



Ministério da  
Ciência e Tecnologia



**CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA E DAS  
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA  
PARCIALMENTE NANOESTRUTURADAS EM FUNÇÃO DA  
QUANTIDADE DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> PARA APLICAÇÕES ESPACIAIS**

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA  
(PIBIC/CNPq/INPE)

Yuri Carvalho Ferreira (USP - EEL, Bolsista PIBIC/CNPq)

E-mail: [ycaffeira@alunos.eel.usp.br](mailto:ycaffeira@alunos.eel.usp.br)

Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono (LAS/CTE/INPE, Orientadora)

E-mail: [maria@las.inpe.br](mailto:maria@las.inpe.br)

Dr. José Vitor Candido de Souza (LAS/CTE/INPE, Co-Orientador)

E-mail: [vitor@las.inpe.br](mailto:vitor@las.inpe.br)

COLABORADOR

Dr. Sergio Luiz Mineiro (LAS/CTE/INPE)

INPE

São José dos Campos

JUNHO DE 2010

**MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

LAS: Laboratório Associado de Sensores e Materiais  
CTE: Centro de Tecnologias Especiais

**CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA E DAS  
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA  
PARCIALMENTE NANOESTRUTURADAS EM FUNÇÃO DA  
QUANTIDADE DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> PARA APLICAÇÕES ESPACIAIS**

Autor: Yuri Carvalho Ferreira

Iniciação Científica na área de Engenharia e Tecnologias Espaciais,

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria do Carmo de Andrade Nono.

Co-Orientador: Dr. José Vitor Candido de Souza

## AGRADECIMENTOS

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria do Carmo de Andrade Nono, pela orientação, oportunidade e colaboração.

Ao Prof. Dr. José Vitor Candido de Souza, pela orientação e companheirismo, que fizeram possível a realização deste trabalho.

Ao Dr. Sergio Luiz Mineiro, pela amizade e por suas valiosas contribuições ao longo deste trabalho.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Centro de Tecnologias Especiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/CTE/INPE), pela utilização de seus equipamentos e suas dependências.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais DEMAR da Escola de Engenharia de Lorena - EEL/USP e, particularmente ao Prof. Dr. Sebastião Ribeiro, pelo apoio ao projeto e disponibilização da infra-estrutura necessária para a preparação e realização dos ensaios mecânicos.

Ao Fábio Cabral Silveira, pelo auxílio na orientação no início do projeto.

Ao Bruno Vidal de Almeida, pela amizade e auxílio no entendimento e análises de difratogramas de raios-X.

À MSc. Ésoly Madeleine Bento dos Santos e a Gisele Cristina Ribeiro Garcia, pelo apoio técnico, simpatia e auxílio na preparação das amostras para os ensaios mecânicos.

Ao técnico Leandro Rocha Marinho do Laboratório de Metalografia do DEMAR, pela ajuda nas medidas de durezas Vickers das cerâmicas.

Aos colegas e amigos do LAS/CTE/INPE pelo apoio e companheirismo.

À Hilda Carvalho de Oliveira, minha mãe, por todo apoio, incentivo e sabedoria na orientação da minha vida pessoal e acadêmica.

Ao CNPq pelo apoio Financeiro.

## RESUMO

Esse trabalho busca a investigação de cerâmicas do sistema zircônia-nióbia ( $ZrO_2-Nb_2O_5$ ) parcialmente nanoestruturadas utilizando moagem de alta energia, com ênfase na compactibilidade e na sinterabilidade desses materiais. Para isso, foram desenvolvidas quatro composições utilizando  $ZrO_2$ -monoclínica microestruturadas com quantidades de 5, 10, 15, 20 wt % de  $\mu-Nb_2O_5$  e n-PZT- 3Y. Essas composições foram sinterizadas nas temperaturas de 1200 °C e 1300 °C, com taxa de aquecimento de 10°C/ min e patamar de 3 horas. As amostras foram caracterizadas quanto à Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As densidades relativas foram obtidas pelo método de Arquimedes. Dos resultados, observou-se que os valores de densidade relativa foram superiores a 87% D.T., com o aumento do teor de  $Nb_2O_5$  foi observado o aumento da porosidade, e a estabilização da fase ortorrômbica da zircônia. Das propriedades mecânicas, observou-se que a dureza aumentou de 1,9 para 2,7 GPa na temperatura de 1200°C e, para temperatura de 1300 °C, a dureza variou de 1,2 para 2,8 GPa em função da quantidade de  $Nb_2O_5$  adicionado ao sistema. Entretanto, as amostras contendo 5% em massa de nióbia e sinterizadas a 1300 °C sofreram fraturas instantâneas ao serem retiradas do forno. De maneira geral, a adição de nióbia favorece a estabilização da fase ortorrômbica. A porosidade residual observada nas microestruturas e a estabilização da fase ortorrômbica com coexistência da fase monoclínica da zircônia determinaram os baixos valores obtidos na caracterização das propriedades mecânicas.

## LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 2.1 - Estrutura cristalina da zircônia monoclínica. ....	17
Figura 2.2 - Estrutura cristalina da zircônia monoclínica. ....	18
Figura 2.3 - Estrutura cristalina da zircônia cúbica. ....	19
Figura 3.1 - Fluxograma geral. ....	25
Figura 4.1 - Difrátogramas de raios X das cerâmicas I) e II) sinterizadas a 1200°C. ....	33
Figura 4.2 - Difrátogramas de raios X das cerâmicas III) e IV) sinterizadas a 1200°C. ....	34
Figura 4.3 - Difrátogramas de raios X das cerâmicas II) e III) sinterizadas a 1300°C. ....	35
Figura 4.4 - Difrátograma de raios X das cerâmica IV sinterizadas a 1300°C....	36
Figura 4.5- Fotomicrografias das superfícies de fratura das amostras I, II, III, e IV sinterizadas a 1200 C.....	38
Figura 4.6 - Fotomicrografias das superfícies de fratura das amostras II, III, e IV sinterizadas a 1300°C. ....	39

## LISTA DE TABELAS

Pág.

Tabela 2.1 - Características dos polimorfos da zircônia.....	16
Tabela 3.1 - Composição das amostras produzidas neste trabalho (em peso:g). .....	23
Tabela 4.1 - Valores das densidades relativas das amostras sinterizadas.....	30

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CFC	Cúbica de Face Centrada
CTE	Centro de Tecnologias Especiais
DEMAR	Departamento de Engenharia de Materiais
DRX	Difração de Raios-X
EEL	Escola de Engenharia de Lorena
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TZP	Zircônia Tetragonal Policristalina ( <i>Tetragonal Zirconia Polycrystal</i> )
USP	Universidade de São Paulo

## LISTA DE SÍMBOLOS

$ZrO_2$	Zircônia ou Óxido de Zircônio
$Nb_2O_5$	Nióbia ou Óxido de Nióbio
$Cu-K_\alpha$	Radiação característica em análises de raios X
MgO	Óxido de Magnésio
$CeO_2$	Óxido de Cério
$Y_2O_3$	Ítria ou Óxido de Ítrio
d	Distância
°C	Temperatura em graus Celsius
MPa	Megapascal
min.	Minutos
nm	Nanômetros
n	Nanométrico
$\mu m$	Micrômetros
$\mu$	Micrométrico
mm	Milímetros
rpm	rotações por minuto
Nb	Nióbio
T	Tetragonal
M	Monoclínica
O	Ortorrômbico



# SUMÁRIO

Pág.

Lista de Figuras	
Lista de Tabelas	
Lista de Siglas e Abreviaturas	
Lista de Símbolos	
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>10</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>13</b>
<b>2.1 Aplicações de Materiais Cerâmicos nas Indústrias Espaciais.....</b>	<b>13</b>
<b>2.2 Óxido de Nióbio .....</b>	<b>14</b>
<b>2.3 Cerâmicas de Zircônia .....</b>	<b>15</b>
2.3.1 Estruturas cristalinas da zircônia .....	15
2.3.2.1 Zirconia Monoclínica.....	16
2.3.2.2 Zircônia tetragonal.....	18
2.3.1.3 Zirconia tetragonal policristalina .....	19
2.3.1.4 Zircônia cúbica .....	19
<b>2.4 Transformação martensítica (T-M) .....</b>	<b>20</b>
<b>2.5 Compósitos à base de zircônia e nióbia.....</b>	<b>21</b>
<b>3.MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>23</b>
<b>3.1 Materiais utilizados .....</b>	<b>23</b>
<b>3.2 Procedimento Experimentais .....</b>	<b>24</b>
<b>3.3 Sinterização das amostras.....</b>	<b>24</b>
<b>3.4 Densidade relativa das cerâmicas sinterizadas .....</b>	<b>26</b>
<b>3.5 Análise por difração de raios-X .....</b>	<b>27</b>
<b>3.6 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</b>	<b>27</b>
<b>3.7 Ensaio de Dureza Vickers .....</b>	<b>28</b>
<b>4.RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>30</b>
<b>4.1 Densidade Relativa das Cerâmicas Sinterizadas .....</b>	<b>30</b>
<b>4.2 Análise das fases cristalinas nas amostras sinterizadas .....</b>	<b>31</b>
<b>4.3 Análise por Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....</b>	<b>36</b>
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>40</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>41</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de tecnologias nacionais é de fundamental importância para estratégias econômicas de um país, visando competitividade internacional e desenvolvimento social interno. Para isso, o país tem que investir em pesquisas e na capacitação de recursos humanos especializados, de modo que o desenvolvimento tecnológico possa ser feito com bases científicas e aplicado de forma adequada.

Um dos setores que vem contribuindo tecnologicamente para o Brasil é o de materiais cerâmicos, que podem ser utilizados nas mais diferentes áreas, como nas áreas biomédica e de ressoadores dielétricos, entre outras [1]. Entretanto, a área aeroespacial tem merecido grande atenção das pesquisas aplicadas em cerâmicas avançadas [2]. Essa área requer rígido controle de qualidade, rigor nas análises das propriedades mecânicas e eficiência em meios ambientais críticos. Assim, um dos objetivos das pesquisas em cerâmicas avançadas é corrigir as prejudiciais características de alta fragilidade e baixa resistência a choque presentes nas cerâmicas naturais e nas convencionais.

Nesse contexto, são promissoras as pesquisas com materiais a base de cerâmicas de zircônia ( $ZrO_2$ ) para aplicações na indústria aeroespacial [3]. Esses materiais apresentam excelente desempenho das suas propriedades funcionais como: resistência à corrosão, resistência ao desgaste, dureza à quente e tenacidade à fratura [4]. Assim, materiais à base de zircônia apresentam menor fragilidade e maior vida útil do que as cerâmicas convencionais. Em alguns casos, podem substituir as estruturas metálicas em componentes utilizados pelas indústrias aeroespaciais, assim como aeronáuticas, biomédicas, etc.

Atualmente, a produção de compósitos de Zircônia utiliza, como dopantes, Ítria ( $Y_2O_3$ ), Céria ( $CeO_2$ ), Composto de Terra Raras ( $CTR_2O_3$ ) entre outros, os quais encarecem ainda mais o material cerâmico. A dopagem é necessária para a obtenção da estrutura cristalina tetragonal ou cúbica, que tornam as cerâmicas de zircônia com propriedades atrativas para a sua aplicação nas áreas acima citadas, pois a zircônia pura, na sua estrutura cristalina monoclinica, é frágil como uma cerâmica convencional. O interesse nacional é, portanto, o domínio de uma tecnologia que use como dopante um elemento de baixo custo. Considerando que o Brasil detém mais de 90% das reservas mundiais de Nióbio (Nb), a adição deste elemento em cerâmicas a base de zircônia na forma de óxido de nióbio pode levar a uma grande redução de custos para o país. Entretanto, a utilização de nióbio como aditivo de sinterização é um fator inovador e vem sendo praticada há pouco para densificar cerâmicas à base de zircônia. A tenacificação de cerâmicas de zircônia por dispersão de partículas de nióbio em uma matriz ainda não são reconhecidas, com escassas informações nas literaturas. Nessa direção, esse trabalho faz parte de um projeto que visa o desenvolvimento de tecnologia nacional de um composto cerâmico à base de zircônia para aplicação na indústria aeroespacial, visando à sua utilização como blindagem de estruturas contra micrometeoritos.

Os principais objetivos do trabalho consistem em estudos e experimentos na busca e investigação de cerâmicas do sistema zircônia-nióbia ( $ZrO_2-Nb_2O_5$ ), e também estudar os pós de tamanhos nanométricos e micrométricos em relação à compactabilidade e a sinterabilidade, assim como realizar a caracterização da microestrutura e das propriedades mecânicas de cerâmicas de zircônia parcialmente nanoestruturadas em função da quantidade de  $Nb_2O_5$ . Dessa forma, buscam-se avanços científicos em propriedades físicas e mecânicas dos compósitos de zircônia, baixa porosidade, alta densidade relativa, alto grau de dureza e de tenacidade à fratura.

Face ao exposto, esse relatório apresenta uma revisão bibliográfica com informações presentes na literatura em relação aos materiais cerâmicos e cerâmicas a base de zircônia na seção 2. A metodologia de trabalho está apresentada na seção 3, incluindo os recursos utilizados. Os resultados e discussões estão no capítulo 4 .As conclusões sobre o trabalho encontram-se na seção 5.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 APLICAÇÕES DE MATERIAIS CERÂMICOS NAS INDÚSTRIAS ESPACIAIS

Com o atual desenvolvimento das indústrias espaciais, crescem também as necessidades do desenvolvimento de novos materiais, para novas aplicações ou aprimoramento de componentes existentes. Estes novos materiais requerem propriedades especiais como leveza, alta resistência mecânica e a corrosão e capacidade de resistir a ambientes que alternem amplas faixas de temperatura.

Determinados materiais cerâmicos detêm qualidades excepcionais para essas aplicações. Convencionou-se chamar estes materiais de Cerâmicas Avançadas, que são pesquisadas tendo como um dos objetivos corrigir as prejudiciais características de alta fragilidade e baixa resistência ao choque, presentes nas cerâmicas naturais e nas convencionais.

Cerâmicas especiais ou avançadas se diferenciam das tradicionais porque, em sua maioria, foram e são desenvolvidas para aplicações específicas, como em paletas de turbinas; as cerâmicas de alumina ( $Al_2O_3$ ) e zircônia ( $ZrO_2$ ) possuem também inúmeras utilizações, como peças para velas de ignição ( $Al_2O_3$ ) e injeção eletrônica de automóveis ( $ZrO_2$ ). [5]

Uma grande evolução nas aplicações de cerâmicas à base de zircônia vem sendo crescente na área de aplicações espaciais e aeroespaciais, como, por exemplo, aplicações em blindagem balística, proteção contra micrometeoritos, barreira térmica, ressoadores dielétricos, sensores de oxigênio, entre outras aplicações. Esses materiais apresentam vantagens relativas, devidas ao ótimo desempenho de suas propriedades funcionais como resistência a corrosão, resistência ao desgaste, dureza a quente e tenacidade

a fratura. Embora em satélites não vise à reposição de elementos danificados, o aumento da utilização de cerâmicas a base de zircônia tem grande importância no aumento da vida útil dos mesmos. A segurança do país se desenvolve através do monitoramento por satélites, ações preventivas e ações investigativas. Para isso, o país tem que estar dotado de novos desenvolvimentos científicos e tecnológicos, que permita a utilização segura destes recursos.

A pesquisa de cerâmicas avançadas insere-se no chamado estudo de materiais. Esse é um campo muito abrangente da química, e nosso país e muitas de nossas instituições tal como o INPE distinguem-se como pioneiras, concorrendo diretamente com grandes centros de pesquisa dos Estados Unidos, Japão e Austrália.

## **2.2 ÓXIDO DE NIÓBIO**

O Brasil detém as maiores reservas de nióbio atualmente conhecidas em forma do minério chamado pirocloro, portanto é de grande interesse o desenvolvimento de novas aplicações para a nióbia.

O óxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ) é utilizado em um número restrito de aplicações comparado ao seu potencial mineral, é a matéria-prima para a fabricação de produtos especiais como: ferronióbio de alta pureza, níquel-nióbio, óxidos especiais de nióbio (grau ótico e grau cristal) e nióbio metálico e suas ligas, os quais destinam-se a uma série de usos mais sofisticados como as superligas aeronáuticas, os cerâmicos para opto-eletrônica e os supercondutores. [6]

Outra a utilização da nióbia como aditivo de sinterização da alumina, em adições de 0,1 a 6 %, pois fornece taxa de retração e de densidade altas, além de boas propriedades mecânicas em temperaturas abaixo da temperatura de sinterização da alumina. [7].

## **2.3 CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA**

O Óxido de zircônio ou zircônia materiais cerâmicos à base de zircônia ( $ZrO_2$ ) estabilizada com  $Y_2O_3$  possuem combinações únicas de propriedades tais como elevada tenacidade à fratura, estabilidade química e biocompatibilidade. Devido a essas características, esses materiais possuem grande potencial para aplicação diversas áreas. O interesse científico e tecnológico em zircônias estabilizadas é grande devido, principalmente, ao seu comportamento mecânico.

A finalidade desse item é apresentar as informações de interesse disponíveis na literatura, de modo a compreender melhor a estrutura cristalina dos polimorfos da zircônia, o equilíbrio das fases, a transformação martensítica de fase tetragonal para monoclinica, bem como os mecanismos de tenacificação por ela produzidos.

### **2.3.1 ESTRUTURAS CRISTALINAS DA ZIRCÔNIA**

As cerâmicas a base de zircônia estabilizada são reconhecidas pelas suas propriedades mecânicas. A zircônia pura é polimórfica apresentando três estruturas cristalinas: monoclinica, tetragonal e cúbica. A fase monoclinica é estável até  $1173^\circ C$ , a fase tetragonal é estável até  $2370^\circ C$  e a fase cúbica até a temperatura de fusão de  $2680^\circ C$  [7].

A estabilização da fase tetragonal é de grande interesse científico, pois, a partir da transformação tetragonal para monoclinica, a literatura relata mecanismos de tenacificação das cerâmicas a base de zircônia. Esse mecanismo ainda não é totalmente explicado e ainda acarreta em certas divergências entre os cientistas. Entre alguns fatores que influenciam esta transformação martensítica estão: o tamanho de grão, a quantidade de dopante utilizada e a temperatura [8].

A transformação tetragonal para monoclinica em cerâmicas de zircônia pura gera uma expansão no volume de 3-5%, a qual é suficiente para gerar trincas, fragilizando a amostra ou mesmo podendo ocorrer a sua fratura [9]. Contudo em cerâmicas de zircônia dopadas esta transformação de fases atua como mecanismo de tenacificação do corpo cerâmico.

A zircônia cúbica é baseada na estrutura cristalina da fluorita CFC, onde os átomos de zircônio ocupam a posição na rede cúbica de face centrada (cfc) (0,0,0) e o oxigênio a posição (1/4,1/4,1/4). As estruturas tetragonal e monoclinica são consideradas distorções da estrutura anterior [9]. Dados cristalográficos das estruturas cristalinas polimorfos da zircônia são apresentados na **Tabela 2.1**.

**Tabela 2.1** - Características dos polimorfos da zircônia.

Estrutura Cristalina	Cúbica	Tetragonal	Monoclinica
Parâmetro de rede	a =5,124 Å	a =5,094 Å	a =5,156 Å
			b =5,191 Å
		c =5,177 Å	c =5,304 Å

\*O parâmetro de rede varia com o ânion e sua concentração

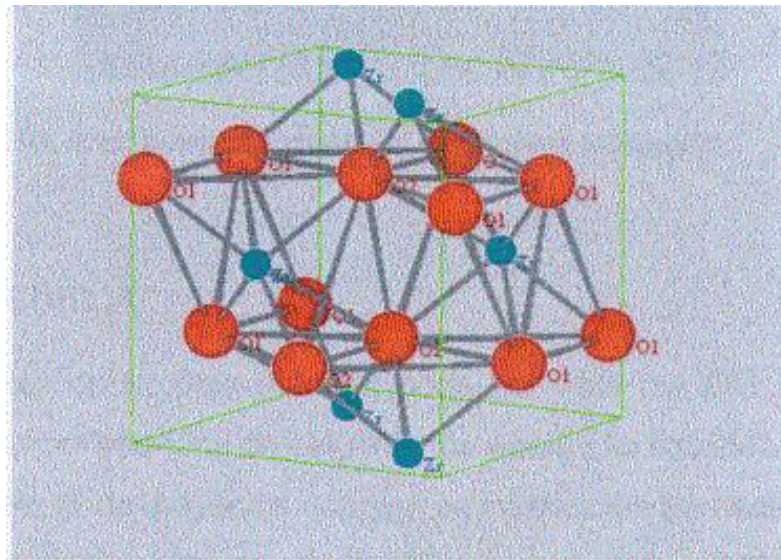
Fonte: adaptada de [4]

### 2.3.1.1 Zircônia monoclinica

A forma natural da zircônia, a badeleita (baddeleyite), apresentada na figura 2.1 contém aproximadamente 2% de (óxido de háfnio)  $\text{HfO}_2$ , o qual é tão similar a zircônia em estrutura e propriedades químicas, que tem pequeno efeito [10].



Os íons  $Zr^{4+}$  têm número de coordenação sete (número de vizinhos mais próximos, mostrando o quanto os átomos estão bem empacotados) com os íons de oxigênio ocupando os interstícios tetraedrais, sendo que a distância média entre o íon de zircônia e três dos sete íons de oxigênio é de 2,07Å. Já a distância média entre o íon de zircônia e os outros quatro íons de oxigênio é de 2,21Å. Assim, um dos ângulos ( $134,3^\circ$ ) na estrutura difere significativamente do valor tetraedral ( $109,5^\circ$ ). Dessa forma, a estrutura dos íons oxigênio não é planar e uma curvatura ocorre no plano dos quatro oxigênios e o plano dos três oxigênios é completamente irregular. Este fato pode ser útil na explicação do comportamento de maclagem da badeleita, onde são poucos comuns cristais não maclados. O plano de maclação é composto de íons oxigênio os quais se movem de sua posição de equilíbrio resultando em uma distorção mínima. [11].



**Figura 2.1** - Estrutura cristalina da zircônia monoclinica.

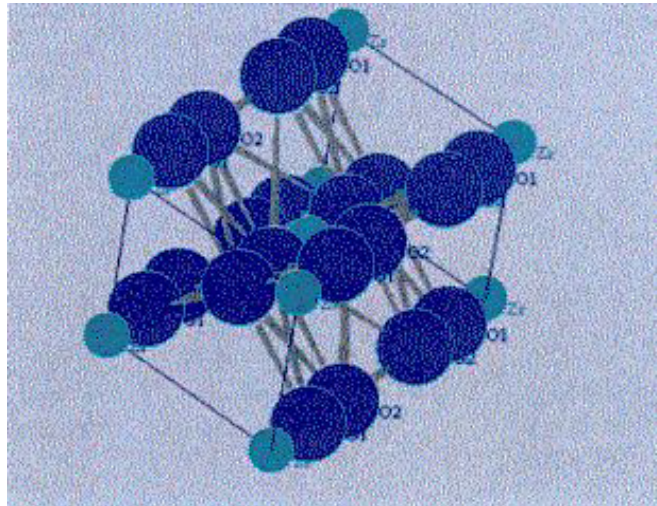
Fonte: extraído de Stevens (1986) [8].

### 2.3.2.2 Zircônia tetragonal

Na sua forma tetragonal (figura 2.1) os íons  $Zr^{4+}$  apresentam número de coordenação oito onde novamente surge uma distorção devido ao fato de quatro íons de oxigênio estarem a uma distância de  $2,065\text{Å}$  na forma de um tetraedro plano e os outros quatro a uma distância de  $2,455\text{Å}$  em um tetraedro alongado e com rotação de  $90^\circ$ .

Por simplicidade, os parâmetros da rede tetragonal tem sido frequentemente descritos em termos da simetria tetragonal cúbica de face centrada, ao invés de corpo centrado, com o objetivo de relacionar com a estrutura de face centrada fluorita ( $CaF_2$ ) [11].

De acordo com Gregory, G., [12], a zircônia tetragonal apresenta uma associação de elevada tenacidade e estabilidade química. Todas estas características qualificaram a zircônia para diversas aplicações estruturais e o tornam um promissor candidato a utilização como material para ressoadores dielétricos, blindagem, barreira térmica entre outras.



**Figura 2.2** - Estrutura cristalina da zircônia monoclinica.

Fonte: extraído de Stevens (1986) [8].

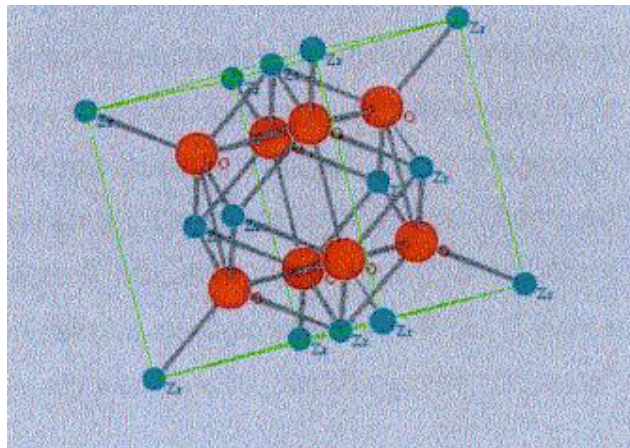
### 2.3.2.3 Zirconia tetragonal policristalina

Uma zircônia tetragonal policristalina é constituída essencialmente pela fase tetragonal com uma concentração baixa de aditivos estabilizadores na faixa de menos que 3 % mol para ítria, por exemplo [13].

A temperatura de sinterização exerce uma grande influência no tamanho de grãos formados neste tipo de material, sendo assim quando sinterizados em temperaturas mais baixas, grãos menores poderão ser obtidos [14]. A zirconia tetragonal policristalina estabilizada com 3% mol de  $Y_2O_3$  é amplamente reconhecida pela sua alta resistência a fratura e dureza [10].

### 2.3.1.4 Zircônia cúbica

A estrutura cúbica da zircônia (fluorita) pode ser vista na figura 2.3 como uma rede cúbica simples com oito íons de oxigênio, os quais são rodeados por um arranjo cúbico de cátions, isto é, os oxigênios ocupam os interstícios tetraedrais de uma rede cúbica (CFC) de empacotamento de cátions. [9]. A figura 2.4 apresenta as três estruturas cristalinas da zircônia.



**Figura 2.3** - Estrutura cristalina da zircônia cúbica.

Fonte: extraído de Stevens (1986) [8].

## 2.4 TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA (T=>M)

A transformação das partículas de zircônia de fase tetragonal para fase monoclinica é do tipo martensítica, acompanhada por um aumento de volume de 3 a 5 %, suficiente para exceder o limite elástico, mesmo em pequenos grãos de zircônia monoclinica. Esta expansão de volume somente pode ser acomodada pela formação de trincas, inviabilizando a utilização da zircônia pura. Porém, com a adição de alguns óxidos (CaO, MgO, CeO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e terras raras), as fases cúbica e tetragonal podem ser parcialmente ou totalmente estabilizadas, possibilitando a obtenção de propriedades mecânicas necessárias para sua utilização [7][11].

A transformação ocorre por processo sem difusão, não é termicamente ativada, é uma transformação athermal, onde a quantidade transformada não depende do tempo, para uma dada temperatura, uma fração da fase original se transforma rapidamente, cessando a transformação, a fração transformada é função da temperatura, a velocidade da transformação é alta, não há mudança de composição do produto formado [11]. A transformação é termodinamicamente reversível a T=1174 °C [11], a mudança de posição atômica é feita bruscamente, possuindo uma curva histerese térmica entre ciclos de resfriamento e aquecimento. A transformação inicia-se no ciclo de resfriamento à temperatura de transformação martensítica (M<sub>s</sub>) que, para monocristais de ZrO<sub>2</sub> ou corpos densos de ZrO<sub>2</sub> policristalina, situa-se entre 950 e 850 °C. O valor de M<sub>s</sub> é influenciado por diversos parâmetros, tamanho, formato e localização (inter ou intragranular) das partículas de ZrO<sub>2</sub>, quantidade de óxidos estabilizadores, diferença de coeficiente de dilatação térmica, e outros [4].

A característica mais importante do sistema ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é o decréscimo da temperatura de transformação tetragonal-monoclinica com o aumento da quantidade de ítria. (eutetóide a 4,6% mol). Com isso, partículas maiores de zircônia estabilizada podem ficar retidas na forma tetragonal metaestável [8].

Este fato também ocorre no sistema  $ZrO_2$ -  $CeO_2$ , porém não ocorre nos sistemas  $ZrO_2$  MgO e  $ZrO_2$ -CaO.

Adicionando ítria a zircônia, a transformação martensítica é inibida. O decréscimo da temperatura de transformação com adição de ítria produz uma menor mudança na temperatura e menos deformação térmica [11]. A estabilização da fase tetragonal é afetada pelo tamanho de partícula e módulo de elasticidade do compósito, assim como pelo caso o grão de zircônia esteja isolado, a transformação  $t \rightarrow m$  ocorre uma vez que as condições de nucleação sejam atingidas. No entanto, quando este grão está imerso em uma matriz, a .variação de volume (3-5 %) e a deformação associada a esta transformação não podem ser aliviadas por mecanismos difusionais, mas devem se acomodar por deformação plástica ou elástica na região próxima ao grão. Conseqüentemente surge uma energia de deformação associada ao grão e a matriz na vizinhança do grão. A produção desta energia de deformação, que resulta na compressão da partícula, adiciona um termo extra à energia livre do sistema, tornando a transformação menos provável. Para que esta transformação prossiga, o sistema deve ser super resfriado a fim de aumentar a força motriz química para a transformação. Para que a fase tetragonal seja retida, é necessário o controle de fatores microestruturais (tamanho de grão) e químicos (teor de óxido estabilizante).

## **2.5 COMPÓSITOS À BASE DE ZIRCÔNIA E NIÓBIA**

A adição de nióbio na zircônia como aditivo de sinterização é um fato inovador e vem sendo praticada há pouco tempo com objetivo de densificar cerâmicas a base de zircônia. Todavia, o conceito de tenacificação de cerâmicas de zircônia por dispersão de partículas de nióbio em uma matriz

ainda não foi reconhecido, pouquíssimas informações foram encontradas nas literaturas.

Recentes pesquisas cientistas e pesquisadores sugerem que a fase da zircônia formada com a nióbia é deficiente em cátions, ao contrário dos outros sistemas da  $ZrO_2$ . A natureza dos defeitos presentes no sistema  $ZrO_2$ - $Nb_2O_5$  tem indicado uma existência de uma estrutura do tipo ortorrômbica [16-18].

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Para este trabalho foram utilizados os seguintes pós de partida para preparar as composições básicas para as atividades apresentadas nas seções 3.3 a 3.7:

- zircônia monoclinica micrométrica -  $\mu\text{-ZrO}_2$  (Shandong Zhongshun Sci. & Tech. Devel. Co. Ltd);
- zircônia tetragonal nanométrica aditivada com 3% em mol de ítria - n-PZT- 3Y (Shandong Zhongshun Sci. & Tech. Devel. Co. Ltd);
- - nióbia micrométrica  $\mu\text{-Nb}_2\text{O}_5$  (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração -CBMM).

Foram preparadas quatro composições usando  $\text{ZrO}_2$  monoclinica microestruturada com adição em proporções iguais de  $\mu\text{-Nb}_2\text{O}_5$  e n-PZT- 3Y, conforme pode ser observado na **Tabela 3.1**:

**Tabela 3.1** - Composição das amostras produzidas neste trabalho (em peso:g).

Amostra	$\text{ZrO}_2$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	n-PZT- 3Y
I	47,50	2,50	2,50
II	45,00	5,00	5,00
III	42,50	7,50	7,50
IV	40,00	10,00	10,00

### **3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAIS**

Convém observar que este trabalho dá prosseguimento às atividades de outro bolsista de Iniciação Científica, Fabio Cabral Silveira [19], o qual realizou os seguintes procedimentos: caracterização das fases presentes nos pós de partida e após moagem de alta energia (DRX); caracterização e análise por Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV) dos pós de partida e, após, moagem de alta energia; prensagem uniaxial, e prensagem isostática para a confecção das amostras.

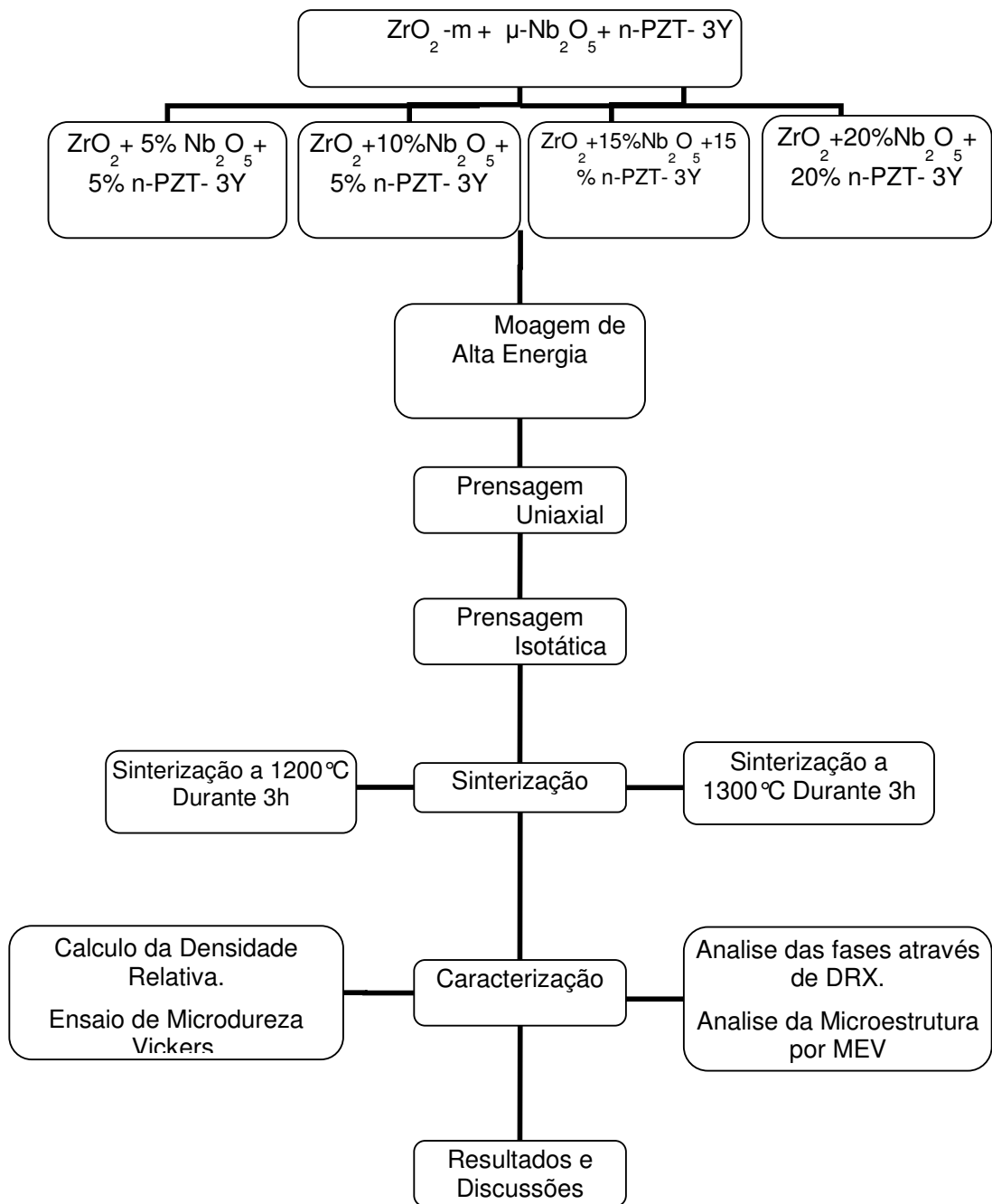
Neste Trabalho foram realizadas atividades científicas e tecnológicas, relacionadas ao processamento de cerâmicas de nióbia-zircônia e suas caracterizações, conforme pode ser visto na **Figura 3.1**.

### **3.3 SINTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS**

Para realização da sinterização das amostras, foi utilizado um forno resistivo que atinge a temperatura de 1700°C e com controle para até 10 patamares de aquecimento.

As amostras foram sinterizadas ao ar na temperatura de 1200°C e de 1300°C, com taxa de aquecimento fixa de 10°C/min e com tempo de permanência de 180 minutos. O resfriamento da amostra até a temperatura ambiente foi feito com taxa de 10°C/min.





**Figura 3.1** - Fluxograma geral.

### 3.4 DENSIDADE RELATIVA DAS CERÂMICAS SINTERIZADAS

O cálculo da massa específica das amostras sinterizadas foi executado utilizando o princípio de Arquimedes, ou seja, imersão do corpo de prova por um fio de nylon, utilizando água destilada como veículo. Foram realizadas três medições em balança de precisão ( $10^{-5}$  g), e cujos valores foram aplicados nas Equações 1 a 3. O equipamento utilizado foi uma balança analítica da marca Bel, modelo Mark 210A, um termômetro e o conjunto experimental específico para o método de Arquimedes contendo tripé de suporte apoiado na balança e haste de suporte da amostra com apoio no prato da balança.

$$AA = \frac{Pu - Ps}{Ps} \cdot 100 \quad (1)$$

$$Pa = \frac{Pu - Ps}{Pu - Pi} \cdot 100 \quad (2)$$

$$\rho_a = \frac{Pa}{AA} \quad (3)$$

em que:

**AA** = Absorção de água (%);

**Pa** = Porosidade aparente (%);

**Ps** = Massa seca da amostra, medida após secagem em estufa a 100°C;

**P<sub>i</sub>** = Massa da amostra imersa em água, depois de 2 h em ebulição e 24 h de repouso.

**P<sub>u</sub>** = Massa da amostra úmida, medida após a  $M_i$  com a secagem da superfície, para retirada do excesso de água.

**$\rho_a$**  = Densidade aparente.

### **3.5 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

As fases presentes nas amostras sinterizadas foram identificadas por difração de raios X, utilizando radiação Cu-K $\alpha$  com varredura entre 20° e 90°, com passo de 0,05° e velocidade de 3s/ponto de contagem. Os picos foram identificados, através de comparação com microfichas do arquivo JCPDF [10] e com o auxílio do software de análise de difratogramas, X'pert HighScore Plus.

Com os resultados das difrações de raios X é possível se determinar a estrutura cristalina do material, onde cada pico de alta intensidade surge quando o conjunto de planos cristalográficos (hkl) é satisfeito [20].

O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X da marca Philips, modelo PW1380/80.

### **3.6 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada com o objetivo de analisar a superfície e a composição interna das amostras, verificando a existência de poros, irregularidades indesejáveis e outros fatores micro-estruturais que podem ter ocorrido durante o processo de confecção do material. As imagens são obtidas pela reflexão de um feixe de elétrons incididos na amostra previamente fraturada. Porém, para que isso ocorra, é

preciso que o material seja recoberto com uma fina camada de ouro ( $\approx 0,5$  nm), metal condutor e pouco suscetível à oxidação, tornando a amostra condutora elétrica e permitindo que a reflexão do feixe de elétrons ocorra [20].

O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JMS 5310.

### 3.7 ENSAIO DE DUREZA VICKERS

O ensaio de Microdureza Vickers foi baseado na resistência que o material ofereceu à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de  $136^\circ$  (indentador), sob carga de 1000 gramas-força (1kgf), por 30 segundos para cada indentação.

O equipamento utilizado para a medição da Microdureza Vickers foi um Microdurômetro Micromet 2004 da marca Buehler. A norma utilizada foi ASTM C 1327-99, a qual fornece o método de teste padrão para a obtenção da dureza Vickers de cerâmicas avançadas.

Os corpos de prova foram cortados, embutidos a frio e posteriormente lixados com lixas para acabamento de granulometrias de 70, 40 e 20 e polidos com pastas de diamantes na seqüência de 15, 9, 6 e 3 e 1 de granulometria. As impressões (indentações) obtidas foram observadas em microscópio eletrônico no próprio microdurômetro.

A microdureza do material foi calculada pela equação:

$$HV = 1,8544 \frac{P}{d^2} \quad (4)$$

Hv= Dureza Vickers (GPa)

P= Carga Aplicada(N)

d = media aritmética do comprimento das duas diagonais (mm).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 DENSIDADE RELATIVA DAS CERÂMICAS SINTERIZADAS

Os valores de densidade relativa das cerâmicas sinterizadas são mostrados na Tabela 4.1.

Analisando a **Tabela 4.1** podemos observar que os valores de densidade relativa são superiores a 89 %. Quando da diferentes temperaturas as variações foram muito pequenas para as temperaturas de 1200 °C e 1300 °C (89-92). Fato observado é que com o aumento da quantidade de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 3Y-TZP no sistema na temperatura de 1200 °C as amostras sofreram uma leve redução da densidade relativa de 89 para 91 %, enquanto que para a temperatura de 1300 °C a densidade aumentou levemente de 89 para 92. Resultado diferente foi observado na amostra quando da adição de 5 % de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 5% de 3Y-TZP na temperatura de 1300 °C, onde ao retirar do forno a amostra sofreu fratura instantânea não possibilitando análise de suas propriedades. Isso pode ser devido à transformação martensita causada pelo choque térmico.

**Tabela 4.1** - Valores das densidades relativas das amostras sinterizadas.

Temperatura (°C)	Amostra	Densidade Relativa
1200	I	91 ± 0,14
	II	91 ± 0,16
	III	90 ± 0,20
	IV	89 ± 0,23
1300	I	
	II	89 ± 0,12
	III	91 ± 0,24
	IV	92 ± 0,28

## 4.2 ANÁLISE DAS FASES CRISTALINAS NAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

Nos difratogramas de raios-X das amostras sinterizadas identificou-se a formação de uma nova fase, a ortorrômbica, com estrutura diferente, das tetragonal ou cúbica, geralmente encontradas na zircônia dopada com Ítria ( $Y_2O_3$ ), Céria ( $CeO_2$ ), composto de terra raras ( $CTR_2O_3$ ) entre outros. De forma diferente de outros óxidos dopantes, a  $Nb_2O_5$  promove a estabilização do  $ZrO_2$ , através de um processo químico formando um composto ortorrômbico e não solução sólida substitucional. De acordo com Roberval fase ortorrômbica aumenta com o aumento do teor de  $Nb_2O_5$  obtendo-se a quantidade estequiométrica para esta fase na concentração de 11,1% de nióbia. [18]

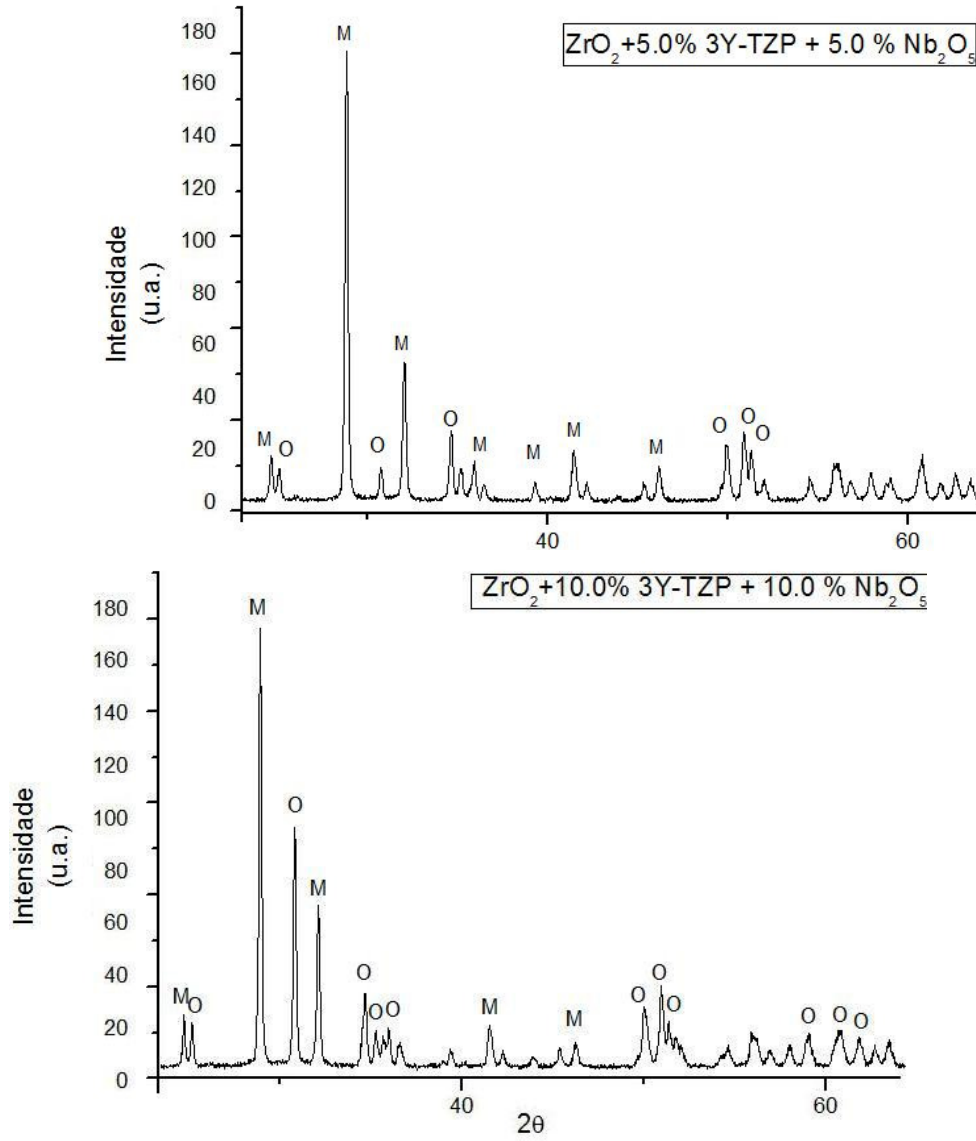
Com o aumento da concentração de  $Nb_2O_5$  e 3Y-TZP é possível observar uma redução da fase monoclinica majoritária nos pontos (duplete) 28 e 30° e o aparecimento da fase ortorrômbica ( $Zr_6Nb_2O_{17}$ ) no sistema.

A zircônia dopada com nióbia apresenta três (tripletes) pontos 35 , 50 , e 60° característicos da fase ortorrômbica.

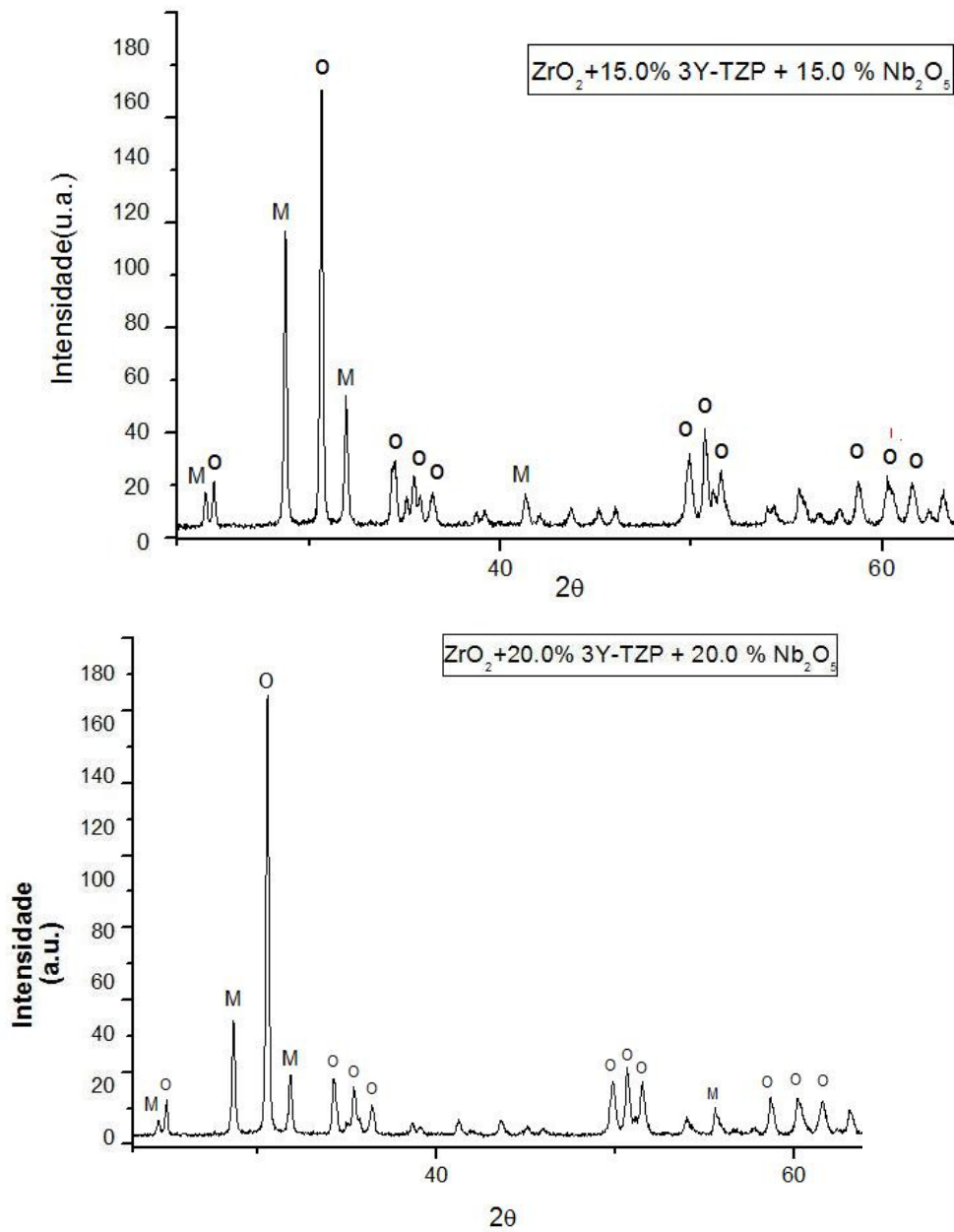
As **Figuras 4.1 e 4.2** mostram os difratogramas de raios X das composições sinterizadas 1200 °C e 1300 °C durante 3 horas. Analisando os difratograma da amostra I (5 %  $Nb_2O_5$  e 5% 3Y-TZP) sinterizada na temperatura de 1200 °C podemos observar a existência da presença majoritária da fase monoclinica da zircônia. Porém, com o aumento da quantidade de  $Nb_2O_5$  e 3Y-TZP os picos da fase ortorrômbica aparecem. Isto pode ser constatado, conforme os difratogramas de raios-X, pela variação da intensidade dos picos característicos de cada fase cristalina, principalmente nos picos situados na região entre 26 e 32°. Nessa região, a fase ortorrômbica tem o seu pico de maior intensidade no ângulo de difração em aproximadamente 30°, enquanto que a fase monoclinica da zircônia tem os seus dois picos de maiores intensidade em 28 e 32°. A fase ortorrômbica aumenta a sua presença nas amostras à medida que a adição de  $Nb_2O_5$  e 3Y-

TZP é aumentada na mistura com a zircônia monoclínica. As difrações realizadas nas amostras sinterizadas em 1200 °C apresentaram o mesmo comportamento das cerâmicas sinterizadas em 1300 °C. Isso pode ser observado nas **Figuras 4.3 e 4.4**, onde se apresenta os picos característicos da fase ortorrômbica, com o pico de maior intensidade a 30° e os três picos (tripletes) em 35, 50 e 60°, os são definidos em função do aumento do teor Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 3Y-TZP, fato que indica a maior presença desta fase. Para as duas temperaturas utilizadas é possível observar que a fase ortorrômbica aparece em função do aumento de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 3Y-TZP, sendo mais bem definida para a temperatura de 1300 °C. Nessa temperatura há uma maior definição dos picos característicos da fase ortorrômbica, como conseqüência do aumento da cristalinidade.

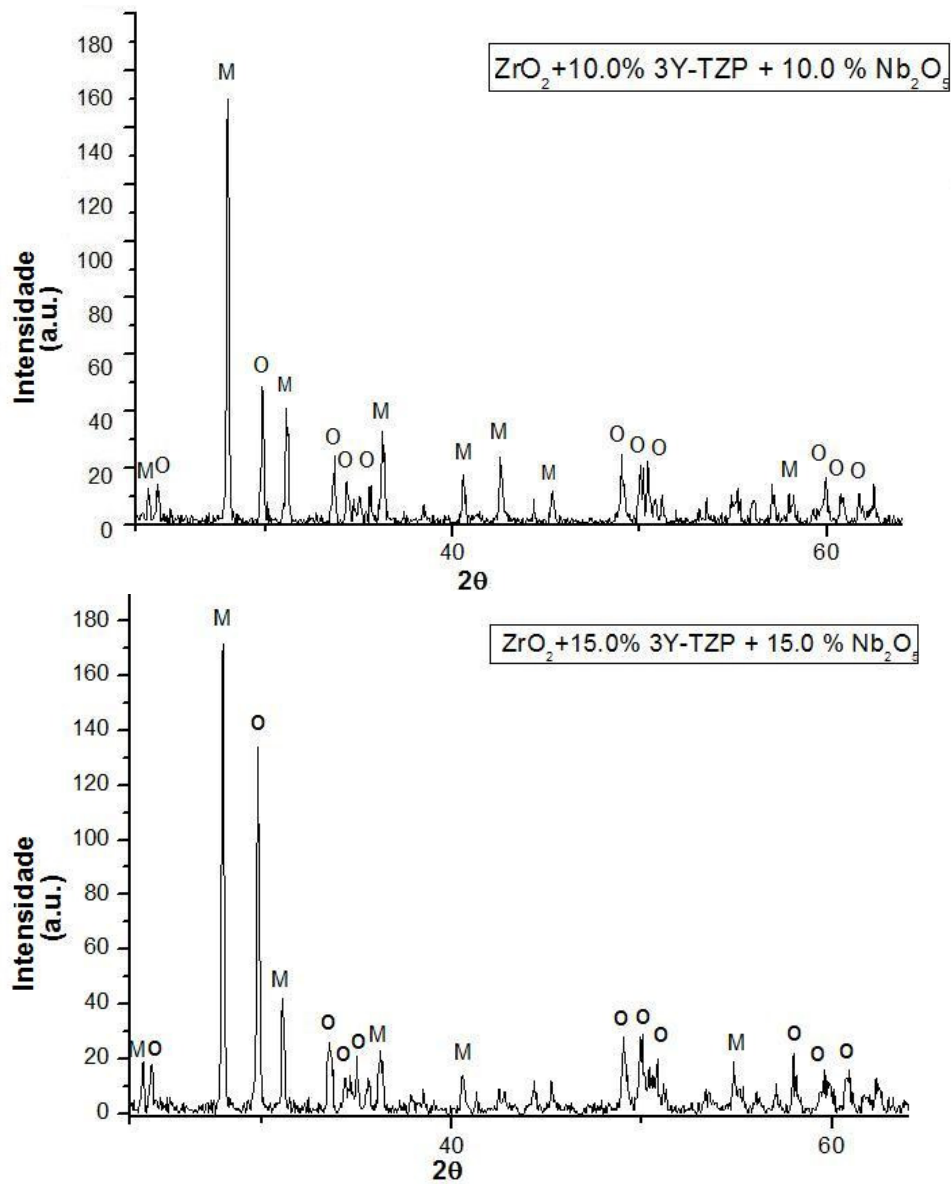




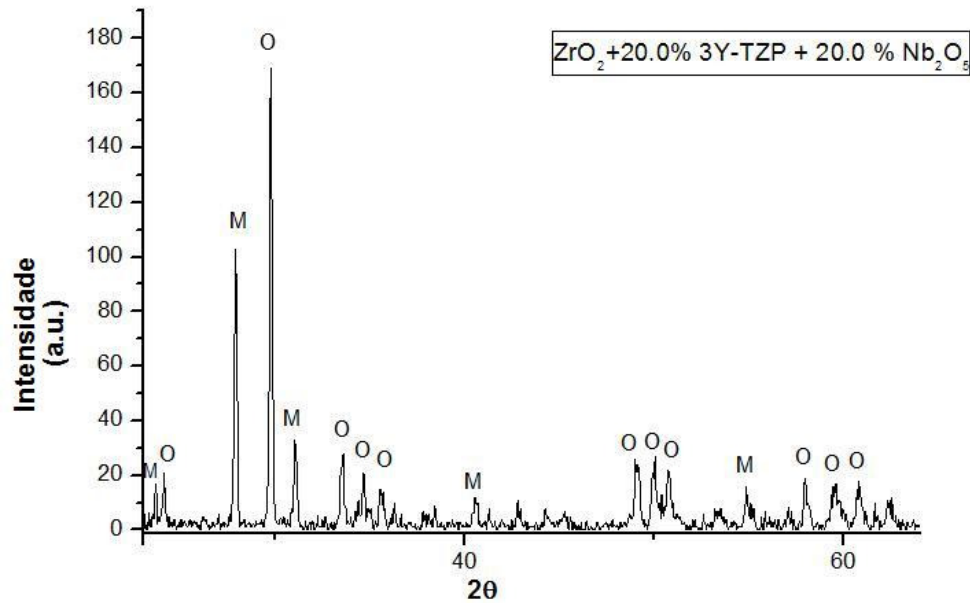
**Figura 4.1** - Difratoogramas de raios X das cerâmicas I) e II) sinterizadas a 1200°C.



**Figura 4.2 -** Difratomogramas de raios X das cerâmicas III) e IV) sinterizadas a 1200°C.



**Figura 4.3** - Difractogramas de raios X das cerâmicas II) e III) sinterizadas a 1300°C.



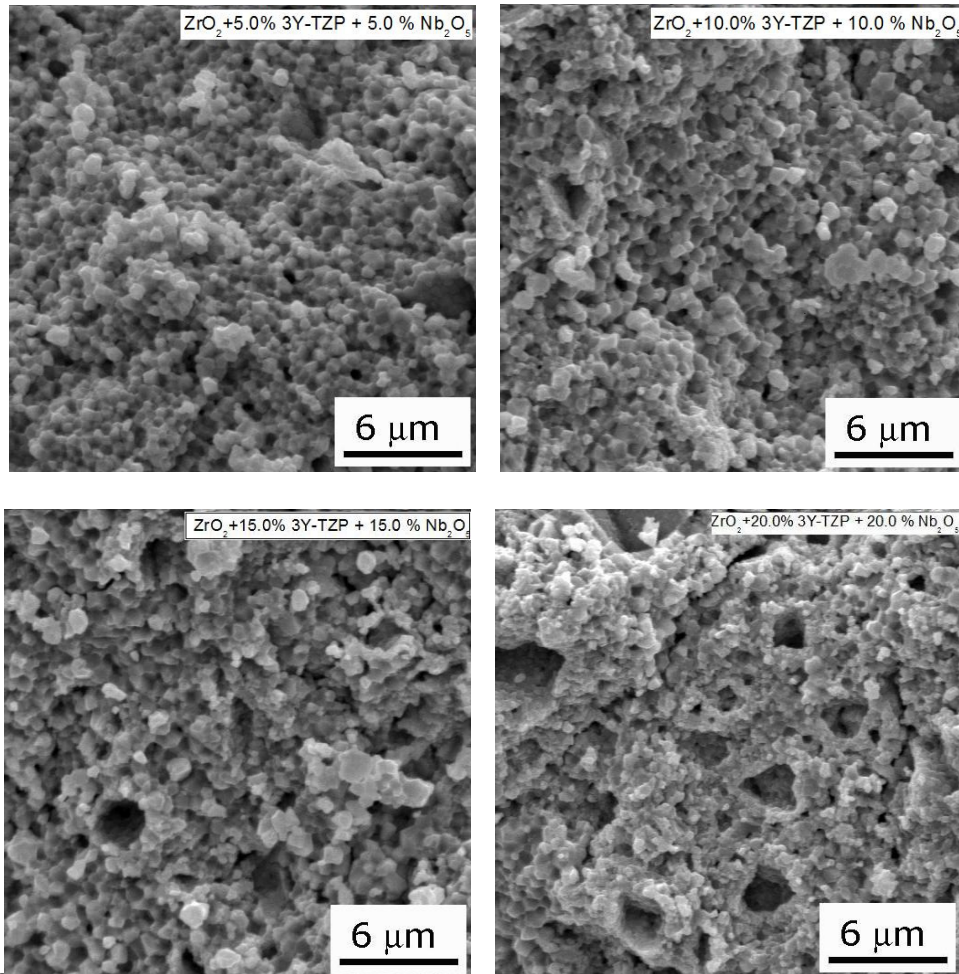
**Figura 4.4** - Difratoograma de raios X das cerâmica IV sinterizadas a 1300°C.

#### 4.3- ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

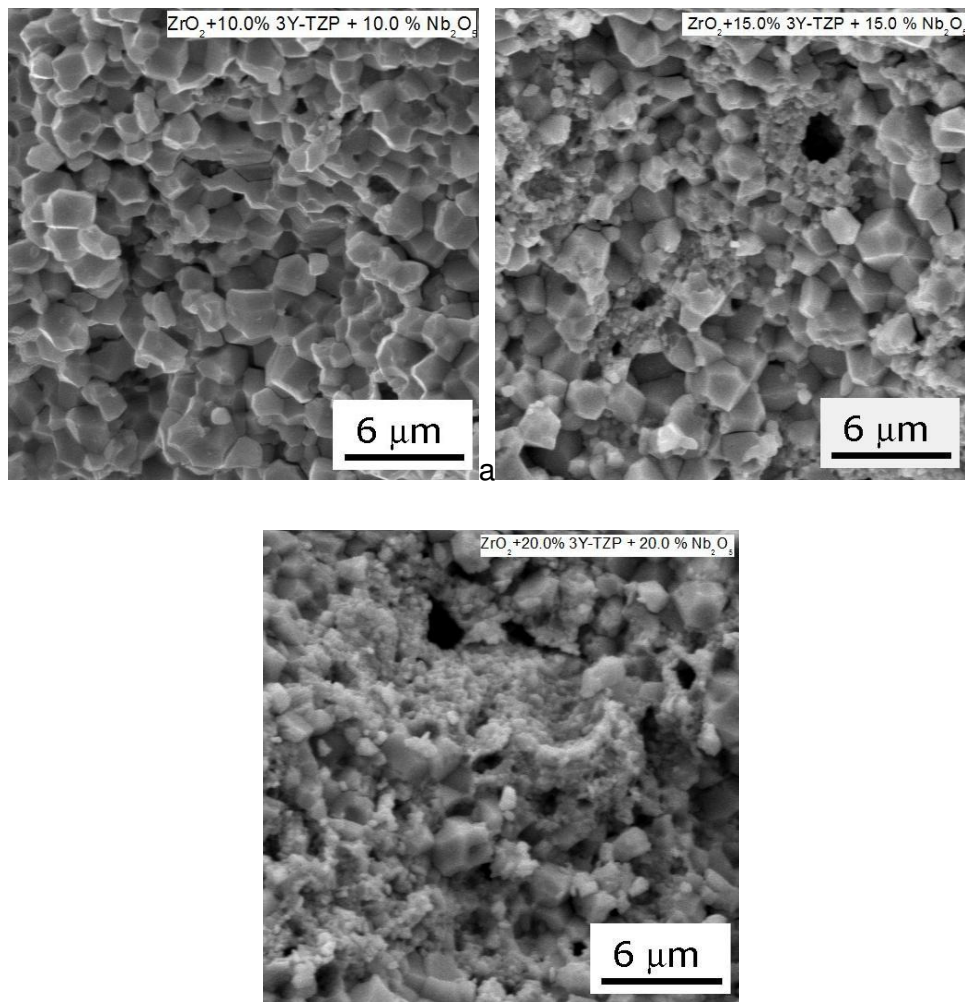
A análise da microestrutura foi realizada após fraturas das amostras. De uma maneira geral podemos observar pequenas partículas sobre a superfície de fratura das amostras podendo ser consideradas como partes remanescentes do processo (fragmentos da fratura). Analisando as micrografias das amostras sinterizadas a 1200 °C e 1300 °C (Figuras 4.5-4.6). Nas sinterizadas a 1200 °C podemos observar uma estrutura com pequenos grãos, isso devido a baixa temperatura, enquanto nas amostras sinterizadas a 1300 °C é possível observar a influencia da temperatura na microestrutura das amostras. Mas na temperatura de 1300 °C é possível observar algumas regiões com concentrações de pequenos grãos característico do estagio intermediário no processo de sinterização por fase sólida. Em uma análise

geral todas as micrografias apresentaram características individuais, mas é possível observar que com o aumento da quantidade de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e n-PZT-3Y houve um aumento na quantidade de poros. Quanto ao tamanho de grãos a adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e n-PZT-3Y promoveu um retardo no crescimento de grãos, que provavelmente ocorreu pelo retardo dos mecanismos difusionais durante a sinterização. Nas amostras sinterizadas em  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , o aumento da adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e n-PZT-3Y promoveu uma redução no tamanho de grãos, e a na amostras III e IV observou-se regiões com distribuição de grãos irregulares com notável aumento da porosidade.

Com a análise das fases cristalinas nos corpos cerâmicos pode se relacionar que os grãos crescem de maneira regular quando da maior existência da fase monoclinica. Quando ocorre redução da fase monoclinica em detrimento da estabilização da fase ortorrômbica, o crescimento dos grãos ocorreu de forma irregular. Todas as micrografias apresentam poros e esses são proporcionais ao aumento da adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , independente das temperaturas utilizadas. As porosidades dominantes observadas são intergranulares e com tamanhos diferentes.



**Figura 4.5-** Fotomicrografias das superfícies de fratura das amostras I, II, III, e IV sinterizadas a 1200 C



**Figura 4.6** - Fotomicrografias das superfícies de fratura das amostras II, III, e IV sinterizadas a 1300°C.

## 5. CONCLUSÃO

O objetivo de obter cerâmicas parcialmente nanoestruturadas em função da quantidade de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi alcançado com sucesso através de controle dos parâmetros de sinterização e uso do processo de moagem de alta energia. Portanto as cerâmicas obtidas nesse projeto podem ser produzidas e otimizada para promissoras aplicações em diversos seguimentos espaciais.

O uso do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  no sistema pode promover obtenção de cerâmicas porosas, sendo necessário uso de um dopante que promova leva a estabilização da fase tetragonal e um controle da quantidade de oxido de nióbio.



## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] STEVENS, in **Engineered Materials Handbook**, Vol. 4, Ceramics and Glasses. Ed. S. J. Schneider, Jr., ASM International, EUA (1991).
- [2] HANNINK, R.H.J.; KELLY, P.M.; MUDDLE, B.C., **J. Am. Ceram. Soc.** **83**, 2000, 461p.
- [3] ALMEIDA, D. S.; SILVA, C.R.M.; Nono, M.C.A.; CAIRO, C.A.A. **EB-PVD TBCs of Zirconia Co-doped with Yttria and Niobia, a Microstructural Investigation**, S. J. Campos, 2005.
- [4] NONO, M.C.A., **Cerâmicas à base de zircônia tetragonal policristalina do sistema CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Ce-TZP)**, Tese de doutorado. ITA-CTA, S.J. Campos - SP, 1990,
- [5] SCARDI, P., LEONI, M., BERTINI, L., et al, 1997, "**Residual stress in partially-stabilised-zirconiaTBCs: experimental measurement and modeling**", *Surface and Coatings Technology*, v. 94-95, pp. 82-88.
- [6] Silva, C. S. "**Nióbio**". Balanço Mineral Brasileiro, 2001. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/niobio.pdf> Acesso em : 21 mai. 2010.
- [7] SOUZA, J. V. C.; NONO, M. C. A.; MINEIRO, S. L. , **Effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on microstructure and crystalline phase zirconia ceramics**, Congresso da Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais (SBPMat 2006), Florianópolis - SC. Anais do SBPMat 2006.
- [8] STEVENS, R., **An introduction to zirconia: Zirconia and zirconia ceramics**. 2nd Ed Twickenham: Magnesium elektrum, 1986, (Magnesium Elektron Publications, n113).
- [9] Feighery & Irvine, 1999.
- [10] Raghavan, S.; Wang, H.; Porter, W. D.; Dinwidde, R. B.; Mayo, M. J. **Thermal properties of zirconia co-doped with trivalent and pentavalent oxides**. *Acta Materialia*, v. 49, n.1, p. 169-179, 2001.

- [11] STEVENS, R., **An introduction to zirconia: Zirconia and zirconia ceramics**. 2nd Ed Twickenham: Magnesium elektrum, 1986, (Magnesium Elektron Publications, n113).
- [12] GREGORI, G., BURGER, W., SERGO, V. **Piezo-spectroscopic analysis of the residual stress in zirconia-toughened alumina ceramics: the influence of the tetragonal-to-monoclinic transformation**. Materials Science and Engineering A271, p. 401-406, 1999.
- [13] ESQUIVIAS, L., BARRERA-SOLANO, C., PINERO, M., et al., 1996, **“Short-range order of yttria doped zirconia powders studied by X-ray absorption (II)”**, *Journal of Alloys and Compounds*, v.239, pp. 71-76.
- [14] RICHERSON, W. D. **Modern Ceramic Engineering**, 3 ed., New York, Taylor and Francis Group. 2006.
- [15] DENRY, I., KELLY, J.R., 2007, **“State of the art of zirconia for dental applications”**, *Journal of Dental Material*, v. 24, pp. 299-307.
- [16] ROTH, R.S., WANING, J.L., BROWNER, WS., PARKER, H.S. Nat Bur Stand(US) Spec. Publ, n 364, 1972
- [17] GARCIA, D. E. **A zircônia, sua estabilização com ítria e com nióbia e seu uso para elaboração de compostos cerâmicos**. Tese de Doutorado – UFSCar, São Carlos, 1993.
- [18] STEFANI, R., **Estabilização da zircônia com niobia através da síntese de um composto de estrutura ortorrômbica**. Dissertação de Mestrado – UFSCar, São Carlos, 1993.
- [19] SILVEIRA, F. C, **Caracterização da microestrutura e das propriedades mecânicas de cerâmicas de zircônia parcialmente nanoestruturadas em função da quantidade de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para aplicações espaciais**. Relatório de Iniciação Científica - LAS-INPE, S. J. Campos - SP, 2009.
- [20] VAN VLACK, L. H. **“Princípios de ciência dos materiais”**, In: Editora Edgard Blucher; São Paulo 1973.