



Ministério da
Ciência e Tecnologia



**CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA E DAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA
PARCIALMENTE NANOESTRUTURADAS EM FUNÇÃO DA
QUANTIDADE DE Nb₂O₅ PARA APLICAÇÕES ESPACIAIS.**

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

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

E-mail: ycferreira@alunos.eel.usp.br

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

E-mail: maria@las.inpe.br

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

E-mail: vitor@las.inpe.br

COLABORADOR

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

INPE

São José dos Campos

JULHO DE 2011

**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 Nb₂O₅ PARA APLICAÇÕES ESPACIAIS.**

Autor: Yuri Carvalho Ferreira

Iniciação Científica na área de Engenharia e Tecnologias Espaciais,

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo de Andrade Nono.

Co-Orientador: Dr. José Vitor Candido de Souza

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dr^a. 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 Dr. João Paulo Barros Machado, pela análise dos difratogramas de raios-X.

À técnica Maria Lúcia Brison pela simpatia e análise das micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

À Egidia Rosa, pelo suporte e informações sobre o PIBIC/INPE/CNPq.

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. Paulo Suzuki, pelo apoio ao projeto e disponibilização da infra-estrutura necessária para a utilização do difratômetro de raios-X.

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

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

O desenvolvimento de tecnologias nacionais é de fundamental importância para estratégias econômicas do país. Nessa direção, os materiais cerâmicos são promissores para diversas aplicações nas áreas de engenharia, medicina, odontologia, entre outras. Também a área estratégica nacional tem dado grande atenção às pesquisas em cerâmicas avançadas. Nesse contexto, as cerâmicas de zircônia (ZrO_2) se apresentam como material de grande potencial para a indústria aeroespacial, por suas propriedades de resistência à corrosão e ao desgaste, dureza à quente e tenacidade à fratura.

A cerâmica de zircônia em temperatura ambiente pode apresentar três formas cristalinas: monoclinica, tetragonal e cúbica. A estabilização da fase tetragonal é de grande interesse científico, devido à sua transformação tetragonal para monoclinica durante solicitações externas. Entretanto, para a obtenção dessa fase, faz-se necessário o uso de dopantes e temperatura, os quais promovem mudanças na microestrutura. Esse trabalho busca a investigação de cerâmicas do sistema zircônia-nióbia (ZrO_2 - Nb_2O_5), utilizando moagem de alta energia, com ênfase na compactabilidade e na sinterabilidade desses materiais. Foram desenvolvidas quatro composições utilizando ZrO_2 microestruturadas com quantidades de 5, 10, 15, 20 wt % de μ - Nb_2O_5 e n-PZT- 3Y. Essas composições foram sinterizadas nas temperaturas de 1200 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min e patamar de 3 horas. As amostras foram caracterizadas quanto à Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e densidades relativas pelo método de Arquimedes. Dos resultados, observou-se que os valores de densidade relativa foram superiores a 90% D.T. e as fases estabilizadas foram diferentes da fase monoclinica, com aparecimento de um composto de fase ortorrômbica ($Nb_2Zr_6O_{17}$), com maior retenção dessa fase para a amostra com 20 wt% de nióbia.

De maneira geral, o objetivo de obter cerâmicas parcialmente nanoestruturadas em função da quantidade de Nb_2O_5 foi alcançado com sucesso em função dos parâmetros de sinterização e do processo de moagem.

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<i>Figura 2.1 - Estrutura cristalina da zircônia monoclinica.</i>	17
<i>Figura 2.2 - Estrutura cristalina da zircônia monoclinica.</i>	18
<i>Figura 2.3 - Estrutura cristalina da zircônia cúbica.</i>	19
<i>Figuras 3.1 e 3.2 – Difractogramas de raios-X da zircônia monoclinica e da nióbia.</i>	24
<i>Figura 3.3– Difractograma de raios-X da zircônia parcialmente estabilizada</i>	25
<i>Figuras 3.4 e 3.5 – Fotomicrografias dos pós de partida zircônia micrométrica e n-PZT- 3Y (5,2%)</i>	26
<i>Figura 3.6– Fotomicrografia dos pós de partida – Nióbia</i>	26
<i>Figura 3.7 - Fluxograma geral.</i>	29
<i>Figura 4.1 - Difractogramas de raios X da amostra I</i>	34
<i>Figura 4.2 - Difractograma de raios X da amostra II</i>	34
<i>Figura 4.3- Difractograma de raios X da amostra III</i>	35
<i>Figura 4.4 - Difractograma de raios X da amostra IV</i>	35
<i>Figura 4.5- Fotomicrografias das amostras I e II sinterizadas a após moagem de alta energia.</i>	36
<i>Figura 4.6- Fotomicrografias das superfícies de fratura das amostras III e IV após moagem de alta energia</i>	37
<i>Figura 4.7-- Difractograma de raios-X da amostra I, sinterizada a 1200^oC</i>	39
<i>Figura 4.8 - Difractograma de raios X da amostra II, sinterizada a 1200^oC</i>	40
<i>Figura 4.9- Difractograma de raios X da amostra III, sinterizada a 1200^oC</i>	40
<i>Figura 4.10- Difractograma de raios X da amostra IV, sinterizada a 1200^oC</i>	41
<i>Figura 4.11- Fotomicrografias das superfícies de fratura das amostras I e II, sinterizadas a 1200^oC</i>	42
<i>Figura 4.12- Fotomicrografias das superfícies de fratura das amostras I e II, sinterizadas a 1200^oC</i>	43

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)...	24
Tabela 4.1 - Valores das densidades relativas das amostras sinterizadas.....	38

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 Commitee 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 ₂ O ₅	Nióbia ou Óxido de Nióbio
Cu-K _α	Radiação característica em análises de raios X
MgO	Óxido de Magnésio
CeO ₂	Óxido de Cério
Y ₂ O ₃	Ítria ou Óxido de Ítrio
d	Distância
°C	Temperatura em graus Celsius
MPa	Megapascal
min.	Minutos
nm	Nanômetros
n	Nanométrico
μm	Micrômetros
μ	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	
1. Introdução	10
2. Revisão Bibliográfica	13
2.1 Aplicações de Materiais Cerâmicos nas Indústrias Espaciais	13
2.2 Óxido de Nióbio	14
2.3 Cerâmicas de Zircônia	15
2.3.1 Estruturas cristalinas da zircônia	15
2.3.1.1 Zircônia monoclinica	16
2.3.1.2 Zircônia tetragonal	18
2.3.1.3 Zircônia monoclinica tetragonal policristalina	19
2.3.1.4 Zircônia cúbica	19
2.3.2 Transformação martensítica (T-M)	20
2.4 Compósitos à base de zircônia e nióbia	22
2.5 PROCESSAMENTO DE PÓS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA	22
3. Materiais e Métodos	23
3.1 Materiais utilizados	23
3.1.2 Características das fases presentes nos pós de partida	24
3.1.3 Características da morfologia dos pós de partida	26
3.2 Procedimentos Experimentais	27
3.3 Moagem dos pós em moinho de alta energia	27
3.4 Compactação das amostras por prensagem uniaxial	28

3.5	Compactação das amostras por prensagem isostática	28
3.6	Densidade relativa das cerâmicas sinterizadas	30
3.7	Densidade relativa das cerâmicas sinterizadas	30
3.8	Análise por difração de raios-X	31
3.9	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	32
4.	Resultados e Discussões	33
4.1	Análise por difração de raios-X das amostras de pós após moagem de alta energia	33
4.2	Análise por microscopia eletrônica de varredura das amostras de pós após moagem de alta energia	36
4.5	Densidade Relativa das Cerâmicas Sinterizadas	37
4.2	Análise das fases cristalinas nas amostras sinterizadas	38
4.3-	Análise por Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	41
5.	Conclusão	44
6.	Referencias Bibliograficas	45

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 durante o referido período 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 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 Oxido 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 monoclínica, 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: monoclínica, tetragonal e cúbica. A fase monoclínica 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 monoclínica, 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) HfO_2 , o qual é tão similar a zircônia em estrutura e propriedades químicas, que tem pequeno efeito nas aplicações da zircônia [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].

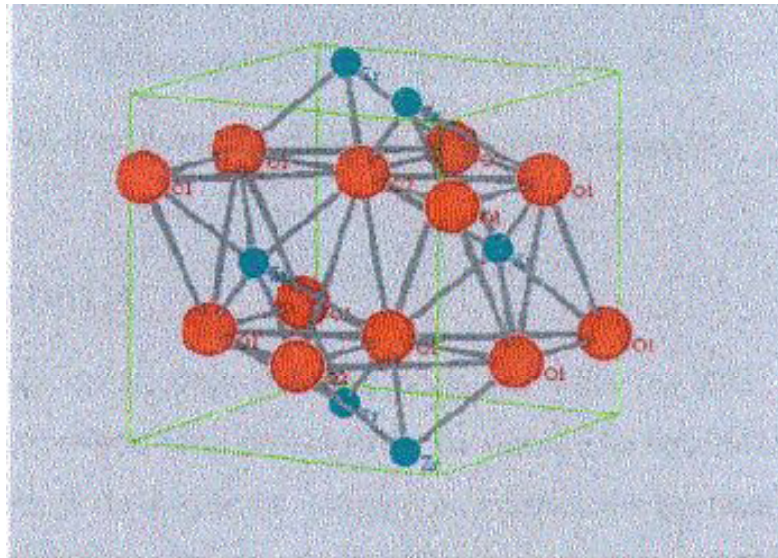


Figura 2.1 - Estrutura cristalina da zircônia monoclinica.

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

2.3.1.2 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° .

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.

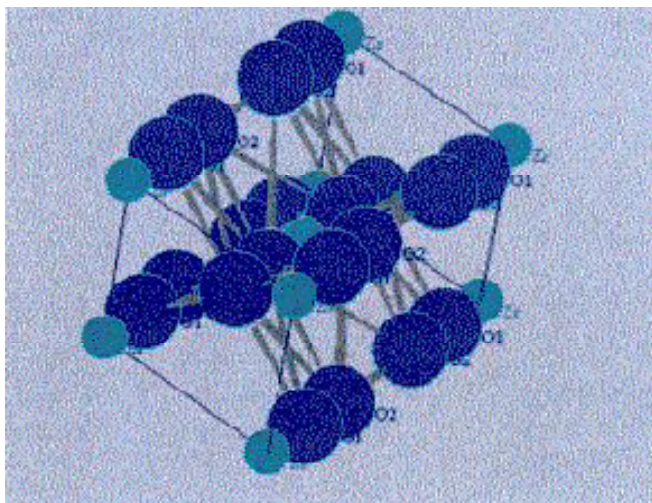


Figura 2.2 - Estrutura cristalina da zircônia monoclinica.

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

2.3.1.3 Zircônia 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 zircônia 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.

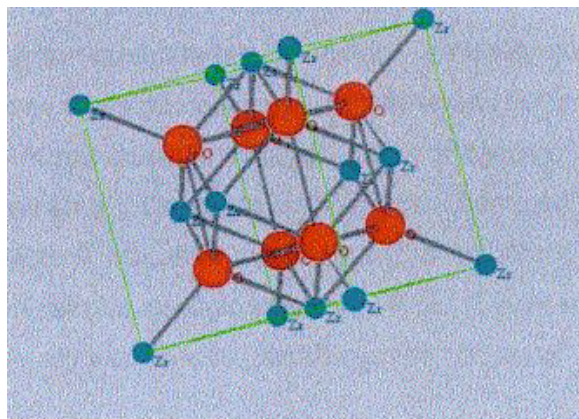


Figura 2.3 - Estrutura cristalina da zircônia cúbica.

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

2.3.2 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, CeO₂, Nb₂O₅, Y₂O₃ 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 militar, onde a quantidade transformada não depende do tempo, para uma dada temperatura, uma fração da fase original se transforma rápido, 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_s) que, para monocristais de ZrO₂ ou corpos densos de ZrO₂ policristalina, situa-se entre 950 e 850 °C. O valor de M_s é influenciado por diversos parâmetros, tamanho, formato e localização (inter ou intragranular) das partículas de ZrO₂, quantidade de óxidos estabilizadores, diferença de coeficiente de dilatação térmica, e outros [4].

A característica mais importante do sistema ZrO_2 - Y_2O_3 é o decréscimo da temperatura de transformação tetragonal-monoclínica 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).

2.4 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.

Em 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 [16-19].

2.5 PROCESSAMENTOS DE POS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA

A moagem de alta energia é uma técnica de fase sólida usada para a preparação de pós ultrafinos [20], devido a natureza dos pós que podem ser fragmentados durante o processo, e ter o tamanho de partícula continuamente reduzido [21]. Interesses científicos e tecnológicos são motivados pelas melhorias na sinterabilidade, e homogeneidade dos corpos [23]. Nos casos das cerâmicas a base de zircônia existem casos relatados na literatura, que outros fenômenos podem ocorrer durante o processo de moagem de energia como por exemplo: formação de solução sólida, mudança estrutural de fase e amorfização [23-25]. Corpos cerâmicos de zircônia nanoestruturadas foram sintetizadas por Xue et al, e Kong et al, e apresentaram melhores propriedades mecânicas quando comparadas a moagem convencional [27-28]. A redução do tamanho de grão é devida a transferência de energia cinética das bolas ao pó. Dessa forma a energia cinética é uma função da massa e da velocidade das

bolas, sendo assim as bolas dos moinhos de alta energia são feitas preferencialmente de materiais densos como aço, carbeto de tungstênio, zircônia, e alumina [29]

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Para este trabalho foram utilizados os seguintes pós de partida, para preparação das composições, Tabela 3.1:

- 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 $\mu\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (Compania Brasileira de Metalurgia e Mineração -CBMM).

Foram preparadas quatro composições utilizando os respectivos pós de partida, conforme pode ser observado na Tabela 3.1:

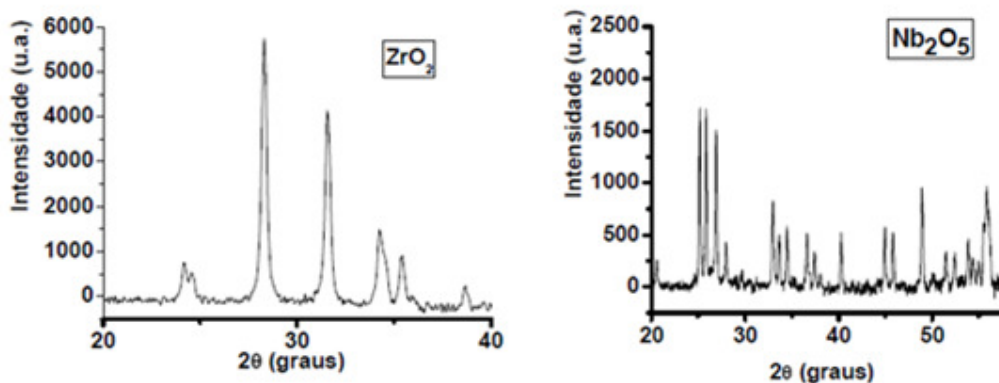
Tabela 3.1 - Composição das amostras produzidas neste trabalho (em peso: g).

Amostra	ZrO ₂	Nb ₂ 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

3.1.2 CARACTERÍSTICAS DAS FASES PRESENTES NOS PÓS DE PARTIDA

Os materiais utilizados são os mesmos já usados em recente trabalho de iniciação científica do bolsista de Iniciação Científica, Fabio Cabral Silveira, apresentando os respectivos difratogramas de raios-X e análise por Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV) dos pós de partida [19].

As figuras 3.1- 3.3 mostram os difratogramas de raio-x dos pós de partida.



Figuras 3.1 e 3.2 – Difratogramas de raios-X da zircônia monoclínica e da nióbia
 Fonte: extraído de Silveira (2009) [19].

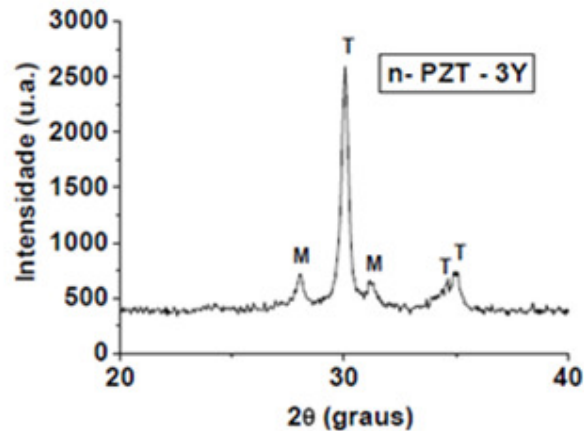


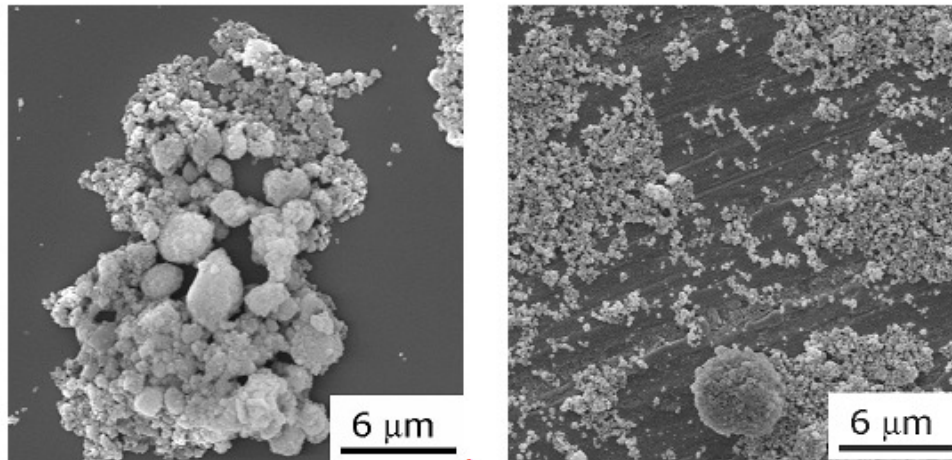
Figura 3.3– Difratoograma de raios-X da zircônia parcialmente estabilizada

Fonte: extraído de Silveira (2009) [19].

De acordo com SILVEIRA (2009), os difratogramas de raios-X mostram as fases presentes nos materiais de partida. Zircônia micrométrica com fase monoclinica, nióbia micrométrica com fase monoclinica, e zircônia nanométrica parcialmente estabilizada com ítria (PZT-3Y). Nas figuras 3.1-3.3 é observado que dentro do limite de detecção do difratômetro de raios-X, não há contaminação dos materiais de partida. Na figura 3.3 (PZT-3Y) pode ser observado uma considerável quantidade de zircônia monoclinica não transformada, que após a sinterização a 1200 °C, esse percentual de fase monoclinica, se transforma totalmente em tetragonal, pois há temperatura, tempo, taxas de resfriamento e teores de Y_2O_3 suficientes para estabilização total da zircônia tetragonal em temperatura ambiente[19].

3.1.3 –CARACTERÍSTICAS DA MORFOLOGIA DOS PÓS DE PARTIDA

Nas figuras 3.4 a 3.6 podem ser observados as fotomicrografias dos pós obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em recente trabalho [19]. Nas figuras 3.4 a 3.6 pode se observar que os pós de partida possuem diferentes tamanhos, conforme citado no item 3.1.2.



Figuras 3.4 e 3.5 – Fotomicrografias dos pós de partida zircônia micrométrica e n-PZT-3Y (5,2%)

Fonte: extraído de Silveira (2009) [19].

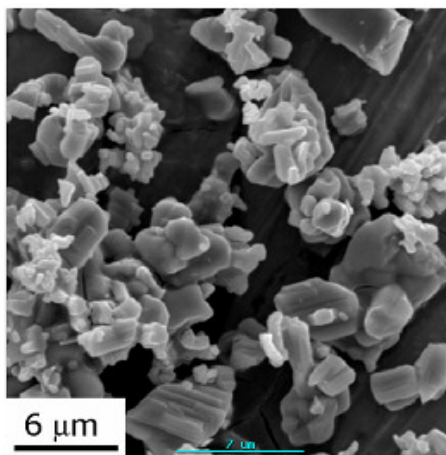


Figura 3.6– Fotomicrografia dos pós de partida – Nióbia

Fonte: extraído de Silveira (2009) [19].

3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

No processamento e na caracterização das misturas dos pós cerâmicos foram utilizados equipamentos e técnicas experimentais desenvolvidas no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS/CTE/INPE).

[Neste Trabalho foram realizadas atividades científicas e tecnológicas, relacionadas aos processamentos e caracterizações dos materiais desenvolvidos, conforme pode ser visto na Figura 3.7.]

3.3 MOAGEM DOS PÓS EM MOINHO DE ALTA ENERGIA

No processamento por moagem de alta energia foi utilizado um pote de moagem e esferas de zircônia com objetivo de evitar contaminação. Nesse processo o disco de suporte e o pote de moagem realizam o movimento de rotação em direções opostas. Dessa forma forças centrífugas agem alternadamente na mesma direção e em direções opostas. Isto resulta em um efeito de fricção, das bolas de moagem dentro do recipiente. A energia transferida pelo impacto das bolas na parede do recipiente é muitas vezes maior que a nos moinhos convencionais.

Nesse trabalho foi utilizado um moinho de alta energia Fritsch Pulverisette 6, com bolas de moagem de zircônia, velocidade de 300 RPM e tempo de moagem de 12 horas para todas as composições.

3.4 COMPACTAÇÃO DAS AMOSTRAS POR PRENSAGEM UNIAXIAL

Foram confeccionados corpos à verde utilizando matrizes cilíndricas com diâmetro de 8 mm. O pistão e as paredes da matriz foram lubrificadas com estearina para minimizar os efeitos do atrito durante a compactação. A prensagem uniaxial a frio foi realizado sob pressão de 120 MPa, por 30s, pressão máxima suportada pelo corpo à verde para 1,2g de pó por amostra.

3.5 COMPACTAÇÃO DAS AMOSTRAS POR PRENSAGEM ISOSTÁTICA

A etapa de compactação é considerada fundamental para o desenvolvimento de corpos cerâmicos de alta densidade. Numa primeira etapa, estudou diversos valores de carga nos corpos de prova, sendo que as pressões de compactação otimizadas de 300 MPa.

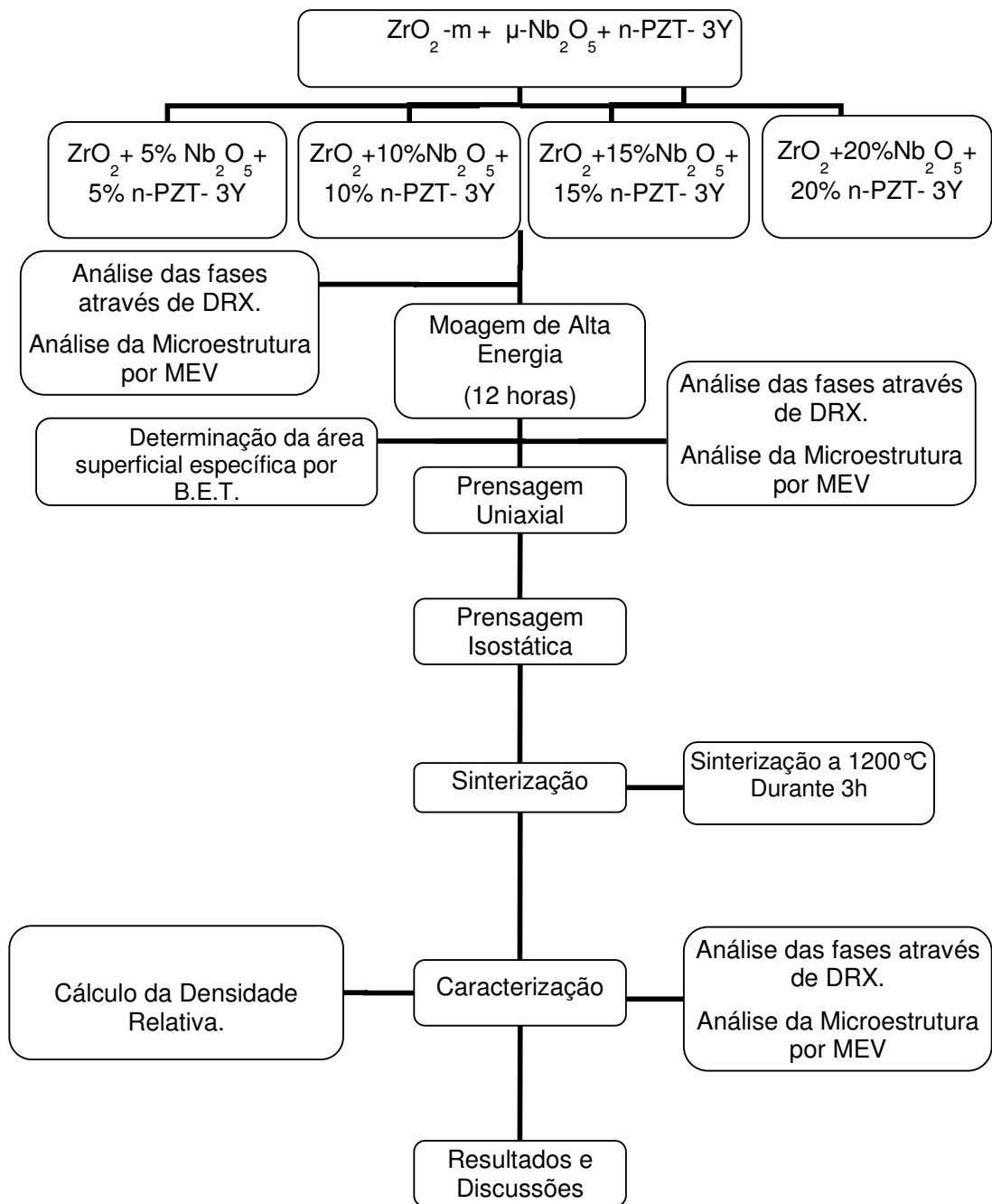


Figura 3.7 - Fluxograma geral.

3.6 DENSIDADE RELATIVA DAS CERÂMICAS SINTERIZADAS

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, com taxa de aquecimento fixa de 5 °C/min. e patamar de 180 minutos. Para o resfriamento das amostras utilizou-se a inércia do forno.

3.7 DENSIDADE RELATIVA DAS CERÂMICAS SINTERIZADAS

O cálculo da densidade relativa 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;

Pi = Massa da amostra imersa em água, depois de 2 h em ebulição e 24 h de repouso.

Pu = Massa da amostra úmida, medida após a M_i com a secagem da superfície, para retirada do excesso de água.

pa = Densidade aparente.

3.8 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As fases presentes nas amostras sinterizadas foram identificadas por difração de raios X, utilizando radiação Cu-K α 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 – PANalytical.

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 [33].

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

3.9 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada utilizando o método de fratura das amostras, com o objetivo de analisar a microestrutura das amostras, quanto a distribuição de grãos, poros e irregularidades indesejáveis, entre outros fatores que possam ter ocorrido durante o processamento 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 [33].

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

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS DE PÓS APÓS MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Analisando os resultados dos difratogramas obtidos após o processo de moagem de alta energia e comparando com os dos materiais de partida podemos concluir que não houve transformação de fase durante esse processo. Pode ser observado nos difratogramas das figuras 4.1 e 4.2, que os picos são característicos da fase monoclinica da zircônia, conforme a ficha cristalográfica JCPDS (00-37-1484). Entretanto nos difratogramas das figuras 4.3 e 4.4 é possível identificar um pico característico da zircônia da fase tetragonal no ângulo de 30° . Isto pode ser devido ao aumento da concentração de 3Y-TZP na composição dos corpos cerâmicos, conforme a ficha cristalográfica JCPDS (00-42-1164).

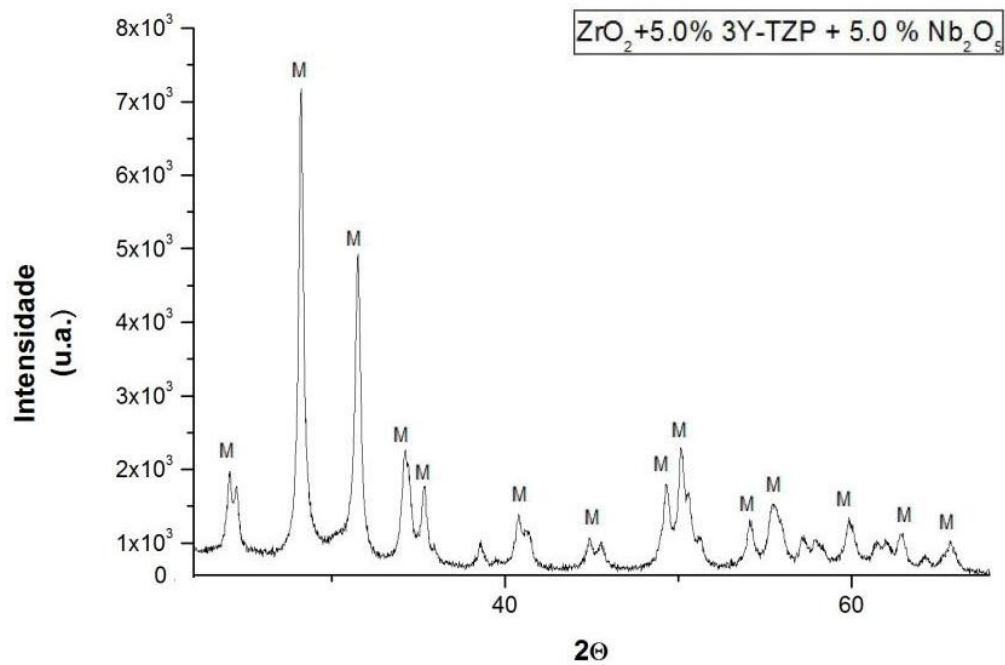


Figura 4.1 – Difratoograma de raios X da amostra I

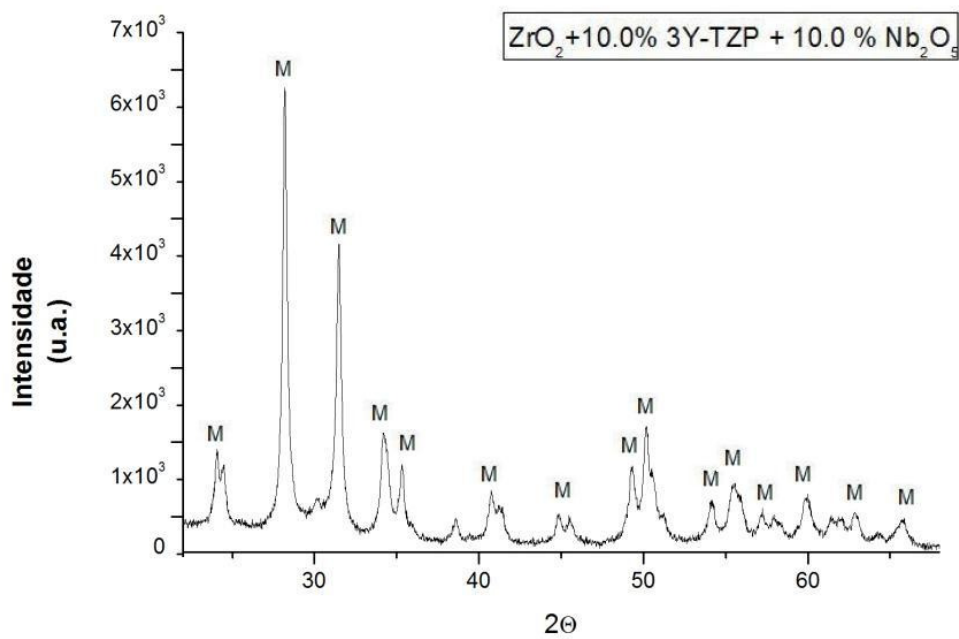


Figura 4.2 - Difratoograma de raios X da amostra II

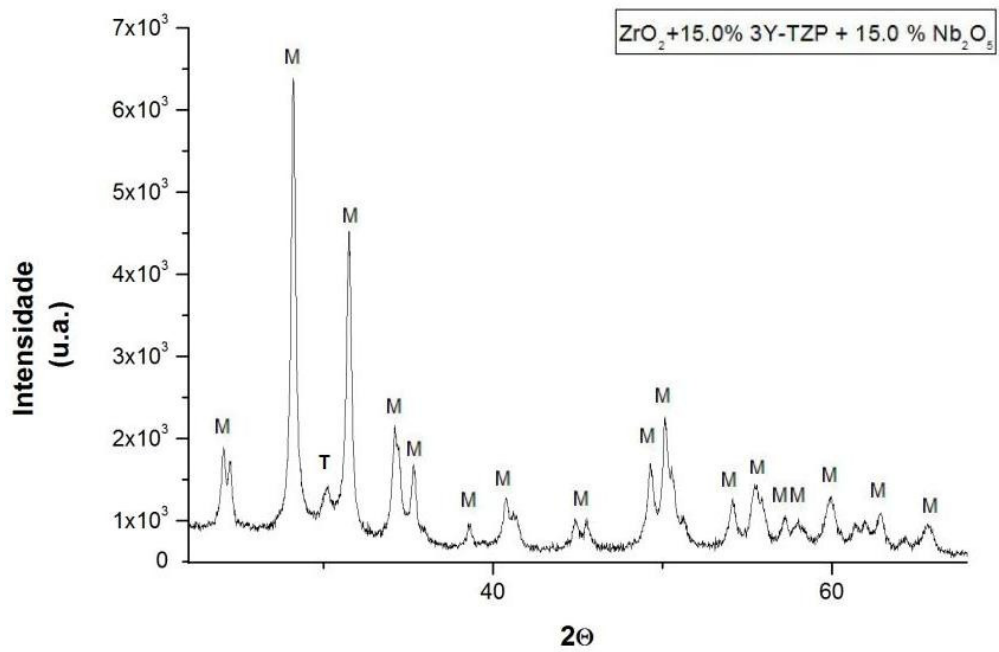


Figura 4.3 - Difratoograma de raios X da amostra III.

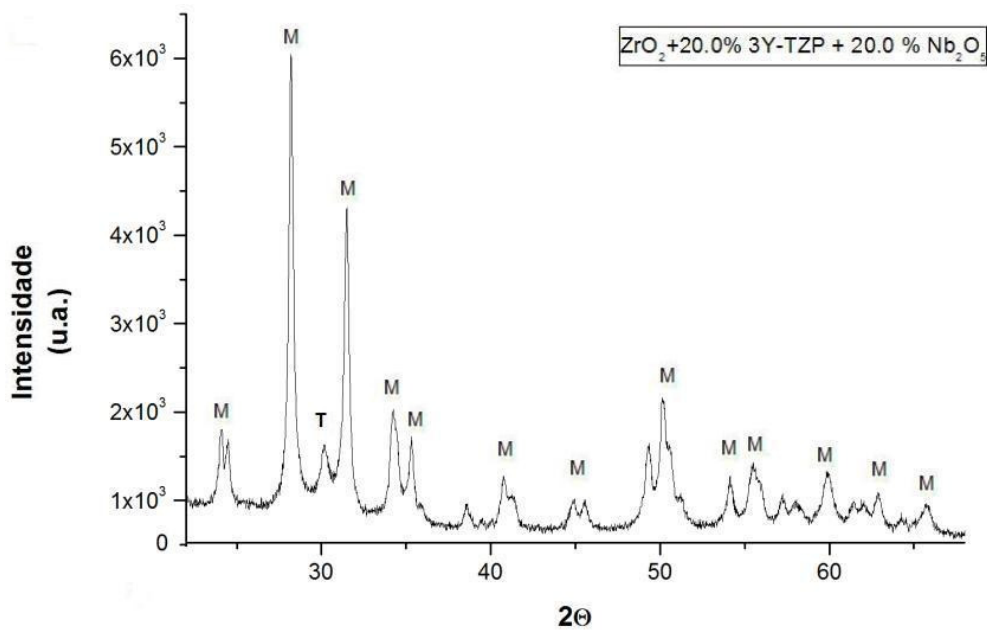


Figura 4.4 - Difratoograma de raios X da amostra IV.

4.2 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS DE PÓS APÓS MOAGEM DE ALTA ENERGIA.

Analisando os resultados das micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) após o processo de moagem de alta energia e comparando com os dos materiais de partida podemos concluir que houve importante redução no tamanho de partícula, conforme figura 4.5 e 4.6. Pode ser observado nessas micrografias que os pós se apresentam em forma de nuvens condensadas, características de pós nanoestruturados. Dessa forma podemos concluir que esses pós apresentam formas de materiais agregados.

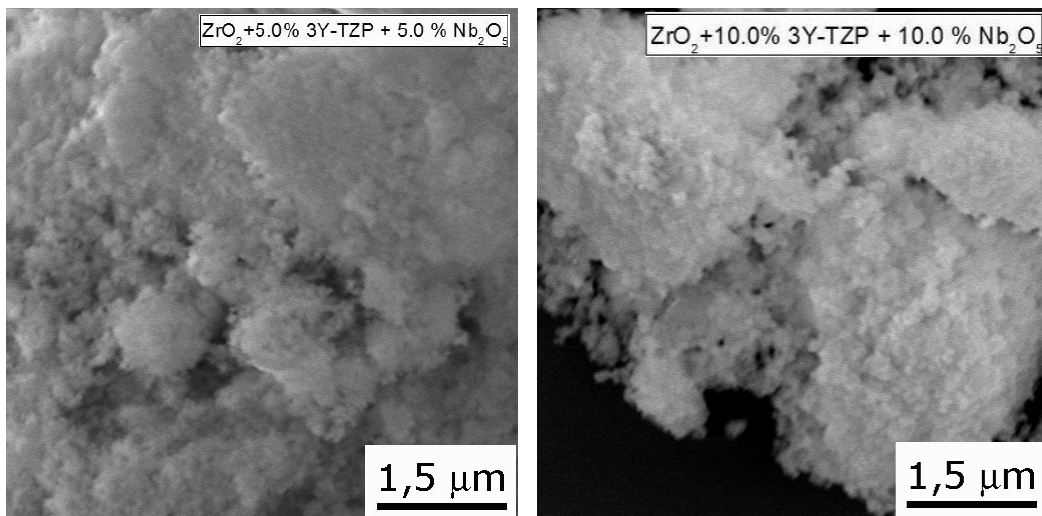


Figura 4.5- Fotomicrografias das amostras I e II sinterizadas a após moagem de alta energia.

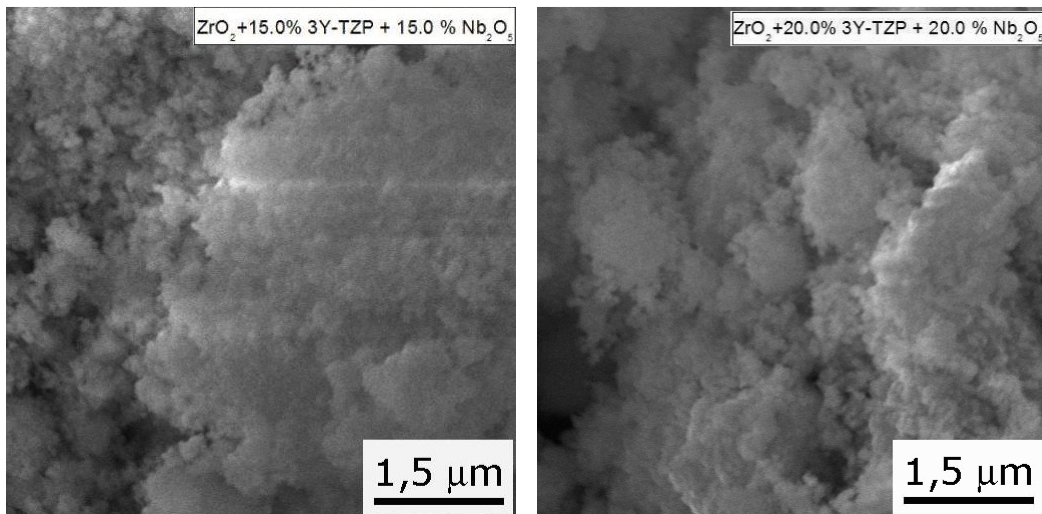


Figura 4.6 - Fotomicrografias das superfícies de fratura das amostras III e IV após moagem de alta energia

4.5 DENSIDADE RELATIVA DAS CERÂMICAS SINTERIZADAS

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

Analisando os resultados obtidos podemos observar que os valores de densidade relativa são superiores a 90 % D.T. Observamos que as composições I,II,III e IV, apresentaram pequenas variações de densidade, sendo que a amostra I apresentou valor de densidade de 92%. Neste trabalho observa-se que a temperatura de sinterização a 1200°C não promoveu grande variações de densidade relativa.

Tabela 4.1 - Valores das densidades relativas das amostras sinterizadas.

Temperatura (°C)	Amostra	Densidade Relativa
1200	I	92,0 ± 0,10
	II	90,0 ± 0,16
	III	90,0 ± 0,20
	IV	91,0 ± 0,23

4.2 ANÁLISE DAS FASES CRISTALINAS NAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

Nos difratogramas de raios-X das amostras sinterizadas além de outras fases identificou-se a formação da fase ortorrômbica. De acordo com a literatura esta fase apresenta estrutura diferente, das fases tetragonal e cúbica, geralmente obtidas na zircônia dopada com Ítria (Y_2O_3), Céria (CeO_2), composto de terra raras (CTR_2O_3)[18].

Com o aumento da concentração de Nb_2O_5 e 3Y-TZP, podemos observar uma redução na intensidade dos picos da fase monoclinica nos pontos (duplete) 28° e 32° e o aparecimento da fase ortorrômbica ($Nb_2Zr_6O_{17}$) que apresenta três tripletes característicos nos pontos 35° , 50° , e 60° , além do pico característico no ângulo de 30° .

Nas **Figuras 4.7 a 4.10** podemos observar as informações acima. Analisando a figura 4.7 sinterizada podemos observar a existência da fase monoclinica da zircônia. Porém nas figuras posteriores (4.8 a 4.10), podemos observar que com o aumento da quantidade de Nb_2O_5 e 3Y-TZP houve um

aumento dos picos característicos da fase ortorrômbica e uma diminuição dos picos da fase monoclinica, conforme fichas cristalográficas JCPDS (00-37-1484) e (00-009-0251).

Dessa forma podemos observar que o Nb_2O_5 intensifica a estabilização da ZrO_2 na fase ortorrômbica, de acordo STEFANI [18]

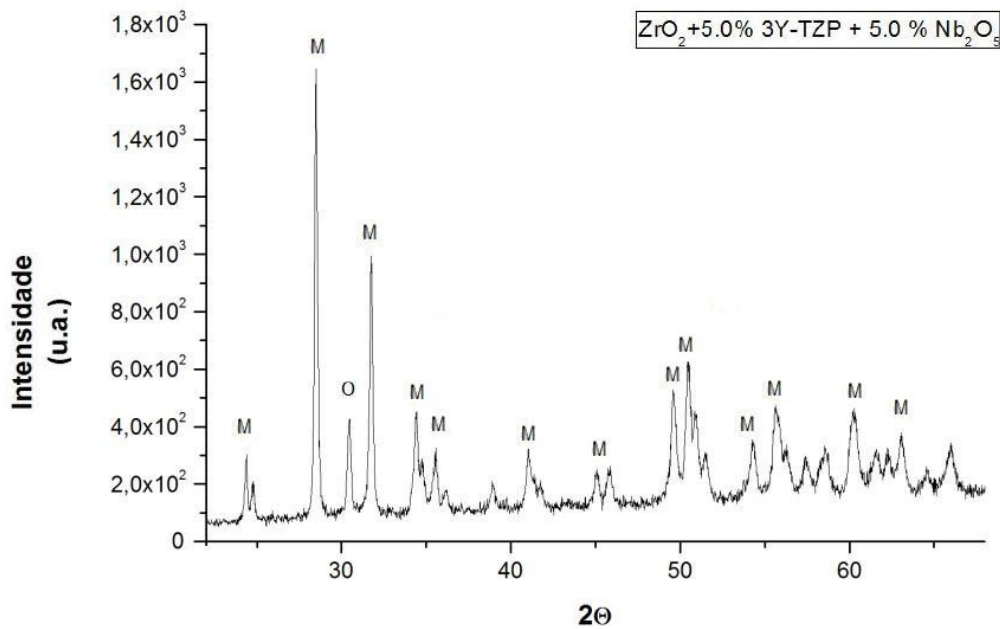


Figura 4.7 - Difratoograma de raios-X da amostra I, sinterizada a 1200°C .

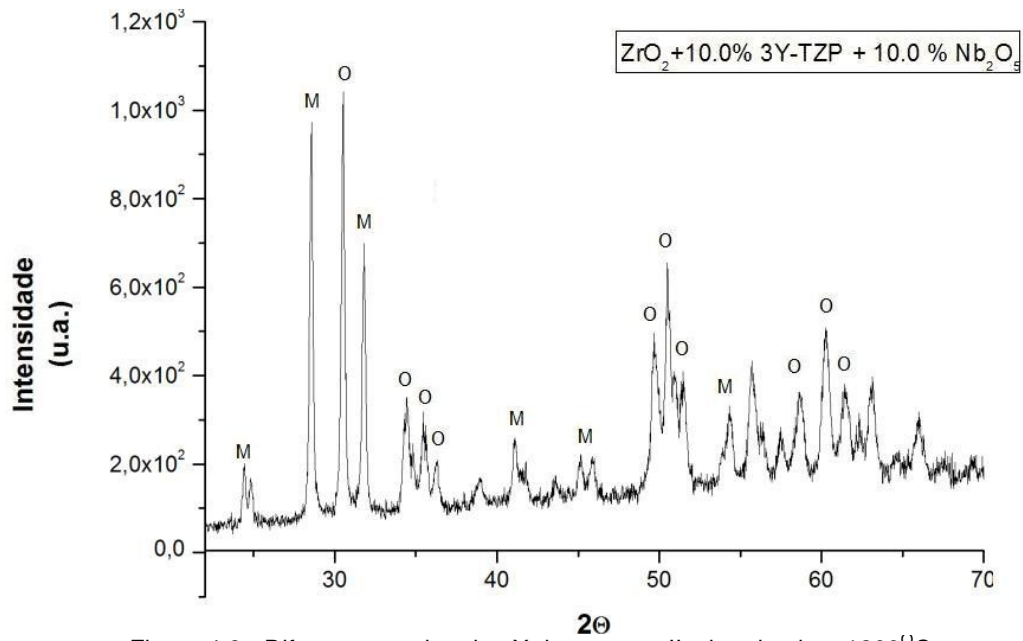


Figura 4.8 - Difratoograma de raios X da amostra II, sinterizada a 1200°C .

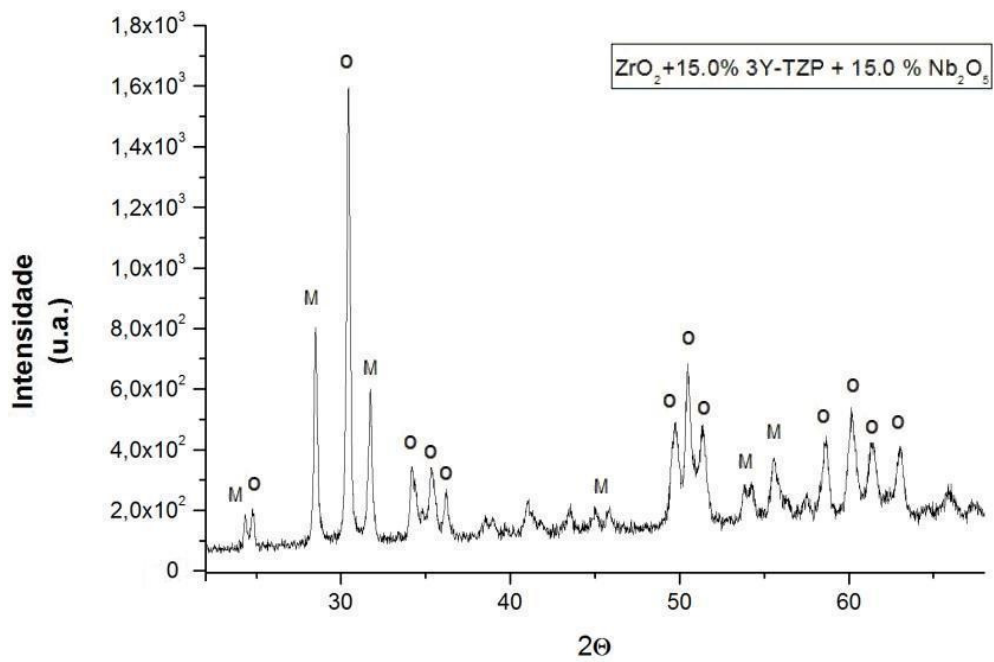


Figura 4.9 - Difratoogramas de raios X da amostra III, sinterizada a 1200°C

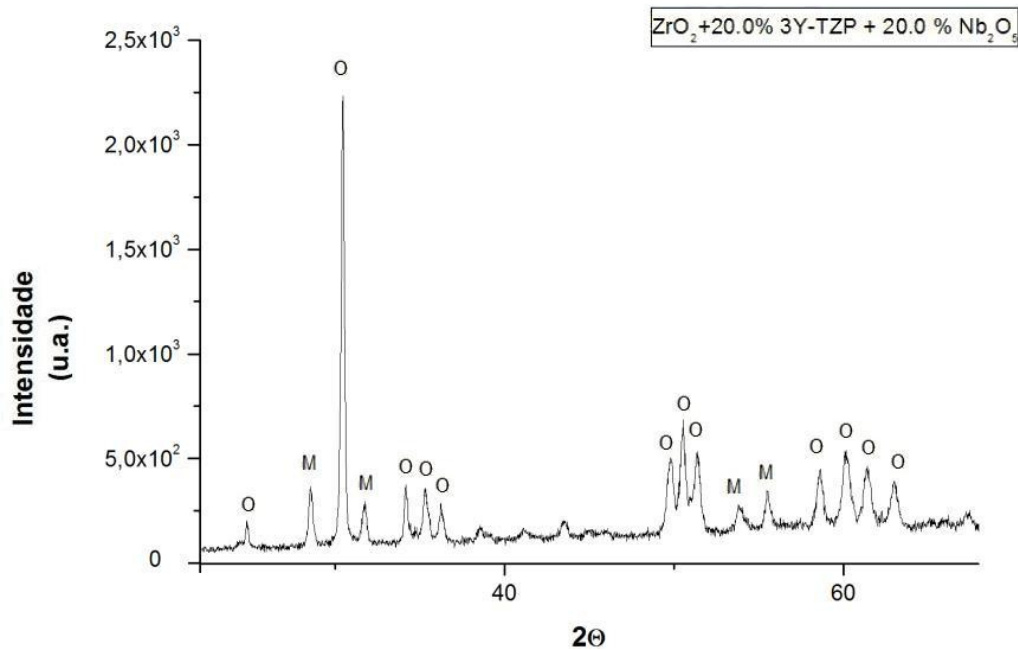


Figura 4.10 - Difratoogramas de raios X da amostra IV, sinterizada a 1200°C

4.3- ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A análise da microestrutura foi realizada por microscopia eletrônica de varredura após fraturas das amostras. Analisando as micrografias das amostras sinterizadas a 1200 °C podemos observar uma microestrutura com pequenos grãos, isso devido a temperatura utilizada. Em uma análise geral podemos observar que todas as micrografias apresentaram características individuais. Entretanto analisando a diferença das microestruturas podemos observar que com o aumento da quantidade de Nb₂O₅ e n-PZT-3Y houve um aumento na quantidade de poros visíveis. Isso pode ser melhor observado na figura 4.12 onde observa-se regiões com distribuição de grãos irregulares com notável aumento da porosidade.

Em uma análise individual dos tamanhos de grãos pode ser observado que a adição de Nb_2O_5 e n-PZT-3Y promoveu um retardo em seu crescimento, e isso provavelmente ocorreu pelo retardo dos mecanismos difusionais durante a sinterização, isto pode ser mais evidente nas amostras III e IV.

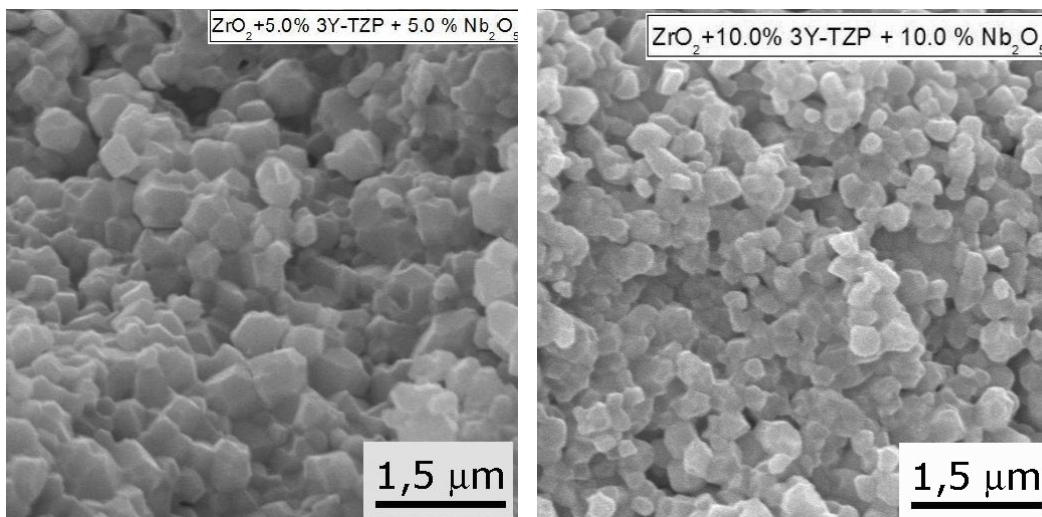


Figura 4.11- Fotomicrografias das superfícies de fratura das amostras I e II, sinterizadas a 1200°C

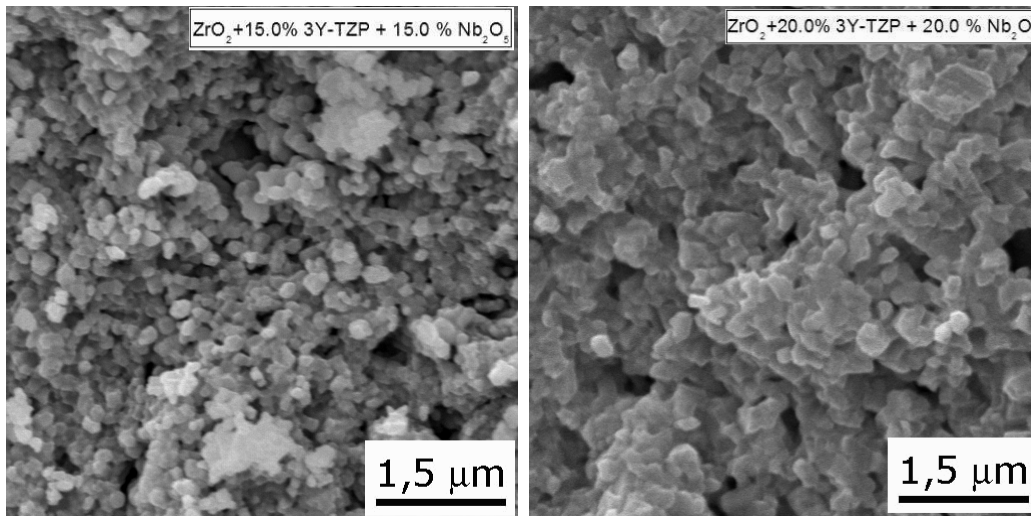


Figura 4.12 - Fotomicrografias das superfícies de fratura das amostras III, e IV sinterizadas a 1200°C.

5. CONCLUSÃO

O objetivo de obter cerâmicas parcialmente nanoestruturadas em função da quantidade de Nb_2O_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 Nb_2O_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 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [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 CeO₂-ZrO₂ (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 Nb₂O₅ 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 Nb₂O₅ para aplicações espaciais**. Relatório de Iniciação Científica - LAS-INPE, S. J. Campos - SP, 2009.
- [20] Ferreira, Y. C, **Caracterização da microestrutura e das propriedades mecânicas de cerâmicas de zircônia parcialmente nanoestruturadas em função da quantidade de Nb₂O₅ para aplicações espaciais**. Relatório de Iniciação Científica - LAS-INPE, S. J. Campos - SP, 2010.
- [20] P.H. Shingu, **Mechanical Alloying**, Trans Tech. Publications, 1991.

- [21] J.S. Benjamin, **Mater. Sci. Forum 88–90** (1992) 1–18.
- [22] S. L.Mineiro, M. C. A. Nono, C. Kuranaga, **Proceedings of the 5th Int. Latin-American Conf. on Powder Tec.**, Salvador/Brazil, 145 (2005).
- [23] Graves G. A., **Mill media considerations for high energy mills**. 2006 Published by Elsevier Ltd.
- [24] J. Xue, D. Wan, S. E. Lee, and J. Wang, **J. Am. Ceram. Soc. 82**, 1687 (1999).
- [25] R. Ramamoorthy, D. Sundararaman, S. Ramasamy, **J. Eur. Ceram. Soc. 19** (1999).
- [26] BINNER, J.; VAIDHYANATHAN, B. **Processing of bulk nanostructured ceramics**. J. Eur. Ceram. Soc. V.28, p. 1329-1339, 2008.
- [27] BOWEN, P.; CARRY, C. **From powders to sintered pieces: forming, transformations and sintering of nanostructured ceramic oxides**. **Powder Technology**, v. 128, p0. 248-255, 2004.
- [28] HANNINK, R.H.J.; KELLY, P.M.; MUDDLE, B.C. **Transformation toughening in zirconia – containing ceramics**.
- [29] B.S. Klose, R.E. Jentoft, A. Hahn, T. Ressler, J. Krohnert, S. Wrabetz, X. Yang, F.C. Jentoft, J. Catal. **217 (2003) 487**.
- [33] VAN VLACK, L. H. **“Princípios de ciência dos materiais”**, In:Editora Edgard Blucher; São Paulo 1973.

