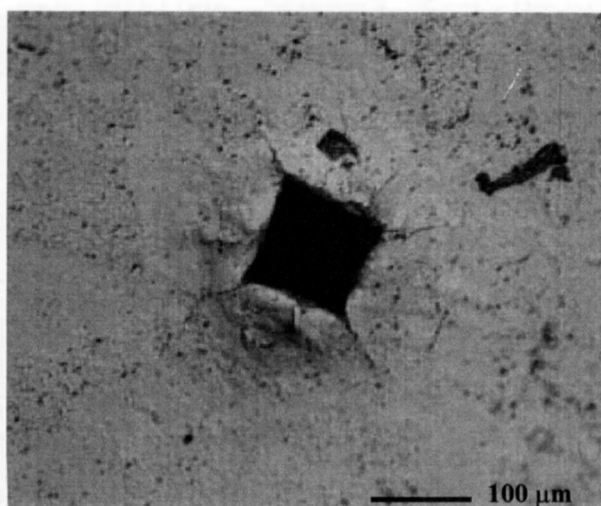


Figura V.5.4.1 – Micrografia obtida por microscopia óptica da impressão Vickers, com área de deformação ao redor da impressão.

Devido a esta ocorrência, foi efetuada uma análise de DRX, mais detalhada, para a observação da fase tetragonal, que não observada anteriormente na Fig.V.5.3.9, Fig.V.5.3.10, Fig.V.5.3.11, Fig.V.5.3.12, Fig.V.5.3.13, Fig.V.5.3.14 e Fig.V.5.3.15. Aumentou-se o tempo de cada passo, em relação à análise anterior. O intervalo analisado foi de 2θ entre 48 a 62° , para a observação das reflexões dos planos $t(202)$ e $c-t(220)$. Esse procedimento foi utilizado satisfatoriamente em um trabalho de MESCHKE¹³³ para determinar a relação das fases cúbica e tetragonal e assim definir o tempo de envelhecimento (*ageing*) de cerâmicas do sistema ternário ZrO_2 - MgO - Y_2O_3 . A Fig.V.5.4.2 mostra a figura apresentada no trabalho de MESCHKE¹³³. Observa-se que é possível a discriminação dos picos de reflexão dos planos $t(202)$ e $c-t(220)$, para um tempo de envelhecimento de 1h.

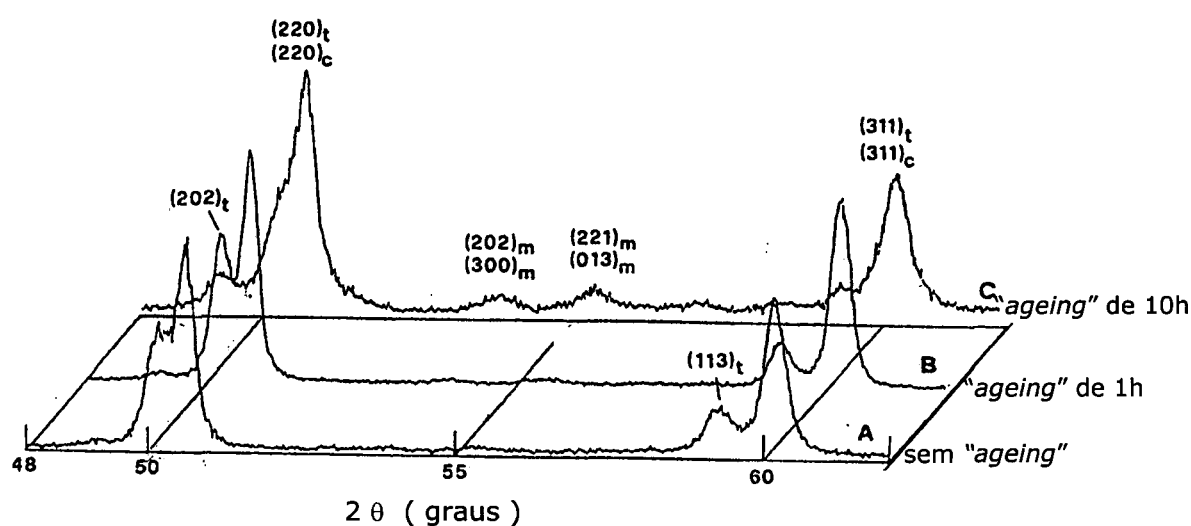


Figura V.5.4.2¹³³ - Padrões de DRX de amostras de ZrO_2 - MgO - Y_2O_3 , sinterizados a $1700^\circ C$, em função do tempo de envelhecimento (*ageing*), após a sinterização.

Na Fig.V.5.4.3 e Fig.V.5.4.4, são mostrados os difratogramas das amostras ZMY-00, ZMY-10, ZMY-14, ZMY-18, ZMY-22, ZMY-26 e ZMY-30 obtidos nas condições de análise mais detalhada.

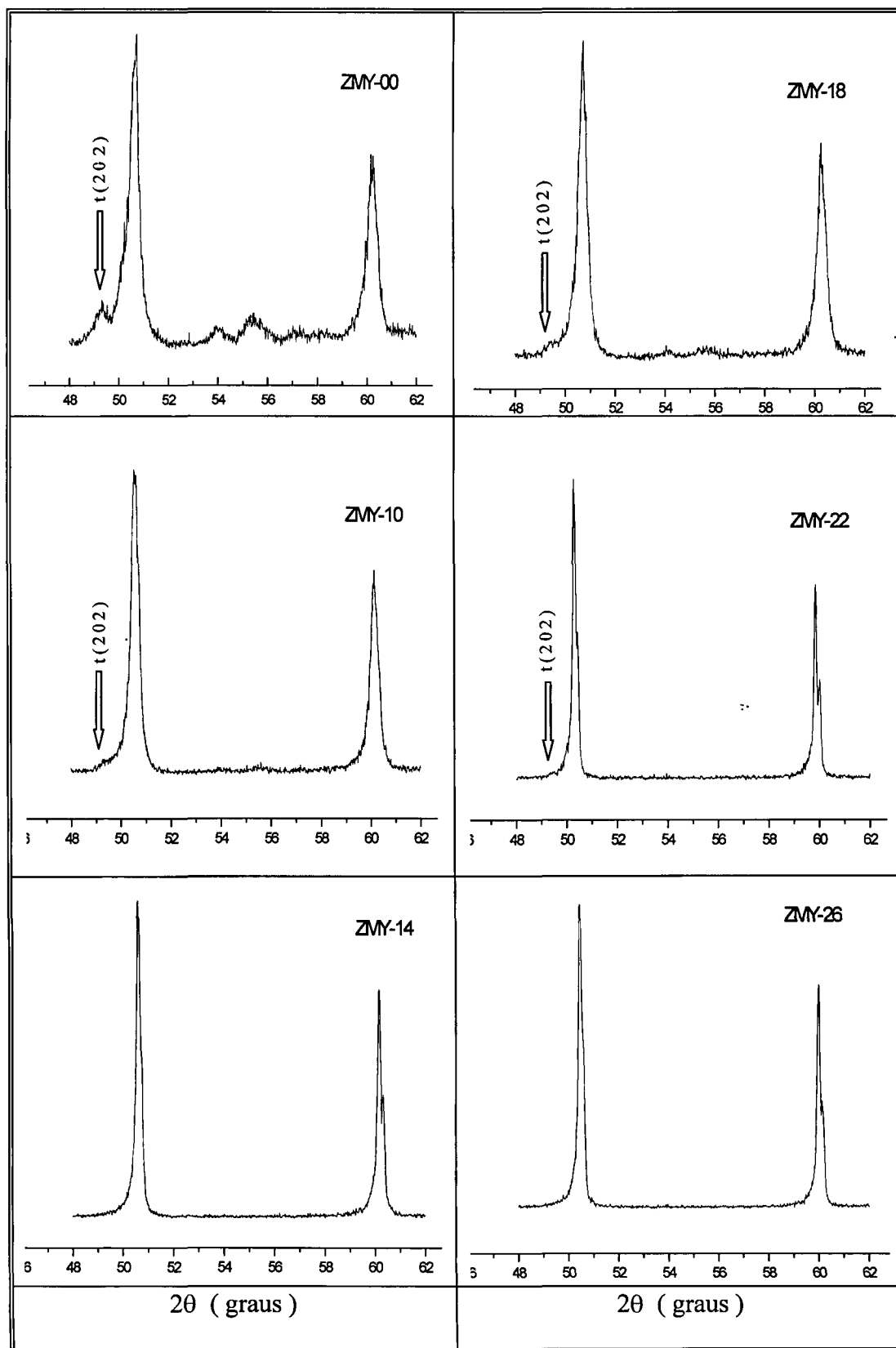


Figura V.5.4.3 - Padrões de DRX das amostras ZMY-00, ZMY-10, ZMY-14, ZMY-18, ZMY-22 e ZMY-26, sinterizadas a 1500 °C por 1h, destacando o pico de reflexão $t(202)$.

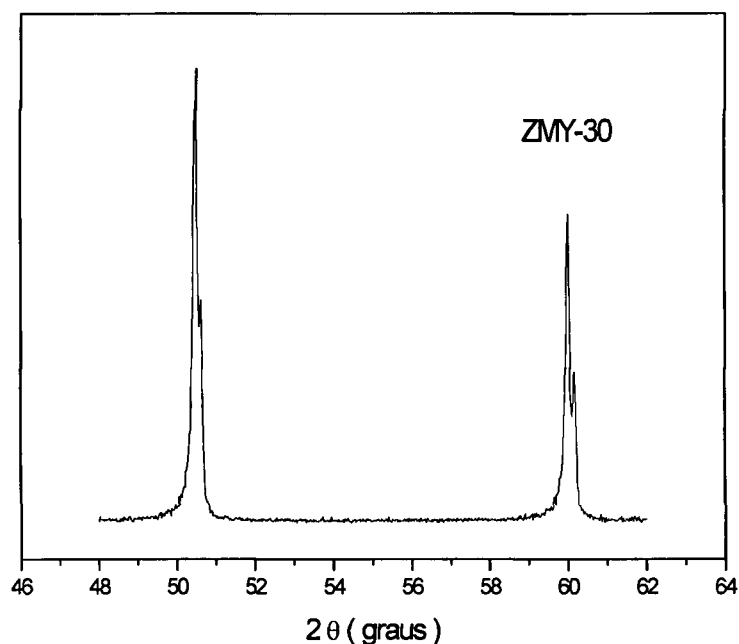


Figura V.5.4.4 - Padrão de DRX da amostra ZMY-30 sinterizada a 1500 °C por 1h.

No difratograma da amostra ZMY-00 mostrado na Fig. V.5.4.3 observa-se o pico da $t(202)$, semelhante ao apresentado na Fig. V.5.4.2 “*sem ageing*”.

Na amostra ZMY-18 (Fig. V.5.4.3), a intensidade do pico é muito atenuado, mesmo assim um pouco aumentado em relação às amostras ZMY-10 e ZMY-22.

As observações feitas acima estão de acordo com as micrografias das amostras apresentadas anteriormente, lembrando que somente nas micrografias das amostras ZMY-00 e ZMY-18 foram observados o desenvolvimento dos precipitados de $t\text{-ZrO}_2$ (Fig. V.5.3.3 e Fig. V.5.3.8) no grão de fase cúbica. Nas demais amostras (ZMY-14, ZMY-26 e ZMY-30), não foi possível observar a presença do pico de difração da $t(202)$. Isto porque, a fase tetragonal que está presente em forma de precipitados na matriz de fase cúbica, provavelmente se encontra em um volume relativo muito pequeno ($< 2\text{-}3\%$) e/ou seu tamanho é muito pequeno¹⁴². Dependendo do tamanho do precipitado, pode ser necessário um volume relativo maior ($>3\%$) para que a fase seja observável no padrão de DRX. Isto significa que quanto menor o tamanho do precipitado, maior é o volume relativo necessário para a sua observação¹³⁴.

Para o desenvolvimento destes precipitados, de $t\text{-ZrO}_2$, é necessário o tratamento térmico de envelhecimento (*ageing*) após a sinterização. Como no presente trabalho,

as amostras não foram submetidas a este tratamento, a fase tetragonal foi observada com muita dificuldade, nas amostras ZMY-10, ZMY-18 e ZMY-22, e não foi observada nas demais (ZMY-14, ZMY-26 e ZMY-30).

A carga definida para cada amostra, nos ensaios de impressão Vickers, foi aquela com a qual foi possível a observação de trincas características bem definidas e mensuráveis nos vértices da impressão. Assim foi definida a carga de 196,1N para a amostra ZMY-00; 98,07N para a amostra ZMY-10; 49,03N para as amostras ZMY-14 e ZMY-22 e 9,807 N para as amostras ZMY-18, ZMY-26 e ZMY-30.

Pela observação das trincas por microscopia óptica, verificou se tratar do tipo Palmqvist, pois obedeceu a condição $c/a < 3$, onde c é a somatória do comprimento da semidiagonal da impressão (a) e do comprimento da trinca (l). Na Fig. V.5.4.5 são observadas micrografias obtidas por microscopia óptica da amostra ZMY-14, que confirmam o tipo de trinca obtida (vide Fig. IV.9.7.1). Na Fig. V.5.4.5 (b), micrografia obtida após o polimento, nota-se que as trincas não mais se encontram em contacto com os vértices da impressão, indicando a menor profundidade da trinca na região próxima à superfície, o que é característica das trincas do tipo Palmqvist.

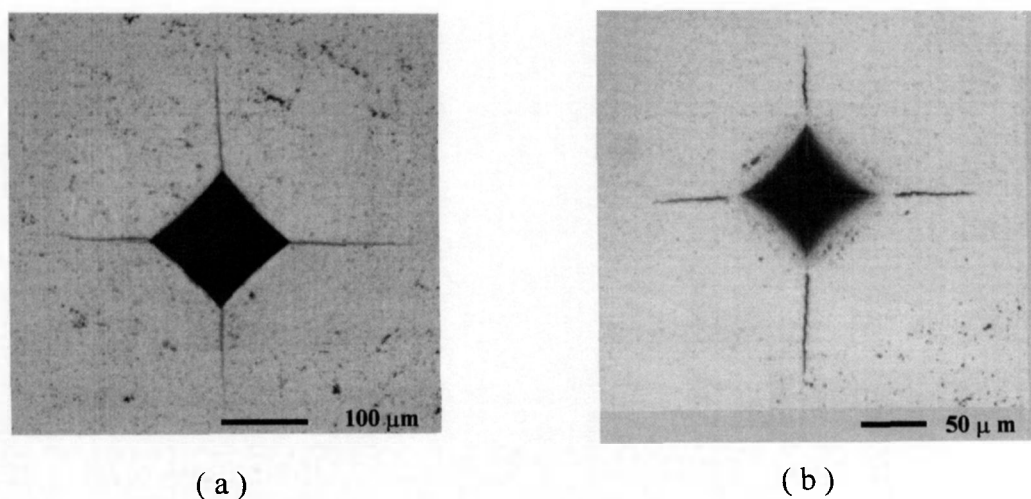


Figura V.5.4.5- Micrografia obtida por microscopia óptica da impressão Vickers da amostra ZMY-14 antes (a) e após (b) o polimento com suspensão de diamante.

Na Tab. V.5.4.1 encontram-se os valores de dureza e tenacidade das cerâmicas.

Tabela V.5.4.1 - Valores de dureza e tenacidade das cerâmicas de ZrO_2 -MgO- Y_2O_3 , sinterizadas a 1500 °C por 1h.

Amostra	Dureza H_v (GPa)	Tenacidade à fratura K_{IC} (MPa.m ^{1/2})
ZMY-00	10,90 ± 0,32	6,63 ± 0,51
ZMY-10	11,05 ± 0,03	5,30 ± 0,18
ZMY-14	11,58 ± 0,22	4,39 ± 0,09
ZMY-18	14,80 ± 0,84	5,30 ± 0,18
ZMY-22	10,67 ± 0,45	3,50 ± 0,15
ZMY-26	12,04 ± 1,45	3,01 ± 0,31
ZMY-30	11,96 ± 0,76	3,22 ± 0,21

Os valores de dureza Vickers (H_v) e tenacidade à fratura (K_{IC}) estão na faixa de 10 a 15 GPa e de 3 a 7 MPa.m^{1/2}, respectivamente.

A Tab. V.5.4.2 apresenta uma comparação dos resultados obtidos no presente trabalho com os apresentados em alguns trabalhos na literatura.

Tabela V.5.4.2 - Comparação dos resultados de dureza Vickers e tenacidade à fratura, obtidos no presente trabalho, com alguns valores apresentados na literatura.

PRESENTE TRABALHO : SISTEMA TERNÁRIO ZrO_2 -MgO- Y_2O_3						
$H_v = 10,67$ a $14,80$ G Pa $K_{IC} = 3,01$ a $6,63$ M Pa.m ^{1/2}						
Sistema →	Binário				Ternário	
	Referência 127	Referência 128	Referência 129	Referência 135	Referência 136	Referência 137
Composição (mol %)	ZrO_2 -MgO 14 (MgO)	ZrO_2 -CaO 12 (CaO)	ZrO_2 - Y_2O_3 8 (Y_2O_3)	ZrO_2 - Y_2O_3 ; ZrO_2 -MgO e ZrO_2 -CaO Várias composições	ZrO_2 -CeO- Y_2O_3 1-2 (Y_2O_3)	ZrO_2 -MgO- Y_2O_3 1,6 (Y_2O_3) 8,75 (MgO)
H_v^* (G Pa)	13,5	10,9	-	8,2 a 13,7	9-11	10-12
K_{IC}^{**} (M Pa.m ^{1/2})	2,2	1,0	2,4	2,09-4,21	-	3-5

* dureza Vickers

**tenacidade à fratura

Verifica-se que os valores de dureza obtidos no presente trabalho são compatíveis com os apresentados na literatura, para sistemas binários: 13,5 Gpa para zirconia estabilizada com 14 % mol de magnésia¹³⁵ e 10,9 G Pa para zircônia estabilizada com 12 % mol de cálcia¹²⁸. Os valores de tenacidade à fratura (K_{IC}) também são compatíveis e ligeiramente superiores: 2,4 M Pa m^{1/2} para zircônia dopada com 8 mol% de ítria¹²⁹ 2,2 M Pa m^{1/2} para zircônia dopada com 14 % mol de magnésia¹²⁷ e 1,0 M Pa m^{1/2} para zircônia dopada com 12 % mol de cálcia¹²⁸.

ABRAHAM e GRITZNER¹³⁵ prepararam várias cerâmicas de zircônia cúbica com diferentes composições e dopantes (Y_2O_3 , CaO e MgO) e determinaram as

propriedades mecânicas. Foram obtidos valores de dureza Vickers na faixa de 8,2 a 13,7 GPa e de tenacidade à fratura K_{IC} de 2,09 a 4,21 $M Pa m^{1/2}$.

Comparando-se os valores obtidos no presente trabalho com sistemas ternários, os resultados também são compatíveis.

DUH¹³⁶ preparou cerâmicas do sistema ternário ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3 , contendo de 1 a 2 % mol em Y_2O_3 . As durezas alcançaram a faixa de 9 –11 Gpa.

MONTROSS¹³⁷, estudando o sistema ternário Y_2O_3 - MgO - ZrO_2 (1,6 % mol Y_2O_3 ; 8,75 % mol MgO e 89,65 % mol ZrO_2) determinou a dureza Vickers e K_{IC} dessa cerâmica, que foi inicialmente sinterizada a 1700⁰C por duas horas e posteriormente tratada (*ageing*) em 1200, 1300 e 1400 °C durante o intervalo de tempo de 2 até 5000 horas. No intervalo de tratamento térmico de até 1000 horas, praticamente não foi observada variação considerável na dureza Vickers (de 10 a 12 GPa) ou na tenacidade à fratura, K_{IC} (de 3 a 5 $M Pa m^{1/2}$), exceto para uma condição (tratamento a 1300 °C por 500 horas) na qual a tenacidade à fratura K_{IC} atingiu o valor de 11 $M Pa m^{1/2}$.

O tratamento térmico posterior à sinterização (*ageing*) em temperaturas entre 1400 e 1500⁰C é muito importante, pois as propriedades mecânicas e elétricas de cerâmicas à base de zircônia estabilizada com magnésia, Mg-PSZ, são otimizadas por este tratamento¹³⁸. Como se sabe, a microestrutura das cerâmicas do tipo Mg-PSZ diferem das outras cerâmicas de zircônias estabilizadas. Na zircônia Mg-PSZ a fase tetragonal se encontra em forma de precipitados lenticulares dispersos na matriz cúbica. O grão cúbico é de aproximadamente 50-60 μm e os precipitados constituem um terço do volume do material¹³⁹. A manutenção da estrutura tetragonal, sob resfriamento depende do tamanho dos precipitados, que é controlado pelo tratamento térmico do *ageing*¹⁴⁰, e determina as propriedades mecânicas desta cerâmica. Um tamanho otimizado do precipitado é de aproximadamente 0,2 μm em seu comprimento¹⁴¹.

No presente estudo não se efetuou o tratamento térmico posterior a sinterização, assim os resultados das propriedades mecânicas de dureza Vickers H_v e tenacidade à fratura K_{IC} ainda podem ser aumentados por este processamento. Por exemplo, MESCHKE¹³³ obteve um aumento na tenacidade à fratura da cerâmica do tipo

(Mg-Y)-PSZ, de $6,0 \text{ Mpa m}^{1/2}$ para $11,2 \text{ Mpa m}^{1/2}$ por tratamento térmico do “ageing”.

A Fig. V.5.4.6 mostra os valores de dureza Vickers em função da relação molar de $[\text{Y}_2\text{O}_3] / [\text{MgO}]$.

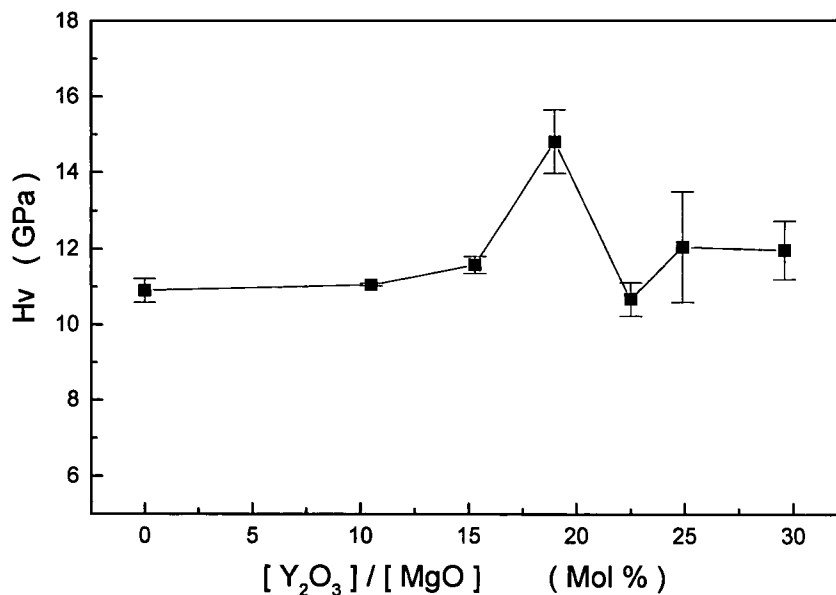


Figura V.5.4.6 - Dureza Vickers em função da relação molar $[\text{Y}_2\text{O}_3] / [\text{MgO}]$.

Pela Fig.V.5.4.6 não se observou uma variação considerável nos valores de dureza Vickers (de 10 a 12 Gpa), com exceção da amostra ZMY-18 com a relação $[\text{Y}_2\text{O}_3] / [\text{MgO}]$ de 19,0 % mol (vide Tab. V.4.2.3) que apresentou um valor discrepante de 14,80 Gpa.

Para o conjunto de amostras do presente estudo, a Fig.V.5.3.7 mostra que a densidade relativa (em relação à teórica) não influenciou nos valores de H_V obtidos. Sendo assim, o que gerou o aumento do valor da dureza na amostra ZMY-18 foi a presença de Y_2O_3 na proporção favorável ao desenvolvimento da microestrutura desta cerâmica, que foi confirmada pela observação de precipitados de t- ZrO_2 em grãos de c- ZrO_2 .

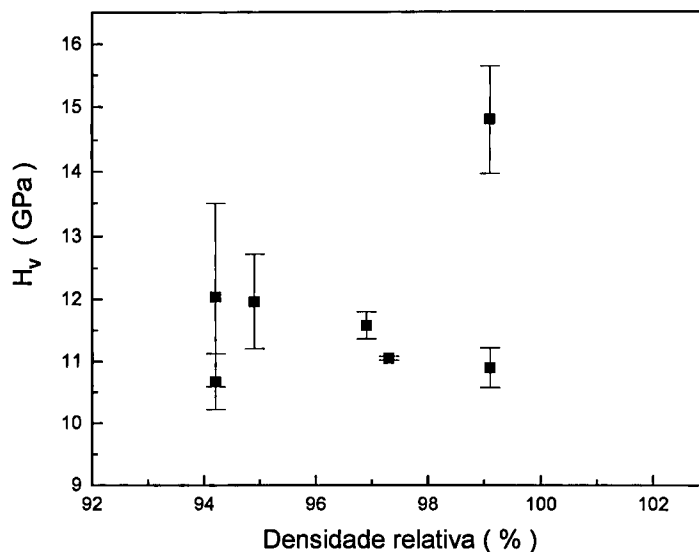


Figura V.5.4.7 - Dureza Vickers em função da densidade relativa

A Fig. V.5.4.8 mostra que os valores de K_{IC} são decrescentes em função da relação molar $[Y_2O_3 / MgO]$ e novamente observa-se que a amostra ZMY-18 atingiu um valor discrepante ($5,30 \pm 0,18 \text{ Mpa m}^{1/2}$), reforçando a observação anterior de que a sua composição adequada foi responsável pelo aumento dos valores de H_v e de K_{IC} .

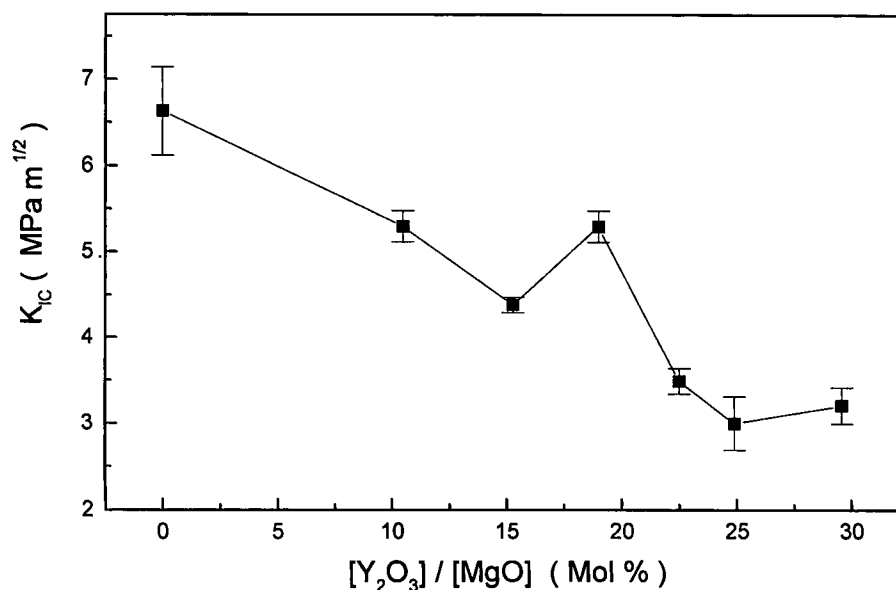


Fig. V.5.4.8 -Valores de K_{IC} em função da relação molar $[Y_2O_3] / [MgO]$.

VI- CONCLUSÕES

O rendimento da precipitação de $Mg(OH)_2$, utilizando-se NH_4OH como precipitante, depende das concentrações de OH^- , Cl^- e Mg^{2+} . Para se atingir um determinado rendimento, quanto maior for a concentração de Mg^{2+} , menor é a relação molar $[OH^-]/[Cl^-]$ necessária.

O controle da precipitação pelas concentrações de OH^- , Cl^- e Mg^{2+} mostrou-se efetivo e reproduzível.

Determinou-se a relação otimizada de $[OH^-]/[Cl^-] = 4,4$; que resultou em 95 % de rendimento na precipitação de $Mg(OH)_2$. Utilizando esta relação otimizada e variando-se a relação $[MgO]/\{[MgO]+[ZrO_2]\}$ de 7 a 9 % no meio precipitante, na coprecipitação de $Mg(OH)_2$ e zircônia hidrosa, houve um aumento do rendimento de precipitação de $Mg(OH)_2$ para 97,6 a 98,3 %. Este resultado indica que a presença de zircônio favorece a precipitação de $Mg(OH)_2$.

Observou-se que a medida do pH não é adequada para o controle da precipitação de $Mg(OH)_2$.

As características da zircônia, obtida por precipitação da zircônia hidrosa, são afetadas pelas concentrações de ZrO_2 e NH_4OH , nas soluções iniciais de precipitação.

A concentração de ZrO_2 , na solução inicial de precipitação, afeta profundamente a morfologia e o tamanho do aglomerados dos pós de zircônia. Concentrações de ZrO_2 de 25 até 75 $g L^{-1}$ resultaram em pós de zircônia com aglomerados rígidos de tamanho grande, da ordem de milímetros, e de aparência vítrea, enquanto que concentrações de 100, 200 e 300 $g L^{-1}$, resultaram em pós com aglomerados fracos e com tamanho médio de partículas entre 10 a 20 μm .

Concentrações de ZrO_2 entre 100 a 200 $g L^{-1}$ e NH_4OH de aproximadamente 3M, são condições favoráveis para obtenção de pós finos de zircônia com área superficial específica elevada.

Foram preparados pós de ZrO_2 -MgO- Y_2O_3 pelo método estabelecido utilizando-se os seguintes parâmetros otimizados de precipitação: $NH_4OH \sim 3M$, $ZrO_2 \sim 100 \text{ g L}^{-1}$ e $[OH^-]/[Cl^-] = 4,4$. Os rendimentos de precipitação foram de 90 a 94% para MgO e de 89 a 92% para Y_2O_3 .

Os pós precursores do coprecipitado de ZrO_2 -MgO- Y_2O_3 calcinados a $550 \text{ }^\circ\text{C}$, apresentaram tamanhos de aglomerados entre 19 a 27 nm, após a moagem, e área superficial específica de 60 a $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Estes pós sinterizados a $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1h, resultaram em cerâmicas altamente densas, atingindo de 94,2 a 99,1 % da densidade teórica.

As cerâmicas contendo de 1 a 3 mol% de Y_2O_3 , apresentaram dureza (H_v) entre 10 a 15 GPa e tenacidade à fratura (K_{IC}) entre 3 a $7 \text{ MPa.m}^{1/2}$. A cerâmica com 1,7 % mol Y_2O_3 , 7,2 % mol MgO e 91,1% mol ZrO_2 apresentou as melhores propriedades mecânicas: dureza de 14,80 GPa e tenacidade à fratura de $5,30 \text{ MPa.m}^{1/2}$. A análise por DRX revelou que em todas as cerâmicas a fase cristalina cúbica é a predominante. Para aquelas com teor de Y_2O_3 inferior a 1,5 % mol, foram observados também a fase monoclinica.

VII- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo do tratamento térmico do envelhecimento (*ageing*) das cerâmicas sintetizadas e sinterizadas no presente trabalho, para a otimização das propriedades mecânicas.
- Aplicação do método estabelecido, substituindo Y_2O_3 puro por concentrado de ítrio, proveniente do processo de separação de terras raras.
- Preparação de cerâmicas do sistema ZrO_3 - MgO - Y_2O_3 , pelo método proposto e estudo de viabilidade para utilização em células à combustível.

VIII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- REATHCOTE, R., Zirconia, R., *Am. Ceram. Soc Bull.* , 72, (6), p.123-124, (1993).
- 2- ESTEVENS, R., "*Zirconium and Zirconia Ceramics*" , Magnesium Elektron, p.34-47,(1986).
- 3- BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A., *Pub. IPEN* , 253/maio, (1989).
- 4- RAMAMOORTHY, R.; SUDARARAMAN, D.; RAMASAMY, S., Ionic conductivity studies of ultrafine-grained yttria stabilized zirconia polymorphs, *Solid State Ionics*, v.123, p. 271-278, (1999).
- 5- MINH, N. Q., Ceramic fuel cells, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.76 , 3, p.563-588, , (1993).
- 6- YAMAMOTO, O., Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects, *Electrochem. Acta*, v.45, p. 2423-2435, (2000).
- 7- PICIONI, C.; MACCAURO, G., Zirconia as a ceramic biomaterial, *Biomaterials*, v. 20, p. 1-5, (1999).
- 8- NAUMOV, I. J.; OL'KHOVSKII, G. A.; VELIKOKHTNYL, O. I.; APAROV, N. N., Mechanism of stabilization of the cubic phase of ZrO_2 , *Phys. Solid State*, 35(4), p.555-556, (1993).
- 9- HEUER, A. H.; LENZ, L. K., Stress-induced transformation during subcritical crack-growth in partially stabilized zirconia , *J. Am. Ceram. Soc.*, V.65, N.11, p.C192-C194, (1982).

- 10-KRIVEN, W. M. ; Martensitic toughening of ceramics, *Mat. Sci. and Eng.* ; A127(2), p. 249-255, (1990).
- 11-MARSHALL, M. R.; JAMES, M. R.; PORTER, J., Structural and mechanical property changes in toughened magnesia-partially-stabilized zirconia at low temperatures, *J. Am.Ceram. Soc.*, vol.72 , 3, p.218-227, (1989).
- 12-DRENNAN, J.; HANNINK, R. H., Effect of SrO additions on the grain-boundary microstructure and mechanical properties of magnesia-partially stabilized zirconia, *J.Ceram. Soc.*, vol.69 , 7, p.541-546, (1986).
- 13-MONTROSS, C., Methodology for analyzing the degradation of Mg-PSZ, *J. Mat. Sci.*, 27, p.2218-2222, (1992).
- 14-MUCILLO, E. N., "*Espectroscopia de Impedância e Atrito Interno de Eletrólitos Sólidos $ZrO_2: MgO$* ", Tese de Doutorado, USP, (1993).
- 15-MIURA, N.; YAN, Y. ;NONAKA, S.;YAMAZOE, N.; Sensing properties and mechanism of planar carbon-dioxide sensor and lithium-carbonate auxiliary phase, *J. Mat.Chem.*, 5, p.1391- 1394, 9 (1995).
- 16-GARVIE, R. C.; URBANI, C.; KENNEDY, D. R.; McNEWER, J. C., Biocompatibility of magnesia-partially stabilized, (Mg-PSZ) ceramics, *J. Mat. Sci.*,19, p.3224-3228, (1984).
- 17-SERENE, C. F. ; HEUER, A . H. , Eutectoid decomposition of MgO-partially – stabilized, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 (6), p.431-440, (1987).
- 18-TOMASZ, C. ; ZIEBA, P. ; PAWLOWSKI, A., Crystallographic and micro chemical characterization of the early stages of eutectoid decomposition in MgO-partially stabilized ZrO_2 , *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, p. 1389-1394, (2002).
- 19-CZEPPE, T. ; ZIEBA, P. ; BALIGA, W. ; DOBREV, E. ; PAWLOWSKI, A., Microstructure and phase composition of ZrO_2 -MgO structural ceramic after

- high-temperature deformation, *Mat. Chem. Phys.*, v.81, 2-3, p. 312-314, Aug., (2003).
- 20-MOROZOVA, L. V. ; IVASHKIN, V. V. ; VASIL' EVA, E. A. ;GLUSHKOVA, V. B. , Fluorite-like solid solutions and their eutectoid decomposition in the ZrO_2 - Y_2O_3 - MgO - Al_2O_3 system, *Inorg. Mat.* , v. 30, no. 1, p. 86-88, (1994).
- 21-MOROZOVA, L. V. ; IVASHKIN, V. V. ; DROZDOVA, I. A. ; LAPSHIN, A. E., Ceramic compositions based on zirconium dioxide in the system ZrO_2 - Y_2O_3 - MgO - ($Y_2O_3 = 1,5$ mol%), *Russ. J. Appl. Chem.*, v. 69, no. 4, p.513-1516, (1996).
- 22-SOMIYA,S.; AKIBA,T., A high potential material – zirconia, *Bull. Mater. Sci.*, V.22,3, May,207-214, (1999).
- 23-OLIVEIRA, A . P. ; TOREM, M. L. , The influence of precipitation variables on zirconia powder synthesis, *Powder Tech.* , 119, p. 181-193, (2001).
- 24-SOMIYA,S.; AKIBA,T., Hydrothermal Zirconia Powders: A Bibliography, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, p. 81-87, (1999).
- 25-MICHEL, D.; FAULDOT, E.; GAFFET, E.; MAZEROLLES,L., Stabilized zirconia prepared by mechanical alloying, *J. Am. Ceram. Soc.* , 76(11), p.2884-2888, (1993).
- 26-FARNE, G.; RICCIARDIELLO, F. G.; PODDA, L. K.; MINICHELLI, D., Innovative milling of ceramic powders: influence on sintering zirconia alloys, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 19, p.347-353, (1999).
- 27-XAMING, D.; QINGFENG, L.; YUYING, T., Study of phased formation in spray pyrolysis of ZrO_2 and ZrO_2 - Y_2O_3 powders, *J. Am. Ceram. Soc.* , 76(3), p.760-762, (1993).
- 28-MURUGAVEL, P. ; KALAISELVAM, M.; RAJU, A . R.; RAO, C. N. R.,

- Sub- micrometre spherical particles of TiO_2 , ZrO_2 and PZT by nebulized spray pyrolysis, *J.Mater. Chem.*, 7, p. 1433-1438, (1997).
- 29- CSC; T.; JA, P. , Polycrystalline spinel from powders prepared by freeze-drying, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 51 (9), p. 758, (1972).
- 30- TERTYKEV, Y. D.; SHILYLTIN, O . A . J., Recent progress in cryochemical synthesis of oxide materials, *J. Mat. Chem.*, 9, p. 19-24, (1999).
- 31- HAAS, P. A., Gel processes for preparing ceramics and glasses, *Chem. Eng. Prog.*, 85(4), p. 44-52, (1989).
- 32- SEGAL, D.; Chemical synthesis of ceramic materials, *J. Mat. Chem.*, 7(8), p. 1297-1305, (1997).
- 33- SHUBERT, H.; PETZOW, G., " *Preparation and Characterization of Ceramic Powders* ", in *Advanced Ceramics III*, Edited by Shigeyuki Somiya, p. 45-56 (1990).
- 34- DELL'AGLI , G.; FERRONE, C.; MASCOLO, G.; PASSINI, M., Crystallization of monoclinic zirconia from meta-stable phases, *Solid State Ionics*, 127, p. 223-230, (2000).
- 35- DELL'AGLI, G.; MASCOLO, G., Agglomeration of 3% mol Y-TZP powders synthesized by hydrothermal treatment, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 21, p.29-35, (2001).
- 36- SKOOG, D. A.; WEST, D. M., In: *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Holt, Rinehart and Winston Inc.,New York, p. 156-163, (1963).
- 37- KOLTHOFF, I. M.; SANDELL, E. B., *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*; The Macmillan Company, USA, p.111-112, (1952).
- 38- ERDEY, L., traduzido por SVEHLA, G., *International Series of Monographs on Analytical Chemistry*, V. 1, p.58-112, New York, (1963).

- 39- MATIJEVIC, E., Preparation and properties of monodispersed colloidal metal hydrous oxides, *Pure Appl. Chem.*, 50, p.1193-1210, (1978).
- 40- KADOSHNIKOVA, N. V.; RDICHEVA, G. V.; ORLOVSKII, V. P.; TANANAIEV, I. V., Study of conditions of mutual precipitation of aluminum and zirconium hydroxides by ammonium from aqueous-solutions, *Rus. J. Inorg. Chem.*, 34(2), p.175-179, (1989).
- 41- DAVIS, B. H., Effect of pH on crystal phase of ZrO_2 precipitated from solution and calcined at 600 °C, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, C-168, (1984).
- 42- AHN, Y. P.; KIM, B. H.; SEONG, S. H.; CHUNG, B. H.; LEE, E. S., Yoop Hakhoechi, 22(5), 17-22, in: *Chemical Abstracts* 104: 134614C, (1985).
- 43- READEY, M. J.; LEE, R.; HALLORAN, J.; HEUER, A., Processing and sintering of ultra fine $MgO-ZrO_2$ and $(MgO, Y_2O_3)-ZrO_2$, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(6), p.1499-1503, (1990).
- 44- HABERKO, K., sintering behavior of yttria-stabilized zirconia powders prepared from gels, *Ceram. Int.*, V.5, p.148-154, 4(1979).
- 45- LUAN, W.; GAO, L.; GUO, J., Study on drying stage of nanoscale powder preparation, *Nonstructured Mat.*, 7, p. 119-1125, (1998).
- 46- YUE-XIANG, H.; CUN-JI, G., Synthesis of nanosized zirconia particles via urea hydrolysis, *Powder Techn.*, 72, p. 101-104, (1992).
- 47- WU, F. C.; YU, S. C.; Effects of H_2SO_4 on the crystallization and phase transformation of zirconia powder in preparation process, *J. Mat. Sci.*, v. 25, , p. 970-976, (1990).
- 48- ONG, C. L.; WANG, J.; NG, S. C., Crystallization in nanosized sol-derived zirconia precursors, *J. Mat. Sci. Let.*, 15, p.1680-1683, (1996).

- 49- MAMOTT, G. T.; BARNES, P.; TARTALING, S. E.; JONES, S. L.; NORMAN C. J., Dynamic studies of zirconia crystallization, *J. Mat. Sci.*, 26, p.4054-4061, (1991).
- 50- VOGEL, A., *Chimica Analitica Cualitativa*, Editorial Kapelusz-Buenos Aires, 4^a ed p.232-233, p.482-483, (1959).
- 51- ELISON, S. V.; PETROV, K. I., *Analytical Chemistry of Zirconium and Hafnium*, Ann Arbor-Humphrey Science Publishers, Ann Arbor, London, p. 9, (1969).
- 52- CHARLOT, G. , *Théorie et Méthod d'Analyse Quantitative*, 12^a ed. , Masson Et Cia. Editeurs, Paris, p.141, (1949).
- 53- YASHIMA, M.; KAKIHANA, M., Synthesis of tetragonal (t')zirconia-calcia solid solution by pyrolysis of organic precursors and coprecipitation route, *J. Mat. Res.*,11, solution by pyrolysis of organic precursors and coprecipitation route, *J. Mat. Res.*,11, p.1410-1420, 6, (1996).
- 54- BALMER, M. L.; LANGE, F. F.; LEVI, C. G., Metastable phase selection and partitioning in ZrO₂-MgO processed from liquid precursors, *J. Am.Ceram. Soc.*,vol.75, 4, p.946-952, (1992).
- 55- CHARTRY, M.; HENRY, M.; LIVAGE, J., Synthesis of non-aggregated nanometric crystalline zirconia particles, *Mat. Res. Bull.*, V. 29, No. 5, p. 517-522, (1994).
- 56- SETTU, T., Characterization of MgO-ZrO₂ precursor powders prepared by in-situ peptisation of coprecipitated oxalate gel, *Ceram. Int.*, 26, p. 516-521, (2000).

- 57-PANOVA, T. I.; SAVCHENKO, E. P. ; ROSHCHINA, E. V. ; GLUSHOVA, V. B., Comparative evaluation of methods of preparing partially stabilized zirconium dioxide, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, V. 63, 1, p.100-105. (1990).
- 58-DHAS, N. A.; PATIL, K. C., Properties of magnesia-stabilized zirconia powders prepared by a combustion route, *J. Mat. Sci. Lett.* 12, p.1844-1847, (1993).
- 59-MICHALOWSKY, L.; SCHANABEL, H., Sintering of coprecipitated MgO-partially stabilized zirconia, *Ceram. Int.*, p.33-37, 16, (1990).
- 60-ABRAHAN, I.; GRITZNER, G., Powder preparation, mechanical and electrical properties of cubic zirconia ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, p.71-77, 16, (1996).
- 61-PLINER, S. Y.; POLEZHAEV, Y. M.; KOMOLIKOV, Y. I.; USHAKOVA, S. B.; PICHEV, V. G., Synthesis of powders of solid-solution based on ZrO₂ using coprecipitation of components, *J. Appl. Chem. USSR*, V. 62, 3, p. 500-503, (1989).
- 62-MOELLER, T., *Qualitative Analysis* : “ A Introduction to Equilibrium and Solution Chemistry” , First edition, Mc Graw-Hill Book Company, Inc. ,New York, Toronto, London, (1958).
- 63-ZONG, S.; HEPWORTH, T.; A calculation method for determination equilibria in metal-amonia-water systems, *Metalurgy*, 38, p.15-37, (1995).
- 64-BLUMENTAL, W. B. , Towards a system of zirconium chemistry, *Ind. Eng. Chem.*, 46, p. 528-539, (1954).
- 65-RICHARD, B. H., *Zirconium and hafnium*, In: KULTOHOFF, I. M. & ELVING, P. eds., Treatise on analytical chemistry, Part II, V. 5, Analytical chemistry of the elements, New York, Interscience, p. 61-138, (1961).
- 66-MAILEN, J. C.; HORNER, D. E.; PIH, N.; ROBINSON, S. M., Solvent-extraction chemistry and kinetics of zirconium, *Sep. Sci. Tech.*, 15 (4), p. 959-973, (1980).

- 67- RIJNTEN, H. T.; *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts* Chapter 7, B.G. Linsen (editor), Academic Press, London & New York, p. 316-371, (1970).
- 68- BLUMENTAL, W. B. , *The Chemical Behavior of Zirconium, Princeton*, N. J. D. Van Nostrand Co. , Inc. , (1958).
- 69- ZAITSEV, L. M., Zirconium hydroxides, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 11 (7), p.900-904, (1966).
- 70- SATO, T.; OZAWA, F.; NAKAMURA, T. ; WATANABE, H.; IKOMA, S., Thermal decomposition of zirconium hydroxide, *Thermochimica Acta*, 34, p.211-220, (1979).
- 71- SRIVASAN, R.; SIMPSON, S. F.; HARRIS, J. M.; DAVIS, B. H.; Discrepancies in the crystal structures assigned to precipitated zirconia, *J. Mat. Sci. Let.*, 10, p. 352-354, (1991).
- 72- TORRES-GARCIA, T.; PÉLAIZ-BARRANCO, A.; VASQUEZ-RAMOS, C.; FUENTES, G. A., Thermal and structural characterization of $ZrO_{2-x}(OH)_{2x}$ to ZrO_2 Transition, *J. Mat. Res.*, Vol. 16, No. 8, p. 2209-2212, Aug., (2001).
- 73- HUANG, C.; TANG, Z.; ZHANG, Z.; Differences between zirconium hydroxide ($Zr(OH)_4 \cdot n H_2O$) and hydrous zirconia ($ZrO_2 \cdot n H_2O$), *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 7, p.1637-1638, (2001).
- 74- HUANG, C. Y.; TANG, Z. L.; ZHANG, T.; Study on a new, environmentally benign method and its feasibility of preparing nanometer zirconia powder, *Mater Res. Bull.*, 35 (9), p. 1503-1508, (2000).
- 75- CLEARFIELD, A.; The mechanism of hydrolytic polymerization of zirconil solutions, *J. Mat. Res.*, 5, p.161, (1990).

- 76- VICKERY, R. C.; *The Chemistry of Yttrium and Scandium*, Oxford: Pergamon, (1960).
- 77- ABRÃO, A.; *Química e Tecnologia das Terras Raras*, Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, Série Tecnologia Mineral No. 66(1994).
- 78- HABERKO, K.; CIESLA, A.; PRON, A.; Sintering behavior of yttria-stabilized zirconia powders prepared from gels, *Ceram. Int.*, 1(3), p.111-116, (1975).
- 79- LEE, W. E. ; RAINFORTH, W. M. , “*Ceramic microstructure- property control by processing*” London, U.K.; Chapman & Hall, p. 317-387, (1994).
- 80- GREEN, D. J.; HANNINK, R. H. J.; SWAIN, M. V.; “*Transformation toughening of ceramics*”, BOCA Raton, Fla: CRC, (1989).
- 81- TEUFER, G., The crystal structure of tetragonal ZrO₂, *Acta Crystallogr.*, v. 15, no. 11, p. 1187, (1962).
- 82- CASELLAS, D.; CUMBRERA, F.; SÁNCHEZ-BAJO, F. ; FORSLING, W. ; LLANES, L. ; ANGLADA, M. , On the transformation toughening of Y-ZrO₂ ceramics with mixed Y-TZP/PSZ microstructures, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 21, p. 765-777, (2001).
- 83- GARVIE, R. C., Phase analysis in zirconia systems, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 55, no. 6, p. 303-305, (1972).
- 84- 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. Mat. Sci.*, v. 26, p. 127-134, (1991).
- 85- FANCIO, E., *Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa das fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios X*, dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, (1999).

- 86-LIM, C. S.; FINLAYSON, T. R. ; NINIO, F.; GRIFFITHS, J. R., In-situ measurements of the stress-induced phase transformation in magnesia-partially-stabilized zirconia using Raman spectroscopy, *J. Am. Ceram. Soc.*, p. 1570-1573, (1992).
- 87-CHEN, I-W.; MOREL, P. E. R., Implications of transformation plasticity in ZrO₂-containing ceramics: I, shear and dilatation effects, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, [3], p.181-189, (1986).
- 88-GRAIN, C. F., Phase relations in the ZrO₂-MgO system, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.50, p.288-290, 6, (1967).
- 89-HANNINK, R. H.J. ; SWAIN, M. V., X-ray-analysis of the transformed zone in partially stabilized zirconia, *J. Mater. Sci. Lett.* , 1 (10) : p. 437-440, (1982).
- 90-HANNINK, R. H. J. , Microstructural development of sub-eutectoid aged MgO-ZrO₂ alloys, *Mat. Sci.*, 18(2), p. 457-470, (1983).
- 91-LATHABAI, S.; HANNINK, R. M. J., "*Microstructure- Crack Resistance-Fatigue Correlations in Eutectoid -Aged Mg-PSZ*" Science and Technology of Zirconia V, Edited by S. P. S. Badwal; M. J. Bannister and R. H. J. Hannink ; Technomic Publishing Co. Inc.; Lancaster-Basel; p. 360-365; (1992).
- 92-VIECHNICKI, D.; STUBICAN, V. S., Mechanism of decomposition of cubic solid solutions in system ZrO₂-MgO, *J. Am. Ceram. Soc. Bul.* , 48(6), p.292-297, (1965).
- 93-MECHKE, F.; CLAUSSEN, N.; Phase -stability of fine-grained (Mg-Y)PSZ, *J. Am. Ceram. Soc.* , 78 (8), p.1997-1999, (1995).
- 94-GLUSHKOVA, V. B.; KOHLER, E. K.; KUZNETSOV, A. K.; TICHONOV, P. A., "*Rare-Earth Elements in Ternary Solid Solutions Based on Zirconia*", International Symposium on Rare Earth Elements, Paris; Grenoble, France 05 may 1969; Centre National de la Recherche Scientifique, 75-Paris (France), Rare

- Earth Elements, Vol. 1, Les Elements des Terres Rares, Vol. 1, Paris, France, Centre National de la Recherche Scientifique, p. 209-220, (1970).
- 95- SCOTT, H. G., J. Phase relations in the magnesia-yttria-zirconia system, *J. Austr. Ceram. Soc.*, 17(1), p.16-20, (1981).
- 96- MA, YA LU; JIA-QI, Y., Study on Mg-PSZ ceramics doped with Y_2O_3 and CeO_2 , *J. Of Rare Earths*, V. 18, No. 2, p. 105-109, (2000).
- 97- DAI, Z. R. ; LI, B. C. ; WU, H. Z. ; CHEN, Y. R. ; LUI, W. X., The martensitic transformation in (Y,Mg)-PSZ ceramics, *Acta Metall. Sinica*, A, 4, p. 471-474, (1991).
- 98- HELLMANN, J. R.; STUBICAN, V. S., Phase relations and ordering in the systems $MgO-Y_2O_3-ZrO_2$ and $CaO-MgO-ZrO_2$, *J. Am. Ceram. Soc.*, V.66, No. 4, p. 265-267, (1983).
- 99- HOVARD, C. J. ; HILL, R. J. ; REICHERT, B. E. ; Structure of tetragonal phase in partially stabilized zirconia, *Acta Crystallogr.*, B, 44, 116, (1988).
- 100- IHA, C., “*Controle analítico dos processos de separação de zircônio e háfnio*”, Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, (1982).
- 101- JOHNSON, Jr, D.W.; NITTI, D. J. ; BARRIN. L., High purity reactive alumina powders: II particle size and agglomeration study, *Ceram. Bull.*, 51 (12), p.896-900, (1972).
- 102- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 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, (1986).
- 103- INGEL, R. P. ; LEWIS III, D., Lattice parameters and density for Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 , *J. Am. Ceram. Soc.*, V.69, No. 4, p. 325-332, (1986).

- 104-LANKFORD, J. ; Indentation micro fracture in the Palmkvist crack regime: implications for fracture toughness evolution by the indentation method, *J. Mater. Sci. Lett.* , 1, p. 493-495, (1982).
- 105-PONTON, C. B.; RAWLINGS, R. D. , Vickers indentation fracture toughness test, Part 1, Application and critical evaluation of standardized indentation toughness equations, *Mat. Sci.Technol.* , v.5 (9), p. 961-976, (1989).
- 106- , H.; “*Influência da microestrutura na tenacidade à fratura e resistência à flexão da zircônia tetragonal policristalina com adições de ítria*”, Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, (1992).
- 107-PONTON, C. B. ; RAWLINGS, R. D.,Vickers indentation fracture toughness test, Part 1, Review of literature and formulation of standardized indentation toughness equations, *Mat. Sci.Technol.* v.5(9), p. 865-872, (1989).
- 108-IOST, A . ; BIGOT, R., Indentation size effect: reality or artifact? , *J. Mat. Sci.*, v. 31, p.3573-3577, (1996).
- 109-NIIHARA,K., A fracture mechanics analysis of indentation- induced Palmqvist crack in ceramics, *J. Mat. Sci. Lett.*, p.221-223, (1983).
- 110-CHAN, K. S. , CHUAH, G. K. , JAENICKE, S. , Preparation of stabilized, high surface area zirconia, *J. Mater. Sci. Lett.* 13, p. 1579-1581, (1994).
- 111-WHITNEY, E. D. , Observations on the nature of hydrous zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* , 53, p. 697-698, (1970).
- 112-LIVAGE, J.; DOI, K.; MASIERES C., Nature and thermal evolution of amorphous hydrated zirconium oxide, *J. Am. Ceram. Soc.* , 51, 6, p. 349-353, (1968).

- 113- GARVIE, R. C.; GOSS, M. F.; Intrinsic size dependence of phase transformation temperature in zirconia microcrystals, *J. Mat. Sci.* , 21, p. 1253-1257, (1986).
- 114- SRINIVASAN, R. ; RICE, L. R. S.; DAVIS, B. H.; Critical particle size and phase transformation in zirconia: transition electron microscopy and X-ray diffraction studies, *J. Am. Ceram. Soc.*, 19, 11, p. 3528-3530, (1990).
- 115- DAVIS, B. H., Effect of pH on crystal phase of ZrO_2 precipitated from solution and calcined at 600 °C, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67,C-168, (1984).
- 116- STEFANIC (STEFANIC, G.; MUSI'Ć S.; SEKULI'Ć, A., Influence of precipitation chemistry and ball-milling on the thermal behavior of zirconium hydroxide, *Thermochim. Acta*, 273, p.119-133, (1996).
- 117- SRINIVASAN, R.; DAVIS, B. H., CALVIN, O. B.; HUNBBARD, C. R.; Crystallization and phase transformation process in zirconia: an in situ high-temperature X-ray diffraction study, *J. Am. Ceram. Soc.* , 75, p.1217-1222, (1992).
- 118- MITSUHASHI, T.; ICHIHARA, M.; TATSUKE, U., Characterization and stabilization of metastable tetragonal ZrO_2 , *J. Am. Ceram. Soc.*, 57, p.97-101, (1974).
- 119- MURASE, Y.; KATO, E.; Role water vapor in crystallite growth and tetragonal-monoclinic phase transformation of ZrO_2 , *J. Am. Ceram. Soc.* , 66, p. 196-200, 1983).
- 120- TORRALVO, J. ; ALARIO, M. A .; SORIA, J., Crystallization behavior of zirconium-oxide gels, *J. Catal.* , 86, p. 473-476, (1984).
- 121- ROY, S. ; GHOSE, Synthesis of stable nano crystalline cubic zirconia, *J. Mat. Res. Bull.* , 35, p. 1195-1203, (2000).

- 122-RAY, J. C.; RAJAN, K.; PRAMANIK, P., Chemical synthesis and structural characterization of nanocrystalline powders of pure zirconia and yttria stabilized zirconia (YSZ), *J. Eur. Ceram. Soc.* , 20, p. 1289-1295, (2000).
- 123-MANOUCHER, L.; DONALD, J. K.; LIN, S. H., Time-resolved phase transitions of nanocrystalline cubic to submicron monoclinic phase in zirconia, *J. Chinese Chem. Soc.* , 47, p.1043-1053, (2000).
- 124-FRYER, J. R.; HUTCHISON, J. L.; PATERSON, R. , Electron microscope observation of initial stages in hydrolytic polymerization of Zirconyl chloride, *Nature*, 226(5241): p.149, (1970).
- 125-CLEARFIED, A. , Crystalline hydrous zirconia, *I.norg. Chem.* , 3, p. 146-148, (1964).
- 126-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, *Appl. Catal.*, 57, p. 127-148, (1990).
- 127-SWAIN, M. V.; GARVIE, R. C.; HANNINK, H. J., Influence of thermal decomposition on the mechanical properties of magnesia-stabilized cubic zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* , 66, p.358-362, (1983).
- 128-SATO, T.; ENDO, T.; SHIMADA, M.; Hydrothermal corrosion magnesia partially-stabilized zirconia, *J. Mat. Sci.* , 26, p. 1345-1350, (1991).
- 129-FUE, J. F.; VIRKAR, A . V., Fabrication, microstructural characterization, and mechanical properties of polycrystalline t'-zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* , 73, p. 3650 , (1990).
- 130-ZHANG, Q.; WU, H. Z.; CHEN ,Y. R.; LIU,W.X.; YUAN,Q. M. , Thermal stability and microstructural development of fine-grained (Y-Mg)-PSZ/MgAl₂O₄ ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, p. 647-651, (1998).
- 131-MARSHALL, D. B.; SWAIN, M. V. , Crack-resistance curves in magnesia-partially-stabilized zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* , 71, 6, p. 399-407, (1988).

- 132-MARSHALL, D. B.; JAMES, M. R., Reversible stress-induced martensitic transformation in ZrO_2 , *J. Am. Ceram. Soc.* , 69, 3, p. 215-217, (1986).
- 133-MESCHKE, F.; CLAUSSEN, N.; DE PORTU, G.; RODEL, J., Microstructure and thermal stability of fine-grained(Y-Mg)-PSZ ceramics with alumina additions, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17, p. 843-850, (1997).
- 134- Comunicação verbal: Dr. Nelson Batista de Lima, chefe do Laboratório de DRX, (IPEN/CCTM- São Paulo).
- 135- ABRAHAN, I.; GRITZNER, G., Mechanical properties of doped cubic zirconia ceramics, *J. Mat. Sci. Lett.* , 12, p. 995-997, (1993).
- 136- DUH, J.; DAÍ, H. T.; Sintering, microstructure, hardness, and fracture toughness behavior of Y_2O_3 -CeO-ZrO₂, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, 10, p. 813-819, (1988).
- 137- MONTROSS, C. S. , Precipitation and bulk property behavior in yttria-magnesia-zirconia ternary system, *Br. Ceram. Trans. J.*, 90, p. 175-178, (1991).
- 138- HANNINK, R. H., Microstructural development of sub-eutectoid aged MgO-ZrO₂ alloys, *J. Mat. Sci.* , 18, p.457-470, (1983).
- 139- KELLY, P. M.; WAUCHOPE, C. J., The tetragonal to monoclinic martensitic transformation in zirconia, *Key Eng. Mat.* , v. 153-154, p. 97-124, (1998).
- 140- HUGHAN, R. R.; HANNINK, R. H., Precipitation during controlled cooling magnesia-partially-stabilized zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* , 69, 7, p. 556-563, (1986).
- 141- HANNINK, R. H., Growth morphology of the tetragonal phase in partially stabilized zirconia, *J. Mat. Sci.*, 13, p. 2487-2496, (1978).