

**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)**

Melissa Elizabeth de Sousa (ETEP Faculdades, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: melissae.sousa@gmail.com

Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono (LAS/CTE/INPE, Orientadora)
E-mail: maria@las.inpe.br

COLABORADORES

Sergio Luiz Mineiro (LAS/INPE, Co-orientador)

Julho de 2012

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que tudo pode e que me possibilitou realizar esse trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo de Andrade Nono, pela oportunidade.

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

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais da Coordenação de Laboratórios Associados do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/CTE/INPE), pela utilização de seus equipamentos e suas dependências.

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

Ao CNPq pelo apoio Financeiro.

Ao apoio e incentivo dos meus amados pais.

RESUMO

A elaboração de materiais cerâmicos avançados tem alcançado resultados promissores, sendo verificando uma contínua evolução no desenvolvimento e uso destes materiais em diversas aplicações. Uma grande evolução nas aplicações de cerâmicas a base de zircônia vem sendo crescente na área de aplicações espaciais e aeroespaciais como, por exemplo, aplicações em blindagem balística, proteção contra meteoritos, barreira térmica e outras aplicações. Entre os materiais cerâmicos a zircônia se apresenta como material de grande potencial devido ao ótimo desempenho das suas propriedades de resistência à corrosão e ao desgaste, dureza a quente e tenacidade à fratura. A cerâmica de zircônia apresenta três formas cristalinas: monoclinica na temperatura ambiente, e tetragonal e cúbica de alta temperatura. Essas fases são as mais comuns, porém outras existem sob determinadas condições. A estabilização da fase tetragonal é de grande interesse científico, pois a sua transformação de estrutura tetragonal para monoclinica, quando induzida por tensão devido ao campo de tensões de uma trinca que se propaga pela microestrutura do material, proporciona um aumento da tenacidade. Este efeito é obtido pela mudança de volume associada à transformação, que cria uma zona de compressão ao redor da ponta da trinca que impede a sua propagação, absorvendo a energia relacionada à propagação da trinca, e assim aumentando a tenacidade. Neste trabalho o objetivo é o desenvolvimento de um compósito cerâmico a base de zircônia para aplicação como blindagem contra micrometeoritos para a indústria espacial. Para a estabilização de fases de alta temperatura foram preparadas composições de ZrO_2 dopadas com Nb_2O_5 . As composições foram feitas com teores de Nb_2O_5 variando de 5 a 20 % em peso na ZrO_2 . A mistura dos pós foi feito em moinho seguido da compactação uniaxial e isostática das amostras. O tratamento térmico de sinterização, realizado para a formação de fase, foi feito nas temperaturas de 1200, 1300, 1400 e 1500 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e permanência de 3 horas. As análises dos resultados da composição de fases cristalinas e a densificação final das cerâmicas são relacionados com a temperatura de sinterização, a quantidade de Nb_2O_5 e a microestrutura obtida.

ÍNDICE

	Pág.
LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	vii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	viii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Cerâmicas de zircônia para aplicações estruturais.....	3
2.2 Estruturas cristalinas da zircônia.....	4
2.3 Óxido de nióbio.....	6
2.4 Cerâmicas de nióbia-zircônia.....	6
2.5 Processamento cerâmico de pós.....	7
2.5.1 Compactação.....	7
2.5.2 Calcinação.....	9
2.5.3 Sinterização.....	9
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	11
3.1 Materiais utilizados.....	11
3.2 Processamento cerâmico.....	11
3.2.1 Misturas dos pós.....	11
3.2.2 Compactação.....	12
3.2.3 Sinterização.....	12
3.3. Técnicas de caracterização das cerâmicas.....	12
3.3.1 Perda de massa.....	12
3.3.2 Retração linear das cerâmicas.....	13
3.3.3 Densidade relativa das cerâmicas.....	13
3.3.4 Difração de raios X.....	14
3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura.....	14
4. RESULTADOS.....	15
4.1 Perda de massa.....	15
4.2 Retração Linear.....	15
4.3 Densidade Relativa.....	16
4.4 Identificação das fases cristalinas.....	18
4.5 Microestrutura após a sinterização.....	21
5. CONCLUSÃO.....	27
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	29

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3.1 - Micrografias dos pós de zircônia e de nióbia utilizadas no trabalho	11
Figura 4.1 – Gráfico da perda de massa das cerâmicas ZrO ₂ -Nb ₂ O ₅	15
Figura 4.2 – Gráfico da retração linear das cerâmicas ZrO ₂ -Nb ₂ O ₅	16
Figura 4.3 – Gráfico da densidade relativa das cerâmicas ZrO ₂ -Nb ₂ O ₅ em função da temperatura de sinterização.....	17
Figura 4.4 - Difratomogramas de raios X da cerâmica de ZrO ₂ com 5 % de Nb ₂ O ₅ com indexação dos picos.....	19
Figura 4.5 - Difratomogramas de raios X da cerâmica de ZrO ₂ com 10 % de Nb ₂ O ₅ com indexação dos picos:.....	19
Figura 4.6 - Difratomogramas de raios X da cerâmica de ZrO ₂ com 15 % de Nb ₂ O ₅ com indexação dos picos.....	20
Figura 4.7 - Difratomogramas de raios X da cerâmica de ZrO ₂ com 20 % de Nb ₂ O ₅ com indexação dos picos.....	20
Figura 4.8 - Difratomogramas de raios X das cerâmicas de ZrO ₂ -Nb ₂ O ₅ sinterizadas em 1200 °C com indexação dos picos.....	21
Figura 4.9 - Micrografias da cerâmica ZrO ₂ -Nb ₂ O ₅ sinterizada em 1200 °C	22
Figura 4.10 - Micrografias da cerâmica ZrO ₂ -Nb ₂ O ₅ sinterizada em 1300 °C	22
Figura 4.11 - Micrografias da cerâmica ZrO ₂ -Nb ₂ O ₅ sinterizada em 1400 °C	23
Figura 4.12 - Micrografias da cerâmica ZrO ₂ -Nb ₂ O ₅ sinterizada em 1500 °C	23
Figura 4.13 - Micrografias da cerâmica de ZrO ₂ com 15 % de Nb ₂ O ₅ sinterizada em 1200 °C.....	24
Figura 4.14 - Micrografias da cerâmica de ZrO ₂ com 15 % de Nb ₂ O ₅ sinterizada em 1300 °C.....	24
Figura 4.15 - Micrografias da cerâmica de ZrO ₂ com 15 % de Nb ₂ O ₅ sinterizada em 1400 °C.....	25
Figura 4.16 - Micrografias da cerâmica de ZrO ₂ com 15 % de Nb ₂ O ₅ sinterizada em 1500 °C.....	25

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CFC - Cúbica de Face Centrada

CTE - Centro de Tecnologias Especiais

DRX - Difração de Raios X

INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

LAS - Laboratório Associado de Sensores e Materiais

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

PSZ – Zircônia Parcialmente Estabilizada (Partially Stabilized Zirconia)

TZP - Zircônia Tetragonal Policristalina (Tetragonal Zirconia Polycrystal)

ETEP - Escola Técnica Professor Everardo Passos

JCPDS - *Joint Commitee on Powder Diffraction Standards*

ICDD - International Centre for Diffraction Data

LISTA DE SÍMBOLOS

ZrO ₂	Zircônia ou Óxido de Zircônio
Nb ₂ O ₅	Nióbia ou Óxido de Nióbio
Y ₂ O ₃	Ítria ou Óxido de Ítrio
°C	Temperatura em graus Celsius
MPa	Megapascal
min	Minutos
nm	Nanômetros
μm	Micrômetros
mm	Milímetros
rpm	rotações por minuto
Nb	Nióbio
T	Tetragonal
M	Monoclínica
O	Ortorrômico
2θ	Ângulo de difração de raios X
g	grama

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. Entretanto, a área aeroespacial tem merecido grande atenção das pesquisas aplicadas em cerâmicas avançadas. 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. Esses materiais apresentam excelente desempenho das suas propriedades funcionais como: resistência à corrosão, resistência ao desgaste, dureza à quente e tenacidade à fratura. 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), compostos de terras raras, 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, 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. 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.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cerâmicas de zircônia para aplicações estruturais

Os materiais cerâmicos são caracterizados por ligações atômicas fortes, de caráter iônico e/ou covalente entre seus átomos, sendo que os óxidos possuem ligações predominantemente iônicas e os carbeto e nitreto predominantemente covalentes. A natureza destas ligações é responsável por algumas propriedades altamente desejáveis destes materiais, como a alta dureza e o alto ponto de fusão, estabilidade química e a resistência à abrasão. No entanto essas mesmas fortes energias de ligação que mantêm os átomos coesos, como consequência, fazem com que estes materiais apresentem um comportamento mecânico de caráter frágil [1-8].

A resistência mecânica de um material é influenciada, basicamente, pela tenacidade à fratura característica do material e as falhas estruturais presentes. A tenacidade à fratura é uma propriedade intrínseca do material, definida como a energia necessária para iniciar e propagar uma falha no material até que ocorra a sua fratura. Nas cerâmicas convencionais esta propriedade, de um modo geral, apresenta valores muito baixos. As falhas estruturais ocorrem principalmente devido às características químicas e físicas e aos tipos de processamentos utilizados para a obtenção do pó e da cerâmica.

Para aumentar a reprodutibilidade e a confiabilidade das cerâmicas, têm sido desenvolvidas microestruturas que contribuam para o aumento da resistência à ruptura e a tenacidade à fratura, e que possam tolerar certa quantidade de defeitos estruturais. Para aplicações estruturais, a principal limitação das cerâmicas não é a resistência mecânica ou a rigidez limitada, mas a falta de confiabilidade que impede a reprodutibilidade das propriedades, devido à fragilidade inerente desta classe de materiais. Isto ocorre devido à facilidade com que as trincas se iniciam e se propagam nas cerâmicas. Sabe-se que as trincas se iniciam em defeitos que são introduzidos durante o processo de fabricação (poros, inclusões, aglomerados densos), acabamento superficial (retífica/polimento) ou durante a sua exposição à ambientes agressivos (químicos/mecânicos). Entretanto, as trincas podem ser interrompidas quando a sua energia for consumida, como, por exemplo, quando elas encontram contornos de grão,

barreiras, ou se especialmente, ocorre uma transformação de fases na ponta da trinca, como é o caso da zircônia. Em meados da década de setenta, cientistas anunciaram que as cerâmicas à base de zircônia poderiam apresentar resistência mecânica e tenacidade à fratura altas, na temperatura ambiente, como os aços com transformação martensítica sob tensão. No entanto, para se obter uma cerâmica com as propriedades esperadas é necessário uma microestrutura com características químicas (composição e homogeneidade) e físicas (tamanho e forma de grãos e de poros) adequadas, além da adição de óxidos [9]. A retenção da fase tetragonal metaestável [10], e sua conseqüente transformação para a fase monoclinica, é considerada um pré-requisito para o aumento da tenacidade à fratura da cerâmica à base zircônia, tornando-as um grande potencial para aplicações como cerâmicas estruturais.

2.2 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 mais comuns: monoclinica, tetragonal e cúbica. A fase monoclinica é estável até 1173 °C, a fase tetragonal é estável até 2370 °C e a fase cúbica até a temperatura de fusão de 2680 °C [11]. 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 [11]. A transformação tetragonal para monoclinica em cerâmicas de zircônia pura gera uma expansão no volume de 3 a 5 %, a qual é suficiente para gerar trincas, fragilizando a amostra ou mesmo podendo ocorrer a sua fratura. Contudo em cerâmicas de zircônia dopadas esta transformação de fases atua como mecanismo de tenacificação do corpo cerâmico.

As fases presentes e a sua quantidade, o tamanho e a distribuição de partículas, têm grande influência nas propriedades do material. Para determinadas quantidades de óxido estabilizante é produzida a zircônia parcialmente estabilizada (PSZ) que consiste de

partículas tetragonais ou monoclinicas retidas em uma matriz cúbica. A determinação quantitativa das fases presentes, especialmente no caso das PSZ é de fundamental importância. Quando a fase retida é tetragonal pura (aproximadamente monofásica), é obtida a zircônia tetragonal. Para concentrações maiores de dopante é possível estabilizar a fase cúbica. A estabilização das fases da zircônia com adição de Y_2O_3 tem sido estudada por vários autores [12-15] e as pequenas diferenças encontradas na formação das fases em função da quantidade de dopante se deve pelas diferenças de preparação do material, taxas de resfriamento e tratamento térmico. A natureza metaestável das fases presentes na maioria das ligas, assim como a grande variedade de microestruturas que pode resultar de diferentes processamentos e condições de tratamento térmico, pode levar a dificuldade na interpretação da microestrutura [16].

As ligas são multifásicas, sendo que a quantidade de ZrO_2 cúbica, tetragonal ou monoclinica depende da composição e do tratamento térmico. Basicamente, qualquer liga a altas temperaturas apresenta simetria cúbica. No resfriamento da fase líquida ou de uma alta temperatura de sinterização é esperada a formação da fase tetragonal, em uma taxa determinada pela cinética de difusão. Apesar das ligas baseadas em ZrO_2 serem condutores iônicos, estes sistemas tem baixos coeficientes de difusão de cátions. Portanto a aproximação para o equilíbrio das fases é lento, o tratamento térmico e as taxas de resfriamento são de fundamental importância na formação da microestrutura. A transformabilidade na reação martensítica depende do tamanho de grão e da concentração de Y_2O_3 . Grãos maiores de ZrO_2 tetragonal, com concentração de Y_2O_3 comparável, transformam-se mais rápido que grãos menores. A determinação do equilíbrio de fases para este sistema apresenta discrepâncias. A formação das fases contida em intervalos 8,5 a 12 % em mol (15 a 20 % em peso) de Y_2O_3 apresenta fase cúbica predominante com aumento de uma segunda fase tetragonal de 2,5 a 7 % em mol (5 a 12% em peso) Y_2O_3 . Os cristais de composição (5 a 12 % em peso) Y_2O_3 consistem de uma matriz cúbica com precipitados tetragonais que aumentam em tamanho e fração volumétrica com o decréscimo da concentração de Y_2O_3 . Os cristais com menos de 2,8 %mol (5 % em peso) de Y_2O_3 apresentam aumento da fase monoclinica e decréscimo das fases cúbica e/ou tetragonal. A fase ortorrômbica da ZrO_2 tem densidade

intermediária entre a ZrO_2 tetragonal e a monoclinica, sendo uma fase de equilíbrio em alta pressão.

2.3 Óxido de nióbio

O óxido de nióbio é utilizado num grande numero de aplicações. É utilizado como aditivos em silicatos, fosfatos e boratos, pois aumentam o índice de refração, resistência química e a devitrificação desses vidros. Esse aditivo aumenta também a absorção de raios ultravioletas próximo do aspecto visível, o que torna os vidros levemente amarelados. A nióbia também é utilizada na produção de sistemas de lentes compactas para câmeras, fotocopiadoras e aplicações oftalmológicas. Nos materiais cerâmicos dielétricos, o Nb_2O_5 é utilizado como aditivo para o controle do tamanho de grãos e a modificação do coeficiente de temperatura da constante dielétrica para capacitores de multicamada, tendo um uso anual de aproximadamente 45 toneladas [17]. O nióbio é utilizado como um 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 [18].

2.4 Cerâmicas de nióbia-zircônia

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, sendo que poucas informações foram encontradas nas literaturas. A introdução de pequena quantidade de nióbia na zircônia como aditivo de sinterização leva a formação de solução sólida a qual promove o processo de densificação pela introdução de defeitos [19] e a melhoria da resistência à degradação em baixa temperatura, devido à diminuição da concentração de vacância de oxigênio diminuindo a taxa difusional da vacância, a qual governa a transformação de fase [20].

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 [21-23].

Normalmente a adição de uma segunda fase resulta em uma melhoria de propriedades como resistência à flexão e tenacidade à fratura. Por esta razão, as cerâmicas a base de zircônia são materiais promissores em diversas aplicações que requerem elevada dureza, alta resistência ao desgaste e relativa tenacidade à fratura. Como o Brasil possui as maiores reservas mundiais e também é o maior produtor de nióbio, o estudo do óxido de nióbio na formação de cerâmicas de zircônia torna-se muito atraente. Caso a esperada estabilização da fase tetragonal da zircônia em temperatura ambiente for alcançada, a ampla disponibilidade do óxido de nióbio e a redução dos custos envolvidos no processamento cerâmico – porque a ítria, mais comumente empregada para dopagem da zircônia, tem um alto custo – podem propiciar o desenvolvimento e a aplicação de cerâmicas nióbia-zircônia no mercado.

2.5 Processamento cerâmico de pós

O processamento cerâmico de pós é determinante para a obtenção de componentes cerâmicos com resistência à flexão e tenacidade à fraturas altas. O objetivo do processamento cerâmico é a produção de pós finos de alta reatividade, atingindo uma densificação máxima durante a etapa de sinterização, minimizando a quantidade e tamanho de defeitos microestruturais na cerâmica. As propriedades do pó inicial, tais como tamanho, forma, estado de agregação e distribuição de tamanho das partículas, estabelecem as etapas subsequentes dos processos cerâmicos e a qualidade do produto final.

2.5.1 Compactação

O processo de compactação dos pós é uma etapa muito importante e consiste na prensagem do pó em um molde, originando um corpo no formato desejado e com resistência suficiente para o manuseio. É necessário que a compactação seja adequada, para minimizar os gradientes de densidade, devido às próprias características do processo e ao estado de aglomeração dos pós. A compactação é necessária para se

colocar as partículas do pó tão próximas quanto possível, com o objetivo de se reduzir ao máximo a porosidade residual durante a sinterização. Pressões baixas de compactação fazem com que o corpo cerâmico não atinja a densidade final prevista, sendo que pressões em excesso podem introduzir defeitos na microestrutura, como falhas de empacotamento de partículas (regiões mais densas e regiões menos densas), em função da não homogeneidade na distribuição de tensões.

A prensagem uniaxial é bastante utilizada devido à sua praticidade e consiste na aplicação da pressão uni ou bidirecional sobre o pó [24]. Normalmente a pressão aplicada é unidirecional, o que causa grande atrito entre o pó e as paredes da matriz, dificultando a movimentação do pó e distribuindo de forma irregular a pressão. Este efeito pode fornecer compactos com densidade não uniforme e como consequência, introduzir defeitos no compactado. A utilização de matrizes com dupla ação dos pistões de compressão, aplicando uma pressão uniaxial e bidirecional, fornece um compacto com melhor distribuição de densidade, pois são aplicadas pressões iguais na parte superior e inferior da matriz diminuindo os gradientes de densidade durante a compactação. Na prensagem uniaxial a utilização de lubrificantes na parte interna do molde reduz o atrito das partículas de pó com as paredes da matriz, diminuindo perdas de energia de compactação e facilitando a ejeção do corpo cerâmico [25].

A utilização da prensagem isostática resulta em um compacto de alta uniformidade. Existem basicamente duas técnicas de compactação isostática: i) corpo pré-compactado e ii) prensagem direta do pó em moldes especiais. No primeiro caso o pó pode ser conformado por diversas técnicas para conferir a forma da peça, com resistência mecânica adequada ao manuseio do compacto. Em seguida, o compactado é colocado em um invólucro de borracha especial e prensado isostaticamente com a pressão de compactação final [26]. A compactação isostática acontece dentro de um vaso de pressão, sendo que o compacto encapsulado fica imerso em um fluido. Como a pressão é distribuída uniformemente por toda a superfície do compacto, o gradiente de pressão é quase que totalmente eliminado, resultando numa alta densidade e homogeneidade do corpo cerâmico.

2.5.2 Calcinação

A calcinação é o tratamento térmico feito no pó com o objetivo de estabilizá-lo na sua estrutura cristalina. A etapa de calcinação é um ponto crítico, pois a temperatura, o tempo e a atmosfera ambiente exercem grande influência nas características físicas dos pós finais. De um modo geral, à medida que a temperatura de calcinação aumenta, a área superficial das partículas diminui. Este fato está associado com o aumento na densidade do pó, para o qual contribuem a eliminação de microporosidades e um aumento no tamanho e na densidade dos aglomerados. A calcinação pode servir também para eliminar resíduos orgânicos e produtos inorgânicos, antes do uso do pó.

2.5.3 Sinterização

A sinterização pode ser considerada como um tratamento térmico no qual pós cristalinos ou não, compactados, são submetidos à uma temperatura abaixo de sua temperatura de fusão até suas partículas aderirem umas as outras, envolvendo uma mudança na microestrutura desse material por meio de um ou mais mecanismos de transporte, que podem ser concorrentes ou consecutivos, para se obter um corpo densificado. Na sinterização via estado sólido ocorrem reações que são termicamente ativadas. Algumas dessas reações ocorrem espontaneamente quando uma temperatura particular é atingida e outras reações ocorrem lentamente em um amplo intervalo de temperatura, somente entre as partículas em contato. Nesse caso, não só a temperatura, mas também o tamanho de partícula e a área de contato entre elas são muito importantes. Em geral as reações no estado sólido envolvem três processos subseqüentes: o transporte de substâncias potencialmente reativas para as superfícies de contato dos componentes em reação, a própria reação entre os componentes em contato e o transporte dos produtos das reações para fora dos lugares onde ocorre a reação, ou seja, as reações dependem da taxa de transporte dos reagentes e produtos das reações. Esse transporte de matéria leva o sistema à densificação e contração volumétrica preenchendo a região de contato interpartículas. A densificação máxima do material é atingida basicamente pela mudança na forma dos grãos constituintes. O fator mais relevante da sinterização é a redução da energia livre de superfície do sistema, ou seja, a tendência do sistema de atingir o estado de menor energia livre. Este estado de menor energia é assistido por

uma redução nas áreas das superfícies e interfaces dos pós compactados. Basicamente a densificação ocorre através da conversão da maioria de pequenas partículas para uma menor quantidade de partículas maiores, envolvendo crescimento de grão e a substituição das interfaces gás-sólido por interfaces sólido-sólido de menor energia.

No processo de sinterização são obtidas a fase e a microestrutura final, e é também nessa etapa que ocorre a densificação máxima do corpo cerâmico [27,28]. A sinterização das cerâmicas à base de zircônia geralmente é feita em fornos convencionais, com controle ou não da atmosfera através de um gás adequado.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

No processamento e na caracterização das misturas de pós cerâmicos de $ZrO_2-Nb_2O_5$ foram utilizadas técnicas convencionais de processamento e equipamentos disponíveis nos laboratórios do LAS.

3.1 Materiais utilizados

Foram utilizados para preparar as composições o pó de ZrO_2 monoclinica da empresa Shandong Zhongshun Sci. & Tech. Devel. Co. Ltd e o pó de Nb_2O_5 para a dopagem da zircônia foi fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração.

As imagens obtidas por MEV do pó de zircônia são mostradas na Figura 3.1-a. O pó apresenta-se com aglomerados bem uniformes em relação ao tamanho, com tamanhos abaixo de $5\ \mu m$, que aparentam estar fracamente ligados. A análise do pó por MEV mostra que ele é formado por grandes conjuntos de partículas fortemente unidas (agregados) com tamanho medindo até $15\ \mu m$ (Figura 3.1-b).

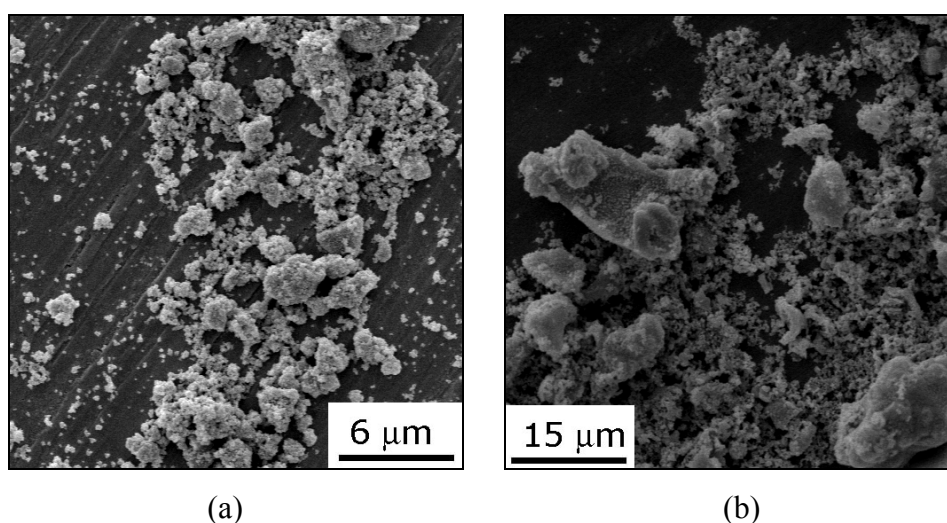


Figura 3.1 - Micrografias dos pós de zircônia (a) e de nióbia (b) utilizados no trabalho.

3.2 Processamento cerâmico

3.2.1 Misturas dos pós

A partir dos pós cerâmicos foram preparadas composições $ZrO_2-Nb_2O_5$, variando o percentual de adição de Nb_2O_5 em 5, 10, 15 e 20 % em massa nas misturas. As

matérias-primas foram misturadas em moinho centrífugo em meio a álcool etílico e agitadas a 200 rpm por 3 horas. Após a moagem/homogeneização foi efetuada a secagem dessas misturas em estufa em 80 °C. Os pós foram desaglomerados em seguida utilizando uma peneira de malha 100 mesh.

3.2.2 Compactação

A compactação dos corpos de prova foi realizada em duas etapas. Primeiro o pó foi conformado em prensagem uniaxial, para adquirir forma e resistência ao manuseio. A pressão aplicada foi de 60 MPa e a matriz de aço utilizada produziu compactados a verde no formato de pastilhas com 13 mm de diâmetro usando aproximadamente 1,7 a 2,0 g de pó. Posteriormente as amostras foram submetidos à prensagem isostática, com pressão de 300 MPa.

3.2.3 Sinterização

As amostras compactadas foram sinterizadas ao ar nas temperaturas de 1200, 1300, 1400 e 1500 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e com tempo de permanência de três horas. Após o resfriamento, as amostras foram retiradas da câmara do forno após a temperatura no seu interior ter atingido 50 °C.

3.3. Técnicas de caracterização das cerâmicas

3.3.1 Perda de massa

A perda de massa foi realizada com o objetivo de analisar o comportamento da cerâmica no aquecimento quando submetido ao tratamento térmico de sinterização. A pesagem das amostras foi feita em uma balança analítica antes e após a etapa de calcinação e de sinterização. A porcentagem de massa perdida foi calculada pela seguinte equação:

$$PM = [(m_i - m_f) / m_i] \times 100$$

em que:

PM = perda de massa (%)

m_i = massa inicial (g)

mf = massa final (g)

3.3.2 Retração linear das cerâmicas

A retração linear consiste na diminuição do comprimento da cerâmica a verde na etapa de sinterização, causada pela densificação e conseqüente diminuição da quantidade e tamanhos dos poros na cerâmica. As amostras foram medidas com paquímetro de precisão 0,01 mm. A retração linear é determinada pela relação entre o comprimento da amostra antes e após a sinterização, segundo a expressão:

$$R = [(L_0 - L) / L_0] \times 100$$

em que:

R = retração linear (%)

L₀ = comprimento inicial da amostra (amostra compactada)

L = comprimento final da amostra (cerâmica sinterizada)

3.3.3 Densidade relativa das cerâmicas

O cálculo da densidade aparente das amostras sinterizadas foi obtido utilizando o princípio de Arquimedes, que se baseia na imersão do corpo de prova em água destilada. Realizaram-se medições em uma balança de precisão (10^{-5} g), 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. Os valores de massa medidos foram utilizados nas equações abaixo.

$$AA = [(P_u - P_s) / P_s] \times 100$$

$$P_a = [(P_u - P_s) / (P_u - P_i)] \times 100$$

$$\rho_a = P_a / AA$$

em que:

AA = absorção de água (%);

P_a = porosidade aparente (%);

P_s = massa seca da amostra, medida após secagem em estufa em 100°C;

P_i = massa da amostra imersa em água, após 2 horas em ebulição e 24 horas de repouso;

P_u = massa da amostra úmida, medida após a P_i com a secagem da superfície, para retirada do excesso de água;

ρ_a = densidade aparente.

A densidade relativa (DR) foi calculada pela relação entre a densidade aparente e a densidade teórica (ρ_T) de cada composição estudada como mostra na equação a seguir.

$$DR = (\rho_a / \rho_T) \times 100$$

3.3.4 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X, baseada na Lei de Bragg [29], foi utilizada para a identificação das fases cristalinas presentes nas cerâmicas sinterizadas. A identificação das fases presentes foi feita utilizando o programa X'Pert HighScore. A indexação dos picos observados nos difratogramas foi feita através de comparações com as fichas do JCPDS/ICDD. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X da marca PANalytical modelo Xpert Pro, do LAS/INPE. As condições estabelecidas para a análise das amostras foram radiação $\text{CuK}\alpha$ obtida em 45 kV, com corrente de filamento de 40 mA, intervalo de medição de 2θ entre 20 e 90° e varredura com passo angular de 0,02°.

3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura

Para a análise morfológica das cerâmicas foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta técnica permite uma excelente visualização das amostras, através de imagens de suas superfícies. A obtenção destas imagens é conseguida pelo princípio da reflexão do feixe de elétrons, que é projetado sobre a superfície da amostra. O equipamento utilizado foi um microscópio marca Jeol, modelo JMS 5310 acoplado a uma estação de trabalho, alocado no LAS/INPE. No caso das cerâmicas estudadas, para que isso aconteça, foi necessário que o material fosse recoberto com uma camada fina de ouro, um material que seja condutor, fazendo-se com que a amostra seja condutora elétrica e permitindo que ocorra a reflexão de feixes de elétrons adequadamente.

4. RESULTADOS

4.1 Perda de massa

A influência da temperatura na perda de massa das cerâmicas está mostrada na Figura 4.1. Na temperatura de 1200 °C ocorreu pouca perda de material nas amostras, independente da quantidade de nióbia presente, com valores medidos abaixo de 1%. A maior perda de massa ocorreu na temperatura de 1500 °C na amostra com 5 % de Nb₂O₅. No gráfico da perda de massa pode ser observado que a sinterização tem influência na quantidade de massa final da amostra, e, de um modo geral, o aumento da temperatura aumenta a perda de massa do corpo cerâmico final. A perda de massa das amostras possivelmente está relacionada ao óxido de nióbio presente nas composições.

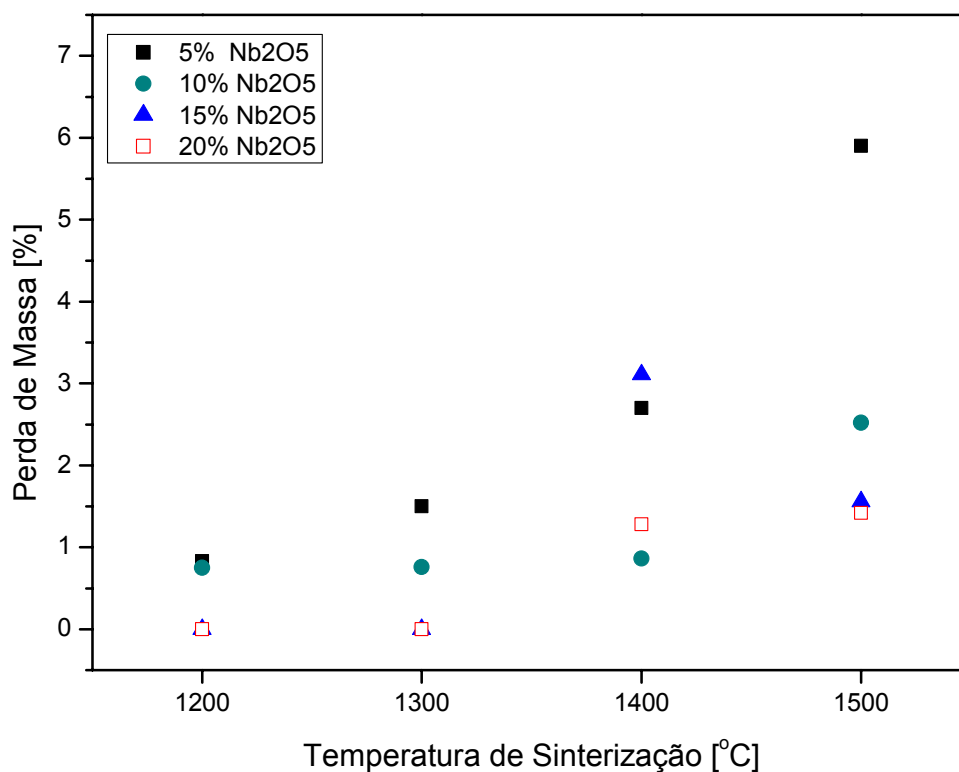


Figura 4.1 – Gráfico da perda de massa das cerâmicas ZrO₂-Nb₂O₅ após a sinterização.

4.2 Retração Linear

No gráfico da retração linear pode ser observado que com o aumento da temperatura de sinterização ocorreu o aumento na retração da cerâmica (Figura 4.2). Este

comportamento foi semelhante para as quatro composições estudadas. Analisando a influência da dopagem em relação a cada temperatura, as amostras também apresentaram resultado semelhante, ou seja, à medida que aumenta o teor de Nb_2O_5 na composição diminui o valor de retração da cerâmica. Na temperatura de sinterização de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ a retração da amostra dopada com 5% de Nb_2O_5 atingiu 11% de retração, diminuindo para 6% na amostra dopada com 10% de Nb_2O_5 . Ainda nesta temperatura, nas amostras com 15 e 20% de Nb_2O_5 houve retração de aproximadamente $1,6\%$ para ambas, o menor valor calculado dentre as amostras estudadas. O menor espalhamento de valores foi observado para as amostras sinterizadas em $1500\text{ }^\circ\text{C}$, cujos valores ficaram entre $11,7$ e $14,5\%$, sendo este o maior retração linear, referente à amostra dopada com 5% de Nb_2O_5 .

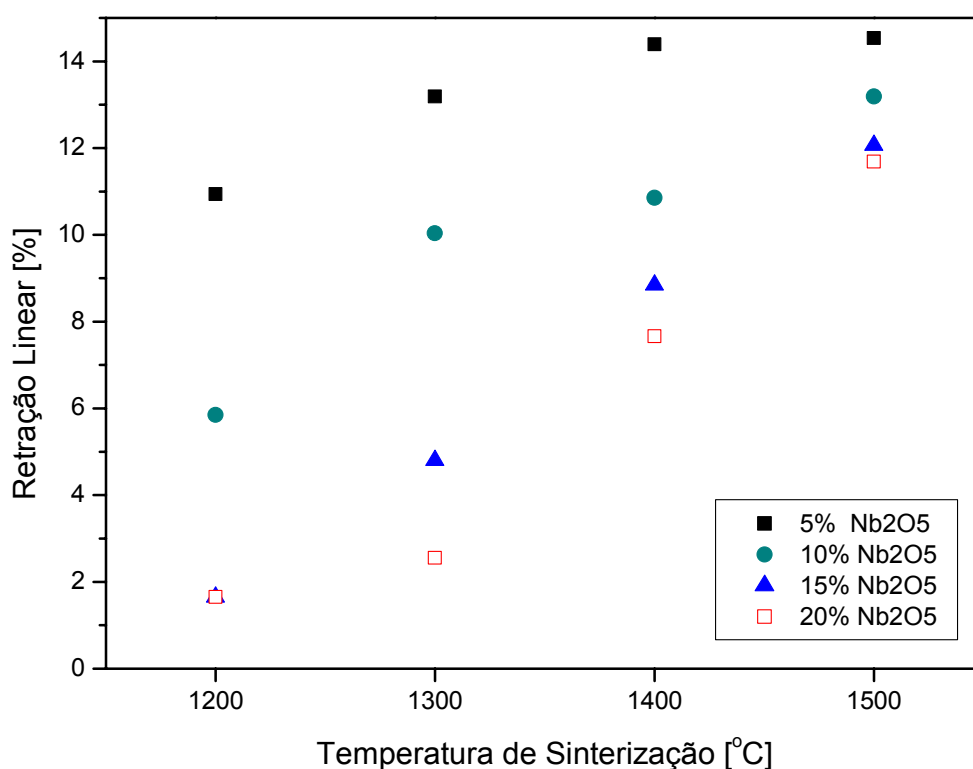


Figura 4.2 – Gráfico da retração linear das cerâmicas $\text{ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ sinterizadas.

4.3 Densidade Relativa

Os resultados do cálculo de densidade relativa das cerâmicas $\text{ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ estão mostrados no gráfico da Figura 4.3. Analisando cada composição, no gráfico pode ser

observado que a densidade relativa das cerâmicas apresentou um comportamento crescente nos valores calculados em função do aumento da temperatura de sinterização, para as quatro quantidades de óxido de nióbio adicionadas à zircônia. Nas temperaturas de 1200 e 1300 °C pode ser observado que a adição da nióbia influenciou nos valores calculados de densidade relativa, sendo que as cerâmicas ZrO_2 com menor quantidade de Nb_2O_5 apresentaram os maiores valores de densidade. Na temperatura de 1400 °C este comportamento também é observado, exceto para a amostra com dopada com 20 % de Nb_2O_5 que teve a maior densidade. Os maiores valores de densidade foram obtidos para as amostras sinterizadas em 1500 °C. Nesta temperatura a densidade resultou em valores acima de 94 % da densidade teórica das composições estudadas. Em 1500 °C o espalhamento dos valores calculados foi menor, indicando que a temperatura teve influência determinante para a obtenção de cerâmicas densas.

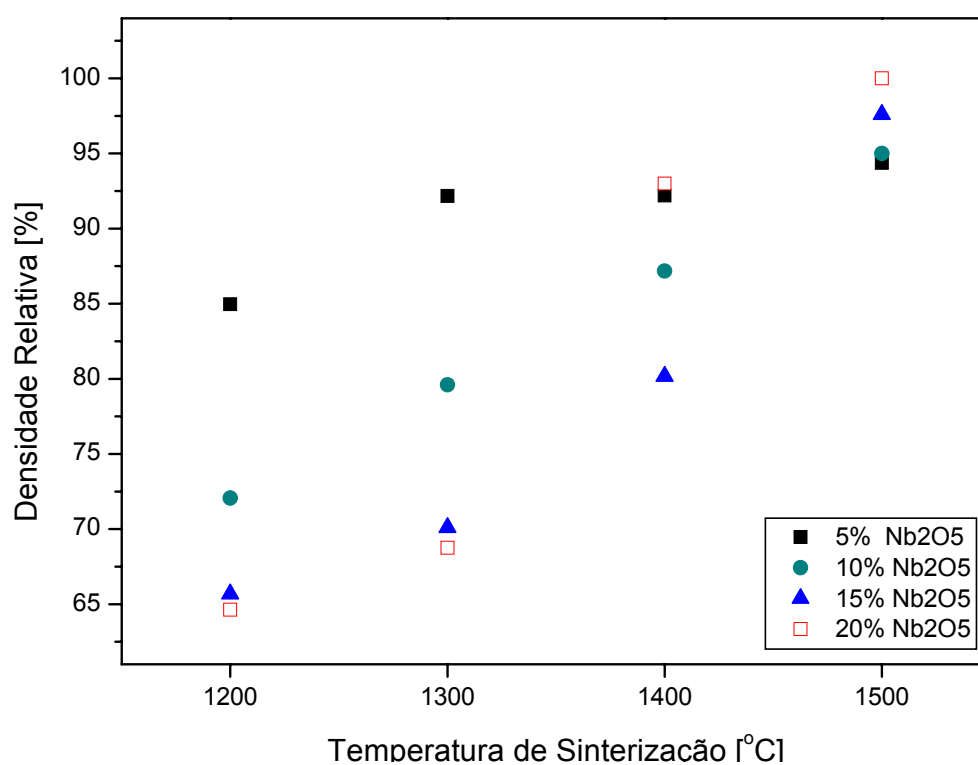


Figura 4.3 – Gráfico da densidade relativa das cerâmicas $ZrO_2-Nb_2O_5$ em função da temperatura de sinterização.

4.4 Identificação das fases cristalinas

As análises das fases presentes nas cerâmicas $ZrO_2-Nb_2O_5$ após a etapa de sinterização estão mostradas nas Figuras 4.4 a 4.5. Os difratogramas mostram o efeito da dopagem na estrutura cristalina com o aumento da temperatura. Para as amostras dopadas com 5 % de nióbia (Fig. 4.5), pode ser visto que em 1200 °C alguns picos característicos do óxido de nióbio e da fase monoclinica da zircônia (JCPDS/ICDD 00-007-0343) estão presentes, indicando que a reação desses dois óxidos estão formando uma solução sólida. Porém, neste difratograma também são observados picos que apontam a formação de uma composição formada entre os dois óxidos utilizados e que podem ser identificados como sendo da fase $Zr_{0,8}Nb_{0,2}O_{2,1}$ e/ou $Zr_2Nb_6O_{17}$ [23,30]. À medida que a temperatura de sinterização aumenta os picos observados em 1200 °C permanecem, mas com alteração na sua intensidade (altura), fato que pode ser melhor observado nos três picos situados entre os ângulos de 28 e 32°, e principalmente no pico localizado em aproximadamente 30° e que foi identificado como $Zr_{0,8}Nb_{0,2}O_{2,1}$ e/ou $Zr_2Nb_6O_{17}$. A diminuição da intensidade deste pico com o aumento da temperatura de sinterização é um indicativo da menor estabilização de fases de alta temperatura da zircônia. Este comportamento da diminuição das intensidades dos picos foi observado para todas as composições $ZrO_2-Nb_2O_5$ estudadas. Nos difratogramas das amostras de zircônia com 15 % (Fig. 4.7) e 20 % (Fig. 4.8) de nióbia podem ser verificados com maior clareza, nas posições $2\theta = 35^\circ$, $2\theta = 60^\circ$ e $2\theta = 50^\circ$, os três picos (tripletes) característicos dos compostos químicos formados pela dopagem da zircônia com o óxido de nióbio e identificados como $Zr_{0,8}Nb_{0,2}O_{2,1}$ (JCPDS/ICDD 00-023-0452) e $Zr_2Nb_6O_{17}$ (JCPDS/ICDD 00-009-0251), ambos de estrutura cristalina ortorrômbica.

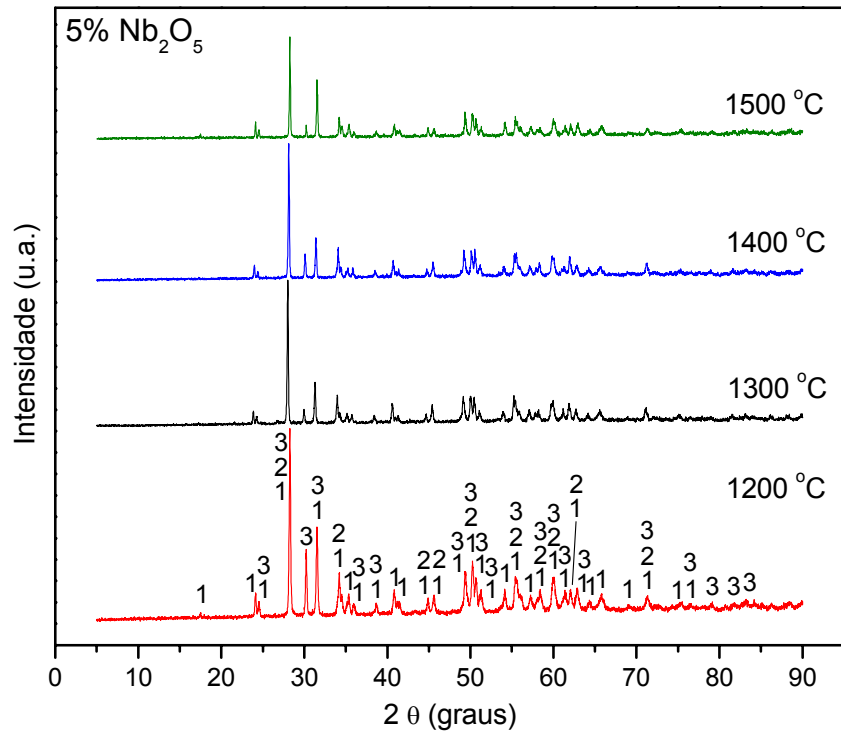


Figura 4.4 - Difratoogramas de raios X da cerâmica de ZrO₂ com 5 % de Nb₂O₅ com indexação dos picos: 1 – zircônia monoclinica, 2 – nióbia, 3 – composto Zr-Nb-O.

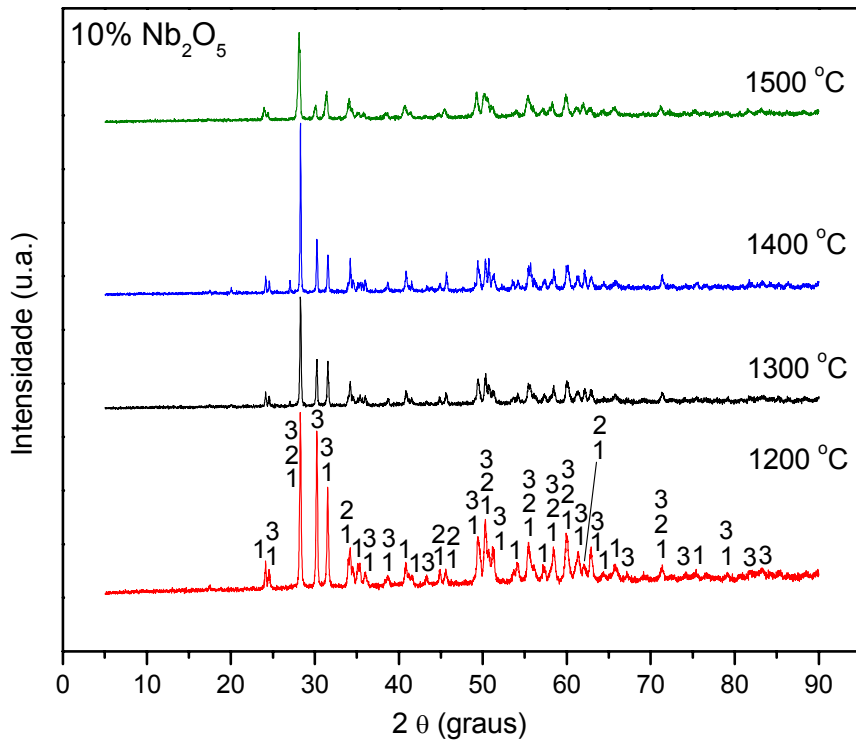


Figura 4.5 - Difratoogramas de raios X da cerâmica de ZrO₂ com 10 % de Nb₂O₅ com indexação dos picos: 1 – zircônia monoclinica, 2 – nióbia, 3 – composto Zr-Nb-O.

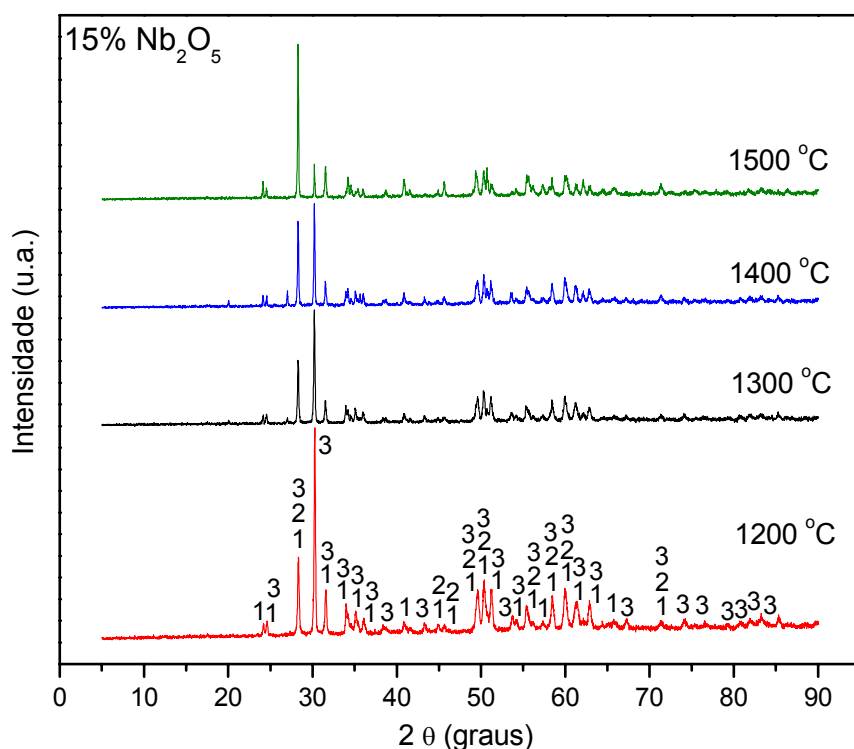


Figura 4.6 - Difratomogramas de raios X da cerâmica de ZrO₂ com 15 % de Nb₂O₅ com indexação dos picos: 1 – zircônia monoclinica, 2 – nióbia, 3 – composto Zr-Nb-O.

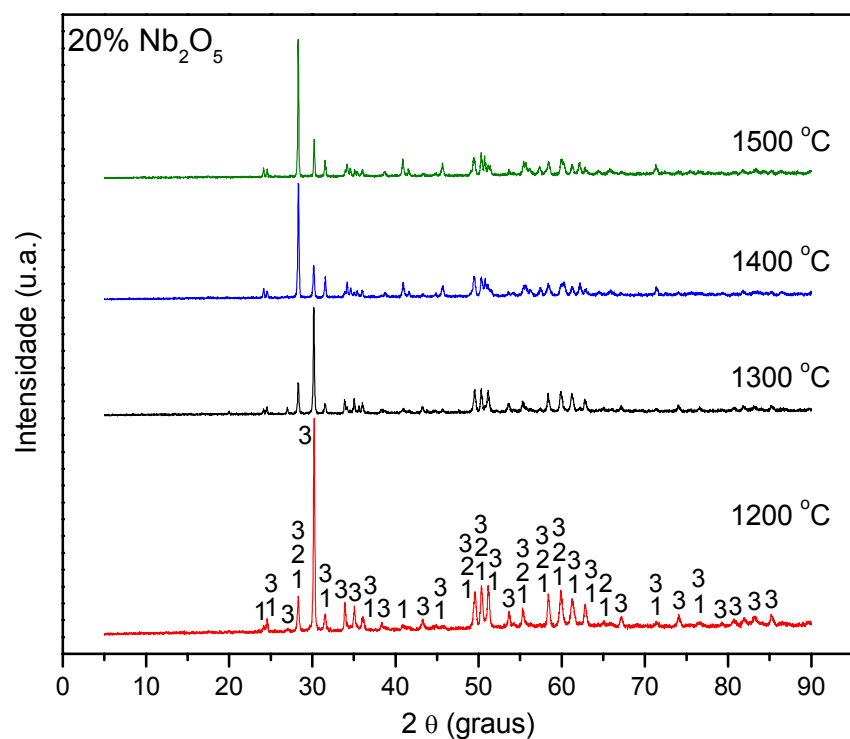


Figura 4.7 - Difratomogramas de raios X da cerâmica de ZrO₂ com 20 % de Nb₂O₅ com indexação dos picos: 1 – zircônia monoclinica, 2 – nióbia, 3 – composto Zr-Nb-O.

Quando são comparados os difratogramas das amostras relacionando o aumento da quantidade de nióbia na composição em função de determinada temperatura, um comportamento comum pode ser observado nas quatro diferentes adições de nióbia na zircônia analisadas, como está exemplificado na Fig. 4.8. Na mesma temperatura de sinterização, neste caso em 1200 °C, quanto maior a quantidade de Nb₂O₅ na composição maior é a intensidade dos picos característicos da fase ortorrômbica, e maior a presença desta fase na formação da cerâmica.

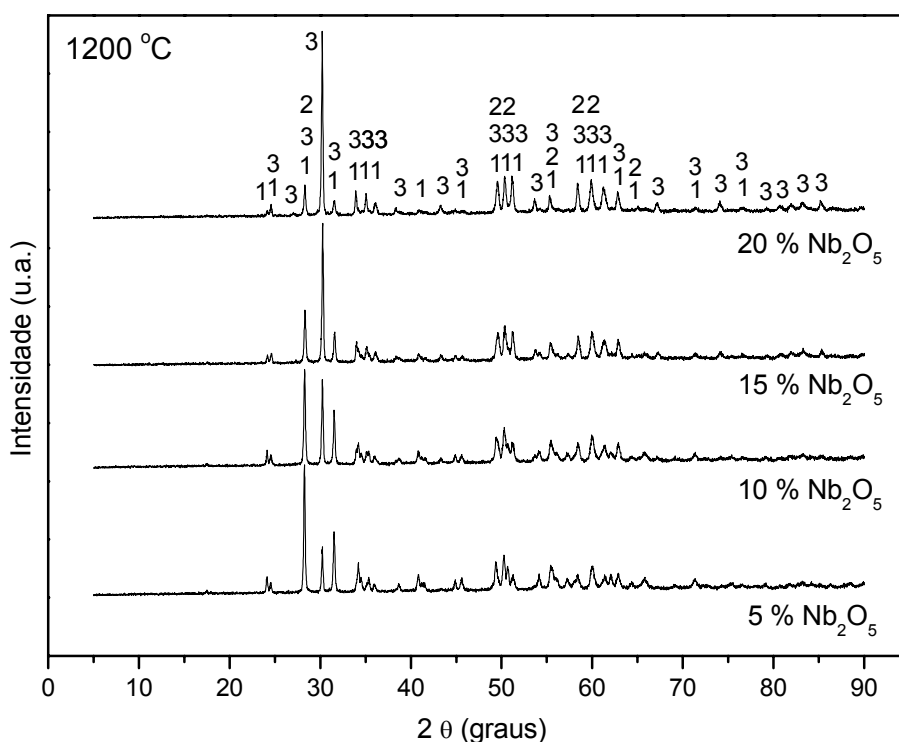


Figura 4.8 - Difratogramas de raios X das cerâmicas de ZrO₂-Nb₂O₅ sinterizadas em 1200 °C com indexação dos picos: 1 – zircônia monoclinica, 2 – nióbia, 3 – composto Zr-Nb-O.

4.5 Microestrutura após a sinterização

As imagens obtidas por MEV das cerâmicas ZrO₂-Nb₂O₅ sinterizadas em 1500 °C estão mostradas nas Figuras 4.9 a 4.12. As amostras sinterizadas em 1500 °C foram escolhidas por terem apresentado os melhores resultados de valor de densidade relativa. As micrografias representam à superfície de fratura das amostras. Em comum as superfícies apresentam grãos com distribuição homogênea e com formatos irregulares. Todas as micrografias apresentam porosidade e a quantidade dos poros observados

parece ter influência do aumento da adição de Nb_2O_5 [31]. As porosidades observadas ocorrem de forma intergranular e com tamanhos diferentes. A amostra sinterizada em $1500\text{ }^\circ\text{C}$ com 5% de nióbia apresentou uma microestrutura com tamanho de grãos maiores em relação as demais amostras, podendo ter sido causado pela menor quantidade de dopante. Nas demais amostras com teores acima de 5% um pequeno aumento pode ser observado nos tamanhos de grãos em função da menor quantidade de nióbia.

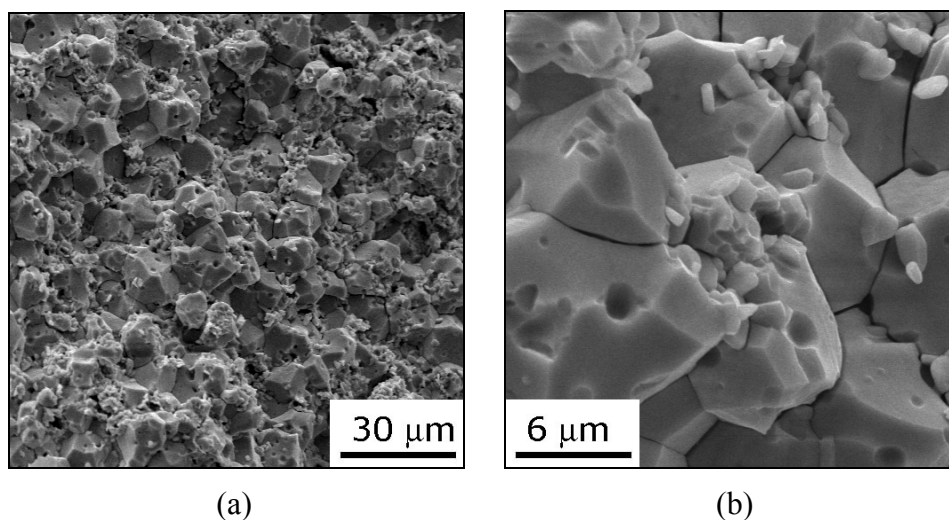


Figura 4.9 - Micrografias da cerâmica $\text{ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ sinterizada em $1200\text{ }^\circ\text{C}$ nos aumentos de 1000X (a) e de 5000X (b).

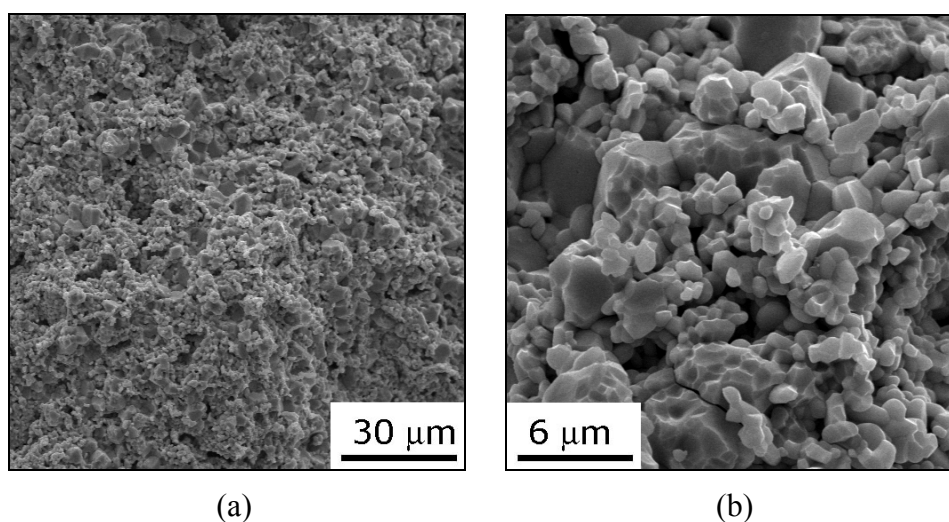


Figura 4.10 - Micrografias da cerâmica $\text{ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ sinterizada em $1300\text{ }^\circ\text{C}$ nos aumentos de 1000X (a) e de 5000X (b).

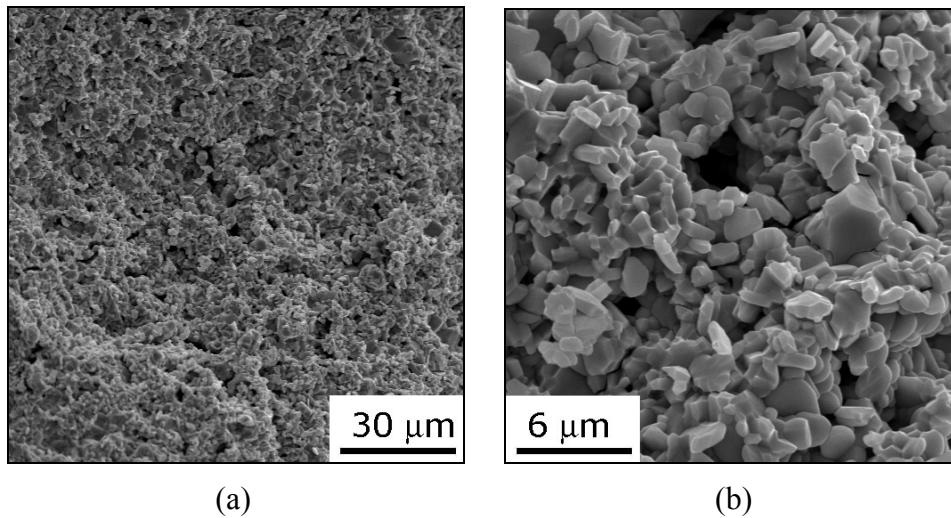


Figura 4.11 - Micrografias da cerâmica $ZrO_2-Nb_2O_5$ sinterizada em $1400\text{ }^\circ\text{C}$ nos aumentos de 1000X (a) e de 5000X (b).

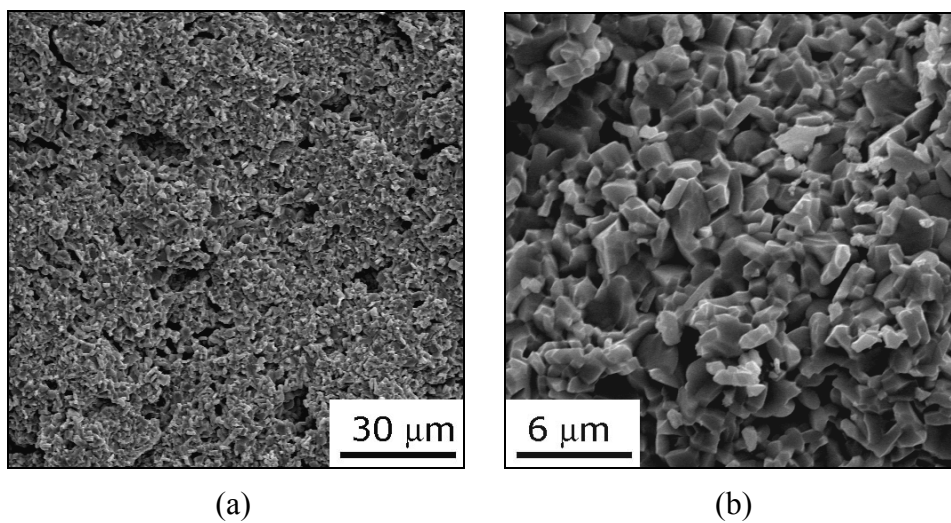


Figura 4.12 - Micrografias da cerâmica $ZrO_2-Nb_2O_5$ sinterizada em $1500\text{ }^\circ\text{C}$ nos aumentos de 1000X (a) e de 5000X (b).

Nas Figuras 4.13 a 4.16 estão mostradas as superfícies de fratura das cerâmicas de zircônia dopadas com 15 % de nióbia nas diferentes temperaturas de sinterização adotadas. Analisando e comparando as microestruturas com aumento de 1000X do microscópio (barra de escala de $30\text{ }\mu\text{m}$) pode ser visto que ocorreu a diminuição das porosidades à medida que a temperatura de sinterização aumenta. Também pode ser observado que o aumento da temperatura de sinterização influenciou no tamanho dos

grãos das amostras, que tiveram tamanho crescente de acordo com a maior temperatura de tratamento térmico, fato melhor observado no aumento de 5000X do microscópio (barra de escala de 6 μm). A relação da microestrutura final das amostras com a temperatura de sinterização é coerente com os resultados de densidade relativa mostrados anteriormente, pois a diminuição da porosidade e o aumento dos grãos são indicadores da melhor densificação das cerâmicas.

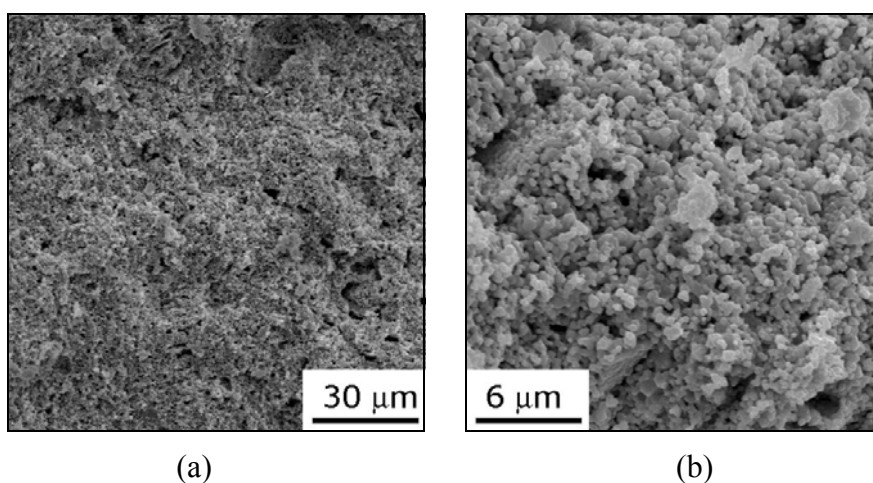


Figura 4.13 - Micrografias da cerâmica de ZrO_2 com 15 % de Nb_2O_5 sinterizada em 1200 °C nos aumentos de 1000X (a) e de 5000X (b).

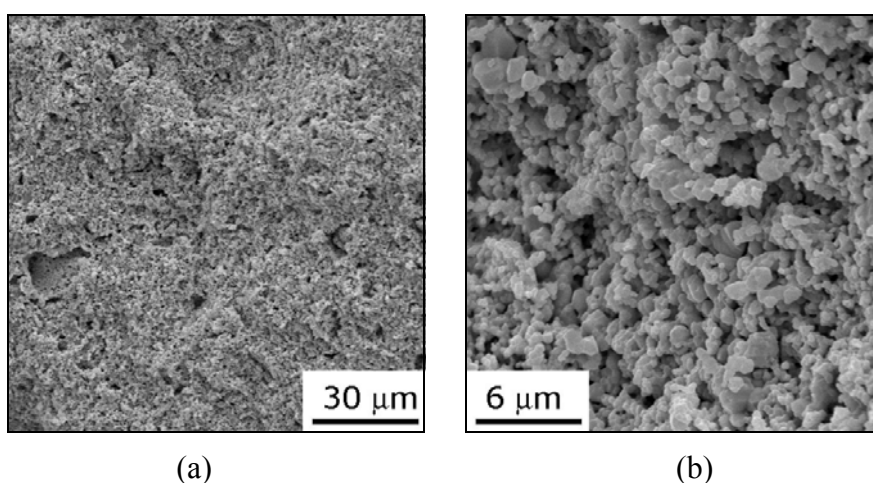


Figura 4.14 - Micrografias da cerâmica de ZrO_2 com 15 % de Nb_2O_5 sinterizada em 1300 °C nos aumentos de 1000X (a) e de 5000X (b).

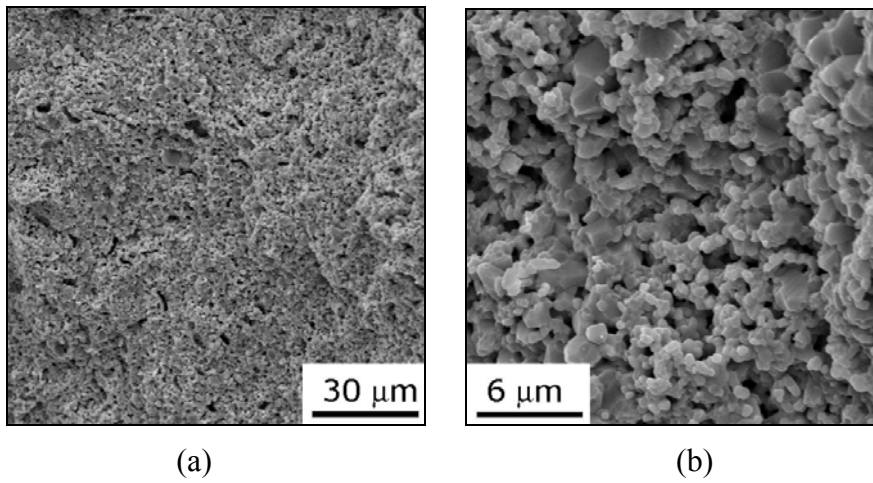


Figura 4.15 - Micrografias da cerâmica de ZrO₂ com 15 % de Nb₂O₅ sinterizada em 1400 °C nos aumentos de 1000X (a) e de 5000X (b).

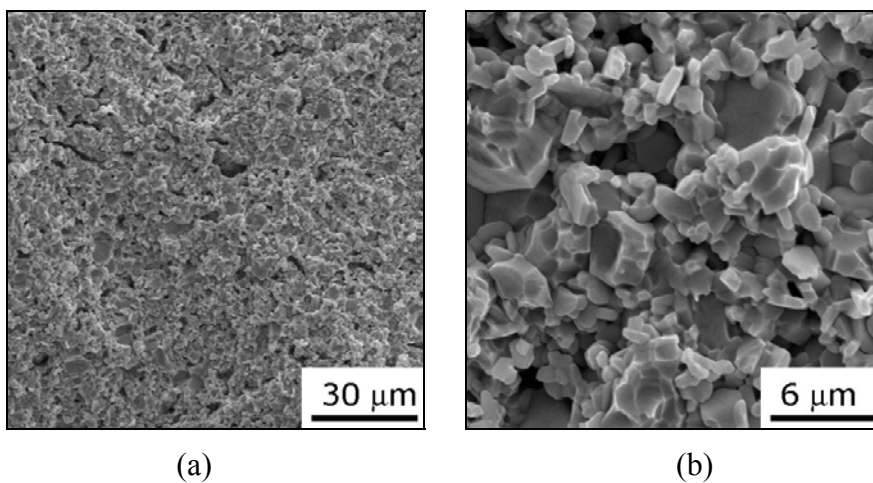


Figura 4.16 - Micrografias da cerâmica de ZrO₂ com 15 % de Nb₂O₅ sinterizada em 1500 °C nos aumentos de 1000X (a) e de 5000X (b).

5 CONCLUSÃO

Nesse relatório foram apresentados os estudos referentes às caracterizações dos compósitos à base de zircônia utilizando como dopante o óxido de nióbio. O objetivo foi estudar a influência das quantidades de Nb_2O_5 e das condições de processamento (temperatura e tempo de sinterização) nas propriedades físicas desses compósitos. Foi possível verificar que a adição de nióbia possibilita a obtenção de compósitos de fase ortorrômbica formados da reação com a zircônia. O efeito da nióbia adicionada na zircônia é o de resultar na maior formação da composição $\text{Zr}_{0,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{2,1}$ e/ou $\text{Zr}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ quanto maior for a quantidade de nióbia. Nas dopagens de nióbia estudadas, entre 5 a 20 %, com o aumento da temperatura de sinterização ocorre o aumento da fase monoclinica presente. Com relação a densidade das cerâmicas, além da influência do Nb_2O_5 , os baixos valores encontrados nas amostras sinterizadas abaixo de $1300\text{ }^\circ\text{C}$ indicam que a sinterização das cerâmicas $\text{ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ deve ser realizada acima desta temperatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Nono, M. C. A. Cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina no sistema $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (Ce-TZP). 140p. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA, São José dos Campos, 1990.
- [2] Freitas, D. Desenvolvimento de uma cerâmica à base de zircônia dopada com concentrado de óxidos de ítrio e de terras raras para aplicação em sensores de oxigênio. 119p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena - FAENQUIL, Lorena, 2000.
- [3] Kuranaga, C. Obtenção de ZrO_2 dopada com concentrado de óxidos de ítrio e de terras raras. 80p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena - FAENQUIL, Lorena, 1997.
- [4] Mineiro, S. L. Processamento e caracterização de cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina estabilizada com mistura de óxidos de ítrio e de terras raras. 86p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena - FAENQUIL, Lorena, 2000.
- [5] Mineiro, S. L. Desenvolvimento e estudo das propriedades mecânicas de cerâmicas de zircônia-ítria total e parcialmente nanoestruturadas. Tese de doutorado – INPE, São José dos Campos, 2007.
- [6] Beck, H. Estudo do comportamento mecânico de cerâmicas de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sinterizadas via fase vítrea visando aplicações estruturais. Dissertação de Mestrado – INPE, São José dos Campos, 2005.
- [7] Almeida, D. S. Pesquisa e desenvolvimento de revestimentos depositados por feixe de elétrons para atuação como barreira térmica. Tese de doutorado - INPE, São José dos Campos, 2005.
- [8] Evans, A. G. Engineering property requirements for high performance ceramics. Mater. Sci. Eng., 71: 2-3, 1995.
- [9] Chang, W.; Wang, A. A.; Lee, Y. Oxygen-induced structural change of zirconia by adding rare earth oxides with solid state method. Journal of Alloys and Compounds, v. 249, p. 251-255, 1997.
- [10] Gupta, T. K.; Bechtold, J. H.; Kuznicki, R. C.; Cadoff, L. H.; Rossing, B. R. Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia. Journal of Materials Science, v. 12, p. 2421-2426, 1977.
- [11] Stevens, R., An introduction to zirconia: Zirconia and zircônia ceramics. 2nd Ed Twickenham: Magnesium elektrum, (Magnesium Elektron Publications, n. 113), 1986.

- [12] Ruhle, M.; Claussen, N.; Heuer, H. A. Microstructural studies of Y_2O_3 containing tetragonal ZrO_2 polycrystals (Y-TZP). *Advances in Ceramics*, v. 24, p. 352-369, 1988.
- [13] Lanteri, V.; Heuer, H. A.; Mitchell, E. T. Tetragonal phase in the system ZrO_2 - Y_2O_3 . *Advances in Ceramics*, v. 12, p. 118-130, 1984.
- [14] Schubert, H.; Petzow, G. Microstructural investigations on the stability of yttria-stabilized tetragonal zirconia. *Advances in Ceramics*, v. 24, p. 21-27, 1988.
- [15] Leach, A. C. Development of the secondary tetragonal phase in conventionally sintered yttria-TZP ceramics. *J. Materials Science Letters* v. 6, p. 303-304, 1987.
- [16] Martin, U.; Boysen, H.; Frey, F. Neutron powder Investigation of tetragonal and cubic stabilized zirconia, TZP and CSZ, at temperatures up to 1400K. *Acta Cryst. B*, v. 49, p. 403-413, 1993.
- [17] Gupta, C. K.; Suri, A. K.. *Extractive Metallurgy of Niobium*. CRC Press, Inc. Florida, 1994.
- [18] Santos, W. N.; Filho, P. I. P.; Taylor, R. Effect of addition of niobium oxide on the thermal conductivity of alumina, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 18, p. 807-811, 1998.
- [19] Souza, J. V. C.; Nono, M. C. A.; Mineiro, S. L. Effect of Nb_2O_5 on the microstructure and phase composition zirconia ceramic. In: *SBPMat-2006*, Florianópolis, 2006.
- [20] Lee, D. Y.; Kim, D. J.; Cho, D. H.; Lee, M. H. *Ceram. Int.*, v. 24(6) p. 461, 1998.
- [21] Roth, R. S.; Waning, J. L.; Browner, W. S.; Parker, H. S. *Nat Bur Stand (US) Spec. Publ*, n. 364, 1972.
- [22] 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.
- [23] Stefani, R. Estabilização da zircônia com nióbia através da síntese de um composto de estrutura ortorrômbica. Dissertação de Mestrado – UFSCar, São Carlos, 1993.
- [24] Subhash, G.; Nemat-Nasser, S. Uniaxial stress behaviour of Y-TZP. *Journal of Materials Science*, v. 28, p. 5949-5952, 1993.
- [25] Gomes, U. U. *Tecnologia dos pós: fundamentos e aplicações*. Natal: Editora Universitária - UFRN, 1993.

[26] Piorino, F. N. Sobre as variáveis que afetam a avaliação do módulo de ruptura em ensaios de flexão. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - UFSCar, São Carlos, 1990.

[27] Cutler, R. A.; Reynolds, J. R.; Jones, A. Sintering and characterization of polycrystalline monoclinic, tetragonal, and cubic zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 75, n. 8, p. 2173-2183, 1992.

[28] Mineiro, S. L.; Nono, M.C.A.; Kuranaga, C.; Mattos, M.L.B. Sintering behavior of tetragonal zirconia ceramic stabilized with yttria and rare earth oxide (YRE) mixtures. *Materials Science Forum*, v. 416-418, p. 609-614, 2003.

[29] Woolfson, M. M. *An introduction to X-ray crystallography*. 2. ed., Cambridge: Cambridge University Press, 1997.

[30] Assis, J. M. K. Estudo comparativo de compósitos alumina-zircônia tetragonal e de cerâmicas de alumina aditivada com nióbia para aplicações estruturais. Dissertação de Mestrado - INPE, 2007.

[31] Souza, J. V. C.; Nono, M. C. A.; Mineiro, S. L. Phase stability and sintering of ZrO₂-Nb₂O₅ compositions for potential aerospace applications. *Proceedings of Sixth International Latin-American Conference on Powder Technology*, November 07-10, Búzios, Rio de Janeiro, Brazil, p. 1127-1131, 2007.