

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Síntese pelo método Pechini e caracterização de
zircônia-céria e zircônia-céria-neodímio

Izangela Marculino de Andrade

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, novembro de 2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Síntese pelo Método

P

Pechini e

P

Caracterização de

G

Zircônia-Céria e

Q

Zircônia-Céria-

Neodímio

Dissertação de Mestrado

***Izangela Marculino de
Andrade***

Natal – RN

2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Izangela Marculino de Andrade



Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Marinalva Cerqueira Nasar.

Co-Orientador: Prof. Dr. Ricardo Silveira Nasar.

Natal-RN

2006

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Andrade, Izangela Marculino de.

Síntese pelo método Pechini e caracterização de zircônia-céria e zircônia-céria-neodímio / Izangela Marculino de Andrade. – Natal [RN], 2006.

118 f.: il.

Orientadora: Marinalva Cerqueira Nasar.

Co-orientador: Ricardo Silveira Nasar.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Zircônia – estabilização – Dissertação. 2. Método Pechini – Dissertação. 3. ZrO₂ – Dissertação. I. Nasar, Marinalva Cerqueira. II. Nasar, Ricardo Silveira. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 546.831

IZANGELA MARCULINO DE ANDRADE

SÍNTESE PELO MÉTODO PECHINI E CARACTERIZAÇÃO DE ZIRCÔNIA-CÉRIA E ZIRCÔNIA-CÉRIA-NEODÍMIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 13/11/2006


Comissão Examinadora:




Prof. Dra. Mirabel Cerqueira Rezende – CTA/IAE



Prof. Dr. Wilson Acchar – UFRN



Prof. Dr. Ricardo Silveira Nasar – UFRN (co-orientador)



Prof. Dra. Marinaiva Cerqueira Nasar – UFRN (orientadora)

Andrade, Izangela Marculino – Síntese pelo Método Pechini e Caracterização de Zircônia-Céria e Zircônia-Céria-Neodímio – Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração: Físico-Química. Natal / RN, Brasil.

Orientadores: Marinalva Cerqueira Nasar e Ricardo Silveira Nasar.

RESUMO

Foram sintetizadas cinco composições diferentes de zircônia (ZrO_2 , 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% $CeO_2/5\% Nd_2O_3$) com o uso do método Pechini. Os pós foram estudados por análise termogravimétrica, análise térmica diferencial, espectroscopia na região do infravermelho e difração de raios X, com a aplicação do refinamento de Rietveld. Todas as composições estabilizaram 100% de fase tetragonal em alta temperatura. Após a sinterização do pó foi observada a desestabilização total das composições até 2% CeO_2 , onde as composições com 10% CeO_2 e 5% $CeO_2/5\% Nd_2O_3$ apresentaram 1,76% e 25,97% de fase tetragonal, respectivamente. A composição com neodímio apresentou densidade de 95% e resistência a flexão de 67,3 MPa. O neodímio substituiu posições de Zr^{+4} na estrutura, causou a formação de vacâncias e favoreceu o efeito de estabilização da zircônia na fase tetragonal.

Palavras Chaves:

- Estabilização da Zircônia
 - Método Pechini
 - ZrO_2
-

ABSTRACT

Five different zirconia compositions were synthesized (ZrO_2 , 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 and 5% $\text{CeO}_2/5\%$ Nd_2O_3) with the use of Pechini method. The decomposition of the precursors was studied by thermogravimetric and differential thermal analyses, infrared spectroscopy and X-ray diffraction data, assisted by the Rietveld method. All of the compositions stabilized 100% of tetragonal phase in high temperature. After sintering of the powder the total desestabilization of the compositions was observed up to 2% CeO_2 , where the compositions with 10% CeO_2 and 5% $\text{CeO}_2/5\%$ Nd_2O_3 presented 1,76% and 25,97% of tetragonal phase, respectively. The composition with neodimium presented density of 95% and flexion resistance the of 67,3 MPa. The neodimium substituted positions of Zr^{+4} in the structure, and caused the formation of vacancies favoring the stabilization of the zirconia in the tetragonal phase.

Key words:

- Zirconia of Stabilization
 - Pechini Method
 - ZrO_2 .
-

É com imenso carinho que dedico este trabalho aos meus pais, Cristiano Sabino de Andrade e Maria Sinete Marculino de Andrade (em memória) e ao meu irmão Israel (em memória) por terem acreditado em mim e me dado todo apoio enquanto estiveram em minha vida escolar. Mãe, obrigada por seu amor e dedicação enquanto estive comigo. Saiba que tudo que sou hoje devo a você.

Amo muito vocês.

Este trabalho é especialmente dedicado à minha tia e à minha irmã por terem me dado todo apoio e compreensão nesta minha vida acadêmica e na busca do meu sonho. Agradeço às minhas primas Maria Dalva, Sílvia Helena e Joice Erica por terem contribuído muito nesta etapa da minha vida. Muito Obrigada. Agradeço a Deus por vocês estarem na minha vida.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha admiração aos Professores **Marinalva Cerqueira Nasar e Ricardo Silveira Nasar**, por não desistirem e terem sempre encontrado uma maneira de continuar. Sou imensamente grata a vocês pela orientação precisa, paciência e acima de tudo confiança no meu trabalho, o que me fez acreditar na realização dos meus sonhos. A vocês de coração **muito obrigada**.

À Pesquisadora **Dra. Mirabel Cerqueira Rezende** do Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial/Instituto de Aeronáutica e Espaço/Divisão de Materiais pelo apoio dado durante o desenvolvimento desta dissertação.

Agradeço à coordenadora e **Profa. Dra. Rosângela Balaban** do programa de pós-graduação em química pelo incentivo recebido.

Agradeço ao **Prof. Dr. Wilson Acchar** do Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais do Departamento de Física Teórica e Experimental da UFRN, pelas discussões e contribuições a este trabalho.

Agradeço ao **Prof. Dr. José Humberto de Araújo** do Departamento de Física Teórica e Experimental da UFRN, pelas discussões e contribuições a este trabalho.

Gostaria de agradecer a todos os alunos de pós-doutorado, doutorado e mestrado e aos técnicos do CTA/IAE/Divisão de Materias que colaboraram na realização deste trabalho. Em especial à **Michelle** e à **Valdirene** pela ajuda recebida.

Ao projeto CNPq/Universal 2004 pelo desenvolvimento desta Dissertação.

Agradeço a Capes pelo apoio financeiro, através da concessão de bolsa de estudos.

Agradeço aos projetos CT - **INFRA/LIEM**, pela realização das análises de DRX e MEV que colaboraram na realização deste trabalho.

Agradeço a **Profa. Dra. Rosângela Balaban** e a **Profa. Dra. Marta Costa** do Laboratório de Pesquisa em Petróleo – LAPET pelas análises de Espectroscopia na Região do Infravermelho que permitiram a realização deste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos a Gisele, secretária da Pós-Graduação.

Ao CCET, Departamento de Química e todos os funcionários que contribuíram diretamente e indiretamente neste trabalho.

Agradeço imensamente ao **Prof. Dr. Zacheu Luis**, por ter me ajudado neste trabalho e pelos ensinamentos acadêmicos que contribuíram muito na minha formação. A você meu profundo obrigado.

Agradeço aos colegas do Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais do Departamento de Física: **Ygor, Wagne e Eduardo** que me ajudaram nas análises de resistência mecânica à flexão.

Agradeço em particular às minhas grandes amigas **Régia, Ulisandra, Maria e Manuella** por terem me ajudado tanto quando eu mais precisei, vocês também são responsáveis por esta conquista. Muito obrigada.

Não poderia deixar de agradecer às minhas amigas do Departamento de Química da UFRN: **Débora e Hirla** pela convivência nesses anos de mestrado. Obrigada por tudo.

Serei eternamente grata aos meus pais, meus primeiros professores e a todos os professores que passaram pela minha vida, desde o primário até a universidade.

Aos meus amigos do LACAV, **Éves e Alysson**, obrigada pela alegre convivência e pela amizade. Em especial agradeço a **Francinaldo** que me ajudaram nas sínteses realizadas para este trabalho. Obrigada por tudo.

*Agradeço ao meu amigo **Sávio** pelo apoio e consideração que me ajudou muito na elaboração deste trabalho. Muito obrigada.*

Agradeço a todos, cujo apoio, interesse e sugestões foram indispensáveis para a conclusão deste trabalho.

*Sobretudo, agradeço a **Deus**, a quem devo o dom da vida, por ter me guiado sempre no bom caminho e conhecendo pessoas que me fazem acreditar no amor e na amizade verdadeira.*

Senhor, fazei-me instrumento de vossa paz...

SUMÁRIO

SUMÁRIO

i

LISTA DE FIGURAS.

v

LISTA DE TABELAS.

xii

LISTA DE ABREVIATURAS, FÓRMULAS E SÍMBOLOS.

xiv

Capítulo 1

1.0 – Introdução..... 2

1.1 – Objetivos..... 4

1.1.1 – Objetivo Geral..... 4

1.1.2 – Objetivo Específico..... 4

Capítulo 2

2.0 – Revisão Bibliográfica..... 6

2.1 – Estruturas e Transformação de Fases..... 6

2.2 – A Estabilização da Zircônia..... 10

2.3 – Método de Preparação do Pó..... 26

2.3.1 – Método dos Precursores Poliméricos..... 26

2.4 - Aplicações..... 29

Capítulo 3

3.0 – Materiais e Métodos.....	32
3.1– Materiais.....	32
3.2– Obtenções das soluções e padronizações	33
3.2.1 - Padronização da solução de sulfato de amônio e ferro (II)(0,1M) com dicromato de potássio (0,02 M)	33
3.2.2 - Solução de sulfato de cério (IV) (0,1 M).....	33
3.2.3 - Determinação da terra-rara (Ce^{+4}) por titulação com a solução de ferro (II).....	34
3.2.4 - Padronização da solução de EDTA (0,01 mol/L) com óxido de zinco (0,01 mol/L).....	34
3.2.5 - Obtenção da solução de nitrato a partir do óxido de neodímio (Nd^{+3}).....	34
3.2.6 - Determinação da terra-rara (Nd^{+3}) por titulação com a solução de EDTA (0,01 mol/L).....	35
3.2.7 - Obtenção da resina de zircônio.....	35
3.2.8 – Síntese das composições ZrO_2 com 0,8049% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% CeO_2 / 5% Nd_2O_3	37
3.2.8.1 - Síntese da composição ZrO_2	37
3.2.8.2 – Síntese das composições 0,8049% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2	38
3.2.8.3 - Síntese da composição 5% CeO_2 /5% Nd_2O_3	38

3.3 – Caracterizações.....	41
3.3.1 – Análise Termogravimétrica (TGA).....	41
3.3.2 – Análise Térmica Diferencial (DTA).....	41
3.3.3 – Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR).....	42
3.3.4 – Difração de Raios X (DRX).....	42
3.3.5 – Método de Rietveld.....	43
3.3.5.1 – Resíduos da avaliação do refinamento.....	44
3.3.5.2 – Índice da qualidade do refinamento (“Goodness of fit” – Gof).....	45
3.3.6 – Densidade e Porosidade.....	46
3.3.7 – Resistência Mecânica à Flexão.....	48
3.3.8 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	50

Capítulo 4

4.0– Resultados e Discussão.....	52
4.1 – Resultados e discussão do pó calcinado.....	52
4.1.1 – Análise Termogravimétrica.....	52
4.1.2 – Análise Térmica Diferencial.....	54
4.1.3 – Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	57
4.1.4 – Difração de Raios X.....	59
4.2 – Resultados e discussão do pó sinterizado.....	88
4.2.1 – Densidade e Porosidade.....	88
4.2.2 – Difração de raios X do pó sinterizado.....	90
4.2.3 – Propriedades Mecânicas.....	96
4.2.4 – Microscopia eletrônica de varredura.....	98

Capítulo 5

5.0 – Conclusões.....	104
------------------------------	------------

Capítulo 6

6.0 – Perspectivas Para Trabalhos Futuros.....	107
---	------------

Capítulo 7

7.0 – Referências Bibliográficas.....	109
--	------------

Anexos	116
---------------	------------

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 2

- Figura 2.1.1 – Representação do retículo cristalino das estruturas monoclinica, tetragonal e cúbica da zircônia, respectivamente [6]..... 7
- Figura 2.3.1.1 – Esquema da reação de complexação do metal com o ácido cítrico..... 27
- Figura 2.3.1.2 – Esquema da reação de esterificação do complexo, citrato de zircônio com o etilenoglicol..... 27

Capítulo 3

- Figura 3.2.7.1 – Diagrama de blocos esquematizando a síntese da resina de zircônio..... 36
- Figura 3.2.8.1 – Fluxograma de preparação das sínteses das composições ZrO_2 , 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% $CeO_2/5\% Nd_2O_3$ 40
- Figura 3.3.7.1 – Equipamento utilizado nas medidas de resistência mecânica..... 49

Capítulo 4

- Figura 4.1.1.1 – Curvas TG/DTG dos sistemas ZrO_2 puro e com 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% $CeO_2/5\% Nd_2O_3$ calcinadas a 350°C/3h e 30 min..... 53
- Figura 4.1.2.1 – Curvas DTA das composições ZrO_2 puro, 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% $CeO_2/5\% Nd_2O_3$ calcinadas a 350°C/3h e 30 min..... 55
- Figura 4.1.3.1 – Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) das composições ZrO_2 puro e com 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% $CeO_2/5\% Nd_2O_3$ calcinadas a 350°C/3h e 30 min..... 58

Figura 4.1.4.1 – Difractogramas de raios X das composições ZrO_2 puro e com 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% $CeO_2/5\% Nd_2O_3$ calcinadas a 350°C/3h e 30 min.....	60
Figura 4.1.4.2 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com ZrO_2 puro calcinada a 350°C/3h e 30 min.....	61
Figuras 4.1.4.3 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 0,84% CeO_2 calcinada a 350°C/3h e 30 min.....	62
Figura 4.1.4.4 – Difractogramas de raios X das composições ZrO_2 puro e com 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% $CeO_2/5\% Nd_2O_3$ calcinadas a 500°C/3h.....	63
Figura 4.1.4.5 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com ZrO_2 puro calcinada a 500°C/3h.....	65
Figura 4.1.4.6 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 0,84% CeO_2 calcinada a 500°C/3h.....	65
Figura 4.1.4.7 – Refinamento por Rietveld do difratogrma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 2% CeO_2 calcinada a 500°C/3h.....	66
Figura 4.1.4.8 – Difractogramas de raios X das composições ZrO_2 puro e com 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% $CeO_2/5\%Nd_2O_3$ calcinadas a 600°C/3h.....	67

Figura 4.1.4.9 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com ZrO_2 puro calcinada a $600^\circ C/3h$	69
Figura 4.1.4.10 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 0,84% CeO_2 calcinada a $600^\circ C/3h$	69
Figura 4.1.4.11 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 2% CeO_2 calcinada a $600^\circ C/3h$	70
Figura 4.1.4.12 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 10% CeO_2 calcinada a $600^\circ C/3h$	70
Figura 4.1.4.13 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição 5% $CeO_2/5\% Nd_2O_3$ calcinada a $600^\circ C/3h$	71
Figura 4.1.4.14 – Difratogramas de raios X das composições ZrO_2 puro e com 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% $CeO_2/5\%Nd_2O_3$ calcinadas a $700^\circ C/3h$	72
Figura 4.1.4.15 – Difratogramas de raios X das composições ZrO_2 puro e com 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% $CeO_2/5\%Nd_2O_3$ calcinadas a $800^\circ C/3h$	73
Figura 4.1.4.16 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com ZrO_2 puro calcinada a $700^\circ C/3h$	75

Figura 4.1.4.17 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 0,84% CeO ₂ calcinada a 700°C/3h.....	75
Figura 4.1.4.18 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 2% CeO ₂ calcinada a 700°C/3h.....	76
Figura 4.1.4.19 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 10% CeO ₂ calcinada a 700°C/3h.....	76
Figura 4.1.4.20 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição 5% CeO ₂ /5% Nd ₂ O ₃ calcinada a 700°C/3h.....	77
Figura 4.1.4.21 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com ZrO ₂ puro calcinada a 800°C/3h.....	79
Figura 4.1.4.22 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 0,84% CeO ₂ calcinada a 800°C/3h.....	79
Figura 4.1.4.23 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 2% CeO ₂ calcinada a 800°C/3h.....	80
Figura 4.1.4.24 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 10% CeO ₂ calcinada a 800°C/3h.....	80

Figura 4.1.4.25 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 5% CeO ₂ /5% Nd ₂ O ₃ calcinada a 800°C/3h.....	81
Figura 4.1.4.26 – Difratogramas de raios X das composições ZrO ₂ puro e com 0,84% CeO ₂ , 2% CeO ₂ , 10% CeO ₂ e 5% CeO ₂ /5% Nd ₂ O ₃ calcinadas a 900°C/3h.....	82
Figura 4.1.4.27 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com ZrO ₂ puro calcinada a 900°C/3h.....	84
Figura 4.1.4.28 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 0,84% CeO ₂ calcinada a 900°C/3h.....	84
Figura 4.1.4.29 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 2% CeO ₂ calcinada a 900°C/3h.....	85
Figura 4.1.4.30 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 10% CeO ₂ calcinada a 900°C/3h.....	85
Figura 4.1.4.31 – Refinamento por Rietveld do experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 5% CeO ₂ /5% Nd ₂ O ₃ calcinada a 900°C/3h.....	86
Figura 4.2.1.1 – Densidade relativa e porosidade das composições 1 - ZrO ₂ , 2 - 10% CeO ₂ e 3 -5% de CeO ₂ /5% de Nd ₂ O ₃ sinterizadas a 1500°C/3h.....	89

Figura 4.2.2.1 – Difractogramas de raios X das composições ZrO_2 puro e com 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 5% $CeO_2/5\% Nd_2O_3$ e 10% CeO_2 sinterizada a $1500^\circ C/3h$	90
Figura 4.2.2.2 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do o calculado (linha preta) para a composição com ZrO_2 puro sinterizado a $1500^\circ C/3h$	92
Figura 4.2.2.3 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 0,84% CeO_2 sinterizado a $1500^\circ C/3h$	93
Figura 4.2.2.4 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 2% CeO_2 sinterizado a $1500^\circ C/3h$	93
Figura 4.2.2.5 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 10% CeO_2 sinterizado a $1500^\circ C/3h$	94
Figura 4.2.2.6 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 5% $CeO_2/5\% Nd_2O_3$ sinterizado a $1500^\circ C/3h$	94
Figura 4.2.2.7 – Diagrama de fases do sistema ZrO_2-CeO_2	96
Figura 4.2.4.1 – Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura da composição do ZrO_2 puro sinterizada a $1500^\circ C/3h$	98
Figura 4.2.4.2 – Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura da composição do ZrO_2 puro sinterizada a $1500^\circ C/3h$	99
Figura 4.2.4.3 – Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura da composição com 10% CeO_2 sinterizada a $1500^\circ C/3h$	100

Figura 4.2.4.4 – Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura da composição com 10% CeO ₂ sinterizada a 1500°C/3h.....	100
Figura 4.2.4.5 – Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura da composição com 5% de CeO ₂ /5% de Nd ₂ O ₃ sinterizada a 1500°C/3h.....	101
Figura 4.2.4.6 – Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura da composição com 5% CeO ₂ /5% Nd ₂ O ₃ sinterizada a 1500°C/3h.....	102
Figura 4.2.4.7 – Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura da composição com 5% CeO ₂ /5% Nd ₂ O ₃ sinterizada a 1500°C/3h.....	102

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2

Tabela 2.1.1 – Comparação entre as fases da zircônia e seus respectivos parâmetros de redes e ângulos interaxiais.....	7
Tabela 2.2.1 – Teoria da força de campo utilizada por Dietzel e Tober.....	12

Capítulo 3

Tabela 3.1.1 – Reagentes usados nas sínteses.....	32
Tabela 3.2.8.1 – Quantidade em mol% de reagente em cada sistema.....	37
Tabela 3.2.8.2 – Temperaturas de degradação das resinas.....	39

Capítulo 4

Tabela 4.1.1.1 – Rendimento cerâmico das composições ZrO_2 puro e com 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% $CeO_2/5\% Nd_2O_3$	54
Tabela 4.1.2.1 – Eventos térmicos das composições de ZrO_2 puro e com 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% $CeO_2/5\% Nd_2O_3$	56
Tabela 4.1.4.1 – Resultados do refinamento por Rietveld das composições ZrO_2 puro e com 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% $CeO_2/5\% Nd_2O_3$ calcinadas a 350°C/3h e 30 min.....	61
Tabela 4.1.4.2 – Resultados do refinamento por Rietveld das composições ZrO_2 puro e com 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% $CeO_2/5\% Nd_2O_3$ calcinadas a 500°C/3h.....	64
Tabela 4.1.4.3 – Resultados do refinamento por Rietveld das composições ZrO_2 puro e com 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% $CeO_2/5\% Nd_2O_3$ calcinadas a 600°C/3h.....	68

Tabela 4.1.4.4 – Resultados do refinamento por Rietveld das composições ZrO ₂ puro e com 0,84% CeO ₂ , 2% CeO ₂ , 10% CeO ₂ e 5% CeO ₂ /5% Nd ₂ O ₃ calcinadas a 700°C/3h.....	74
Tabela 4.1.4.5 – Resultados do refinamento por Rietveld das composições ZrO ₂ puro e com 0,84% CeO ₂ , 2% CeO ₂ , 10% CeO ₂ e 5% CeO ₂ /5% Nd ₂ O ₃ calcinadas a 800°C/3h.....	78
Tabela 4.4.6 – Resultados do refinamento por Rietveld das composições ZrO ₂ puro e com 0,84% CeO ₂ , 2% CeO ₂ , 10% CeO ₂ e 5% CeO ₂ /5% Nd ₂ O ₃ calcinadas a 900°C/3h.....	83
Tabela 4.1.4.7 – Resultados do refinamento por Rietveld das composições ZrO ₂ puro e com 0,84% CeO ₂ , 2% CeO ₂ , 10% CeO ₂ e 5% CeO ₂ /5% Nd ₂ O ₃ para o tamanho de cristalito (nm).....	87
Tabela 4.2.1.1 – Resultados de densidade relativa (%) e porosidade (%).....	88
Tabela 4.2.2.1 – Resultados do refinamento por Rietveld das composições de ZrO ₂ puro e com 0,84% CeO ₂ , 2% CeO ₂ , 10% CeO ₂ e 5% CeO ₂ /5% Nd ₂ O ₃ sinterizados a 1500°C/3h.....	91
Tabela 4.2.3.1 – Medidas dos ensaios de resistência mecânica à flexão das composições ZrO ₂ puro, com 10% CeO ₂ e 5% CeO ₂ /5% Nd ₂ O ₃ sinterizadas a 1500°C/3h.....	97

LISTA DE ABREVIATURAS, FÓRMULAS E SÍMBOLOS

Zr.....	zircônio
ZrO ₂	Óxido de zircônio ou zircônia
ZrO ₂ .CeO ₂	Zircônia dopada com cério
Nd ₂ O ₃	Óxido de neodímio
CaO.....	Óxido de cálcio
Y ₂ O ₃	Óxido de ítrio
CeO ₂	Óxido de cério
MgO.....	Óxido de magnésio
Ta ₂ O ₅	Óxido de tântalo
TiO ₂	Óxido de titânio
Nb ₂ O ₅	Óxido de nióbio
Sc ₂ O ₃	Óxido de escândio
Gd ₂ O ₃	Óxido de gadolínio
Mg ₃ N.....	Nitreto de magnésia
BN.....	Nitreto de boro
Er ₂ O ₃	Óxido de érbio
In ₂ O ₃	Óxido de índio
PSZ.....	Zircônia parcialmente estabilizada
TSZ.....	Zircônia totalmente estabilizada
TZP.....	Zircônia policristalina tetragonal
Y-TZP.....	Zircônia policristalina tetragonal dopada com ítrio
ZrO ₂ .MgO.....	Zircônia dopada com magnésio
CSZ.....	Zircônia estabilizada na fase cúbica
ZrTiO ₄	Titanato de zircônio
Ti ₃ N ₄	Nitreto de titânio
ZrOCl ₂	Oxicloreto de zircônio
UO ₂	Óxido de urânio
Nb ₂ O ₅ .6ZrO ₂	Zircônia dopada com nióbio
Ta ₂ O ₅ .6ZrO ₂	Zircônia dopada com tântalo
Li ₂ O.....	Óxido de lítio
SrO.....	Óxido de estrôncio

BeO	Óxido de berílio
ZnO	Óxido de zinco
NiO	Óxido de níquel
CoO	Óxido de cobalto
FeO	Óxido de ferro
MnO	Óxido de manganês
OSC	Capacidade de armazenamento de oxigênio
AS... ..	Área de superfície
LaO ₂	Óxido de lantânio
TR	Terras raras
TGA.....	Análise termogravimétrica
DTA.....	Análise térmica diferencial
FTIR	Infravermelho com transformada de Furrier
DRX	Difração de raios X
nm	Nanômetro
°C	Graus Celsius
mL	Mililitro
g	Gramas
cm ³	Centímetro cúbico
h	Hora
min	Minuto
Å.....	Ângstrom
M	Fase monoclinica da zircônia
T	Fase tetragonal da zircônia
C.....	Fase cúbica da zircônia
v	Estiramento
v _s	Estiramento simétrico
v _a	Estiramento assimétrico
δ	Deformação angular
MPa.....	Mega Pascal
R _p	Resíduo estimado
R _{wp}	Resíduo associado a cada valor de intensidade
R _B	Resíduo de Bragg

R_{exp}	Resíduo de erro esperado
M_s	Massa a seco
M_u	Massa a úmido
M_i	Massa imersa
D	Densidade
P	Porosidade
$\rho_{\text{água}}$	Massa específica da água
D_T	Densidade teórica do material
D_R	Densidade relativa (%)

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.0 – INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a zircônia vem se apresentando como um material de grandes aplicações tanto na área científica quanto na tecnológica, devido às suas excelentes propriedades elétricas e estruturais permitindo seu uso tanto em ferramentas de corte quanto em sensores de oxigênio. Algumas aplicações da zircônia são de grande interesse na indústria eletrônica como, por exemplo, em capacitores e em piezoelétricos. Em outros casos, por terem altos custos em sua síntese, o crescimento comercial é muito lento como em células de combustível, por exemplo.

A principal dificuldade encontrada e que limita as aplicações das cerâmicas na engenharia é a sua baixa dureza. Em 1972, Garvie, Hannink e Pascoe descobriram o fortalecimento da transformação da zircônia, iniciando uma grande pesquisa no sentido de se entender o mecanismo básico do comportamento do material. Esta pesquisa gerou o desenvolvimento de uma grande variedade de cerâmicas baseada em zircônia.

Em 1920, Griffith estudou o comportamento da fratura dos materiais, mostrando que a suas resistências são funções lineares de suas durezas. Cerâmicas de zircônia são excelentes materiais para testar esta teoria, desde que a sua dureza seja variada através de trocas na sua composição química e nos tratamentos térmicos [1].

Grande parte do consumo mundial da zircônia é destinada à produção de materiais refratários. As cerâmicas produzidas a partir da zircônia possuem altos valores de rigidez, dureza, resistência mecânica e baixa condutividade térmica, características apropriadas para várias aplicações, como lâminas de cortes industriais e componentes da engenharia automotiva.

A zircônia pura quando submetida a elevadas temperaturas, até seu ponto de fusão em 268°C, passa por diferentes polimorfismos, começando pela fase monoclínica, estável à temperatura ambiente, passando à fase tetragonal em 1170°C e, então, à fase com estrutura cúbica em 2360°C. Quando ocorre o resfriamento da cerâmica, à temperatura ambiente, ocorre uma transformação martensítica reversível tetragonal-monoclínica que causa um aumento de 3 a 5% no volume da célula unitária, levando à propagação de trincas, que pode romper o corpo sólido. Portanto, torna-se necessária a estabilização da fase

tetragonal e/ou cúbica da zircônia. Sendo assim, o uso de cerâmicas de zircônia pura para aplicações estruturais é inviabilizado em altas temperaturas [2].

A estabilização da zircônia nas estruturas tetragonal e/ou cúbica, em temperatura ambiente, ocorre com a adição de certos elementos químicos. Os mais conhecidos são: Mg, Ca, Y, Ce, entre outros, que se incorporam na estrutura da zircônia. O mecanismo de estabilização é atribuído à substituição de posições de zircônio por esses elementos, com a formação de vacâncias. E, como consequência, estabilizando a zircônia nas estruturas tetragonal e/ou cúbica. Mas, também pode ser atribuído principalmente a fatores atômico-moleculares como, por exemplo, a ordenação dos orbitais atômicos.

Variáveis importantes influenciam nas características finais da cerâmica, tais como: o método de processamento, a quantidade e o tipo de aditivos, assim como a temperatura durante e após a sinterização.

O método químico por via úmida, usando precursores poliméricos e baseado no processo Pechini, tem sido usado na síntese de vários pós cerâmicos. Este processo oferece várias vantagens para o processamento de pós-cerâmicos, tais como o controle preciso e direto da estequiometria, mistura uniforme de multicomponentes em escala molecular e homogeneidade [3]. A síntese consiste na formação de quelatos orgânicos a partir de citratos metálicos. Esse método foi aplicado para a síntese de zircônia dopada com cério e neodímio, visando o efetivo preparo da zircônia com as estruturas tetragonal e/ou cúbica.

1.1 - OBJETIVOS

1.1.1 – Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento do sistema $ZrO_2.CeO_2$ em diferentes composições estequiométricas e dopá-la com neodímio pelo uso do Método Pechini, fazendo uma análise sistemática do processo de estabilização da zircônia na forma tetragonal e/ou cúbica, visando a obtenção de um material mais homogêneo e quimicamente puro.

1.1.2 – Objetivos Específicos

Sintetizar amostras do sistema ZrO_2 em diferentes concentrações do dopante: 0,84% de CeO_2 , 2% de CeO_2 e 10% de CeO_2 e 5% de $CeO_2/5%$ de Nd_2O_3 .

Acompanhar termicamente a evolução das fases variando-se a concentração de cério e neodímio nas temperaturas de calcinações de 350°C/3h e 30 min, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C e 900°C/3h.

Estudar o efeito do aditivo do pó sinterizado a 1500°C/3h na densificação e na porosidade dos materiais obtidos e comparar as propriedades mecânicas do material e da sua microestrutura.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.0 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Estruturas e Transformação de fases

A zircônia possui três tipos de estruturas: monoclinica, tetragonal e cúbica. A estrutura monoclinica é termodinamicamente estável a temperatura ambiente à, aproximadamente, 950°C, sendo conhecida pelo nome do mineral badeleyite. Yardley, em 1926, foi o primeiro pesquisador a descrever a simetria monoclinica como uma distorção da célula unitária da fluorita para a zircônia, apresentando quatro unidades de ZrO_2 na célula unitária. Uma característica importante da zircônia monoclinica é a coordenação sete do átomo de zircônio com os íons oxigênio. Os átomos de Zr estão localizados em camadas paralelas ao plano (100), separados por átomos de oxigênio em ambos os lados [1].

Em 1929, Ruff e Ebert foram os primeiros a descobrir a estrutura tetragonal transformada da fase monoclinica a alta temperatura como sendo, também, uma distorção da estrutura fluorita, onde cada átomo de zircônio é circundado por oito íons de oxigênio, possuindo coordenação oito [1].

Em 1962, Smith e Cline foram os primeiros a publicar a descoberta da fase cúbica da zircônia através da difração de raios X, obtendo esta fase em altas temperaturas [4]. A estrutura cúbica do ZrO_2 é do tipo fluorita, onde cada átomo de zircônio é coordenado por oito átomos de oxigênio e cada oxigênio é coordenado tetraedricamente por quatro átomos de zircônio [5].

O dióxido de zircônio puro quando submetido até à temperatura de 1170°C, em condições de pressão ambiente, tem estrutura monoclinica (m). A fase tetragonal (t) é estável em temperaturas entre 1170 e 2370°C. Na temperatura de, aproximadamente, 1170°C inicia-se a transformação monoclinica-tetragonal, sendo completada em torno de aproximadamente 1190°C. Acima de 2370°C até seu ponto de fusão (2680°C \pm 15°C) a estrutura cúbica (c) torna-se estável. Os esquemas das estruturas monoclinica, tetragonal e cúbica da zircônia encontram-se demonstrados na Figura 2.1.1. Na Tabela 2.1.1 tem-se uma comparação dos parâmetros de rede para estas fases.

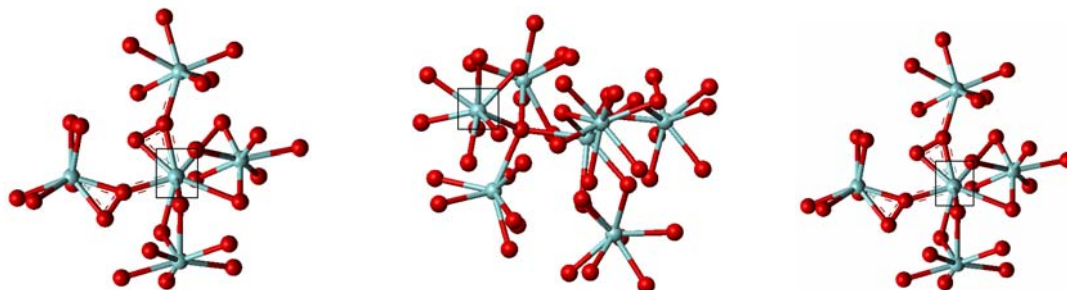


Figura 2.1.1 – Representação do retículo cristalino das estruturas monoclinica, tetragonal e cúbica da zircônia, respectivamente [6].

Tabela 2.1.1 – Comparação entre as fases da zircônia e seus respectivos parâmetros de rede e ângulos interaxiais.

Sistema cristalino	Comprimento das arestas	Ângulos Interaxiais
Monoclínico	$A \neq B \neq C$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Tetragonal	$A = B \neq C$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	$A = B = C$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

A transformação reversível tetragonal-monoclínica é conhecida como transformação martensítica. É definida como uma transformação de fase no estado sólido ausente de difusão, que é um resultado de um movimento coordenado e/ou cooperativo entre os átomos da fase matriz, inferior ao parâmetro de rede e que mantém uma estreita correspondência de reticulado entre a fase matriz e a fase resultante, porém, agora com nova estrutura cristalina.

A zircônia pura não apresenta aplicabilidade prática como material de engenharia. A adição de óxidos estabilizantes como MgO, CaO, Y₂O₃ e certos terras raras, permite à estabilidade nas formas cristalográficas tetragonal e cúbica da zircônia à temperatura ambiente. Isto evita a elevada variação volumétrica associada à transição tetragonal-monoclínica.

Normalmente quando tal transformação se torna ativa é gerado um campo de tensões nas proximidades das trincas, devido à variação volumétrica (ΔV), que se traduz em um aumento da tenacidade à fratura do

material (K_{Ic}), podendo ser usada para melhorar as propriedades mecânicas da cerâmica.

A análise quantitativa de fases da zircônia é bastante dificultada, devido à sobreposição dos picos das fases tetragonal e cúbica em quase toda a extensão do padrão de difração, o que impossibilita a sua utilização para comparação no cálculo das porcentagens das fases contidas na amostra.

O método de Rietveld determina as posições e intensidades dos picos de difração a partir de modelos matemáticos, o que estabelece as condições básicas para obtenção de resultados mais precisos na análise quantitativa das fases presentes na amostra [5].

Se o óxido estabilizante for insuficiente é chamado de zircônia parcialmente estabilizada (PSZ), que é produzida em lugar de uma forma totalmente estabilizada. A PSZ é normalmente composta de duas ou mais misturas de fases. Ambas as fases de solução sólida tetragonal e cúbica estão presentes, sendo possível a ocorrência da transformação tetragonal-monoclínica com o resfriamento.

As fases presentes na zircônia em suas quantidades, tamanho e distribuição terão uma forte influência em várias propriedades da cerâmica. Nos últimos anos, o inter-relacionamento da estrutura e o desenvolvimento das propriedades, devido à compreensão na habilidade para criar a microestrutura apropriada gerou um interesse considerável na zirconia.

Toda aplicação na engenharia de zircônia requer que a sua estrutura seja totalmente estabilizada ou parcialmente estabilizada. São feitas adições que estabilizam a forma cúbica que normalmente retém partículas na forma tetragonal. O tamanho de partículas tetragonais (ou metaestáveis) representa um papel importante na estabilidade da zircônia.

Garvie [1], em seu artigo intitulado Ceramic Steel, foi o primeiro pesquisador a estudar o potencial da zircônia para aumentar a resistência e a dureza da cerâmica, por meio da tensão causada durante a expansão de volume desenvolvida na transformação tetragonal-monoclínica.

Geralmente é reconhecido que a transformação tetragonal-monoclínica pode desenvolver propriedades melhoradas por dois mecanismos diferentes. As microtrincas podem ser induzidas pela incorporação de

partículas de ZrO_2 na matriz da cerâmica. Estas tensões são geradas tangenciais ao redor da partícula transformada (tetragonal-monoclínica) que induz microtrincas na matriz, estas, pela sua habilidade para estender no campo de tensão de uma trinca propagante, podem absorver ou dissipar a energia da trinca aumentando assim a dureza da cerâmica. O tamanho de partículas de ZrO_2 normalmente pode ser controlado antes do processo de sinterização ou envelhecimento.

O mecanismo de fortalecimento da transformação é a tensão induzida das partículas tetragonais metaestáveis para formar partículas monoclínicas. Se for formada uma trinca sob tensão, são geradas grandes forças de tração ao redor da trinca, especialmente à frente da trinca. Estas tensões liberam a matriz tensionada nas partículas de zircônia tetragonal e, se for suficientemente grande, poderá transformar na simetria monoclínica. A expansão de volume (>3%) e a tensão de cisalhamento (~1-7%) causam nas partículas a reação martensítica, gerando uma compressão na matriz. Visto que isto ocorre ao redor da trinca, será necessário um trabalho extra para mover a trinca da cerâmica aumentando a dureza e, conseqüentemente, a resistência.

2.2 – A Estabilização da Zircônia

Estudos científicos apontam uma grande variedade de óxidos e nitretos capazes de estabilizar a zircônia nas estruturas tetragonal e/ou cúbica. De acordo com as investigações, a estabilização da zircônia é atribuída à formação de solução sólida substitucional. A estabilização com a formação de solução sólida substitucional ocorre quando o íon dopante substitui uma ou mais posições de zircônio na estrutura do ZrO_2 .

A zircônia possui um caráter ácido-básico, mas a maioria dos óxidos que a estabilizam é de caráter básico, como é o caso dos metais alcalinos e os terras raras [7-8], em geral. São poucas as exceções, como o Ln_2O_3 e o TiO_2 .

Os primeiros estudos relacionados à estabilização da zircônia consideravam as regras introduzidas por Hume-Rothery [9]. De acordo com estas regras, a estabilização se dá com a formação de uma solução sólida substitucional.

As regras eram baseadas nas seguintes considerações:

- a diferença entre os raios iônicos das duas espécies deve ser inferior a 15%;
- as duas espécies devem possuir a mesma estrutura cristalina;
- estas espécies devem ter eletronegatividades próximas, e
- em geral, devem ter a mesma valência.

Posteriormente, os pesquisadores do National Bureau of Standards (N.B.S.) [10-12] publicaram uma série de regras para a estabilização da zircônia, baseada em diagramas de fases binários com as seguintes conclusões:

- Íons divalentes: reações de estado sólido da zircônia com óxidos de pequenos íons divalentes podem resultar em solução sólida de ZrO_2 estabilizada na fase estrutural cúbica. Existem exceções, tais como BeO e o ZnO , que não formam solução sólida na estrutura

cúbica da zircônia. Os íons divalentes grandes formam compostos do tipo perovskita. Os íons pequenos não formam compostos.

- Íons trivalentes: reações de estado sólido de ZrO_2 com óxidos de íons trivalentes pequenos, por exemplo o In_2O_3 , também formam solução sólida de ZrO_2 cúbica. Isto não inclui os íons muito pequenos de Al^{3+} . Entretanto, óxidos de íons trivalentes grandes, como o La^{3+} e o Nd^{3+} levam à formação de compostos pirocloro do tipo $A_2B_2O_7$ e solução sólida.

- Íons tetravalentes: reações de estado sólido do ZrO_2 com óxidos de grandes íons tetravalentes, tais como, o CeO_2 e o UO_2 , resultam em solução sólida de zircônia tetragonal na temperatura ambiente. Pequenos íons tetravalentes não apresentam mudanças de fase com solução sólida estável, mas deve resultar em compostos de misturas estequiométricas similares ao ZrO_2/TiO_2 e ZrO_2/SiO_2 .

- Íons pentavalentes: reações de estado sólido do ZrO_2 com íons pentavalentes não apresentam mudança de fase com solução estável, mas podem apresentar fase deletéria e compostos com estequiometria de ZrO_2 para uma estrutura de óxido pentavalente, como o $Nb_2O_5.6ZrO_2$ e o $Ta_2O_5.6ZrO_2$.

Na tentativa de explicar o comportamento da zircônia, que não seguia a clássica teoria de formação de solução sólida de Hume-Rothery Dietzel e Tober [13], desenvolveram um novo modelo de estabilização do ZrO_2 . Este modelo afirma que a estabilização do ZrO_2 ocorre devido à uma força de campo entre os cátions (Tabela 2.2.1). Entretanto, a formação de uma força de campo entre dois sólidos ocorre somente quando a diferença entre a força de campo de ambos os cátions exceder 0,3 [6], Equação 2.2.1:

$$D=Z/a^2,$$

Onde:

D = força de campo do cátion;

Z = carga do cátion;

a = distância entre cátion e ânion.

Tabela 2.2.1 - Teoria da força de campo utilizados por Dietzel e Tober [13].

ÓXIDO ADICIONADO	Z/a ²	ZrO ₂	TiO ₂	SiO ₂
Li ₂ O	0,23	+	+	+
BaO	0,24	+	+	+
SrO	0,27	+	+	+
CaO	0,33	+	+	+
MnO	0,48	-	+	+
FeO	0,52	-	+	+
CoO	0,53	-	+	+
NiO	0,55	-	+	+
ZnO	0,59	-	+	+
ZrO ₂	0,78/0,95	-	-	+
BeO	0,87	-	-	+
TiO ₂	1,25	-	-	-
SiO ₂	1,57	+	-	-

⊕ Forma Composto

⊖ Forma Solução Sólida

Os valores de 0,78 e 0,95 para a zircônia são referentes aos cálculos efetuados para o Zr com número de coordenação VII e VIII, respectivamente.

A Tabela 2.2.1 relaciona a diferença entre as forças de campo da seguinte maneira, se a diferença entre as forças de dois óxidos for somente ligeiramente maior que 0,3 a formação do composto é possível, mas tal composto difunde-se indicando uma baixa estabilidade da rede.

Este modelo baseava-se na diferença entre a força de campo dos cátions. Observando-se a Tabela 2.2.1 tem-se o valor de “D” para a zircônia, com número de coordenação VIII, de fase cúbica igual a 0,95. A diferença entre os valores da zircônia e do óxido de zinco, que tem “D” igual a 0,59, é 0,36, portanto acima do valor proposto pelo modelo e, ainda assim, não ocorre a formação de compostos.

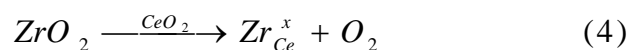
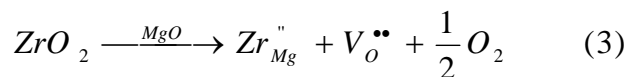
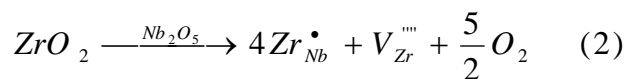
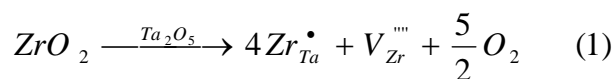
Investigando, ainda, o óxido de zinco, tem-se que este segue as regras para a formação de solução sólida parcial de Hume-Rothery [10], uma vez que seu raio iônico é próximo ao raio do íon Zr^{4+} . As eletronegatividades são de 1,6 para o Zn^{2+} e de 1,4 para o Zr^{4+} , respectivamente. As redes cristalinas do ZrO_2 e do ZnO são diferentes, assim como as valências dos dois cátions. Neste sentido não se descarta a formação de solução sólida entre o ZrO_2 e o ZnO , no entanto este fato não é observado.

Nasar et al. [14] investigaram o efeito do óxido de zinco no sistema parcialmente estabilizado de $ZrO_2.MgO$. De acordo com os modelos de vacâncias, a adição de ZnO não causaria estabilização na zircônia. No entanto, foi observado que a adição de ZnO no sistema $ZrO_2.MgO$ parcialmente estabilizado, levou a um aumento da estabilização da zircônia.

O íon magnésio produz uma força de campo mais forte que o titânio, o tântalo e o nióbio. Este fato conduz a formação de zircônia estabilizada na forma cúbica, ao invés de estrutura tetragonal.

Durante as reações de estado sólido, ocorrem reações do tipo substitucional, pois as reações do tipo intersticial não contribuem para a estabilização da zircônia.

Dois tipos distintos de reações ocorrem na reação de estado sólido substitucional, como apresentado a seguir [15]:



O zircônio (Zr) possui número de oxidação +4, enquanto que o tântalo (Ta) e o nióbio (Nb) possuem números de oxidação +5, assim, em ambos os casos existe uma diferença de uma carga positiva. A representação (Zr_{Ta}^{\bullet}), indica um íon tântalo assumindo uma posição de zircônio na estrutura da zircônia, a representação ($V_{Zr}^{\text{''''}}$) indica a formação de uma vacância de zircônio. Os quatro “traços verticais” acima do zircônio representam o número de oxidação +4, dessa maneira para ocorrer o balanço de cargas é necessário que se multiplique o tântalo por 4.

As reações 1 e 2 mostram que a presença de cada quatro íons Ta^{+5} ou Nb^{+5} na posição do Zr^{+4} leva à formação de uma vacância de zircônio.

Com o magnésio, seu número de oxidação é +2, formando uma deficiência de duas cargas negativas em comparação com o zircônio. Assim, a representação para a substituição de uma posição de zircônio por um íon magnésio é representada na forma ($Zr_{Mg}^{\text{''}}$). Nesse caso, ocorre a formação de uma vacância de oxigênio ($V_O^{\bullet\bullet}$), não sendo necessário fazer o balanço das cargas, pois os números de oxidação do magnésio e do oxigênio se anulam.

Desta forma, para a reação 3, quando o magnésio substitui um íon Zr^{+4} promove a formação de uma vacância de oxigênio, havendo assim uma compensação de cargas positivas e negativas para a eletroneutralidade da estrutura.

É interessante notar que quando o desbalanço de cargas é positivo, ocorre à formação de vacâncias de zircônio, representado por pontos acima do elemento substituído. Entretanto, quando o desbalanço de cargas é negativo, ocorre à formação de vacâncias de oxigênio, representada por traços acima do elemento substituído.

No caso de íons isovalentes, representada pela equação 4, se o cério substituir posições de Zr, não ocorrerá a formação de vacâncias, devido ao íon Ce^{4+} ser isovalente em relação ao íon Zr^{4+} [15].

Na atualidade, o argumento mais conceituado para a estabilização da zircônia é a formação de vacâncias. Mas, a composição, a natureza química dos dopantes e o processamento utilizado são os fatores mais investigados para que ocorra a estabilização da zircônia. Estes fatores influenciam nas fases presentes na cerâmica estabilizada, assim como no tamanho e na distribuição de partículas, que exercem grande influência nas propriedades do material [16].

Devido às várias possibilidades de aplicações, soluções sólidas baseadas em zircônia são estudadas para óxidos sólidos de sistemas eletrólitos. A zircônia tetragonal policristalina dopada com cério tem atraído muita atenção por causa da sua boa propriedade termodinâmica. Esta possui alta dureza e alta estabilidade térmica comparada com outras cerâmicas como, por exemplo, Y-TZP (zircônia policristalina tetragonal) [17].

Dependendo da razão de Ce/Zr e temperatura de calcinação, três diferentes estruturas são observadas (monoclínica, tetragonal, cúbica) para o sistema $ZrO_2.CeO_2$ [18].

A fase tetragonal da zircônia pode ser retida abaixo de temperaturas de transformações padrão e, em alguns casos, até em temperatura ambiente. A adição de cério para formação de solução sólida pode resultar em uma fase única tetragonal denominada zircônia policristalina tetragonal (TZP) [3]. A presença da fase tetragonal é uma condição essencial para a dureza da zircônia além de impedir ou interromper a propagação de trincas [19].

O óxido de cério (+4) é conhecido como um dos óxidos estabilizantes da zircônia. Entretanto, o cério tem a mesma valência do íon zircônio e, portanto, não promove a formação de vacâncias de oxigênio no sistema.

O cério como estabilizante da zircônia consiste em sua maioria no estado Ce^{+4} com pouca concentração de Ce^{+3} . Mas, como é comum a sinterização deste sistema em atmosfera ambiente levemente oxidante, grande parte dos íons cério estarão no estado Ce^{+4} . Logo, tem-se que o óxido de Ce^{+4} não levaria a estabilização da zircônia devido a formação de vacâncias de oxigênio [4].

Bechepeche et al. [20] estudaram aspectos teóricos e experimentais da estabilização da zircônia. Esses autores concluíram que a estabilização da zircônia é fortemente dependente da concentração de dopantes, mas o crescimento do cristalito pode gerar a desestabilização das fases cúbica ou

tetragonal para a fase monoclínica. A concentração de vacâncias é importante, mas não é fundamental para a estabilização. Nesse trabalho, o cério foi utilizado como dopante e não houve a formação de vacâncias de oxigênio, as quais são consideradas como fundamentais para a estabilização da zircônia. A estabilização, nesse caso, se deu pela ação dos íons dopantes na superfície da estrutura da zircônia. Os resultados teóricos mostraram que o dopante (cério) deve agir como agente estabilizador local provocando um centro de polarização e atração que deve diminuir o volume da célula unitária da zircônia. As forças repulsivas podem superar as forças atrativas na estrutura monoclínica, resultando na formação da estrutura cúbica e/ou tetragonal em temperatura ambiente e, conseqüentemente, desfavorecendo a fase monoclínica.

Quinelato et al. [3] utilizaram o método dos precursores poliméricos (Pechini) para sintetizar pós nanométricos de zircônia estabilizada com cério usando concentrações variando de 0 a 12 mol%. O pó contendo 12 mol% de céria apresentou tamanho de cristalito de 7 nm e área de superfície de 74 m²/g. Também foi mostrada uma redução do pó aglomerado com o aumento da concentração de céria. O método mostrou-se efetivo e foi obtida uma zircônia totalmente estabilizada na estrutura tetragonal em 1500°C para a concentração de 9 mol% de céria adicionada à zircônia. O tamanho crítico do grão para a retenção da fase tetragonal nessa concentração foi de 2,4 µm.

Pós-ultrafinos de zircônia com 12 mol% de cério foram preparados pela técnica de co-precipitação. Uma destilação azeotrópica com n-butanol foi feita para assegurar eliminação completa da água residual dentro do precipitado. Este procedimento mostrou ser muito efetivo prevenindo a formação de aglomerados que são os responsáveis por não homogeneizar o material prejudicando a microestrutura do pó sinterizado e a sua densificação a baixas temperaturas. A cristalização do sólido aconteceu a 430°C determinado pelas análises térmicas. A área de superfície específica do pó calcinado é 127,9 m²/g e a distribuição do tamanho de poro exhibe aproximadamente 9 nm. A total retração do pó compactado alcançou 30% a 1200°C. Os espécimes sinterizados mostraram seis bandas características da fase tetragonal no espectro de Raman. Foram obtidas amostras com densidades aparentes de 95% da densidade teórica e o tamanho de grãos em média de 230-400 nm depois de sinterizado a 1200°C [17].

Tadokoro et al. [21] prepararam soluções sólidas de zircônia dopada com 3 mol% de ítria e 12 mol% de céria, objetivando a utilização de parâmetros otimizados de síntese e de processamento para a preparação de pós com tamanho nanométrico de partículas e com alta sinterabilidade. Como resultado, obtiveram uma maior cristalinidade no sistema zircônia com 12 mol% de céria embora calcinada em temperatura inferior ao sistema de zircônia com 3 mol% de ítria. Esse resultado mostra a influência do cátion dopante no tamanho do cristalito, sendo determinante para algumas características físicas da cerâmica, mostrando que a técnica de síntese e o controle das etapas de processamento são decisivos para a obtenção dos pós cerâmicos com propriedades desejadas e reprodutíveis.

Pós de $\text{CeO}_2\cdot\text{ZrO}_2\cdot\text{MO}_{1,5}$ (M= La, Nd) podem ser usados como catalisadores para exaustão de gases automotíveis preparados por soluções de nitrato usando o método de co-precipitação. Como catalisador exposto a gás à alta temperatura, requer uma alta área de superfície para manter uma alta estabilidade térmica. Também é necessária uma alta capacidade de armazenamento de oxigênio. Nesse estudo [22] foram medidos à temperatura programada, a capacidade de armazenamento de oxigênio, área de superfície e comportamento da temperatura de retração do pó $\text{CeO}_2\cdot\text{ZrO}_2\cdot\text{MO}_{1,5}$. A substituição de ZrO_2 por $\text{MO}_{1,5}$ aumentou a medida de capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) na temperatura de 1000°C. Valores da área de superfície (SA) diminuíram com o aumento da temperatura de calcinação e a área de superfície (SA) foi suprimida pela adição de $\text{MO}_{1,5}$ (M= La, Nd). Em ambos os casos o efeito da adição de $\text{LaO}_{1,5}$ foi mais alto que o de $\text{NdO}_{1,5}$.

Céria é um componente crucial de catalisadores modernos usados para o controle de emissão de gases automotíveis. Vários atributos foram designados a céria: promoção da reação de troca de água-gás, manutenção da dispersão de metal nobre e estabilização da área de superfície do suporte de alumina. Porém, o atributo principal da céria é sua capacidade em armazenar oxigênio (capacidade de armazenamento de oxigênio ou OSC) associado com o rápido processo de redução do $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$ e a excepcional habilidade da céria para estabilizar vacâncias aniônicas.

Recentemente foi verificado que a incorporação de até 50% de céria na estrutura da zirconia conduz à formação de uma solução sólida de estrutura cúbica. Nesses materiais é aumentada a redutibilidade de cátions de Ce^{+4} e é melhorada a estabilidade térmica. Porém, o método de preparação pode afetar a superfície e propriedades texturais desses óxidos de $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ [23].

A modificação de catalisadores automotivos (e.g., ZrO_2) com terras raras (TR) nos resultados de tratamento de exaustão de gás são excelentes para o melhoramento da estabilidade estrutural, funções catalíticas e aumento da resistência após a sinterização a altas temperaturas. Devido ao baixo potencial redox do CeO_2 nanoestequiométrico, liberação de oxigênio e entrada associada com a conversão entre +4 e +3 do estado de oxidação dos íons Ce em ZrO_2 dopado com Ce^{4+} fornece a capacidade de armazenamento de oxigênio, que é essencialmente efetiva às funções catalíticas sob uma relação cíclica dinâmica de ar-combustível. Dopando íons trivalentes TR como La^{3+} e Nd^{3+} em ZrO_2 , por outro lado, introduzem vacâncias de oxigênio que afetam a condutividade eletrônica e a condutividade iônica. Estes efeitos, em conjunto com a nanoestrutura e a reatividade de superfície dos pós apresenta um problema desafiador no desenvolvimento de catalisadores contendo ZrO_2 . Foram considerados, baixos ângulos de difração de nêutrons para temperaturas altas e com atmosfera controlada para estudos das transições de fase estruturais, comportamento de sinterização e processo redox entre $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$. Foram observados efeitos significativos devido à dopagem com TR para agregação de nanopartículas, formação de defeitos, transformação de fase cristalina, e interação de metal-suportado em catalisadores de ZrO_2 para controle de emissão em automóveis [19].

Foi investigada a síntese de pós de ZrO_2 com nanocristalitos com 15 mol% de CeO_2 , por meio do processo de gel-combustão nitrato-glicina com pH-controlado. Foi verificado que a fase tetragonal metaestável poderia ser retida completamente, provavelmente, devido ao tamanho de pequenos cristalitos (5–8 nm). Foram estudados o efeito do conteúdo de glicina e a temperatura de calcinação na morfologia do pó. A área de superfície específica de $(93 \pm 2) \text{ m}^2/\text{g}$ foi obtida para 5 mol% de glicina por mol de cátions do metal em uma temperatura de calcinação de 350°C . Foram encontrados valores baixos na área

de superfície específica em menores relações de glicina/metálico ou maiores temperaturas de calcinação [24].

Novos materiais de zircônia-céria foram preparados através de química fina com tratamentos térmicos a temperaturas abaixo de 1000°C. Amostras foram caracterizadas por DRX, DTA-TGA, medidas de área de superfície e capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC). Para a preparação foram usados nitrato de cério e diferentes precursores de zircônio, tais como: nitrato de zirconila ou cloreto para coprecipitação e propóxido de zircônio para o método sol-gel modificado. A estrutura e a textura desses sólidos dependem da síntese e do precursor de zircônio. Para sólidos preparados pelo método sol-gel modificado, foi obtida uma fase cúbica de $Zr_{0,25}Ce_{0,75}O_2$ com uma área de superfície de $60 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e foi identificada uma fase sólida de zircônia ortorrômbica quando as sínteses foram preparadas pelo método de coprecipitação ou pelo método sol-gel. O método sol-gel foi particularmente eficiente para preparação das misturas dos óxidos Ce-Zr-O com altos conteúdos de cério. Valores de OSC foram significativamente mais altos que no caso de óxidos de coprecipitados [18].

Shukla et al. [25] estudaram o efeito nanocristalino na estabilização da fase metaestável tetragonal. Eles utilizaram o método sol-gel para sintetizar a zircônia pura usando n-propóxido de zircônio IV em solução de álcool. A estabilização foi obtida com uma baixa temperatura de calcinação (400°C), exibindo uma estrutura cristalina na forma tetragonal em temperatura ambiente. Entretanto, o efeito estabilizador só se manteve estável até a temperatura de 600°C, o aumento da temperatura de calcinação para 800°C causou a desestabilização da zircônia, retornando para a estrutura monoclinica e, conseqüentemente, ocorrendo o aparecimento de trincas, tornando o material inviável para uso em altas temperaturas. A desestabilização com o aumento da temperatura de calcinação foi atribuída à formação de aglomerados, fator fundamental para que a estrutura tetragonal permanecesse retida.

Outro fato a considerar é a estabilização da zircônia, preferencialmente na fase cúbica, quando dopada com metais alcalinos como o Mg^{2+} e o Ca^{2+} e a formação preferencial de fase tetragonal quando usado com dopantes terras raras. Nesse último caso, o fato das terras raras terem, geralmente, o subnível "f" incompleto, faz com que a perda destes elétrons produza íons com coordenação

semelhante ao íon zircônio, facilitando a formação de solução sólida e estabilizando a zircônia [6].

Mucillo et al. [26] prepararam o sistema zircônia-magnésia a partir do método dos citratos. Eles observaram que a adição de 3% em massa de MgO, leva à estabilização parcial da zircônia (PSZ) na estrutura cúbica/tetragonal. A fase monoclinica surge em altas temperaturas de sinterização, acima de 1400°C.

Claussem et al. [27] investigaram o efeito dos nitretos de silício e alumínio na estabilização da zircônia. Os íons Si^{4+} e Al^{3+} são conhecidos como não estabilizantes da zircônia, no entanto, os nitretos destes respectivos íons, estabilizaram a zircônia em sua forma cúbica. Segundo os autores, a estabilização é atribuída à formação de vacâncias de oxigênio devido à substituição do N^{3-} por O^{2-} . Por outro lado, o Ti_3N_4 deveria formar vacâncias e promover a estabilização, no entanto, isto não ocorre.

A adição de ítria para a estabilização das fases da zircônia tem sido largamente estudada por diversos autores. As poucas diferenças encontradas na formação das fases em função da quantidade de dopante se devem às diferenças de preparação do material, taxas de resfriamento e tratamento térmico. Uma razão estequiométrica de, aproximadamente, 5% em massa de Y_2O_3 utilizado como dopante para a estabilização do ZrO_2 , quando feita de forma apropriada, gera um produto com baixa granulação e com uma estrutura quase 100% tetragonal (Y-TZP), possuindo alta resistência mecânica, permitindo sua aplicação como material estrutural. Ligas com uma maior concentração de Y_2O_3 , em torno de 8% em massa, estabilizam parcialmente a zircônia (Y-PSZ). Estas cerâmicas são formadas por uma mistura das fases cúbica, tetragonal e/ou monoclinica sendo utilizadas como revestimento térmico, devido à baixa condutividade térmica ou como eletrólitos sólidos (sensores de oxigênio, medidores de pH), entre outros, devido à boa condutividade iônica. As propriedades mecânicas dos revestimentos, como: dureza, expansão térmica, módulo de Young, resistência mecânica e resistência a choques térmicos, dependem da concentração do dopante, que para a ítria pode variar de 4% a 8% em massa. A zircônia totalmente estabilizada na forma cúbica (CSZ) é utilizada em elementos térmicos, sensores de oxigênio e células de combustíveis [28-29].

Bokhimi et al. [30] sintetizaram pós nanocristalinos de zircônia estabilizada com óxido de ítrio em concentrações variando de 0 a 10 mol% de ítria. Eles observaram que a simetria do cristal e a concentração de ítria na estrutura foram diretamente proporcionais. O tamanho médio dos cristais diminuiu com o aumento da concentração de ítria, devendo-se este fato, provavelmente, à microestrutura do cristal causado pela diferença de tamanho e valência entre os átomos de zircônio e ítrio.

Oliveira e Torem [31] produziram pós de zircônia pura, zircônia-ítria estabilizada e zircônia-céria estabilizada da mistura entre oxicloreto de zircônio e cloreto de ítrio e cério usando uréia como agente precipitante e o ácido poliacrílico como agente dispersante. Uma análise fatorial foi realizada para estudar o efeito de algumas variáveis de precipitação (temperatura, tempo de precipitação, concentração de uréia, concentração de cloreto de ítrio, concentração de cloreto de cério e concentração de ácido poliacrílico) nas características da dispersão e dos pós de zircônia (estrutura cristalina). Este estudo permitiu a discussão dos mecanismos de precipitação.

Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram que usando uréia como agente precipitante tem-se a produção de partículas primárias esféricas com uma faixa de tamanhos entre 300 e 500 nm.

Foi sugerido que a estrutura das espécies de dispersão tivessem influência a estrutura cristalina de pós de zircônia calcinados fortemente. Estas espécies são polímeros de zircônio que podem assumir uma estrutura tridimensional semelhante para fluorita que favorece a retenção de fase tetragonal. A decomposição da uréia proveu a solução com íons OH^- a uma taxa lenta que habilita a formação dos polímeros de zircônio estruturados tridimensionais. Por outro lado, o ácido poliacrílico preveniu a formação destas estruturas tridimensionais, possivelmente, porque ocorreu adsorção de íons de poliacrilato em locais da estrutura polimérica previamente disponível para reações de polimerização.

Foi avaliada a importância do ácido de poliacrílico como um agente dispersante. No sistema de zircônia-ítria, mecanismos de repulsão eletrostática seriam responsáveis por uma dispersão melhor, ainda no sistema de zircônia-céria, o mesmo efeito seria associado com um mecanismo de repulsão estérico.

Os coeficientes de expansão térmica da PSZ e TZP são menores que os coeficientes de expansão térmica da zircônia pura (monoclínica) ou totalmente estabilizada na forma cúbica (CSZ), o que contribui para a melhor resistência a choques térmicos [32].

A zircônia totalmente estabilizada na fase tetragonal (TZP) tem sido de grande interesse, devido à sua alta resistência mecânica, resistência a impactos e rigidez. Entretanto, a instabilidade em atmosfera úmida para um intervalo de temperatura em torno de 250°C limita sua aplicação. Esta instabilidade é acompanhada por um aumento da concentração da fase monoclínica na superfície, enquanto a parte interna do material não se modifica. A taxa de degradação depende de alguns parâmetros microestruturais, como: tamanho de grão, forma de grão, concentração e composição do dopante [33].

Devido à alta condutividade iônica que chega mesmo a ser próxima da condutividade de eletrólitos líquidos, a zircônia totalmente estabilizada na forma cúbica (CSZ) faz parte de uma categoria relativamente nova de materiais, os condutores sólidos de íons rápidos. Os eletrólitos sólidos são materiais cristalinos ou amorfos cujas estruturas permitem o transporte de íons [34].

Holmes et al. [35] determinaram, usando aquecimento e imersão, que a energia livre da zircônia tetragonal é pequena em relação à estrutura monoclínica. A estabilização na estrutura tetragonal ocorreu em pequenas partículas, sendo este fato considerado o fator de estabilização da zircônia. Garvie [36] também explorou este efeito de partícula em termos de baixa energia livre na fase tetragonal. Dessa forma, se for excedido o tamanho crítico de partícula, a fase tetragonal é transformada em fase monoclínica.

Shi et al. [37] mostraram que a dopagem da zircônia com óxidos estabilizantes como MgO, Y₂O₃, CeO₂, leva à uma redução no tamanho de partícula, mas o efeito da redução de tamanho é diferente para cada óxido.

Na literatura, muitas hipóteses têm sido propostas considerando-se os fatores de controle da estabilização da fase tetragonal e cúbica relativa à fase monoclínica, termodinamicamente estável em temperatura ambiente. A influência do tamanho de partícula e de cristalitos na estabilização da fase tetragonal, tem sido investigada por diversos autores pelo uso de diferentes métodos de sínteses de pós cerâmicos. Para ser obtida a zircônia estabilizada com estrutura

tetragonal, o tamanho do grão da cerâmica sintética deve ser inferior ao tamanho crítico para reter a fase tetragonal. Esses valores dependem de outros fatores tais como: concentração e tipo de óxido usado, método de síntese e condições de uso, pureza dos reagentes utilizados, homogeneidade, tamanho da partícula e a presença de aglomerados, entre outros [38].

A diferença entre o tamanho de partícula e o tamanho de cristalito identifica a presença de aglomerados, uma vez que quando o tamanho da partícula é aproximadamente igual ao tamanho do cristalito significa que trata-se de um pó monodisperso, ou seja, um pó livre de aglomerados.

Uma das causas do crescimento de grãos é o processo de sinterização, que consiste no tratamento térmico do pó cristalino ou amorfo em uma temperatura abaixo da sua temperatura de fusão, envolvendo uma mudança na microestrutura do material.

Durante a sinterização ocorrem reações de estado sólido, nas quais os íons se difundem pelo cristal. Este transporte de cargas muda de acordo com o movimento das vacâncias, que são substituídas por íons móveis. Os íons saltam posições na rede, e estes saltos dependem da quantidade de energia que é necessária para que a barreira energética (energia de ativação) seja vencida. Com o aumento da temperatura os números de íons que estão aptos a vencer a barreira energética aumentam, facilitando as reações no estado sólido.

Durante a sinterização ocorre a tendência no sistema em atingir um estágio de menor energia livre na superfície, buscando uma maior estabilidade. Esta estabilidade é acompanhada de uma redução de área de superfície que é gerada pela densificação, ou seja, é a conversão de várias partículas pequenas em partículas maiores (difusão) e a diminuição das interfaces sólido-sólido formando partículas em menor número, ocorrendo assim, o crescimento dos grãos que é prejudicial na estabilização da zircônia.

O crescimento dos grãos durante a sinterização leva em consideração o movimento dos contornos dos grãos, que é inversamente proporcional ao tamanho médio de grãos. Estudos mostram que a segregação de impurezas nos contornos dos grãos pode reduzir a energia livre do sistema e, conseqüentemente, diminuir a taxa de crescimento dos grãos [39].

Jagadish et al. [39] sintetizaram pós nanométricos de zircônia estabilizada com ítria. A fase de zircônia tetragonal foi alcançada em 200°C com tamanho de cristalito de, aproximadamente, 5,0 nm. A 800°C, foram obtidos tamanhos de partículas entre 40 e 70 nm e tamanho de cristalito de 10 nm. Dessa forma, foi possível observar que o composto formou aglomerados físicos de poucos cristalitos com o aumento da temperatura.

O método Pechini foi utilizado para a preparação de géis e pós de zircônia-ítria estabilizada. O comportamento térmico do gel, as relações entre parâmetros do processo, estrutura e microestrutura dos pós foram investigados para uso desta rota na preparação de filmes finos de YSZ. O comportamento térmico do gel foi estudado por meio de análises termogravimétricas (DTA/TGA) e de espectrometria de massa. O processo de decomposição foi baseado em uma reação redox aniônica térmica induzida. A transformação de pó amorfo (o gel) em um óxido homogêneo cristalizado corresponde a um pico endotérmico e dois picos exotérmicos na curva de DTA; o primeiro a 168°C está relacionado à evaporação de excesso do etilenoglicol, o segundo pico a 300°C corresponde a uma superposição de duas reações: a decomposição de alguns materiais orgânicos e a cristalização de YSZ. O último pico exotérmico corresponde à pirólise de resíduos orgânicos. Os pós de zircônia-ítria estabilizadas com estruturas de aglomerados diferentes foram sintetizados alterando as razões de ácido cítrico/etilenoglicol (CA/EG). O gel correspondendo a razão CA/EG = 2.4 obteve pós nanoestruturados a 325°C, isso é, menos poroso e aglomerado com partículas primárias de 10–20 nm. Sua área de superfície específica foi próxima de 55 m²/g [40].

Sánchez-Soto et al. [41] publicaram em seus estudos a evolução térmica do sistema ZrO₂.TiO₂ preparados pelo método de co-precipitação. Eles obtiveram a zircônia metaestável cúbica em 1000°C, tendo em 1400°C o aparecimento da fase ZrTiO₄. Resultados análogos foram obtidos por Yamagushi et al. [42] e Hirano et al. [43] usando o método sol-gel.

Chacon [15] sintetizou três diferentes composições com base na mistura de citrato de Zr e tetrametiltetravinilcicloterasiloxano. As misturas entre Zr e Si levam à formação da fase ZrSiO₄ (zircão). Foi observada a decomposição dos polímeros entre temperaturas de 100°C e 900°C, não se observando o pico de

crystalinidade da zircônia. No entanto, houve a estabilização da fase tetragonal e cúbica em 1000°C e a formação da fase cristobalita da sílica e monoclinica da zircônia a 1400°C. A zircônia que necessita da formação de solução sólida substitucional com íons metálicos estabilizou sem aditivos. A análise química de microconstituintes mostrou que o Si não se difundiu nas pequenas partículas de ZrO_2 . Foi observado que a zircônia estabilizou em baixa temperatura na presença de sílica amorfa. A alta concentração de defeitos (vacâncias) na matriz amorfa causou o efeito de estabilização da zircônia. O aumento do tamanho de partículas de ZrO_2 acima de um valor crítico causou a desestabilização observada em altas temperaturas.

2.3 – Método de Preparação do Pó

Vários métodos são utilizados para a síntese de óxidos mistos dos sistemas à base de zircônia. Reações de estado sólido e método químico via úmida, tais como, o processo sol-gel são largamente usados para preparar óxidos mistos. O método de reação do estado sólido é geralmente baseado na mistura de pós finos, com granulometria uniforme, objetivando a obtenção de um material o mais homogêneo possível. Os métodos químicos via úmida são, geralmente, melhores que os métodos de reação do estado sólido em relação às misturas de reagentes, uma vez que o produto resultante é de alta pureza e utiliza temperaturas baixas de processamento.

Os métodos químicos via úmida mais conhecidos são os métodos sol-gel, co-precipitação e o método dos precursores poliméricos.

2.3.1 – Método dos Precursores Poliméricos

O método apresenta várias vantagens no processamento de pós cerâmicos, tais como, controle preciso e direto da estequiometria, mistura uniforme de multicomponentes em escala molecular e homogeneidade [44]. Esse método é eficaz na obtenção de sólidos inorgânicos. O processo é baseado na capacidade de certos ácidos orgânicos, (ácidos alfa-hidroxi carboxílicos), tais como os ácidos lácticos, cítricos e glicólicos, de formarem quelatos ácidos polibásicos. Os cátions podem estar na forma de nitratos, cloretos, oxalatos, acetatos ou hidróxidos que são adicionados à solução aquosa concentrada do ácido. A completa complexação, Figura 2.3.1.1, dos cátions torna a solução límpida. O pH adequado de complexação varia entre 1 e 4 dependendo do cátion. Os complexos típicos citrato – íon metálico são muito estáveis em função da forte coordenação que envolve dois grupos carboxílicos e um hidroxílico. Estes quelatos podem esterificar, Figura 2.3.1.2, quando aquecidos com um poliálcool que polimerizam a temperaturas mais elevadas, formando uma resina intermediária que, em seguida, é calcinada.

Etapas envolvendo reações do processo Pechini estão descritos nas Figuras 2.3.1.1. e 2.3.1.2 a seguir:

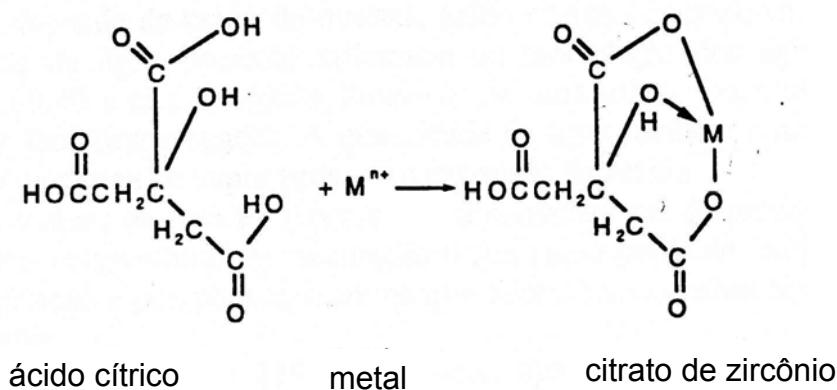


Figura 2.3.1.1 – Esquema da reação de complexação do metal com o ácido cítrico.

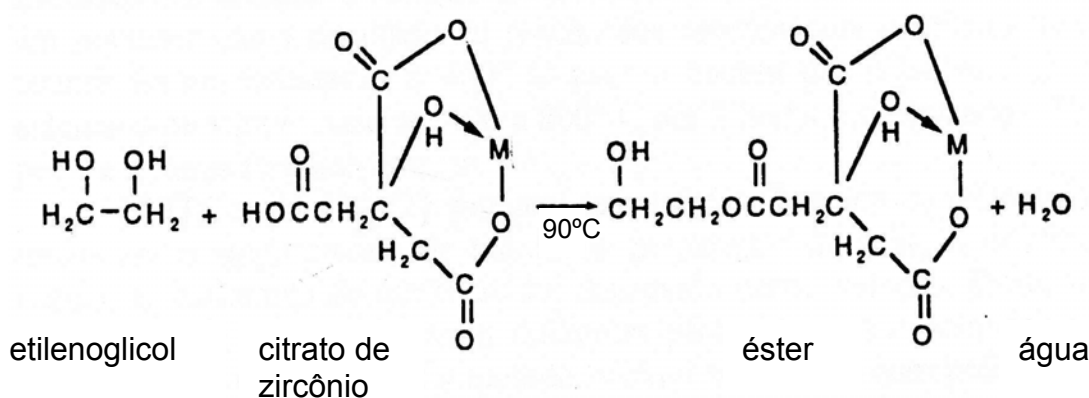


Figura 2.3.1.2 – Esquema da reação de esterificação do complexo citrato de zircônio com o etilenoglicol.

Anderson et al. [45] tornaram o método Pechini popular aplicando-o na fabricação de pós de estrutura perovskita para eletrodos magnetodinâmicos de alta temperatura (MHD) em 1970. Este método tem sido usado com sucesso na obtenção de mais de 100 compostos de óxidos mistos diferentes, incluindo manganato de lantânio e titanato de bário. O aquecimento em temperatura moderada (150° a 250°C) causa uma reação de poliesterificação com formação de uma molécula de água. Durante este aquecimento grande parte da água é removida, resultando numa resina sólida. A calcinação da

resina em atmosfera oxidativa, ou com outros gases, causa a quebra de cadeias orgânicas e carbonização da resina polimérica. Subsequentemente, os cátions são oxidados para formar cristalitos de óxidos mistos na temperatura de 500°C a 900°C. A idéia geral do método é distribuir os cátions homogeneamente na estrutura polimérica.

Após a queima, o material obtido resulta em um pó poroso e de fácil desaglomeração.

2.4 – Aplicações

A zircônia estabilizada possui uma ampla variedade de aplicações. Algumas de suas aplicações mais utilizadas estão relacionadas abaixo.

+ Térmicos

- Refratários:
 - ✓ proteção de termopares;
 - ✓ revestimentos de fornos.
- Tubos para extrusão de metais.

+ Telecomunicações

- Componentes em geral.

+ Biocerâmica.

- Implantes médicos.
- Bombas biomédicas; Cobertura de marcapassos.
- Componentes de endoscopia.

+ Células de combustíveis.

+ Ferramentas:

- De corte como tesouras.
- Pontas de canetas.
- Tampas vedantes.
- Carreiros de fiação.
- Componentes de bombas hidráulicas.
- Agentes de moagem.

+ Eletrônica:

- Substratos.

- Sensores de oxigênio.
- Isolantes.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.0 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Materiais

Inicialmente foram feitos os cálculos para a determinação das quantidades de reagentes utilizadas em cada etapa. Os reagentes utilizados tanto para a síntese da resina de zircônio como para a preparação dos sistemas ZrO_2 , 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% CeO_2 /5% Nd_2O_3 , estão descritos na Tabela 3.1.1.

Tabela 3.1.1 – Reagentes usados nas sínteses.

Nome comercial	Reagente	Origem	Pureza(%)
Butóxido de zircônio IV	Butóxido de zircônio	ALDRICH	99,9
$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	Ácido cítrico	VETEC	99,5
$C_2H_6O_2$	Etilenoglicol	VETEC	99,5
$Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	Sulfato de Cério (IV)	MERCK	98
H_2SO_4	Ácido sulfúrico	VETEC	99,5
Nd_2O_3	Óxido de Neodímio	ALDRICH	99,9
HNO_3	Ácido nítrico	GRUPO QUÍMICA	65
$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	sulfato de amônia e ferro (II)	REAGEN	99,5
$K_2Cr_2O_7$	dicromato de potássio	REAGEN	99,5
Solução ferroína	Ferroína	ALDRICH	99,9
EDTA	EDTA	REAGEN	99,5
ZnO	Óxido de zinco	REAGEN	99,5
NH_4OH	Hidróxido de amônio	VETEC	99,5
CH_3COOH	Ácido acético	VETEC	99,5
CH_3COONa	Acetato de sódio	REAGEN	99,5
$C_{13}H_{11}NO_2$ Oxalato de sódio	Ácido N-feniltranílico Oxalato de sódio	ALDRICH	99,9
Alaranjado de xilenol	Alaranjado de xilenol	REAGEN	99,5
Piridina	Piridina	ABIQUIM	99,9

Para a pesagem das massas de reagentes necessárias em cada etapa de síntese foi utilizada uma balança TECNAL modelo P236 – SP, com precisão de 0,1 mg.

3.2 – Preparação das soluções e padronizações

3.2.1 - Padronização da solução de sulfato de amônio e ferro (II)(0,1M) com dicromato de potássio (0,02M)

As soluções foram preparadas utilizando-se como base o procedimento padrão de preparo de soluções: Uma solução de sulfato de amônio e ferro (II) (0,1M) e uma solução de dicromato de potássio (0,02 M). Utilizou-se 10 mL da solução de sulfato de amônio e ferro (II), e a esta foi adicionado 40 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (0,1M) e uma pequena quantidade do indicador ácido N-feniltranílico. A solução de dicromato de potássio foi, então, titulada sob agitação com a solução de sulfato de amônio e ferro (II), sendo verificado o ponto de equivalência da titulação pela mudança na coloração da solução.

3.2.2 - Solução de sulfato de cério (IV) (0,1M)

A solução foi obtida pela dissolução de 10,1 g de sulfato de cério (IV) em mistura de ácido sulfúrico concentrado e água destilada, sob agitação constante, à uma temperatura de, aproximadamente, 50°C. Foi então obtida uma solução límpida que foi diluída em um balão volumétrico de 250 mL e armazenada para um recipiente plástico.

3.2.3 - Padronização da solução de sulfato de cério com a solução de ferro (II)

A padronização da solução de sulfato de cério foi determinada utilizando-se 0,1g de oxalato de sódio e 15 mL de ácido sulfúrico (0,1M). A solução foi então aquecida e após o resfriamento foi adicionado 15 mL da solução de sulfato de cério, acompanhando a mudança na coloração da solução, que se tornou incolor. A solução foi aquecida e adicionado novamente 15 mL de solução terra-rara, verificando uma nova mudança na coloração. Após o repouso, a solução com excesso da solução de sulfato de cério foi titulada por solução de ferro (II) utilizando como indicador a ferroína.

3.2.4 - Padronização da solução de EDTA (0,01 M) com óxido de zinco (0,01 M)

Foram preparadas duas soluções usando um procedimento padrão como descrito: uma solução de EDTA (0,01 M) e uma solução de ZnO (0,01 M). Em seguida utilizou-se 10 mL da solução de ZnO, adicionando 3 mL de NH_4OH e uma porção de ericromo T. A solução foi titulada, sob agitação com a solução de EDTA, observando-se a mudança de coloração, na qual visualizou-se o ponto final da titulação.

3.2.5 - Obtenção da solução de nitrato a partir do óxido de neodímio (Nd^{+3})

Para a obtenção do nitrato de neodímio $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ partiu-se de seu óxido (Nd_2O_3), que foi adicionado à uma solução de ácido nítrico 1:1, sob agitação a quente (50°C). Foi obtida uma solução límpida sendo filtrada e diluída para 200 mL. A solução foi então armazenada em recipiente plástico.

3.2.6 - Determinação da terra-rara (Nd^{+3}) por titulação com a solução de EDTA (0,01 M)

Foi utilizado 1 mL da solução diluída de nitrato de terra-rara $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ com adição de 10 mL de água deionizada, 3 mL de solução tampão (ácido acético/ acetato de sódio), algumas gotas de indicador (alaranjado de xilenol) e uma gota de piridina. Titulou-se, sob agitação com solução padrão de EDTA, observando-se a mudança de coloração, na qual visualizou o ponto final da titulação.

3.2.7 - Obtenção da resina de zircônio.

Na Figura 3.2.7.1 encontra-se um diagrama de blocos esquematizando a síntese da resina de zircônio. O processo foi iniciado dissolvendo-se uma massa de ácido cítrico previamente pesada em aproximadamente 200 mL de água destilada. A mistura foi submetida a uma temperatura em torno de 70°C , sob agitação magnética, sendo em seguida adicionada uma determinada massa de butóxido de zircônio IV, favorecendo assim, a reação de complexação do metal com o ácido cítrico, formando o citrato de zircônio (quelato). A razão estequiométrica metal : ácido cítrico foi de 1 : 2,5.

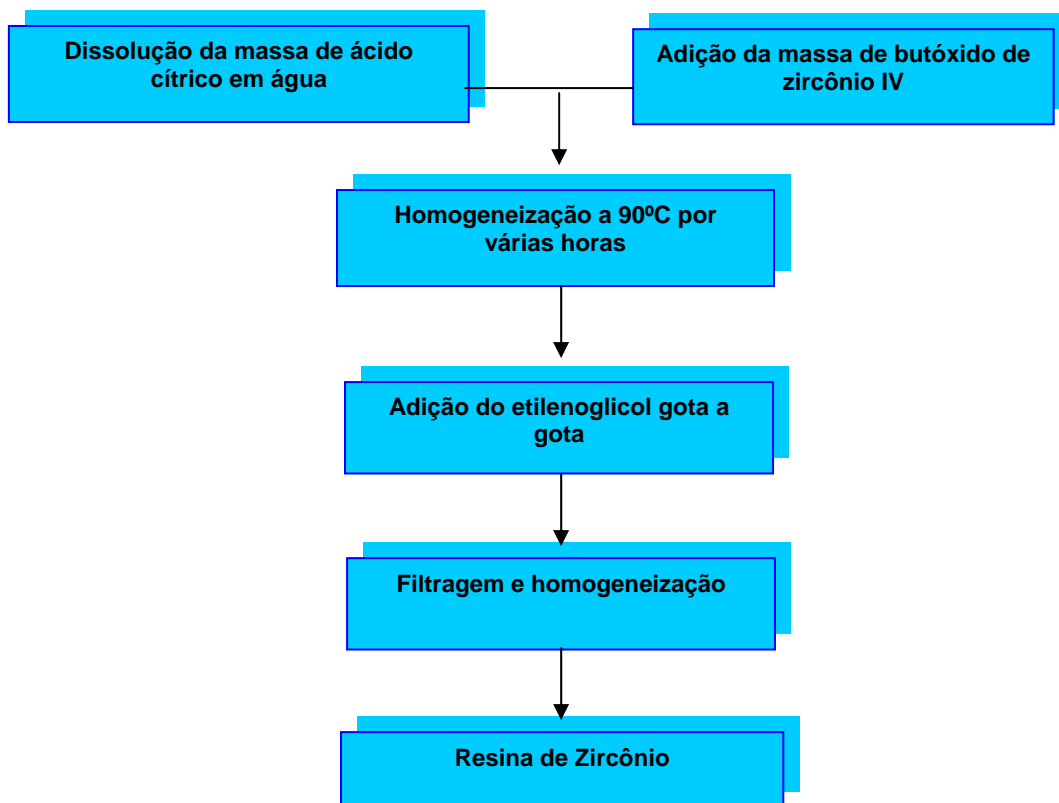


Figura 3.2.7.1 – Diagrama de blocos esquematizando a síntese da resina de zircônio.

Após 14 horas de agitação a solução mostrou-se límpida e com cor amarelada. Nesta etapa, a solução foi filtrada, em seguida, foi adicionado etilenoglicol sob gotejamento seguindo uma razão estequiométrica ácido cítrico/etilenoglicol de 60/40 em massa, ocasionando a reação de esterificação, obtendo-se uma solução límpida e estável. A solução obtida foi filtrada para a remoção de impurezas e armazenada em um frasco limpo previamente pesado abrigado em ambiente seco e sem claridade. Para o procedimento final da resina foi realizada a análise gravimétrica. Nesta etapa verificou-se a quantidade em massa de óxido de zircônio em 1 mL de resina.

3.2.8 – Síntese das composições ZrO_2 com 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% CeO_2 /5% Nd_2O_3 .

Os sistemas foram preparados por pirólise de misturas de resinas de zircônio em soluções dos íons dopantes descritas na Tabela 3.2.8.1, seguindo o mesmo critério.

Tabela 3.2.8.1 – Quantidade em mol% de reagente em cada sistema.

composições	Resina de zircônio (mol%)	Solução de sulfato de Cério (mol%)	Solução de Nitrato de Neodímio (mol%)
ZrO_2	100	-	-
0,84% CeO_2	99,16	0,84	-
2% CeO_2	98	2	-
10% CeO_2	90	10	-
5% CeO_2 / 5% Nd_2O_3	90	5	5

3.2.8.1 - Síntese da composição ZrO_2

Com a obtenção da resina de zircônio foi feita a análise gravimétrica para a obtenção da quantidade em massa de óxido de zircônio. Após o procedimento pesou-se uma quantidade da resina obtida pelos cálculos estequiométricos. Em seguida, deixou-se sob agitação por 1 hora à temperatura de 85°C. A razão por mol do metal foi $Zr = 1$.

3.2.8.2 – Síntese das composições 0,84% CeO₂, 2% CeO₂, 10% CeO₂

Para a obtenção dos sistemas foi realizado o mesmo procedimento do item 3.2.8.1. Foi adicionado à resina de zircônio, sob agitação, a solução de cério (IV), ambas as soluções previamente calculadas estequiometricamente, deixando homogeneizar por 1 hora, à temperatura de 85°C. As razões molares dos metais foram Zr/Ce = 0,9916/0,0084, Zr/Ce = 0,98/0,02 e Zr/Ce = 0,9/0,1.

3.2.8.3 - Síntese da composição 5% CeO₂ /5% Nd₂O₃

Adicionou-se à resina de zircônio, sob agitação, uma solução de sulfato de cério, ambas, previamente calculadas, deixou-se homogeneizar por uma hora a 85°C. Em seguida, foi adicionada uma solução de nitrato de neodímio. A razão estequiométrica estabelecida para os metais foram Zr/Ce/Nd = 0,9/0,05/0,05 em mol.

Os polímeros de baixa resistência mecânica foram pirolisados em forno (EDG COM, 5P) cumprindo o programa de queima descrito na Tabela 3.2.8.2, obtendo-se, assim, a degradação das resinas, formando um pó fino e homogêneo. Nesta etapa, uma pequena quantidade de amostra de cada composição foi separada para ser enviada para análise de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA).

Tabela 3.2.8.2 – Temperaturas de degradação das resinas.

Temperatura (°C)	Tempo de Calcinação (min)	Razão de aquecimento (°C/min)
130	60	10
220	60	10
350	210	10

Os pós resultantes foram desaglomerados em almofariz de ágata e, então, peneirados em malha 200 ABNT.

Após o peneiramento do pó, dos cinco precursores ZrO_2 , 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% CeO_2 / 5% Nd_2O_3 foram calcinados nas temperaturas de 350°C/3,5h, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C e 900°C/3h. As amostras foram, então, caracterizadas por difração de raios X (DRX) aplicando a técnica de Rietveld, densidade, porosidade, propriedade mecânica e análise microestrutural.

O fluxograma da preparação dos pós encontra-se ilustrado abaixo na Figura 3.2.8.1

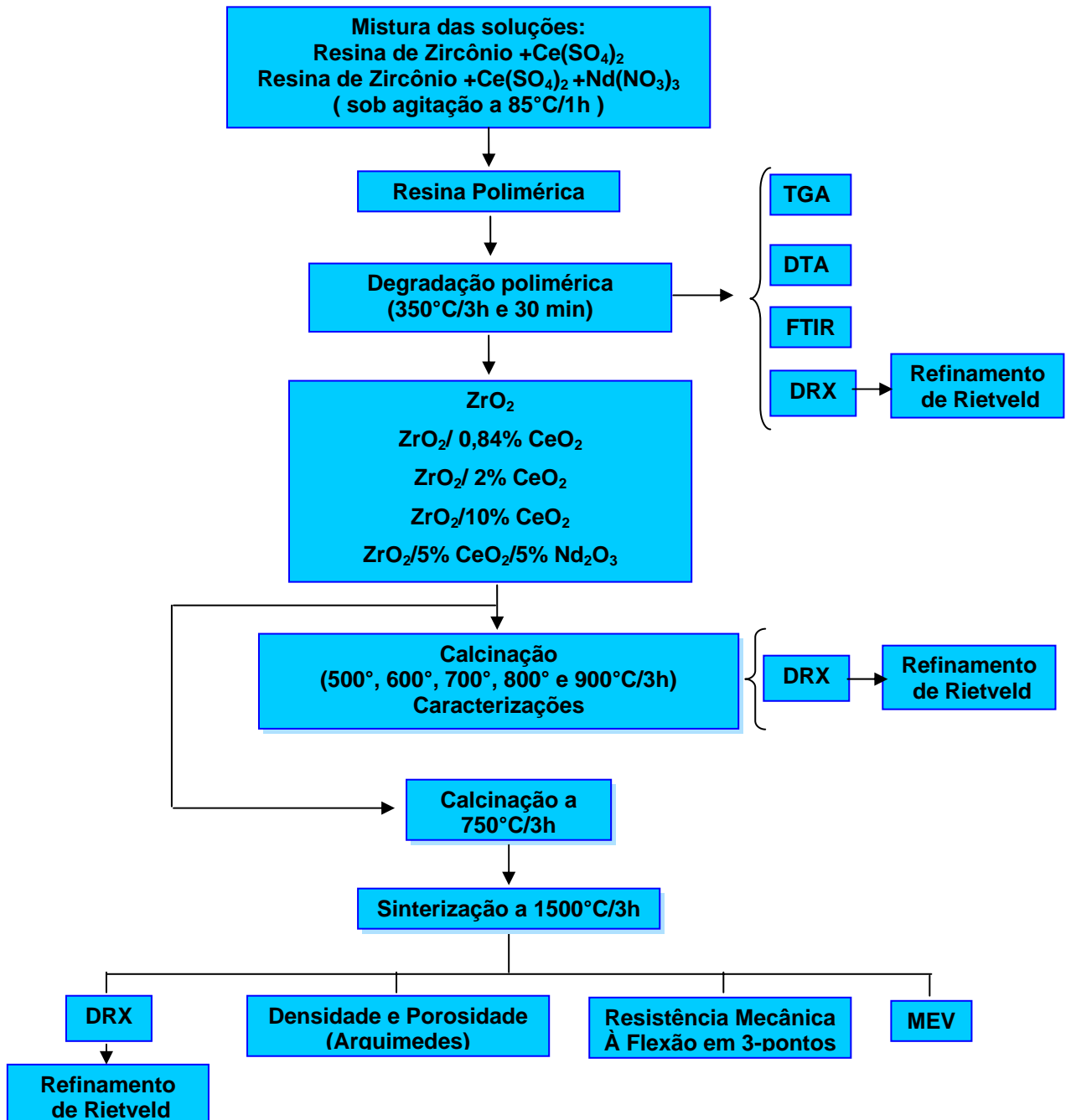


Figura 3.2.8.1 - Fluxograma de preparação das sínteses das composições ZrO₂, 0,84% CeO₂, 2% CeO₂, 10% CeO₂ e 5% CeO₂/ 5% Nd₂O₃.

3.3 – Caracterizações

3.3.1 – Análise Termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria é uma técnica usada para analisar perda ou ganho de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo. Deste modo, a partir de uma curva termogravimétrica é possível obter informações sobre a estabilidade térmica dos compostos e a quantidade de resíduos que se forma após a queima [48].

As análises termogravimétricas das amostras calcinadas a 350°C por 3h e 30 min foram feitas em uma termobalança (Perkin Elmer Modelo TGA 7 HT). Utilizou-se aproximadamente 10 mg da amostra, as quais foram aquecidas com razão de aquecimento de 50°C/min da temperatura ambiente até 1300°C, sob fluxo de nitrogênio 40 mL/min.

3.3.2 – Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial é uma técnica na qual a diferença na temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura de aquecimento da amostra, enquanto esta e o material de referência ficam sujeitos a um gradiente de temperatura controlado. Geralmente, o gradiente de temperatura envolve o aquecimento da amostra e do material de referência de modo que a temperatura da amostra T_s cresce linearmente com o tempo. A diferença entre a temperatura da amostra T_s e da referência, T_r ($\Delta T = T_r - T_s$) é, então, monitorada e traçada em um gráfico contra a temperatura da amostra para proporcionar um termograma diferencial [49].

Este método detecta as mudanças de entalpia que ocorrem na amostra quando esta é aquecida ou resfriada sob determinadas condições.

As análises de DTA presentes neste trabalho foram obtidas em um calorímetro (Mettler TGA/SDTA 851), à uma razão de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo de oxigênio.

3.3.3 – Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A espectrofotometria na região do infravermelho é a técnica instrumental de medição baseada nas propriedades de absorção e emissão de energia em uma região específica do espectro eletromagnético. O objetivo da espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) é a análise dos grupos funcionais de um dado material. Cada grupo funcional apresenta um conjunto de modos vibracionais característicos que absorvem em frequências características de radiação na região do infravermelho. Embora o espectro infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos apresentam modos vibracionais que absorvem na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. É justamente a presença dessas bandas características de grupos funcionais que permite a obtenção de informações úteis para a identificação de estruturas através de simples exame do espectro e consulta a tabelas [50].

Os espectros de infravermelho das amostras sintetizadas neste trabalho foram realizados em um espectrofotômetro Bomem B100, operando no modo de transmissão entre 4000 e 400 cm^{-1} , utilizando pastilhas de KBr, com uma resolução de 4 cm^{-1} .

3.3.4 – Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado.

No difratômetro tradicional a captação do eixo difratado é feita por meio de um detector, segundo um arranjo geométrico conhecido como a geometria Bragg-Brentano, que habilita a obtenção do ângulo 2θ .

As informações obtidas de cada pico são as intensidades, a posição angular (2θ), a distância interplanar (d) e o perfil. Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, permitindo

sua identificação por meio das posições angulares e das intensidades relativas dos picos difratados [51].

As análises de difração de raios X, foram realizadas pelo uso de um difratômetro de raios X Shimadzu XRD 6000, utilizando-se fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ de 1,5418 Å, com uma tensão de 30 kV e corrente de 20 mA, em amostras pulverizadas.

3.3.5 – Método de Rietveld

O método de Rietveld é baseado na comparação entre um padrão de difração calculado e o padrão observado. O padrão calculado é obtido utilizando-se a célula unitária como base para a definição das posições dos picos, as posições atômicas e os parâmetros térmicos para definição das intensidades, uma função analítica variando com o ângulo de Bragg para descrever a forma e largura dos picos, e a intensidade da radiação de fundo. Este padrão calculado é, então, comparado ao padrão observado, ponto por ponto e os parâmetros do modelo são ajustados pelo método dos mínimos quadrados.

A principal vantagem deste método é a obtenção de um padrão de difração por modelos matemáticos, eliminando a necessidade de preparação de amostras padrão para comparação das intensidades dos picos. A introdução de modelos matemáticos permite também a correção de efeitos de aberrações sistemáticas, provenientes da estrutura da amostra e da geometria do difratômetro de raios X.

O método permite a definição das posições e intensidades das reflexões de Bragg, de modo que, mesmo havendo a sobreposição dos picos, as intensidades das reflexões de cada fase podem ser avaliadas com boa precisão. A utilização de todo o padrão de difração possibilita uma maior precisão nos resultados da análise quantitativa, quando comparada aos métodos tradicionais que utilizam reflexões isoladas.

A obtenção de dados digitais por difratômetros automáticos e a evolução dos métodos de computação, estimulou o desenvolvimento do método de Rietveld. O programa para aplicação do método tem sido

constantemente aperfeiçoado por vários autores. A versão utilizada neste trabalho é a versão Maud 2.044 [5].

3.3.5.1 – Resíduos da avaliação do refinamento

As quantidades utilizadas, o progresso do refinamento e a concordância entre o perfil observado e calculado são os resíduos obtidos a partir das diferenças das intensidades observadas e calculadas.

O resíduo R_P é estimado a partir da Equação 4.5.1:

$$R_P = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}}, \quad (4.5.1)$$

Onde: i é o i -ésimo passo

O resíduo R_{WP} considera o erro associado a cada valor da intensidade, uma função do número de contagens, utilizando o fator de ponderação $w(2\theta)$ Equação 4.5.2:

$$R_{WP} = \left[\frac{\sum_i w_i(2\theta_i)(y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w(2\theta_i)y_{io}^2} \right]^{1/2}, \quad (4.5.2)$$

Onde: $w(2\theta_i) = 1/[\text{variação de } y_{io}] = 1/y_{io}$

O efeito do fator de ponderação é reduzir a contribuição do erro, devido ao desajuste na parte superior dos picos, portanto as regiões mais próximas da borda inferior dos picos devem ser observadas.

Os valores para R_{WP} para bons resultados é de 2-10%, enquanto que os valores típicos obtidos variam de 10-20%. Para avaliar a qualidade do ajuste compara-se o valor final de R_{WP} com o valor do erro esperado. O erro esperado é derivado do erro estatístico associado às intensidades medidas, Equação 4.5.3:

$$R_{EXP} = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i w(2\theta_i) y_{io}^2} \right]^{1/2}, \quad (4.5.3)$$

Onde:

N = número de observações

P = número de parâmetros variáveis

O denominador contém a soma das intensidades observadas, sendo que quanto maior for a intensidade no intervalo menor será o resíduo.

Estes resultados dependem da intensidade da radiação de fundo: o aumento da intensidade da radiação de fundo, implica a redução dos valores de R.

3.3.5.2 – Índice de qualidade do refinamento (“Goodness of fit” – Gof)

O cálculo do parâmetro Gof inclui o número de variáveis sob refinamento. Através deste parâmetro pode se avaliar se uma mudança no número de parâmetros pode diminuir o erro residual, Equação 4.5.4:

$$Gof = S^2 = \left[\frac{\sum w(2\theta_i)(y_{io} - y_{ic})^2}{(N - P)} \right]^{1/2} = (R_{WP} / R_{EXP})^2, \quad (4.5.4)$$

Os valores dos desvios padrão são calculados a partir da Equação 4.5.5:

$$\sigma_m^2 = A_{mm}^2 S^2, \quad (4.5.5)$$

Onde: A_{mm}^{-1} é o elemento diagonal da inversa da matriz normal no procedimento de minimização por mínimos quadrados.

Se S^2 é diferente da unidade e/ou varia com as condições experimentais, pode se concluir que os fatores de

ponderação não são apropriados (a estatística de contagem não é a fonte primária do erro), ou os modelos teóricos para estrutura ou picos de difração estão incompletos ou incorretos.

O R_B é uma medida da concordância entre as intensidades de Bragg medidas e calculadas. As intensidades observadas estão ligadas ao modelo estrutura e R_B é um indicador do ajuste dos parâmetros estruturais, Equação 4.5.6:

$$R_B = \frac{\sum_K |I_{ko} - I_{kc}|}{\sum_k I_{ko}}, \quad (4.5.6)$$

Onde: I_{ko} e I_{kc} são intensidades observadas e calculada, respectivamente, para as reflexões de Bragg.

R_{WP} é o indicador estatístico que melhor representa a aproximação já que o numerador é o resíduo minimizado no procedimento de mínimos quadrados. Os fatores que modificam R_{WP} são as diferenças na forma dos picos (como largura) e a estatística da radiação de fundo. R_B é menos afetado pela estatística da radiação entre o modelo estrutural calculado e a estrutura real.

3.3.6 – Densidade relativa e Porosidade

Medidas de densidade relativa e porosidade aparente foram realizadas nas amostras sinterizadas utilizando-se o princípio de Arquimedes em água. As medidas da massa das amostras sinterizadas foram efetuadas em uma balança OHAUS AS-120-S, sob várias condições: a seco (M_s); imersa (M_i); e a úmida ou saturada em água (M_u). Após a medida da massa a seco os corpos sinterizados foram imersos em água permanecendo-os por um período de 24 horas. Após esse período, as medidas da massa imersa foram efetuadas. As medidas da massa a

úmido foram efetuadas retirando o excesso de água da superfície da amostra com um papel comum, não muito absorvente.

A massa específica e porosidade dos corpos sinterizados foram calculados através das Equações 4.7.1 e 4.7.2.

$$D = \frac{M_s}{M_u - M_i} \times \rho_{\text{água}} \quad , \quad (4.7.1)$$

$$p = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times 100 \quad , \quad (4.7.2)$$

Onde:

D: massa específica (g/cm³);

P: porosidade (%);

$\rho_{\text{água}}$: massa específica da água.

A Equação 4.7.3 foi utilizada para calcular a densidade dos corpos sinterizados.

$$D_R = \frac{D}{D_T} \times 100 \quad , \quad (4.7.3)$$

Onde:

D: massa específica calculada pelo método de Arquimedes;

D_T : densidade teórica do material;

D_R : densidade relativa (%).

Os valores de densidade teórica utilizados para os cálculos da densidade relativa das amostras foram: 5,823 g/cm³ para o ZrO₂ monoclínico JCPDS-ICDD (86-1451), 6,134 g/cm³ para o ZrO₂ tetragonal JCPDS-ICDD (88-1007), 7,305 g/cm³ para o CeO₂ JCPDS-ICDD (75-0076) e 6,792 g/cm³ para o Nd₂O₃ JCPDS-ICDD (78-1090).

O objetivo destas medidas é verificar as mudanças, em termos de densificação, decorrentes da presença de aditivos, como também pelo tipo de processamento utilizado.

3.3.7 – Resistência Mecânica à Flexão

As amostras sinterizadas foram submetidas ao ensaio de flexão em três pontos, utilizando-se um equipamento Zwick/Roell modelo BZ2.5/TS1S (Figura 3.3.7.1). Nas condições de análises foram utilizados: espaçamento entre os apoios de 18 mm e velocidade de 0,5 mm/min de carregamento usando uma pré carga de 1N. O objetivo deste ensaio foi verificar as variações na resistência mecânica decorrentes da adição de CeO_2 e Nd_2O_3 pelo tipo de processamento utilizado. Os valores de resistência mecânica estão fortemente relacionados com a densificação e os defeitos existentes no material.

Os corpos de prova estavam em forma de barras medindo aproximadamente 30 mm de comprimento, 5 mm de base e 4,5 mm de altura, sendo utilizado 5 barras de cada composição para a realização dos ensaios mecânicos. As barras foram submetidas a um processo de acabamento superficial das suas arestas por meio de um lixamento, tendo como objetivo minimizar os defeitos superficiais que podem influenciar no comportamento dos corpos de prova submetidos ao ensaio de flexão. Para cada composição foram analisados cinco barras. Destas foram medidas as dimensões de base e altura para a realização das análises.



Figura 3.3.7.1 – Equipamento utilizado nas medidas de resistência mecânica.

3.3.8 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura consiste em incidir um feixe de elétrons, gerado em um canhão, que é amplificado por um conjunto de lentes eletromagnéticas que agem como condensadores. Este feixe, mediante bobinas defletoras, faz uma varredura na superfície da amostra, provocando uma série de sinais, dos quais se destacam inicialmente os elétrons secundários com cerca de 50 eV. A aplicação de uma fina camada de metal inibe o surgimento de cargas eletrostáticas sobre a superfície do material. Os elétrons secundários são captados por

um detector cuja resposta modula o brilho de um tubo de raios catódicos, o qual é varrido em sincronismo com o feixe eletrônico. Portanto, a cada ponto da amostra corresponde um ponto da tela, e nele é mapeada a resposta do objeto ao feixe de excitação. O aumento é obtido pela relação entre a área varrida sobre a amostra e a área da tela do tubo [52].

As amostras foram acondicionadas em porta amostras metálicos com o uso de fita de carbono e pulverizadas com uma fina camada de carbono, usando um metalizador modular de alto vácuo BAL-TEC MED 020. A microestrutura das amostras foram analisadas com relação à superfície de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de flexão em três pontos, em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips modelo XL30-ESEM, com o objetivo de analisar a região onde ocorreu a fratura do material.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Resultados e discussão do pó calcinado

4.1.1 – Análise Termogravimétrica

Os pós de $ZrO_2.CeO_2$ e $ZrO_2.CeO_2.Nd_2O_3$ foram estudados por análise termogravimétrica e análise termogravimétrica diferencial, TGA/DTG. As curvas TGA/DTG, na Figura 4.1.1.1, mostram as resinas poliméricas para as composições da ZrO_2 pura e com 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% $CeO_2/5\% Nd_2O_3$ calcinadas a $350^\circ C/3h$ e 30 minutos. As curvas mostram comportamentos térmicos semelhantes, onde se observa a ocorrência da perda de massa em diferentes estágios. A primeira perda de massa ocorreu entre $50^\circ C$ e $120^\circ C$, sendo atribuída à saída de água residual adsorvida no sistema. A segunda perda ocorreu entre $300^\circ C$ e $470^\circ C$, correspondendo à decomposição do resíduo orgânico em consequência da quebra das unidades C-H, provenientes das ligações entre polímeros (ligações cruzadas). A terceira perda entre $470^\circ C$ e $740^\circ C$ está relacionada à decomposição das cadeias de citratos com ligações C-C. A quarta perda ocorreu acima de $740^\circ C$ referente à degradação oxidativa do polímero e à mineralização do material com a formação dos óxidos.

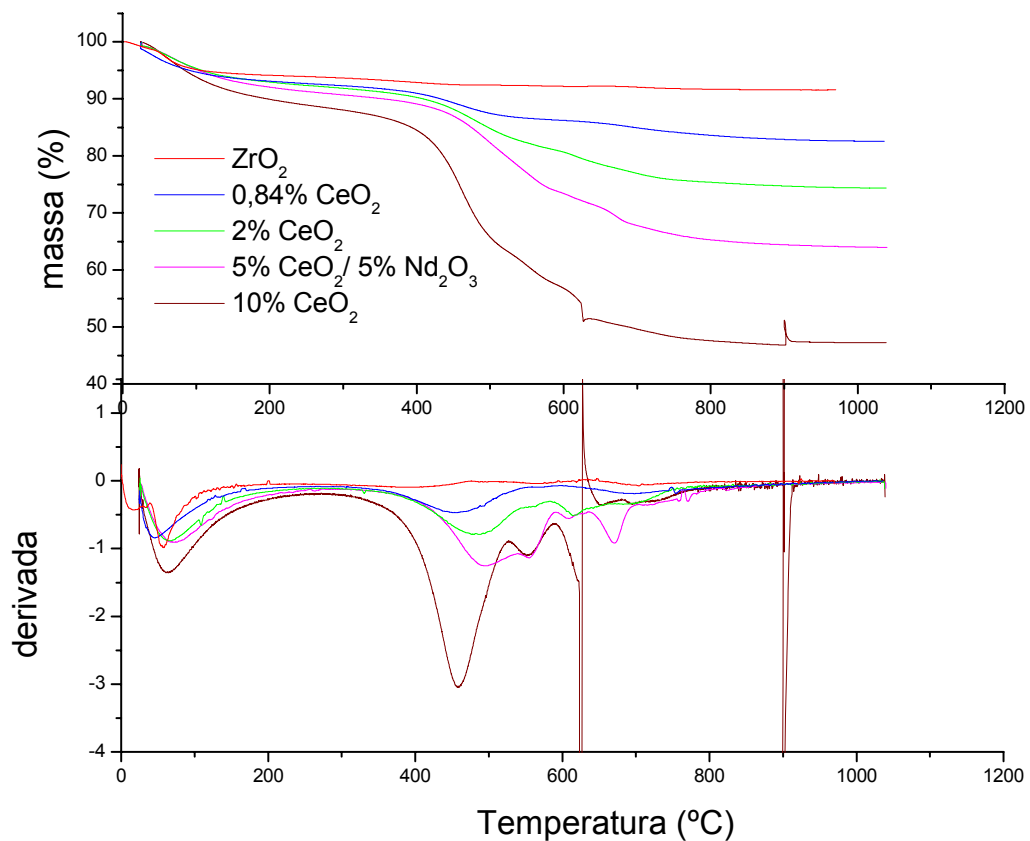


Figura 4.1.1.1 - Curvas TGA/DTG dos sistemas ZrO₂ puro e com 0,84% CeO₂, 2% CeO₂, 10% CeO₂ e 5% CeO₂/5% Nd₂O₃ calcinadas a 350°C/3h e 30 min.

O rendimento cerâmico obtido é apresentado na Tabela 4.1.1.1 a seguir. Como observado, o maior rendimento cerâmico foi encontrado para a composição sem CeO₂, contribuindo com a maior porcentagem em massa de zircônio na composição. Outro fato observado foi que à medida que a concentração do dopante aumentava, ocorria o decréscimo do rendimento cerâmico. Correlacionando-se este resultado com a análise DTG é possível observar que a menor taxa de perda de massa ocorreu na curva da composição sem CeO₂, ou seja, ZrO₂ sem aditivos.

Tabela 4.1.1.1 – Rendimento cerâmico das composições ZrO₂ puro e com 0,84% CeO₂, 2% CeO₂, 10% CeO₂ e 5% CeO₂/5% Nd₂O₃.

Sistemas	Rendimento Cerâmico (%)
ZrO ₂	92
0,84% CeO ₂	84
2% CeO ₂	76
10% CeO ₂	47
5% CeO ₂ / 5% Nd ₂ O ₃	65

4.1.2 – Análise Térmica Diferencial (DTA)

As curvas DTA, Figura 4.1.2.1, mostram o comportamento dos eventos térmicos das composições de ZrO₂ sem aditivos e com 0,84% CeO₂, 2% CeO₂, 10% CeO₂ e 5% CeO₂/5% Nd₂O₃ calcinados a 350°C/3h e 30 min.

Para a composição sem aditivos (ZrO₂ puro), a curva DTA apresenta três picos. O primeiro pico, em 100,8°C (endotérmico), é referente à saída de água adsorvida e estrutural.

Para as composições com 0,84% CeO₂, 2% CeO₂, 10% CeO₂ e 5% CeO₂/5% Nd₂O₃ observam-se eventos, o primeiro pico endotérmico em 127,5°C, 146,7°C, 148,3°C e 168,3°C, respectivamente, atribuídos à saída de água adsorvida e água estrutural. O segundo pico exotérmico em 560,8°C, 570°C, 582,5°C e 585°C, referentes à decomposição das resinas poliméricas. O terceiro pico exotérmico em 916,7°C, 885°C, 892,5°C e 865°C podem ser atribuídos à redução de íons Ce⁺⁴ Ce⁺³ na estrutura da zircônia.

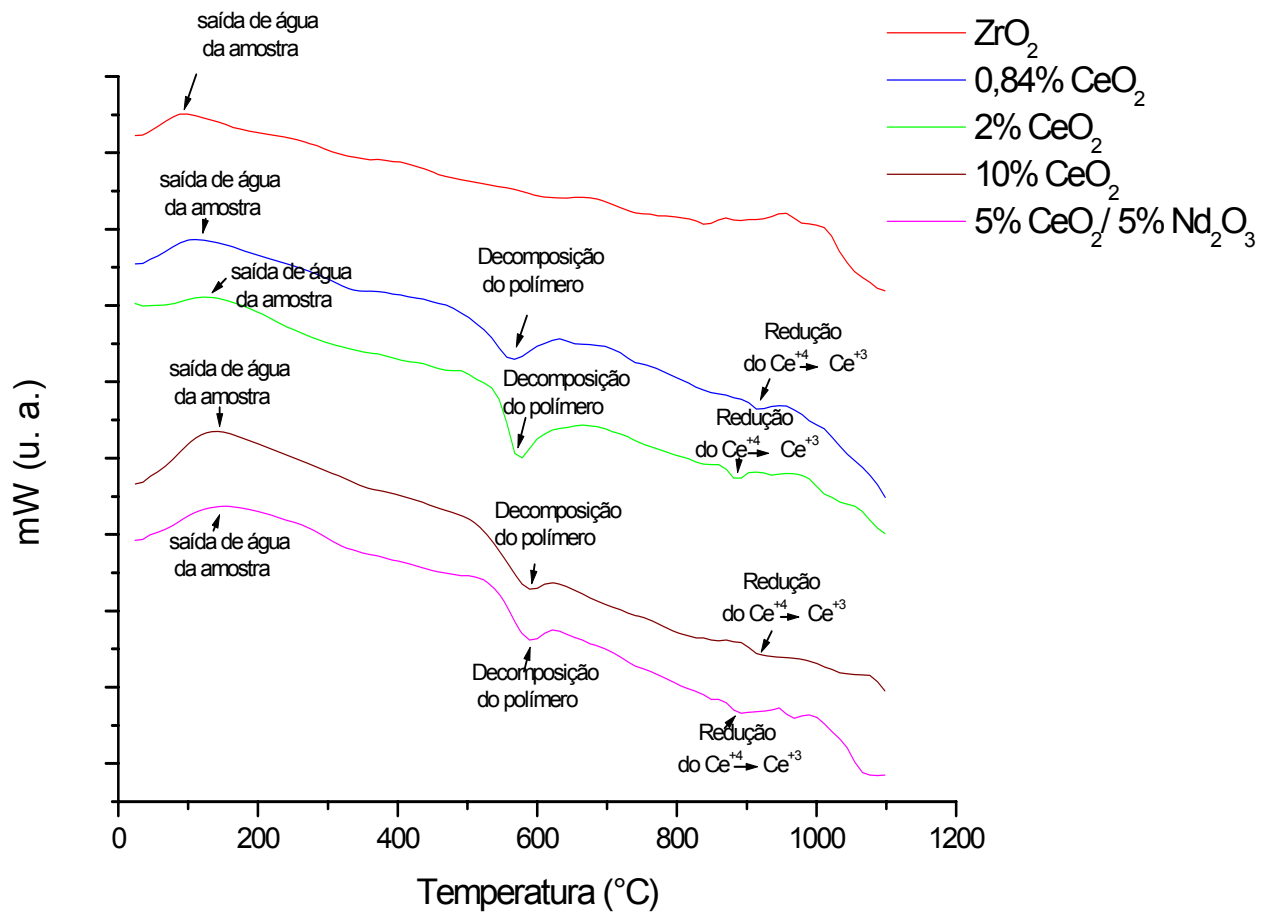


Figura 4.1.2.1 - Curvas DTA das composições ZrO_2 puro e com 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% CeO_2 /5% Nd_2O_3 calcinadas a 350°C/3h e 30 min.

Na Tabela 4.1.2.1 estão apresentados as atribuições dos eventos medidos nas análises DTA e os intervalos de temperaturas registrados para as composições: ZrO_2 puro e com 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% $CeO_2/5\% Nd_2O_3$.

Tabela 4.1.2.1 – Eventos térmicos das composições de ZrO_2 puro e com 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% $CeO_2/5\% Nd_2O_3$.

Composições	Eventos Térmicos	Intervalos de Temperaturas	Atribuições
ZrO_2	Endotérmico	100, 8°C	Saída de água
0,84% CeO_2	Endotérmico	127,5°C	Saída de água adsorvida na amostra
	Exotérmico	560,8°C	Decomposição do polímero
	Exotérmico	916,7°C	Redução do íon Ce^{+4} → Ce^{+3}
2% CeO_2	Endotérmico	146,7°C	Saída de água adsorvida na amostra
	Exotérmico	570°C	Decomposição do polímero
	Exotérmico	885°C	Redução do íon Ce^{+4} → Ce^{+3}
10% CeO_2	Endotérmico	148,3°C	Saída de água adsorvida na amostra
	Exotérmico	582,5°C	Decomposição do polímero
	Exotérmico	914°C	Redução do íon Ce^{+4} → Ce^{+3}
5% $CeO_2/5\% Nd_2O_3$	Endotérmico	168,3°C	Saída de água adsorvida na amostra
	Exotérmico	585°C	Decomposição do polímero
	Exotérmico	892,38°C	Redução do íon Ce^{+4} → Ce^{+3}

4.1.3 – Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

As análises dos espectros da Figura 4.1.3.1 são referentes às resinas poliméricas calcinadas a 350°C/3h e 30 min para o ZrO₂ puro e para as composições com 0,84% CeO₂, 2% CeO₂, 10% CeO₂ e 5% CeO₂/ 5% Nd₂O₃. As composições mostram-se semelhantes apresentando bandas de absorção nas regiões de 3600-3000 cm⁻¹ relativas aos estiramentos de grupo OH⁻ de citratos e/ou de moléculas de água presentes nos sistemas [53]. Na região de 1710 cm⁻¹, ocorreu o estiramento do grupo C=O de ácidos, não sendo observado para o ZrO₂ puro. As bandas nas regiões entre 1608 a 1552 cm⁻¹ e 1400 cm⁻¹ referem-se aos estiramentos assimétricos e simétricos de grupos (-COO⁻) presentes em todas as composições. Na região próxima a 1132 cm⁻¹ observa-se estiramentos dos grupos ésteres e álcoois, não ocorrendo para a composição sem CeO₂ (ZrO₂ puro). As bandas nas regiões de 1076 a 1064 cm⁻¹ correspondem aos estiramentos das vibrações Zr-O-C, não ocorrendo novamente na composição sem CeO₂. As bandas localizadas em 601 e 597 cm⁻¹ são atribuídas aos estiramentos Zr-O ocorrendo para as composições com 2% CeO₂, 10% CeO₂ e 5% CeO₂/5% Nd₂O₃.

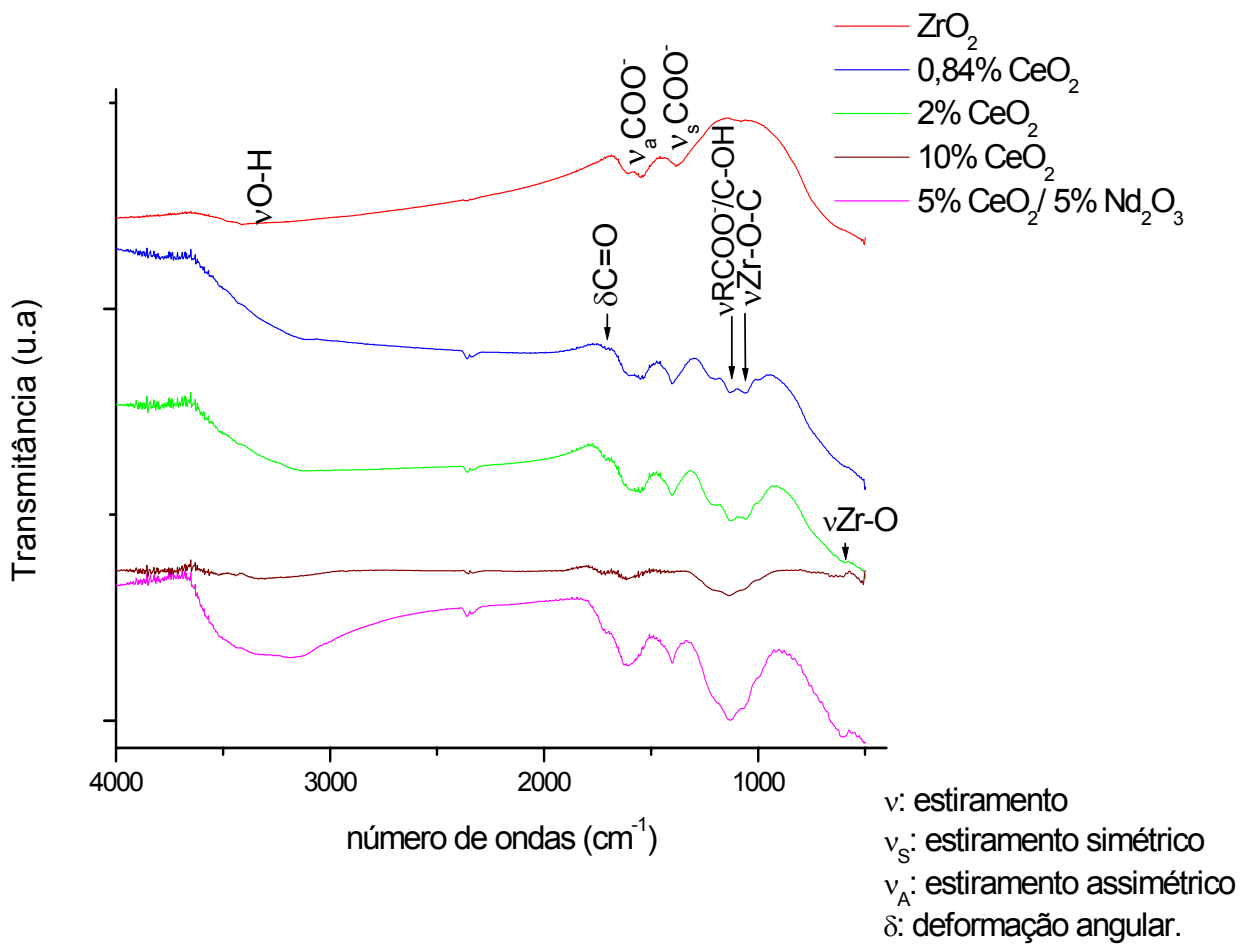


Figura 4.1.3.1 - Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) das composições ZrO_2 puro e com 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% CeO_2 /5% Nd_2O_3 calcinadas a $350^\circ\text{C}/3\text{h}$ e 30 min.

4.1.4 – Difração de Raios X

As amostras dos sistemas ZrO_2 puro e com 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% $CeO_2/5\% Nd_2O_3$ foram calcinadas a diferentes temperaturas (350°C/3h e 30 minutos, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C e 900°C/3h) e analisadas por difração de raios X.

Para as determinações quantitativas dos espectros de DRX foi utilizado o refinamento pelo Método Rietveld. Foram analisados a quantidade das fases, os parâmetros de rede e o tamanho de cristalito por meio de padrões de difração existentes na literatura (em anexo). O recurso do método foi para observar picos característicos das fases tetragonal e cúbica da zircônia. Estes, por sua vez, são difíceis de serem observados, devido à sobreposição dos picos.

A Figura 4.1.4.1 mostra os difratogramas de raios X das cinco composições calcinadas na temperatura de 350°C/3h e 30 minutos. É possível observar a presença de pico da fase cúbica para as composições sem CeO_2 (59,7°) e com 0,84% CeO_2 (35,1°) de acordo com a ficha JCPDS-ICDD (07-0337). Para as composições com 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% $CeO_2/5\% Nd_2O_3$ ocorreu a formação de halos largos, característicos de fase amorfa. Observa-se que com o aumento da concentração do íon dopante ocorreu a diminuição da cristalinidade do composto, possivelmente devido ao efeito de difusão entre diferentes íons na estrutura da zircônia. A presença de íons dopantes na rede da zircônia altera as características termodinâmicas da formação da estrutura. A nucleação da fase da zircônia ocorre simultânea à difusão dos íons na estrutura e altera a cristalinidade.

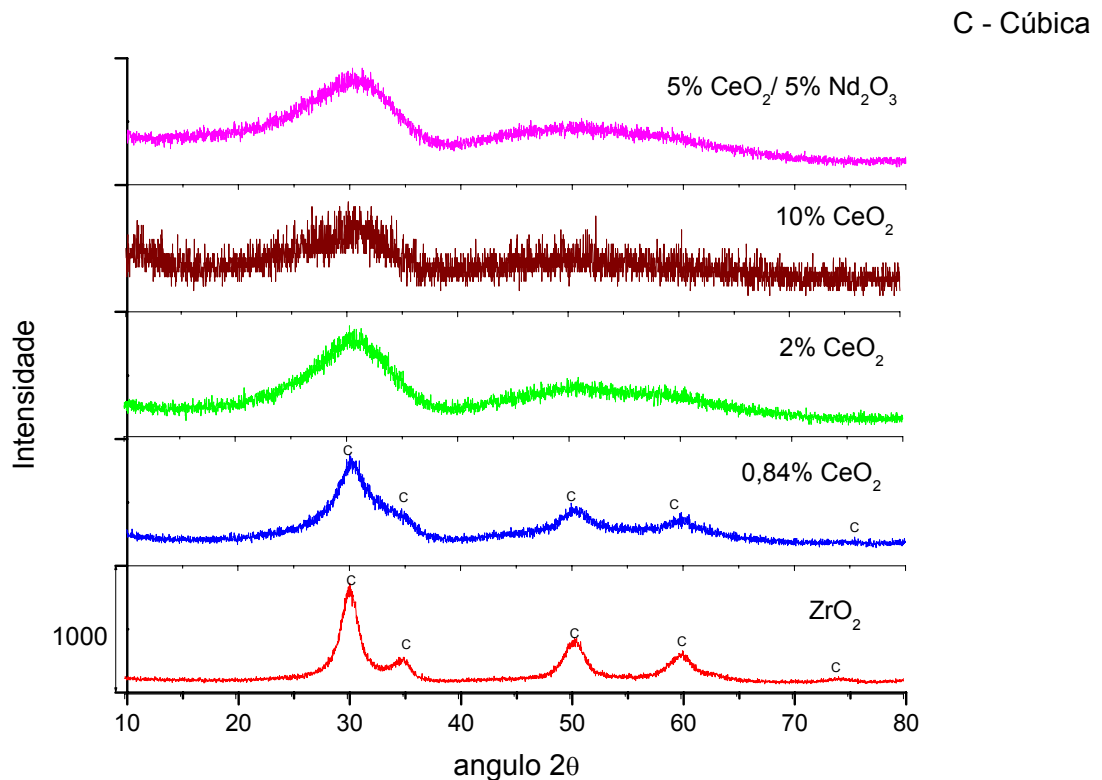


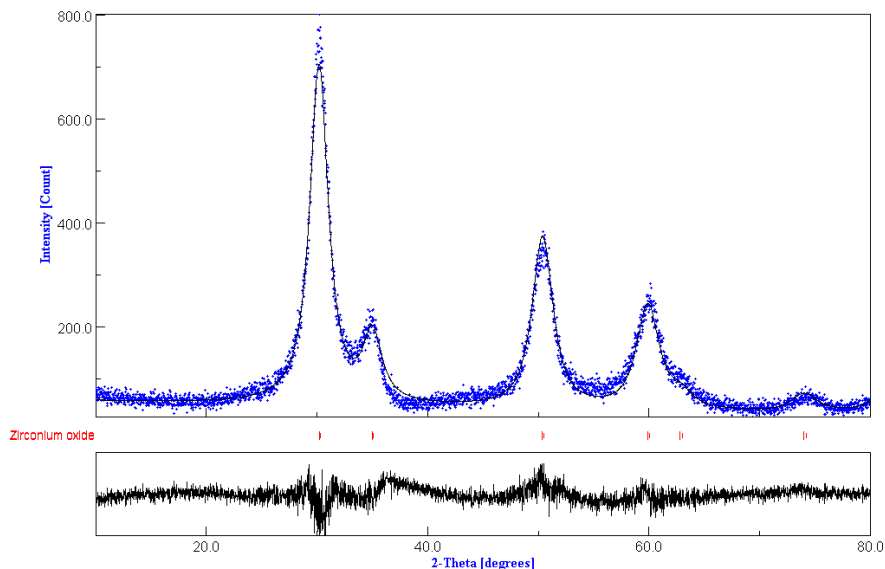
Figura 4.1.4.1 – Difrátogramas de raios X das composições ZrO₂ puro e com 0,84% CeO₂, 2% CeO₂, 10% CeO₂ e 5% CeO₂/5% Nd₂O₃ calcinadas a 350°C/3h e 30 min.

O resultado esperado da análise quantitativa pelo refinamento de Rietveld na temperatura de 350°C/3h e 30 min, encontra-se na Tabela 4.1.4.1. Observa-se a presença dominante da fase cúbica (100%) para as composições sem CeO₂ (ZrO₂ puro) e com 0,84% CeO₂. Esta avaliação foi possível devido à não formação do pico característico da fase tetragonal no ângulo 43,1° (2θ), mostrado no refinamento nas Figuras 4.1.4.2 e 4.1.4.3 entre o observado (linha azul) e calculado (linha preta). Com o aumento da concentração do dopante, ocorreu a diminuição do tamanho de cristalito.

Tabela 4.1.4.1 – Resultados do refinamento por Rietveld das composições ZrO_2 puro e com 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% CeO_2 /5% Nd_2O_3 calcinadas a $350^\circ C/3h$ e 30 min.

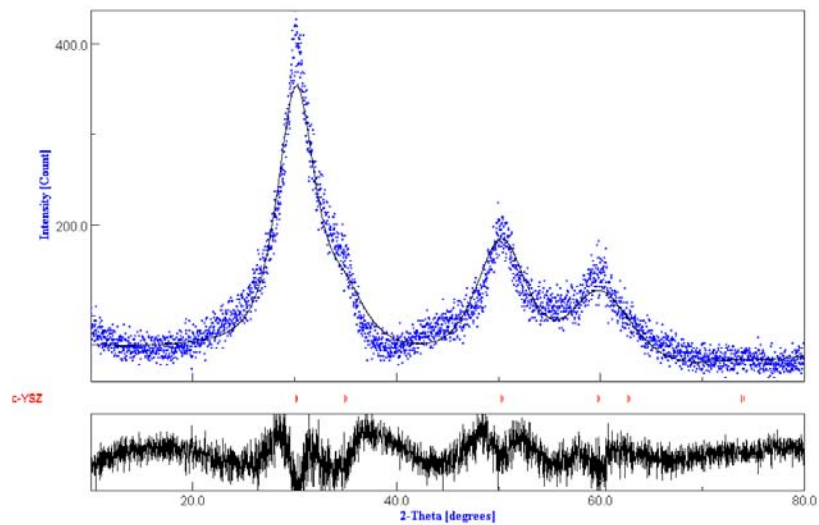
Composições	Quantidade de fase (%)	Parâmetros de rede (Å)
ZrO_2	100 (C)	$a = 5,12$
0,84% CeO_2	100 (C)	$a = 5,12$

C = fase cúbica da zircônia



$$R_w = 13\% ; S = 1,4 ; R_B = 9,7\% ; R_{EXP} = 9,6\% .$$

Figura 4.1.4.2 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com ZrO_2 puro calcinada a $350^\circ C/3h$ e 30 min.



$$R_w = 13,9\% ; S = 1,4 ; R_B = 10,9\% ; R_{EXP} = 9,7\% .$$

Figura 4.1.4.3 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 0,84% CeO₂ calcinada a 350°C/3h e 30 min.

Na Figura 4.1.4.4 são observados os difratogramas de raios X das cinco composições calcinadas na temperatura de 500°C/3h. As composições de ZrO₂ puro e com 0,84% CeO₂ mostram a presença dominante da fase tetragonal (ficha JCPDS-ICDD 2000). Para a composição com 2% CeO₂ ocorreu a formação da fase cúbica da zircônia (ficha JCPDS-ICDD 07-0337). Para as composições com 10% CeO₂ e 5% CeO₂/5% Nd₂O₃ observa-se a existência dos halos largos característicos de materiais amorfos. Os resultados das composições com 10% CeO₂ e 5% CeO₂/5% Nd₂O₃ são semelhantes aos obtidos com o pó calcinado a 350°C/3h e 30 min, indicando que a presença de diferentes íons ao nível atômico diminuiu o efeito de difusão na formação da estrutura cristalina.

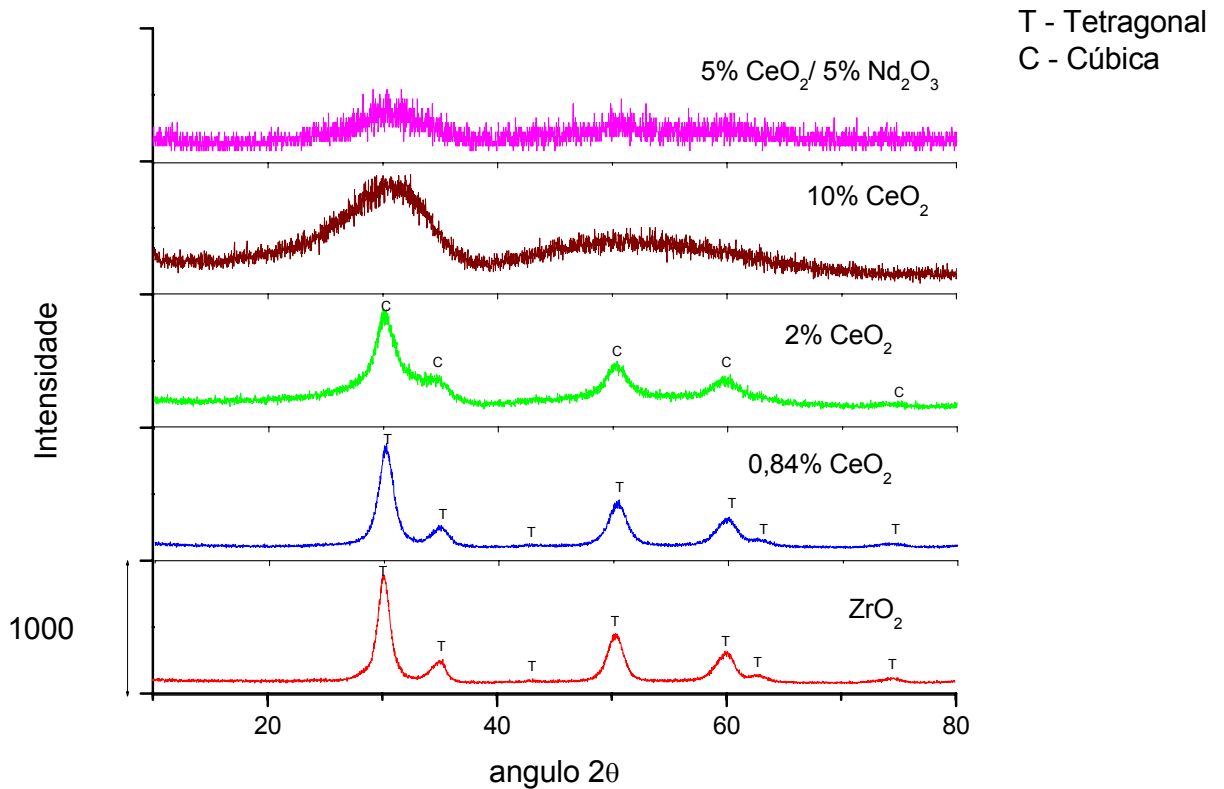


Figura 4.1.4.4 – Difratomogramas de raios X das composições ZrO₂ puro e com 0,84% CeO₂, 2% CeO₂, 10% CeO₂ e 5% CeO₂/5% Nd₂O₃ calcinadas a 500°C/3h.

Existe uma região entre 62° a 65° (2θ) que possui uma distinção entre os picos de cada uma das fases tetragonal e cúbica [54], ou seja, nesta região não ocorre a sobreposição dos picos entre estas fases. Na região entre 62,5° e 63,1° (2θ), os picos são característicos da fase tetragonal e na região entre 63,4° e 63,75° (2θ) são da fase cúbica.

Os resultados apresentados pelo método Rietveld, na Tabela 4.1.4.2, do pó calcinado a 500°C/3h, mostram a presença dominante da fase tetragonal (100%) para as composições de ZrO₂ puro e com 0,84% CeO₂. Com o aumento da temperatura no tratamento térmico de 350°C/3h e 30 min para 500°C/3h, observa-se a existência de picos nos ângulo de 43,1° e 62,5° característicos da fase tetragonal.

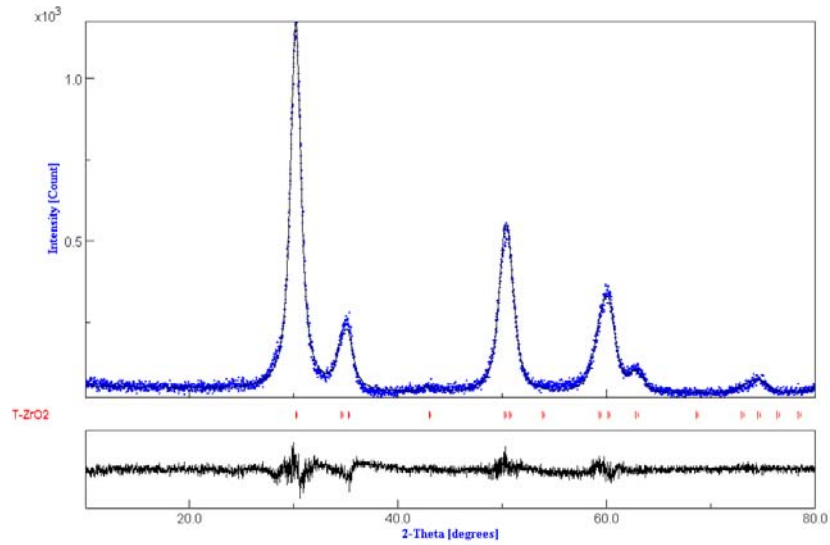
Tabela 4.1.4.2 – Resultados do refinamento por Rietveld das composições ZrO_2 puro e com 0,84% CeO_2 e 2% CeO_2 calcinadas a $500^\circ C/3h$.

Composições	Quantidade de fase (%)	Parâmetro de rede (Å)
ZrO_2	100 (T)	a=b= 3,59 c= 5,18
0,84% CeO_2	100 (T)	a=b= 3,60 c= 5,18
2% CeO_2	100 (C)	a= 5,12

T = Fase tetragonal da zircônia

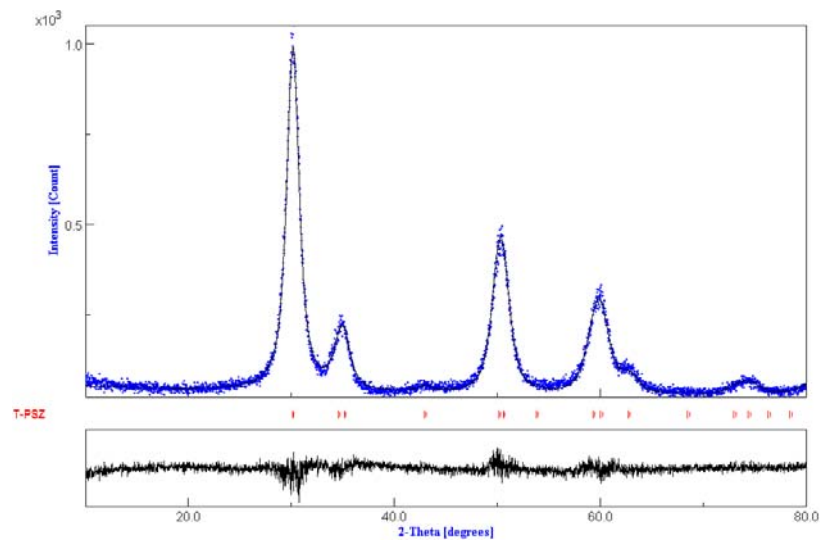
C = Fase cúbica da zircônia

Nas Figuras 5.1.4.5, 5.1.4.6 e 5.1.4.7 encontram-se os refinamentos por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e o calculado (linha preta). Com o aumento da concentração do dopante, verifica-se o decréscimo do tamanho do cristalito. Logo, o aumento da temperatura de calcinação evidencia o crescimento do cristal.



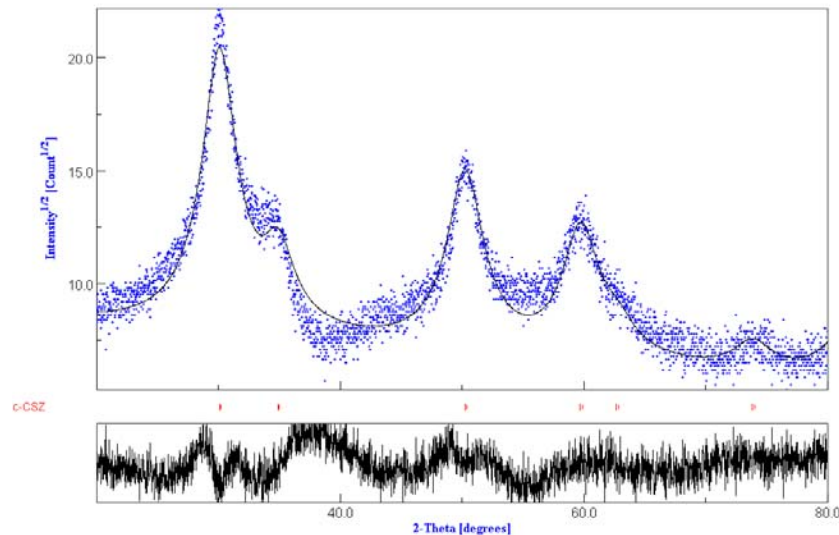
$R_w = 12,6\%$; $S = 1,3$; $R_B = 8,9\%$; $R_{EXP} = 9,9\%$.

Figura 4.1.4.5 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com ZrO_2 puro calcinada a $500^\circ C/3h$.



$R_w = 11,9\%$; $S = 1,2$; $R_B = 8,3\%$; $R_{EXP} = 10\%$.

Figura 4.1.4.6 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com $0,84\%$ CeO_2 calcinada a $500^\circ C/3h$.



$$R_w = 14,2\% ; S = 1,4 ; R_B = 10,9\% ; R_{EXP} = 9,9\% .$$

Figura 4.1.4.7 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 2% CeO₂ calcinada a 500°C/3h.

Nos difratogramas de raios X da Figura 4.1.4.8, as amostras foram calcinadas na temperatura de 600°C/3h para as cinco composições. Na composição sem CeO₂ (ZrO₂ pura) surgiu um pico de fase monoclinica em 28,1°(2θ), mas a predominância da fase tetragonal em 30,1°(2θ). As composições com 0,84% CeO₂, 2% CeO₂, 10% CeO₂ e 5% CeO₂/5% Nd₂O₃ mostram a presença dominante da fase tetragonal da zircônia. Observa-se que o aumento da temperatura de 500°C para 600°C/3h contribuiu para o efeito estabilizador da zircônia.

A composição com 5% CeO₂/5% Nd₂O₃ mostra um espectro de difração difuso, relativo às outras composições, devido à difusão de diferentes íons na estrutura.

Nesta temperatura não se observa a formação da fase cúbica, mas a formação de 100% da fase tetragonal nas amostras dopadas com CeO₂ e/ou Nd₂O₃.

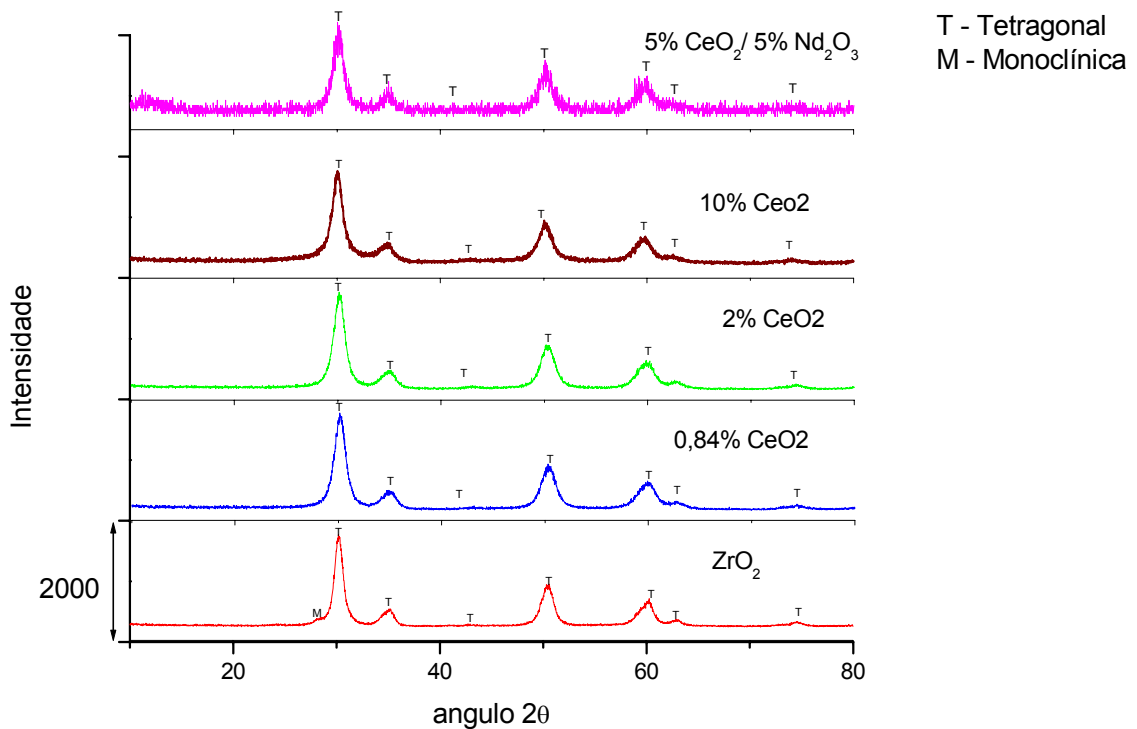


Figura 4.1.4.8 – Difratoformas de raios X das composições ZrO₂ puro e com 0,84% CeO₂, 2% CeO₂, 10% CeO₂ e 5% CeO₂/5% Nd₂O₃ calcinadas a 600°C/3h.

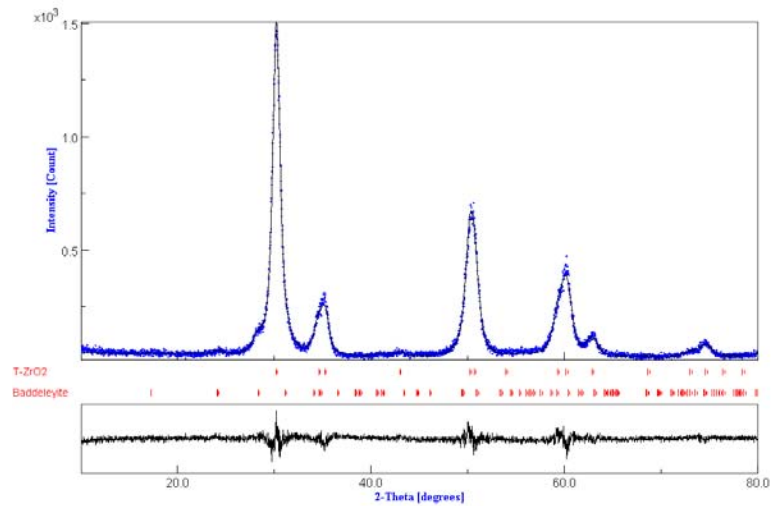
Os resultados apresentados pelo método Rietveld na Tabela 4.1.4.3, a 600°C/3h, mostra a formação da fase monoclinica, mas com a presença dominante da fase tetragonal para a composição do ZrO₂ puro. Os valores do refinamento para a quantidade das fases foram 8% para a fase monoclinica e 92% para a fase tetragonal. Com o aumento da temperatura de calcinação ocorre a formação total da estrutura comprovado pela existência do pico no ângulo 43,1° (2θ), característico da fase tetragonal. Nas Figuras 4.1.4.9, 4.1.4.10, 4.1.4.11, 4.1.4.12 e 4.1.4.13 encontram-se os difratogramas dos refinamentos dos experimentais (linha azul) e do calculado (linha preta).

Tabela 4.1.4.3 – Resultados do refinamento por Rietveld das composições ZrO_2 puro e com 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% CeO_2 /5% Nd_2O_3 calcinadas a 600°C/3h

Composições	Quantidade de fase (%)	Parâmetros de rede (Å)
		(M)
ZrO_2	8 (M)	a= 5,18 b= 5,25 c= 5,23
		(T)
0,84% CeO_2	92 (T)	a= 3,59 c= 5,18
2% CeO_2	100 (T)	a= 3,60 c= 5,17
10% CeO_2	100 (T)	a= 3,60 c= 5,18
5% CeO_2 / 5% Nd_2O_3	100 (T)	a= 3,61 c= 5,20

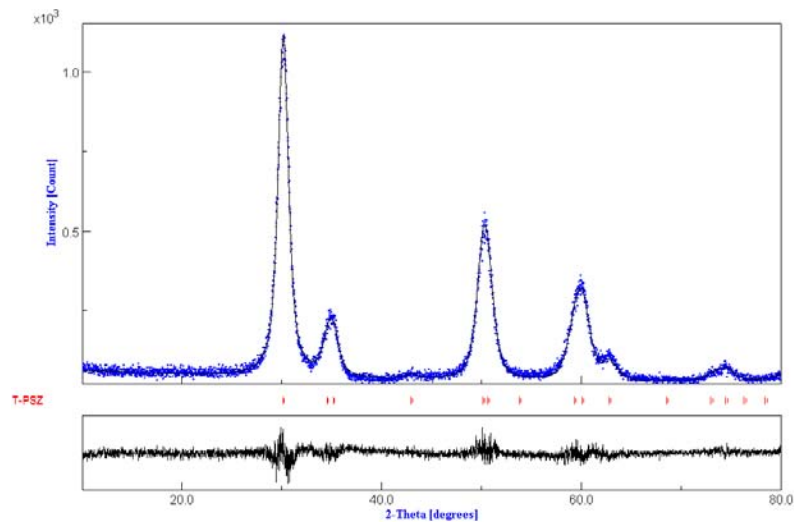
M = Fase monoclinica da zircônia

T = Fase tetragonal da zircônia



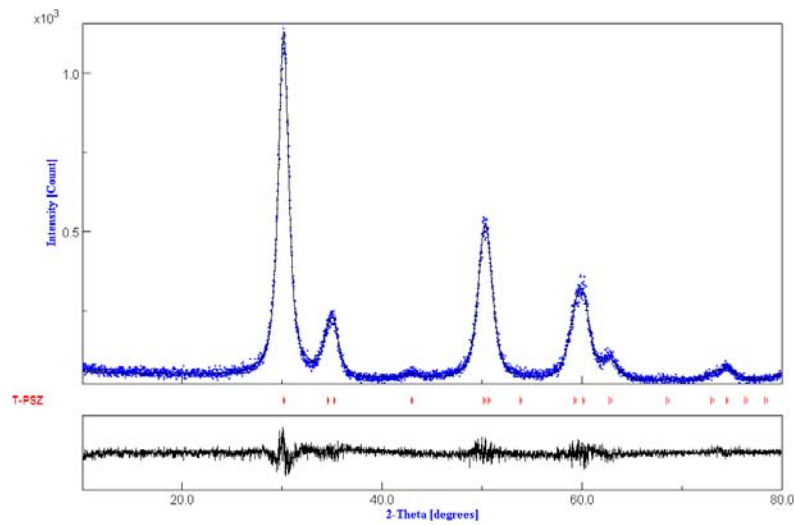
$$R_w = 12\% ; S = 1,2; R_B = 8,5\%; R_{EXP} = 10\%$$

Figura 4.1.4.9 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com ZrO_2 puro calcinada a $600^\circ C/3h$.



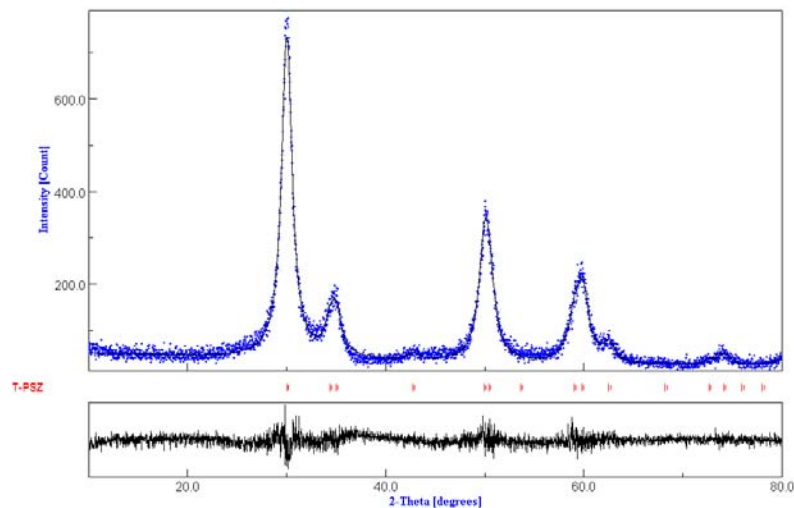
$$R_w = 12\% ; S = 1,2; R_B = 8,6\%; R_{EXP} = 10\%$$

Figura 4.1.4.10 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 0,84% CeO_2 calcinada a $600^\circ C/3h$.



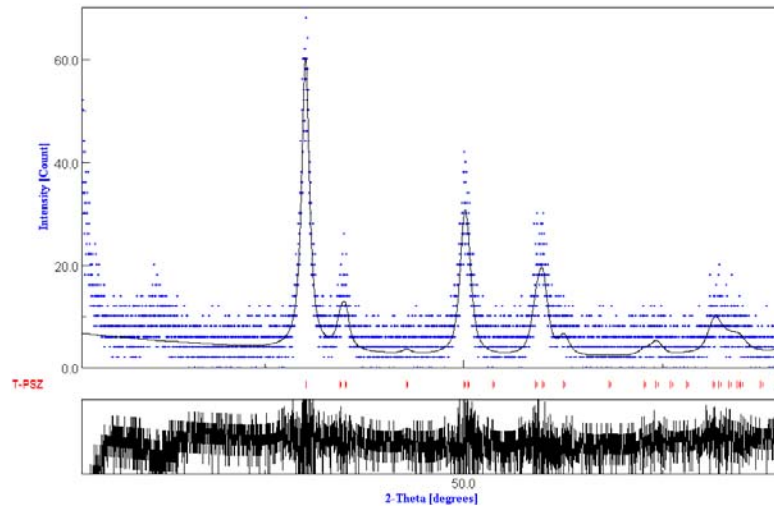
$$R_w = 11,8\% ; S = 1,2; R_B = 8,4\%; R_{EXP} = 10\%$$

Figura 4.1.4.11 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 2% CeO₂ calcinada a 600°C/3h.



$$R_w = 13,6\% ; S = 1,2; R_B = 9,8\%; R_{EXP} = 11\%$$

Figura 4.1.4.12 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 10% CeO₂ calcinada a 600°C/3h.



$$R_w = 47\% ; S = 1,3 ; R_B = 35,8\% ; R_{EXP} = 35\%$$

Figura 4.1.4.13 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 5% CeO₂/5% Nd₂O₃ calcinada a 600°C/3h.

Nas Figuras 4.1.4.14 e 4.1.4.15 são observados os difratogramas de raios X das cinco composições calcinadas nas temperaturas de 700°C e 800°C/3h. A composição sem CeO₂ mostra a presença das fases monoclinica e tetragonal, com maior predominância da fase tetragonal. Para as composições com 0,84% CeO₂, 2% CeO₂, 5% CeO₂/5% Nd₂O₃ e 10% CeO₂ ocorreu a estabilização total da fase tetragonal com a adição dos íons dopantes cério e/ou neodímio.

A partir de 700°C observa-se um aumento da cristalinidade do pó caracterizado por intensos picos da fase tetragonal. Na composição sem CeO₂ nas temperaturas de 700°C e 800°C ocorre o aumento da fase monoclinica da zircônia, em relação à temperatura de calcinação de 600°C, com a desestabilização parcial do material. De acordo com Garvie et al. [36] a existência da fase tetragonal, em temperaturas inferiores a transformação monoclinica-tetragonal, pode ser explicada pelo tamanho de cristalito. Os resultados obtidos estão coerentes com esta

afirmação, além do que possivelmente existe uma associação entre o tamanho de cristalito e a concentração do dopante para a formação de fase tetragonal e/ou cúbica.

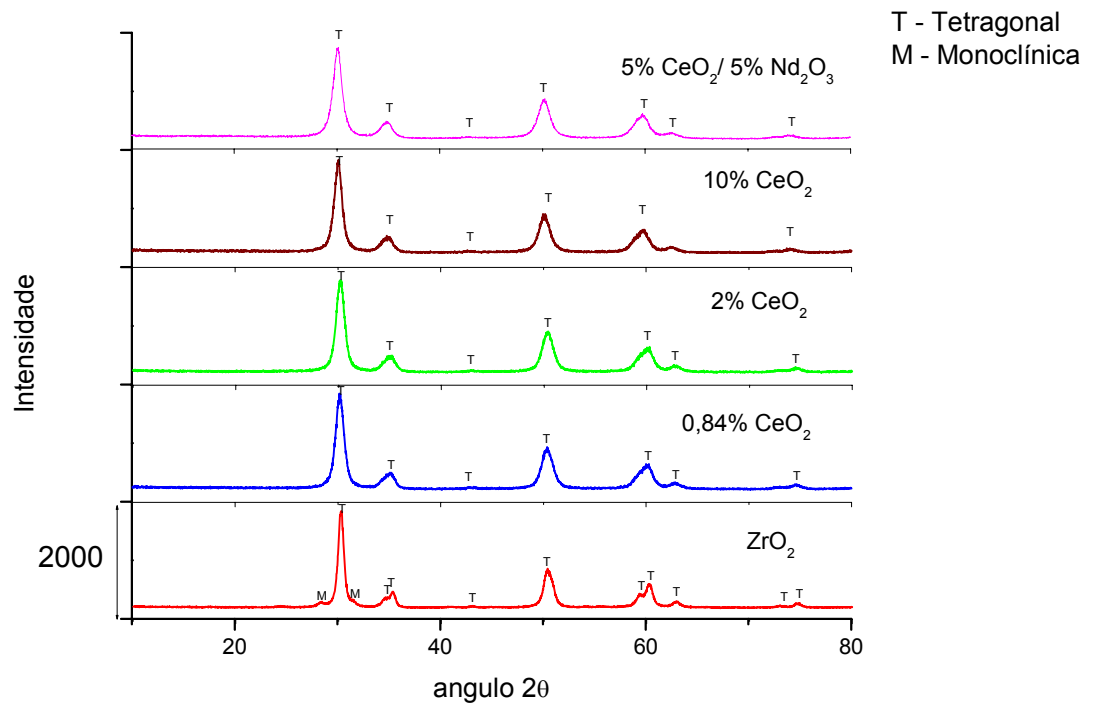


Figura 4.1.4.14 – Difratoogramas de raios X das composições ZrO₂ puro e com 0,84% CeO₂, 2% CeO₂, 10% CeO₂ e 5% CeO₂/5% Nd₂O₃ calcinadas a 700°C/3h.

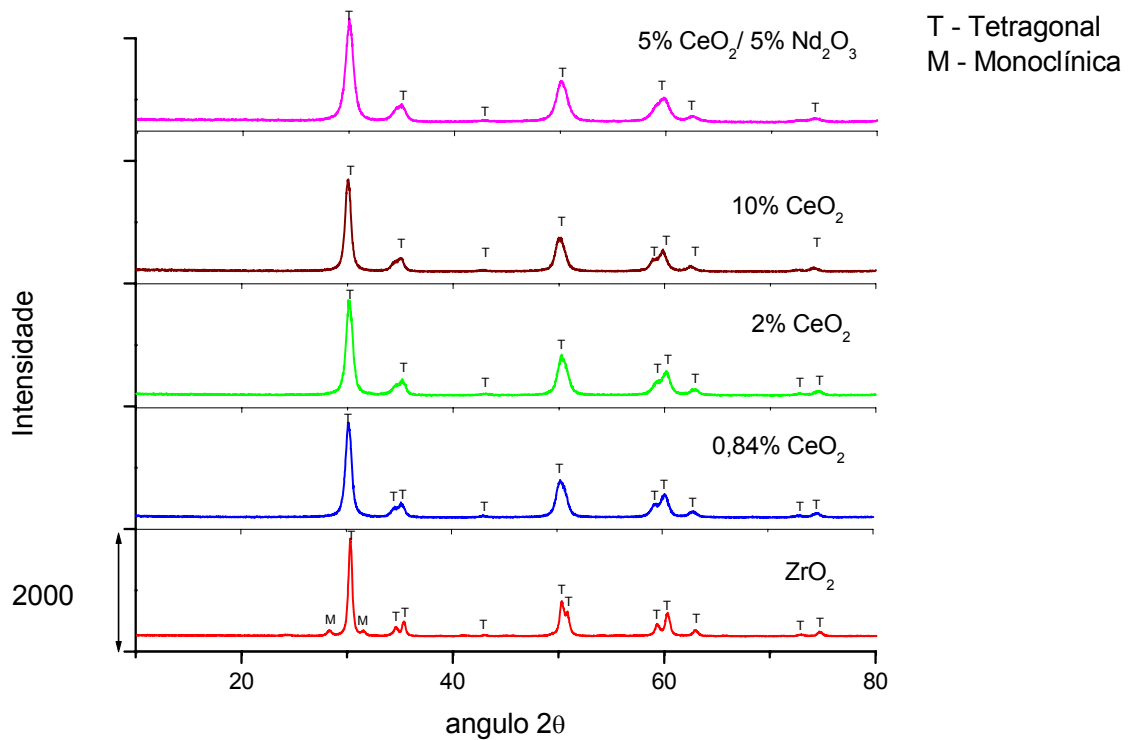


Figura 4.1.4.15 – Difratoogramas de raios X das composições ZrO₂ puro e com 0,84% CeO₂, 2% CeO₂, 10% CeO₂ e 5% CeO₂/5% Nd₂O₃ calcinadas a 800°C/3h.

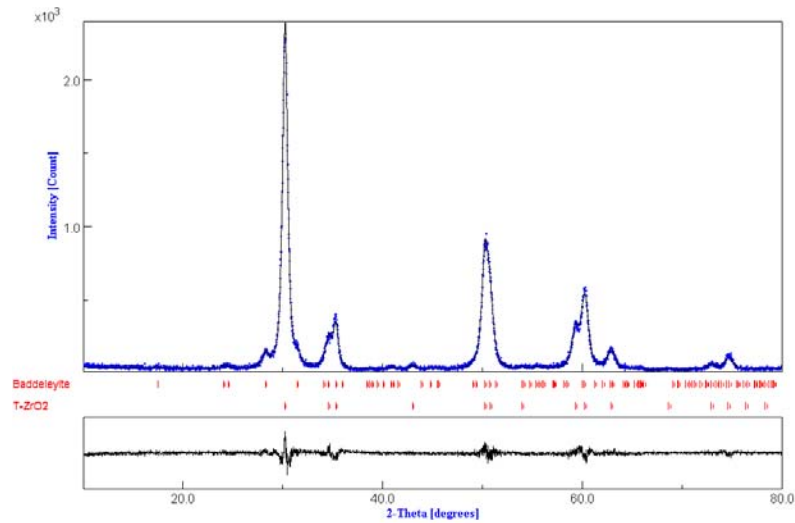
Os resultados do refinamento por Rietveld encontram-se na Tabela 4.1.4.4 para a temperatura de 700°C/3h. Estes resultados mostram, para o ZrO₂ puro a formação de 8,4% de fase monoclinica e 91,6% de fase tetragonal. Para as outras composições permanece a estabilização da zircônia na fase tetragonal (100%). Nas Figuras 4.1.4.16, 4.1.4.17, 4.1.4.18, 4.1.4.19 e 4.1.4.20 encontram-se os difratogramas dos refinamentos para os valores experimentais (linha azul) e dos calculados (linha preta).

Tabela 4.1.4.4 – Resultados do refinamento por Rietveld das composições ZrO_2 puro e com 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% CeO_2 /5% Nd_2O_3 calcinadas a 700°C/3h.

Composições	Quantidade de fase (%)	Parâmetro de rede (Å)
ZrO_2	8,4 (M)	(M) a= 5,14 b= 5,18 c= 5,32
	91,6 (T)	(T) a= 3,59 c= 5,18
0,84% CeO_2	100 (T)	a= 3,59 c= 5,18
2% CeO_2	100 (T)	a= 3,600 c= 5,18
10% CeO_2	100 (T)	a= 3,61 c= 5,21
5% CeO_2 / 5% Nd_2O_3	100 (T)	a= 3,61 c= 5,19

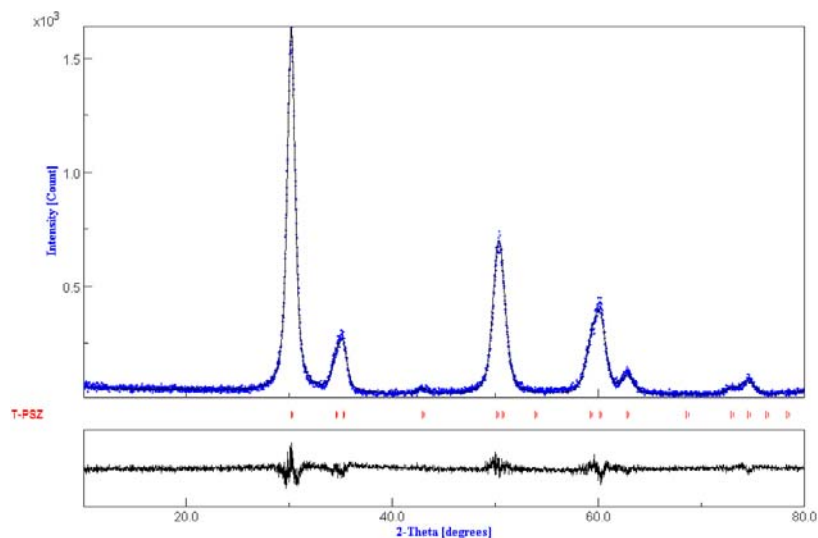
M = Fase monoclinica da zircônia

T = Fase tetragonal da zircônia



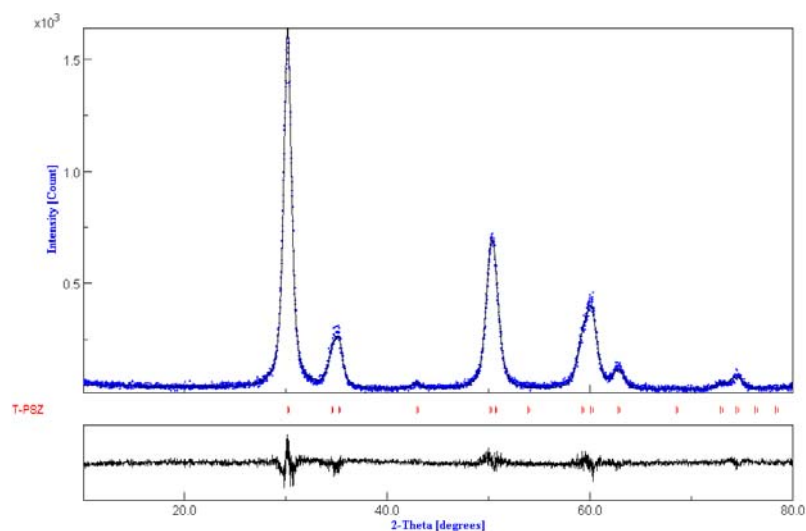
$$R_w = 12\% ; S = 1,2; R_B = 8,4\%; R_{EXP} = 10\%$$

Figura 4.1.4.16 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com ZrO₂ puro calcinada a 700°C/3h.



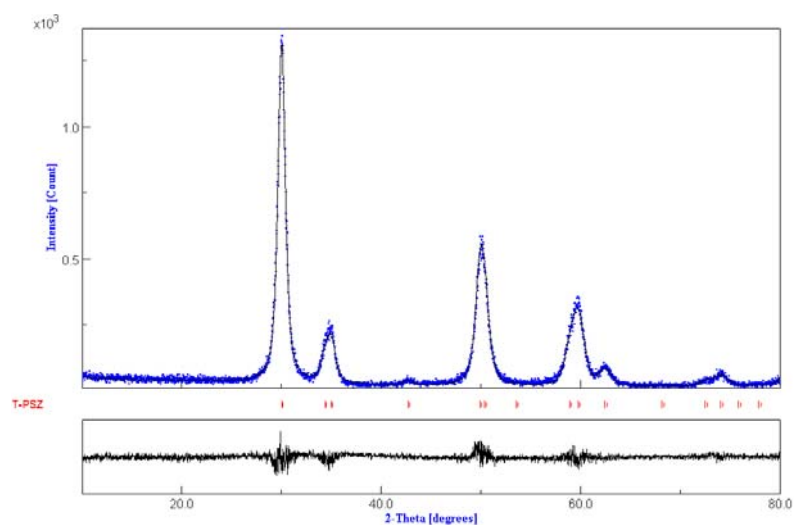
$$R_w = 12\% ; S = 1,2; R_B = 8,5\%; R_{EXP} = 10\%$$

Figura 4.1.4.17 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 0,84% CeO₂ calcinada a 700°C/3h.



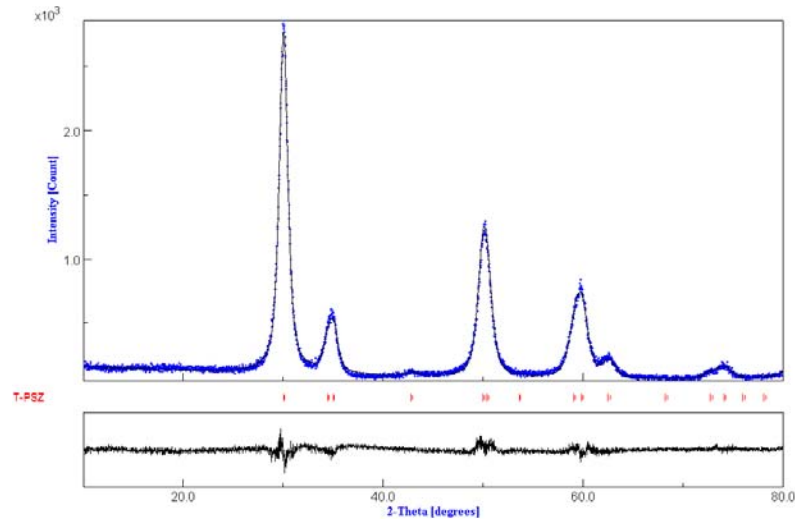
$$R_w = 12,7\% ; S = 1,2; R_B = 8,8\%; R_{EXP} = 10\%$$

Figura 4.1.4.18 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 2% CeO₂ calcinada a 700°C/3h.



$$R_w = 14\% ; S = 1,2; R_B = 9,5\%; R_{EXP} = 11\%$$

Figura 4.1.4.19 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 10% CeO₂ calcinada a 700°C/3h.



$$R_w = 9,5\% ; S = 1,4; R_B = 6,8\%; R_{EXP} = 6,8\%$$

Figura 4.1.4.20 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 5% CeO₂/5% Nd₂O₃ calcinada a 700°C/3h.

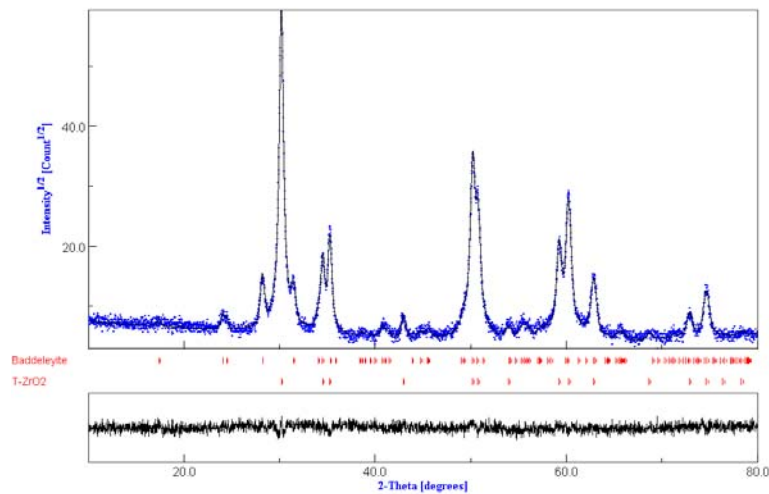
Os resultados do refinamento por Rietveld encontram-se na Tabela 4.1.4.5 para a temperatura de 800°C/3h. Os resultados mostram a formação de 10,3% de fase monoclinica e 89,7% de fase tetragonal no ZrO₂ puro. Para as outras composições a quantidade de fase foi 100% de fase tetragonal. Nas Figuras 4.1.4.21, 4.1.4.22, 4.1.4.23, 4.1.4.24 e 4.1.4.25 encontram-se os difratogramas dos refinamentos para os valores experimentais (linha azul) e dos calculados (linha preta).

Tabela 4.1.4.5 – Resultados do refinamento por Rietveld das composições ZrO_2 puro e com 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% CeO_2 /5% Nd_2O_3 calcinadas a 800°C/3h.

Composições	Quantidade de fase (%)	Parâmetro de rede (Å)
ZrO_2	10,3 (M)	(M) a= 5,14 b= 5,19 c= 5,32
	89,7 (T)	(T) a= 3,59 c= 5,18
0,84% CeO_2	100 (T)	a= 3,59 c= 5,188
2% CeO_2	100 (T)	a= 3,59 c= 5,19
10% CeO_2	100 (T)	a= 3,61 c= 5, 18
5% CeO_2 / 5% Nd_2O_3	100 (T)	a= 3,61 c= 5,20

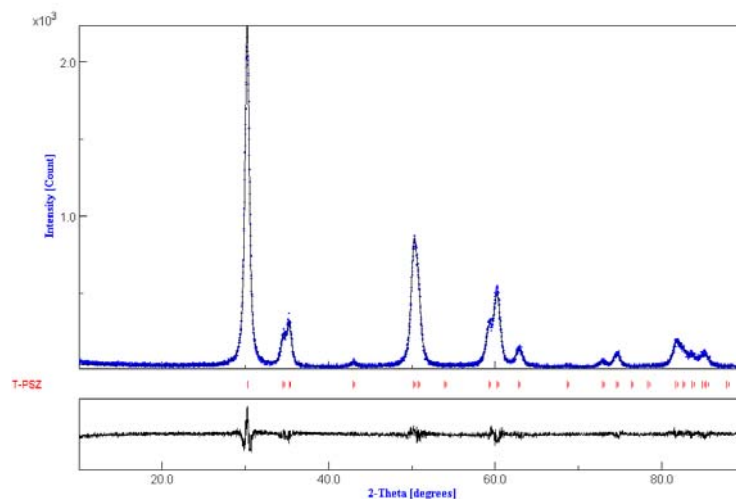
M = Fase monoclinica da zircônia

T = Fase tetragonal da zircônia



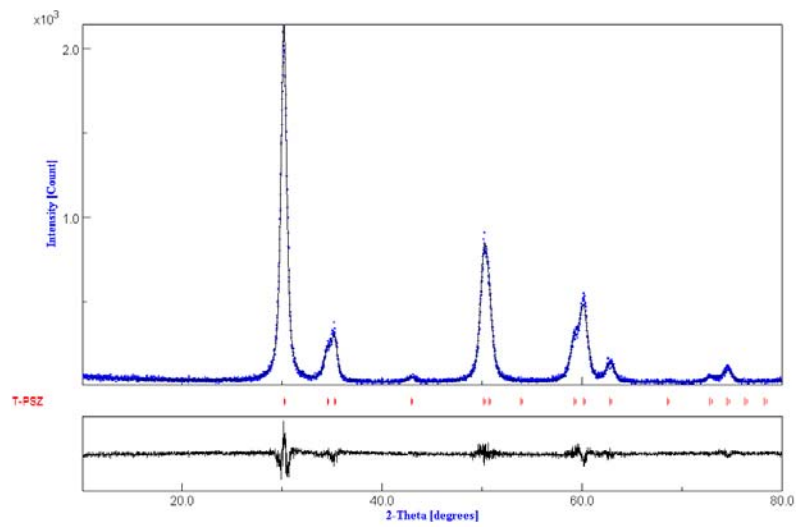
$$R_w = 11,8\% ; S = 1,2; R_B = 8\%; R_{EXP} = 9,9\%$$

Figura 4.1.4.21 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com ZrO₂ puro calcinada a 800°C/3h.



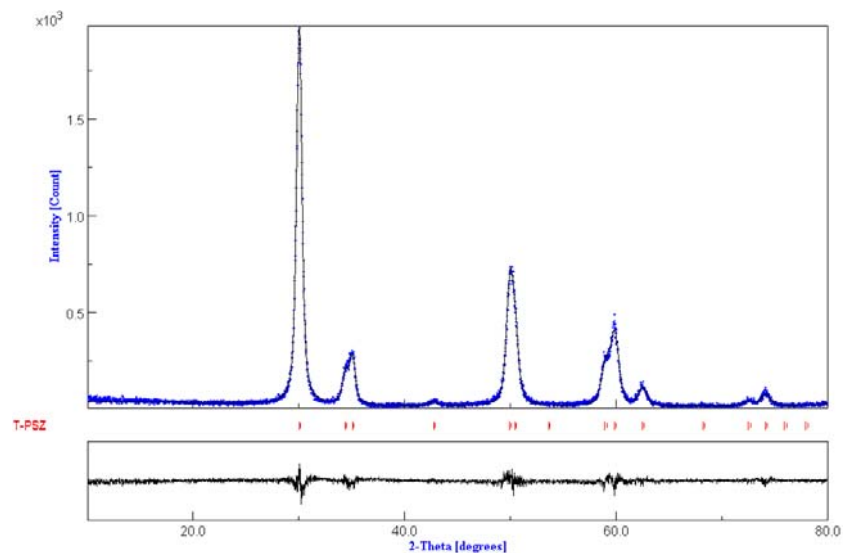
$$R_w = 13\% ; S = 1,2; R_B = 9\%; R_{EXP} = 10,7\%$$

Figura 4.1.4.22 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 0,84% CeO₂ calcinada a 800°C/3h.



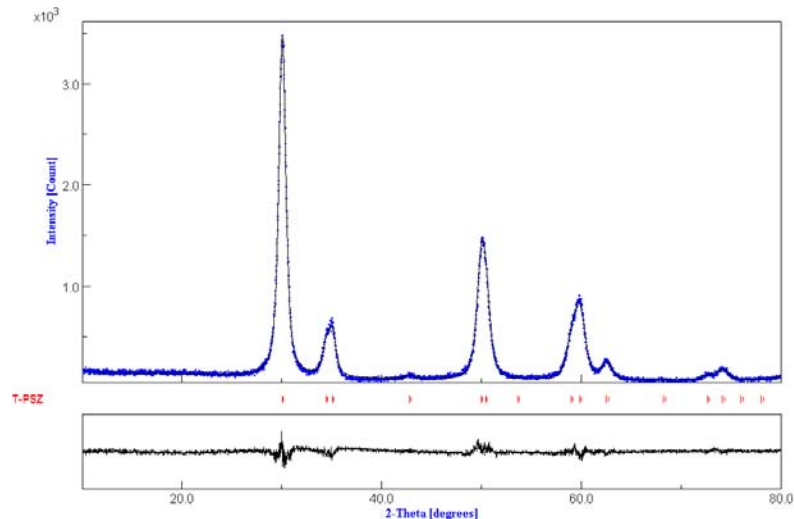
$$R_w = 12,9\% ; S = 1,3 ; R_B = 9\% ; R_{EXP} = 10\%$$

Figura 4.1.4.23 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 2% CeO₂ calcinada a 800°C/3h.



$$R_w = 14,7\% ; S = 1,3 ; R_B = 9,3\% ; R_{EXP} = 11,6\%$$

Figura 4.1.4.24 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 10% CeO₂ calcinada a 800°C/3h.



$$R_w = 9,9\% ; S = 1,5; R_B = 6,9\%; R_{EXP} = 6,8\%$$

Figura 4.1.4.25 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 5% CeO₂/5% Nd₂O₃ calcinada a 800°C/3h.

Na Figura 4.1.4.26 são observados os difratogramas de raios X das cinco composições calcinadas na temperatura de 900°C/3h. Para a composição de ZrO₂ puro é observada a presença dominante da fase monoclinica. Para as composições 0,84% CeO₂, 2% CeO₂, 10% CeO₂ e 5% CeO₂/ 5% Nd₂O₃, a fase tetragonal permanece estável.

A composição sem CeO₂ se desestabilizou quase que totalmente, devido à provável transformação monoclinica-tetragonal que ocorre próxima a 1000°C. No resfriamento, o sistema sem aditivos não retém a fase tetragonal desestabilizando a zircônia.

É interessante observar que níveis baixos de dopagem (0,84%) causam a estabilização da zircônia em altas temperaturas.

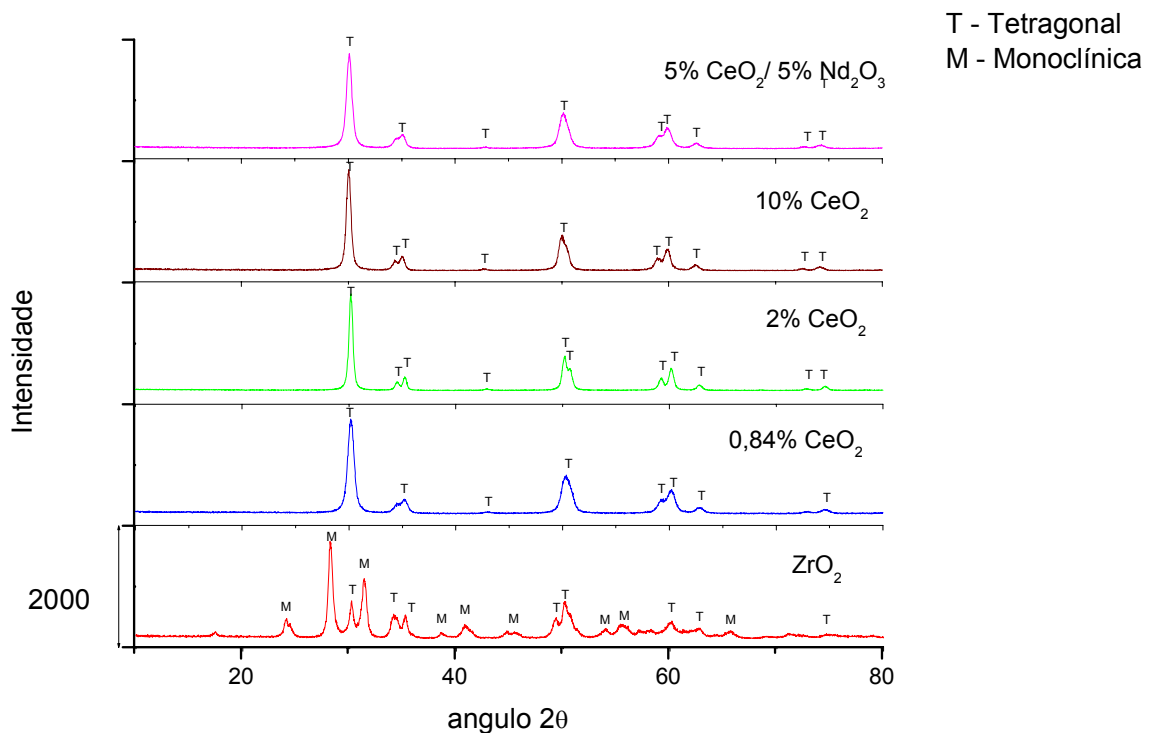


Figura 4.1.4.26 – Difratoogramas de raios X das composições de ZrO₂ puro e com 0,84% CeO₂, 2% CeO₂, 10% CeO₂ e 5% CeO₂/5% Nd₂O₃ calcinadas a 900°C/3h.

Os resultados do refinamento por Rietveld encontram-se na Tabela 4.1.4.6 para a temperatura de 900°C/3h. Os resultados mostram a formação da fase monoclinica com 83,3% e para a fase tetragonal de 16,7% para o ZrO₂ puro. Para as outras composições a quantidade de fase foi 100% de fase tetragonal. As Figuras 4.1.4.27, 4.1.4.28, 4.1.4.29, 4.1.4.30 e 4.1.4.31 apresentam os difratogramas dos refinamentos para os valores experimentais (linha azul) e dos calculados (linha preta).

Tabela 4.1.4.6 – Resultados do refinamento por Rietveld das composições ZrO_2 puro e com 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% CeO_2 /5% Nd_2O_3 calcinadas a 900°C/3h.

Composições	Quantidade de fase (%)	Parâmetro de rede (Å)
ZrO_2	83,3 (M)	(M) a= 5,15 b= 5,19 c= 5,32
	16,7 (T)	(T) a= 3,59 c= 5,192
0,84% CeO_2	100 (T)	a=3,59 c= 5,19
2% CeO_2	100 (T)	a=3,59 c= 5,19
10% CeO_2	100 (T)	a= 3,61 c= 5,21
5% CeO_2 / 5% Nd_2O_3	100 (T)	a= 3,61 c= 5,20

M = Fase monoclinica da zircônia

T = fase tetragonal da zircônia

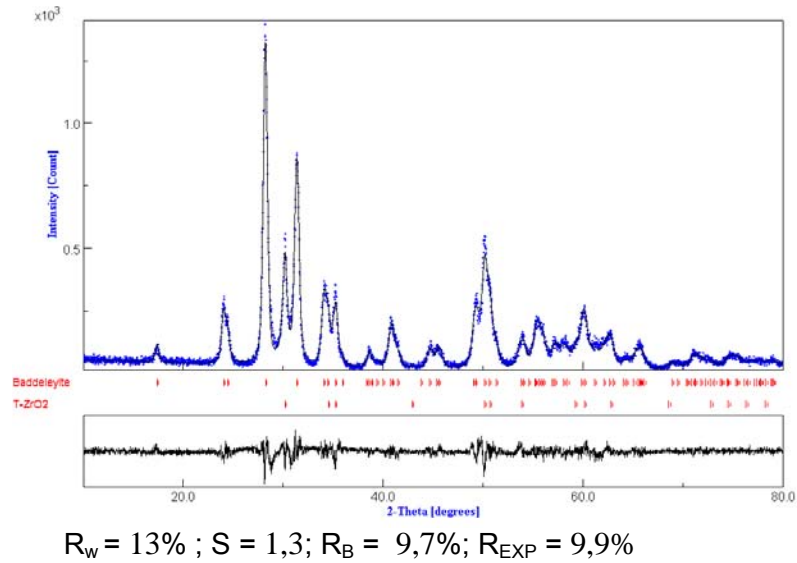


Figura 4.1.4.27 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com ZrO_2 puro calcinada a $900^\circ C/3h$.

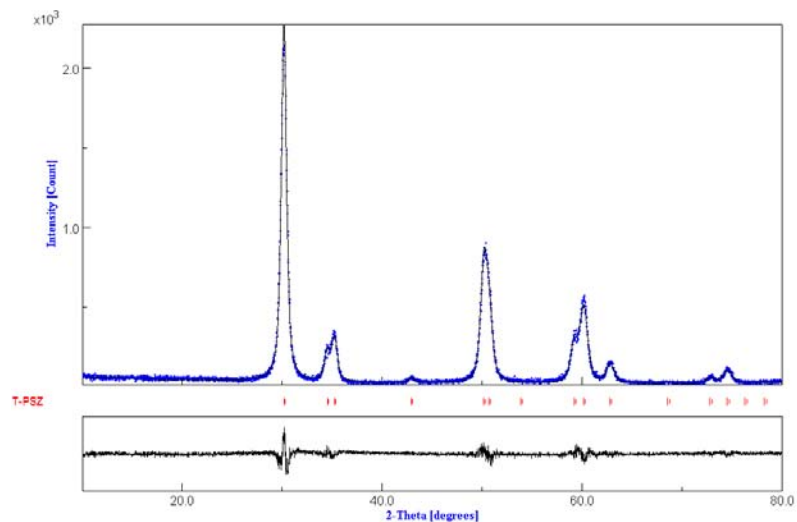
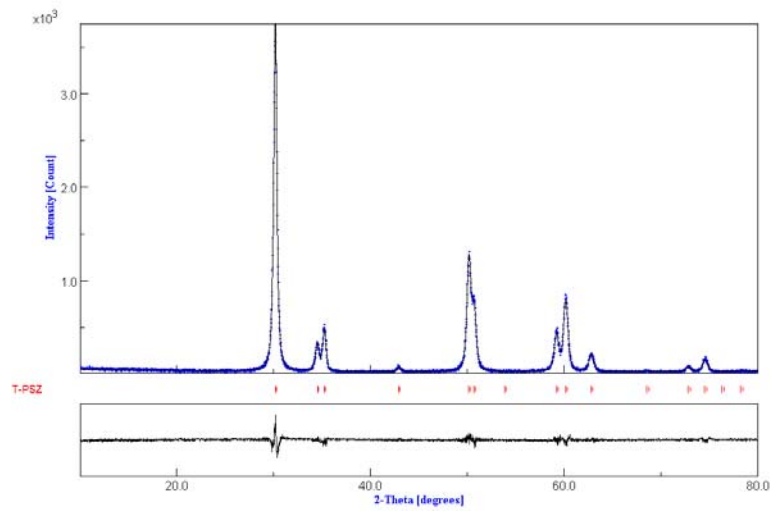
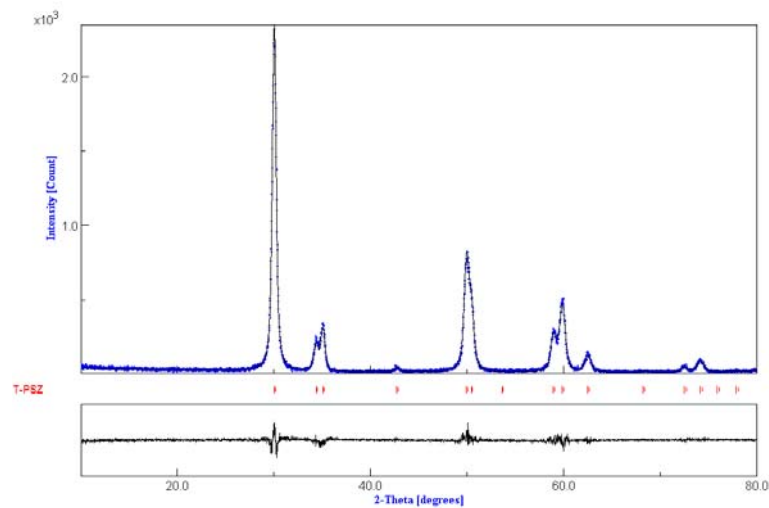


Figura 4.1.4.28 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 0,84% CeO_2 calcinada a $900^\circ C/3h$.



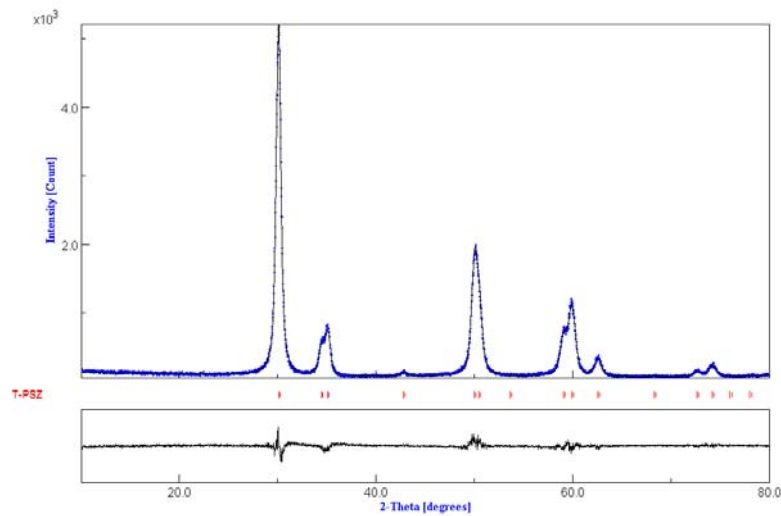
$$R_w = 12,9\% ; S = 1,2 ; R_B = 8,5\% ; R_{EXP} = 10\%$$

Figura 4.1.4.29 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 2% CeO₂ calcinada a 900°C/3h.



$$R_w = 15\% ; S = 1,2 ; R_B = 9,6\% ; R_{EXP} = 12\%$$

Figura 4.1.4.30 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 10% CeO₂ calcinada a 900°C/3h.



$$R_w = 10\% ; S = 1,4; R_B = 7\%; R_{EXP} = 6,9\%$$

Figura 4.1.4.31 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 5% CeO₂/5% Nd₂O₃ calcinada a 900°C/3h.

Na Tabela 4.1.4.7 encontram-se os resultados do refinamento de Rietveld para o tamanho de cristalito. Observa-se que com o aumento da temperatura de calcinação ocorreu o aumento do tamanho de cristalito para o valor máximo de 38,9 nm para a fase tetragonal a 900°C/3h. Como observado, o tamanho de cristalito está na faixa de nanômetros, indicando que o processo de síntese é eficiente na obtenção de pós com alta área de superfície.

Tabela 4.1.4.7 – Resultados do refinamento por Rietveld das composições ZrO₂ puro e com 0,84% CeO₂, 2% CeO₂, 10% CeO₂ e 5% CeO₂/5% Nd₂O₃ para o tamanho de cristalito (nm).

Composições	350°C/3h e 30 min(nm)	500°C/3h (nm)	600°C/3h (nm)	700°C/3h (nm)	800°C/3h (nm)	900°C/3h (nm)
ZrO ₂	5,4	10,0	(M) 3,5 (T) 14,4	(M) 31,2 (T) 22,8	(M) 91,8 (T) 37,8	(M) 42,0 (T) 21,2
0,84% CeO ₂	2,8	8,3	10,4	15,8	22,4	22,8
2% CeO ₂	-	3,5	10,3	15,4	21,0	39,0
10% CeO ₂	-	-	8,2	15,6	24,4	31,8
5% CeO ₂ / 5% Nd ₂ O ₃	-	-	10,0	13,0	16,6	25,0

M = Fase monoclinica da zircônia

T = Fase tetragonal da zircônia

4.2 – Resultados e discussão do pó sinterizado.

4.2.1 – Densidade e Porosidade.

Os valores de densidade e de porosidade aparente obtidos pelo método de Arquimedes encontram-se listados na Tabela 4.2.1.1. Os pós calcinados a 750°C/3h foram sinterizados a 1500°C/3h em atmosfera de ar. A temperatura de calcinação a 750°C foi escolhida por está no intervalo de temperatura de melhor cristalização e tamanho de cristalito. Na Figura 4.2.1.1 observa-se que a composição com a adição de 5% CeO₂/5% de Nd₂O₃ apresenta um aumento de densidade, comparado com o ZrO₂ puro e com 10% CeO₂, indicando que o neodímio contribui para o processo de densificação.

A porosidade aparente ilustrada também na Figura 4.2.1.1, está de acordo com os resultados de densidade relativa, apresentando uma diminuição da porosidade aparente para a composição com a adição de 5% CeO₂/5% Nd₂O₃.

Tabela 4.2.1.1 – Resultados de densidade relativa (%) e porosidade (%).

Composições	Densidade relativa (%)	Porosidade (%)
ZrO ₂	56,6	42,8
10% CeO ₂	75,6	22,1
5% CeO ₂ / 5% Nd ₂ O ₃	95,0	2,9

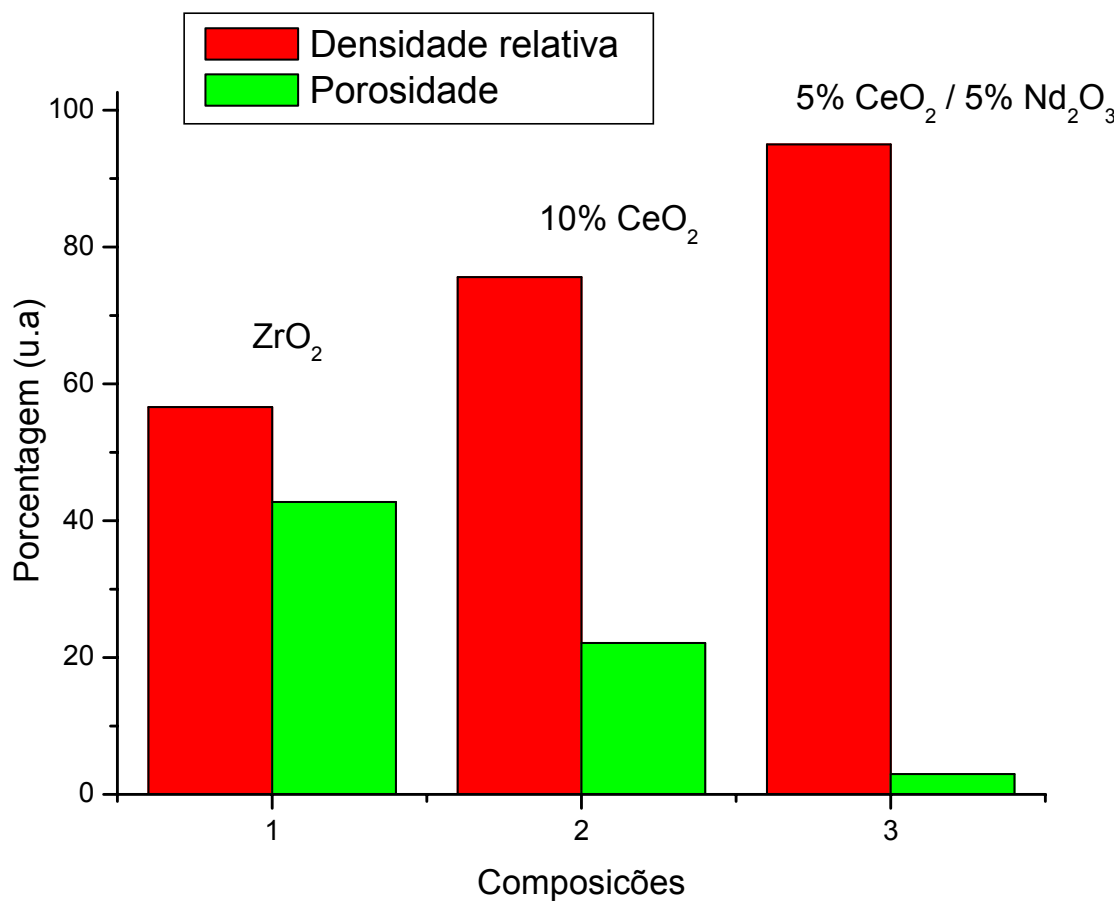


Figura 4.2.1.1 – Densidade relativa e porosidade das composições 1 - ZrO₂, 2 - 10% CeO₂ e 3 - 5% CeO₂/5% Nd₂O₃ sinterizadas a 1500°C/3h.

4.2.2 – Difração de raios X do pó sinterizado

Na Figura 4.2.2.1 são observados os difratogramas de raios X das cinco composições (ZrO_2 puro com 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% $CeO_2/5\% Nd_2O_3$) calcinados a $750^\circ C/3h$ e sinterizados a $1500^\circ C/3h$ em ar atmosférico. Como observado nos difratogramas de raios X tem-se a formação da fase monoclinica da zircônia nas amostras ZrO_2 puro, com 0,84% CeO_2 e 2% CeO_2 . As composições com 10% CeO_2 e 5% $CeO_2/5\% Nd_2O_3$ apresentam 1,8% e 26,0% de fase tetragonal, respectivamente. Os dados indicam que ocorreu a desestabilização do ZrO_2 nas composições sem a adição de neodímio.

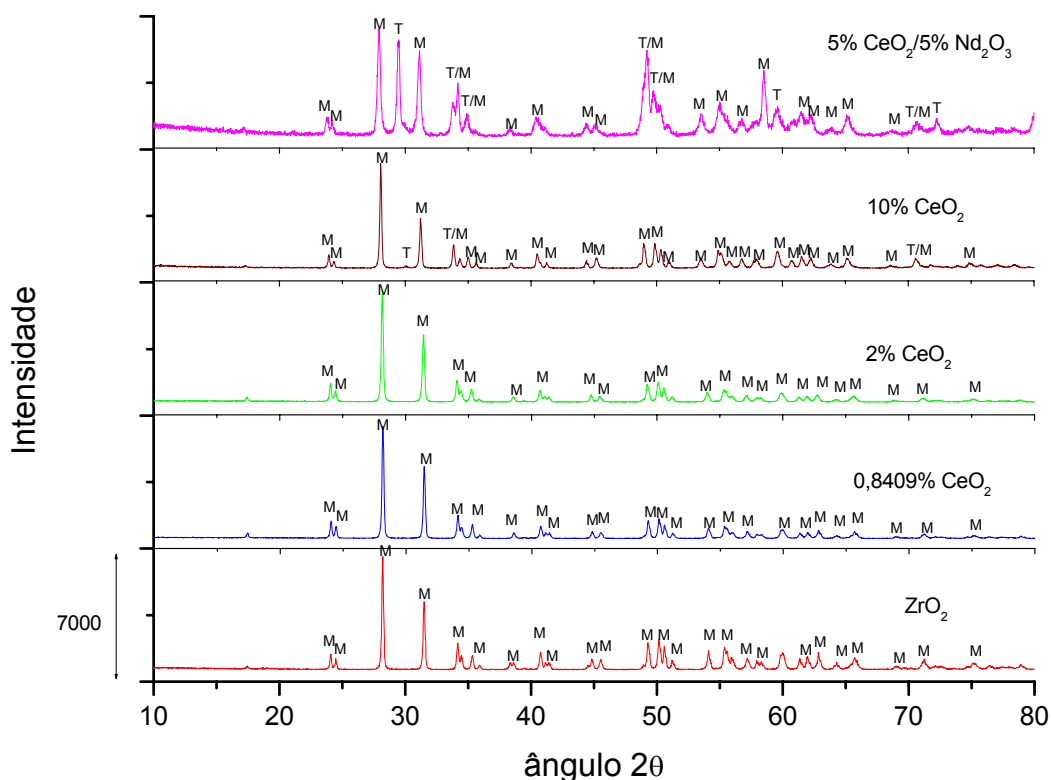


Figura 4.2.2.1 – Difratogramas de raios X das composições ZrO_2 puro e com 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 5% $CeO_2/5\% Nd_2O_3$ e 10% CeO_2 sinterizadas a $1500^\circ C/3h$.

A densidade relativa das amostras coincide com a concentração de aditivos, mostrando que o aumento da concentração de CeO_2 e, principalmente, a adição de neodímio favorecem o aumento da densidade do material sinterizado.

O pó calcinado continha alta concentração de fase tetragonal, assim, durante a sinterização ocorreu a transformação da fase tetragonal em monoclinica o que causou expansão dos cristais, levando ao rompimento do material sinterizado.

Na Tabela 4.2.2.1 são observadas as quantidades de fase, parâmetros de rede e volumes da célula unitária em função do acréscimo do dopante. Nas composições com 10% de CeO_2 e 5% de $\text{CeO}_2/5\%$ de Nd_2O_3 , o volume da célula unitária da fase monoclinica retraiu com a adição de Nd_2O_3 e houve uma expansão no volume da célula unitária da fase tetragonal. O aumento no volume da célula unitária da fase tetragonal indica um aumento de estabilidade da estrutura causado pela substituição de íons Zr^{+4} por íons Ce^{+4} e Nd^{+3} na célula unitária. Isto coincide com o aumento da quantidade de fase tetragonal na amostra com neodímio.

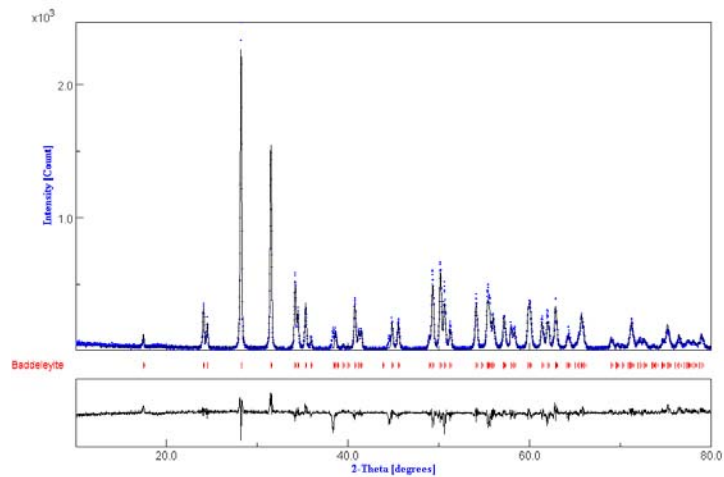
Tabela 4.2.2.1 – Resultados do refinamento por Rietveld das composições de ZrO_2 puro e com 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% $\text{CeO}_2/5\%$ Nd_2O_3 sinterizados a $1500^\circ\text{C}/3\text{h}$.

Composições	Quantidade de fase (%)	Parâmetro de rede (Å)	Volume da célula unitária (Å ³)
ZrO_2	100 (M)	a=5,14 b=5,20 c=5,20	$V_m=139,6$
0,84% CeO_2	100 (M)	a=5,15 b=5,20 c= 5,31	$V_m=142,7$
2% CeO_2	100 (M)	a=5,15 b=5,20 c= 5,32	$V_m=142,9$
	(M)	a= 5,19	$V_m=145,5$

10% CeO ₂	98,2(M)	b=5,22 c= 5,36 (T)	V _T =68
	1,8 (T)	a=3,61 c=5,20 (M)	
5% CeO ₂ / 5% Nd ₂ O ₃	74 (M)	a= 5,17 b=5,21 c= 5,34 (T)	V _m =144,2 V _T =70,9
	26 (T)	a= 3,68 b= 5,20	

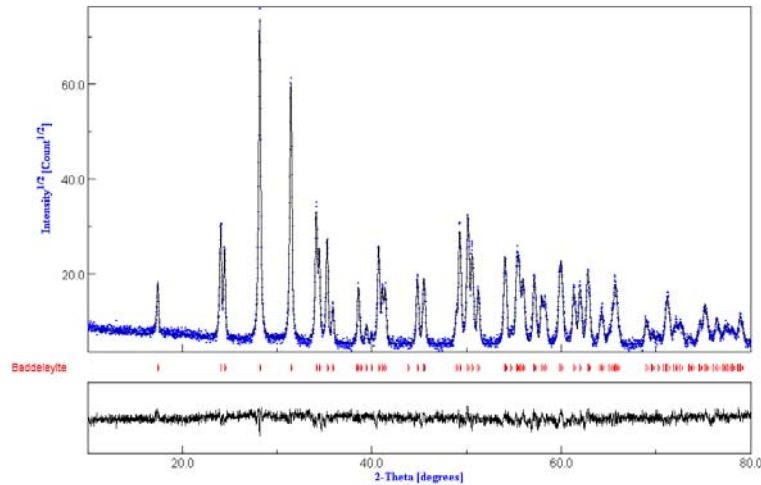
M = Fase monoclinica da zircônia
T = Fase tetragonal da zircônia

Nas Figuras 4.2.2.2, 4.2.2.3, 4.2.2.4, 4.2.2.5 e 4.2.2.6 apresentam os difratogramas com os refinamentos dos valores experimentais (linha azul) e dos calculados (linha preta) para as composições de ZrO₂ puro e com 0,84% CeO₂, 2% CeO₂, 5% CeO₂/5% Nd₂O₃ e 10% CeO₂ sinterizada a 1500°C/3h.



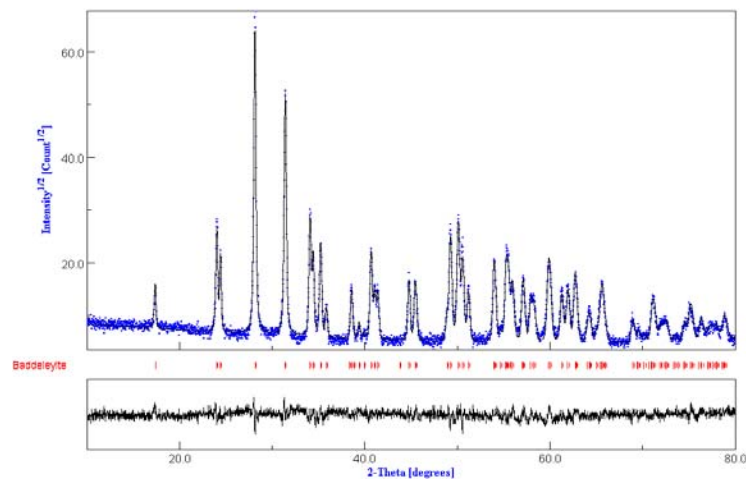
R_w = 20,7% ; S = 1,8; R_B = 15,2%; R_{EXP} = 11,6%

Figura 4.2.2.2 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com ZrO₂ puro sinterizado a 1500°C/3h.



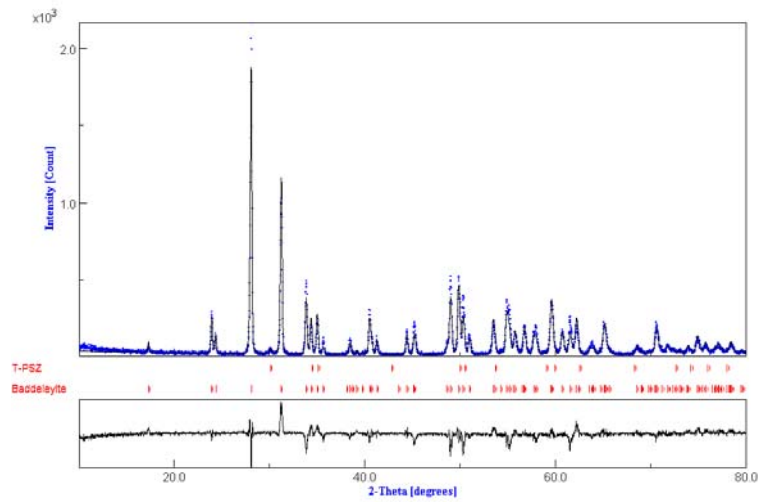
$$R_w = 13\% ; S = 1,46; R_B = 9,27\%; R_{EXP} = 8,90\%$$

Figura 4.2.2.3 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 0,84% CeO₂ sinterizado a 1500°C/3h.



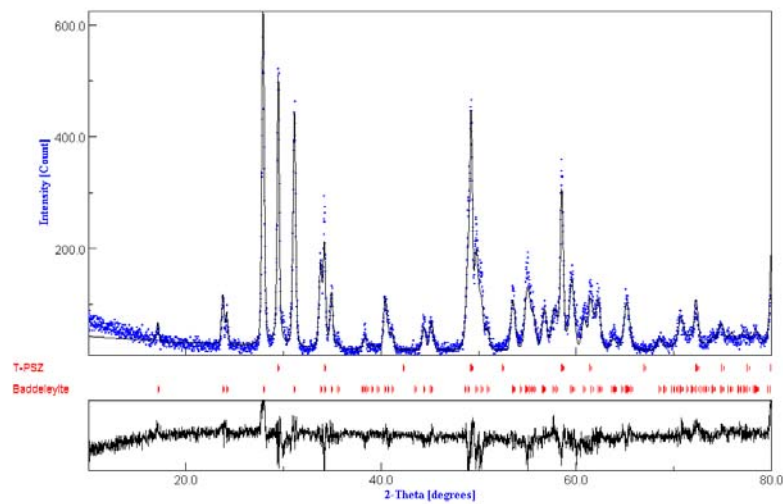
$$R_w = 13,5\% ; S = 1,4; R_B = 10\%; R_{EXP} = 9,4\%$$

Figura 4.2.2.4 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 2% CeO₂ sinterizado a 1500°C/3h.



$$R_w = 22,5\% ; S = 1,8; R_B = 17,8\%; R_{EXP} = 12,5\%$$

Figura 4.2.2.5 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 10% CeO₂ sinterizado a 1500°C/3h.



$$R_w = 21,4\% ; S = 1,6; R_B = 16,5\%; R_{EXP} = 13,2\%$$

Figura 4.2.2.6 – Refinamento por Rietveld do difratograma experimental (linha azul) e do calculado (linha preta) para a composição com 5% CeO₂/5% Nd₂O₃ sinterizado a 1500°C/3h.

Com base no diagrama de fases (Figura 4.2.2.7), obtido da literatura [55], para o sistema ZrO_2 - CeO_2 , a mistura com 10% de CeO_2 mostra a fase monoclínica e cúbica da zircônia, na temperatura abaixo de $1050^\circ C$. Acima de $1500^\circ C$ nesta faixa estequiométrica é observada a formação da fase tetragonal da zircônia.

De acordo com os resultados deste trabalho, a composição com 10% de CeO_2 formou-se a partir de $600^\circ C$ com fase tetragonal. Na temperatura de $1500^\circ C$ ocorreu um pequena porcentagem de fase tetragonal com alta concentração de fase monoclínica. No diagrama de fases, as composições com 0,84% de CeO_2 e 2% de CeO_2 , abaixo de $1050^\circ C$, mostra a formação das fases monoclínica e cúbica da zircônia e acima de $1050^\circ C$ a fase tetragonal. Estas fases mostram a estrutura cúbica em $350^\circ C$, fase tetragonal até $900^\circ C$ e em $1500^\circ C$ a fase monoclínica.

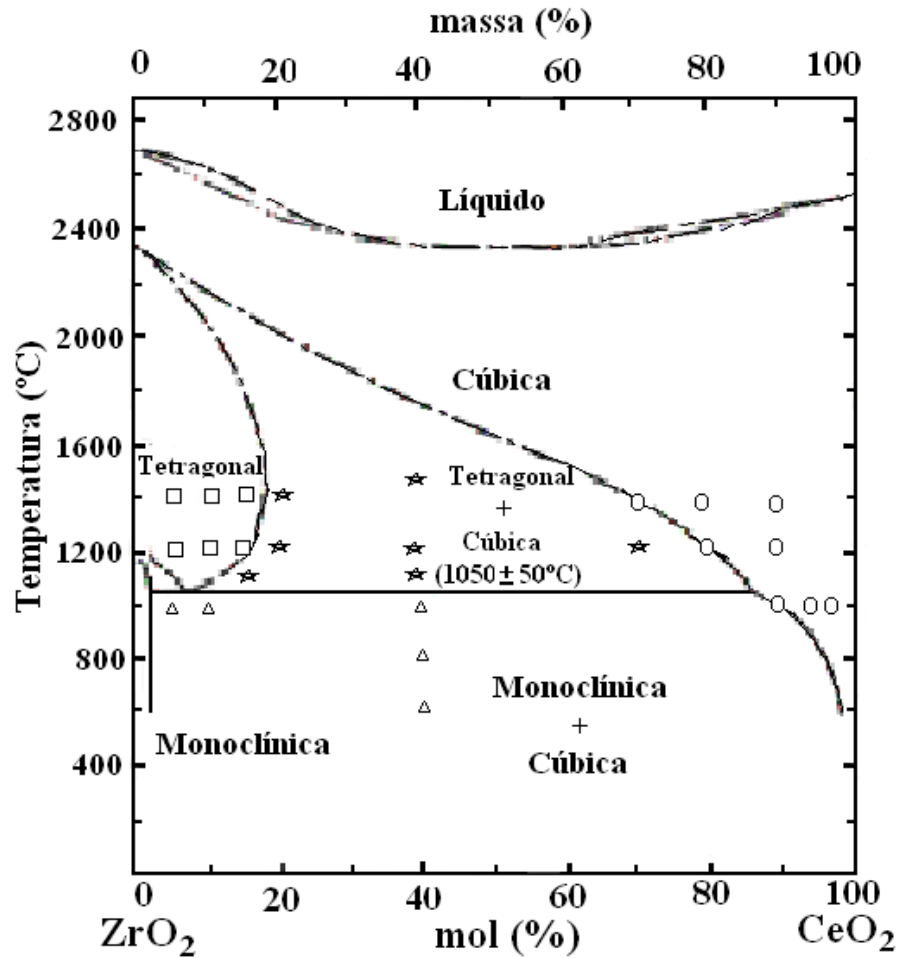


Figura 4.2.2.7 – Diagrama de fases do sistema ZrO₂-CeO₂ [55].

4.2.3 – Propriedades Mecânicas

Os resultados de resistência à flexão em três pontos das composições de ZrO₂ puro e com 0,84% de CeO₂, 2% de CeO₂, 10% de CeO₂ e 5% de CeO₂/5% de Nd₂O₃ sinterizados a 1500°C/3h, encontram-se na Tabela 4.2.3.1.

Tabela 4.2.3.1 – Medidas dos ensaios de resistência à flexão das composições ZrO₂ puro, com 10% de CeO₂ e 5% de CeO₂/5% Nd₂O₃ sinterizadas a 1500°C/3h.

Composições	Resistência à flexão (MPa)	Desvio padrão (s)
ZrO ₂	2,4	0,14
10% CeO ₂	3,0	0,64
5% CeO ₂ / 5% Nd ₂ O ₃	67,3	30,00

Os resultados mostram que a composição com 5% CeO₂/5% de Nd₂O₃ apresenta os melhores resultados de resistência mecânica, o que pode ser atribuído a melhor densificação das amostras, conforme indicado na tabela 4.2.1.1. Esse comportamento indica que a adição simultânea do CeO₂ e Nd₂O₃ promove a sinterização da zircônia. Estudos realizados mostram que o óxido de neodímio forma fase líquida a 1297°C [56], o que pode explicar a melhor densificação e consequentemente aumento na resistência mecânica verificada nas amostras sinterizadas a 1500°C.

Não foram realizadas análises de resistência mecânica à flexão nas amostras para as composições do ZrO₂ puro com 0,84% e 2% CeO₂, pois estas apresentam uma completa falta de resistência, se desfazendo após a sinterização. Este comportamento está associado a formação de fase monoclinica no ZrO₂ e o conseqüente surgimento de trincas no material. De acordo com a literatura [57-58] o aumento da concentração de cério leva a altos valores de resistência mecânica à flexão variando de 500 a 800 MPa.

Os resultados obtidos de resistência mecânica à flexão para a composição de 5% CeO₂/5% de Nd₂O₃ mostra uma grande dispersão de valores, variando de 38 a 110 MPa, o que pode esta

ligado a falta de reprodutibilidade do processamento ou defeitos produzidos durante a fase de obtenção das amostras.

4.2.4 – Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 4.2.4.1 é mostrada a microscopia eletrônica de varredura de superfície de fratura da amostra de ZrO_2 puro sinterizado a $1500^\circ C/3h$. É observado que após a sinterização, o material que apresentava parcialmente com fase tetragonal no pó calcinado mostrou formação de 100% de fase monoclinica. Devido à expansão volumétrica causada pela transformação tetragonal-monoclinica observa-se que a superfície de análise está com grandes relevos de agrupamentos de grãos que se expandiram no material.

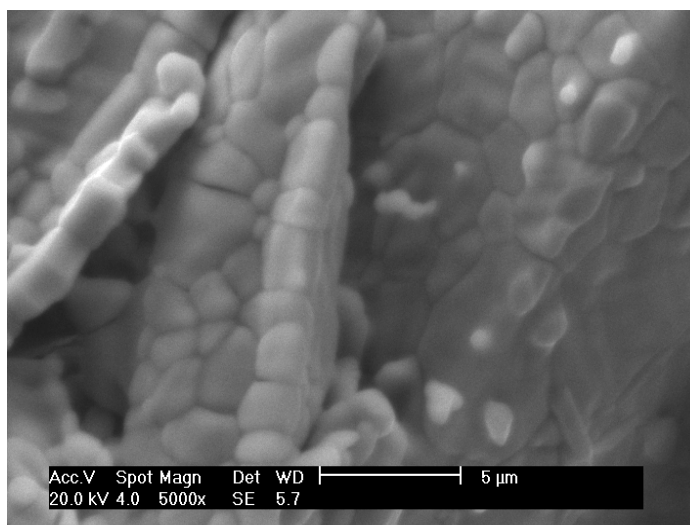


Figura 4.2.4.1 – Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura da composição do ZrO_2 puro sinterizada a $1500^\circ C/3h$.

Na Figura 4.2.4.2 é observada a formação de partículas (grãos) sextavadas com tamanho entre $1,5 - 2,0 \mu m$. É também observada a presença de macroporos, o que está de acordo com a baixa densidade observada nas amostras

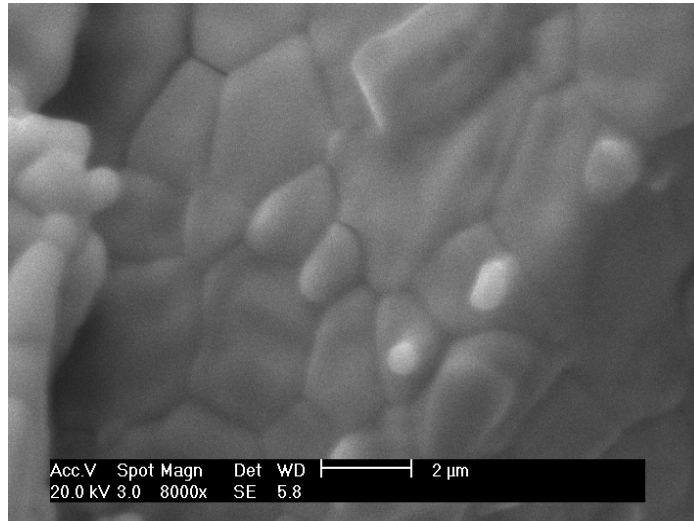


Figura 4.2.4.2 – Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura da composição do ZrO_2 puro sinterizada a $1500^\circ C/3h$.

A microscopia eletrônica de varredura do pó com 10% CeO_2 , Figuras 4.2.4.3 e 4.2.4.4 mostram que a adição de Ce^{+4} causa uma diminuição no tamanho dos grãos relativos ao ZrO_2 puro. As partículas apresentam tamanhos de 1,0-1,5 μm e tamanhos de poros de aproximadamente 1,0 μm , distribuídos homogeneamente por toda a microestrutura. De acordo com a difração de raios X da Figura 4.2.2.1 é observado cerca de 1,8% de fase tetragonal na amostra. Não se observa agrupamentos de grãos expandidos, indicando que a porosidade absorveu grande parte da expansão da transformação tetragonal-monoclínica, devido à desestabilização do material na sinterização.

No caso do ZrO_2 puro a expansão dos grãos rompeu a microestrutura do material impossibilitando de se obter a densidade. O material com 10% CeO_2 mostra também alta concentração de poros o que reduz drasticamente a densidade. Estes resultados justificam a baixa resistência à flexão apresentada pelas amostras de ZrO_2 puro e com 10% CeO_2 .

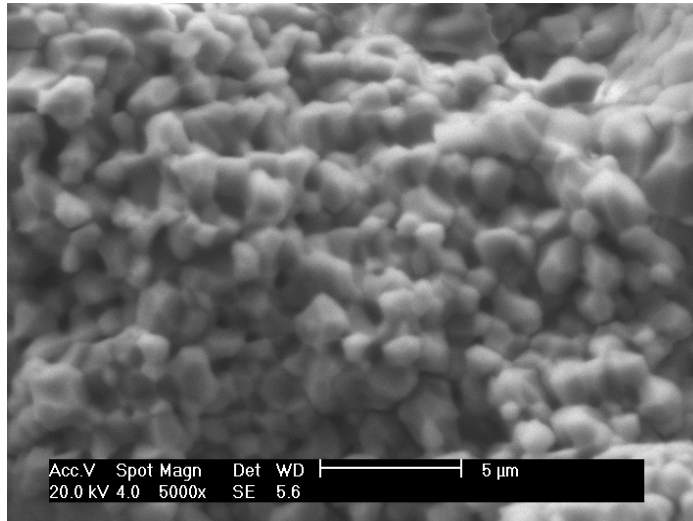


Figura 4.2.4.3 – Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura da composição com 10% CeO₂, sinterizada a 1500°C/3h.

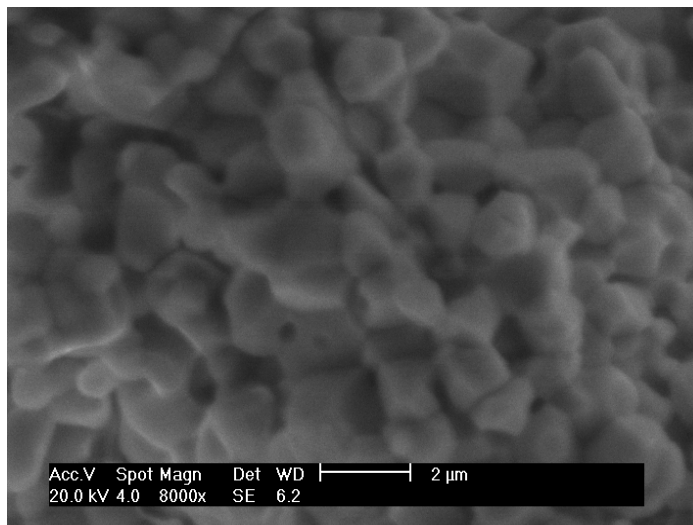


Figura 4.2.4.4 – Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura da composição com 10% CeO₂, sinterizada a 1500°C/3h.

A figura 4.2.4.5 mostra a microscopia eletrônica de varredura do pó sinterizado com composição 5% CeO₂/5% Nd₂O₃. É observado que a adição de Nd⁺³ juntamente com Ce⁺⁴ inibem o crescimento dos grãos em relação às amostras com ZrO₂ puro e 10% CeO₂. Os poros são de tamanho reduzido com

aproximadamente $0,5 \mu\text{m}$, bem distribuídos e com baixa frequência de incidência no material. A difração de raios X da Figura 4.2.2.1 apresenta 26% de fase tetragonal estabilizando parcialmente a zircônia após a sinterização.

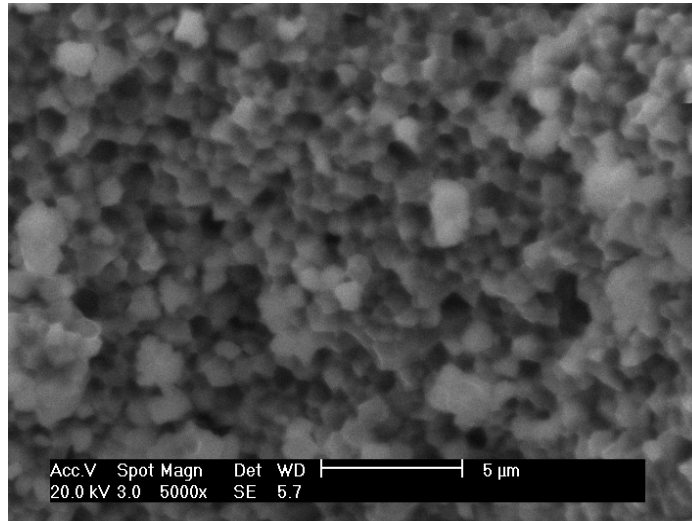


Figura 4.2.4.5 – Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura da composição com 5% de CeO_2 /5% de Nd_2O_3 , sinterizada a $1500^\circ\text{C}/3\text{h}$.

Na temperatura de 1297°C , o óxido de neodímio forma fase líquida [56]. Na figura 4.2.4.6 é observada uma grande região na microestrutura com fase líquida envolvendo os grãos. A difração de raios X não detecta o Nd_2O_3 , devido à sua baixa concentração no contorno dos grãos e à formação de uma fase não definida cristalograficamente. Parte do Nd^{+3} se difunde pelo grão, o que justifica o efeito da estabilização do ZrO_2 . A fase líquida distribui massa pelos grãos e diminui a porosidade do material. Isto pode ser observado pelos resultados de densidade relativa e os altos valores de resistência mecânica à flexão. A microestrutura da Figura 4.2.4.7 mostra que a fase líquida não envolve a totalidade dos grãos. Isto implica que após a sinterização atingir o patamar de $1500^\circ\text{C}/3\text{h}$, os íons de Nd^{+3}

migram pelo interior dos grãos se difundindo rapidamente em grãos menores.

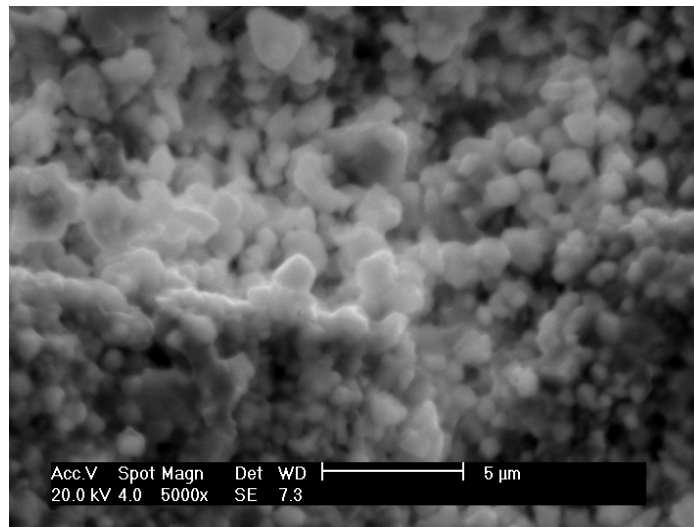


Figura 4.2.4.6 – Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura da composição com 5% CeO₂/5% Nd₂O₃, sinterizada a 1500°C/3h.

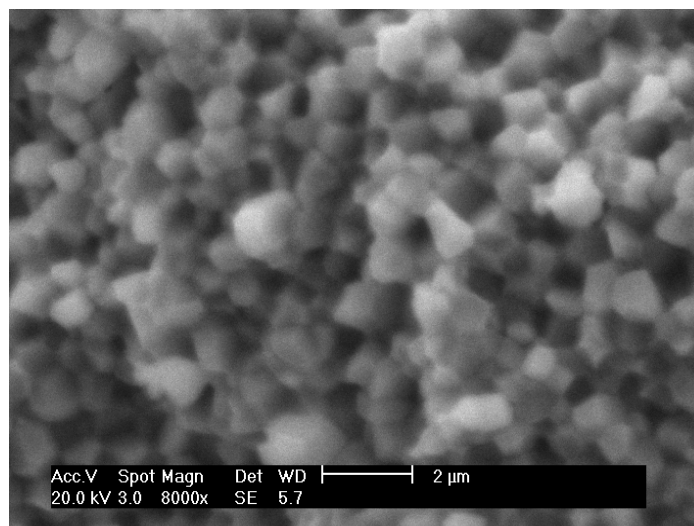


Figura 4.2.4.7 – Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura da composição com 5% CeO₂/5% Nd₂O₃, sinterizada a 1500°C/3h.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5.0 – CONCLUSÕES

- Os precursores das composições ZrO_2 puro e com 0,84% CeO_2 , 2% de CeO_2 , 10% de CeO_2 e 5% de $CeO_2/5\%$ de Nd_2O_3 apresentam comportamentos térmicos semelhantes. No entanto, para a composição ZrO_2 observa-se uma maior degradação oxidativa, ou seja, para esta composição é observado um maior rendimento cerâmico.
- A partir da análise térmica diferencial é observado que a decomposição dos precursores ocorre entre 560°C e 800°C.
- Os difratogramas de raios X mostram que com o aumento da temperatura do pó calcinado, ocorre a estabilização da zircônia nas fases tetragonal e cúbica, mas preferencialmente na fase tetragonal.
- Observando-se os resultados de difração de raios X é possível constatar que o baixo nível de dopagem (0,84% CeO_2) estabiliza a zircônia em altas temperaturas.
- Os resultados do refinamento por Rietveld é possível identificar com mais exatidão o tipo de fase estabilizada da zircônia e quantificá-la. De acordo com os resultados, para as composições 0,84% CeO_2 , 2% CeO_2 , 10% CeO_2 e 5% $CeO_2/5\%$ Nd_2O_3 , forma-se 100% da fase tetragonal a partir da temperatura de 600°C/3h.
- Com base nos resultados do refinamento por Rietveld é observado que o aumento da temperatura de calcinação promove o aumento do tamanho do cristalito para no máximo 38,9 nm para a fase tetragonal a 900°C/3h. Estes resultados indicam que o processo de síntese é eficiente por apresentar tamanho de cristalito na faixa de nanômetros com provável alta área de superfície.
- Os resultados de densidade relativa da composição com a adição de 5% $CeO_2/5\%$ Nd_2O_3 , sinterizada a 1500°C, apresentam uma densidade relativa, quando comparada com o ZrO_2 puro e 10% CeO_2 , indicando que o neodímio contribuiu para o processo de densificação.
- Os difratogramas do pó sinterizado mostram que ocorreu a desestabilização total até 2% CeO_2 . Para as composições com 10% CeO_2

e 5% CeO₂/5% Nd₂O₃ apresentam 1,8% e 26% de fase tetragonal, respectivamente.

- Os resultados de porosidade concordam com os dados de densidade relativa obtidos, apresentando uma diminuição da porosidade para a composição com a adição de 5% CeO₂/5% Nd₂O₃.
- Os resultados dos ensaios mecânicos mostram melhor resistência à flexão para a composição com 5% de CeO₂/5% de Nd₂O₃. Este resultado deve-se ao fato da sinterização desta composição apresentar melhor densificação, de acordo com os resultados de densidade relativa e porosidade das amostras sinterizadas, indicando que a adição do neodímio no sistema ZrO₂.CeO₂ contribui para o melhoramento da resistência mecânica, quando compara-se com a adição de cério no sistema da zircônia.
- Para os resultados da análise de microscopia eletrônica de varredura mostram para a composição com 5% de CeO₂/5% de Nd₂O₃ que a adição de Nd⁺³, juntamente com Ce⁺⁴, inibiram o crescimento dos grãos em relação às amostras com ZrO₂ puro e com 10% CeO₂. A difração de raios X do pó sinterizado a 1500°C/3h mostra 26% de fase tetragonal estabilizando parcialmente a zircônia, após a sinterização. É observada uma grande região na microestrutura com fase líquida envolvendo os grãos. A fase líquida distribui massa pelos grãos e diminui a porosidade do material. Este comportamento é também observado nos resultados de densidade relativa e porosidade, com as amostras atingindo alto valor de resistência mecânica à flexão (67,3 MPa).

CAPÍTULO 6

PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

6.0 – PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a estabilização do sistema $ZrO_2.CeO_2.Nd_2O_3$ variando os aditivos.
- Complementar o estudo a características de resistência mecânica do sistema $ZrO_2.CeO_2.Nd_2O_3$.
- Estudar a adição de diferentes elementos terras raras no sistema $ZrO_2.Nd_2O_3$ verificando as características de resistência mecânica.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7.0 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

[1] - LEE, WILLIAM E., RAINFORTH, W. MARK; Ceramic Microstructures: property control by processing, Ed. Chapman & Hall, London, UK, 1994.

[2] – RAY, J.C.; PATI, R.K.; PRAMANIK, P. “Chemical Synthesis and Structural Characterization of Nanocrystalline Powders of Pure Zirconia and Ytria Stabilized Zirconia (YSZ)”. J. Eur. Ceram. Soc., 20, 1289-1295 (2000).

[3] – QUINELATO, A. L.; LONGO, E.; PERAZOLLI, L. A.; VARELA, J. A. “Effect of Ceria Content on the Sintering of ZrO₂ Based Ceramics Synthesized From a Polymeric Precursor”. J. Phys. Chem. Sol. 20, 1077-1084 (2000).

[4] – FLORIO, D. Z. “Estudos de Sinterização e de Envelhecimento Térmico de Cerâmicas de Zircônia – Ítria por Espectroscopia de Impedância”. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo (1998).

[5] – FANCIO, E. “Aplicação do Método de Rietveld para Análise Quantitativa de Fases dos Polimorfos da Zircônia por Difração de Raios X”. Dissertação de Mestrado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – USP (1999).

[6] – NASAR, R. S. “Estabilização da Fase ZrO₂.MgO e Sinterização do Pó Dopado com TiO₂, CuO e ZnO”. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos. (1994).

[7] – QUEIROZ, C. A. S.; ÁVILA, D. M.; ABRÃO, A.; MUCCILLO, E. N. S. “Síntese e Caracterização de Precursores de Cério de Alta Pureza”. CERAM. 47, 301 (2001).

[8] – PYDA, W.; HABERKO, K.; ZUREK, Z. “Zircônia Stabilized With a Mixture of Earth Rare Oxides”. J. Eur. Ceram. Soc., 10, 453-459 (1992).

[9] – SHACKELFORD, J. F. “Introduction to Materials Science for Engineer, MacMillan Publ., N. York (1985).

- [10] – ROTH, R.S. “Pyrochlore-Type Compounds Containing Double Oxides of Trivalent and Tetravalent ions”. J. Reseach Natl. Bur. Standards, 56, (1), 17-25 RP 2643 (1956).
- [11] – COUGHANOUR, L.W.; ROTH, R.S.; MARZULLO, S.; SENNETT, F.E. “Solid-State Reactions and Dielectric Properties in the System Magnesia-Zirconia-Titania and Lime-Zirconia-Titania”. J. Reseach Natl. Bur. Standards, 54, (4), 191-99 RP 2580 (1955).
- [12] – COUGHANOUR, L.W.; ROTH, R.S.; DE PROSSE, V. A. “Phase Equilibrium Reactions and Dielectric Properties in the Systems Lime-Titania and Zirconia-Titania”. J. Reseach Natl. Bur. Standards, 52, 1, 37-42 RP 2470 (1954).
- [13] – DIETZEL, A.; TOBER, H. “Zirconium dioxide and Binary system with Zirconia as Component”. Ceram. Abstr., january, 23a (1954).
- [14] – NASAR, R.S.; CERQUEIRA, M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. “The Effect of ZnO on the Sintering and Stabilization of ZrO₂.MgO System”. Ceram. Intern. 25, 593-599 (1999).
- [15] – PESSOA, R. C. “Estabilização da Zircônia em Matriz de Sílica Amorfa”. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (2005).
- [16] – BANSAL, G. K.; HEUER, A H. “Precipitation in Partially Stabilized Zircônia”. J. Am. Ceram. Soc., 58 (5-6), 235-238 (1975).
- [17]. - TADOKORO, S.K.; MUCILLO, E. N. S. “Physical characteristics an Sintering Behavior of ultrafine Zirconia-Ceria Powders”. J. of the Eur. ceram. Soc. 22 1723-1728 (2002).
- [18] – ROSSIGNOL, S.; MADIÉ, Y.; DUPREZ, D. “Preparation of Zirconia-Ceria Materials by Soft Chemistry”. Catalysis Today 50 261-270 (1999).

- [19] LOONG, C. K.; OZAWA, M. "The Role of Rare Earth Dopants in Nanophase Zirconia Catalysts for Automotive emission Control. J. of Alloys and Compounds 303-304 60-65 (2000).
- [20] – BECHEPECHE, A. P.; TREU Jr., O.; LONGO, E.; SANTOS, C. O. P.; VARELA, J. A. "Experimental and Theoretical Aspects of the Stabilization of Zirconia". J. Mat. Scien. 34, 2751-2756 (1999).
- [21] – TADOKORO, S.K.; MUCILLO, E. N. S. "Zircônia tetragonal policristalina. Parte I: Síntese e caracterização". Anais ABC, (2004).
- [22] – NAKATANI, T.; WAKITA, T.; WAKASUGI, T.; OTA, R. "Oxygen Store and Release of CeO₂-ZrO₂-MO_{1,5} (M = La, Nd) Powder Prepared by Co-Precipitation Method. J. of the Ceram. Soc. of Japan 112 (8) 445451(2004).
- [23] – ROSSIGNOL, S.; GERARD, F.; DUPREZ, D. "Effect of the Preparation Method o the Properties of Zirconia-Ceria materials. J. Mat. Chem. 9 1615-1620 (1999).
- [24] – LASCALEA, G. E.; LAMAS, D. G.; PEREZ, L.; CABANILLAS, E. D.; WASOE DE RECA, N. E. "Synthesis of ZrO₂-15 mol% CeO₂ Nanopowders by a pH-controlled Nitrate-Glicine Process. Mat. Lett. 58, 2456-2460 (2004).
- [25] – SHUKLA, S.; SEAL, S.; VIJ, R.; BANDYOPADHYAY, S. RAHMAN, Z. "Effect of Nanocrystalline Morphology on the Metaestable Tetragonal Phase Stabilization in Zirconia". Nano Lett. 29, 989-993 (2002).
- [26] – MUCILLO, R.; SAITO, N. H.; MUCILLO, E. N. S. "Properties of Zircônia-Magnesia Solid Electrolytes Prepared by the Citrate Method". Mat. Lett. 25, 165-169 (1995).
- [27] – CLAUSSEN, N.; WAGNER, R.; GAUCKLER, L.J.; PETZOW, G.. "Nitride Stabilized Cubic Zirconia". J. Am. Ceram. Soc. 61, (1-7), 369 – 70 (1978).
- [28] – LAWSON, S. "Environmental Degradation of Zirconia Ceramics". J. Eur. Ceram. Soc., 15, 485-502 (1995).

- [29] – DELL'AGLI, G.; MASCOLO, G. "Hydrothermal Crystallization-Stabilization of Zirconia Xerogel in the Presence of Different Yttria (3 mol %) Precursors". *Chem. Mater.*, 14, 3009-3015 (2002).
- [30] – BOKHIMI, X.; MORALES, A.; GARCIA-RUIZ, A.; XIAO, T. D.; CHEN, H.; STRUTT, P. R. "Transformation of Yttrium-Doped Hydrated Zirconium into Tetragonal and Cubic Nanocrystalline Zirconia". *J. Sol. Stat. Chem.*, 142, 409-418 (1999).
- [31] – OLIVEIRA, A. P.; TOREM, M. L. "The Influence of Precipitation Variables on Zirconia Powder Synthesis". *Pow. Techn.* 119 181-193 (2001).
- [32] – SOUSA, W. S. C. "Síntese, Caracterização e Propriedades Luminescentes dos Sistemas $Y_{0,1} Zr_{0,9} O_{1,95\pm\delta}$ e $(Y_{0,05} M_{0,05}) Zr_{0,9} O_{1,95\pm\delta}$ (M=La, Nd)". Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte (2003).
- [33] - WANG, J.; RAINFORTH, M.; STEVENS, R., "The grain size dependence of the mechanical properties in TZP". *Ceramics Br. Ceram. Trans. J.*, 88, 1-6 (1989).
- [34] – ZAVODINSKY, V. G. "The Mechanism of Ionic conductivity in Stabilized Cubic Zirconia". *Phys. Sol. Stat.*, 46, 3-441-445 (2004).
- [35] – HOLMES, H.F.; FULLER Jr., E.L.; GAMMAGE, R.B. "Heats of Immersion in the Zirconium Oxide-Water System". *J. Phys. Chem.*, 76, 10, 1497-1502 (1972).
- [36] – GARVIE, R.C. "Stabilization of the Tetragonal Structure in the Zirconia Microcrystals". *J. Phys. Chem.*, 82, 2, 218-224 (1978).
- [37] – SHI, J. L.; LIN, Z. X.; YEN, T. S. "Effect of dopants on the Crystallite Growth of Superfine Zirconia Powder". In Technical Report PB95-247789. The Institute of Scientific and Technical Information of China, 1-6 (1994).

- [38] – JAGADISH, C. R.; RANJAN K. P.; PRAMANIK, P. “Chemical Synthesis and Structural Characterization of Nanocrystalline Powder of Pure Zirconia and Ytria Stabilized Zircônia (YSZ)”. *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, 1289-1295 (2000).
- [39] – SAGEL-RANSIJN, C. D.; WINNUBST, BURGGRAAF, A. J.; VERNWEIJ, H. “Grain Growth in Ultrafine Grained Y-TZP Ceramics”. 17, 1133 (1997).
- [40] – LABERTY-ROBERT, CH.; ANSART, F.; DELOGET, C.; GAUDON, M.; ROUSSET. A. “ Power synthesis of Nanocrystalline ZrO_2 -8% Y_2O_3 Via a Plymerization Route”. *Mat Res. Bull.* 36 2083-2101(2001).
- [41] – SÁNCHEZ-SOTO, P. J.; AVILÉS, M. A.; COLÓN, G.; MACÍAS, M.; NÁVIO, J. A. “Thermal Evolution of TiO_2 - ZrO_2 Composites Prepared By Chemical Coating Processing”. *Mat. Lett.* 20, 339-344 (1994).
- [42] – YAMAGUSHI, O.; MORI, H. “Formation of Zirconia Titanate Solid Solution from Alkoxides”. *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 1065 junho (1989).
- [43] – HIRANO, S.; HAYASHI, T.; HATTORI, A. “Chemical Processing and Microwave Característics of $(Zr,Sn)TiO_4$ Microwave Dielectrics”. *J. Am. Ceram. Soc.* 74, 1320 (1991).
- [44] – YASHIMA, M.; OHTAKE, K.; KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. “Synthesis of Metastable Tetragonal (t’) Zirconia-Ceria Solid Solutions by the Polimerized Complex Method”. *J. Am. Ceram. Soc.* 77, 10, 2773-2776 (1994).
- [45] – ANDERSON, H. U.; PENNELL, M. J.; GUHA, J. P. “Rietveld refinement study of nanocrystalline copper doped zircônia”. *Ceram. Pow. Sciec.* 21, 91-98 (1987).
- [46] – INGEL, R. P.; LEWIS III, D. “Lattice Parameters and density for Y_2O_3 Stabilized ZrO_2 ”. *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 4, 325 (1986).
- [47] – ISHIZAWA, H.; SAKURAI, O; MIZUTANI, N.; KATO, M. “Homogeneous Y_2O_3 Stabilized ZrO_2 Powder by Spray Pyrolysis Method”. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 65, 1399 (1986).

- [48] – SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. “Principles of Instrumental Analises”. Intern. Ed. Cap. 31, p 704-706 (1992).
- [49] – SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. “Principles of Instrumental Analises”. Intern. Ed. Cap. 31, p 706-709 (1992).
- [50] – SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. “Principles of Instrumental Analises”. Intern. Ed. Cap. 16, p 342-360 (1992).
- [51] – PADILHA, A. F.; FILHO, F. A. “Técnicas de Análise Micro Estrutural”. Ed. hemus, Cap. 2 – Difração de Raios X, p 45-75 (1985).
- [52] – PADILHA, A. F.; FILHO, F. A. “Técnicas de Análise Micro Estrutural”. Ed. hemus,. Cap. 6 – Análise Química de Micro-regiões, p 143-161 (1985).
- [53] – GUO, G. Y.; CHEN, Y. L . “ Preparation end Characterization of a Novel Zirconia precursor”. Ceram. Inter., 30 469-475 (2004).
- [54] – PUTVINISKIS, R.; SANTOS, C.O.P. “Curvas de Calibração para Análise Quantitativa de Fases de Zircônia”. Universidade Estadual Paulista - Instituto de Química – Campus de Araraquara (2003).
- [55] – CAHN R.W, HAASEN P., E.J KRAMER. Materials Science and Technology, Ed. M. Swain, New York, NY, vol. 11, 1994.
- [56] – <http://pt.wikipedia.org/wiki/neodimio>. Acesso em 15 set. 2006.
- [57] – TADOKORO, S.K.; MUCILLO, E. N. S. “Zircônia tetragonal policristalina. Parte II: ”Microestrutura e resistividade elétrica”. Scie. Br. Cerâmica vol. 47 no. 302 São Paulo Abr./Mai/Junh 2001.
- [58] – SHARMA, S. C.; GOKHALE, N. M.; DAYAL, RAJIV. and LAL, RAMJ. ‘Synthesis, microstructure and mechanical properties of ceria stabilized tetragonal zirconia prepared by spray drying technique”. Bull. Mater. Sci., Vol. 25, 2002.

ANEXOS

ANEXOS A – Padrões de difrações de raios X.

Os padrões analisados para a zircônia monoclinica, tetragonal e cúbica e zircônia dopada para a fase tetragonal e cúbica encontram-se na tabela abaixo.

Dados iniciais dos padrões da zircônia.

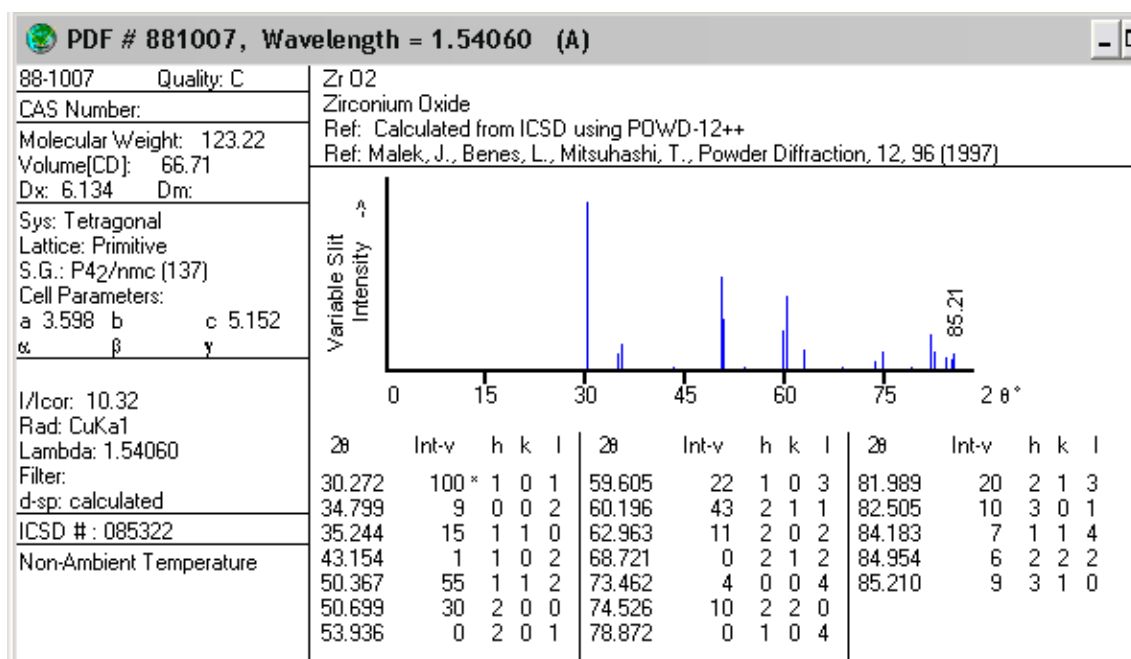
Sistema cristalino	Grupo espacial	Parâmetro de rede (Å)	Posições de ocupação
Monoclinico (ZrO ₂)	P21/c:b1	a= 5.14 b= 5.19 c= 5.31	Zr= 1 O ₁ = 1 O ₂ = 1
Tetragonal (ZrO ₂)	P42/nmc:1	a=b= 3.59 c= 5.187	Zr= 1 O= 1
Cúbico (ZrO ₂)	Fm-3m	a=b=c= 5.12	Zr= 1 O= 1
Tetragonal	P42/nmc:1	a=b= 3.61 c= 5.21	Zr= 0,9 Ce= 0,1 O= 1
Cúbico	Fm-3m	a=b=c= 5,2	Zr= 0,8 Y= 0,2 O= 1

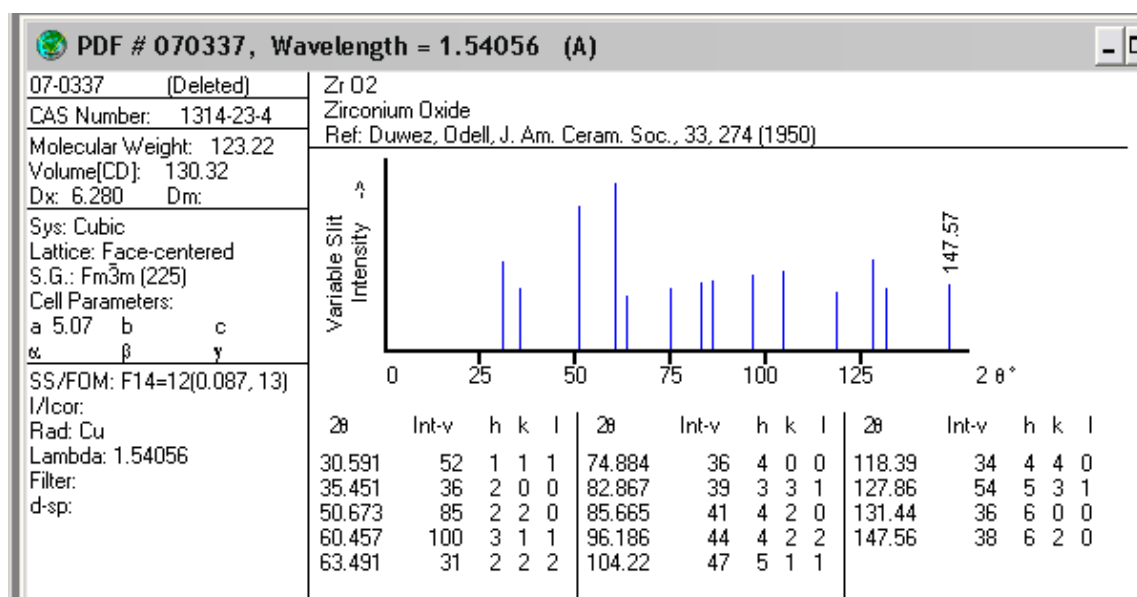
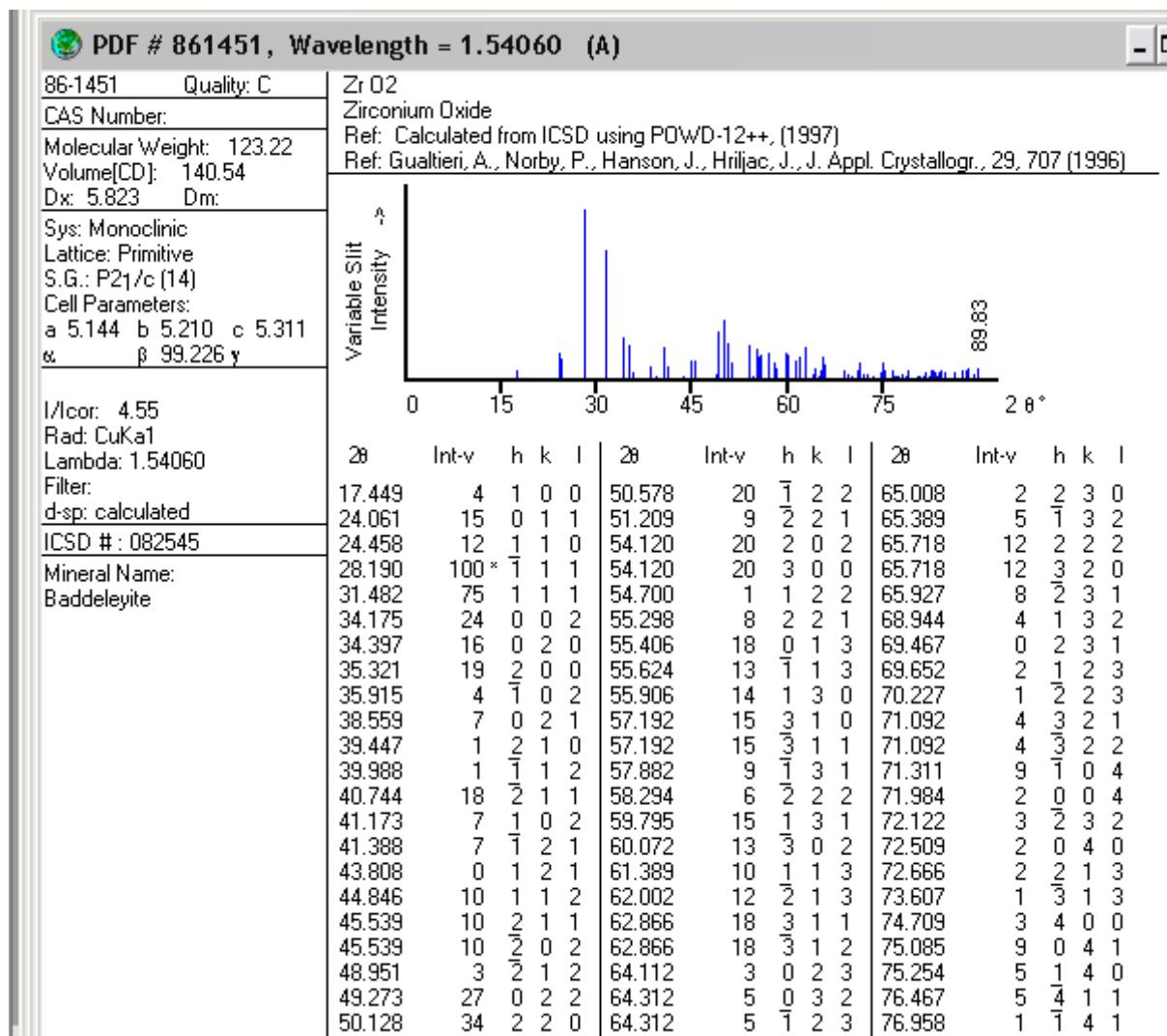
Dados iniciais para o refinamento da zircônia.

Sistema cristalino	Grupo espacial	Parâmetro de rede (Å)	Posições de ocupação
Monoclinico (ZrO ₂)	P21/c:b1	a= 5.14 b= 5.19 c= 5.31	Zr= 1 O ₁ = 1 O ₂ = 1
Tetragonal (ZrO ₂)	P42/nmc:1	a=b= 3.59 c= 5.18	Zr= 1 O= 1
Cúbico (ZrO ₂)	Fm-3m	a=b=c= 5.12	Zr= 1 O= 1
Tetragonal (0,8049% CeO ₂)	P42/nmc:1	a=b= 3.61 c= 5.21	Zr= 0,99159 Ce=0,008409 O= 1
Tetragonal (2% CeO ₂)	P42/nmc:1	a=b= 3.51 c= 3.94	Zr=0,98 Ce= 0,02 O= 1

Tetragonal (5% CeO ₂ / 5% Nd ₂ O ₃)	P42/nmc:1	a=b= 3,62 c= 3,89	Zr=0,9 Ce= 0,05 Nd= 0,05 O=
Tetragonal (10% CeO ₂)	P42/nmc:1	a=b= 3.61 c= 5.21	Zr=0,9 Ce= 0,1 O=1
Cúbico (0,8049% CeO ₂)	Fm-3m	a=b=c= 5,2	Zr= 0,99159 Ce= 0,008409 O= 1
Cúbico (2% CeO ₂)	Fm-3m	a=b=c= 5,2	Zr= 0,98 Ce= 0,02 O= 1

ANEXOS B – Fichas JCPDS - International Centre for Diffraction Data.





Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)