



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

sid.inpe.br/mtc-m21b/2014/02.17.18.50-TDI

**ESTUDO DA ESTABILIZAÇÃO DE FASES  
CRISTALINAS DE CERÂMICAS DO SISTEMA NIÓBIA  
– ÍTRIA – ZIRCÔNIA**

João Marcos Kruszynski de Assis

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Francisco Piorino Neto, Maria do Carmo de Andrade Nono, e Francisco Cristóvão Lourenço de Melo aprovada em 25 de fevereiro de 2014.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP5W34M/3FPHPU5>>

INPE

São José dos Campos

2014

## **PUBLICADO POR:**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

## **CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):**

### **Presidente:**

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

### **Membros:**

Dr. Antonio Fernando Bertachini de Almeida Prado - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr<sup>a</sup> Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Germano de Souza Kienbaum - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr<sup>a</sup> Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

### **BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

### **REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

### **EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Maria Tereza Smith de Brito - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

sid.inpe.br/mtc-m21b/2014/02.17.18.50-TDI

**ESTUDO DA ESTABILIZAÇÃO DE FASES  
CRISTALINAS DE CERÂMICAS DO SISTEMA NIÓBIA  
– ÍTRIA – ZIRCÔNIA**

João Marcos Kruszynski de Assis

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Francisco Piorino Neto, Maria do Carmo de Andrade Nono, e Francisco Cristóvão Lourenço de Melo aprovada em 25 de fevereiro de 2014.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP5W34M/3FPHPU5>>

INPE

São José dos Campos

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

Assis, João Marcos Kruszynski de.

As76e      Estudo da estabilização de fases cristalinas de cerâmicas do sistema nióbia – ítria – zircônia / João Marcos Kruszynski de Assis. – São José dos Campos : INPE, 2014.  
xxxviii + 213 p. ; (sid.inpe.br/mte-m21b/2014/02.17.18.50-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2014.

Orientadores : Drs. Francisco Piorino Neto, Maria do Carmo de Andrade Nono, e Francisco Cristóvão Lourenço de Melo.

1. zircônia. 2. ítria. 3. nióbia. 4. thermal barrier coating (TBC).  
5. análise de fases. I. Título.

CDU 666.3-187

---



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aprovado (a) pela Banca Examinadora  
em cumprimento ao requisito exigido para  
obtenção do Título de **Doutor(a)** em  
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e  
Sensores**

Dr. Francisco Piorino Neto

**Presidente / Orientador(a) / IAE/AMR / SJC Campos - SP**

Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono

**Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP**

Dr. Francisco Cristovão Lourenço de  
Melo

**Orientador(a) / IAE/AMR / SJC Campos - SP**

Dr. Sérgio Luiz Mineiro

**Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP**

Dr. Rodrigo de Matos Oliveira

**Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP**

Dr. Elson de Campos

**Convidado(a) / FEG-UNESP-Colab. / Guaratinguetá - SP**

Dra. Danieli Aparecida Pereira Reis

**Convidado(a) / UNIFESP / São José dos Campos - SP**

*Este trabalho foi aprovado por:*

maioria simples

unanimidade

Aluno (a): **João Marcos Kruszynski de Assis**

**São José dos Campos, 25 de Fevereiro de 2014**



*“Só sabemos com exatidão quando sabemos pouco, à medida que vamos adquirindo conhecimentos, instala-se a dúvida”.*

*Johann Wolfgang von Goethe*





*A minha esposa Renata, a meus filhos Rafael e Ana Beatriz e a meus pais  
Helena e Benedito.*



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por permitir o término de mais uma etapa de minha vida.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE e ao Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial – DCTA, e ao Instituto de Aeronáutica e Espaço – IAE, pela oportunidade de estudos e pela utilização de suas instalações.

Ao meu orientador Dr. Francisco Piorino Neto, pela amizade durante esses anos, suas orientações foram fundamentais para o término deste trabalho de tese. Agradeço pelo tempo dedicado, pelas visitas realizadas a UNICAMP, USP E EEL-USP, e pelo apoio durante esses anos de estudo.

À minha orientadora Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono, pela amizade, orientação e conhecimentos passados para a realização deste trabalho. Obrigado pelo grande auxílio nos momentos difíceis e pela confiança demonstrada.

Ao meu orientador Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo pela paciência, incentivo e por sempre indicar o rumo a seguir durante a realização do trabalho.

Ao Dr. Daniel Soares de Almeida da Divisão de Propulsão Aeronáutica do Instituto de Aeronáutica e Espaço - APE/IAE, pela confiança depositada no desenvolvimento do trabalho desenvolvido através do projeto CNPq – CIAM.

Ao chefe da Divisão de Materiais (AMR) do DCTA/IAE, Dr. Carlos Alberto Alves Cairo, ao Dr. Olivério Moreira de Macedo Silva e ao Dr. Rodolfo de Queiroz Padilha.

À Dra. Rosa Maria da Rocha e ao técnico Ronaldo Rodrigues da Cunha, pelo auxílio nas análises de difração de raios-X convencional e em alta temperatura.

Aos técnicos João Batista Rodrigues e Claudemir Patuci, pela preparação de amostras para polimento e medidas de microdureza Vickers e tenacidade à Fratura.

Ao técnico Fábio Rogério Moraes pelos ensaios de flexão em 4 pontos em temperatura ambiente e ao Engenheiro Fernando Guilherme Visser Cedrola pelos ensaios de flexão em 4 pontos para análise de tenacidade à fratura pelo método SEVNB, pelas medições dos entalhes e pelos ensaios de flexão em três pontos em alta temperatura.

Aos técnicos Dario Yamagishi, José Carlos Troni e Antonio Cléber de Oliveira pelas sinterizações ao ar e pela manutenção da politriz automática.

Ao Dr. Vinicius André Rodrigues Henriques e aos técnicos Edevaldo Faria Diniz e José Luis de Oliveira pelas sinterizações em alto vácuo e deposições por EB-PVD.

Ao Dr. Christian F. Von Dollinger pelo auxílio nas soluções das rotas de polimento das amostras de zircônia e pelo auxílio nas medições de identações e de trincas pelo software Image J.

À Bibliotecária da Divisão de Materiais (AMR), Luciana de Sousa Baptista, pelo apoio na procura de referências bibliográficas e correções das mesmas, pela paciência e amizade.

Ao Tecnologista José Irineu Sampaio de Oliveira, da Divisão de Química do Instituto de Aeronáutica e Espaço – AQI/ IAE, pelas análises de distribuição de tamanhos de partículas.

Ao Dr. João Paulo Barros Machado e ao Dr. Sérgio Luiz Mineiro do Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LAS/INPE, pelas análises de difração de raios X convencional e de difração de raios X em ângulo rasante.

Ao Dr. José Augusto Jorge Rodrigues, do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão LCP/INPE de Cachoeira Paulista, pelas análises de massa específica por picnometria de hélio e de área superficial por volumetria de nitrogênio.

A empresa Micro Service e a Engenheira Danielle Duarte, pela moagem dos pós em moinho Jet Mill e análises de distribuição de tamanhos de partículas.

À Arotec e ao Engenheiro Alex F. Coleti, pelas imagens 3D em microscópio confocal a laser.

Ao Dr. Flávio Machado de Souza Carvalho, do Instituto de Geociências – IGC/USP – SP, pelos ensinamentos de Método de Rietveld e software GSAS e pelo material disponibilizado do curso. Obrigado pela disponibilidade e disposição em atender minhas necessidades neste método.

Ao Prof. Dr. Émerson Ferreira de Lucena da Escola de Especialistas de Aeronáutica – EEAR – Guaratinguetá, pelos ensinamentos em medição de tamanho de grão pelo software Image J e pela disponibilidade em ensinar o método.

Ao Prof. Dr. Sebastião Ribeiro e a MSc. Eng. Marcela Rego de Oliveira, do Departamento de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena, DEMAR/EEL – USP, pela disponibilização do equipamento e pelo auxílio nos entalhes para ensaio de tenacidade à fratura.

Ao Prof. Dr. Carlos de Moura Neto (in memoriam) pelos incentivos durante a realização deste trabalho e a Dra. Heide Heloise Bernardi pela utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura do ITA/DCTA.

À Renata César Pasqualetto de Assis, minha esposa, pelo amor, dedicação, pelo carinho, sempre ao meu lado me incentivando tanto nos momentos bons como nos momentos de dificuldades e dúvidas.

A meus filhos, Rafael e Ana Beatriz, tesouros da minha vida.

A meus pais, Benedito Baracho de Assis e Helena Kruszynski de Assis, por sempre acreditar e me incentivarem nos meus estudos. Hoje cheguei aqui por que vocês me colocaram no caminho.

## RESUMO

Atualmente vários dopantes estão sendo pesquisados para utilização com TBC, como alternativa a composição utilizada comercialmente, a 7 YSZ, que possui limitações como a temperatura de trabalho, em aproximadamente 1250 °C. Entre estes dopantes estudados atualmente podemos citar a itérbia, a titânia, a gadolína, a escândia e o tantalato de ítrio (adição equimolar de ítria e tântala). Este último obteve resultados promissores, como tenacidade a fratura no mesmo nível da 7 YSZ e aumento da temperatura de trabalho para 1500 °C. Este trabalho visa estudar a estabilização de fases de zircônia pela adição de ítria e nióbia, uma vez que a nióbia possui propriedades semelhantes as propriedades da tântala, além de serem obtidas do mesmo mineral. Foram escolhidas três composições de zircônia com adição equimolar de ítria e nióbia, 14,5 % mol, 16 % mol e 17,5 % mol, de forma comparativa ao sistema zircônia – ítria – tântala, onde estas composições estão dentro de um campo tetragonal não transformável. Foram realizados estudos de preparação dos pós iniciais através de três tipos de moagem, em moinhos de alta energia, planetário e a ar Jet Mill, onde os pós obtidos foram caracterizados por distribuição de tamanhos de partículas, área superficial e massa específica. As cerâmicas obtidas por sinterização ao ar e a vácuo, em quatro temperaturas, foram caracterizadas por massa específica aparente, microdureza Vickers e difração de raios X. A moagem por moinho planetário foi identificada como o melhor meio de moagem, e as cerâmicas obtidas neste processo e sinterizadas em 1550 °C ao ar e 1650 °C a vácuo foram escolhidas para maior investigação. As cerâmicas escolhidas para caracterização foram analisadas por DRX utilizando o Método de Rietveld, MEV e EDS, distribuição de área superficial, tamanhos de grãos e razão de aspecto, tenacidade à fratura por penetração e por entalhe, análise de tensão de ruptura na temperatura ambiente e em 1250 °C. A composição 14,5 % mol foi escolhida para deposição por EB-PVD em substrato de aço inoxidável com camada intermediária e analisada por MEV, EDS e difração de raios X de alta resolução em ângulo rasante. Além destas análises foram realizados estudos de fases obtidas através de composições equimolares (0 a 20 % mol) e em composições não equimolares, além de difração de raios X de alta temperatura em algumas composições, obtidas por moagem de alta energia. Os resultados obtidos para as cerâmicas indicam a formação de fase tetragonal como fase principal na sinterização ao ar e formação de fase tetragonal e cúbica como fases principais na sinterização a vácuo. Porém é necessário estudos de tempos de sinterização para obtenção de maior porcentagem de fase tetragonal e redução da formação de outras fases e consequente redução no tamanho de grão, principalmente para aumento dos valores de propriedades mecânicas, assim como influenciaram na formação de camadas com diferentes composições na deposição por EB-PVD. São descritos as diferenças e as semelhanças entre os diagramas de fases dos sistemas  $ZrO_2 - YO_{1,5} - TaO_{2,5}$  em 1500 °C e  $ZrO_2 - YO_{1,5} - NbO_{2,5}$  em 1550 °C. As composições com adição até 10 % mol apresentaram, após

resfriamento, fase tetragonal e monoclinica na difração de raios X em alta temperatura. Em adições acima de 10 % mol, a obtenção de fase tetragonal e niobato de ítrio estão em concordância com o sistema dopado com ítria e tântala com excessão da fase cúbica e do niobato ortorrômbico. As composições com excesso de nióbia apresentaram fases não observadas no sistema comparativo e as composições com excesso de ítria apresentaram alta similaridade.



# CRYSTALLINE PHASES STABILIZATION STUDY OF CERAMICS OF THE NIOBIA – YTTRIA – ZIRCONIA SYSTEM

## ABSTRACT

Some dopants oxides like  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{YTaO}_4$  that stabilize the tetragonal structure of zirconia are studied to substitute the 7 YSZ (the commercial ceramic utilized by TBC) because of its limitation, as the work temperature at  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ . The ceramics stabilized by  $\text{YTaO}_4$  showed the same level of fracture toughness that 7 YSZ and enhanced in work temperature to  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ . The aim of this work is the stabilization of zirconia phases by addition of  $\text{YO}_{1.5}$  and  $\text{NbO}_{2.5}$  because of the similarity with the tantala. Three compositions were chosen, 14.5 mol %, 16 mol % and 17.5 mol %, compositions that prepared with yttria and tantala are located in the tetragonal non-transformable field in the ternary phase diagram of  $\text{ZrO}_2 - \text{YO}_{1.5} - \text{TaO}_{2.5}$  system. Three milling methods were used, high energy ball mill, planetary ball mill and jet mill were chosen and the powders were analyzed by particle size distribution, superficial area and specific mass. The ceramics obtained by air and vacuum sintering in four temperatures, were analyzed by specific mass, Vickers hardness and XRD. The best processing method studied was the milling by planetary ball mill and the samples prepared by this method and sintered in air at  $1550\text{ }^\circ\text{C}$  and at vacuum at  $1650\text{ }^\circ\text{C}$  were chosen to further characterizations. The ceramics were analyzed by XRD using Rietveld Method to phase analysis and structures, superficial area distribution, grain size distribution and aspect ratio distribution, fracture toughness by indentation and by SEVNB, modulus of rupture at room temperature and at  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ . The composition 14.5 mol % was chosen to EB-PVD deposition in stainless steel substrate with an intermediate layer and analyzed by SEM/EDS and high resolution XRD at low angle. Other phases studies were realized, like 0 – 20 mol % equimolar addition and non-equimolar additions, and in some compositions, analysis by high temperature XRD obtained by high energy ball mill. The results showed that at air sintering, tetragonal phase was the main phase and at vacuum sintering, tetragonal and cubic phases were the main phases. However, sintering times studies is required to obtain an increase of tetragonal phase quantities with consequent decrease in grain size to result an increase in mechanical properties and to obtain rich  $\text{ZrO}_2$  layers in EB-PVD deposition. The phase studies showed similarities and differences between the ternary diagram with tantala at  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  and the ternary diagram with niobia at  $1550\text{ }^\circ\text{C}$ . The compositions until 10 mol % addition showed, after cooling, tetragonal and monoclinic phases in high temperature XRD. Above this tetragonal phase of zirconia and monoclinic yttrium niobate phase are in agreement with yttria and tantala doped system except with cubic zirconia and orthorhombic niobate phases. The compositions with excess of niobia showed not

observed phases in the comparative system and the compositions with excess of yttria showed high similarity.

## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1- Estruturas da zircônia pura: a) cúbica; b) tetragonal; c) monoclínica; e d) ortorrômbica (Pbca).....	11
Figura 2.2 – Representação das colônias e domínios das fases ferroelásticas: a – d) representam os domínios antes da compressão; e – h) representam os domínios das figuras a - d após a compressão na direção $[010]_c$ .....	15
Figura 2.3 – Fotomicrografia por microscopia eletrônica de transmissão dos domínios e colônias de fases ferroelásticas de zircônia: a) apresenta a estrutura representada na figura 2.2 - a; b) apresenta a estrutura representada na figura 2.2 d.....	16
Figura 2.4 – Esquema de um TBC e seus constituintes.....	18
Figura 2.5 – Diagrama de fases com os pontos estudados: $\circ$ - tetragonal, $\blacksquare$ - cúbico. .	21
Figura 2.6 – Diagrama de fases dos sistemas: a) $ZrO_2 - YO_{1,5}$ ; b) $ZrO_2 - YbO_{1,5}$ ; indicando as regiões e os pontos estudados: $\bullet$ - composições investigadas; $\circ$ - composições em equilíbrio. ....	22
Figura 2.7 – Difratomogramas das composições 7,6 % mol e 11,4 % mol dopadas com ítria (a e c) e itérbia (b e d).....	23
Figura 2.8 – Difratomogramas comparativos na região entre $72 > 2\theta > 76$ , mostrando a evolução dos picos $(004)_t$ , $(400)_t$ e $(400)_c$ ; a, c, e, g) 7,6 YSZ; b, d, f, h) 7,6 YbSZ.....	24
Figura 2.9 – Esquema de selagem das camadas de $Gd_2Zr_2O_7$ durante ataque de CMAS em 1300 °C. ....	26
Figura 2.10 – Diagrama de fases do sistema binário $ZrO_2 - CeO_2$ . ....	28
Figura 2.11 – Diagrama de fases ternário $ZrO_2 \times Y_2O_3 \times Ta_2O_5$ . $T_{ss}$ é t- $ZrO_2$ em solução sólida, $C_{ss}$ é c- $ZrO_2$ em solução sólida, TZ é o composto $Ta_2Zr_6O_{17}$ , YT é o composto $YTaO_4$ e $YT_3$ é o composto $YT_3O_9$ . ....	31
Figura 2.12 – Diagrama de fases binário $Y_2O_3 \times Nb_2O_5$ .....	32
Figura 2.13 – Diagrama de fases binário $Y_2O_3 \times Ta_2O_5$ .....	33
Figura 2.14 – Efeito da adição de óxidos dopantes na tetragonalidade da zircônia. ....	36
Figura 2.15 – Difratomogramas das composições 7 YSZ, 16 YTaSZ (TaYSZ) e da mistura (Mix) em volumes iguais destas duas cerâmicas tratadas termicamente em 1250 °C por 600 horas; m – fase monoclínica da zircônia, t – fase tetragonal da zircônia e Y – $YTaO_4$ .....	39
Figura 2.16 – Difratomogramas comparativos da TaYSZ tratada em 1250 °C por 600 horas ao ar e a vácuo. ....	40
Figura 2.17 – Difratomogramas das composições TaYSZ e da mistura 7 YSZ e TaYSZ tratadas ao ar e a vácuo em 1250 °C por 600 horas.....	41
Figura 2.18 – Parte de um diagrama de fases ternário $ZrO_2 - Y_2O_3 - Nb_2O_5$ a 1500 °C. As composições A, B e C são, respectivamente, 90 % mol $ZrO_2 + 5,5$ % mol $Y_2O_3 + 4,5$ % mol $Nb_2O_5$ , 89 % mol $ZrO_2 + 6$ % mol $Y_2O_3 + 5$ % mol.....	43
Figura 2.19 – Parte de uma isoterma a 1200 °C do sistema $ZrO_2 - YO_{1,5} - NbO_{2,5}$ . Os pontos representam as composições estudadas. ....	44
Figura 3.1 – Fluxograma do processamento cerâmico realizado neste trabalho. ....	46
Figura 3.2 – Fluxograma das análises realizadas neste trabalho. ....	49

Figura 3.3 – Diagrama de fases com as composições analisadas por comparação com o sistema $ZrO_2 - YO_{1,5} - TaO_{2,5}$ . As letras significam as composições.....	55
Figura 3.4 – Máquina utilizada para entalhe utilizando lâmina de barbear.....	62
Figura 3.5 – Vista frontal do interior da câmara do forno EB-PVD modificado. ....	67
Figura 4.1 – Distribuição de tamanhos de partículas das matérias-primas. ....	69
Figura 4.2 – Distribuição de tamanhos de partículas dos pós da composição 14,5 % mol obtidos por MBAE, MBP e MJA. ....	71
Figura 4.3 – Distribuição de tamanhos de partículas dos pós da composição 16 % mol obtidos por MBAE, MBP e MJA. ....	72
Figura 4.4 – Distribuição de tamanhos de partículas dos pós da composição 17,5 % mol obtidos por MBAE, MBP e MJA.....	73
Figura 4.5 – Micrografias dos pós das matérias primas com aumento de 2000 x: zircônia (a), ítria (b), nióbia (c). ....	75
Figura 4.6 – Micrografias dos pós da composição 14,5 % mol com aumento 2000 x: MBAE (a), MBP (b), MJA (c).....	76
Figura 4.7 – Micrografias dos pós da composição 16 % mol com aumento 2000 x: MBAE (a), MBP (b), MJA (c).....	77
Figura 4.8 – Micrografias dos pós da composição 17,5 % mol com aumento 2000 x: MBAE (a), MBP (b), MJA (c).....	78
Figura 4.9 – Difractogramas das cerâmicas da composição 14,5 MBAE sinterizadas a vácuo; t – tetragonal, c – cúbica, $m_1$ – monoclínica. ....	82
Figura 4.10 – Difractogramas das cerâmicas da composição 14,5 MBAE sinterizadas ao ar; t – tetragonal, $m_2$ – m- $YNbO_4$ . ....	82
Figura 4.11 – Difractogramas das cerâmicas da composição 16 MBAE sinterizadas a vácuo; t – tetragonal, c – cúbica, $m_1$ – monoclínica. ....	83
Figura 4.12 – Difractogramas das cerâmicas da composição 16 MBAE sinterizadas ao ar; t – tetragonal, $m_2$ – m- $YNbO_4$ . ....	83
Figura 4.13 – Difractogramas das cerâmicas da composição 17,5 MBAE sinterizadas a vácuo; t – tetragonal, c – cúbica. ....	84
Figura 4.14 – Difractogramas das cerâmicas da composição 17,5 MBAE sinterizadas ao ar; t – tetragonal, $m_2$ – m- $YNbO_4$ . ....	84
Figura 4.15 – Difractogramas das cerâmicas da composição 14,5 MBP sinterizadas a vácuo; t – tetragonal, c – cúbica, $m_1$ – monoclínica. ....	85
Figura 4.16 – Difractogramas das cerâmicas da composição 14,5 MBP sinterizadas ao ar; t – tetragonal, $m_2$ – m- $YNbO_4$ . ....	85
Figura 4.17 – Difractogramas das cerâmicas da composição 16 MBP sinterizadas a vácuo; t – tetragonal, c – cúbica, $m_1$ – monoclínica. ....	86
Figura 4.18 – Difractogramas das cerâmicas da composição 16 MBP sinterizadas ao ar; t – tetragonal, $m_2$ – m- $YNbO_4$ . ....	86
Figura 4.19 – Difractogramas das cerâmicas da composição 17,5 MBP sinterizadas a vácuo; t – tetragonal, c – cúbica. ....	87
Figura 4.20 – Difractogramas das cerâmicas da composição 17,5 MBP sinterizadas ao ar; t – tetragonal, $m_2$ – m- $YNbO_4$ . ....	87
Figura 4.21 – Difractogramas das cerâmicas da composição 14,5 MJA sinterizadas a vácuo; t – tetragonal, c – cúbica, $m_1$ - monoclínica.....	88

Figura 4.22 – Difratoogramas das cerâmicas da composição 14,5 MJA sinterizadas ao ar; t – tetragonal, m <sub>2</sub> – m-YNbO <sub>4</sub> . .....	88
Figura 4.23 – Difratoogramas das cerâmicas da composição 16 MJA sinterizadas a vácuo; t – tetragonal, c – cúbica. ....	89
Figura 4.24 – Difratoogramas das cerâmicas da composição 16 MJA sinterizadas ao ar; t – tetragonal, m <sub>2</sub> – m-YNbO <sub>4</sub> . ....	89
Figura 4.25 – Difratoogramas das cerâmicas da composição 17,5 MJA sinterizadas a vácuo; t – tetragonal, c – cúbica. ....	90
Figura 4.26 – Difratoogramas das cerâmicas da composição 17,5 MJA sinterizadas ao ar; t – tetragonal, m <sub>2</sub> – m-YNbO <sub>4</sub> . ....	90
Figura 4.27: Gráficos da microdureza Vickers das composições 14,5; 16 e 17,5 MBP sinterizados a vácuo (a) e ao ar (b), respectivamente. ....	97
Figura 4.28 – Perfil do refinamento da composição 14,5 MBP sinterizada ao ar em 1550 °C. ....	98
Figura 4.29 – Perfil do refinamento da composição 16 MBP sinterizada ao ar em 1550 °C. ....	99
Figura 4.30 – Perfil do refinamento da composição 17,5 MBP sinterizada ao ar em 1550 °C. ....	99
Figura 4.31 – Parte dos difratogramas das composições sinterizadas ao ar em 1550 °C, 3Y-TZP, 8 YSZ, 14,5 MBP, 16 MBP, 17,5 MBP, entre : a) 25 < 2θ < 40; b) 40 < 2θ < 53. ....	105
Figura 4.32 – Parte dos difratogramas das composições sinterizadas ao ar em 1550 °C, 3Y-TZP, 8 YSZ, 14,5 MBP, 16 MBP, 17,5 MBP, entre : a) 58 < 2θ < 64; b) 71 < 2θ < 76. ....	106
Figura 4.33 – Difratoogramas das composições 14,5 MBP, 16 MBP e 17,5 MBP sinterizadas ao ar em 1550 °C e retificadas. ....	107
Figura 4.34 – Perfil do refinamento da composição 14,5 MBP sinterizada a vácuo em 1650 °C. ....	109
Figura 4.35 – Perfil do refinamento da composição 16 MBP sinterizada a vácuo em 1650 °C. ....	110
Figura 4.36 – Perfil do refinamento da composição 17,5 MBP sinterizada a vácuo em 1650 °C. ....	110
Figura 4.37 – Parte dos difratogramas das composições sinterizadas a vácuo em 1650 °C, 3Y-TZP, 8 YSZ, 14,5 MBP, 16 MBP, 17,5 MBP, entre: a) 25 < 2θ < 40; b) 48 < 2θ < 52. ....	115
Figura 4.38 – Parte dos difratogramas das composições sinterizadas a vácuo em 1650 °C, 3Y-TZP, 8 YSZ, 14,5 MBP, 16 MBP, 17,5 MBP, entre: a) 58 < 2θ < 64; b) 72 < 2θ < 76. ....	116
Figura 4.39 – Difratoogramas das composições 14,5 MBP, 16 MBP e 17,5 MBP sinterizadas a vácuo em 1650 °C e retificadas. ....	117
Figura 4.40 - a) Fotomicrografia da composição 14,5 MBP sinterizada ao ar; b) resultado do processamento da fotomicrografia para análise de área superficial e tamanho de grão. ....	119
Figura 4.41 - a) Fotomicrografia da composição 16 MBP sinterizada ao ar; b) resultado do processamento da fotomicrografia para análise de área superficial e tamanho de grão. ....	119

Figura 4.42– a) Fotomicrografia da composição 17,5 MBP sinterizada ao ar; b) resultado do processamento da fotomicrografia para análise de área superficial e tamanho de grão.....	120
Figura 4.43 – a) Fotomicrografia da composição 14,5 MBP sinterizada a vácuo; b) resultado do processamento da fotomicrografia para análise de área superficial e tamanho de grão.....	120
Figura 4.44 – Distribuição de tamanhos de área superficial e de tamanhos de grão da composição 14,5 MBP sinterizada ao ar, num total de 202 grãos analisados. ....	121
Figura 4.45 – Distribuição de tamanhos de área superficial e de tamanhos de grão da composição 16 MBP sinterizada ao ar, num total de 93 grãos analisados. ....	121
Figura 4.46 – Distribuição de tamanhos de área superficial e de tamanhos de grão da composição 17,5 MBP sinterizada ao ar, num total de 179 grãos analisados. ....	122
Figura 4.47 – Distribuição de tamanhos de área superficial e de tamanhos de grão da composição 14,5 MBP sinterizada a vácuo, num total de 108 grãos analisados.....	122
Figura 4.48 – Gráficos da razão de aspecto das composições: a) 14,5 MBP ar; b) 16 MBP ar; c) 17,5 MBP ar e d) 14,5 MBP vácuo.....	126
Figura 4.49 – Fotomicrografia da composição 14,5 MBP sinterizada a pressão ambiente, com ampliação de 2.000x. ....	128
Figura 4.50 – Fotomicrografia da composição 16 MBP sinterizada a pressão ambiente, com ampliação de 2.000x. ....	129
Figura 4.51 – Fotomicrografia da composição 17,5 MBP sinterizada a pressão ambiente, com ampliação de 2.000x. ....	129
Figura 4.52 – Fotomicrografias analisadas por EDS da composição 14,5 MBP sinterizada ao ar em 1550 °C. ....	131
Figura 4.53 – Fotomicrografias das composições sinterizadas ao ar em 1550 °C: a) 16 MBP; b) 17,5 MBP; analisadas por EDS. ....	132
Figura 4.54 – Fotomicrografias da composição 14,5 MBP sinterizada a vácuo em 1650 °C onde se observa as fases obtidas, os domínios revelados e as concentrações de Y e Nb. ....	133
Figura 4.55 – Fotomicrografia da composição 14,5 MBP sinterizada a vácuo em 1650 °C onde se observa as fases obtidas e os domínios revelados por ataque com HF e respectivas porcentagens atômicas obtidas por EDS.....	134
Figura 4.56 – Fotomicrografia da composição 14,5 MBP sinterizada a vácuo em 1650 °C onde se observa as fases obtidas e os domínios revelados por ataque com HF. ....	135
Figura 4.57 – Fotomicrografia da composição 16 MBP sinterizada a vácuo em 1650 °C onde se observa as fases obtidas, os domínios revelados e as concentrações de Y e Nb. ....	135
Figura 4.58 – Fotomicrografia da composição 16 MBP sinterizada a vácuo em 1650 °C onde se observa as fases obtidas, os domínios revelados e as concentrações de Y e Nb. ....	136
Figura 4.59 – Fotomicrografia da composição 16 MBP sinterizada a vácuo em 1650 °C onde se observa as fases obtidas, os domínios revelados e as concentrações de Y e Nb. ....	136
Figura 4.60 – Fotomicrografia da composição 17,5 MBP sinterizada a vácuo em 1650 °C onde se observa as fases obtidas, os domínios revelados e as concentrações de Y e Nb. ....	137

Figura 4.61 – Fotomicrografias obtida por SHEU et al (1992) através de análise por MEV onde observa-se a formação de fases $t'$ . .....	138
Figura 4.62 – Imagens de MET de domínios da fase $t'$ -zircônia de composição 8 YSZ e tratada termicamente em 1400 °C por 4 horas e rápido resfriamento. ....	138
Figura 4.63 – Gráficos deformação x carga da composição 17,5 MBP sinterizada ao ar em 1550 °C: a) 1250 °C; b) 25 °C.....	142
Figura 4.64 – Difratomogramas dos pós das composições em 1200 °C.....	144
Figura 4.65 – Ensaio por líquidos penetrantes para observação do grau de porosidade dos CDP's utilizadas em ensaios de flexão e tenacidade, para a composição: a) 16 MBP sinterizada a vácuo em 1650 °C; b) 16 MBP sinterizada ao ar em 1550 °C.....	148
Figura 4.66 – Medidas do entalhe após ensaio de flexão em 4 pontos. ....	149
Figura 4.67 – Medida do raio de curvatura do entalhe.....	149
Figura 4.68 – Difratomogramas da camada intermediária (CI) e da TGO obtidas através de raios X convencional e da TGO e das composições 14,5 MBP sinterizados ao ar e a vácuo, obtidas por raios X de alta resolução em ângulo rasante (2°). ....	153
Figura 4.69 – Comparação entre o difratograma da camada intermediária e os difratogramas de alguns compostos.....	154
Figura 4.70 – Fotomicrografia em 3D das superfícies de deposição. ....	156
Figura 4.71 – Alvo cerâmico da composição 14,5 MBP sinterizado ao ar, após incidência do feixe de elétrons. ....	156
Figura 4.72 – Substratos de aço inox utilizados para deposição, destacando a TGO, camada intermediária (CI) e camada de zircônia depositada (CD). ....	157
Figura 4.73 – Fotomicrografia da camada depositada da composição 14,5 MBP sinterizada ao ar. ....	158
Figura 4.74 – Fotomicrografias da camada depositada da composição 14,5 MBP sinterizada ao ar e as respectivas medidas de espessura.....	158
Figura 4.75 – Fotomicrografias da camada depositada da composição 14,5 MBP sinterizada ao ar, mostrando o aspecto colunar do crescimento.....	159
Figura 4.76 – Deposição da composição 8 YSZ + 20 % peso Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	160
Figura 4.77 – Análise pontual de EDS da camada intermediária para a camada depositada por EB-PVD. ....	160
Figura 4.78 – Análise linear de EDS da camada intermediária para a camada depositada por EB-PVD. ....	161
Figura 4.79 – Análise linear de EDS da camada intermediária para a camada depositada por EB-PVD, para detecção da TGO.....	162
Figura 4.80 – Alvo cerâmico da composição 14,5 MBP sinterizado a vácuo após incidência do feixe de elétrons. ....	163
Figura 4.81 – Fotomicrografia da deposição por EB-PVD da composição 14,5 MBP sinterizada a vácuo.....	163
Figura 4.82 – Fotomicrografias da camada depositada por EB-PVD da composição 14,5 MBP sinterizada a vácuo e respectivas medidas de espessura. ....	164
Figura 4.83 – Análise pontual de EDS da camada intermediária para a camada depositada por EB-PVD da composição 14,5 MBP sinterizada a vácuo. ....	165
Figura 4.84 – Análise linear de EDS da camada intermediária para a camada depositada por EB-PVD da composição 14,5 MBP sinterizada a vácuo. ....	165

Figura 4.85 – Difratomogramas das composições com adições de 0 a 10 % mol de YO <sub>1,5</sub> e NbO <sub>2,5</sub> com as respectivas letras de identificação no diagrama de fases.....	167
Figura 4.86 – Difratomogramas ampliados na região entre 25 < 2θ < 35, das composições com adições de 0 a 10 % mol de YO <sub>1,5</sub> e NbO <sub>2,5</sub> com as respectivas letras de identificação no diagrama de fases. ....	168
Figura 4.87 – Difratomogramas das composições com adições de 11,5 a 20 % mol de YO <sub>1,5</sub> e NbO <sub>2,5</sub> com as respectivas letras de identificação no diagrama de fases; m- monoclínica, t – tetragonal, YNb – YNbO <sub>4</sub> , O <sub>1</sub> – Y <sub>3</sub> NbO <sub>7</sub> .....	169
Figura 4.88 – Difratomogramas das composições com adições de 11,5 a 20 % mol de YO <sub>1,5</sub> e NbO <sub>2,5</sub> entre 28 > 2θ < 36, com as respectivas letras de identificação no diagrama de fases. ....	171
Figura 4.89 – Difratomogramas das composições com adições não equimolares de YO <sub>1,5</sub> e NbO <sub>2,5</sub> entre 0 % mol e 14,5 % mol de ítria; m – monoclínica, o – Nb <sub>2</sub> Zr <sub>6</sub> O <sub>17</sub> , YNb – YNbO <sub>4</sub> , YNb <sub>3</sub> – YNb <sub>3</sub> O <sub>9</sub> , t – tetragonal, com as respectivas letras de identificação no diagrama de fases.....	172
Figura 4.90 – Difratomogramas das composições com adições não equimolares de YO <sub>1,5</sub> e NbO <sub>2,5</sub> entre 0 % mol e 14,5 % mol de ítria, com as respectivas letras de identificação no diagrama de fases; m – monoclínica, o – Nb <sub>2</sub> Zr <sub>6</sub> O <sub>17</sub> , YNb – YNbO <sub>4</sub> , YNb <sub>3</sub> – YNb <sub>3</sub> O <sub>9</sub> , t – tetragonal.....	174
Figura 4.91 – Difratomogramas das composições com adições não equimolares de YO <sub>1,5</sub> e NbO <sub>2,5</sub> entre 14,5 % mol e 29 % mol de ítria, com as respectivas letras de identificação no diagrama de fases; m – monoclínica, YNb – YNbO <sub>4</sub> , t – tetragonal, c – cúbica. ..	175
Figura 4.92 – Parte dos difratogramas da composição ZrY <sub>0</sub> Nb <sub>0</sub> em alta temperatura.	177
Figura 4.93 – Parte dos difratogramas da composição ZrY <sub>6,5</sub> Nb <sub>6,5</sub> em alta temperatura. ....	177
Figura 4.94 – Parte dos difratogramas da composição ZrY <sub>8</sub> Nb <sub>8</sub> em alta temperatura.	178
Figura 4.95 – Parte dos difratogramas da composição ZrY <sub>10</sub> Nb <sub>10</sub> em alta temperatura. ....	178
Figura 4.96 - Parte dos difratogramas da composição ZrY <sub>14,5</sub> Nb <sub>14,5</sub> em alta temperatura. ....	180
Figura 4.97 - Parte dos difratogramas da composição ZrY <sub>16</sub> Nb <sub>16</sub> em alta temperatura. ....	181
Figura 4.98 - Parte dos difratogramas da composição ZrY <sub>17,5</sub> Nb <sub>17,5</sub> em alta temperatura. ....	181
Figura 4.99 – Diagrama de fases do sistema zircônia – ítria – tântala indicando algumas diferenças com o diagrama de fases do sistema zircônia – ítria – tântala em 1500 °C. As letras representativas dos campos são relativas as fases presentes: m – monoclínico, t – tetragonal, O – ortorrômbico, YNb – YNbO <sub>4</sub> , YNb <sub>3</sub> – YNb <sub>3</sub> O <sub>9</sub> , c – cúbica, t´ - tetragonal não transformável..	184



## LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 2.1 – Valores de tenacidade à fratura ( $\Gamma$ ), desvio padrão (DP) e tetragonalidade (c/a) das composições estudadas por Pitek.....	38
Tabela 3.1 – Massa específica dos pós fornecidos pela American Elements.....	45
Tabela 3.2 – Composições equimolares, não equimolares e binários estudados nesta etapa, onde o número representa a porcentagem molar de $YO_{1,5}$ e $NbO_{2,5}$ , e as respectivas letras no diagrama de fases. ....	56
Tabela 4.1: Resultados de área superficial ( $A_s$ ), massa específica por picnometria de hélio ( $\rho_{PH}$ ) e diâmetro médio de partícula ( $d_m$ ). ....	79
Tabela 4.2: Massa específica ( $\rho$ ), porosidade aparente (Pa), retração linear (RL) e microdureza Vickers (Hv) das composições obtidas em moinho de alta energia ao ar e a vácuo.....	93
Tabela 4.3: Massa específica ( $\rho$ ), porosidade aparente (Pa), retração linear (RL) e microdureza Vickers (Hv) das composições obtidas em moinho planetário ao ar e a vácuo.....	93
Tabela 4.4: Massa específica ( $\rho$ ), porosidade aparente (Pa), retração linear (RL) e microdureza Vickers (Hv) das composições obtidas em moinho Jet Mill ao ar e a vácuo. ....	94
Tabela 4.5: Parâmetros de refinamento das composições sinterizadas ao ar. ....	100
Tabela 4.6: Fases, massa específica ( $\rho$ ); porcentagem em mol (% mol) e desvio padrão (DP) obtidos nos refinamentos pelo MR das composições 14,5, 16 e 17,5 MBP sinterizadas ao ar em 1550 °C.....	101
Tabela 4.7: Parâmetros de rede (a, b, a', c), tetragonalidade (c/a'), massa específica calculada pelo MR e regra das misturas ( $\rho_c$ ), massa específica relativa ( $\rho_R$ ) a massa específica aparente da tabela 4.3, e respectivos desvios padrão para as amostras sinterizadas ao ar em 1550 °C.....	102
Tabela 4.8 – Relação de intensidades entre os picos (200)/(002) e (311)/(113) antes e após retífica.....	108
Tabela 4.9: Parâmetros de refinamento das composições sinterizadas a vácuo.....	111
Tabela 4.10: Fases, massa específica ( $\rho$ ); porcentagem em mol (% mol) e desvio padrão (DP) obtidos nos refinamentos pelo MR das composições 14,5 MBP, 16 MBP e 17,5 MBP sinterizada a vácuo em 1650 °C. ....	113
Tabela 4.11: Parâmetros de rede (a, b, a', c), tetragonalidade (c/a'), massa específica calculada pelo MR e regra das misturas ( $\rho_c$ ), massa específica relativa ( $\rho_R$ ) à massa específica aparente, e os respectivos desvios-padrão das amostras sinterizadas a vácuo em 1650 °C. ....	114
Tabela 4.12 – Porcentagens da distribuição de tamanhos de grão e área superficial das composições sinterizadas ao ar e a vácuo.....	123
Tabela 4.13 – Porcentagens da distribuição de razão de aspecto dos grãos das composições sinterizadas ao ar e a vácuo.....	126

Tabela 4.14 – Microdureza Vickers, tenacidade à fratura e tensão de ruptura das composições sinterizadas ao ar e á vácuo.....	140
Tabela 4.15 – Módulo de Elasticidade (E) das composições sinterizadas ao ar. ....	146
Tabela 4.16: Profundidade do entalhe ( $P_c$ ), raios de curvatura ( $R_c$ ) e desvios-padrão das composições 14,5 MBP, 16 MBP e 17,5 MBP sinterizadas ao ar em 1550 °C.....	149

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AMR	Divisão de Materiais do IAE
AQI	Divisão de Química do IAE
CALPHAD	<i>Calculation of Phase Diagram</i>
CCSD	<i>Centre of Crystallographic Structure Diffraction</i>
CI	Camada Intermediária
CIAM	Cooperação Inter-Americana de Materiais
CIF	<i>Crystallographic Information File</i>
CMAS	Cálcio-magnésio-aluminossilicato
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CTE	Coordenação dos Laboratórios Associados do INPE
DCTA	Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial
DRX	Difração de raios X
EB-PVD	<i>Electron Beam – Physical Vapor Deposition</i>
EXPGUI	Interface gráfica do programa GSAS
FOD	<i>Foreign object damage</i>
GSAS	<i>Generalized Structure Analysis System</i>
IAE	Instituto de Aeronáutica e Espaço
ICSD	<i>Inorganic Crystalline Structure Database</i>
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LANSCE	<i>Los Alamos Neutron Science Center</i>
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LCP	Laboratório Associado de Combustão e Propulsão do INPE
MBAE	Moinho de bolas de alta energia
MBP	Moinho de bolas planetário

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MJA	Moinho a jato de ar Jet Mill
ML	Método de Le Bail
MoNiCrAl	Camada intermediária utilizada em barreiras térmicas, com composição química formada por átomos de Molibdênio, Níquel, Cromo e Alumínio
MR	Método de Rietveld
SEVNB	<i>Single-edge V-notch beam method</i>
SUCERA	Grupo de Pesquisa em Ciências e Engenharia de Superfícies de Sólidos e de Cerâmicas Micro e Nanoestruturadas do LAS
TBC	<i>Thermal Barrier Coating</i> (recobrimento como forma de barreira térmica)
TGO	<i>Thermal ground oxide</i> (camada de óxido termicamente crescida)
Thermo–Calc	<i>Thermodynamic Calculation Program</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\chi^2$	Valor de dispersão dos valores observados em relação aos valores calculados, sendo designado também como “Good of Fitnes” e seu valor deve estar o mais próximo possível de 1.
11 YTaSZ	Zircônia estabilizada com 11 % mol de YO <sub>1,5</sub> e 11 % mol de TaO <sub>2,5</sub>
14 TaYSZ	Zircônia estabilizada com 14 % mol de YO <sub>1,5</sub> e 14 % mol de TaO <sub>2,5</sub>
16YTaSZ	Zircônia estabilizada com 16 % mol de YO <sub>1,5</sub> e 16 % mol de TaO <sub>2,5</sub> , também denominada 16,6 YTaSZ ou 20YTaSZ
17 TaYSZ	Zircônia estabilizada com 17 % mol de YO <sub>1,5</sub> e 17 % mol de TaO <sub>2,5</sub>
20 YTaSZ	Zircônia estabilizada com 20 % mol de YO <sub>1,5</sub> e 20 % mol de TaO <sub>2,5</sub>
2 $\theta$	Ângulo dos planos obtidos em difração de raios x, em graus
3 – 4 YSZ	Faixa de porcentagem molar (3 a 4 % mol de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) utilizada para dopagem da zircônia para utilização em barreiras térmicas.
3Y-TZP	Cerâmica de Zircônia tetragonal policristalina dopada com 3 % mol de ítria
6 – 8 YSZ	Cerâmicas de zircônia dopadas com 6 a 8 % em massa de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , também denominadas 3 – 4 YSZ (porcentagem em mol)
7 YSZ	Zircônia estabilizada com 7,6 $\pm$ 1 % mol de YO <sub>1,5</sub>
8 YSZ	Símbolo comercial da 7 YSZ
$a'_t$	Parâmetro de rede a da estrutura tetragonal de face centrada comparativo com o parâmetro de rede a da estrutura cúbica de face centrada
$a_1$	média de três medidas da profundidade do entalhe
$a_{hi}$	Função de assimetria no i <sup>o</sup> ponto
As	Área superficial (m <sup>2</sup> )
$a_t$	Parâmetro de rede a da estrutura tetragonal (nm ou Å)

B	Espessura da amostra (m)
b	Parâmetro de rede b da estrutura tetragonal ou da estrutura monoclinica (nm ou Å)
c	Estrutura cúbica da zircônia, ou o parâmetro de rede c das estruturas tetragonal ou monoclinica (nm ou Å)
c + t	Campo do diagrama de fases de composição cúbica e tetragonal
c/a	Razão entre os parâmetros de rede c e a da estrutura tetragonal, também denominada tetragonalidade
c/a'	Razão entre os parâmetros de rede c e a' da estrutura tetragonal de face centrada, também denominada tetragonalidade
c/b	Razão entre os parâmetros de rede c e b da zircônia monoclinica
CaF <sub>2</sub>	Fluoreto de cálcio
Ce <sup>4+</sup>	Íon do átomo de cério
CeO <sub>2</sub>	Céria ou óxido de cério
Ce-TZP	Zircônia tetragonal policristalina dopada com céria
CeVO <sub>4</sub>	Vanadato de cério
CeYSZ	Cerâmicas de Zircônia dopada com céria e ítria
Ce-ZrO <sub>2</sub>	Cerâmicas de zircônia dopadas com Céria
Cr <sup>+3</sup>	Íon do átomo de cromo
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de cromo
d	Tamanho da metade da diagonal da indentação (m)
D <sub>50</sub>	É um valor (em μm) na distribuição de tamanhos de partículas que significa que 50 % das partículas analisadas possuem tamanhos abaixo deste tamanho.
DP	Desvio-Padrão
E	Modulo de elasticidade (GPa)
Er	Átomo de Érbio

fase $\delta$	Fase da zircônia de composição $Zr_xY_xO$
$Fe^{+3}$	Íon do átomo de ferro
$Fe_2O_3$	Óxido de ferro
$F_h$	Fator de estrutura
Fm3m	Grupo espacial da estrutura cúbica
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> – largura à meia altura
G	Função de Gauss
$Ga_2O_3$	Gália ou óxido de gálio
$Gd_2O_3$	Gadolínea ou óxido de gadolínio
$Gd_2Zr_2O_7$	Zirconato de gadolínio
$Gd^{3+}$	Íon do átomo de gadolínio
$Ge^{4+}$	Íon do átomo de germânio
Ge-O	Ligação química entre o germânio e o oxigênio
$G_{hi}$	Valores da função de perfil no $i^o$ ponto
$H_G$	Componente de Gauss
$H_L$	Componente de Lorentz
Hv	Microdureza Vickers (GPa)
$J_h$	Multiplicidade da reflexão h
$K_{Ic}$	Tenacidade à fratura ( $MPa \cdot m^{1/2}$ )
l	Comprimento de trinca (m)
L	Função de Lorentz
Ln	Símbolo do elemento químico Lantânio
$L_p_h$	Fator de Lorentz e de polarização
M	Estrutura monoclinica do tantalato de ítrio ou do niobato de ítrio

M	Massa da célula unitária
M'	Estrutura monoclinica de alta temperatura do tantalato de ítrio ou do niobato de ítrio
m <sub>1</sub>	Fase monoclinica da zircônia
m <sub>2</sub>	Fase monoclinica do YNbO <sub>4</sub>
MA	Massa atômica (g/mol)
Mi	Massa imersa (g)
Ms	Massa seca (g)
Mu	Massa úmida (g)
m-ZrO <sub>2</sub>	Fase monoclinica da zircônia
N	Número de pontos medidos
NA	Parâmetro refinável e positivo
Na <sub>2</sub> O	Óxido de sódio
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato de sódio
Na <sub>2</sub> V <sub>12</sub> O <sub>31</sub>	Vanadato de sódio
NaVO <sub>3</sub>	Vanadato de sódio
NaZr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Fosfato de zircônio e sódio
Nb	Símbolo do elemento químico Nióbio
NB	Parâmetro refinável e positivo
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nióbia ou óxido de nióbio
Nb <sup>5+</sup>	Íon do átomo de nióbio
NbO <sub>2,5</sub>	Nióbia ou óxido de nióbio
O	Símbolo do elemento químico oxigênio
O x Y	Diagrama de fases do sistema Oxigênio x Ítrio
P	Carga da fratura (N ou MN)



P	Número de parâmetros refinados
P <sub>21/c</sub>	Grupo espacial da zircônia monoclinica
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentóxido de fósforo
P <sub>42/nmc</sub>	Grupo espacial da zircônia tetragonal
Pa	Porosidade aparente (%)
Pbca	Grupo espacial da estrutura ortorrômbica
PBM	Moinho de bolas planetário
P <sub>h</sub>	Função para corrigir a orientação preferencial
Pnam	Grupo espacial da estrutura ortorrômbica
r	Raio iônico (Å)
R <sub>exp</sub>	Valor estatisticamente esperado para R <sub>wp</sub>
RL	Retração Linear (%)
R <sub>wp</sub>	R ponderado
S	Fator de escala
S <sub>1</sub>	Vão maior do ensaio de flexão em quatro pontos (m)
S <sub>2</sub>	Vão menor do ensaio de flexão em quatro pontos (m)
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Escândia ou óxido de escândio
SO <sub>2</sub>	Óxido de enxofre II
SO <sub>3</sub>	Óxido de enxofre III
T	Estrutura tetragonal de alta temperatura do tantalato de ítrio ou do niobato de ítrio
t'	Estrutura tetragonal não transformável da zircônia ou estrutura tetragonal ferroelástica
T'	Estrutura tetragonal do tantalato de ítrio ou niobato de ítrio estável na temperatura ambiente
t→m	Transformação da fase tetragonal para a fase monoclinica, também denominada transformação martensítica

$T_{0(c/t)}$	Temperatura de transformação da estrutura cúbica para a estrutura tetragonal da zircônia
$T_{0(t/m)}$	Temperatura de transformação da estrutura tetragonal para a estrutura monoclinica ou temperatura de transformação martensítica
Ta	Símbolo do elemento químico Tântalo
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tântala ou óxido de tântalo
Ta <sup>5+</sup>	Íon do átomo de tântalo
Ti	Símbolo do elemento químico Titânio
TiO <sub>2</sub>	Titânia ou óxido de titânio
T-M	Transformação tetragonal – monoclinica do niobato de ítrio ou tantalato de ítrio
U	Variável relacionada ao alargamento físico do pico de Bragg
U, X	Parâmetros relacionados com a microdeformação de rede
v	Variável obtida na análise pelo método de Le Bail, característico do difratômetro de raios X (relacionado ao alargamento instrumental)
V	Volume da célula unitária
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentóxido de vanádio
w	Variável obtida na análise pelo método de Le Bail, característico do difratômetro de raios X (relacionada ao alargamento instrumental)
W	Altura da amostra (m)
w <sub>i</sub>	Inverso da variância de cada observação
Wp	Fração mássica
Y	Símbolo do elemento químico ítrio
Y*	fator de forma
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ítria ou óxido de ítrio

$Y^{3+}$	Íon do átomo de ítrio
$Y_3Nb$	$Y_3NbO_7$ – Niobato de ítrio, porém fase rica em ítria
$Y_3TaO_7$	Tantalato de ítrio, porém fase rica em ítria
$Yb_2O_3$	Ítérbia ou óxido de itérbio
$Yb^{3+}$	Íon do átomo de itérbio
$y_{bi}$	Intensidade da radiação de fundo no $i^o$ ponto
$y_i$	intensidade calculada para o $i^o$ ponto
$YNb$	$YNbO_4$
$YNbO_4$	Niobato de ítrio
$YO_{1,5}$	Óxido de ítrio ou ítria
$YPO_4$	Fosfato de ítrio
$YSZ$	Zircônia estabilizada com ítria
$YTaO_4$	Tantalato de ítrio
$Y-TZP$	Zircônia tetragonal policristalina dopada com ítria
$YVO_4$	Vanadato de ítrio
$Z$	Valência dos dopantes
$Z, Y$	parâmetros que variam com $(1/\cos\theta)$ e podem ser relacionados com o tamanho de cristalito através da equação de Scherrer
$Zr$	Átomo de Zircônio
$Zr^{4+}$	Íon do átomo de zircônio
$ZrNb_{29}$	Composição de zirconia dopada com 29 % mol de $NbO_{2,5}$
$Zr-O$	Ligação química entre o zircônio e o oxigênio
$ZrO_2$	Zircônia ou óxido de zircônio
$ZrY_0Nb_0$	Composição monoclinica da zircônia
$ZrY_{10}Nb_{10}$	Composição de zirconia dopada com 10 % mol de $YO_{1,5}$ e 10 % mol de $NbO_{2,5}$
$ZrY_{11,5}Nb_{11,5}$	Composição de zirconia dopada com 11,5 % mol de $YO_{1,5}$ e 11,5 % mol de $NbO_{2,5}$

ZrY <sub>12</sub> Nb <sub>17</sub>	Composição de zirconia dopada com 12 % mol de YO <sub>1,5</sub> e 17 % mol de NbO <sub>2,5</sub>
ZrY <sub>13</sub> Nb <sub>13</sub>	Composição de zirconia dopada com 13 % mol de YO <sub>1,5</sub> e 13 % mol de NbO <sub>2,5</sub>
ZrY <sub>14,5</sub> Nb <sub>14,5</sub>	Composição de zirconia dopada com 14,5 % mol de YO <sub>1,5</sub> e 14,5 % mol de NbO <sub>2,5</sub>
ZrY <sub>16</sub> Nb <sub>16</sub>	Composição de zirconia dopada com 16 % mol de YO <sub>1,5</sub> e 16 % mol de NbO <sub>2,5</sub>
ZrY <sub>17,5</sub> Nb <sub>17,5</sub>	Composição de zirconia dopada com 17,5 % mol de YO <sub>1,5</sub> e 17,5 % mol de NbO <sub>2,5</sub>
ZrY <sub>17</sub> Nb <sub>12</sub>	Composição de zirconia dopada com 17 % mol de YO <sub>1,5</sub> e 12 % mol de NbO <sub>2,5</sub>
ZrY <sub>18,5</sub> Nb <sub>18,5</sub>	Composição de zirconia dopada com 18,5 % mol de YO <sub>1,5</sub> e 18,5 % mol de NbO <sub>2,5</sub>
ZrY <sub>20</sub> Nb <sub>20</sub>	Composição de zirconia dopada com 20 % mol de YO <sub>1,5</sub> e 20 % mol de NbO <sub>2,5</sub>
ZrY <sub>20</sub> Nb <sub>9</sub>	Composição de zirconia dopada com 20 % mol de YO <sub>1,5</sub> e 9 % mol de NbO <sub>2,5</sub>
ZrY <sub>23</sub> Nb <sub>6</sub>	Composição de zirconia dopada com 23 % mol de YO <sub>1,5</sub> e 6 % mol de NbO <sub>2,5</sub>
ZrY <sub>26</sub> Nb <sub>3</sub>	Composição de zirconia dopada com 26 % mol de YO <sub>1,5</sub> e 3 % mol de NbO <sub>2,5</sub>
ZrY <sub>29</sub>	Composição de zirconia dopada com 29 % mol de YO <sub>1,5</sub>
ZrY <sub>3</sub> Nb <sub>26</sub>	Composição de zirconia dopada com 3 % mol de YO <sub>1,5</sub> e 26 % mol de NbO <sub>2,5</sub>
ZrY <sub>6,5</sub> Nb <sub>6,5</sub>	Composição de zirconia dopada com 6,5 % mol de YO <sub>1,5</sub> e 6,5 % mol de NbO <sub>2,5</sub>
ZrY <sub>6</sub> Nb <sub>23</sub>	Composição de zirconia dopada com 6 % mol de YO <sub>1,5</sub> e 23 % mol de NbO <sub>2,5</sub>
ZrY <sub>8</sub> Nb <sub>8</sub>	Composição de zirconia dopada com 8 % mol de YO <sub>1,5</sub> e 8 % mol de NbO <sub>2,5</sub>
ZrY <sub>9</sub> Nb <sub>20</sub>	Composição de zirconia dopada com 9 % mol de YO <sub>1,5</sub> e 20 % mol de NbO <sub>2,5</sub>

$\Delta P$	variação da força (N)
$\Delta v$	variação da flexa (m)
$\Gamma$	Tenacidade à fratura ( $J/m^2$ )
$\alpha$	Relação entre a profundidade do entalhe pela dimensão da altura
$\phi_{rsi}$	Correção da rugosidade superficial no ponto i
$\eta$	Fração Lorentziana
$\rho$	Massa específica obtida pelo método de Arquimedes ( $g/cm^3$ )
$\rho_c$	Massa específica calculada pela regra das misturas ( $g/cm^3$ )
$\rho_L$	Massa específica da água, utilizada nas análises de massa específica pelo método de Arquimedes ( $g/cm^3$ )
$\rho_{PH}$	Massa específica obtida pela análise de picnometria de hélio ( $g/cm^3$ )
$\rho_R$	Massa específica relativa, resultado da relação entre a massa específica obtida pelo método de Arquimedes e da massa específica calculada (teórica) – (%)
$\sigma$	Tensão de ruptura ou de fratura (MPa)
$\sigma_{(1250)}$	Tensão de fratura em 3 pontos na temperatura de 1250 °C
$\sigma_{(25)}$	Tensão de fratura em 4 pontos na temperatura ambiente



## SUMÁRIO

	<b><u>Pág.</u></b>
1	INTRODUÇÃO ..... 1
2	REVISÃO DA LITERATURA ..... 11
2.1.	Cerâmicas de Zircônia ..... 11
2.2.	Aplicações em Barreiras térmicas..... 17
2.2.1.	Dopantes Trivalentes ..... 19
2.2.2.	Dopantes Tetraivalentes ..... 27
2.2.3.	Dopantes de Compensação de Cargas ..... 30
3	MATERIAIS E MÉTODOS ..... 45
3.1.	Matérias Primas ..... 45
3.2.	Rotas de Processamento..... 45
3.2.1.	Moagem, mistura e calcinação..... 45
3.2.2.	Prensagem uniaxial e isostática ..... 47
3.2.3.	Sinterização..... 48
3.3.	Análises realizadas..... 48
3.3.1.	Distribuição de tamanhos de partículas ..... 50
3.3.2.	Microscopia eletrônica de varredura..... 50
3.3.3.	Massa específica dos pós ..... 51
3.3.4.	Área superficial dos pós..... 51
3.3.5.	Massa específica e porosidade aparente ..... 52
3.3.6.	Difração de raios X ..... 53
3.3.7.	Ensaio de dureza..... 57
3.3.8.	Tenacidade à fratura..... 58
3.3.9.	Ensaio de Flexão ..... 63
3.3.10.	Deposições por EB-PVD ..... 66
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES ..... 69
4.1.	Processamento Cerâmico ..... 69
4.1.1.	Análise dos Pós ..... 69
4.1.2.	Análise das Sinterizações..... 81
4.1.3.	Análises de fases ..... 98
4.1.4.	Análise por Microscopia Quantitativa ..... 118

4.1.5.	Propriedades Mecânicas .....	139
4.1.6.	Deposições por EB-PVD .....	152
4.2.	Análise de fases de composições equimolares e não equimolares .....	166
4.2.1.	Difração de raios X .....	166
4.2.2.	Difração de raios X em alta temperatura .....	176
4.2.3.	Diagrama de fases .....	182
5	CONCLUSÕES .....	185
6	PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS .....	189
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	191
	APÊNDICE A - O MÉTODO DE RIETVELD.....	205
	APÊNDICE B - AGLOMERADOS E AGREGADOS (WALTER, 2013).....	213



## 1 INTRODUÇÃO

A zircônia começou a ter maior interesse tecnológico quando Garvie et al (1975), por meio da dopagem com óxido de cálcio, obtiveram aumento de propriedades mecânicas desta cerâmica através da transformação martensítica obtida pela estabilização da fase tetragonal na temperatura ambiente.

A partir desta publicação, várias pesquisas se iniciaram com o intuito de se conhecer mais da estrutura de sua célula unitária, dos tipos de ligações químicas presentes, dos mecanismos de estabilização das fases tetragonal e cúbica, e principalmente de suas propriedades mecânicas, pois seu uso atual se deve, principalmente, a alta tenacidade à fratura que se pode obter com a estabilização de sua fase tetragonal na temperatura ambiente.

Hoje, vários dopantes são utilizados para obtenção da fase tetragonal da zircônia, sendo os mais conhecidos os óxidos de cálcio, de magnésio, o óxido de ítrio (íttria) e o óxido de cério (céria).

No entanto as propriedades mecânicas obtidas entre as cerâmicas de zircônia com seus vários dopantes podem sofrer variações, o que pode limitar a utilização em certas aplicações. A Y-TZP, por exemplo, é uma das cerâmicas de zircônia mais utilizadas devido a características como alta dureza, alta resistência à flexão e alta tenacidade à fratura e por manter a alta tenacificação em altas temperaturas, enquanto a Ce-TZP tem maior tenacidade à fratura na temperatura ambiente (TODD; SARAN, 2007).

Essa diversidade de propriedades direcionaram as cerâmicas de zircônia para campos de atuação onde os metais eram mais utilizados, como na produção de válvulas mecânicas e de componentes de motores e de bombas mecânicas. Também são utilizadas na produção de ferramentas de cortes para materiais como o Kevlar e fibra de carbono e como cortadores para escritórios e facas para cozinha (TODD; SARAN, 2007; CREMONEZI et al, 2009; HANNINK et al, 2000).

Como biomaterial tem utilização na medicina como implantes cirúrgicos para fêmur e joelho (PICONI; MACCAURO, 1999), e na odontologia como restauração dentária (KELLY; DENRY, 2008; VOLPATO et al, 2011; MANICONE et al, 2007), devido a alta biocompatibilidade e baixa toxicidade, além das altas propriedades mecânicas.

Na indústria aeronáutica e na indústria de geração de energia são utilizadas como barreiras térmicas (TBC – *Thermal Barrier Coating*) para ligas metálicas utilizadas em turbinas para propulsão ou em turbinas para geração de energia, principalmente em turbinas a gás.

A queima do combustível gera gases em altas temperaturas extremamente corrosivos à liga utilizada, e a barreira térmica protege tanto das altas temperaturas geradas (GRANT, 2001) como contra a corrosão (MEIER et al, 1991; RHYS-JONES, 1989).

Dois mecanismos limitam a durabilidade de componentes de barreiras térmicas. Os intrínsecos, que surgem devido às deformações associadas com os materiais constituintes dos TBC's, como, por exemplo, delaminações de superfícies expondo a camada de ligação (TGO – *thermal ground oxide* - camada de óxido crescida termicamente, onde predomina a  $\alpha$ -alumina, e se forma entre o TBC e a camada de ligação), e podem ser reproduzidos para estudo em ciclos térmicos em fornos (EVANS et al, 2008).

Os extrínsecos estão relacionados a danos que surgem devido a impactos de partículas (FOD – *Foreign Object Damage*) e por delaminações por penetração de CMAS (Cálcio – Magnésio – Aluminossilicato) (EVANS et al, 2008).

Este é o mecanismo onde a tenacidade à fratura tem uma implicação mais direta, e não pode ser reproduzido em ciclos térmicos em fornos, sendo analisado diretamente nas partes recobertas após utilização nas turbinas (EVANS et al, 2008).

Outro problema está relacionado com a qualidade do combustível utilizado nestas turbinas. Sódio, enxofre, vanádio, fósforo e chumbo estão entre os elementos contaminantes que são encontrados.

Durante uma combustão, estes contaminantes se convertem em  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  e etc, com características ácidas ou básicas. Reações entre estes elementos em altas temperaturas formam sais como o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ou o  $\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31}$  (RHYS-JONES, 1989).

Os sais formados reagem com os elementos constituintes da barreira térmica e limita sua vida útil, formando compostos com o zircônio, como o  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , com o ítrio, formando o  $\text{YVO}_4$  ou  $\text{YPO}_4$ , e com a céria, formando o  $\text{CeVO}_4$  (RHYS-JONES, 1989), por exemplo.

A aplicação de cerâmicas de zircônia na obtenção de barreiras térmicas é devido ao seu alto coeficiente de expansão térmica compatível com o substrato metálico, baixa condutividade térmica, resistência ao choque térmico e resistência a atmosferas corrosivas e erosivas (GRANT, 2001; MEIER et al, 1991; RHYS-JONES, 1989; EVANS et al, 2008; ALMEIDA, 2005; SCHULTZ et al , 2003; SCHWEITZER, 2006).

Este revestimento pode conferir proteções adicionais contra fadiga térmica, fluência (MEIER et al, 1991) e proteção contra oxidação por sulfatos, cloretos (RHYS-JONES, 1989) e vanadatos (JONES, 1988).

As composições utilizadas para este fim são as produzidas com adição de ítria, denominadas 3 – 4 YSZ (3 a 4 % em mol de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ou 6 a 8 % em massa) (MILLER, 1997; CLARKE, 2003).

A composição 7 YSZ ( $7,6 \pm 1\%$  mol  $\text{YO}_{1,5}$ ) é a composição com melhores propriedades para esta aplicação (LEVI, 2004). Além das propriedades citadas, possui estabilidade termoquímica em ambientes de combustão úmidos (LEE et al, 1994), compatibilidade com a TGO (FABRICHNAYA; ALDINGER, 2004;

MUMM et al, 2001), e tolerância a deformação originária da combinação de adequada tenacidade à fratura e de uma arquitetura de porosidade/microtrincas (CLARKE; LEVI, 2003), que melhoram a resistência ao choque térmico (SCHWEITZER, 2006).

No entanto, estas cerâmicas são limitadas em seu uso a temperaturas próximas a 1200 °C pois são susceptíveis a corrosão a quente (PITEK; LEVI, 2007; RAGHAVAN et al, 2004).

A ítria, que tem caráter básico, está sujeita a reações com sulfatos e vanadatos, que possuem caráter altamente ácidos, o que reduz o efeito da estabilização (JONES, 1988), resultando na mudança de fases e induzindo microtrincas, gerando falhas nas camadas protetivas e, conseqüentemente, no material protegido pela camada cerâmica (GRANT, 2001).

Devido às limitações apresentadas pela 7 YSZ, outras cerâmicas de zircônia estão sendo pesquisadas com o intuito de melhorar as propriedades deste isolante térmico, tanto pelo aumento da eficiência térmica das turbinas e redução das combustões incompletas (DAS et al, 2013), como na melhoria nas propriedades contra os mecanismos limitantes da durabilidade das barreiras térmicas.

Porém é necessário encontrar isolantes térmicos estáveis morfologicamente e com maior estabilização de fases em temperaturas bem acima de 1200 °C, além da baixa condutividade térmica, o que aumentaria a eficiência de isolamento (LEVI, 2004).

As cerâmicas de zircônia codopadas com  $Y_2O_3$  e  $TiO_2$  apresentam, em relação a 7 YSZ, maior tenacidade a fratura ( $\cong 90 J/m^2$  e a 7 YSZ  $\cong 40 J/m^2$ ) e aumento na estabilidade de fases que são cruciais para a tolerância a deformações dos materiais constituintes, aumento do ciclo de vida e resistência a erosão da barreira térmica (SCHAEDLER, 2007). No entanto ainda não se encontram dados significativos sobre a sua condutividade térmica.

As cerâmicas de zircônia dopadas com  $Gd_2O_3$  (KRAMER et al, 2007) oferecem uma solução para o problema da penetração de CMAS. A dopagem com gadolína forma zirconatos, como o  $Gd_2Zr_2O_7$ , que reagem com o CMAS fundido e induz sua cristalização em temperaturas bem acima do ponto de fusão original do depósito (EVANS et al, 2008).

Como a reação e a cinética de cristalização são competitivas com a infiltração, o processo sela a superfície contra outras penetrações. No entanto esta nova fase tem estrutura tipicamente cúbica e exibe a mesma tenacidade à fratura que a composição cúbica da zircônia ( $\cong 6 \text{ J/m}^2$ ) (EVANS et al, 2008).

As cerâmicas dopadas com  $Sc_2O_3$  (JONES; MESS, 1996; JONES et al, 1996) ainda apresentam baixa tenacidade à fratura, e as dopadas com  $CeO_2$  (TANI et al, 1983; BRANDON; TAYLOR, 1981), que, apesar de terem sido patenteadas como estabilizante resistente a ataques de sulfatos e vanadatos (GENERAL ELECTRIC COMPANY; SIEMERS; MCKEE, 1982), em ensaios em laboratórios com  $NaVO_3$ , tem apresentado desestabilização de fases (JONES; WILLIAMS, 1987).

O estudo comparativo, da 7 YSZ com a codopagem com  $Y_2O_3$  e  $Ta_2O_5$  (PITEK, 2006; PITEK; LEVI, 2007), apresentou para a composição equimolar 16YTaSZ, aumento da estabilidade das fases tetragonais até  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ , estabilidade da transformação de fases  $t \rightarrow m$  durante ciclos térmicos, aumento da resistência a corrosão por sulfatos/vanadatos, sendo observado leve evidência de corrosão após 500 h, enquanto a 7 YSZ apresenta extensivo ataque em tempos entre 50 h e 100 h; a tenacidade a fratura foi comparável a 7 YSZ.

Outros autores (RAGHAVAN et al, 2001; RAGHAVAN et al, 2004; ALMEIDA, 2005; ALMEIDA et al, 2006; ALMEIDA et al, 2007) estudaram a influência da codopagem de ítria e nióbia/tântala na condutividade térmica da zircônia e obtiveram valores de condutividade comparáveis ou menores que as cerâmicas de composição 3 – 4 YSZ.

Raghavan (2001; 2004) estudou cerâmicas de zircônia dopadas com excesso de ítria e com composições equimolares com nióbia ou tântala depositadas por plasma-spray. Almeida (2005; 2006; 2007) estudou a adição de nióbia em cerâmicas de zircônia dopada com ítria (8 YSZ) através de deposição por EB-PVD.

Os óxidos pentavalentes  $Nb_2O_5$  e  $Ta_2O_5$  tem solubilidade limitada na zircônia. No entanto, na codopagem com ítria, a solubilidade na  $ZrO_2$  aumenta pela formação de  $YNbO_4$  e  $YTaO_4$  (KIM; TIEN, 1991), também chamados de dopantes de compensação de cargas, que, ao contrário da ítria que estabiliza a zircônia gerando vacâncias de oxigênio (LI et al, 1994c), eliminam as vacâncias.

Assim como a composição 7 YSZ, que apresenta fase tetragonal de baixa concentração de ítria (t) e de alta concentração de ítria (t') mas com estabilidade cada vez mais comprometida com o aumento da temperatura e com os extensivos ataques de sulfatos e vanadatos, a codopagem com ítria e tântala também apresentou os dois tipos de fases tetragonais, com a fase estável t', rica em  $YTaO_4$ , surgindo na região final do campo tetragonal do diagrama de fases ternário.

As fases tetragonais t' são denominadas fases ferroelásticas (SRINIVASAN, 1989; VIRKAR, 1998).

Os defeitos gerados pela adição de  $Ta_2O_5$  ou  $Nb_2O_5$  são idênticos (RAGHAVAN et al, 2001). Tanto o íon  $Ta^{5+}$  como o íon  $Nb^{5+}$  substitui os íons  $Zr^{+4}$  na estrutura da zircônia e suprimem as vacâncias de oxigênio pela compensação de cargas.

Seus raios iônicos são aproximadamente iguais ( $r_{Nb} \approx r_{Ta} \approx 0,68 \text{ \AA}$ ) e próximos ao raio iônico da zircônia ( $r_{Zr} = 0,79 \text{ \AA}$ ).

A massa atômica do nióbio é próxima a massa atômica do zircônio ( $MA_{Nb} = 92,9$  g e  $MA_{Zr} = 91,2$  g), enquanto que a massa atômica do tântalo é quase o dobro ( $MA_{Ta} = 180,9$  g).

A similaridade das propriedades destes átomos, principalmente a igualdade nos defeitos gerados e nas proximidades dos raios iônicos e das massas atômicas fizeram com que estudos fossem realizados para a obtenção de um diagrama de fases do sistema  $ZrO_2 - YO_{1,5} - NbO_{2,5}$  (IRVINE, 1997; LEE et al, 1998), assim como a caracterização das propriedades destas cerâmicas.

Em 2006 foi aprovada no Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), uma proposta de Cooperação Inter-Americana de Materiais – CIAM, tendo como instituição executora nacional o Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE/DCTA) e como instituições colaboradoras nacionais o Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA/DCTA) e a Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP).

A instituição executora estrangeira foi o Centro de Investigação e de Estudos Avançados do Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV) do México e a instituição colaboradora estrangeira o International Center for Materials Research (ICMR) da Universidade da Califórnia em Santa Bárbara nos Estados Unidos da América.

Os colaboradores brasileiros do IAE/DCTA que participaram deste projeto foram o Dr. Daniel Soares de Almeida (Coordenador), Dr. Francisco Piorino Neto, Dr. Vinícius André Rodrigues Henriques, Dr. Carlos Alberto Alves Cairo e Dr. Mario Lima de Alencastro Graça. Do ITA/DCTA participaram o Dr. Carlos de Moura Neto (in memoriam), Dra. Danieli Aparecida Pereira Reis e o Prof. Dr. Jorge Otubo. Da EEL-USP participou o Dr. Miguel Justino Ribeiro Barboza.

Os colaboradores estrangeiros que participaram deste projeto foram o Dr. Juan Muñoz Saldaña do CINVESTAV e o Dr. Carlos G. Levi da Universidade da Califórnia.

Este projeto CNPq-CIAM, processo 4908451/2006-1, teve entre os vários objetivos, realizar estudos de caracterização microestrutural e de propriedades mecânicas de materiais cerâmicos do sistema zircônia – ítria – nióbia.

Esta tese, portanto, é uma continuação dos estudos realizados neste projeto, encerrado em 2010, e o objetivo é a obtenção de composições que apresentem fases tetragonais com propriedades ferroelásticas e a localização destas composições dentro do diagrama de fases do sistema ternário, utilizando como base comparativa um diagrama de fases incompleto do sistema zircônia – ítria – tântala, com esta região já identificada.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- i. Obtenção de cerâmicas de zircônia com adição de ítria e nióbia, processadas via rota mecânica e sinterizados ao ar e a vácuo em temperaturas entre 1500 °C e 1650 °C, e respectiva caracterização das massas específicas, porosidades e microdureza Vickers para consequente definição da melhor rota de processamento e melhor temperatura de sinterização.
- ii. Determinação das fases presentes nas cerâmicas escolhidas, por difração de raios X convencional, determinação dos parâmetros estruturais, quantificação de fases e obtenção da massa específica relativa por análises pelo Método de Rietveld;
- iii. Análise de transformações de fases e de possíveis mudanças de domínios ferroelásticos através de análises por difração de raios X, em amostras obtidas após sinterização e após trabalho mecânico de superfície.
- iv. Análises microestruturais das cerâmicas escolhidas, como distribuição de área superficial, de tamanhos de grãos e de formas dos grãos, por microscopia eletrônica de varredura e determinação por EDS das porcentagens molares de ítrio e nióbio difundidos para a estrutura da zircônia;



- v. Determinação das propriedades mecânicas dos compósitos cerâmicos, através de análise de microdureza superficial Vickers, tenacidade à fratura, flexão em quatro pontos na temperatura ambiente e flexão em três pontos na temperatura de 1250 °C;
- vi. Obtenção de camadas depositadas de zircônia - itria - nióbia por EB-PVD e análises de fases por difração de raios X e análises microestruturais e composicionais através de microscopia de varredura e EDS, objetivando a aplicação desta cerâmica como TBC através do método ideal de deposição para a indústria aeronáutica.
- vii. Obtenção de cerâmicas de zircônia com adições equimolares e não equimolares de ítria e nióbia para análise comparativa de fases por difração de raios X com o diagrama de fases ternários do sistema  $ZrO_2 - YO_{1,5} - TaO_{2,5}$ ;
- viii. Análises da influência da adição equimolar de  $YO_{1,5}$  e  $NbO_{2,5}$  em cerâmicas de zircônia nas temperaturas de transformação durante etapa de aquecimento ( $m \rightarrow t$ ) e durante etapa de resfriamento ( $t \rightarrow m$ ) através de difração de raios X em alta temperatura.

O processamento cerâmico realizado permitiu a escolha de um método de moagem/mistura que proporcionou cerâmicas de zircônia com melhor densificação, maiores valores de massa específica e melhores resultados de microdureza.

As análises de fases pelo Método de Rietveld permitiram quantificar as fases formadas, além da obtenção de suas massas específicas individuais, e a obtenção de uma massa específica teórica mais próxima da realidade através da inserção destes resultados no cálculo pela regra das misturas.

A análise microestrutural realizada em conjunto com o software Image J permitiu análises de distribuição de tamanhos de grãos e de área superficial, assim como análises de morfologia dos grãos e a influência destes resultados nas propriedades mecânicas como microdureza, tenacidade à fratura e tensão

de ruptura destas cerâmicas. Além destes resultados, permitiu a identificação de domínios com diferentes concentrações dos íons dopantes da zircônia.

As camadas depositadas por EB-PVD através de alvos sinterizados ao ar e a vácuo demonstraram similaridades e diferenças composicionais.

Por fim, pôde-se obter um esboço de diagrama de fases ternário do sistema zircônia – ítria – nióbia através das análises de difração de raios X na temperatura ambiente e as diferenças nas temperaturas de transformação  $m \rightarrow t$  e  $t \rightarrow m$  através da difração de raios X em alta temperatura.

Este trabalho foi executado na Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Departamento de Ciência e Tecnologia Aeronáutica (AMR/IAE/DCTA) em parceria com pesquisadores do SUCERA do Laboratório Associado de Materiais e Sensores da Coordenação dos Laboratórios Associados do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/CTE/INPE).

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. Cerâmicas de Zircônia

A zircônia pura, representada na figura 2.1, apresenta fase monoclinica na temperatura ambiente e adota o número de coordenação 7, grupo espacial  $P2_1/c$ , presença de quatro moléculas de  $ZrO_2$  na célula unitária (YARDLEY, 1926) resultando em distintos comprimentos e ângulos de ligações (SMITH; NEWKIRK, 1965). Esta fase é estável, segundo Subbarao (SUBBARAO, 1981) em temperaturas abaixo de  $1170\text{ }^\circ\text{C}$ .

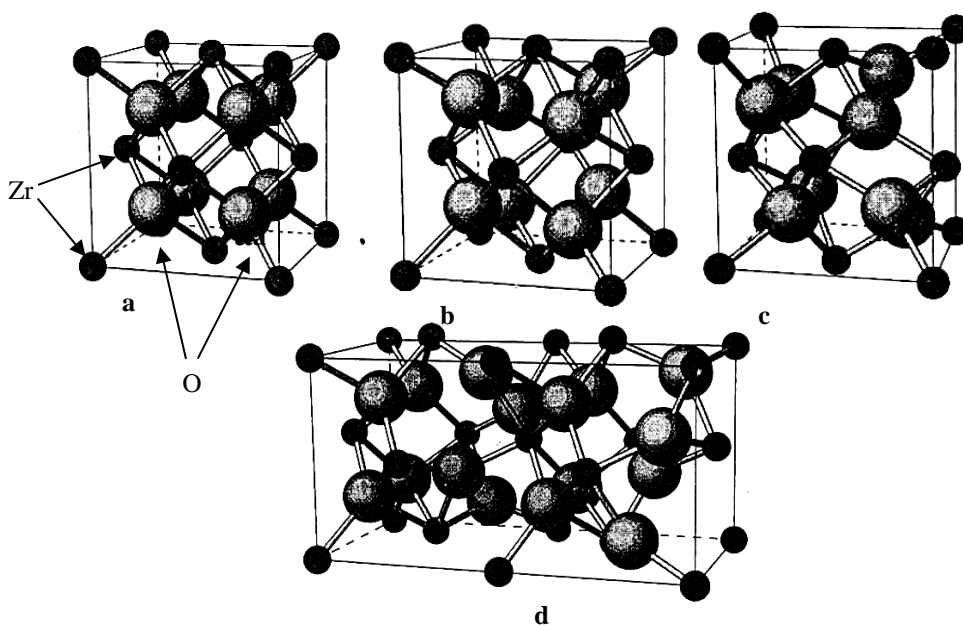


Figura 2.1- Estruturas da zircônia pura: a) cúbica; b) tetragonal; c) monoclinica; e d) ortorrômbica (Pbca).

Fonte: Kisi e Howard (1998)

Acima desta temperatura até aproximadamente  $2370\text{ }^\circ\text{C}$ , apresenta estrutura tetragonal, grupo espacial  $P4_2/nmc$  (TEUFER, 1962) e número de coordenação 8. Esta estrutura é de uma célula primitiva contendo duas moléculas de  $ZrO_2$ .

Hannink et al (HANNINK; KELLY; MUDDLE, 2000) cita que a estrutura tetragonal é do tipo C – centrado, que possui quatro moléculas de zircônia e o dobro do volume da célula primitiva.

A estrutura tetragonal da zircônia foi referenciada pela primeira vez por Ruff e Ebbert (1929, citado por TEUFER, 1962) como uma distorção da fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), ou seja, tetragonal de face centrada.

Para preservar essa analogia da estrutura tetragonal com a fluorita e a estrutura monoclinica, o que tornou convencional até os dias atuais, os parâmetros de rede e as coordenadas atômicas da estrutura tetragonal da zircônia têm sido descritos como tetragonal de face centrada. O parâmetro de rede usado para a estrutura tetragonal de face centrada ( $a'_t$ ) em relação ao parâmetro de rede da estrutura tetragonal primitiva ( $a_t$ ), é definida como (LEE; RAINFORTH, 1994):

$$a'_t = a_t \cdot 2^{0,5} \quad (2.1)$$

Uma das vantagens desta aproximação é a facilidade de se descrever a mudança da estrutura tetragonal para a estrutura cúbica, pois esta transformação ocorre pelo movimento de colunas de íons de oxigênio alternadamente acima e abaixo da direção  $\langle 001 \rangle$  (KISI; HOWARD, 1998). Cada íon de Zr está próximo de 8 íons de oxigênio, como mostra a figura 2.1, sendo quatro íons mais próximos e quatro mais distantes, formando dois tetraedros, sendo um mais alongado que o outro (SMITH; NEWKIRK, 1965).

De 2370 °C até a temperatura de fusão 2680 °C, a zircônia apresenta a estrutura cúbica da fluorita, de grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  e número de coordenação 8. Nesta estrutura, todos os comprimentos e ângulos de ligações são iguais (SMITH; NEWKIRK, 1965).

A zircônia pura também pode apresentar uma quarta fase. Segundo Ohtaka et al (1990), sob pressão, a zircônia pura apresenta uma fase ortorrômbica. Esta fase foi obtida, em pressões entre 3 e 15 GPa, e analisada em difração de nêutrons. O grupo espacial é o Pbc<sub>a</sub>, derivada da estrutura tetragonal através de distorções das redes de oxigênio nos planos tetragonais (100). Outros autores (HAINES et al, 1995; BLOCK et al, 1985; OHTAKA et al, 1988; LIU, 1980) obtiveram uma nova fase ortorrômbica em pressões acima de 15 GPa, com grupo espacial Pnam.

A transformação da fase cúbica para tetragonal não apresenta grandes mudanças, pois a mudança da estrutura tetragonal de face centrada para a cúbica de face centrada corresponderia teoricamente à diminuição do comprimento do parâmetro de rede c devido ao pequeno deslocamento de íons de oxigênio neste eixo (SMITH; NEWKIRK, 1965).

Na transformação da fase tetragonal para monoclinica ocorre uma expansão do volume da ordem de 3 a 5%, expansão que é fortemente anisotrópica, com mudanças abruptas nos parâmetros de rede, provocando grandes variações na estrutura cristalina. Essa transformação é do tipo martensítica, não ocorre em uma temperatura fixa, mas sim em faixas de temperaturas (WOLTEN, 1963).

Essa transformação é destrutiva devido a ocorrência de excessivo microtrincamento, e por este motivo, a zircônia pura tem tido interesse limitado como material cerâmico de engenharia ou em uso estrutural (KISI; HOWARD, 1998; HANNINK et al, 2000).

et al (1975) foram de cerâmicas de zircônia dopada com cálcia, principalmente a tenacidade à fratura, pelos dois principais mecanismos de tenacificação desta cerâmica, a tensão induzida na transformação martensítica e a e com consequente microtrincamento.

Além destes dois mecanismos de tenacificação, outros mecanismos ocorrem na cerâmica de zircônia, como o microtrincamento, a deflexão de microtrincas, as microfissuras entre partículas e a ferroelasticidade.

A transformação martensítica é limitada a temperaturas onde a zircônia tetragonal possa se transformar para a estrutura monoclinica, ou seja, esta transformação não ocorre em temperaturas acima da temperatura de transformação da estrutura tetragonal para a estrutura monoclinica –  $T_{0(t/m)}$  (EVANS et al, 2008).

Em altas temperaturas o principal mecanismo de tenacificação é a ferroelasticidade (SRINIVASAN; 1989; CHIEN, 1998).

A ferroelasticidade em cerâmicas de zircônia foi determinada por Virkar e Matsumoto (VIRKAR; MATSUMOTO, 1986) em cerâmicas de Ce-ZrO<sub>2</sub>. A reorientação dos domínios ferroelásticos foi obtida através de trabalho mecânico na superfície de amostras sinterizadas e determinada por difração de raios X. As análises foram realizadas em amostras sinterizadas antes e após o trabalho mecânico superficial (retífica), e indicaram um aumento da intensidade dos picos relativos aos planos (002) em  $2\theta = 34^\circ$  e (113) em  $2\theta = 58^\circ$  nas amostras trabalhadas mecanicamente, enquanto que os picos relativos aos planos (200) em  $2\theta = 35^\circ$  e (131) em  $2\theta = 59^\circ$  tiveram suas intensidades diminuídas.

O trabalho mecânico deforma plasticamente a superfície criando um estado de compressão biaxial. Se esta tensão de compressão excede a tensão crítica para o surgimento dos domínios ferroelásticos, aumenta a intensidade do pico (002) e diminui a intensidade do pico (200), consistente com a orientação do eixo c normal a superfície (VIRKAR; 1998).

Os domínios ferroelásticos se caracterizam pelo surgimento de maclas, onde cada coluna da macla possui uma das três variantes possíveis para a  $t'$  e denominadas  $t_1$ ,  $t_2$  e  $t_3$ , dependendo se seu parâmetro de rede c está paralelo

ao eixo x, y ou z da estrutura pseudocúbica. A figura 2.2 a-d apresenta quatro possíveis estruturas projetadas no plano  $(100)_c$ . A variante  $t_1$  é representada na figura pelos pontos e as variantes  $t_2$  e  $t_3$  pelas hachuras verticais e horizontais, respectivamente. As figuras 2.2 e – h apresentam os domínios e colônias de fases ferroelásticas após compressão na direção  $[010]_c$  (BAITHER et al, 2001).

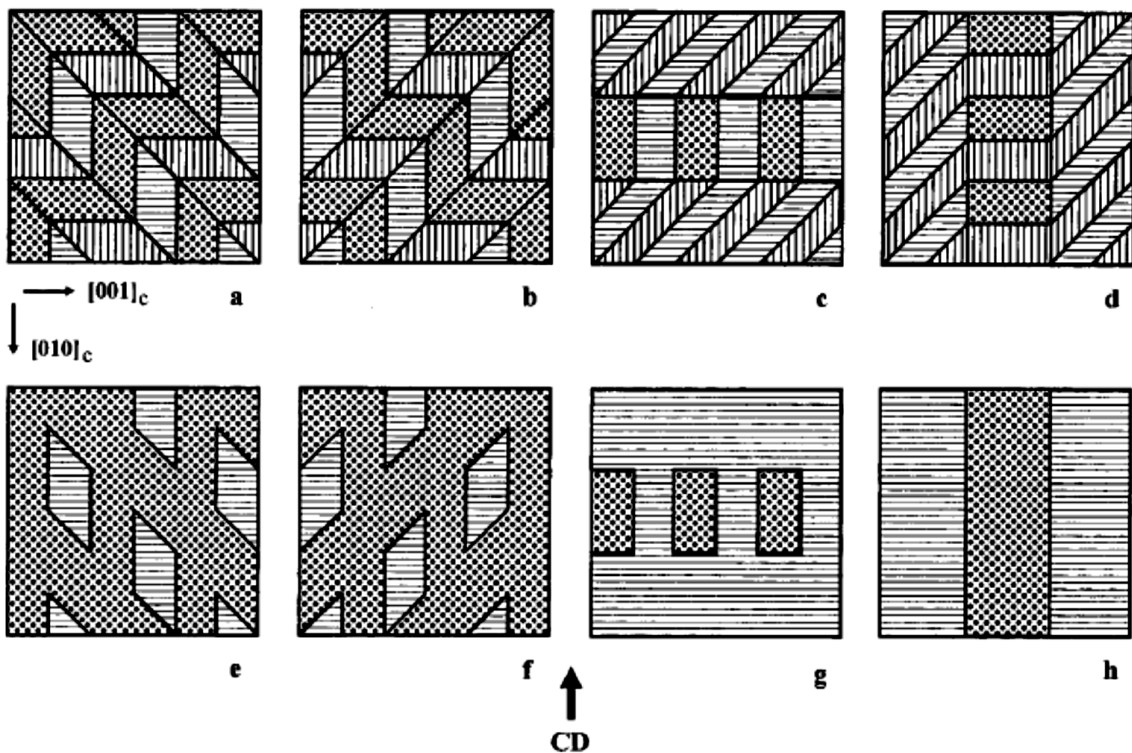


Figura 2.2 – Representação das colônias e domínios das fases ferroelásticas: a – d) representam os domínios antes da compressão; e – h) representam os domínios das figuras a - d após a compressão na direção  $[010]_c$ .

Fonte: Baither et al (2001).

A figura 2.3 apresenta domínios obtidos por microscopia eletrônica de transmissão com as estruturas representadas na figura 2.2 - a e 2.2 – d.

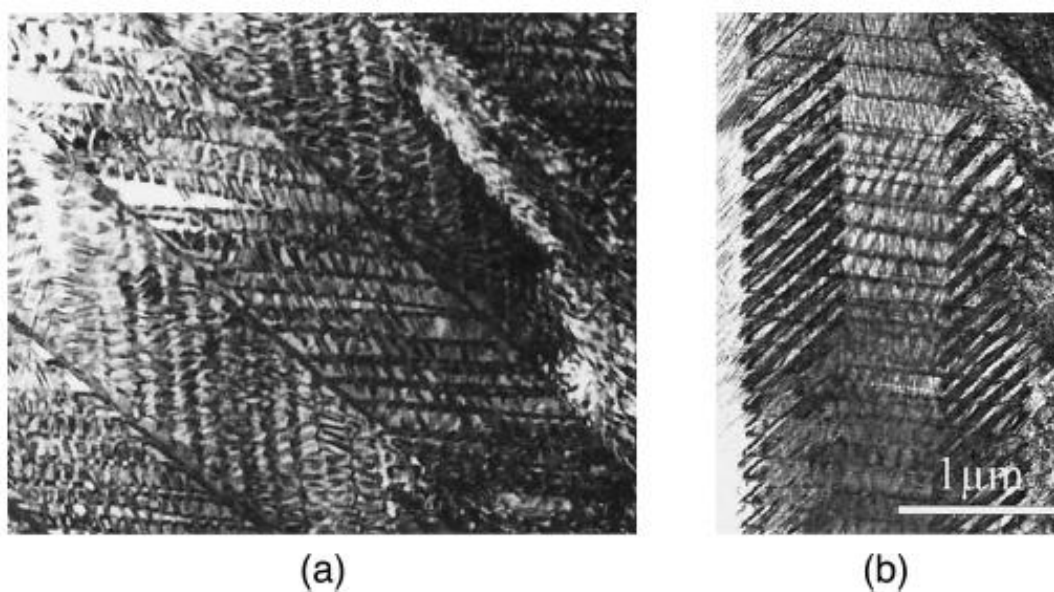


Figura 2.3 – Fotomicrografia por microscopia eletrônica de transmissão dos domínios e colônias de fases ferroelásticas de zircônia: a) apresenta a estrutura representada na figura 2.2 - a; b) apresenta a estrutura representada na figura 2.2 d.

Fonte: Baither et al (2001).

Chien (CHIEN; 1998) obteve, por meio de ensaios de indentação Vickers com variações de temperatura até 1000 °C em faces pseudocúbicas (fases com características cúbicas, porém, a estrutura é tetragonal) de zircônia estabilizada com ítria, e analisadas por espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão, evidências de que em todas as temperaturas analisadas ocorrem a formação dos domínios ferroelásticos, e que, em temperaturas mais baixas, após o aumento de tenacidade por este mecanismo foram observados a formação de transformação martensítica e surgimento de fase monoclinica nos ensaios.

Srinivasan (SRINIVASAN; 1989) demonstrou por meio de ensaios de compressão a temperatura ambiente e em temperaturas até 1400 °C, e por tenacidade à fratura na temperatura ambiente e em 1000 °C, e por meio de



análises de difração de raios X que a contribuição da transformação por indução na tenacidade em altas temperaturas é pouca e que os domínios ferroelásticos que surgem durante o teste de compressão e fratura são os responsáveis pelo aumento desta propriedade.

## **2.2. Aplicações em Barreiras térmicas**

A diversidade de propriedades que os diversos dopantes estabilizantes da estrutura tetragonal de alta temperatura da zircônia na temperatura ambiente tem sido objeto de estudo para a aplicação destas cerâmicas em barreiras térmicas.

As composições que fornecem o melhor desempenho para esta aplicação são as composições dentro do campo tetragonal não transformável ( $t'$ ) em que a temperatura de transformação tetragonal  $\rightarrow$  monoclinica,  $T_0(t/m)$ , é abaixo da temperatura ambiente e a máxima temperatura de operação da barreira térmica é abaixo da temperatura de transformação tetragonal  $\rightarrow$  cúbica,  $T_0(c/t)$ , no qual a fase tetragonal é termodinamicamente favorável em relação a fase cúbica (EVANS; CLARKE; LEVI, 2008).

Além da tenacificação em alta temperatura pelo mecanismo da ferroelasticidade, outras propriedades da zircônia são importantes nesta aplicação, como o alto coeficiente de expansão térmica compatível com o substrato metálico, baixa condutividade térmica, resistência ao choque térmico e resistência a atmosferas corrosivas e erosivas (GRANT, 2001; MEIER et al, 1991; RHYS-JONES, 1989; EVANS et al, 2008; ALMEIDA, 2005; SCHULZ et al, 2003; SCHWEITZER, 2006).

A figura 2.4 apresenta o esquema de uma barreira térmica e seus constituintes.

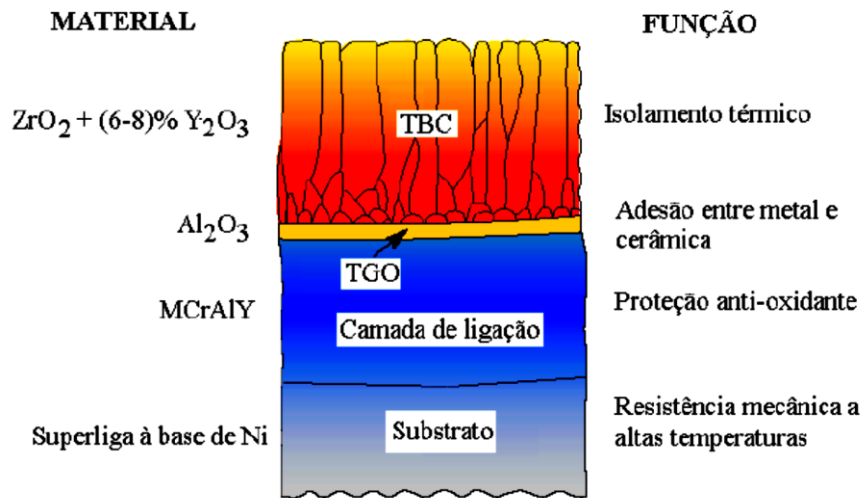


Figura 2.4 – Esquema de um TBC e seus constituintes

Fonte: Schulz et al (2003) adaptada por Almeida (2005)

Atualmente a cerâmica de zircônia tecnologicamente utilizada é baseada na composição 7 YSZ e sua preferência é devido a predominância da durabilidade em relação ao desempenho por possuir propriedades importantes como resistência contra corrosão, estabilidade termoquímica e tolerância a deformações até 1200 °C (LEVI, 2004).

A obtenção de novas composições de zircônia que diminuam as limitações da 7YSZ e melhorem o desempenho das barreiras térmicas são fatores importantes para as futuras gerações de turbinas a gás, principalmente pela necessidade da elevação da temperatura de trabalho para um maior rendimento dos geradores.

A tenacidade à fratura é a principal propriedade mecânica em estudo para aplicação em barreiras térmicas, principalmente as tenacidades obtidas pelo mecanismo da ferroelasticidade devido a sua ocorrência em altas temperaturas através de fases tetragonais não transformáveis.

Segundo Schaedler et al (2007), existe uma correlação entre a tenacidade à fratura e a tetragonalidade do material. Uma vez que a tenacificação da composição 7 YSZ é basicamente ferroelástica, este mecanismo de tenacificação também está relacionado com a tetragonalidade da zircônia (MERCER et al, 2007).

### 2.2.1. Dopantes Trivalentes

Além da ítria ( $Y_2O_3$ ), outros óxidos trivalentes estabilizam a estrutura da zircônia nos polimorfos de alta temperatura, como o  $Fe_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$  e  $Cr_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$  e o  $Yb_2O_3$ . Estes dopantes possuem tamanhos iônicos maiores ou menores que a zircônia e diferem o modo de estabilizar sua estrutura (LI et al, 1994a).

Os dopantes trivalentes com tamanho iônico maior que o da zircônia formam solução sólida e adotam a mesma estrutura em termos dos comprimentos de ligação entre dopante – oxigênio e dopante – cátion, além de aumentar o número de coordenação a valores acima de 6, com a vacância de oxigênio próxima aos cátions de zircônio. Li et al sugerem número de coordenação igual a 8 para os dopantes  $Gd^{3+}$  e  $Y^{3+}$  em soluções sólidas de zircônia (LI et al, 1994a).

Os dopantes trivalentes com tamanho iônico menor que o da zircônia, como os íons  $Cr^{+3}$  e  $Fe^{+3}$ , substituem randomicamente os íons  $Zr^{4+}$ , mantêm solução sólida somente em baixas temperaturas, a estrutura adota número de coordenação igual a 6 e dois cátions dopantes competem com o ion  $Zr^{4+}$  pela vacância de oxigênio (LI et al, 1994a).

A tenacidade a fratura da 7 YSZ está na faixa entre  $40 < \Gamma < 150 \text{ J/m}^2$  (MERCER et al, 2007), suficiente para prevenir a ocorrência de fragmentações

após a sua produção e suprimir delaminações em grande escala quando expostos a gradientes térmicos (EVANS et al, 2008).

Dois fatores limitam a capacidade da 7 YSZ. O primeiro fator é devido a natureza metaestável da fase  $t'$ , pois a quantidade de soluto necessário para a não transformabilidade tipicamente excede o limite de solubilidade para os mais viáveis estabilizantes (LEVI, 2004), diminuindo a durabilidade da estrutura  $t'$  supersaturada se decompondo nas fase de equilíbrio  $t + c$ , sendo a nova fase tetragonal com potencial indesejável de transformação para a fase monoclinica que ocorre sob resfriamento e que se regenera durante aquecimento, causando o microtrincamento da estrutura (EVANS et al, 2008).

A segunda limitação é em relação a degradação por penetração de CMAS (Cálcio-Magnésio-Aluminossilicato) e por impacto de partículas (FOD), onde a tenacidade a fratura tem uma implicação mais direta (EVANS et al, 2008).

A adição de diferentes quantidades de ítria e seu efeito sobre os parâmetros de rede da zircônia foi estudado por Krogstad (2011).

Os estudos se basearam em composições entre 6 e 18 % mol de  $YO_{1,5}$ , obtidas nas temperaturas de 1200 °C e 1700 °C entre a curva de transformação tetragonal  $\rightarrow$  cúbica  $T_0$  (c/t), conforme a figura 2.5.

A partir de refinamentos das estruturas tetragonais e cúbicas e conseqüente linearização dos parâmetros de rede obtidos com as composições utilizadas obteve equações que definem os respectivos parâmetros de rede da estrutura tetragonal e cúbica pela quantidade de ítria adicionada (% mol  $YO_{1,5}$ ).

Os resultados apontaram para uma diminuição da tetragonalidade (c/a), com respectivos aumento do parâmetro de rede a e diminuição do parâmetro de rede c para a estrutura tetragonal.

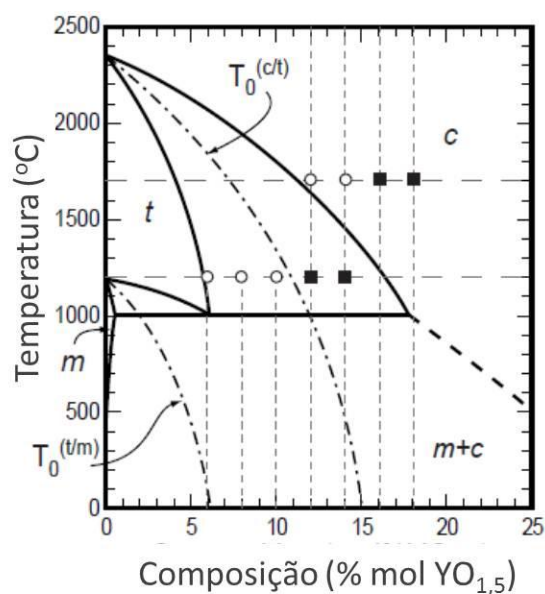


Figura 2.5 – Diagrama de fases com os pontos estudados: o - tetragonal, ■ - cúbico.

Fonte: Adaptada de Krogstad et al (2011)

Dos dopantes trivalentes, a itérbia ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) e a gadolína ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) também são objetos de estudo para a substituição da ítria.

Cairney (2007) comparou a dopagem de cerâmicas de zircônia com ítria e itérbia nas mesmas proporções, sinterizadas em  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  e tratadas termicamente na mesma temperatura entre 2 horas e 512 horas, conforme figura 2.6.

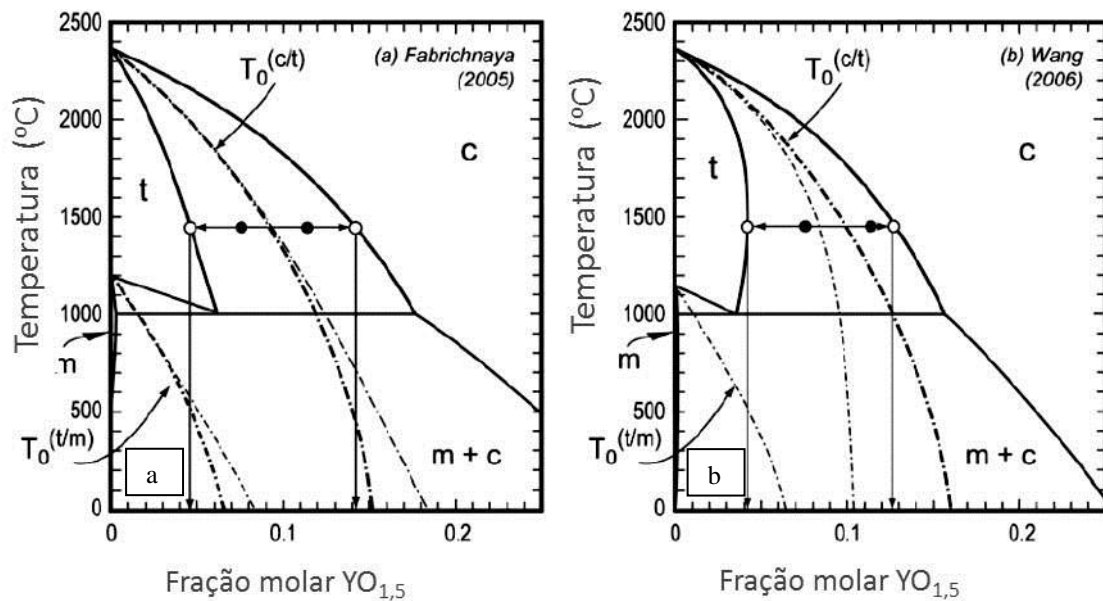


Figura 2.6 – Diagrama de fases dos sistemas: a)  $ZrO_2 - YO_{1.5}$ ; b)  $ZrO_2 - YbO_{1.5}$ ; indicando as regiões e os pontos estudados: • - composições investigadas; o - composições em equilíbrio.

Fonte: adaptada de Cairney et al (2007)

A figura 2.7 apresenta os difratogramas das composições 7,6 % mol de  $YO_{1.5}$ , 7,6 % mol  $YbO_{1.5}$ , 11,4 % mol  $YO_{1.5}$  e 11,4 % mol  $YbO_{1.5}$ . Pode-se observar que as composições com 7,6 % mol apresentaram transformação de fase tetragonal para monoclinica, porém, com diferenças no tempo de tratamento térmico; a composição dopada com ítria apresentou maior porcentagem de fase monoclinica em 64 horas, e a dopada com itérbia apresentou esta mesma fase em menor porcentagem em 128 horas de tratamento.

A composição 11,4 % mol de ítria apresentou fase monoclinica em 256 horas de tratamento, enquanto a fase dopada com itérbia não apresentou transformação de fases em 512 horas de exposição.

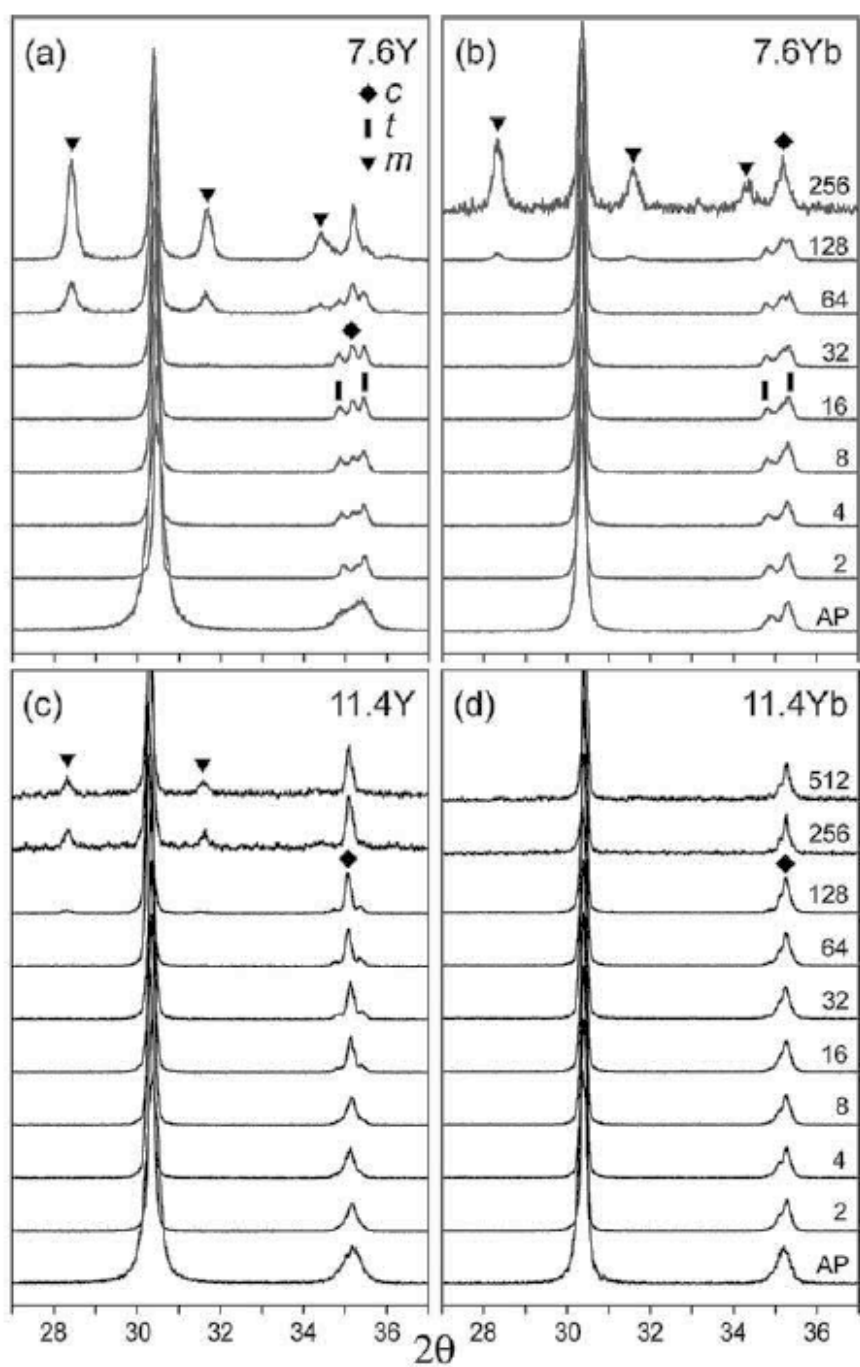


Figura 2.7 – Difractogramas das composições 7,6 % mol e 11,4 % mol dopadas com ítria (a e c) e itérbia (b e d).

Fonte: Cairney et al (2007).

A figura 2.8 apresenta os difratogramas comparativos das duas cerâmicas dopadas com 7,6 % mol na região de  $72 < 2\theta < 76$ .

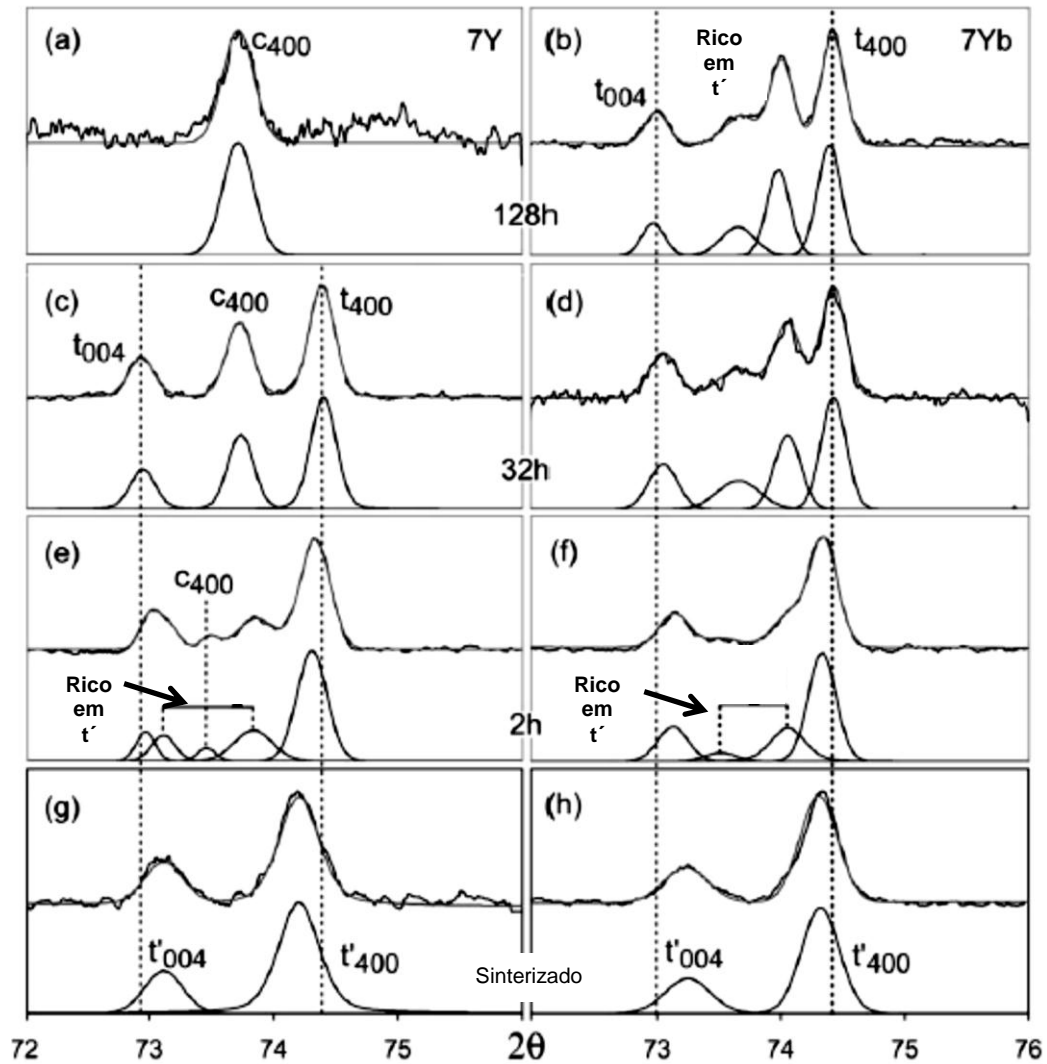


Figura 2.8 – Difratogramas comparativos na região entre  $72 > 2\theta > 76$ , mostrando a evolução dos picos  $(004)_t$ ,  $(400)_t$  e  $(400)_c$ ; a, c, e, g) 7,6 YSZ; b, d, f, h) 7,6 YbSZ.

Fonte: Adaptada de Cairney et al (2007).



Nos tratamentos térmicos até 128 horas, a dopagem com  $\text{Yb}^{3+}$  apresentou maior estabilidade da fase  $t'$  com pouca transformação para a fase monoclinica e as tetragonalidades da fase rica em dopante entre  $1,004 < c/a < 1,007$  e com baixo dopante entre  $1,013 < c/a < 1,017$ .

A dopagem com  $\text{Y}^{3+}$  apresentou, com duas horas de tratamento térmico, um pico cúbico. Este pico aumenta de intensidade com o tempo, com consequente diminuição do pico tetragonal associado à formação de fase monoclinica até 128 horas de tratamento térmico. As tetragonalidades avaliadas ficaram para a fase rica em dopante entre  $1,001 < c/a < 1,005$  e para as de baixo dopante entre  $1,014 < c/a < 1,018$ .

A codopagem de cerâmicas de zircônia com 7 % mol de  $\text{YO}_{1,5}$  e 4,71 % mol de  $\text{YbO}_{1,5}$  e sinterização em  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  resultou em formação de fase 100 % cúbica, com tamanho médio de grão menor que a cerâmica 7 YSZ e densidade relativa no mesmo patamar. (HUANG et al, 2008).

Bhattacharyya et al (2002), através da adição de 1,75 % a 8 % mol de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  na zircônia determinou que para a obtenção de fase tetragonal sem a presença de fase monoclinica, a porcentagem em mol mínima foi de 2,5 %, enquanto que com a adição de 5 a 8 % mol ocorreu o aumento da fase cúbica de 9 % a 80 %.

A tetragonalidade diminui na direção dos parâmetros de rede cúbicos com o aumento da quantidade do dopante. A fração de fase tetragonal transformável  $t \rightarrow m$  diminui com o aumento do dopante de 2 a 8 % mol, e a tenacidade a fratura máxima de  $12\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  foi obtida na composição 2 % mol pelo método da indentação e  $15\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  para o método SENB (BHATTACHARYYA et al, 2002).

A resistência ao ataque de CMAS em zirconatos de terras raras, como a composição  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , é uma propriedade de interesse. O CMAS se espalha lateralmente sob esta barreira térmica e se mantém amorfa entre os grãos

colunares, levando em torno de 4 horas para penetração de aproximadamente 30  $\mu\text{m}$  da barreira (KRAMER; YANG; LEVI, 2007).

Sob as mesmas condições de ataque, o CMAS fundido sobre a barreira térmica da composição 7 YSZ tem uma penetração rápida e local (KRAMER; YANG; LEVI, 2007).

A figura 2.9 apresenta o esquema de selagem da camada cerâmica obtida durante ataque de CMAS em 1300  $^{\circ}\text{C}$ .

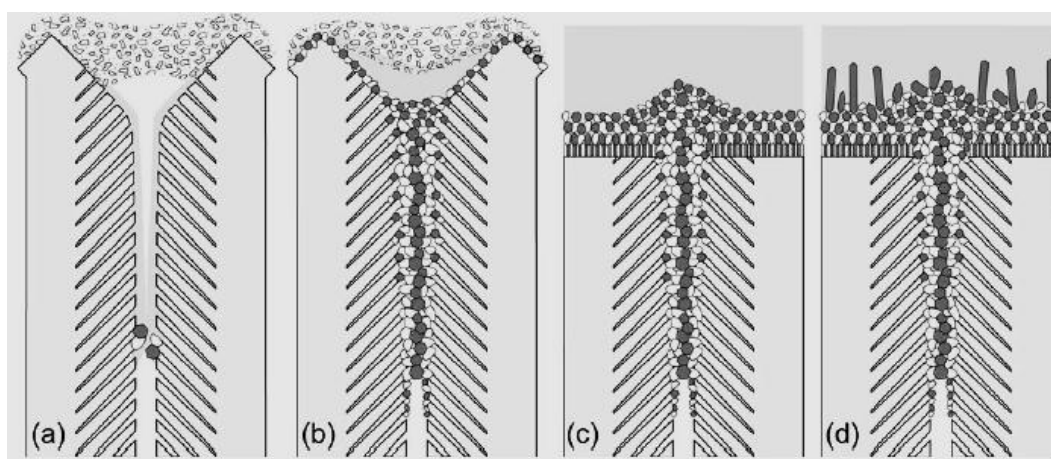


Figura 2.9 – Esquema de selagem das camadas de  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  durante ataque de CMAS em 1300  $^{\circ}\text{C}$ .

Fonte: Kramer, Yang e Levi (2007).

Como as cinéticas de reação e cristalização são competitivas com a infiltração, uma camada selante com estruturas cristalinas do tipo da fluorita, da apatita e do espinélio se forma rapidamente pela dissolução da cerâmica em contato com o CMAS fundido precipitando estas múltiplas fases, protegendo as colunas abaixo desta penetração.

A temperatura de fusão da estrutura do tipo da apatita é um fator interessante para esta aplicação (1930 °C), porém a expansão térmica dos compostos obtidos durante a reação não é conhecida (KRAMER et al, 2008), e a tenacidade à fratura dos zirconatos de terras raras é baixa, relativa a tenacidade de estruturas cúbicas, em torno de 6 J/m<sup>2</sup> (EVANS et al, 2008).

### 2.2.2. Dopantes Tetravalentes

Os dopantes tetravalentes não geram vacâncias de oxigênio. Os íons com raio iônico maiores que o do Zr<sup>4+</sup>, como o Ce<sup>4+</sup>, formam solução sólida substitucional randômica com o íon Zr<sup>4+</sup>, adotam número de coordenação igual a 8, dilatam a rede da zircônia, diminuindo a tetragonalidade e estabilizam esta estrutura pelo alívio das tensões causadas pela superpopulação de íons oxigênio, diminuindo a energia de deformação (LI et al, 1994b).

Os dopantes com raio iônico menores que o do Zr, como o Ge<sup>4+</sup>, adquirem coordenação tetraédrica, com ligação Ge-O menor e mais forte que a ligação Zr-O, aliviam a energia de deformação interna, aumentam a tetragonalidade e estabilizam a estrutura tetragonal (LI et al; 1994b).

O dopante tetravalente mais utilizado é a céria. O diagrama de fases da zircônia – céria (AMERICAN CERAMIC SOCIETY, 1998) é mostrado na figura 2.10.

O diagrama de fases mostra uma região de solução sólida, com fase tetragonal estável na temperatura ambiente, relativamente extensa. É possível obter cerâmicas de Ce-TZP nas faixas de 10 até aproximadamente 20 % molar de CeO<sub>2</sub>, e isso depende da relação de tamanho de grão x teor de CeO<sub>2</sub> para que ocorra essa retenção de fase tetragonal na temperatura ambiente (TSUKUMA, 1986).

Os valores obtidos de tenacidade à fratura na dopagem com  $\text{CeO}_2$  foram maiores dos que os obtidos em cerâmicas dopadas com ítria assim como sua utilização em áreas onde a Y-TZP falha, como na presença de vapores e de alguns gases orgânicos e inorgânicos (NONO, 1990). No entanto, a dopagem com ítria tem a vantagem de conseguir manter a tenacidade à fratura em altas temperaturas.

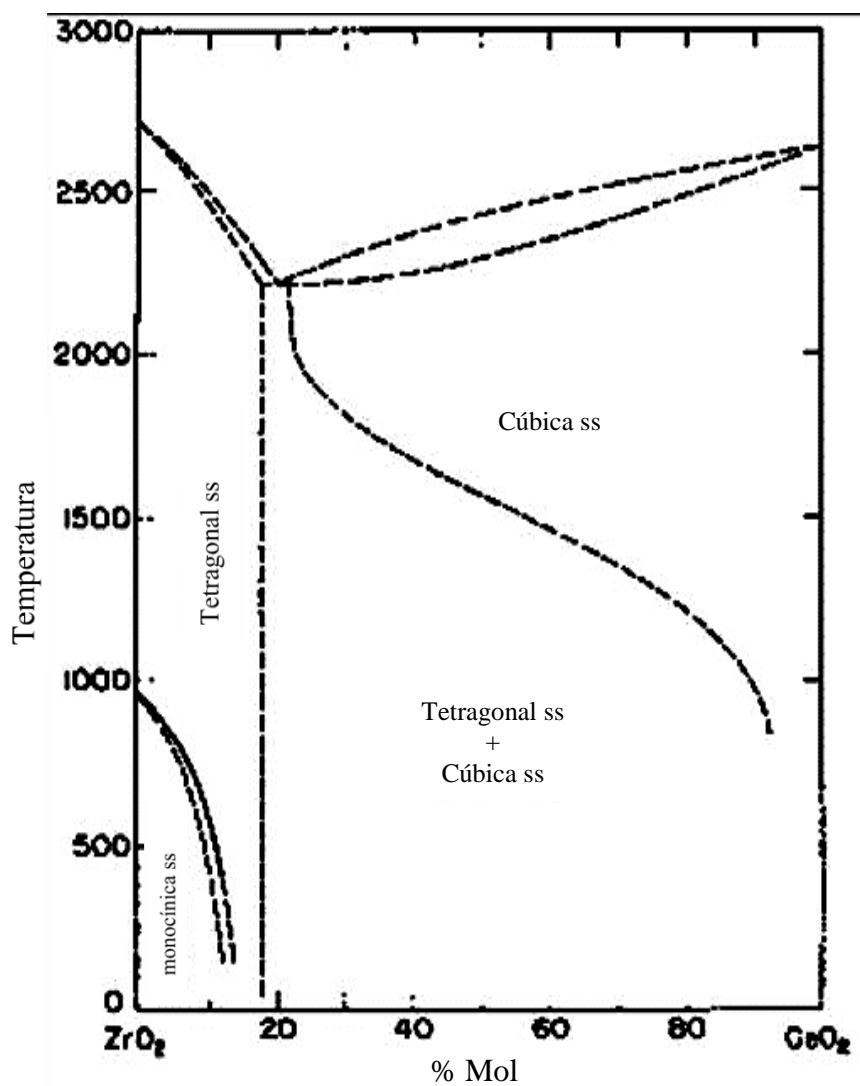


Figura 2.10 – Diagrama de fases do sistema binário  $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$ .

Fonte: Adaptada de American Ceramic Society (1998).

Park et al (2005) comparou o efeito da corrosão a quente de uma deposição térmica de  $ZrO_2$  dopada com 8 % em massa de  $Y_2O_3$  com uma deposição dopada com 25 % em massa de  $CeO_2$  e 2,5 % em massa de  $Y_2O_3$  em 900 °C. Após 70 horas, áreas degradadas com  $NaVO_3$  foram detectadas na superfície e próximas desta, com redução da fração da fase tetragonal nas camadas superficiais para 4 % para a cerâmica dopada com ítria e 33 % para a cerâmica dopada com céria e ítria (CeYSZ).

Um estudo comparativo entre as fases de zircônia dopadas com 25 % em massa de céria e 2,5 % em massa de ítria mostrou que a região rica em céria apresentou maior resistência a corrosão por  $NaVO_3$ , levando aproximadamente 300 horas para o surgimento da fase  $CeVO_4$ , enquanto que a região rica em ítria apresentou a fase  $YVO_4$  depois de 70 horas, na temperatura de 900 °C (PARK et al; 2005).

Após 70 horas de ataque nesta mesma temperatura, a cerâmica dopada com céria apresentou maior estabilidade da fase tetragonal, apresentando 100 % de fase tetragonal próximo a interface com a TGO, enquanto que a dopagem com ítria, nesta mesma região, apresentou aproximadamente 20 % de fase tetragonal. Esta estabilidade origina o retardamento tanto da transformação  $t \rightarrow m$  como da expansão da área afetada e do microtrincamento da camada (PARK et al, 2005).

Outro dopante de interesse para aplicação em barreiras térmicas é a titânia ( $TiO_2$ ). A sua codopagem com ítria apresentou uma clara correlação entre tenacidade à fratura e tetragonalidade, uma vez que a adição de respectivamente 7,6 % mol e 15,2 % mol de  $TiO_2$  à composição 7 YSZ (7,6 % mol de  $YO_{1,5}$ ) aumentou tanto a tetragonalidade de 1,013 (7 YSZ) para 1,018 e 1,023 como a tenacidade á fratura de 39  $J/m^2$  (7 YSZ) para 52  $J/m^2$  e 88  $J/m^2$ , respectivamente (SCHAEDLER et al, 2007).

Ao contrário da 7 YSZ que apresentou extensiva transformação  $t \rightarrow m$  após tratamentos térmicos similares aos executados, a codopagem com 7,6 % mol

TiO<sub>2</sub> não apresentou transformação em 120 horas em 1500 °C, e a composição 15,2 % mol TiO<sub>2</sub> não obteve transformação em 100 horas em 1300 °C e 1500 °C e 50 horas em 1600 °C (SCHAEDLER et al; 2007).

### 2.2.3. Dopantes de Compensação de Cargas

Os óxidos pentavalentes como o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> possuem solubilidade limitada na zircônia e não estabilizam as suas fases tetragonal e cúbica, devido a dificuldade de se manter a compensação de cargas na estrutura da fluorita (LI et al, 1994c).

Este limite de solubilidade é aumentada quando se incorpora ao mesmo tempo cátions de óxidos trivalentes, como a ítria (Y<sup>3+</sup>). No diagrama de fases ternário parcial do sistema ZrO<sub>2</sub> x Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (KIM; TIEN, 1991), da figura 2.11, pode-se observar campos tetragonais e cúbicos formados por estas adições.

Os compostos que formam os dopantes de compensação de cargas possuem a estrutura do mineral denominado fergusonita. Vários compostos químicos podem assumir a estrutura da fergusonita, sendo citados na literatura as composições químicas contendo [(Y,Ln)(Nb,Ta)O<sub>4</sub>] (BARTH, 1926; KOMKOV, 1959) e [(Y,Er)(Nb,Ta,Ti)O<sub>4</sub>] (QUINN; WUSIRIKA, 1991).

No diagrama de fases binário Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (AMERICAN CERAMIC SOCIETY; 1998) da figura 2.12, observa-se a formação de um campo de solução sólida de YNbO<sub>4</sub> em adições entre 44 e 50 % molar de nióbia em ítria em temperaturas acima de 1400 °C.

Já o YTaO<sub>4</sub> é formado em adições 1:1, ou seja, 50 % mol de cada composto, como pode ser observado no diagrama de fases binário Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (AMERICAN CERAMIC SOCIETY, 1998) da figura 2.13.

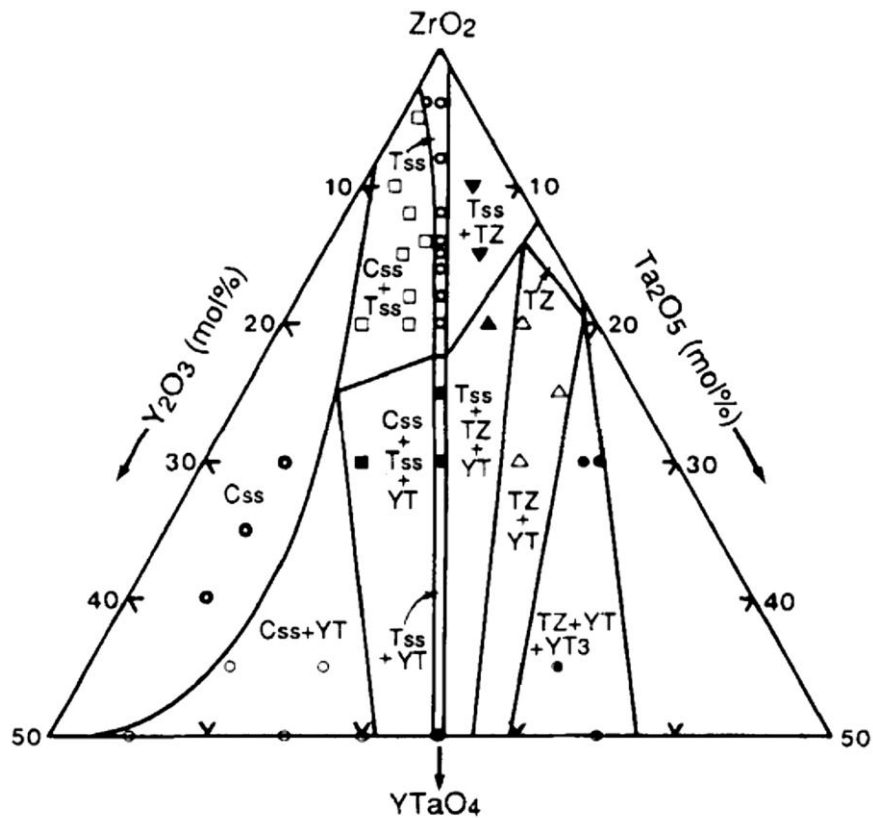


Figura 2.11 – Diagrama de fases ternário  $ZrO_2 \times Y_2O_3 \times Ta_2O_5$ .  $T_{ss}$  é t- $ZrO_2$  em solução sólida,  $C_{ss}$  é c- $ZrO_2$  em solução sólida, TZ é o composto  $Ta_2Zr_6O_{17}$ , YT é o composto  $YTao_4$  e  $YT_3$  é o composto  $YTa_3O_9$ .

Fonte: Kim e Tien (1991).

Estes compostos possuem basicamente duas estruturas cristalinas, a monoclinica (M) estável na temperatura ambiente, e a tetragonal (T) estável em altas temperaturas (STUBICAN; 1964).

Após resfriamento, assim como ocorre com a zircônia, a fase tetragonal retorna a estrutura monoclinica, e a transformação de fases entre estas duas estruturas ocorre gradualmente na faixa entre 500 °C e 800 °C (STUBICAN, 1964; YAMAGUCHI et al, 1985).

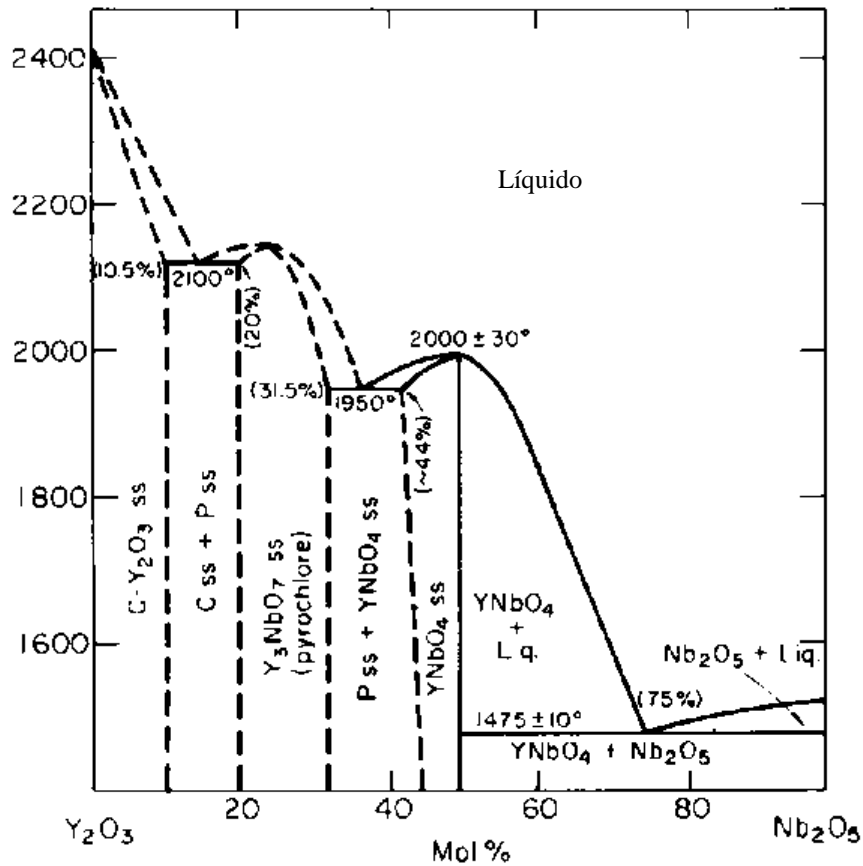


Figura 2.12 – Diagrama de fases binário Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Fonte: Adaptada de American Ceramic Society (1998).

Esta nova fase monoclinica, sob aquecimento em temperaturas acima da temperatura de obtenção da fase tetragonal (~1425 °C) formará uma nova fase tetragonal denominada T', estável na temperatura ambiente (MATER; DAVIES, 1995).

Se os cristais de YTaO<sub>4</sub> se formarem em temperaturas abaixo da temperatura de transformação T→M, uma nova estrutura monoclinica é formada e denominada M' (WOLTEN, 1967).



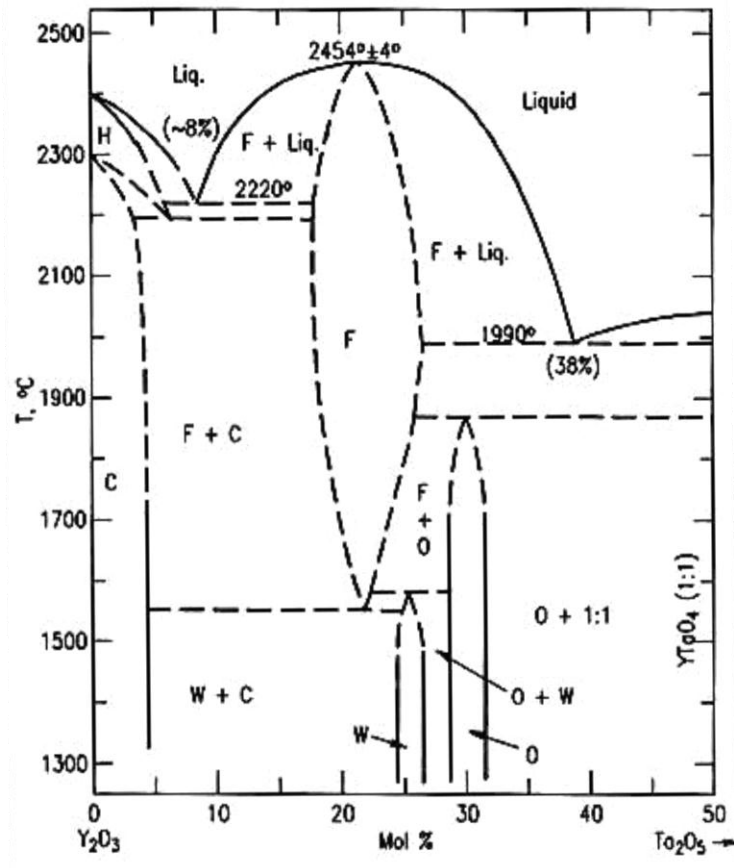


Figura 2.13 – Diagrama de fases binário  $Y_2O_3$  x  $Ta_2O_5$

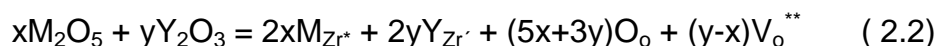
Fonte: Adaptada de American Ceramic Society (1998).

Uma quinta fase é citada na literatura. Esta fase, de estrutura cúbica, foi obtida em temperaturas próximas da temperatura de fusão do composto (JURKSCHAT et al, 2004).

Na estabilização de fases com os dopantes de compensação de carga, um íon trivalente,  $Y^{3+}$ , e um pentavalente,  $Nb^{5+}$  ou  $Ta^{5+}$ , substituem dois íons tetravalentes  $Zr^{4+}$ , na estrutura da zircônia (KIM, 1990).

Como ocorre uma compensação de cargas pela adição dos óxidos trivalentes e pentavalentes, que entram na estrutura da zircônia como defeitos

substitucionais, uma vacância de oxigênio é aniquilada a cada dois íons de Nb<sup>5+</sup> ou Ta<sup>5+</sup> adicionados, conforme a equação 2.2:



em que M = Ta ou Nb

A adição de óxidos trivalentes e pentavalentes são um exemplo onde a estabilização de fases ocorre tanto pela presença de vacâncias de oxigênio como pela estabilização da sub-rede do cátion Zr<sup>4+</sup> (LI et al, 1994c).

Este aumento da tetragonalidade pode ser observado no diagrama de fases ternário parcial do sistema ZrO<sub>2</sub> x Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> proposto por Kim (KIM; TIEN, 1991) e mostrado na figura 2.11. Partindo-se da região de fase cúbica que se inicia na adição de 8 % mol de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e, através do aumento da adição de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, observa-se a formação de uma região de fase cúbica e tetragonal (c+t) e a formação de uma região estreita de formação de fase tetragonal simples em solução sólida com YTaO<sub>4</sub> que se estende até aproximadamente 22 % mol de YTaO<sub>4</sub>, que corresponde a composição 0,78ZrO<sub>2</sub>.0,11Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.0,11Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Kim (1990), através da adição de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em cerâmicas de Y-TZP, estudou o efeito destes óxidos na transformabilidade da t-ZrO<sub>2</sub>, e concluiu que o aumento da adição de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na Y-TZP aumenta as temperaturas de transformação m→t e t→m. A adição de 0 a 1,5 % mol de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em 3Y-TZP gerou um aumento na tenacidade à fratura de 5 MPa.m<sup>1/2</sup> para 14 MPa.m<sup>1/2</sup>, assim como gerou um aumento da tetragonalidade com conseqüente diminuição da estabilidade da fase tetragonal, ao contrário dos

óxidos  $Y_2O_3$  e  $CeO_2$ , que diminuem a tetragonalidade e aumentam a estabilidade da fase t- $ZrO_2$ .

Kim (1990) também postulou equações empíricas para os valores de parâmetros de rede  $a$  e  $c$  da célula tetragonal da zircônia, que levam em consideração as diferenças entre os raios iônicos, as valências dos cátions e a porcentagem em mol do soluto, apresentadas nas equações 2.3 e 2.4:

$$a = [0,5086 + \sum(0,0255\Delta r_k + 0,00015\Delta Z_k)m_k]nm \quad (2.3)$$

$$c = [0,5189 + \sum(0,0213\Delta r_k + 0,00064\Delta Z_k)m_k]nm \quad (2.4)$$

Em que:

$\Delta r_k = r_k - r_{Zr^{4+}}$  = diferença entre os raios iônicos do cátion dopante e do zircônio;

$\Delta Z_k = Z_k - 4$  = diferença entre as valências do cátion dopante e do zircônio;

$m_k$  = porcentagem em mol do soluto  $k$  na forma  $M_{O_x}$ ,  $x = \frac{Z_k}{2}$ ;

Os raios iônicos utilizados na coordenação 8 são  $Zr^{4+} = 0,084$  nm,  $Ce^{4+} = 0,097$  nm,  $Ta^{5+} = Nb^{5+} = 0,074$  nm,  $Hf^{4+} = 0,083$  nm,  $Y^{3+} = 0,1019$  nm.

Os resultados do aumento da tetragonalidade para vários dopantes estão no gráfico da figura 2.14.

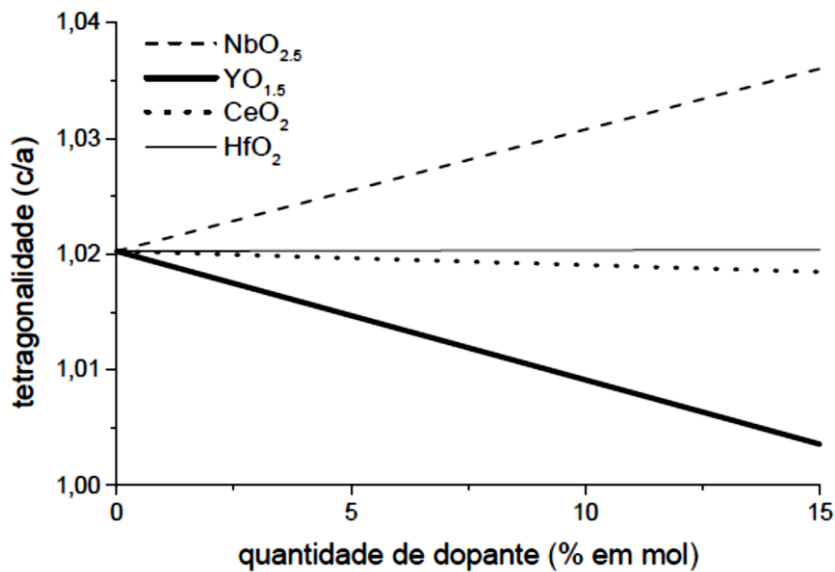


Figura 2.14 – Efeito da adição de óxidos dopantes na tetragonalidade da zircônia.

Fonte: Almeida (2005)

As soluções sólidas de zircônia tetragonal começam a ficar instáveis quando a tetragonalidade ( $c/a$ ) ultrapassa 1,020, relação que é correspondente a razão  $c/b$  da estrutura monoclinica na temperatura ambiente (KIM; TIEN, 1991). No entanto, quando a tetragonalidade diminui, ela tende a unidade, que é correspondente ao parâmetro de rede da zircônia cúbica.

Essa diminuição ou aumento da tetragonalidade classificam os agentes como estabilizantes ou desestabilizantes da estrutura tetragonal na temperatura ambiente, e isso mostra que tanto a nióbia quanto a tântala aumentam a tetragonalidade da zircônia, desestabilizando a estrutura, ao passo que a céria e a ítria diminuem a tetragonalidade, estabilizando a estrutura.

A adição acima de 4 mol % de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na 7 YSZ estabiliza a zircônia em sua forma tetragonal, porém esta fase é transformável para a fase monoclinica sob resfriamento, pois ocorre o deslocamento da estrutura da composição 7 YSZ do campo  $c + t$  para o campo tetragonal. Portanto, a temperatura de transformação  $T_0(t/m)$  desta fase tetragonal está acima da temperatura

ambiente. Em quantidades entre 16 e 22 % mol, no final do campo tetragonal da figura 2.13, estabiliza a zircônia em sua fase tetragonal não transformável (PITEK; LEVI, 2006; BHATTACHARYA et al, 2011a).

Na adição equimolar de ítria e tântala e em temperaturas de tratamento térmico abaixo de 1500 °C ocorre a formação de uma segunda fase de m-YTaO<sub>4</sub>. Esta fase desaparece nos tratamentos em 1500 °C, formando somente a fase tetragonal. A dissolução da fase YTaO<sub>4</sub> nas composições 16 YTaSZ e 11 YTaSZ é relacionada a transformação da estrutura monoclinica em sua fase tetragonal, aumentando sua solubilidade na t-ZrO<sub>2</sub> em temperaturas acima de 1400 °C (BHATTACHARYA et al, 2011a).

A tetragonalidade da composição 16 YTaSZ aumenta com o aumento da temperatura, variando de 1,0212 em 1100 °C atingindo 1,0262 em 1500 °C, sendo esta alta tetragonalidade relacionada pelo arranjo dos íons Y<sup>3+</sup> e Ta<sup>+5</sup> na rede da zircônia (BHATTACHARYA et al, 2011a, b).

Em alguns tratamentos térmicos de longa duração pode ocorrer a precipitação das fases Y<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub> ou o Y<sub>2,8</sub>Ta<sub>1,17</sub>O<sub>2,8</sub>, fases ricas em ítria, provavelmente pela diminuição do volume da cela tetragonal da zircônia e respectivo aumento da tetragonalidade, sendo a maior remoção do íon Y<sup>3+</sup> por possuir raio iônico maior do que do íon Ta<sup>+5</sup> (BHATTACHARYA et al, 2011b)

A composição 16 TaYSZ apresentou maior estabilidade de fases que a 7 YSZ após 24 horas de tratamento térmico e a amostra sinterizada em 1500 °C por 2 horas apresentou menor quantidade de fase monoclinica sob ataque de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 30 % NaVO<sub>3</sub> após 500 horas de exposição, enquanto a 7 YSZ apresentou extensivo ataque após 50 - 100 horas de exposição com grande área de fragmentação e uma penetração de ataque de 30 a 40 μm. Os valores da tenacidade à fratura e da tetragonalidade das composições 14 TaYSZ, 16 TaYSZ e 17 TaYSZ são apresentados na Tabela 2.1 (PITEK; LEVI, 2006).

Tabela 2.1 – Valores de tenacidade à fratura ( $\Gamma$ ), desvio padrão (DP) e tetragonalidade (c/a) das composições estudadas por Pitek.

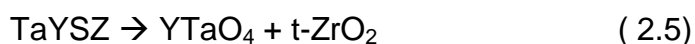
Amostra	YO <sub>1,5</sub>	TaO <sub>2,5</sub>	$\Gamma$ (J/m <sup>2</sup> )	DP (J/m <sup>2</sup> )	c/a
7 YSZ	7,6	-----	41,8	8,4	1,013
14YTaSZ	14,5	14,5	52,5	13,3	1,0235
16YTaSZ	16,6	16,6	41,4	12,4	1,024
17YTaSZ	17,6	17,6	39,3	10,4	1,025

Fonte: Adaptada de Pitek e Levi (2006)

Composições com a estequiometria  $Y_{0,16+x}Ta_{0,16}Zr_{0,68-x}O_2$ , onde x é a porcentagem molar em excesso de ítria, pode ser promissora para aplicação em barreiras térmicas. A figura 2.15 apresenta os difratogramas das composições 7 YSZ, 16 YTaSZ (denominada na figura como TaYSZ) e a mistura (Mix) em volumes iguais das composições 7 YSZ e 16 YTaSZ, após tratamento térmico em 1250 °C durante 600 horas (BHATTACHARYA et al, 2011b).

Pode-se observar nesta figura que a composição 7 YSZ possui pouca transformação da fase tetragonal para a fase monoclinica após resfriamento. A composição TaYSZ, após resfriamento, apresenta maior porcentagem de fase monoclinica com menor quantidade de fase tetragonal e YTaO<sub>4</sub>. Já a mistura destas duas cerâmicas apresentou uma grande diminuição no pico da fase monoclinica juntamente com a diminuição da fase YTaO<sub>4</sub> (BHATTACHARYA et al, 2011b).

Em 1250 °C, a composição TaYSZ pode se decompor de acordo com a equação 2.5:



Essa estabilidade da composição pode ocorrer se a obtenção da neutralidade é favorável ao consumo de íons  $Ta^{+5}$ , tendo o  $YTaO_4$  como fonte de íons pentavalentes, ou então pela formação de vacâncias pelo consumo de íons  $Y^{+3}$ , tendo a 7 YSZ como fonte de íons trivalentes. Portanto, os íons  $Ta^{+5}$  e  $Y^{+3}$  fornecidos pelas respectivas fontes podem formar a fase  $YTaO_4$  na estrutura da  $t-ZrO_2$  resultando na estabilidade da TaYSZ. A compensação de cargas pelo  $YTaO_4$  foi confirmada pelo fato que ocorreu uma redução na porcentagem molar do  $YTaO_4$  de 4,19 % mol na ausência da 7 YSZ para 1,31 % mol na presença da 7 YSZ (BHATTACHARYA et al, 2011b).

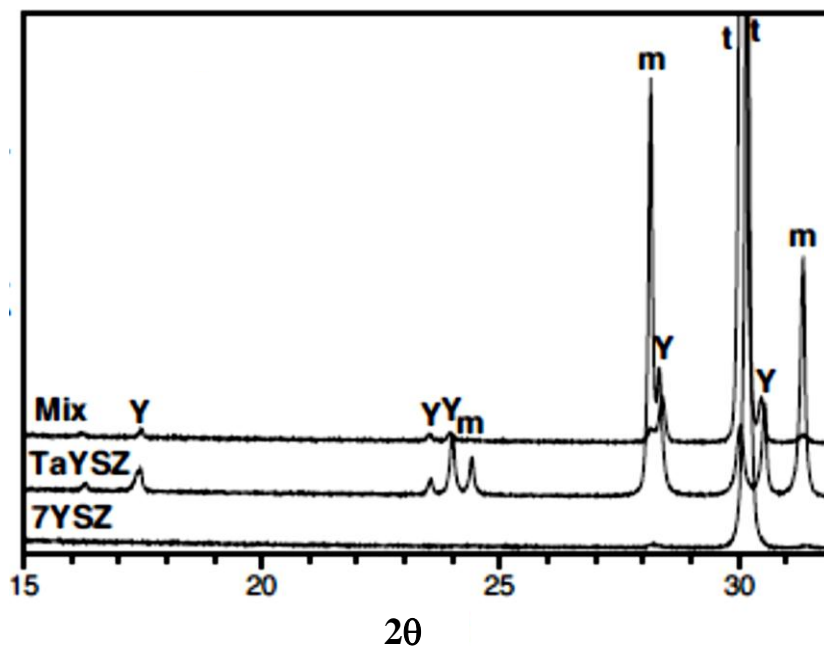


Figura 2.15 – Difratogramas das composições 7 YSZ, 16 YTaSZ (TaYSZ) e da mistura (Mix) em volumes iguais destas duas cerâmicas tratadas termicamente em 1250 °C por 600 horas; m – fase monoclinica da zircônia, t – fase tetragonal da zircônia e Y –  $YTaO_4$ .

Fonte: Adaptada de Bhattacharya et al (2011b).

Um estudo adicional foi realizado através de um tratamento térmico em vácuo ( $10^{-8}$  bar). Observa-se através do difratograma apresentado na figura 2.16 a diminuição da transformação  $t \rightarrow m$ , com a obtenção de maior porcentagem de fase tetragonal e menor porcentagem de fase monoclinica e  $YTaO_4$ .

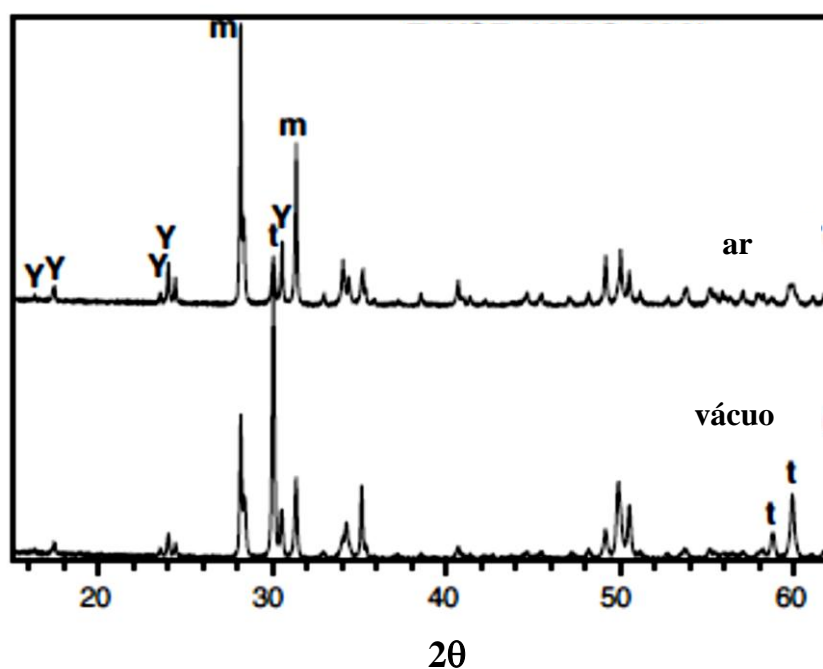
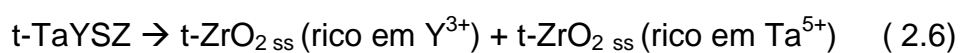


Figura 2.16 – Difratogramas comparativos da TaYSZ tratada em 1250 °C por 600 horas ao ar e a vácuo.

Fonte: Adaptada de Bhattacharya et al (2011b).

A equação de decomposição obtida para a TaYSZ no vácuo é dada pela equação 2.6:





A mistura da 7 YSZ com a TaYSZ também apresentou maior estabilidade da fase tetragonal, através da estabilização com os íons  $Y^{3+}$  e  $Ta^{5+}$ , como mostrado na figura 2.17.

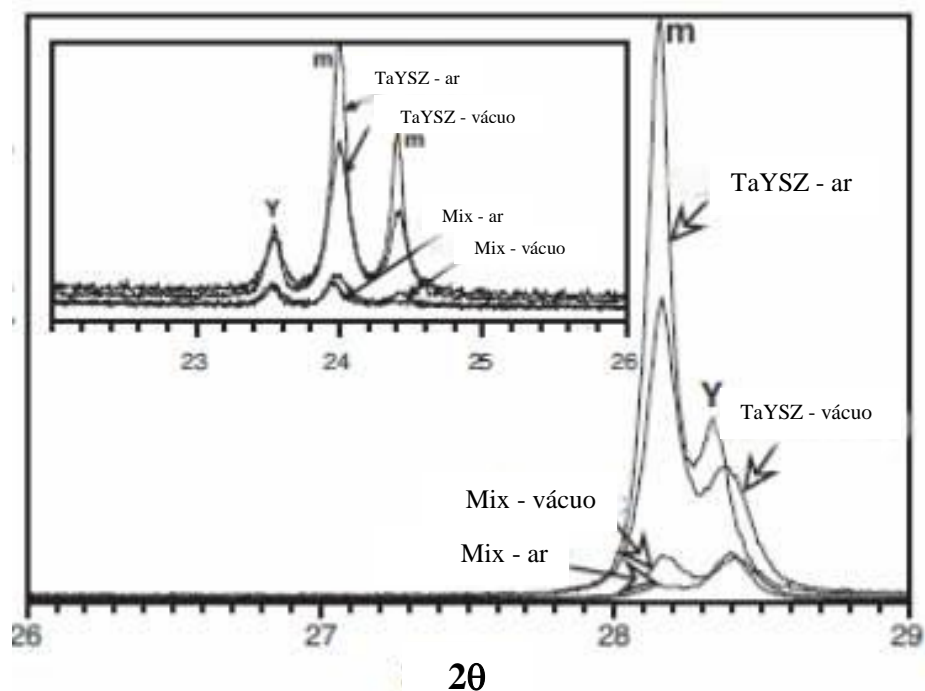


Figura 2.17 – Difratogramas das composições TaYSZ e da mistura 7 YSZ e TaYSZ tratadas ao ar e a vácuo em 1250 °C por 600 horas.

Fonte: Adaptada de Bhattacharya et al (2011b)

A quantidade de fase monoclinica obtida no tratamento sob vácuo foi maior que no tratamento ao ar, assim como não foi obtida diminuição da quantidade de  $YTaO_4$  no vácuo, indicando que não houve compensação de cargas no tratamento a vácuo, favorecendo a formação de vacâncias de oxigênio.

O estudo de barreiras térmicas, por meio de deposições por plasma-spray de composições equimolares e não-equimolares de zircônia dopada com ítria e

nióbia ou tântala foi realizada por Raghavan et al (2001, 2004) e por meio de deposições por EB-PVD de composições não-equimolares dopadas com ítria e nióbia por Almeida et al (2005, 2006, 2007).

Raghavan (2001) concluiu que tanto a codopagem de ítria e nióbia quanto a de ítria e tântala em condições equimolares geram fase tetragonal enquanto que as composições com excesso de ítria geram duas fases, cúbica e tetragonal, ambas com redução da condutividade térmica similar a obtida pela 7YSZ.

Estas fases apresentaram estabilidade nos tratamentos térmicos em 1500 °C após 200 horas, com condutividade térmica tão baixa quanto a cerâmica convencional (RAGHAVAN, 2004).

Almeida (2005) estudou a deposição por EB-PVD de cerâmicas de zircônia dopadas com ítria e nióbia em várias composições. As cerâmicas estáveis foram obtidas em composições com concentração de nióbia abaixo de 10 % mol e o aumento tetragonalidade ocorre com o aumento da quantidade de nióbia adicionada.

A adição de 6 % em peso de nióbia na 7 YSZ apresentou menor condutividade térmica que a cerâmica convencional (ALMEIDA, 2007).

Alguns autores publicaram diagramas de fases parciais do sistema  $ZrO_2 - Y_2O_3 - Nb_2O_5$ . O diagrama de fases sugerido por Lee et al (LEE et al, 1998) é mostrado na figura 2.18. Neste diagrama, a região entre os pontos A, B e C representa a região onde se encontram fases tetragonais não transformáveis (NTss – fases ferroelásticas) para a fase monoclinica.

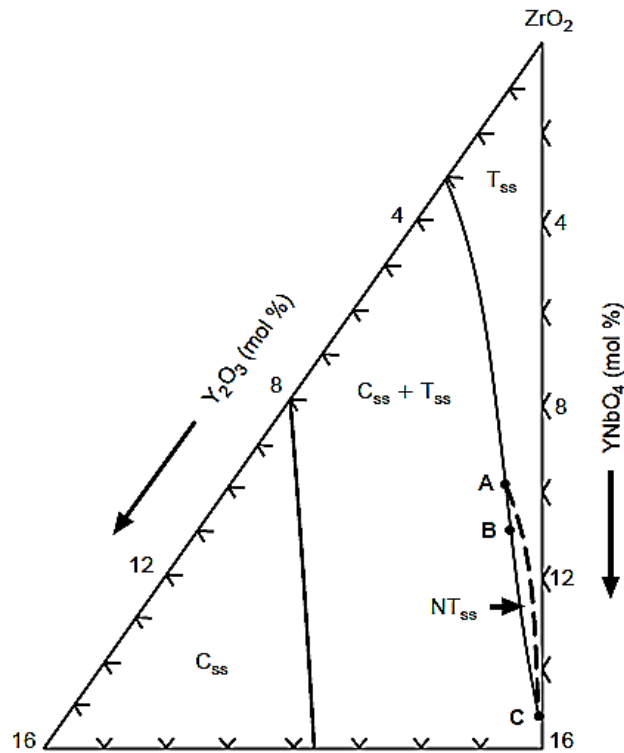


Figura 2.18 – Parte de um diagrama de fases ternário  $ZrO_2 - Y_2O_3 - Nb_2O_5$  a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ . As composições A, B e C são, respectivamente, 90 % mol  $ZrO_2$  + 5,5 % mol  $Y_2O_3$  + 4,5 % mol  $Nb_2O_5$ , 89 % mol  $ZrO_2$  + 6 % mol  $Y_2O_3$  + 5 % mol.

Fonte: Lee et al (1998)

A figura 2.19 apresenta uma proposta de uma isoterma a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  do sistema  $ZrO_2 - YO_{1,5} - NbO_{2,5}$ .

Guimarães (GUIMARÃES, 2011) obteve esta isoterma através de cálculos termodinâmicos utilizando o software Thermo-Calc (Thermodynamic Calculation program) que emprega o método CALPHAD (Calculation of Phase Diagram). Este diagrama apresenta regiões semelhantes às regiões apresentadas no diagrama de fases do sistema  $ZrO_2 - Y_2O_3 - Ta_2O_5$ , como a região cúbica com o excesso de ítria e a região tetragonal na solução sólida equimolar.

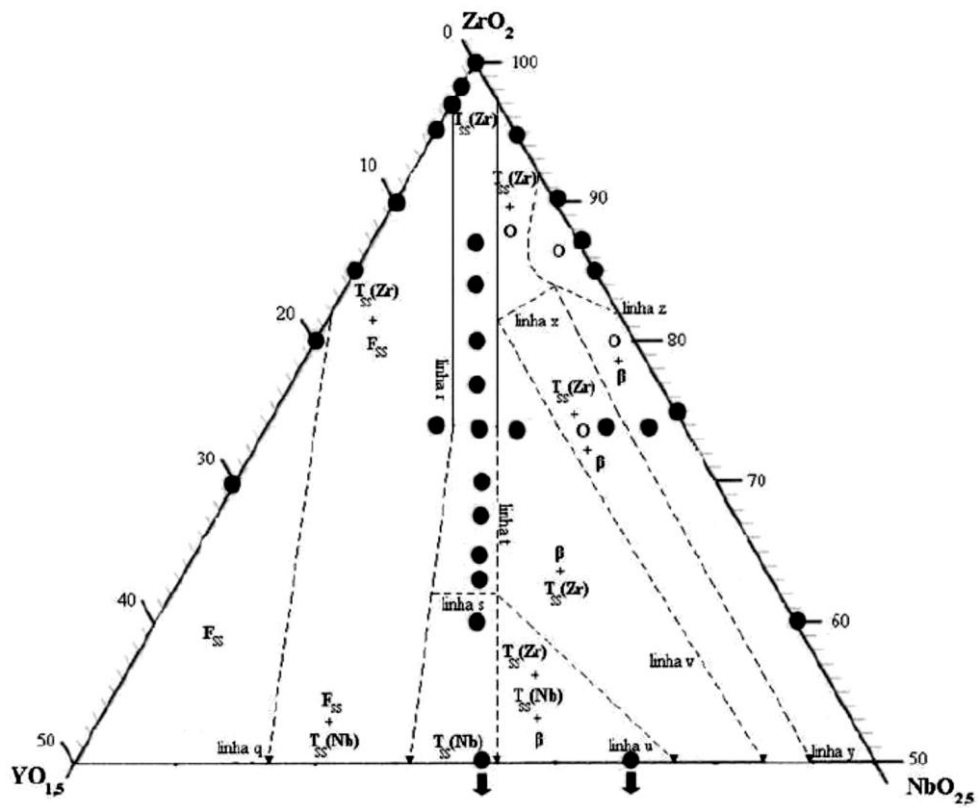


Figura 2.19 – Parte de uma isoterma a 1200 °C do sistema  $ZrO_2 - YO_{1,5} - NbO_{2,5}$ . Os pontos representam as composições estudadas.

Fonte: Guimarães (2011).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Matérias Primas

As matérias primas utilizadas neste trabalho foram o óxido de zircônio monoclinico ( $m\text{-ZrO}_2$ ), óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e óxido de ítrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), da American Elements, com tamanho de partículas ( $D_{50}$ ) menor que  $5\ \mu\text{m}$  e pureza acima de 99,9 %.

Os valores de massa específica dos pós fornecidos pela American Elements estão na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Massa específica dos pós fornecidos pela American Elements.

	$m\text{-ZrO}_2$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$
$\rho\ (\text{g/cm}^3)$	5,89	5,01	4,47

#### 3.2. Rotas de Processamento

Foi realizado um estudo de processamento do material com o objetivo de se obter composições com melhor homogeneidade, utilizando três métodos de moagem e mistura, conforme figura 3.1. Foram realizados moagem/mistura em moinho de bolas planetário (MBP), moinho de bolas de alta energia (MBAE) e moinho Jet Mill (MJA), onde foram preparadas três composições com adição equimolar de 14,5, 16 e 17,5 % mol de ítria e nióbia.

##### 3.2.1. Moagem, mistura e calcinação

A moagem em alta energia (MBAE) foi realizada num moinho da marca Spex CertiPrep Inc. modelo 8000M com pote de moagem de Polietileno e com tempo de moagem/mistura de 10 minutos.

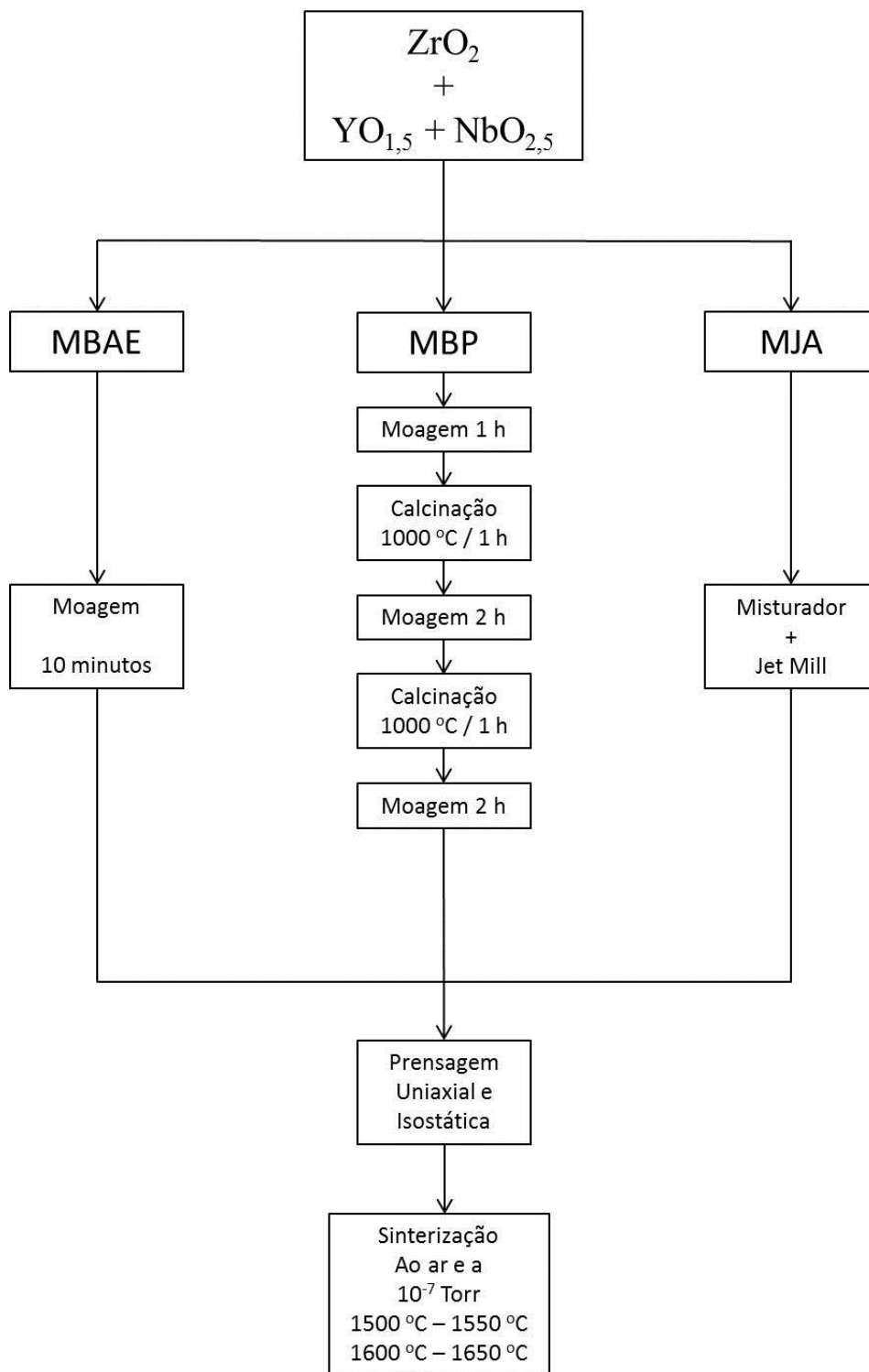


Figura 3.1 – Fluxograma do processamento cerâmico realizado neste trabalho.

A moagem em moinho planetário (MBP) foi realizada em moinho da marca Fritsch modelo 05.201, também em pote de polietileno. Foram realizadas moagens intercaladas com calcinações totalizando 5 horas de moagem e 2 horas de calcinação a 1000 °C. Para a calcinação foi utilizada uma mufla da marca EDG modelo 3P.

A moagem em moinho Jet Mill (MJA) foi realizado na empresa Micro Service Ltda que não forneceu os dados dos equipamentos e nem os tempos de moagem.

Com excessão do moinho Jet Mill, os outros equipamentos estão localizados na Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço (DCTA/IAE/AMR).

### **3.2.2. Prensagem uniaxial e isostática**

A prensagem uniaxial foi realizada com pressão de 50 MPa, com matriz com 10 mm de diâmetro para preparo das pastilhas com espessura de 3,5 mm, e com matriz de 40 mm x 5 mm para preparo dos corpos de prova para ensaio de flexão e tenacidade à fratura pelo método do SEVNB (entalhe). A prensagem isostática foi realizada com pressão de 300 MPa.

Os equipamentos utilizados nesta etapa foram a prensa uniaxial da marca Marconi modelo MA 0981-C e a prensa isostática da marca Paul Weber modelo KIP 100E localizados na Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço (DCTA/IAE/AMR).

No total foram preparadas 174 pastilhas para ensaio de microdureza Vickers e tenacidade à fratura por indentação e 90 corpos de prova para ensaios de flexão em 3 e 4 pontos e tenacidade à fratura pelo método SEVNB.

### **3.2.3. Sinterização**

Foram realizados dois tipos de sinterização: ao ar e a vácuo; e quatro temperaturas: 1500 °C, 1550 °C, 1600 °C, 1650 °C, com patamar de 1 hora para verificar qual temperatura se encontra as melhores propriedades físicas e mecânicas, partindo-se da temperatura encontrada na literatura onde foram analisadas as composições do sistema  $ZrO_2 - YO_{1,5} - TaO_{2,5}$ .

A sinterização ao ar foi realizada num forno da marca Nabertherm modelo P310, com taxa de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 1100 °C, e de 5 °C/min até a temperatura de sinterização.

A sinterização a vácuo foi realizada a pressão de  $10^{-7}$  Torr num forno da marca Thermal Technology Inc. modelo 1000-3060-FP20, com taxa de aquecimento de 20 °C/min da temperatura ambiente até a temperatura final e taxa de resfriamento de 20 °C/min até a temperatura ambiente.

Os dois fornos estão localizadas na Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço (DCTA/IAE/AMR).

### **3.3. Análises realizadas**

A figura 3.2 apresenta o fluxograma das análises realizadas neste trabalho.

A primeira etapa consistiu na caracterização das matérias-primas e dos pós após moagem nos três tipos de moinhos utilizados. A segunda etapa consistiu nas análises das cerâmicas obtidas após sinterização, e que serviu para a escolha do melhor processamento estudado.



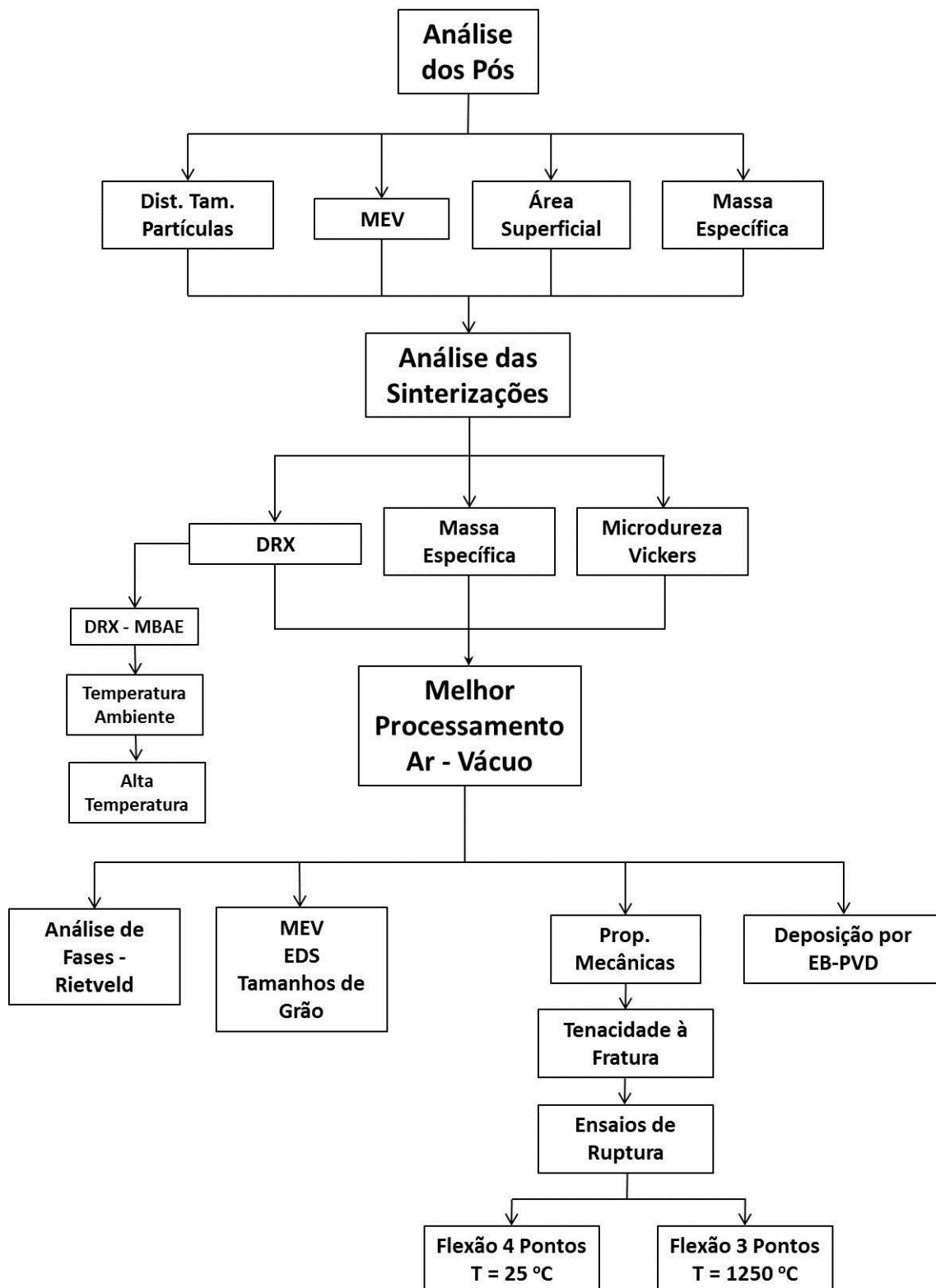


Figura 3.2 – Fluxograma das análises realizadas neste trabalho.

Após esta etapa, somente um método de moagem foi utilizado para estudo das propriedades e sua utilização se estendeu até as análises das deposições por EB-PVD. As análises por DRX na temperatura ambiente e em alta temperatura estão inseridas na etapa de análises das sinterizações, pois os CDP's foram obtidos por moinho de bolas de alta energia com outras composições além das três utilizadas no processamento cerâmico.

### **3.3.1. Distribuição de tamanhos de partículas**

Os ensaios para a determinação da distribuição dos tamanhos de partículas foram realizadas no Instituto de Aeronáutica e Espaço - IAE, na Divisão de Química (AQI/IAE/DCTA), utilizando o sistema de medição por laser, com o equipamento da marca Malver modelo Mastersizer 2000.

### **3.3.2. Microscopia eletrônica de varredura**

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos após processamento para análise da forma das partículas e grau de agregamento/aglomeração. Para estas análises foi utilizado um microscópio da marca Tescan modelo Vega 3 XMU, localizado no Instituto tecnológico de Aeronáutica ITA/DCTA.

Para as análises das cerâmicas obtidas após sinterização foram utilizados dois microscópios, um da marca Tescan modelo Vega 3 XMU, localizado no Instituto tecnológico de Aeronáutica ITA/DCTA, e outro da marca LEO modelo 435 VPI localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço (DCTA/IAE/AMR).

Para a observação da morfologia dos grãos nas amostras sinterizadas ao ar foi realizado ataque térmico na temperatura de 1450 °C por 10 minutos.

Nas amostras sinterizadas a vácuo foi utilizado ataque químico com ácido fluorídrico (HF) em temperatura ambiente com tempo de ataque de 8 ou 18 minutos.

O tempo de 18 minutos foi realizado somente em uma amostra da composição  $ZrY_{14,5}Nb_{14,5}$ , e observou-se que em algumas regiões o ataque era excessivo, e em outras, não, por isso a opção da diminuição do tempo. Com oito minutos observou-se que o ataque não era o ideal, mas que já era possível observar a microestrutura.

Para análise de distribuição de tamanho de grão, área superficial e razão de aspecto foi utilizado o software Image J (RASBAND, 2013), software livre. As análises de tamanho de grão foram realizadas pelo método de medidas por diâmetro de Ferret.

### **3.3.3. Massa específica dos pós**

A análise de massa específica dos pós foi realizada num picnometro de hélio da marca Quantachrome Instruments modelo ultrapycnometer 1200e. Foram realizadas cinco medidas de cada amostra.

Estas análises foram realizadas no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão do INPE em Cachoeira Paulista (LCP/INPE)

### **3.3.4. Área superficial dos pós**

A análise da área superficial foi realizada pelo método de volumetria de nitrogênio (método BET) utilizando um equipamento da marca Quantachrome Instruments modelo NOVA 2200e *surface area & pore size analyser*. Os pós analisados foram tratados termicamente a 200 °C por 2 horas sob vácuo. A massa empregada de cada amostra durante as análises ficou na faixa de 0,17

a 0,21g. Os resultados apresentados possuem margem de erro de  $\pm 5\%$  do valor de área específica.

Estas análises foram realizadas no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão do INPE em Cachoeira Paulista (LCP/INPE).

### 3.3.5. Massa específica e porosidade aparente

As análises de massa específica e porosidade aparente foram realizadas utilizando o método baseado no princípio de Arquimedes, segundo a norma ASTM C-20-00 (2010).

Foi utilizada uma balança da marca Shimidzu modelo AUW 220, localizada no Laboratório de Análises Químicas da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço (DCTA/IAE/AMR).

Para os cálculos dos valores de massa específica e porosidade foram utilizadas as equações 3.1 e 3.2, respectivamente.

$$\rho = \left( \frac{M_s}{M_u - M_i} \right) \times \rho_L \quad (3.1)$$

$$Pa = \left[ \left( \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \right) \times \rho_L \right] \times 100 \quad (3.2)$$

Em que:

$\rho$  = massa específica ( $\text{g/cm}^3$ );  $M_s$  = Massa seca (g);  $M_u$  = massa úmida;  
 $M_i$  = massa imersa (g);  $Pa$  = porosidade aparente (%);  $\rho_L$  = massa específica

do líquido utilizado na análise (água destilada) na temperatura do momento do ensaio ( $\text{g/cm}^3$ ).

### **3.3.6. Difração de raios X**

As amostras preparadas em moinho de bolas de alta energia, moinho de bolas planetário e moinho a jato de ar – Jet Mill e sinterizadas ao ar e a vácuo nas temperaturas indicadas foram analisadas por difração de raios X num difratômetro de raios X da marca Philips Panalytical modelo X'Pert Pro, localizado no laboratório de Fluorescência e Difração de Raios X da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço (DCTA/IAE/AMR).

#### **3.3.6.1. Análises de parâmetros estruturais e quantificação de fases**

Nas cerâmicas obtidas e escolhidas para análises posteriores ao processamento cerâmico foram realizadas análises da estrutura cristalina e quantificação de fases pelo Método de Rietveld (RIETVELD, 1969) - MR, utilizando o software GSAS – *Generalized Structure Analysis System* - desenvolvido por Larson e Von Dreele (2001), do Laboratório Nacional de Los Álamos - Los Alamos Neutron Science Center – LANSCE, utilizando a interface EXPGUI (TOBY, 2001).

No entanto, para estas análises, foi necessário a obtenção dos parâmetros de alargamento instrumental característicos do difratômetro utilizado. Isto foi possível através de caracterização de padrões de difração, como a ítria, utilizando o Método de Le Bail (LE BAIL et al, 1988) - ML, também realizado pelo software GSAS.

Esta amostra padrão é preparada conforme descrito por Atou et al (1990), com sinterização na temperatura de 1700 °C com patamar de 6 horas para

obtenção do máximo alargamento possível dos picos de difração da ítria cúbica. No entanto, esta temperatura está no limite máximo de temperatura dos fornos de sinterização disponíveis para este trabalho, e, por isso, esta sinterização ocorreu na temperatura de 1650 °C com patamar de 5 horas, pois com patamares de 6 e 7 horas foram obtidas outras fases além da cúbica. Esta temperatura também está dentro do campo da estrutura cúbica da ítria, conforme diagrama de fases binário O x Y (CARLSON, 1990), e foi realizada no forno da marca Nabertherm modelo P310.

As fichas comparativas para análise pelo MR e ML foram obtidas através do Portal da Pesquisa que dá acesso ao site do ICSD – *Inorganic Crystalline Structure Database* (ICSD, 2010). Neste site são obtidas as fichas CIF – *Crystallographic Information File* (ficha de informação cristalográfica) utilizadas nos refinamentos das estruturas.

O passo utilizado no difratômetro durante o ensaio foi de 0,02, e as intensidades obtidas próximas a 8000 contagens.

A equação 3.3 (GARVIE; NICHOLSON, 1971) foi a utilizada para o cálculo de fração de fase monoclinica obtida após retífica para comparação:

$$X_m = \frac{I_m(111)+I_m(11-1)}{I_m(111)+I_m(11-1)+I_t(111)} \quad (3.3)$$

Em que  $I_m$  é a intensidade da fase monoclinica e  $I_t$  é a intensidade da fase tetragonal no plano citado.

Estas análises foram realizadas no difratômetro de raios X da marca Philips Panalytical modelo X'Pert Pro do Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE/LAS).

### 3.3.6.2. Análises de fases comparativas com o sistema $ZrO_2 - YO_{1,5} - TaO_{2,5}$

A figura 3.3 apresenta o diagrama de fases do sistema  $ZrO_2 - YO_{1,5} - TaO_{2,5}$  em  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ , utilizado como sistema comparativo com o sistema zircônia – ítria – nióbia, com as posições das composições aqui estudadas dentro deste diagrama.

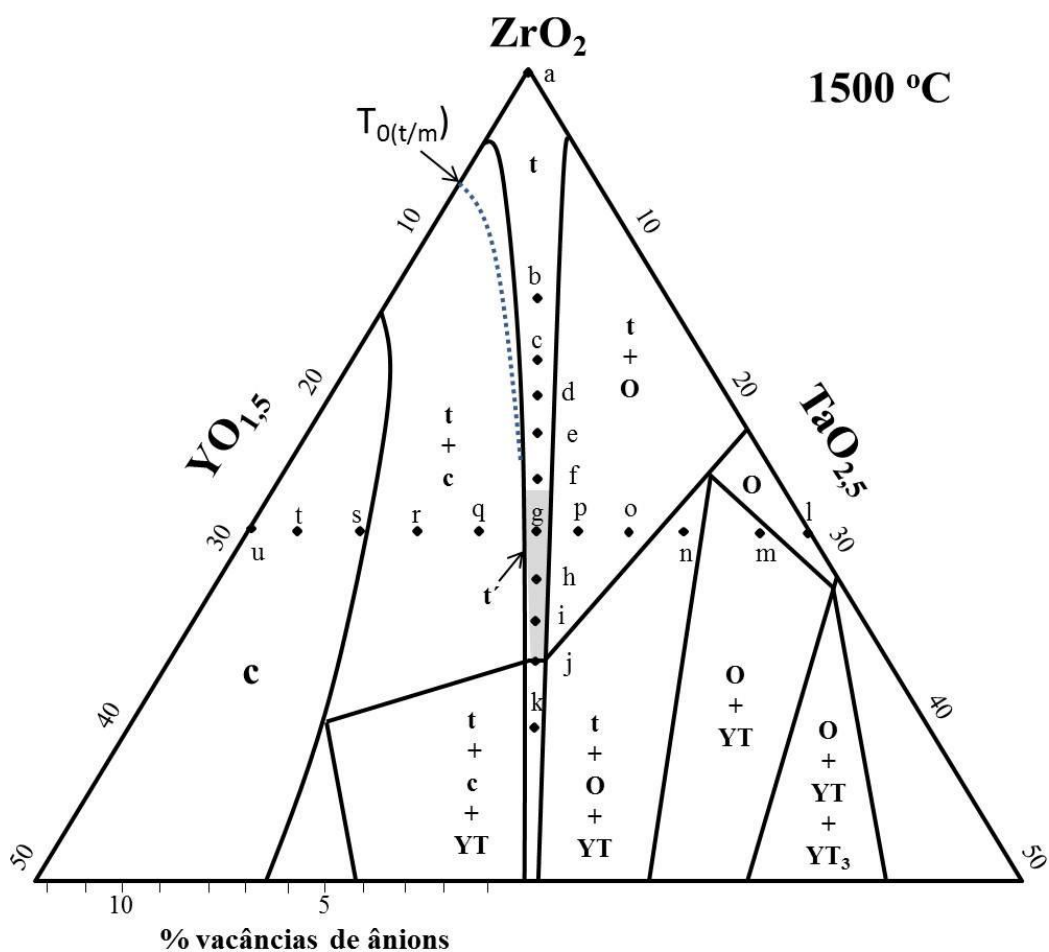


Figura 3.3 – Diagrama de fases com as composições analisadas por comparação com o sistema  $ZrO_2 - YO_{1,5} - TaO_{2,5}$ . As letras representam as composições.

Fonte: Adaptada de Pitek (2006)

A tabela 3.2 apresenta as composições equimolares, não-equimolares e os binários estudados nesta etapa.

As duas composições binárias se localizam nos extremos do diagrama de fases ternários, tendo como composição central a  $ZrY_{14,5}Nb_{14,5}$ . A partir desta composição foram preparadas composições com excesso de nióbia ou excesso de ítria.

Tabela 3.2 – Composições equimolares, não equimolares e binários estudados nesta etapa, onde o número representa a porcentagem molar de  $YO_{1,5}$  e  $NbO_{2,5}$ , e as respectivas letras no diagrama de fases.

<b>Equimolares</b>	<b>Não-equimolares</b>	<b>Binários</b>
a - $ZrY_0Nb_0$	excesso de nióbia	u - $ZrY_{29}$
b - $ZrY_{6,5}Nb_{6,5}$	m - $ZrY_3Nb_{26}$	l - $ZrNb_{29}$
c - $ZrY_8Nb_8$	n - $ZrY_6Nb_{23}$	
d - $ZrY_{10}Nb_{10}$	o - $ZrY_9Nb_{20}$	
e - $ZrY_{11,5}Nb_{11,5}$	p - $ZrY_{12}Nb_{17}$	
f - $ZrY_{13}Nb_{13}$	excesso de ítria	
g - $ZrY_{14,5}Nb_{14,5}$	q - $ZrY_{17}Nb_{12}$	
h - $ZrY_{16}Nb_{16}$	r - $ZrY_{20}Nb_9$	
i - $ZrY_{17,5}Nb_{17,5}$	s - $ZrY_{23}Nb_6$	
j - $ZrY_{18,5}Nb_{18,5}$	t - $ZrY_{26}Nb_3$	
k - $ZrY_{20}Nb_{20}$		

Essas composições foram escolhidas para determinação das fases presentes em condições equimolares e em condições não equimolares, na região próxima de onde se encontra as fases tetragonais ferroelásticas citadas na literatura (PITEK, 2006).

A moagem foi realizada em moinho de bolas de alta energia (MBAE) na forma de pastilhas de 10 mm de diâmetro, prensadas uniaxial e isostaticamente, e sinterizadas ao ar em 1550 °C por 1 hora.

Estas análises foram realizadas no difratômetro de raios X da marca Philips Panalytical modelo X'Pert Pro, localizado no laboratório de Fluorescência e Difração de Raios X da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço (DCTA/IAE/AMR).



### **3.3.6.3. Difração de raios X em alta temperatura**

A difração de raios x em alta temperatura foi realizada nos pós preparados por moagem de alta energia (MBAE) por 10 minutos para economia das matérias-primas para a obtenção das temperaturas de transformação  $m \rightarrow t$  e  $t \rightarrow m$  e a caracterização das fases obtidas durante aquecimento e resfriamento. Para esta análise foi utilizado o difratômetro de raios X da marca Philips Panalytical modelo X'Pert Pro, localizados no laboratório de Fluorescência e Difração de Raios X da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço (DCTA/IAE/AMR).

### **3.3.6.4. Difração de raios X de baixo ângulo**

As amostras obtidas por deposição por EB-PVD foram analisadas por difração de raios X de alta intensidade e com baixo ângulo ( $2^\circ$ ) para melhor caracterização do filme fino obtido, e foram realizadas no difratômetro de alta resolução da marca Philips modelo X'Pert MRD localizado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE/LAS). Esta análise foi realizada para

### **3.3.7. Ensaios de dureza**

Foram realizadas análises de dureza por meio de ensaios de microdureza Vickers, onde foram feitas cinco indentações em cada amostra utilizando carga de 500 gf.

Para esta análise as amostras foram embutidas em baquelite para preparação em lixa de diamante 200 e 1200 da marca Struers, e pasta de polimento de diamante de 15, 6, 3, 1 e  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ , na sequência de sílica coloidal de 0,04  $\mu\text{m}$ .

O equipamento utilizado foi o microdurômetro Vickers da marca Future Tech Digital Microhardness Tester FM modelo 7, localizado no Laboratório de Materialografia da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço (DCTA/IAE/AMR).

### **3.3.8. Tenacidade à fratura**

O equipamento utilizado para esta análise foi o microdurômetro Vickers da marca Future Tech Digital Microhardness Tester FM modelo 7, localizado no Laboratório de Materialografia da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço (DCTA/IAE/AMR).

Foram realizadas 5 indentações com carga de 500 gf para as amostras sinterizadas a vácuo e de 1 kg para as amostras sinterizadas ao ar. Para o cálculo da tenacidade à fratura foi utilizada a equação 3.4 (PITEK, 2006):

$$\Gamma = 0,016^2 \left( 2d^2 \frac{P}{c^3} \right) \quad (3.4)$$

Em que:

$\Gamma$  = tenacidade à fratura ( $\text{J/m}^2$ )

P = carga utilizada (N);

d = metade da diagonal da base da impressão Vickers ( $\mu\text{m}$ );

c = comprimento da trinca a partir do centro da indentação ( $\mu\text{m}$ );

A tenacidade a fratura neste caso é dado em  $J/m^2$ , ou seja, a energia requerida para a propagação de uma trinca na cerâmica, ao invés de  $MPa.m^{1/2}$ . Para esta conversão seria necessário o conhecimento do valor do módulo de Young (E) do material e utilizar a relação da equação 3.5 (PITEK, 2006):

$$\Gamma = \frac{K_C^2}{E} \quad (3.5)$$

Em que  $K_C$  é a tenacidade a fratura ( $MPa.m^{1/2}$ ) e E é o módulo de Young.

Também foram calculados os valores de tenacidade à fratura utilizando uma equação para trincas do tipo Palmqvist e outra para trincas do tipo Radial – mediana. A equação 3.6 apresenta a equação para trincas do tipo Palmqvist (SHETTY et al, 1985).

$$K_{1C} = 0,0319 \cdot \frac{P}{d.l^{1/2}} \quad (3.6)$$

Em que:

$K_{1C}$  - tenacidade à fratura ( $MPa.m^{1/2}$ );

P – carga (N);

d – tamanho da metade da diagonal (m);

l – comprimento da trinca (m).

A equação 3.7 apresenta a equação para trincas do tipo radial-mediana (LAWN; FULLER, 1975):

$$K_{1C} = 0,0726 \left( \frac{P}{l^{3/2}} \right) \quad (3.7)$$

Em que:

$K_{1C}$  - tenacidade à fratura ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ );

P – carga (N);

l – soma do comprimento da trinca e metade da diagonal da indentação (m);

Para os três modelos de tenacidade foi utilizado o software Image J para medição das indentações e das trincas logo após o ensaio, utilizando um microscópio da marca Leica modelo DMRXP, e a imagem com aumento de 1000x.

Para a análise de tenacidade à fratura pelo método do entalhe, as amostras foram retificadas dos quatro lados e após esta etapa, foi utilizada uma máquina de entalhe localizada no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena pertencente à Universidade de São Paulo – DEMAR/EEL/USP, conforme figura 3.4. Esta máquina utiliza uma lâmina de barbear e pastas de diamante de 6  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  e  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$  para obtenção do entalhe, assim como velocidade de entalhamento de 130 deslocamentos por minuto e carga de 3 N (RIBEIRO et al, 2013). Neste trabalho foram utilizados somente pastas de 6  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ .

Os entalhes produzidos foram medidos utilizando um Estéreoscópio da marca Zeiss modelo Discovery.V8, localizado no Laboratório de Materialografia da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço – AMR/IAE.

Foram utilizadas as equações descritas na norma ISO 23146 (2008-E), onde se descreve os procedimentos para preparo das amostras e medidas de tenacidade à fratura pelo método SEVNB – *Single-edge V-notch beam method*.

$$K_{1C} = \frac{P}{B\sqrt{W}} \frac{(S_1 - S_2)}{W} \frac{3\sqrt{\alpha}}{2(1-\alpha)^{3/2}} Y^* \quad (3.8)$$

Sendo:

$$\alpha = \frac{a_1}{W} \quad (3.9)$$

e

$$Y^* = 1,9887 - 1,326\alpha - \frac{(3,49 - 0,68\alpha + 1,35\alpha^2)\alpha(1-\alpha)}{(1-\alpha)^2} \quad (3.10)$$

Em que:

$K_{1C}$  = tenacidade à fratura (MPa.m<sup>1/2</sup>);

P = carga da fratura (MN);

B = espessura da amostra (m);

W = altura da amostra (m);

S<sub>1</sub> = vão maior (0,027m);

S<sub>2</sub> = vão menor (0,009 m);

$\alpha$  = relação entre a profundidade do entalhe pela dimensão da altura;

$Y^*$  = fator de forma;

$a_1$  = média de três medidas da profundidade do entalhe (m).

Os CDP's produzidos para ensaios de tenacidade à fratura por esta norma, utilizando ensaios de flexão em 4 pontos, devem ter comprimentos acima de 45 mm, largura de  $3,00 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$  e altura de  $4,00 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$ . A profundidade do entalhe deve estar entre 0,8 mm e 1,2 mm. O raio do entalhe deve ter tamanho menor ou igual 2 vezes o tamanho médio de grão.

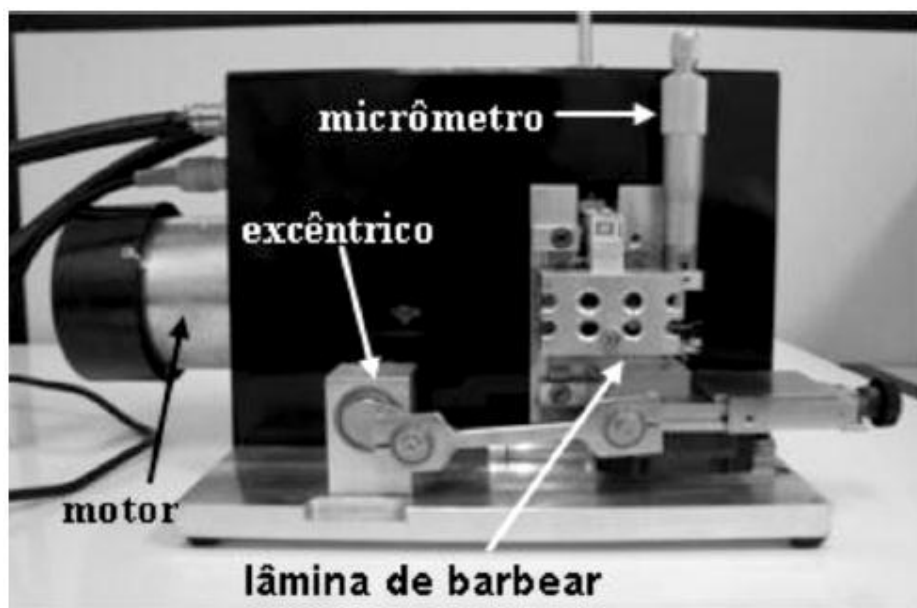


Figura 3.4 – Máquina utilizada para entalhe utilizando lâmina de barbear.

Fonte: Ribeiro et al (2013)

### 3.3.9. Ensaio de Flexão

#### 3.3.9.1. Temperatura ambiente

Para os ensaios de flexão em temperatura ambiente, a configuração utilizada foi a de quatro pontos, pois permite expor um maior volume do material ao momento fletor máximo.

As superfícies dos corpos de prova devem ser planas e paralelas. A velocidade ideal de aplicação da carga é 0,5 mm/min. A relação de vão utilizada foi 27/9.

A tensão de ruptura é calculada pela seguinte relação:

$$\sigma = \frac{3P(S_1 - S_2)}{2W^2B} \quad (3.11)$$

Em que:

$\sigma$  = tensão de ruptura (MPa);

P = carga aplicada (N);

B = espessura do corpo de prova (m);

$S_1$  = vão maior (0,027 m);

$S_2$  = vão menor (0,009 m);

W = altura do corpo de prova (m).

Neste ensaio foi utilizada uma máquina universal de ensaios, da marca Instron, modelo 4301, com capacidade de 500 kgf. Os ensaios de flexão foram realizados em 5 corpos de prova de cada composição.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Ensaio Mecânicos da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço (DCTA/IAE/AMR).

### 3.3.9.2. Alta temperatura

Para o ensaio de flexão em alta temperatura foi utilizado um forno da marca Instron adaptado numa máquina universal de ensaios da marca Instron modelo 3382 com capacidade de 100 kN. A geometria de 3 pontos foi a utilizada devido a configuração disponível para este ensaio, na temperatura de 1250 °C. Neste caso, na equação 3.11,  $S_2 = 0$ .

Para o cálculo do módulo de elasticidade foram utilizadas as seguintes equações:

$$E = \frac{S_1^3}{4BW^3} \left( \frac{\Delta P}{\Delta v} \right) \quad (3.12)$$

para o módulo de elasticidade para ensaios em 3 pontos, e:

$$E = \frac{a_2}{4BW^3} (3S_1^3 - 4a_2^2) \left( \frac{\Delta P}{\Delta v} \right) \quad (3.13)$$

e



$$a_2 = \frac{S_1 - S_2}{2} \quad (3.14)$$

para o módulo de elasticidade para ensaios em 4 pontos;

Em que:

E = módulo de elasticidade (GPa);

S<sub>1</sub> = vão maior (0,027 m);

S<sub>2</sub> = vão menor (0,009 m);

B = espessura da amostra (m);

W = altura da amostra (m);

ΔP = variação da força (N);

Δv = variação da flexa (m).

Para o cálculo da variação da força e variação da flexa, utiliza-se dos valores de 20 % e 50 % do valor máximo de carga da região elástica.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Ensaios Mecânicos da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço (DCTA/IAE/AMR).

Para esses dois ensaios foram preparadas 10 amostras de cada composição, sendo cinco para cada ensaio.

### 3.3.10. Deposições por EB-PVD

Para as deposições por EB-PVD foram preparadas deposições da composição 14,5 % mol sobre um substrato de aço inox recoberto com uma camada intermediária de NiCoCrAl, através do forno EB-PVD marca Jeol Ltd. modelo JEBM – 30D, localizada no Laboratório de Fusão e Refino da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço (DCTA/IAE/AMR), especialmente modificado para a produção de revestimentos metálicos e cerâmicos (ALMEIDA, 2005), apresentado na figura 3.5.

Esse equipamento é constituído de um canhão de elétrons com tensão de aceleração de 25 kV e corrente do feixe com variação de 0 a 1,2 A. O sistema de vácuo, com uma bomba mecânica e três bombas difusoras, permite alcançar uma pressão final na câmara de evaporação de  $10^{-4}$  Pa ( $\sim 10^{-6}$  Torr) (ALMEIDA, 2005).

A camada de ligação (TGO) foi preparada em forno de alto vácuo ( $10^{-7}$  Torr) em 900 °C por 4 horas para oxidação da superfície da camada intermediária e formação do óxido de alumínio. Esta etapa foi realizada num forno da marca Thermal Technology Inc. modelo 1000-3060-FP20, localizado na Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço (DCTA/IAE/AMR).

Foram realizadas três deposições com alvos da composição 14,5 % mol obtidas por sinterização ao ar e três deposições com alvos da composição 14,5 % mol obtidas por sinterização a vácuo. Os alvos foram preparados com massa de aproximadamente 18 gramas com 25 mm de diâmetro a verde e aproximadamente 22 mm de diâmetro após sinterização.

Os parâmetros utilizados foram: tensão de 25 kV; corrente inicial do feixe de elétrons de 0,05 A e final de 0,2 A ( $\pm 0,05$  A) para o aquecimento do alvo de zircônia, adiando ao máximo a quebra da pastilha cerâmica; a temperatura do substrato de aço inox foi de 590 °C  $\pm$  10 °C, com tempo total do procedimento de 50 minutos, sendo 10 minutos de deposição com corrente em 0,2 A.

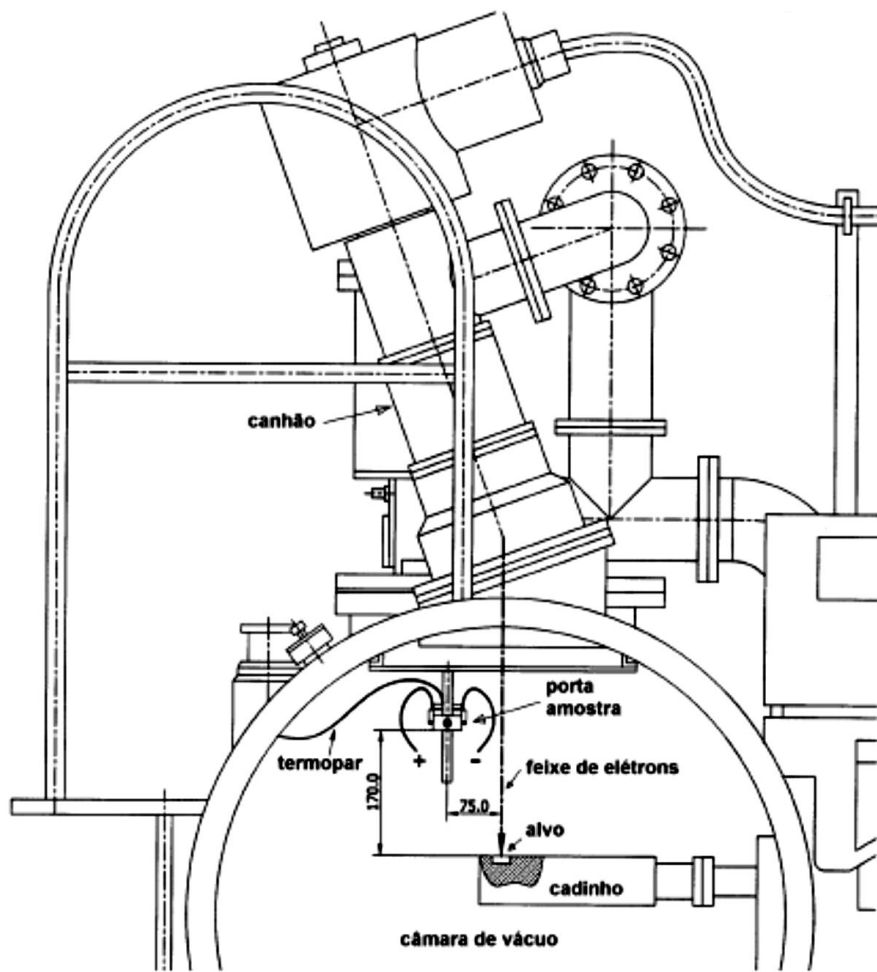


Figura 3.5 – Vista frontal do interior da câmara do forno EB-PVD modificado.

Fonte: Almeida (2005)

Os substratos com a camada intermediária e com a TGO foram analisados por um microscópio confocal a laser da marca Olympus modelo OLS4100 LEXT da Arotec por meio da formação de imagens em 3D para observação da irregularidade da superfície de deposição.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Processamento Cerâmico

#### 4.1.1. Análise dos Pós

##### 4.1.1.1. Distribuição de Tamanhos de Partículas – Matérias-primas

A figura 4.1 apresenta os resultados obtidos nas análises de distribuição de tamanhos de partículas das matérias-primas: zircônia monoclinica, ítria e nióbia.

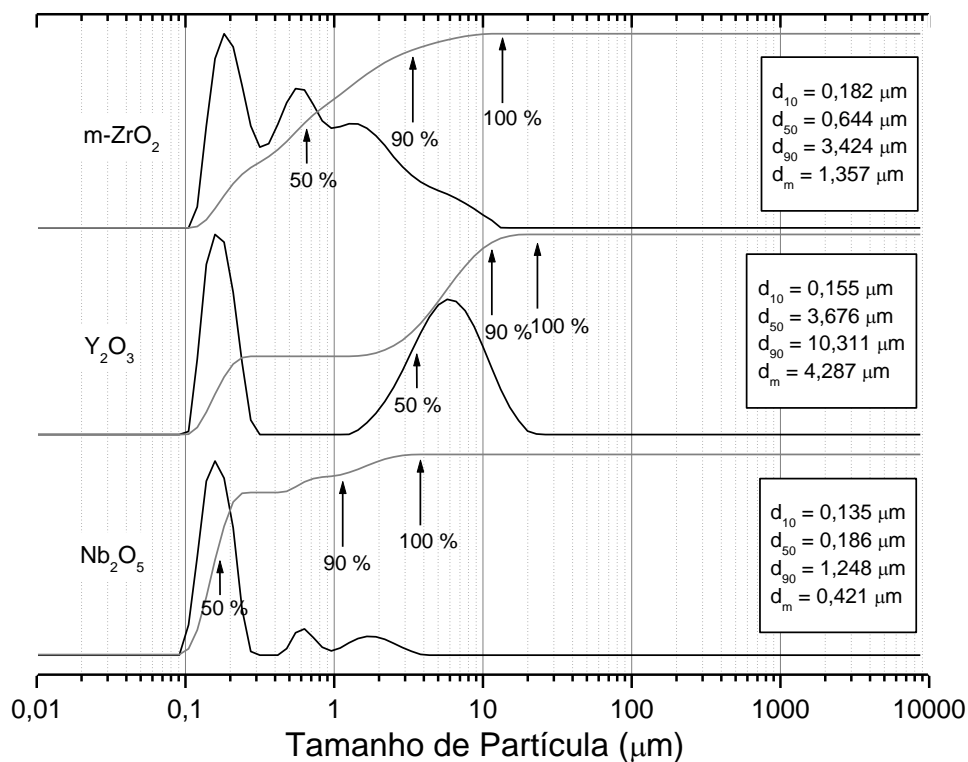


Figura 4.1 – Distribuição de tamanhos de partículas das matérias-primas.

A nióbia apresentou distribuição de tamanhos de partículas mais estreita. No gráfico da figura 4.1 pode-se observar que neste pó existe uma pequena

porcentagem de partículas abaixo de 100 nm e que 90 % das partículas estão abaixo de 1,25  $\mu\text{m}$ . O  $d_{50}$  foi o menor entre os três pós.

A ítria apresentou distribuição bimodal e maior quantidade de partículas com tamanhos entre 1 e 20  $\mu\text{m}$ , com o  $d_{50}$  dentro desta faixa, e com 90 % das partículas abaixo de 10,32  $\mu\text{m}$ .

A zircônia apresentou 100 % das partículas entre 0,1 e 13  $\mu\text{m}$ . Diferentemente da ítria e da nióbia que apresentaram faixas de distribuição sem nenhuma presença de partículas e onde pode-se observar a curva acumulativa com patamares constantes, o gráfico da zircônia apresenta a curva acumulativa com crescimento constante sem a presença de patamares.

Segundo Standard e Sorrel (1998) a utilização de pós de zircônia contendo menores tamanhos de cristalito e alta área superficial não são garantia de boas características de sinterização. O maior fator que afeta a sinterabilidade de pós com partículas na faixa submicrométrica de zircônia são a presença e a natureza dos aglomerados, que devem ser suficientemente macios para a quebra durante a etapa de prensagem.

Brook (1983) cita que para a obtenção de cerâmicas de zircônia de alta qualidade e com controle da microestrutura, os pós iniciais devem ter tamanhos de partículas na faixa submicron, estreita distribuição de tamanhos de partículas com formas uniformes, devem ser livres de aglomerados e agregados ou com aglomerados que se quebrem facilmente durante a compactação, alta pureza, nível preciso de estabilizantes e distribuição homogênea dos estabilizantes.

Para entendimento dos termos aglomerados e agregados, utilizou-se neste trabalho a definição descrita por Walter (2013).

#### 4.1.1.2. Distribuição de Tamanhos de Partículas – Moagem

A figura 4.2 a 4.4 apresenta os resultados obtidos nas análises de distribuição de tamanhos de partículas das composições 14,5 % mol, 16 % mol e 17,5 % mol obtidas por MBAE, MBP e MJA.

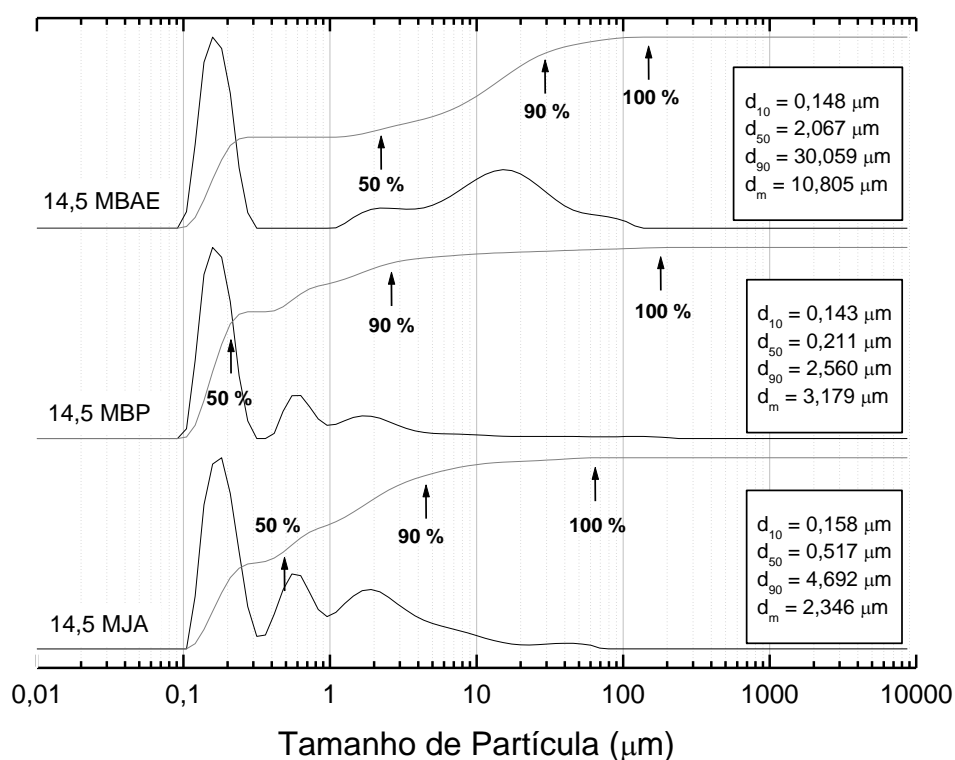


Figura 4.2 – Distribuição de tamanhos de partículas dos pós da composição 14,5 % mol obtidos por MBAE, MBP e MJA.

As três composições moídas em MBAE apresentaram comportamento semelhantes em suas distribuições, com valores de 90 % das partículas abaixo de 33  $\mu\text{m}$  e quantidades significantes de partículas entre 1 e 100  $\mu\text{m}$  e que com o aumento da quantidade dos dopantes ocorre a diminuição do tamanho máximo de partículas encontrado, do  $d_{50}$ , do  $d_{90}$ , e da diferença entre o  $d_{90}$  e  $d_{100}$ .

A composição 16 % apresentou maior diâmetro médio devido a maior quantidade de partículas entre 10 e 100  $\mu\text{m}$ .

As distribuições obtidas por este método de moagem apresentam maior aglomeração/agregamento de partículas.

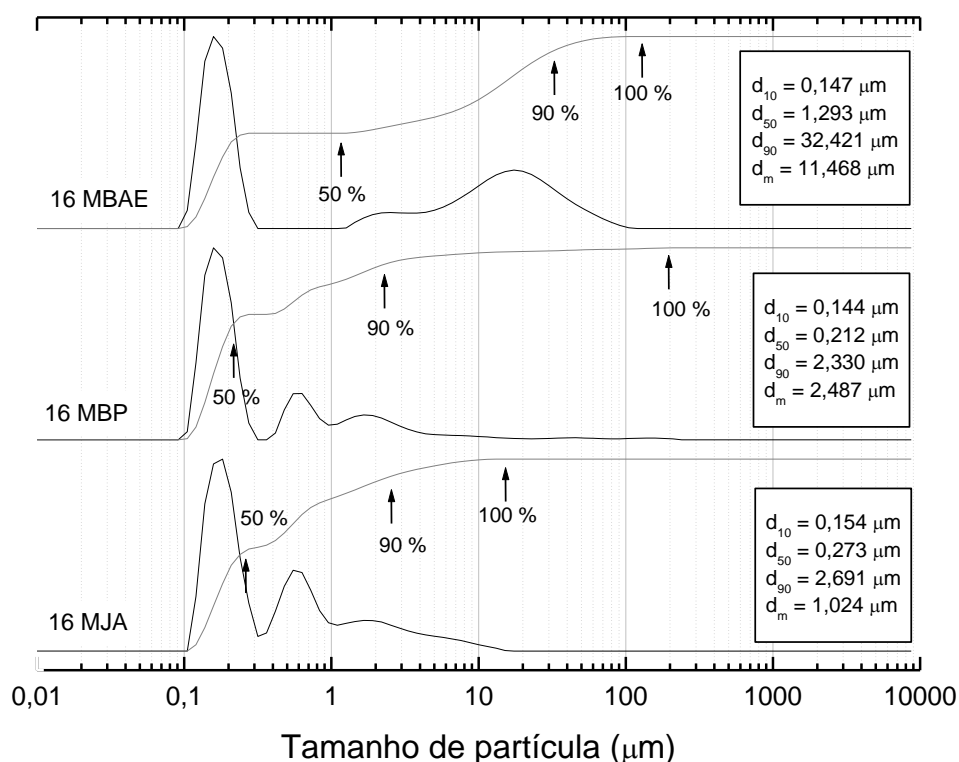


Figura 4.3 – Distribuição de tamanhos de partículas dos pós da composição 16 % mol obtidos por MBAE, MBP e MJA.

Na moagem em MBP pode-se observar que 90 % das partículas possuem tamanhos abaixo de 3  $\mu\text{m}$ . Os 10 % restantes são formados por aglomerados e agregados com tamanhos entre 3  $\mu\text{m}$  e 200  $\mu\text{m}$  aproximadamente. Os valores de  $d_{50}$  obtidos estão baixos e bem próximos nas três composições.



A presença destes aglomerados e agregados com tamanhos bem acima dos valores obtidos para  $d_{90}$  influenciaram nos valores de tamanho médio de partículas obtidos.

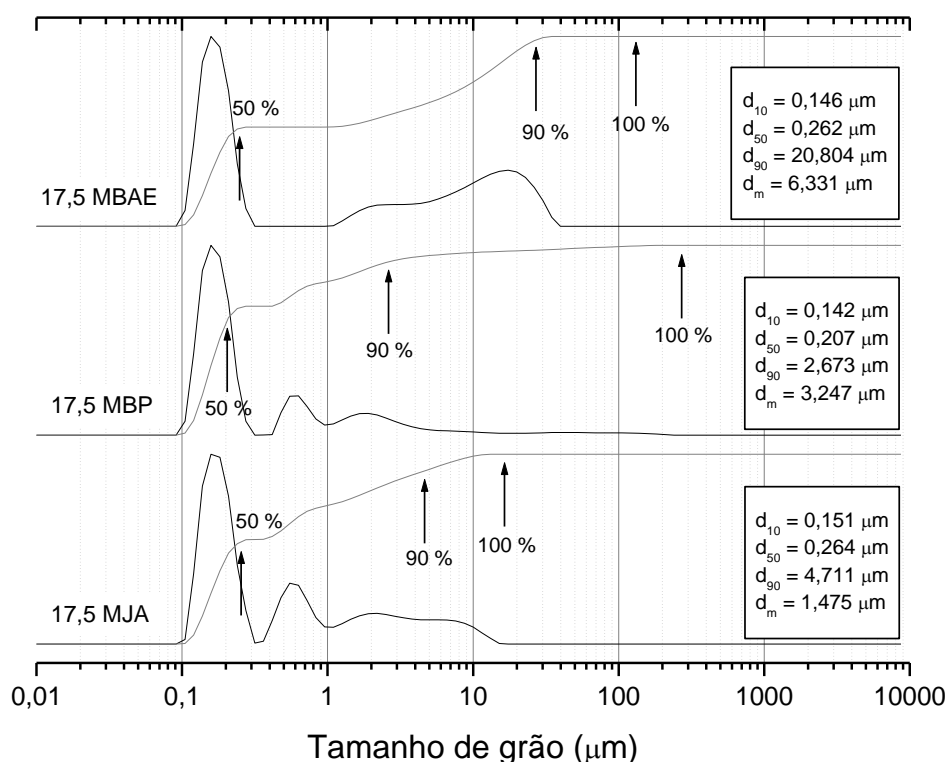


Figura 4.4 – Distribuição de tamanhos de partículas dos pós da composição 17,5 % mol obtidos por MBAE, MBP e MJA.

Esses resultados mostram que este método de moagem apresentou menor aglomeração e/ou agregamento de partículas que a moagem em alta energia, e que não há influência significativa da quantidade de dopantes adicionada.

O mesmo efeito ocorrido com o processamento em moinho de alta energia é observado na moagem em MJA, com a diminuição do tamanho máximo de partícula com o aumento da quantidade de dopantes. No entanto, na composição 17,5 % mol ocorre o aumento da quantidade de partículas entre 1 e 10  $\mu\text{m}$ . A distribuição de partículas ficou um pouco maior que a distribuição

obtida no processamento em moinho planetário, porém o tamanho máximo de partículas encontrado ficou abaixo de 100  $\mu\text{m}$ .

#### **4.1.1.3. Microscopia eletrônica de varredura**

A figura 4.5 apresenta as micrografias das matérias-primas. O pó de zircônia (4.5a) e de nióbia (4.5c) são formados por partículas muito pequenas, apresentando aglomeração/agregamento de partículas, enquanto que a ítria (4.5b) é formada por partículas maiores, com variação das formas, sendo algumas triangulares e pontiagudas.

A figura 4.6 apresenta as micrografias dos pós da composição 14,5 % mol, a figura 4.7 apresenta as micrografias dos pós da composição 16 % mol e a figura 4.8 apresenta as micrografias dos pós da composição 17,5 % mol, dos três métodos de moagem, MBAE, MBP e MJA.

Na moagem em alta energia pode-se observar que foram obtidas grande quantidade de partículas pequenas, mas que também se formam aglomerados e agregados com tamanhos entre 20  $\mu\text{m}$  e 50  $\mu\text{m}$ .

Na moagem em moinho planetário não foram encontradas aglomerações ou agregamentos com tamanhos próximos de 200  $\mu\text{m}$ , mas pode-se observar a existência destas partículas em menor quantidade.

Na moagem em moinho a jato de ar, os pós apresentaram aglomerados e agregados de até 5  $\mu\text{m}$ .

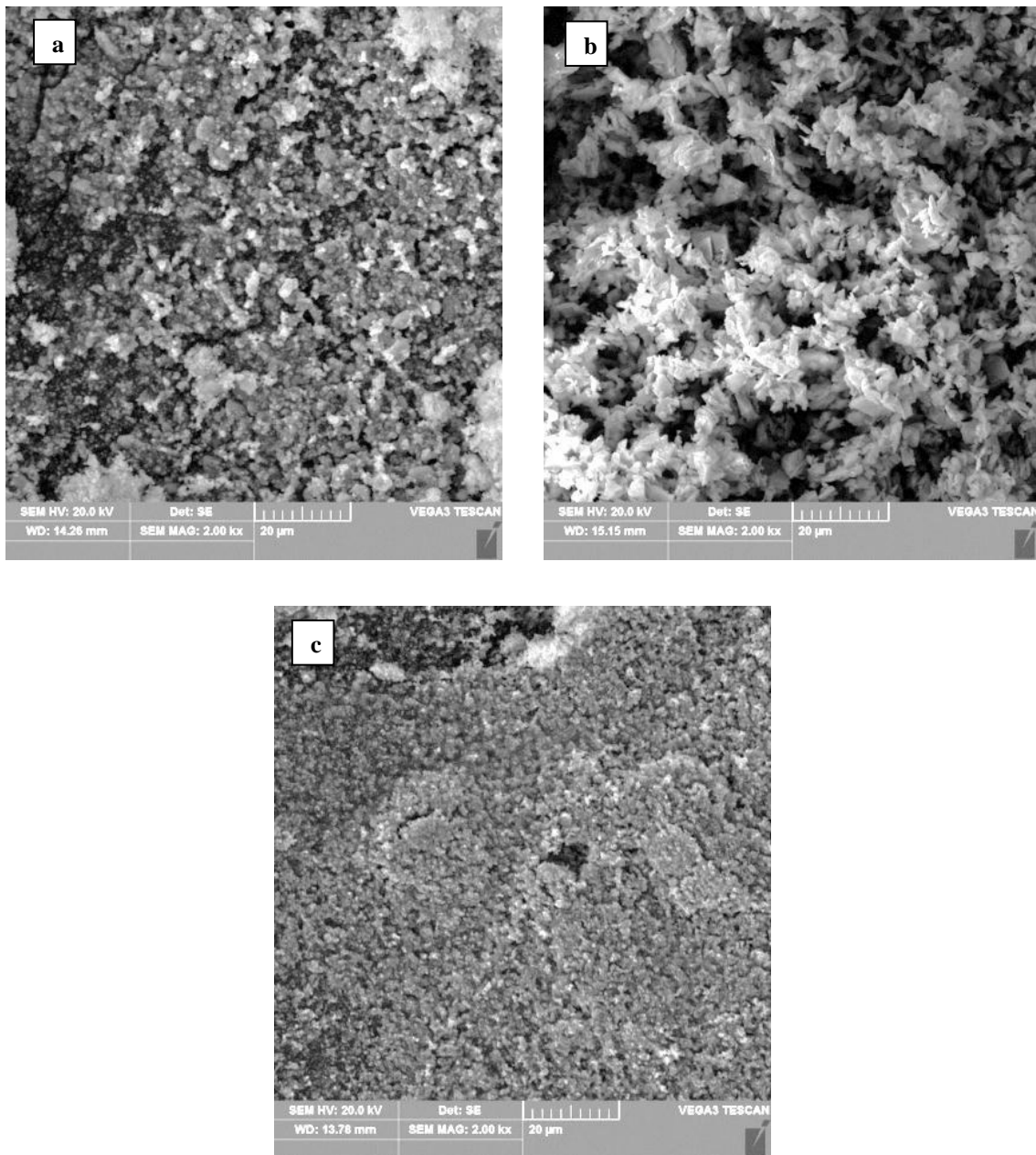


Figura 4.5 – Micrografias dos pós das matérias primas com aumento de 2000 x: zircônia (a), ítria (b), nióbia (c).

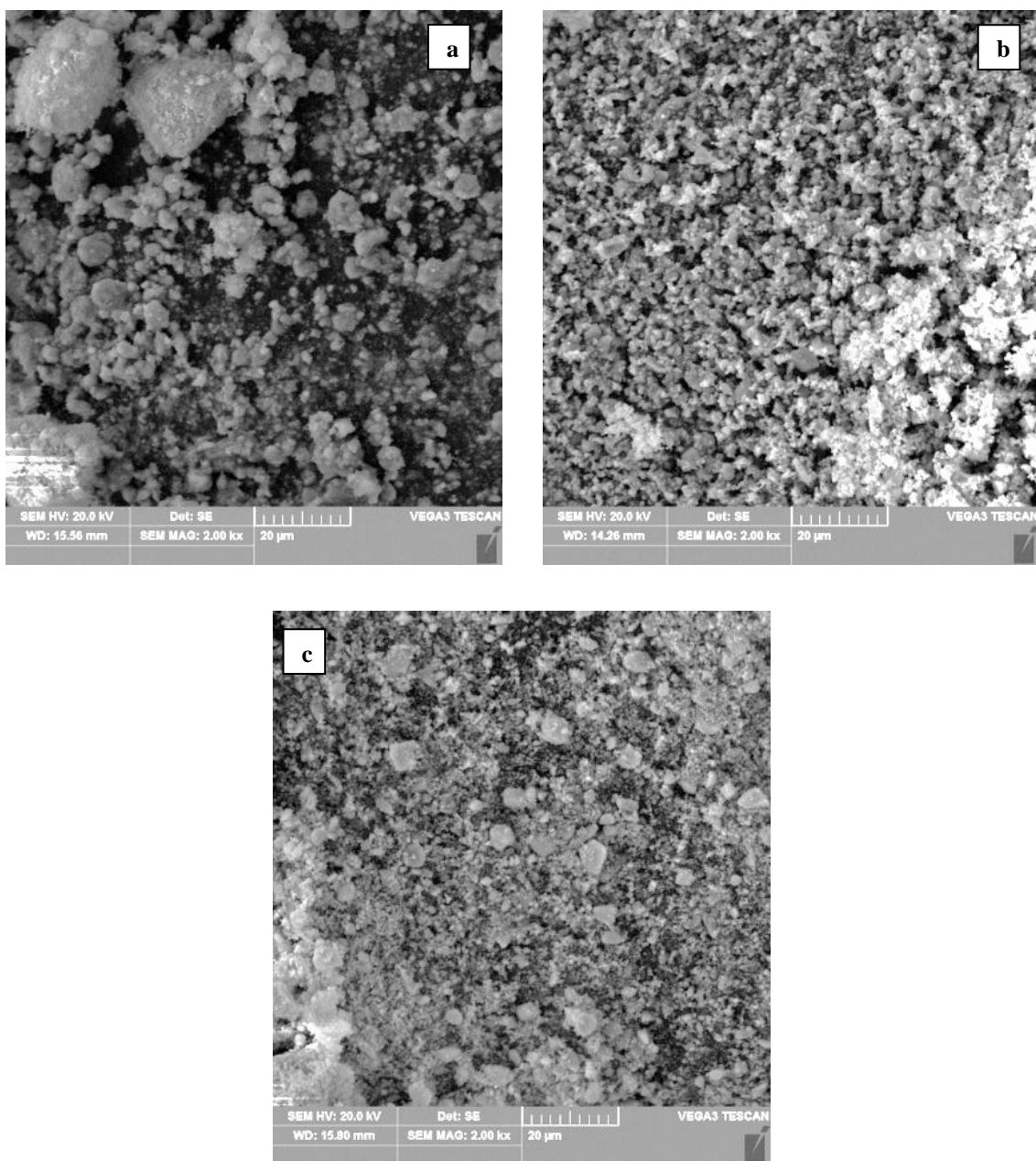


Figura 4.6 – Micrografias dos pós da composição 14,5 % mol com aumento 2000 x: MBAE (a), MBP (b), MJA (c).

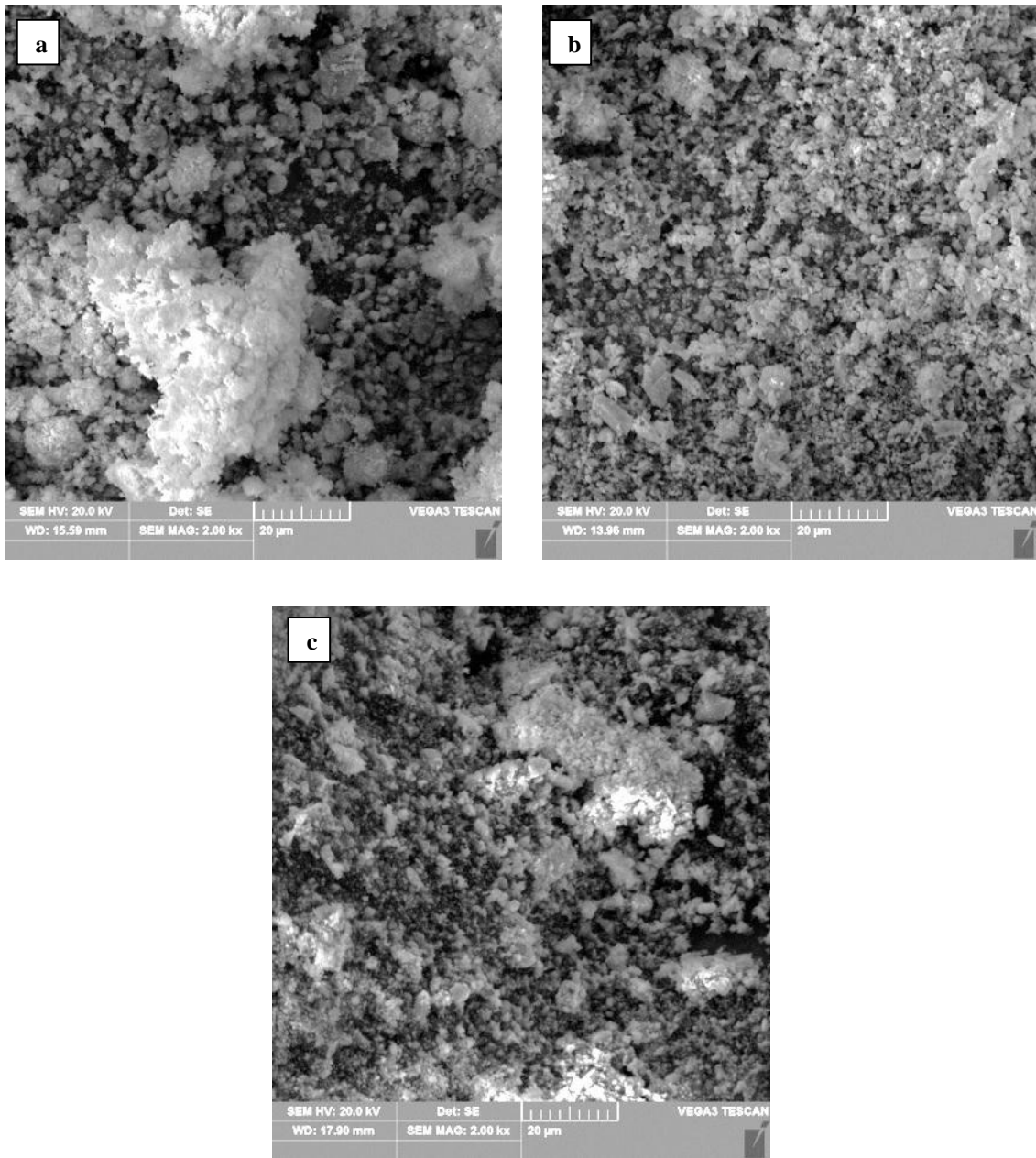


Figura 4.7 – Micrografias dos pós da composição 16 % mol com aumento 2000 x: MBAE (a), MBP (b), MJA (c).

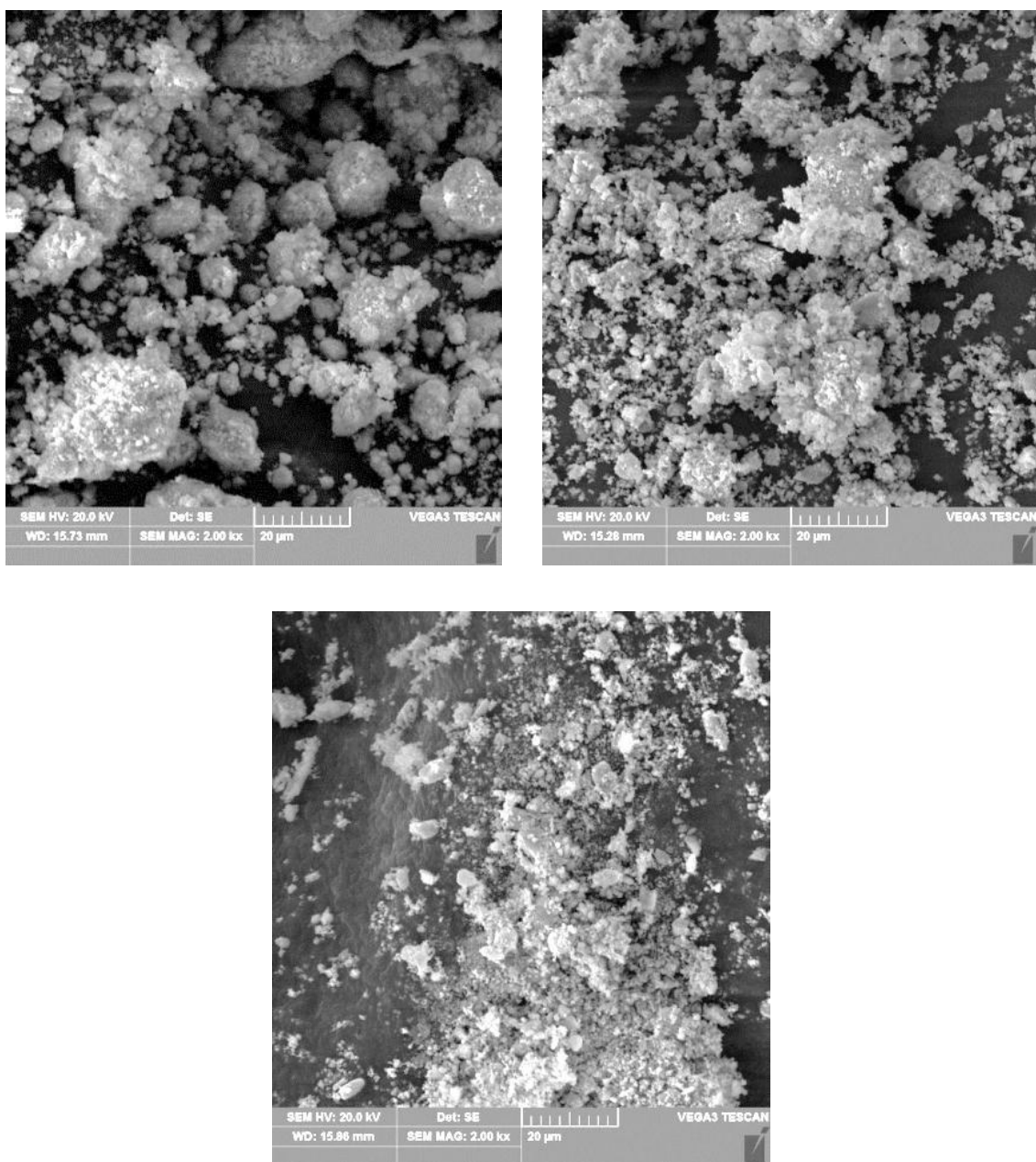


Figura 4.8 – Micrografias dos pós da composição 17,5 % mol com aumento 2000 x: MBAE (a), MBP (b), MJA (c).

#### 4.1.1.4. Área superficial e Massa específica

A tabela 4.1 apresenta os valores de área superficial analisada por BET, massa específica por picnometria de hélio e diâmetro médio de partícula.

Analisando a distribuição de tamanhos de partículas das matérias-primas, esperava-se que a nióbia apresentasse maior área superficial devido a menor distribuição obtida que a zircônia e que a ítria.

Tabela 4.1: Resultados de área superficial ( $A_s$ ), massa específica por picnometria de hélio ( $\rho_{PH}$ ) e diâmetro médio de partícula ( $d_m$ ).

<b>Composição</b>	<b><math>A_s</math> (<math>m^2/g</math>)</b>	<b><math>\rho_{PH}</math> (<math>g/cm^3</math>)</b>	<b><math>d_m</math> (<math>\mu m</math>)</b>
<b>m-ZrO<sub>2</sub></b>	34,387	5,798 ± 0,017	1,357
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,532	4,925 ± 0,008	4,287
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	10,571	5,267 ± 0,012	0,421
<b>14,5 MBAE</b>	27,915	5,669 ± 0,019	10,805
<b>16 % MBAE</b>	24,841	5,561 ± 0,004	11,468
<b>17,5 % MBAE</b>	25,199	5,482 ± 0,006	6,331
<b>14,5 MBP</b>	12,690	5,419 ± 0,005	3,179
<b>16 % MBP</b>	12,866	5,554 ± 0,012	2,487
<b>17,5 % MBP</b>	11,853	5,541 ± 0,004	3,247
<b>14,5 % MJA</b>	22,890	5,271 ± 0,009	2,346
<b>16 % MJA</b>	22,189	5,556 ± 0,009	1,024
<b>17,5 % MJA</b>	22,031	5,476 ± 0,008	1,475

*A<sub>s</sub> – área superficial;  $\rho_{ph}$  – massa específica por picnometria de hélio; massa específica fornecida pela American Elements: m-ZrO<sub>2</sub> = 5,89 g/cm<sup>3</sup> (20 °C); Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5,01 g/cm<sup>3</sup>; Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 4,47 g/cm<sup>3</sup>.*

No entanto a zircônia apresentou alta área superficial, podendo-se presumir que o pó de zircônia é composto por maioria de partículas aglomeradas, resultando num aumento da área superficial.

Também, esperava-se que os pós obtidos em moinho planetário possuísem altos valores de área superficial, assim como os pós obtidos em moinho Jet Mill, pela baixa distribuição de tamanhos de partículas. Os pós obtidos em moinho de alta energia e Jet Mill obtiveram os maiores valores de área

superficial, indicando que estes pós também são formados na maioria por aglomerados.

Não se tem uma explicação para a baixa área superficial dos pós obtidos em moinho planetário. O que se pode considerar é que estes pós apresentaram baixa distribuição, porém 10 % das partículas apresentaram tamanho de partículas entre 10 e 200  $\mu\text{m}$ , influenciando no tamanho médio de partícula e que poderia ter influência nos valores das áreas superficiais dos pós.

Observa-se também que quando a quantidade de zircônia é maior, maior a área superficial obtida no processamento devido a maior área superficial obtida pela m-ZrO<sub>2</sub>. Com o aumento da quantidade de dopantes e consequente diminuição da quantidade de zircônia monoclinica, a área superficial diminui.

A zircônia monoclinica foi a única que apresentou valor de massa específica obtida por picnometria de hélio próximo ao valor fornecido pela fabricante. A massa específica obtida para a ítria ficou abaixo do especificado e a massa específica da nióbia ficou bem acima.

Os valores de massa específica por picnometria de hélio para as composições obtidas por moinho de alta energia e por Jet Mill apresentaram valores próximos, com exceção da composição 14,5 % mol.

No entanto, o maior desvio-padrão foi obtido para a composição 14,5 MBAE, que ficou em  $19 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ ; os outros valores ficaram bem abaixo, sendo que para a composição 16 MBAE ficou em  $4 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ , e para a composição 17,5 MBAE ficou em  $6 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ . Isso mostra que com maior quantidade de zircônia ocorreu uma maior dispersão nos valores obtidos entre os métodos de moagem, e quando essa quantidade diminui a diferença também diminui consideravelmente.



## **4.1.2. Análise das Sinterizações**

### **4.1.2.1. Difração de raios X**

As figuras 4.9 a 4.14 apresentam os difratogramas das cerâmicas obtidas dos pós processados por meio de moinho de bolas de alta energia. As figuras 4.15 a 4.20 apresentam os difratogramas das cerâmicas obtidas dos pós processados por meio de moinho de bolas planetário, e as figuras 4.21 a 4.26 apresentam os difratogramas das cerâmicas obtidas dos pós processados por meio de moinho a jato de ar – Jet Mill.

Na sinterização a vácuo os difratogramas das amostras cerâmicas apresentaram estrutura cúbica. No entanto não se pode afirmar que nesta sinterização a estrutura obtida foi somente a fase cúbica porque pode ocorrer a sobreposição de picos com a fase tetragonal e também pela formação de fases pseudocúbicas, ou seja, fases tetragonais com características cúbicas e com o mesmo padrão de difração (SANCHES-RAJO et al, 1997). Na sinterização ao ar os difratogramas apresentaram estrutura tetragonal.

Fazendo a identificação pelo método comparativo com as fichas JPDF, todos os difratogramas das composições sinterizadas a vácuo apresentaram o mesmo tipo de estrutura. No entanto este método não permite diferenciar as estruturas em cada composição e em cada temperatura, sendo necessária a análise por um método que diferencie as fases presentes, e os parâmetros estruturais, e as massas específicas de cada fase, como o Método de Rietveld (1969).

Além da diferença da estrutura da zircônia obtida, as sinterizações a vácuo e ao ar apresentaram diferenças em relação à segunda fase presente. Na sinterização a vácuo, foi detectada a presença da fase monoclinica da zircônia, enquanto que na sinterização ao ar foi detectada a presença da fase monoclinica do  $\text{YNbO}_4$ .

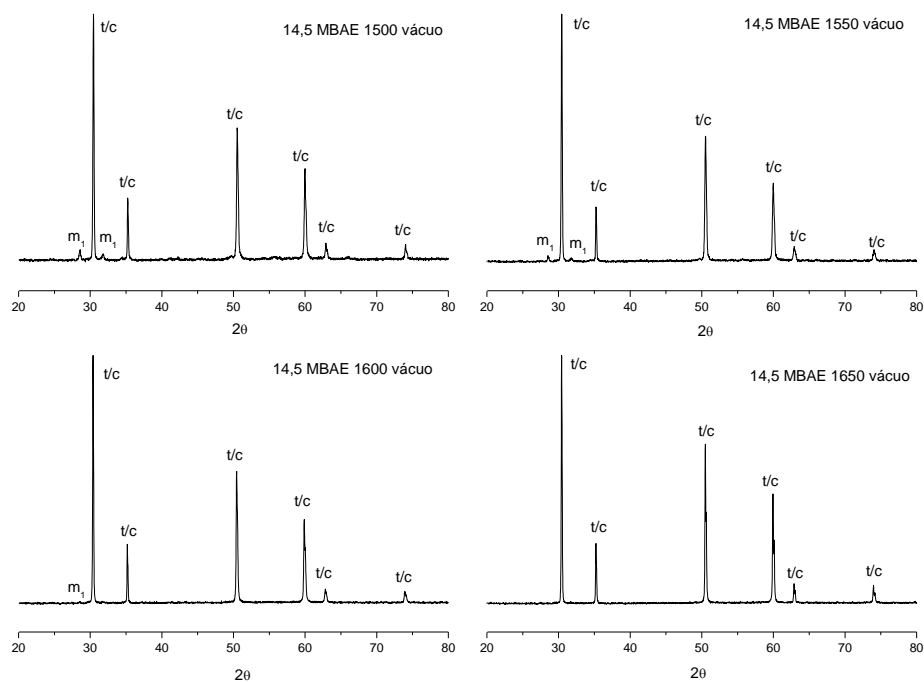


Figura 4.9 – Difratogramas das cerâmicas da composição 14,5 MBAE sinterizadas a vácuo; t – tetragonal, c – cúbica,  $m_1$  – monoclinica.

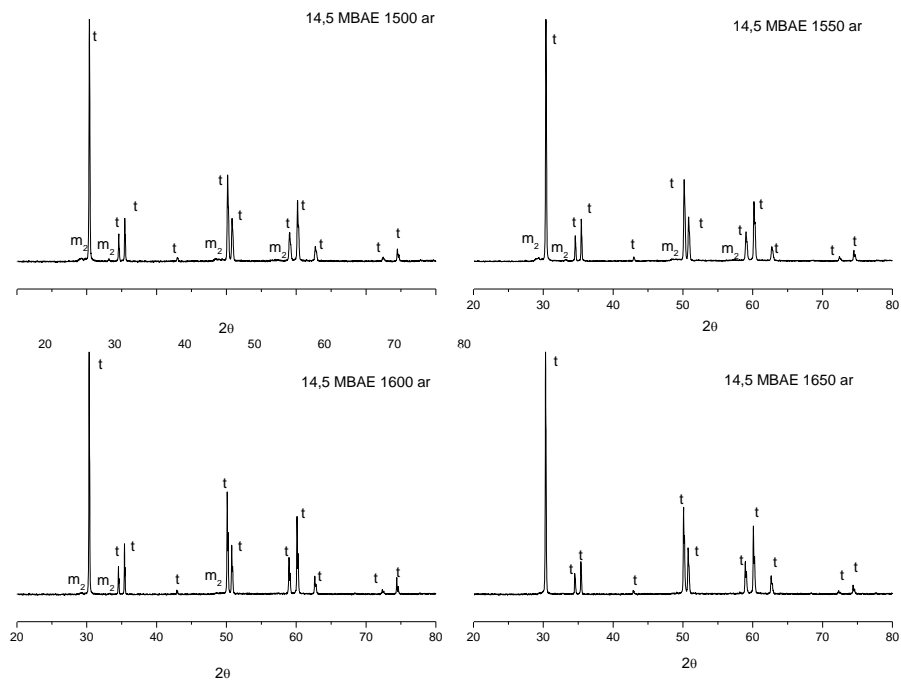


Figura 4.10 – Difratogramas das cerâmicas da composição 14,5 MBAE sinterizadas ao ar; t – tetragonal,  $m_2$  – m- $\text{YNbO}_4$ .

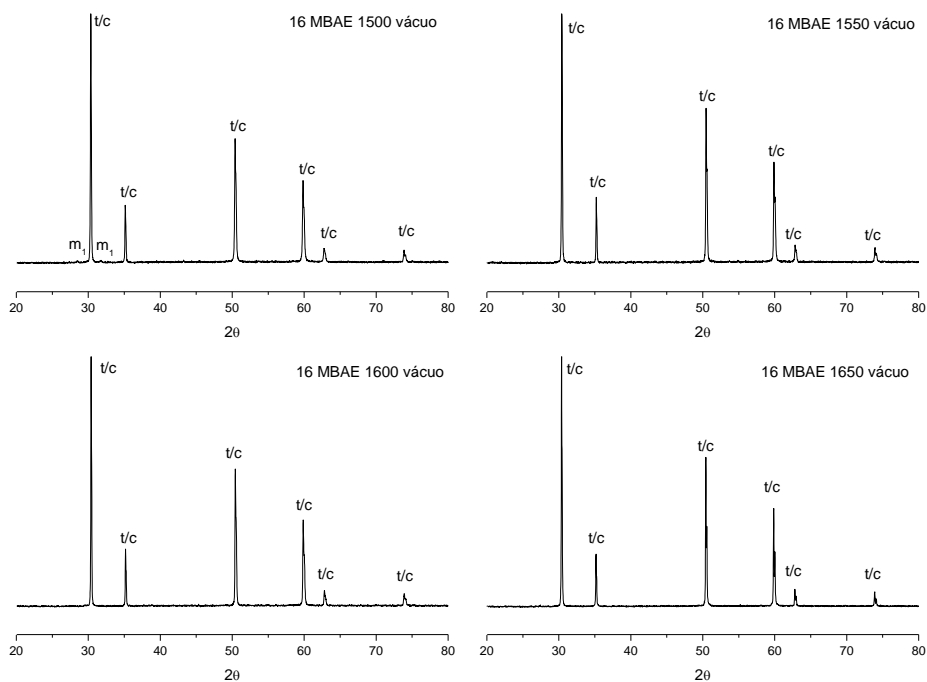


Figura 4.11 – Difratomogramas das cerâmicas da composição 16 MBAE sinterizadas a vácuo; t – tetragonal, c – cúbica,  $m_1$  – monoclinica.

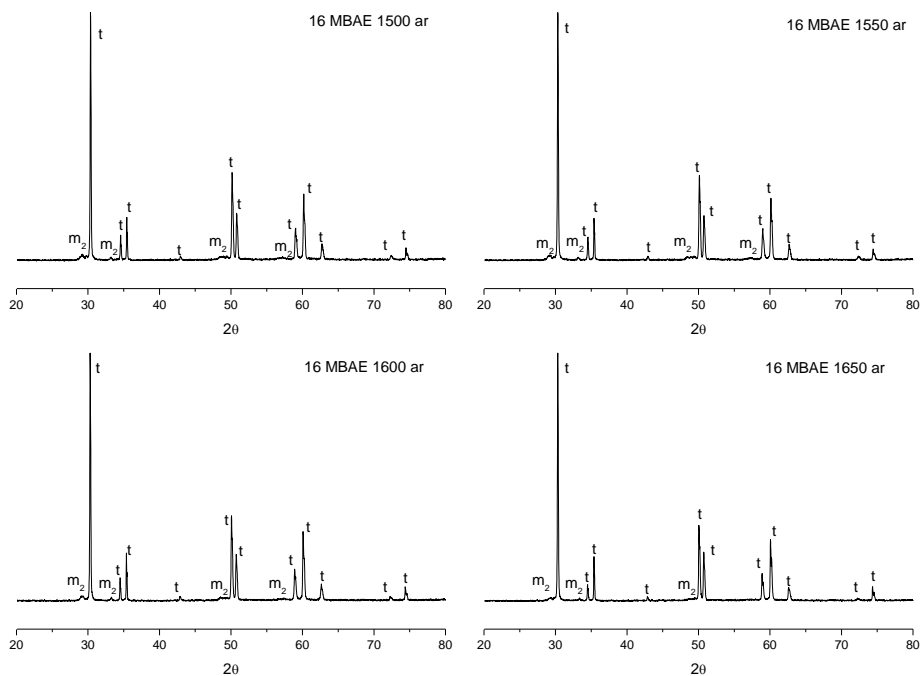


Figura 4.12 – Difratomogramas das cerâmicas da composição 16 MBAE sinterizadas ao ar; t – tetragonal,  $m_2$  – m-YNbO<sub>4</sub>.

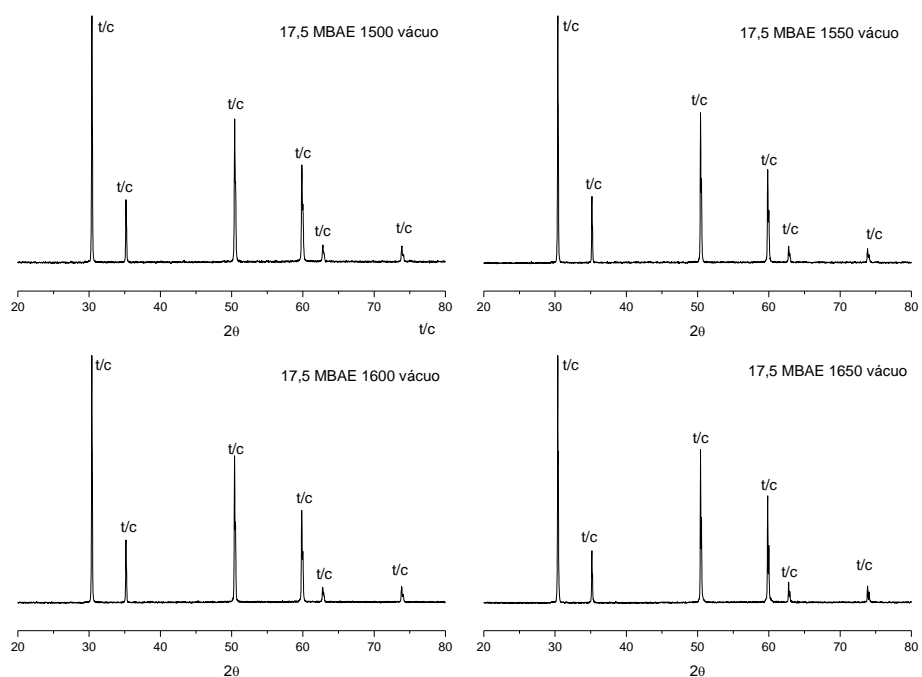


Figura 4.13 – Difratomogramas das cerâmicas da composição 17,5 MBAE sinterizadas a vácuo; t – tetragonal, c – cúbica.

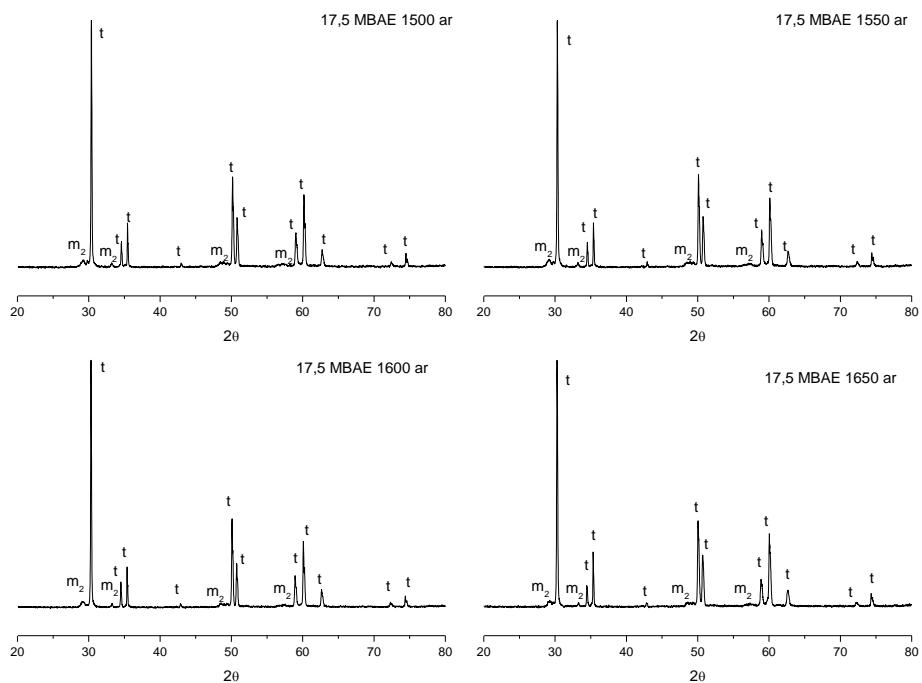


Figura 4.14 – Difratomogramas das cerâmicas da composição 17,5 MBAE sinterizadas ao ar; t – tetragonal,  $m_2$  –  $m\text{-YNbO}_4$ .

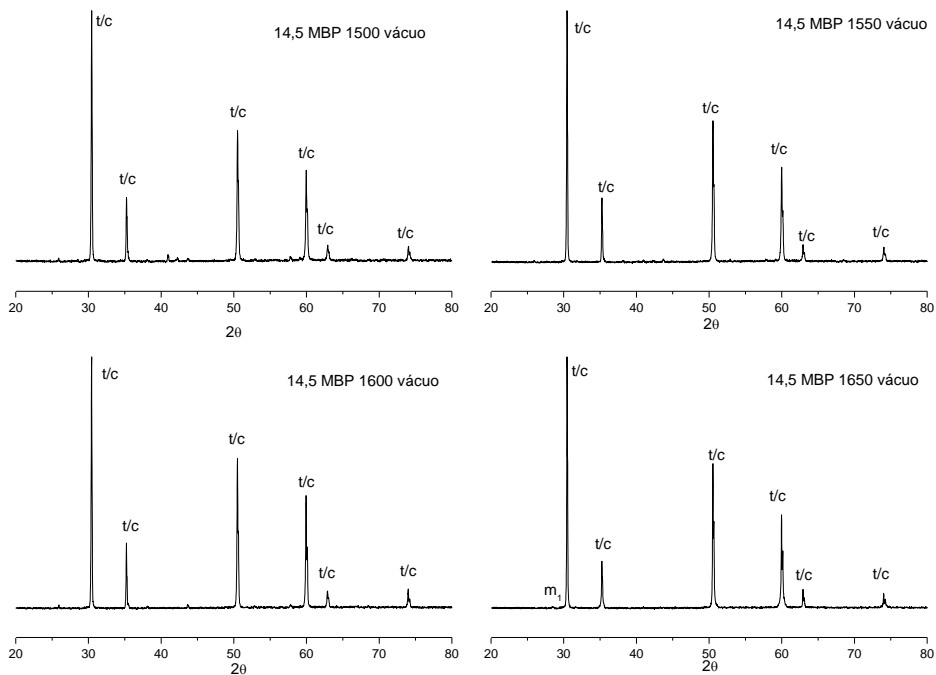


Figura 4.15 – Difratomogramas das cerâmicas da composição 14,5 MBP sinterizadas a vácuo; t – tetragonal, c – cúbica, m<sub>1</sub> – monoclinica.

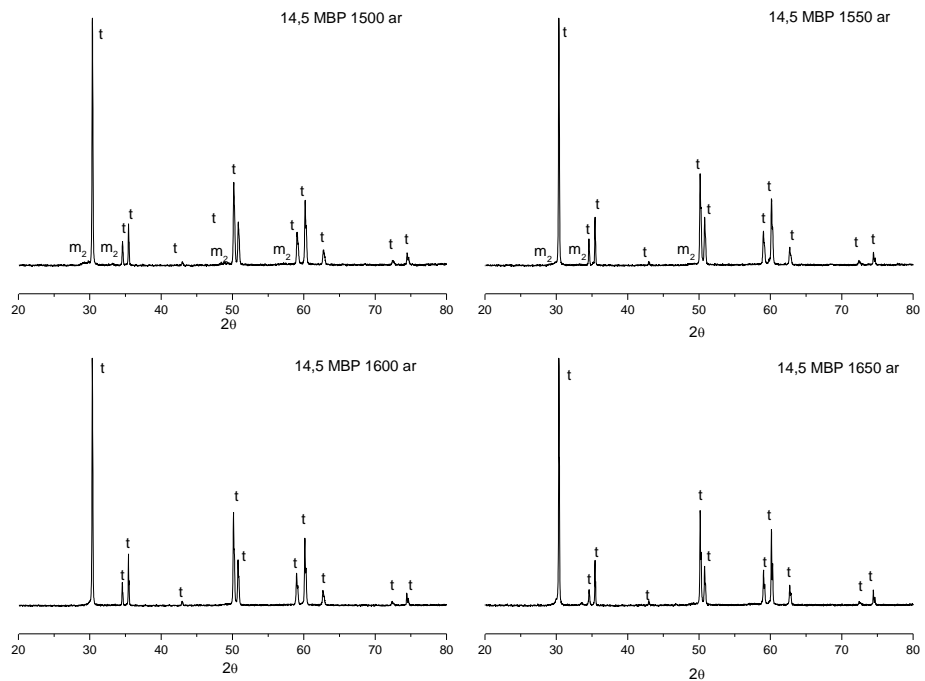


Figura 4.16 – Difratomogramas das cerâmicas da composição 14,5 MBP sinterizadas ao ar; t – tetragonal, m<sub>2</sub> – m-YNbO<sub>4</sub>.

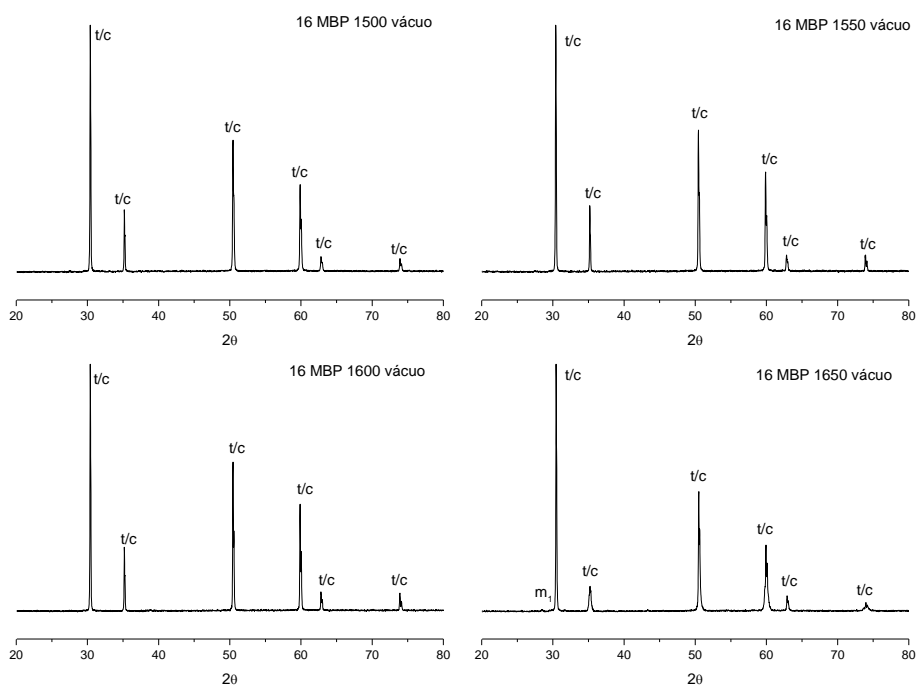


Figura 4.17 – Difratomogramas das cerâmicas da composição 16 MBP sinterizadas a vácuo; t – tetragonal, c – cúbica,  $m_1$  – monoclinica.

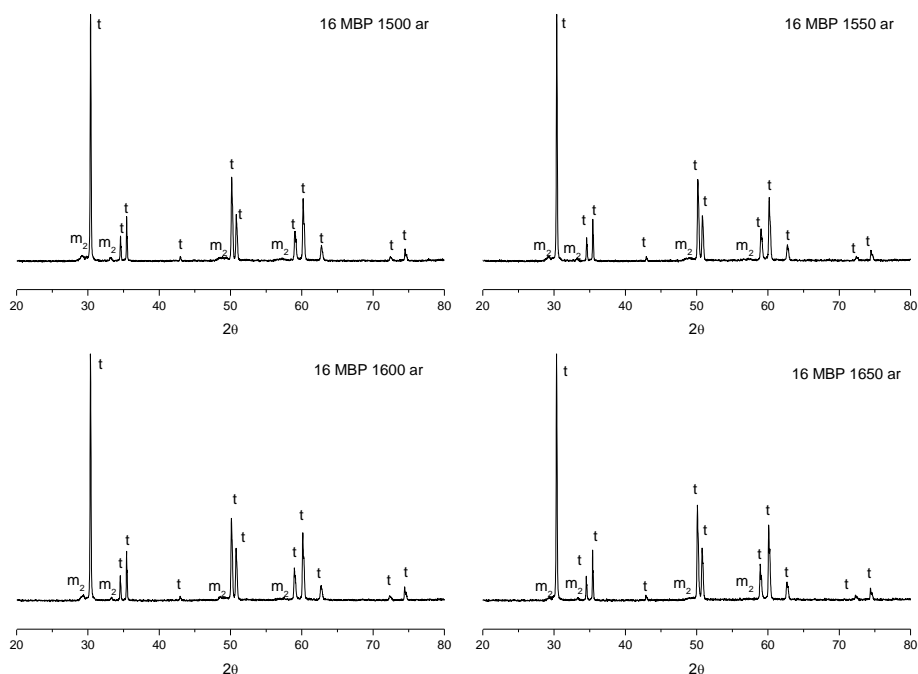


Figura 4.18 – Difratomogramas das cerâmicas da composição 16 MBP sinterizadas ao ar; t – tetragonal,  $m_2$  – m-YNbO<sub>4</sub>.

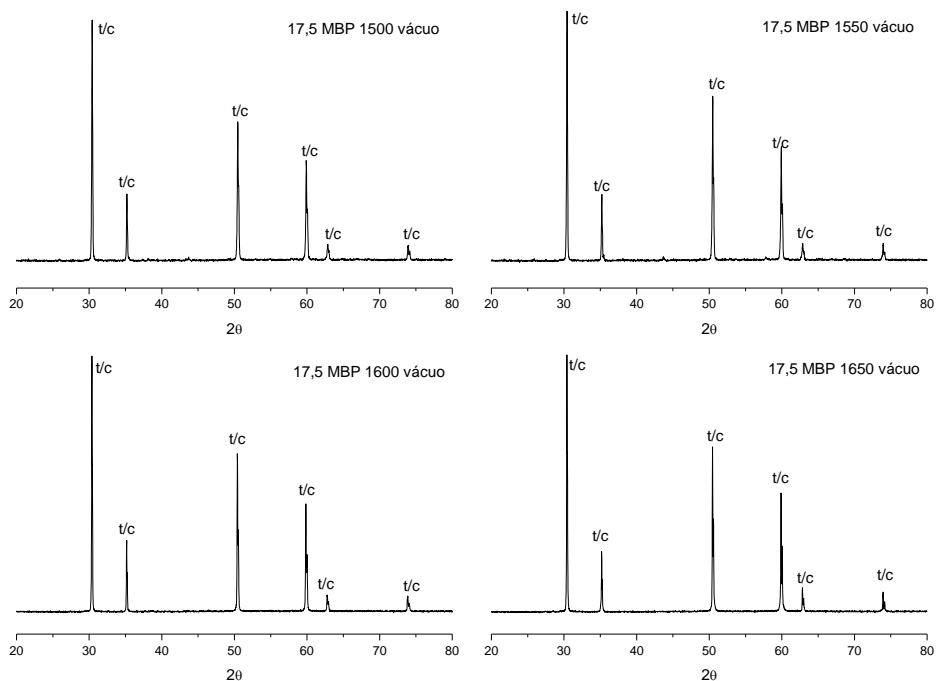


Figura 4.19 – Difratomogramas das cerâmicas da composição 17,5 MBP sinterizadas a vácuo; t – tetragonal, c – cúbica.

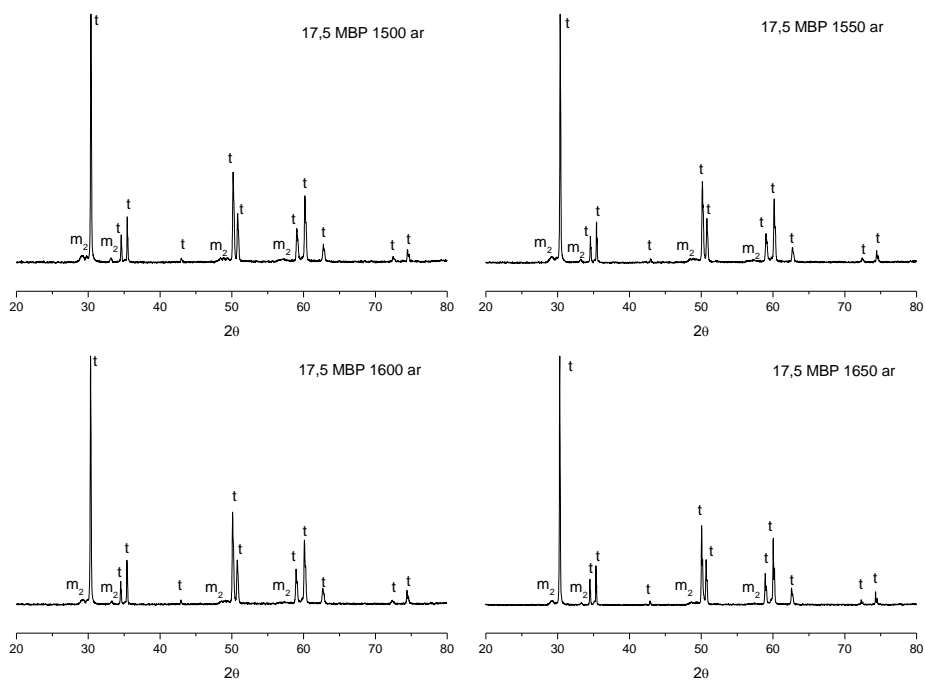


Figura 4.20 – Difratomogramas das cerâmicas da composição 17,5 MBP sinterizadas ao ar; t – tetragonal, m<sub>2</sub> – m-YNbO<sub>4</sub>.

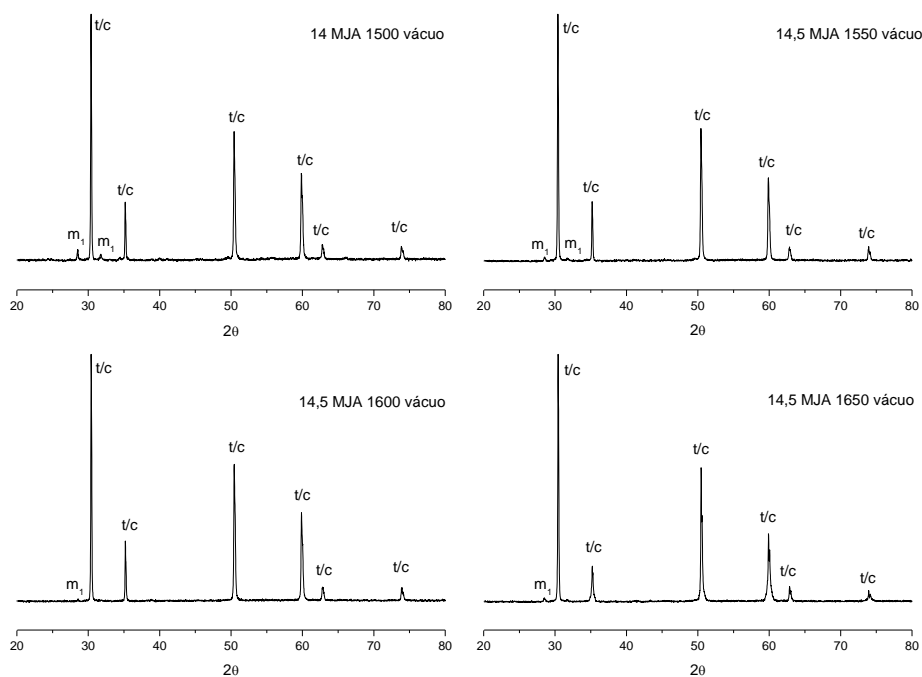


Figura 4.21 – Difratomogramas das cerâmicas da composição 14,5 MJA sinterizadas a vácuo; t – tetragonal, c – cúbica,  $m_1$  - monoclinica.

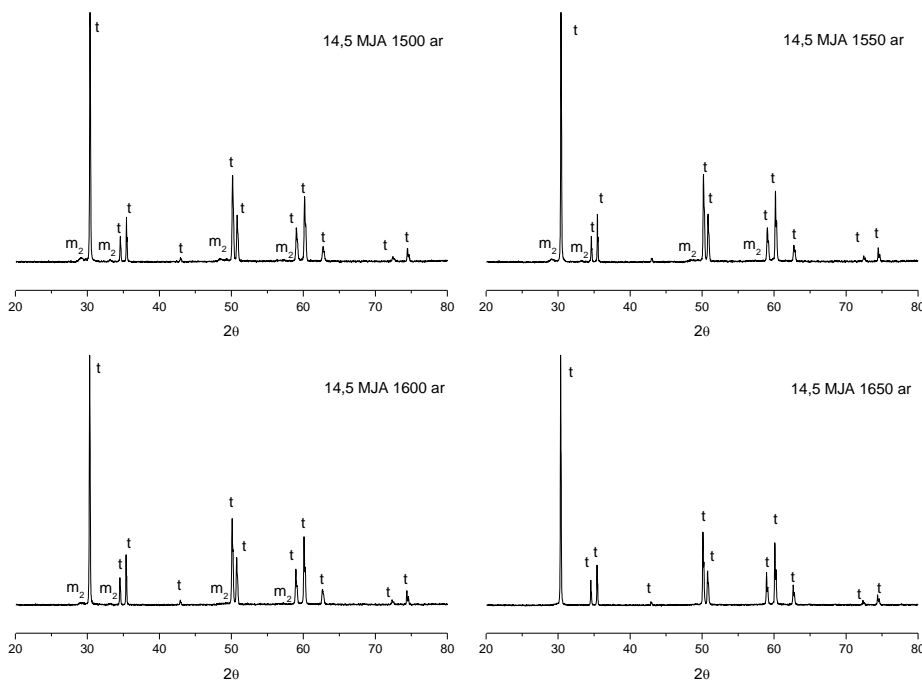


Figura 4.22 – Difratomogramas das cerâmicas da composição 14,5 MJA sinterizadas ao ar; t – tetragonal,  $m_2$  – m- $\text{YNbO}_4$ .



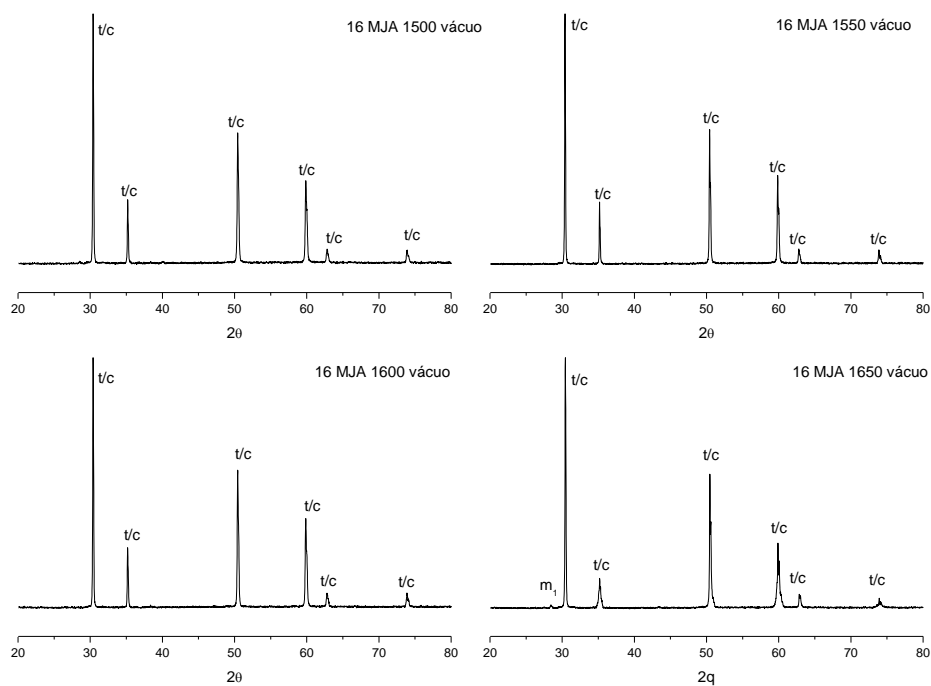


Figura 4.23 – Difratomogramas das cerâmicas da composição 16 MJA sinterizadas a vácuo; t – tetragonal, c – cúbica.

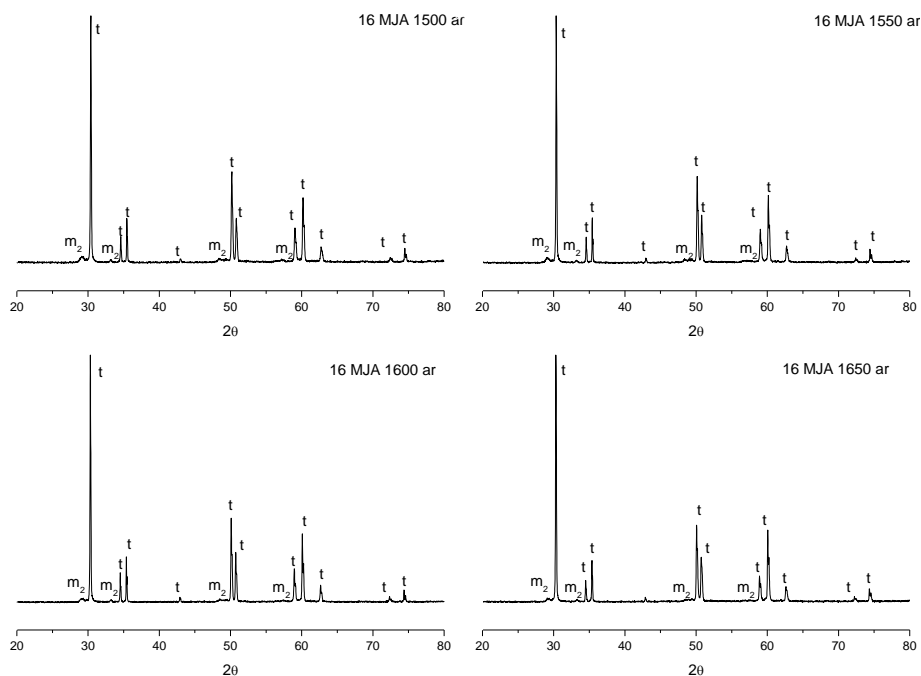


Figura 4.24 – Difratomogramas das cerâmicas da composição 16 MJA sinterizadas ao ar; t – tetragonal,  $m_2$  – m-YNbO<sub>4</sub>.

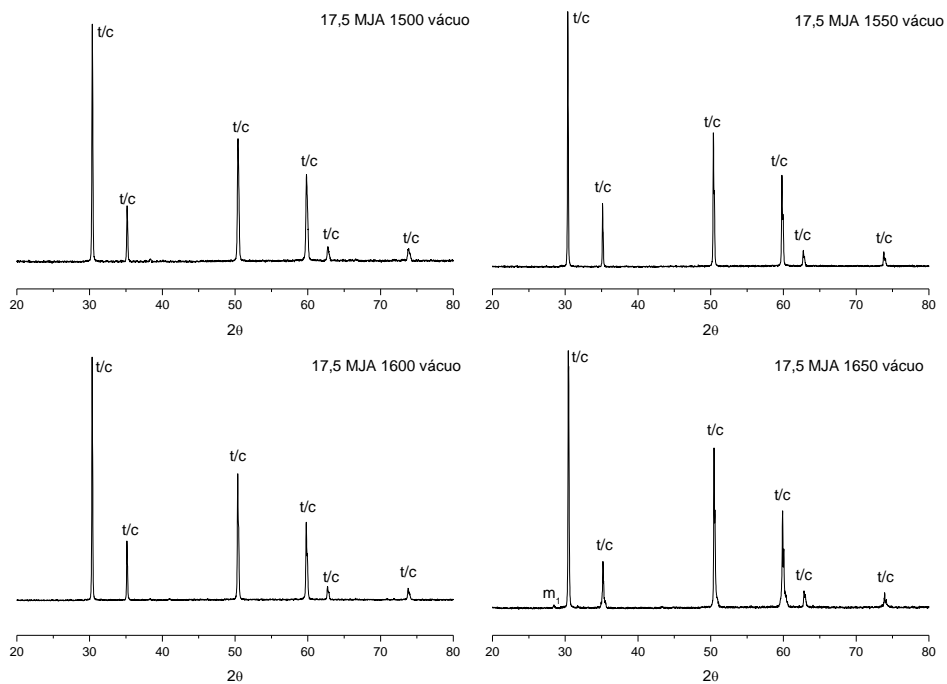


Figura 4.25 – Difratomogramas das cerâmicas da composição 17,5 MJA sinterizadas a vácuo; t – tetragonal, c – cúbica.

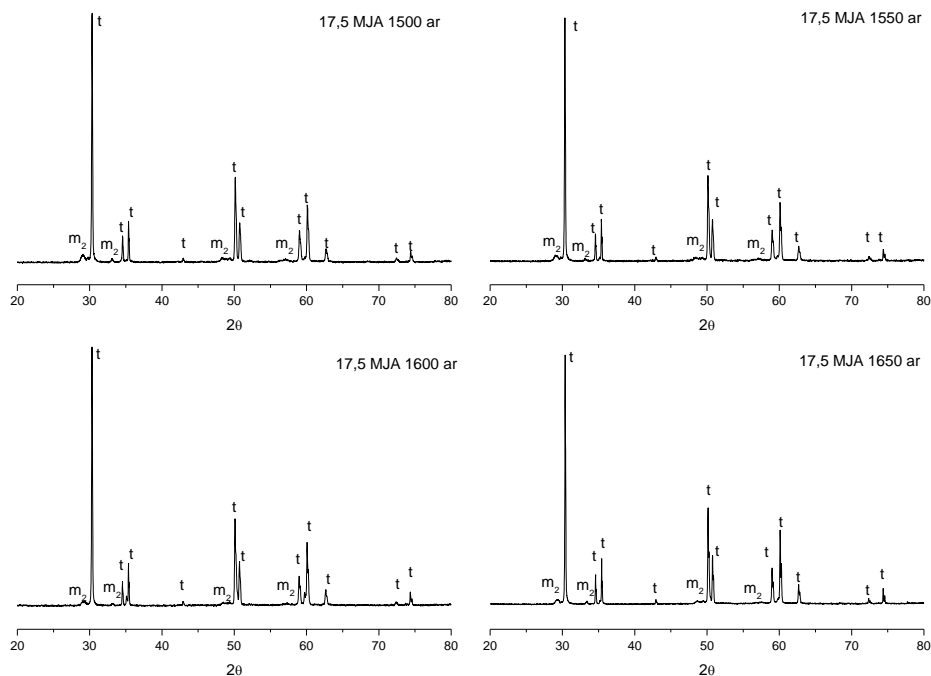


Figura 4.26 – Difratomogramas das cerâmicas da composição 17,5 MJA sinterizadas ao ar; t – tetragonal,  $m_2$  – m-YNbO<sub>4</sub>.

A diferença de obtenção da fase monoclinica para as composições sinterizadas a vácuo deve estar relacionada com a homogeneidade dos pós e dos agregados presentes, características dos pós obtidos para cada tipo de moagem.

As composições 14,5 % mol obtidas pelos três métodos de moagem e sinterizados a vácuo apresentaram algumas diferenças. A composição 14,5 MJA apresentou fase monoclinica em todas as temperaturas, enquanto que a composição 14,5 MBAE apresentou esta mesma fase até a temperatura de 1600 °C, e a 14,5 MBP apresentou esta fase somente em 1650 °C.

Na sinterização ao ar, as composições 14,5 MBAE e 14,5 MJA apresentaram fase  $YNbO_4$  até a temperatura de 1600 °C, enquanto que a 14,5 MBP apresentou esta mesma fase até a temperatura de 1550 °C.

No aumento da adição de dopantes para a sinterização a vácuo, a composição 16 MBAE apresentou fase monoclinica somente na temperatura de 1500 °C, enquanto que as composições 16 MBP e 16 MJA apresentaram fase monoclinica somente na temperatura de 1650 °C.

Na sinterização ao ar, quando há a adição de dopantes, as composições 16 % mol apresentaram aumento da concentração da fase  $m\text{-}YNbO_4$  quando comparado com a composição anterior em cada temperatura. Porém, quando observa-se as diferenças entre os difratogramas de um mesmo método de moagem, percebe-se a diminuição da intensidade desta fase com o aumento de temperatura

Com o novo aumento da concentração de dopantes para a sinterização a vácuo (17,5 % mol), os difratogramas obtidos apresentaram resultados semelhantes, sendo detectado somente fase tetragonal ou cúbica, com uma única diferença obtida na composição 17,5 MJA na temperatura de 1650 °C, onde foi detectada a presença de fase monoclinica.

Na sinterização ao ar, o mesmo comportamento obtido para as composições 16 % mol foi observada para as composições 17,5 % mol, ou seja, o aumento da adição de dopantes gera um aumento da concentração da fase  $\text{YNbO}_4$  na comparação com a composição anterior, porém na comparação dentro de um mesmo método de moagem, com o aumento da temperatura de sinterização ocorre a diminuição desta concentração .

#### **4.1.2.2. Massa específica, Porosidade, Retração Linear e Microdureza Vickers**

As tabelas 4.2 a 4.4 apresentam os valores obtidos nas análises de massa específica, porosidade, retração linear e microdureza Vickers.

Comparando as massas específicas obtidas, observa-se que nas moagens em alta energia e em moinho planetário obtiveram-se maiores valores na sinterização a vácuo. Na moagem em moinho Jet Mill os valores de massa específica das amostras sinterizadas ao ar foram maiores que na sinterização a vácuo.

Na sinterização ao ar, com o aumento da temperatura de sinterização, ocorre o aumento da porosidade, enquanto que na sinterização a vácuo, com o aumento da temperatura de sinterização, ocorre a diminuição da porosidade em todas as composições dos três tipos de moagem.

Nas composições obtidas em moinho de alta energia a retração linear das amostras sinterizadas ao ar ficou entre 13 e 16,50 %, enquanto que na sinterização a vácuo foi obtida uma leve melhora, entre 15 e 16,50 %, não apresentando uma tendência de aumento da retração linear com o aumento da temperatura de sinterização.

Tabela 4.2: Massa específica ( $\rho$ ), porosidade aparente (Pa), retração linear (RL) e microdureza Vickers (Hv) das composições obtidas em moinho de alta energia ao ar e a vácuo.

T (°C)	$\rho_{ar}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Pa <sub>ar</sub> (%)	RL <sub>ar</sub> (%)	Hv <sub>ar</sub> (GPa)	$\rho_{vácuo}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Pa <sub>vácuo</sub> (%)	RL <sub>vácuo</sub> (%)	Hv <sub>vácuo</sub> (GPa)
<b>14,5 MBAE</b>								
1500	5,24	0,41	13,75	8,05±0,72	5,50	1,45	14,83	6,93±0,44
1550	5,20	1,11	14,26	8,39±1,39	5,56	1,36	15,61	9,35±0,97
1600	5,72	3,68	16,09	7,69±0,60	5,64	0,33	15,09	11,80±0,85
1650	5,43	4,36	14,54	7,89±0,64	5,68	0,08	15,52	12,37±0,51
<b>16 MBAE</b>								
1500	5,37	0,58	14,71	7,24±1,01	5,66	0,53	15,01	12,07±0,23
1550	5,28	0,40	14,02	8,22±0,79	5,67	0,46	16,21	12,44±0,55
1600	5,69	2,80	16,23	8,30±0,72	5,68	0,24	15,63	11,83±1,35
1650	5,48	5,22	15,05	7,06±0,35	5,70	0,20	16,32	11,46±0,47
<b>17,5 MBAE</b>								
1500	5,49	0,22	15,05	8,84±1,40	5,62	0,23	15,40	11,75±0,78
1550	5,48	0,40	14,63	8,01±0,79	5,63	0,22	15,18	11,98±0,66
1600	5,76	1,97	16,25	7,60±1,04	5,63	0,28	15,75	11,31±0,81
1650	5,53	3,78	15,38	8,54±0,90	5,64	0,15	16,11	10,29±0,55

Tabela 4.3: Massa específica ( $\rho$ ), porosidade aparente (Pa), retração linear (RL) e microdureza Vickers (Hv) das composições obtidas em moinho planetário ao ar e a vácuo.

T (°C)	$\rho_{ar}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Pa <sub>ar</sub> (%)	RL <sub>ar</sub> (%)	Hv <sub>ar</sub> (GPa)	$\rho_{vácuo}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Pa <sub>vácuo</sub> (%)	RL <sub>vácuo</sub> (%)	Hv <sub>vácuo</sub> (GPa)
<b>14,5 MBP</b>								
1500	5,53	0,45	18,31	9,31±1,61	5,73	1,21	19,20	5,66±0,71
1550	5,33	0,61	17,48	8,59±0,65	5,77	1,20	20,33	8,58±0,51
1600	5,42	5,08	17,93	8,60±0,52	5,88	0,80	20,13	10,52±2,49
1650	5,33	7,06	17,45	7,57±0,40	5,96	0,57	20,85	14,54±0,60
<b>16 MBP</b>								
1500	5,62	0,74	18,42	9,27±0,19	5,72	0,19	18,90	13,40±0,81
1550	5,61	0,51	17,45	9,56±0,95	5,78	0,18	19,47	13,99±0,58
1600	5,77	1,61	19,06	9,81±0,61	5,80	0,38	19,21	13,96±0,29
1650	5,59	3,14	17,69	8,09±1,21	5,84	0,09	20,00	12,83±0,89
<b>17,5 MBP</b>								
1500	5,60	0,18	17,43	8,94±0,91	5,88	0,47	19,60	14,13±0,60
1550	5,60	0,65	17,43	9,32±0,74	5,89	0,43	20,24	14,82±0,64
1600	5,62	2,80	18,43	8,66±0,49	5,91	0,20	19,41	13,23±0,69
1650	5,50	2,99	16,96	9,32±0,56	5,92	0,10	20,00	14,75±0,78

Tabela 4.4: Massa específica ( $\rho$ ), porosidade aparente (Pa), retração linear (RL) e microdureza Vickers (Hv) das composições obtidas em moinho Jet Mill ao ar e a vácuo.

T (°C)	$\rho_{ar}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Pa <sub>ar</sub> (%)	RL <sub>ar</sub> (%)	Hv <sub>ar</sub> (GPa)	$\rho_{vácuo}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Pa <sub>vácuo</sub> (%)	RL <sub>vácuo</sub> (%)	Hv <sub>vácuo</sub> (GPa)
<b>14,5 MJA</b>								
1500	5,38	0,35	15,78	6,00±1,33	5,16	3,36	15,40	5,83±0,69
1550	5,46	1,85	17,07	5,56±1,80	5,25	2,44	15,54	8,64±0,63
1600	5,62	3,99	17,37	4,07±1,03	5,36	2,02	16,34	8,24±0,28
1650	5,53	5,31	17,29	5,64±0,52	5,39	1,98	17,58	9,23±0,49
<b>16 MJA</b>								
1500	5,49	0,53	16,41	6,82±0,65	5,22	2,71	14,73	10,03±0,62
1550	5,60	0,93	16,92	5,75±1,87	5,23	1,80	15,22	9,18±0,79
1600	5,69	2,47	17,72	5,64±0,13	5,31	0,66	15,94	7,51±1,24
1650	5,60	4,09	17,79	7,79±1,12	5,32	0,35	17,05	8,23±0,90
<b>17,5 MJA</b>								
1500	5,57	0,70	16,88	6,69±1,11	5,17	8,28	15,22	6,90±0,67
1550	5,68	0,78	17,46	8,79±1,23	5,19	7,78	15,54	6,49±0,46
1600	5,45	3,74	17,50	7,20±0,61	5,28	0,60	16,43	10,03±0,47
1650	5,58	4,96	17,92	6,11±0,63	5,29	0,18	16,59	7,25±0,59

A microdureza Vickers das amostras obtidas por MBAE apresentou valores no geral mais baixos na sinterização ao ar em relação a sinterização a vácuo. Ao ar, considerando as três composições, os melhores resultados ficaram entre as temperaturas de 1500 e 1550 °C. A vácuo, os melhores resultados ficaram entre as temperaturas de 1600 e 1650 °C.

Nas composições obtidas em moinho planetário a retração linear das amostras sinterizadas ao ar ficou entre 17 e 19 %, enquanto que na sinterização a vácuo foi obtido valores maiores, entre 19 e 21 %, apresentando uma leve tendência de aumento da retração linear com o aumento da temperatura de sinterização.

Assim como na moagem em alta energia, a microdureza Vickers também apresentou valores mais baixos na sinterização ao ar em relação à sinterização a vácuo. Ao ar, os melhores resultados ficaram entre as temperaturas de 1500 e 1550 °C, enquanto que a vácuo, os melhores resultados ficaram entre as temperaturas de 1600 e 1650 °C.

Nas composições obtidas em moinho Jet Mill a retração linear das amostras sinterizadas ao ar ficou entre 15 e 18 %, enquanto que na sinterização a vácuo foi obtido valores menores, entre 14,50 e 17,50 %, apresentando aumento da retração linear com o aumento da temperatura de sinterização.

Porém, os valores de microdureza Vickers não apresentaram nenhum tipo de tendência de aumento ou diminuição com o aumento da temperatura, e sim, valores um pouco maiores na sinterização a vácuo.

Uma das possíveis causas da menor microdureza Vickers nas sinterizações ao ar pode ser a ocorrência de segunda fase  $YNbO_4$ , uma vez que, a princípio, não existe segunda fase nas amostras sinterizadas a vácuo.

Isto mostra que na sinterização ao ar o patamar de 1 hora não é suficiente para difundir os átomos de nióbio e ítrio para a estrutura da zircônia. No entanto, um tempo maior de sinterização pode gerar tamanhos de grãos maiores e diminuição desta propriedade, assim como em temperaturas mais altas foi observado a diminuição da quantidade de  $YNbO_4$  mas sem obtenção de propriedades melhores.

A figura 4.27 apresenta os gráficos comparativos dos valores de microdureza Vickers para as amostras sinterizadas ao ar e a vácuo e processadas via moinho planetário, onde podemos observar os melhores resultados desta propriedade nas temperaturas citadas anteriormente, ao ar (1550 °C – 1550 °C) e a vácuo (1600 °C – 1650 °C).

Como foi visto nas análises de microscopia eletrônica dos pós, área superficial e na difração de raios X, a composição obtida por moinho de alta energia apresentou a maior área superficial e fase tetragonal em todas as temperaturas, porém apresentou também grande quantidade de aglomerados/agregados.

A moagem por Jet Mill apresentou área superficial um pouco abaixo da obtida por moinho de alta energia, fase tetragonal, porém foram observadas partículas aglomeradas e/ou agregadas.

A moagem por moinho planetário apresentou baixa quantidade de aglomerados e/ou agregados ou partículas grandes, fase tetragonal em todas as temperaturas e a menor área superficial analisada.

Apesar de possuir aproximadamente 10 % de partículas entre 3 e 200  $\mu\text{m}$  que influenciaram negativamente no tamanho médio de partículas, mas com melhor distribuição de tamanhos de partículas ( $d_{10}$ ,  $d_{50}$  e  $d_{90}$ ), menor quantidade de aglomerados/agregados ou partículas grandes e provavelmente melhor homogeneização do pó, a moagem em moinho planetário apresentou os melhores resultados de massa específica, porosidade, retração linear e microdureza Vickers das cerâmicas sinterizadas nas temperaturas de 1500 °C e 1550 °C ao ar, e nas temperaturas de 1600 °C e 1650 °C a vácuo.

Para a continuação deste trabalho, optou-se por seguir os estudos das propriedades destas cerâmicas utilizando as amostras sinterizadas em 1550 °C ao ar e em 1650 °C a vácuo do processamento obtido por moinho planetário (MBP).



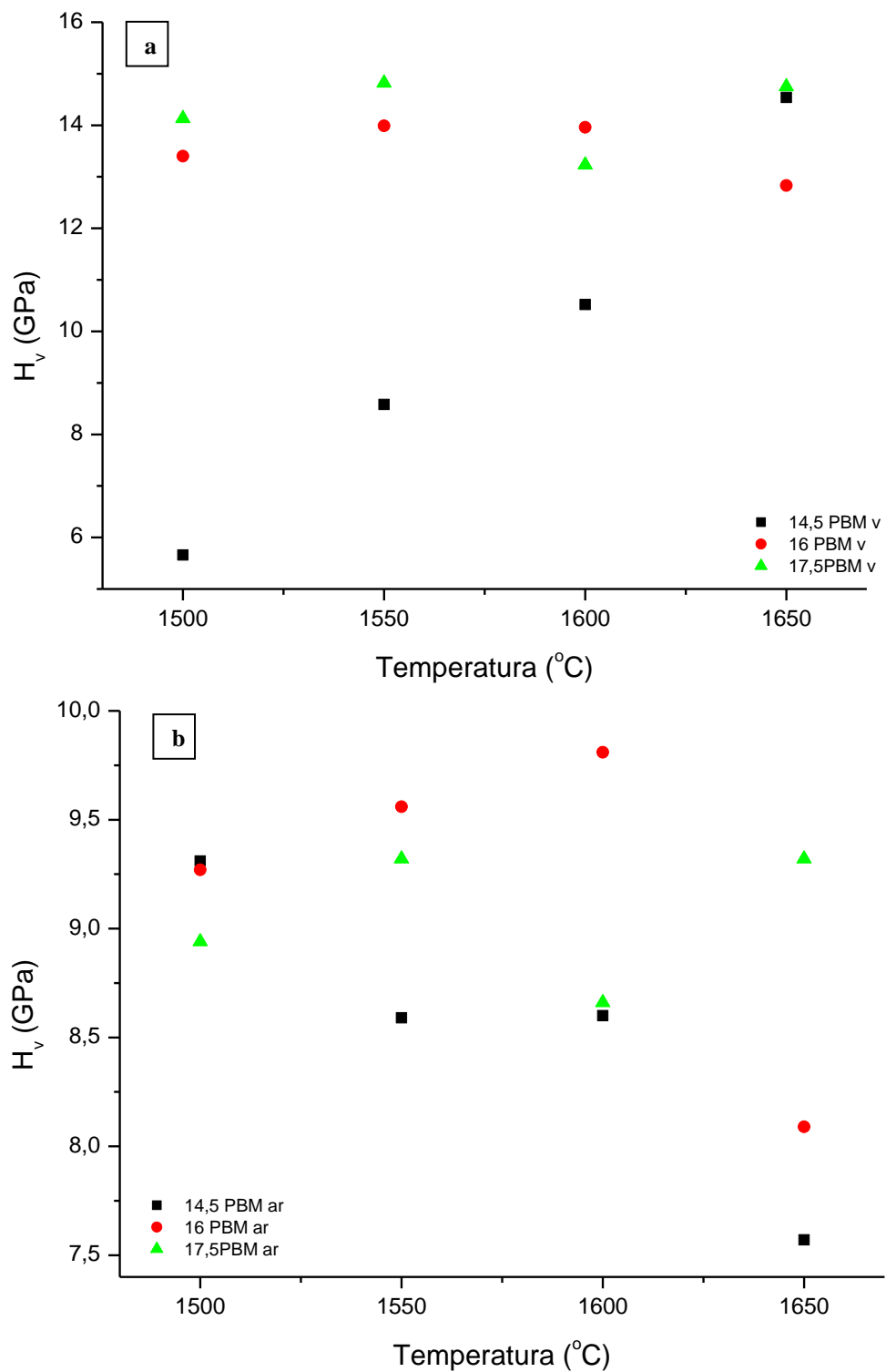


Figura 4.27: Gráficos da microdureza Vickers das composições 14,5; 16 e 17,5 MBP sinterizados a vácuo (a) e ao ar (b), respectivamente.

### 4.1.3. Análises de fases

#### 4.1.3.1. Sinterização ao ar em 1550 °C – Moinho de bolas planetário (MBP)

As figuras 4.28 a 4.30 apresentam os perfis de refinamento obtidos pelo Método de Rietveld dos difratogramas das composições preparadas por moinho de bolas planetário (MBP) e sinterizadas ao ar em 1550 °C.

As figuras apresentam, na cor vermelha, o difratograma obtido experimentalmente e denominado difratograma calculado no refinamento, na cor preta, o difratograma observado e, na cor azul, a diferença entre os dois difratogramas.

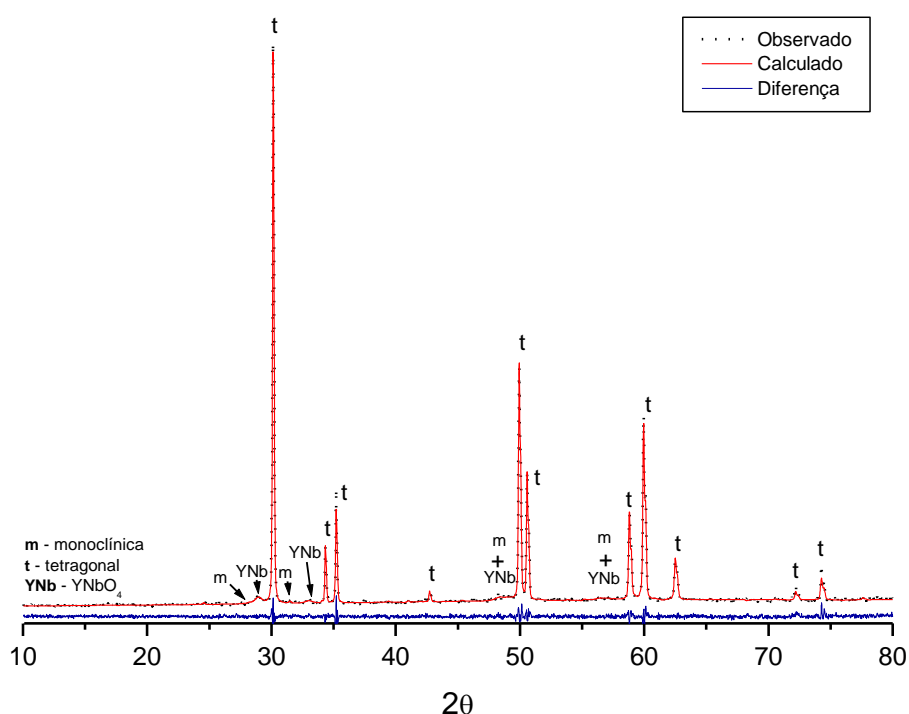


Figura 4.28 – Perfil do refinamento da composição 14,5 MBP sinterizada ao ar em 1550 °C.

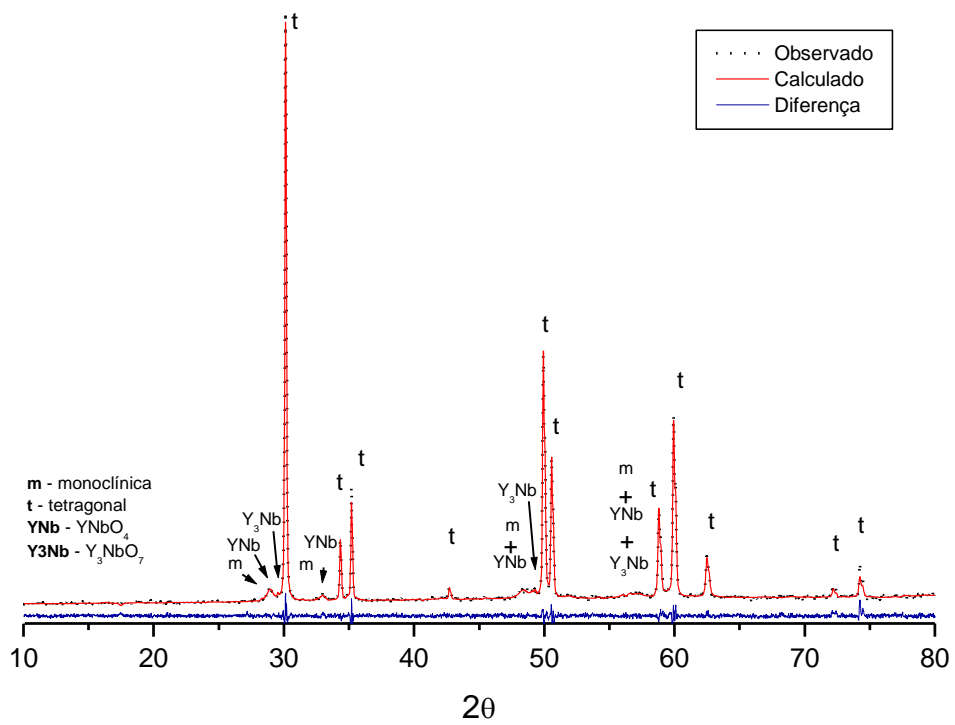


Figura 4.29 – Perfil do refinamento da composição 16 MBP sinterizada ao ar em 1550 °C.

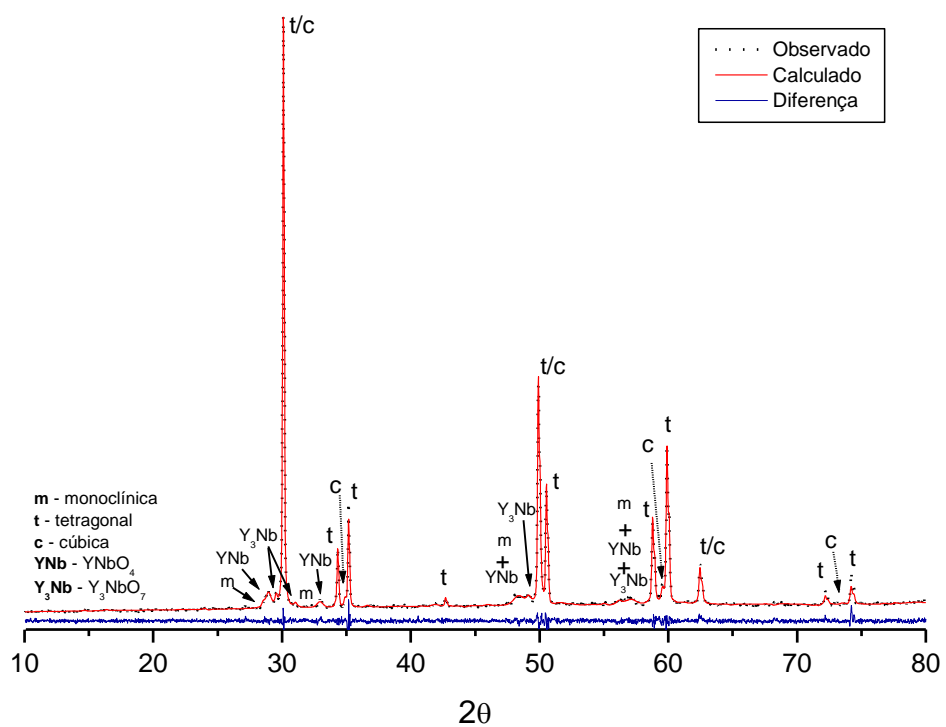


Figura 4.30 – Perfil do refinamento da composição 17,5 MBP sinterizada ao ar em 1550 °C.

A tabela 4.5 apresentam os resultados dos parâmetros de refinamento destas composições.

Tabela 4.5: Parâmetros de refinamento das composições sinterizadas ao ar.

$\chi^2$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
<b>14,5 MBP</b>		
1,302 ± 0,031	6,860 ± 0,079	5,269 ± 0,056
<b>16 MBP</b>		
1,194 ± 0,028	6,493 ± 0,076	5,441 ± 0,066
<b>17,5 MBP</b>		
1,268 ± 0,040	7,407 ± 0,114	5,843 ± 0,095

A tabela 4.6 apresenta as fases presentes em cada composição e os respectivos valores de massa específica e porcentagem em mol.

A composição 14,5 MBP apresentou três fases: m-ZrO<sub>2</sub>, t-ZrO<sub>2</sub> e m-YNbO<sub>4</sub>. A quantidade de m-YNbO<sub>4</sub> indica que aproximadamente 13 % mol de Y<sup>3+</sup> e Nb<sup>5+</sup> estão na estrutura da zircônia, seja na fase tetragonal em maior quantidade ou na fase monoclinica em menor quantidade.

Já com o aumento da quantidade de dopantes, na composição 16 MBP, aproximadamente 11 % mol de Y<sup>3+</sup> e Nb<sup>5+</sup> se difundiram para a estrutura da zircônia, formando maior quantidade de fase tetragonal e diminuindo a quantidade da fase monoclinica. Porém o aumento de 1,5 % mol para aproximadamente 5 % mol de Y<sup>3+</sup> e Nb<sup>5+</sup> que não se difundiram para a estrutura tetragonal da zircônia, ocasionou, além da formação de m-YNbO<sub>4</sub>, a formação de Y<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>.

Na composição 17,5 MBP a difusão de íons Y<sup>3+</sup> e Nb<sup>5+</sup> ficou próxima da composição 14,5 MBP (aproximadamente 12,7 % mol), porém este aumento

não gerou maior quantidade de fase tetragonal e sim a formação da fase cúbica da zircônia. A quantidade de fase monoclinica da zircônia diminuiu, a  $\text{YNbO}_4$  ficou praticamente constante enquanto a fase  $\text{Y}_3\text{NbO}_7$  teve um ligeiro aumento.

Tabela 4.6: Fases, massa específica ( $\rho$ ); porcentagem em mol (% mol) e desvio padrão (DP) obtidos nos refinamentos pelo MR das composições 14,5, 16 e 17,5 MBP sinterizadas ao ar em 1550 °C.

	<b>m-ZrO<sub>2</sub></b>	<b>t-ZrO<sub>2</sub></b>	<b>c-ZrO<sub>2</sub></b>	<b>YNbO<sub>4</sub></b>	<b>Y<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub></b>
<b>14,5 MBP</b>					
<b><math>\rho</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	5,680	5,985	-----	5,614	-----
<b>DP</b>	0,100	0,001	-----	0,010	-----
<b>% mol</b>	10,266	88,417	0	1,317	0
<b>DP</b>	0,843	0,780	-----	0,290	-----
<b>16 MBP</b>					
<b><math>\rho</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	5,762	5,986	-----	5,601	6,526
<b>DP</b>	0,209	0,001	-----	0,112	0,011
<b>% mol</b>	4,394	90,886	0	4,720	0,141
<b>DP</b>	0,541	0,771	-----	0,640	0,081
<b>17,5 MBP</b>					
<b><math>\rho</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	5,519	5,981	5,990	5,579	6,468
<b>DP</b>	0,106	0,001	0,003	0,073	0,003
<b>% mol</b>	3,558	88,868	2,805	4,567	0,202
<b>DP</b>	1,431	0,910	1,360	0,316	0,090

Comparando com a literatura, diferenças são observadas, primeiramente porque a temperatura de obtenção destas cerâmicas foram em 1500 °C. Porém a presença de m- $\text{YNbO}_4$  ou  $\text{YTbO}_4$  é citada (KIM; TIEN, 1991; SHENG-DIH, 2005; PITEK, 2006).

Para diminuição destas fases na cerâmica final, tratamentos térmicos foram realizados por Pitek (2006) por 24 h para maior difusão dos íons  $Y^{3+}$  e  $Ta^{5+}$  na estrutura da zircônia.

A tabela 4.7 apresenta parâmetros de rede e da tetragonalidade calculados para a fase tetragonal, a massa específica teórica calculada e a massa específica relativa a massa específica obtida pelo método baseado no princípio de Arquimedes.

Tabela 4.7: Parâmetros de rede (a, b, a', c), tetragonalidade (c/a'), massa específica calculada pelo MR e regra das misturas ( $\rho_c$ ), massa específica relativa ( $\rho_R$ ) a massa específica aparente da tabela 4.3, e respectivos desvios padrão para as amostras sinterizadas ao ar em 1550 °C.

a,b (Å)	a' (Å)	c (Å)	c/a'	$\rho_c$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_R$ (%)
<b>14,5 MBP</b>					
3,6135	5,1103	5,2361	1,0246	5,9236	89,9812
0,0002	0,0003	0,0001	0,0001	0,0384	0,5846
<b>16 MBP</b>					
3,6139	5,1108	5,2349	1,0243	5,9411	94,4286
0,0002	0,0003	0,0005	0,0001	0,0274	0,4368
<b>17,5 MBP</b>					
3,6152	5,1127	5,2347	1,0239	5,9307	94,4238
0,0001	0,0001	0,0001	$1.10^{-5}$	0,0125	0,1984

O aumento do parâmetro de rede a e diminuição do parâmetro de rede c com o aumento da quantidade de dopantes indica que na composição 14,5 MBP ocorre uma maior difusão de  $Y^{3+}$  e  $Nb^{5+}$  na estrutura da zircônia tetragonal resultando numa maior tetragonalidade. Porém a variação da tetragonalidade não é muito acentuada comparando com as outras duas composições.

Raghavan (RAGHAVAN et al, 2004) obteve para a composição 20 % mol de  $\text{YTaO}_4$  a tetragonalidade de 1,0238. Kim e Tien (KIM; TIEN, 1991) obtiveram para a composição 14 % mol  $\text{YTaO}_4$  a tetragonalidade de 1,0246, 1,0250 para a composição 15 % mol  $\text{YTaO}_4$  e 1,0247 para a composição 16 % mol  $\text{YTaO}_4$ , porém a dopagem com ítria e nióbia apresentou parâmetros de rede ligeiramente maiores do que os parâmetros de rede obtidos com a dopagem com ítria e tântala.

Quando se calcula a massa específica teórica da composição utilizando os valores de massa específica teórica da zircônia monoclinica, da ítria e da nióbia aplicando a regra da mistura se obtém  $\rho = 5,40 \text{ g/cm}^3$  para a composição 14,5 % mol,  $\rho = 5,37 \text{ g/cm}^3$  para a composição 16 % mol e  $\rho = 5,35 \text{ g/cm}^3$  para a composição 17,5 % mol. As massas específicas relativas nestes casos, utilizando os valores de massa específica aparente encontrada na tabela 4.3 são, respectivamente, 98,70 %, 104,47 % e 104,67 %.

A massa específica calculada indica uma tendência de aumento da massa específica teórica da composição com o aumento da quantidade de dopantes. Os valores de massa específica relativa ficaram entre 89 e 95 % da massa específica teórica, o que indica que a obtenção da massa específica de cada fase pelo método de Rietveld e aplicando estes valores na equação da regra da mistura se obtém um valor de massa específica teórica mais próximo da realidade.

As figuras 4.31 e 4.32 apresentam partes dos difratogramas das composições estudadas em comparação com as composições 8 YSZ e 3 Y-TZP, sinterizadas nas mesmas condições.

No comparativo das posições dos picos com os picos obtidos pela 3Y-TZP e 8 YSZ, pode-se observar o deslocamento de todos os picos das composições estudadas com adição equimolar de ítria e nióbia

Dentro das composições estudadas, a composição 17,5 MBP obteve o menor deslocamento de pico em relação as composições 3Y-TZP e 8 YSZ, sendo seguido pela composição 16 MBP e 14,5 MBP respectivamente.

O deslocamento dos picos pode ser utilizado para análise das tetragonalidades das composições (Raghavan; 2004). Com o aumento da distância entre os picos relativos aos planos (400) e (004) (figura 4.32-b) ocorre aumento da tetragonalidade.

Observando os picos (004) e (400) pode-se notar que a maior distância entre os dois picos ocorre na composição 14,5 MBP. Na composição 16 MBP os dois picos se deslocam e obtêm uma ligeira aproximação, diminuindo a distância entre eles e conseqüentemente diminuindo a tetragonalidade.

Na composição 17,5 MBP essa distância volta a aumentar, porém, os dois picos se deslocam para valores mais baixos de  $2\theta$ , diminuindo a tetragonalidade.

Outros picos também fornecem esta análise por também estarem relacionados aos parâmetros de rede a e c da célula tetragonal. Na figura 4.31-a, nos picos relativos aos planos (200) e (002), a situação é a semelhante a situação descrita para os planos (400) e (004), porém somente o pico relativo ao plano (200) da composição 16 MBP se desloca diminuindo a distância entre os picos.



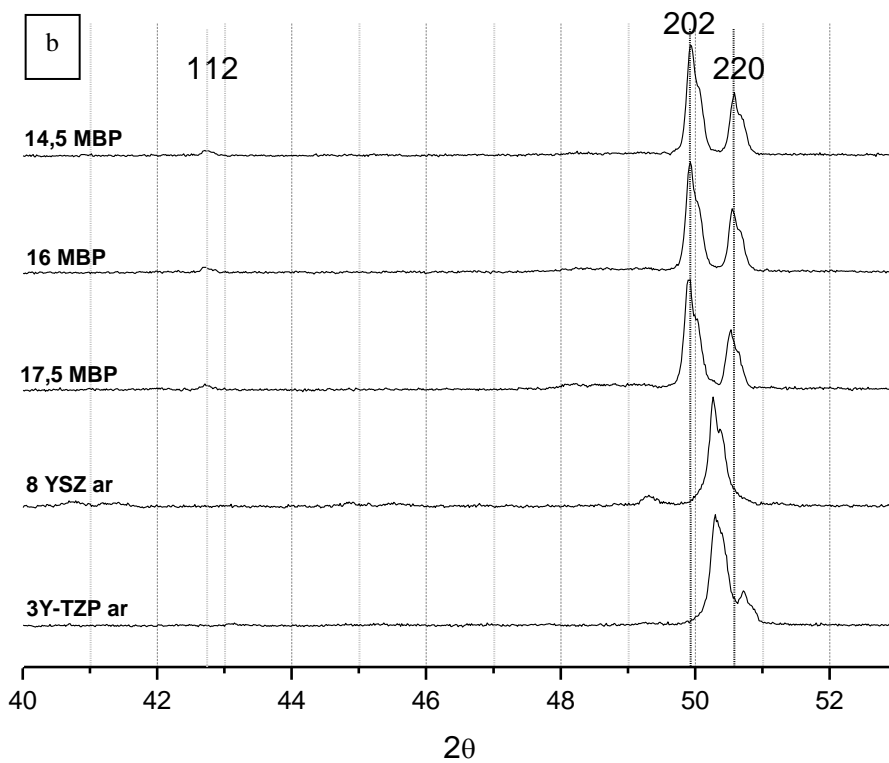
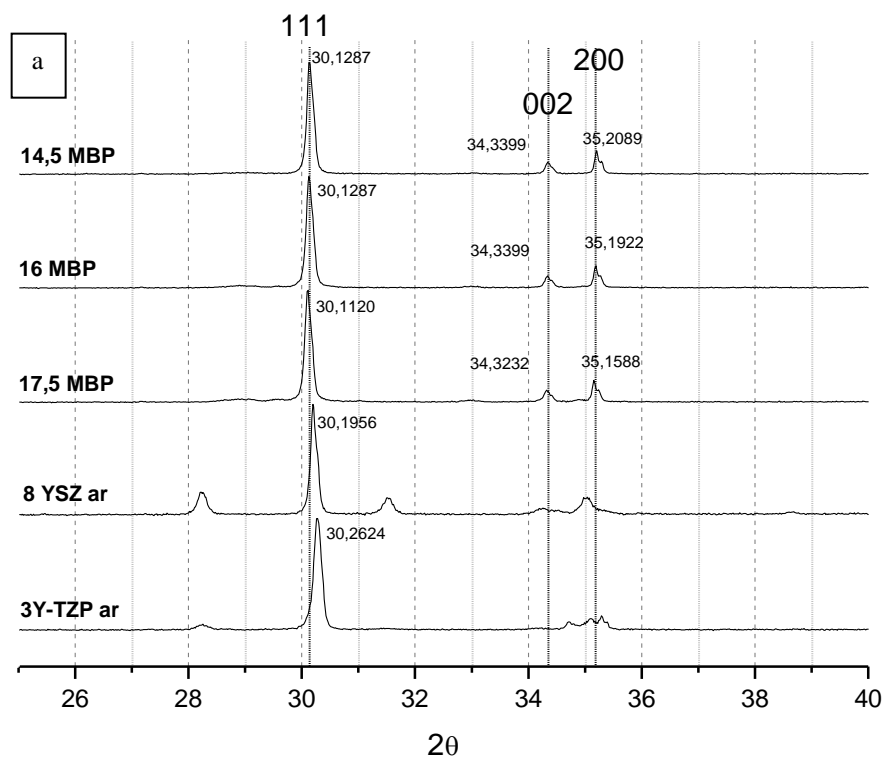


Figura 4.31 – Parte dos difratogramas das composições sinterizadas ao ar em 1550 °C, 3Y-TZP, 8 YSZ, 14,5 MBP, 16 MBP, 17,5 MBP, entre : a)  $25 < 2\theta < 40$ ; b)  $40 < 2\theta < 53$ .

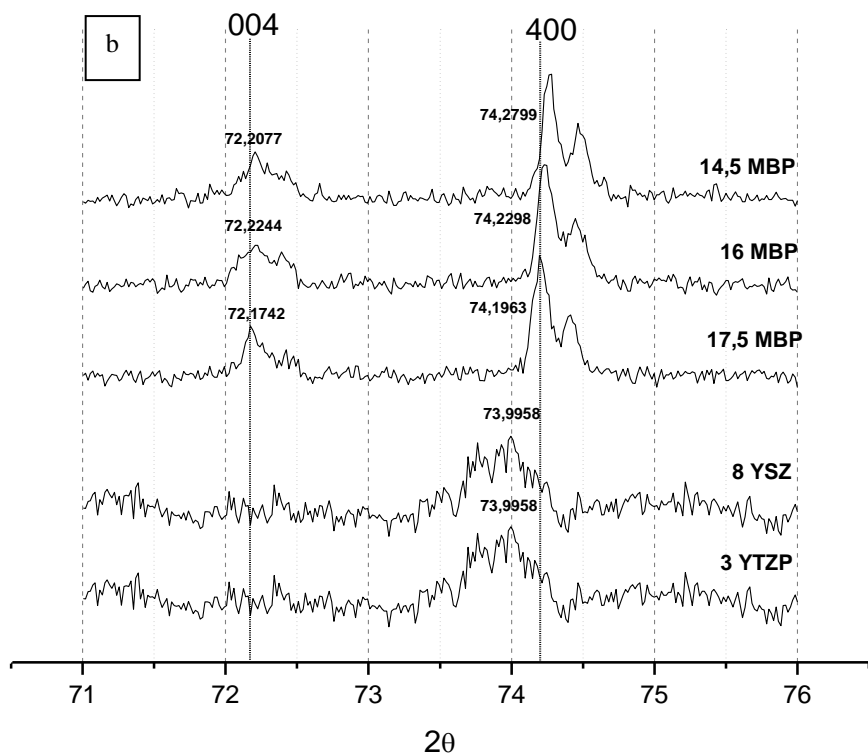
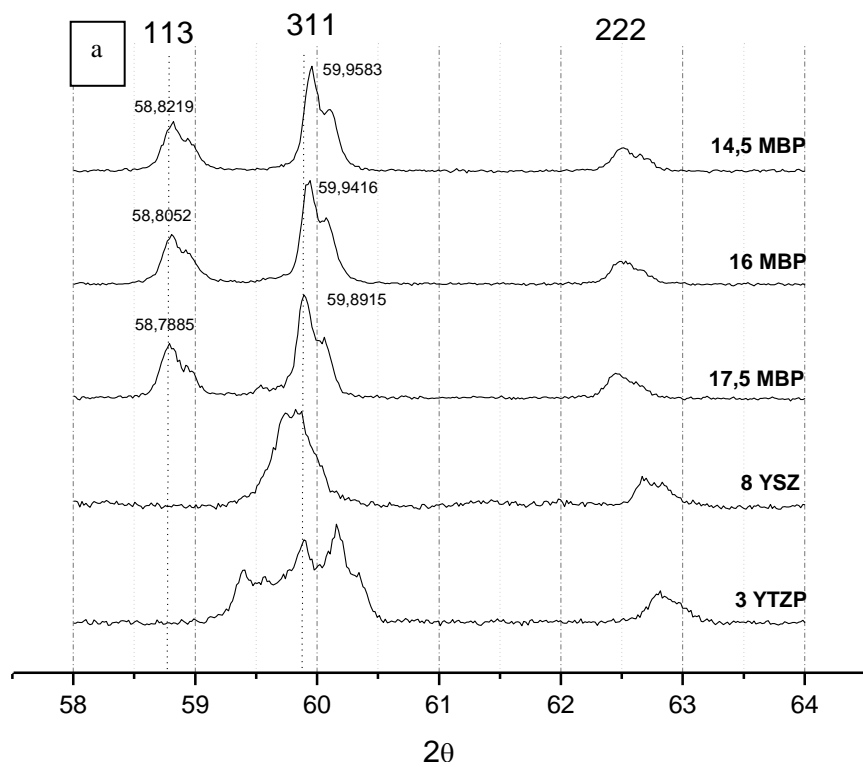


Figura 4.32 – Parte dos difratogramas das composições sinterizadas ao ar em 1550 °C, 3Y-TZP, 8 YSZ, 14,5 MBP, 16 MBP, 17,5 MBP, entre : a)  $58 < 2\theta < 64$ ; b)  $71 < 2\theta < 76$ .

Na figura 4.32-a nos picos relativos aos planos (113) e (311) ocorre o deslocamento com respectiva diminuição de  $2\theta$  nas composições 16 MBP e 17,5 MBP.

A figura 4.33 apresenta os difratogramas das composições estudadas após trabalho mecânico de superfície (retífica).

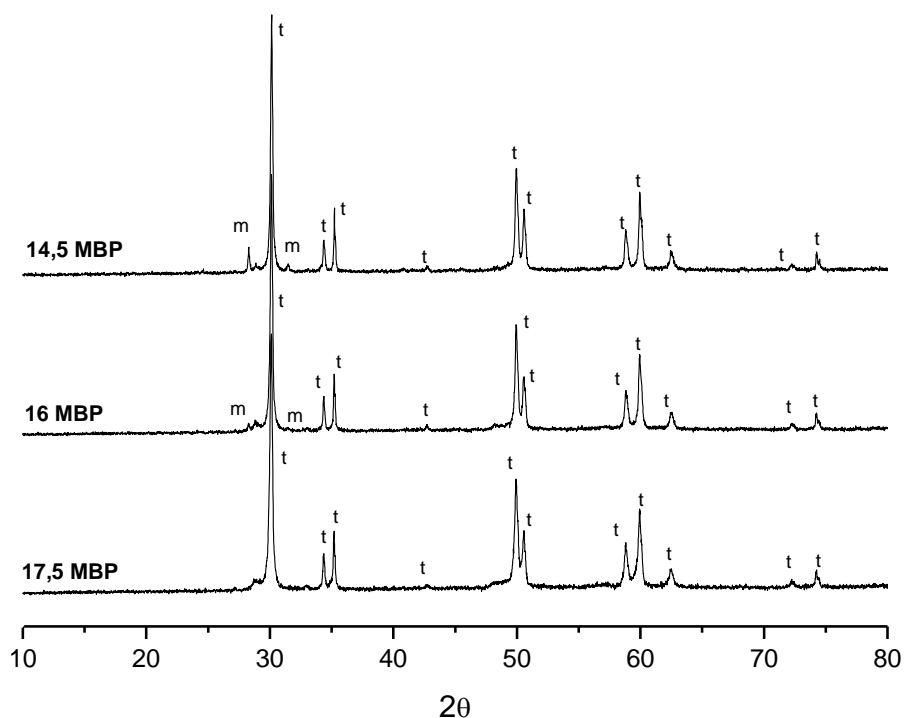


Figura 4.33 – Difratogramas das composições 14,5 MBP, 16 MBP e 17,5 MBP sinterizadas ao ar em 1550 °C e retificadas.

Comparando com as figuras 4.28 a 4.30, observa-se que as composições 14,5 MBP e 16 MBP obtiveram transformação para a fase monoclinica, sendo que a composição 14,5 % mol apresentou maior intensidade dos picos monoclinicos. Porém grande parte da estrutura tetragonal se apresentou estável sob estado de compressão biaxial.

Através da equação 3.3 foi obtida a fração de fase monoclinica das composições 14,5 MBP e 16 MBP após retífica. Para a composição 14,5 MBP a fração de fase monoclinica calculada foi de 11,570 % e para a composição 16 MBP a fração calculada foi de 4,424 %.

Virkar e Matsumoto (1986), através de trabalho mecânico de superfície, descobriram as fases ferroelásticas da zircônia. Este fenômeno foi descoberto pela mudança de intensidade dos picos relativos aos planos (002)/(200) e (113)/(311) relativo as mudanças dos domínios ferroelásticos com respectivas mudanças nos tamanhos dos parâmetros de rede a e c da cela tetragonal pseudocúbica.

Observando a figura 4.33, nota-se que não ocorreu uma variação visível de intensidade entre os picos como citado por Virkar e Matsumoto (1986), próximos aos ângulos  $2\theta = 35$  e  $2\theta = 60$ .

A tabela 4.8 apresenta as relações de intensidade dos picos (200)/(002), (311)/(113) antes e após trabalho mecânico de superfície.

Tabela 4.8 – Relação de intensidades entre os picos (200)/(002) e (311)/(113) antes e após retífica.

	$I_{(200)}/I_{(002)}$	$I_{(311)}/I_{(113)}$
<b>14,5 % mol</b>		
<b>Antes</b>	1,9728	2,1605
<b>Depois</b>	1,8873	1,9917
<b>16 % mol</b>		
<b>Antes</b>	1,8134	2,0562
<b>Depois</b>	1,6977	2,0204
<b>17,5 % mol</b>		
<b>Antes</b>	1,7667	2,0019
<b>Depois</b>	1,5916	1,7722

A partir dos resultados apresentados na tabela 4.8 pode-se observar a diminuição da razão entre as intensidades dos picos, e essa pequena variação pode indicar tanto a presença da fase ferroelástica como a necessidade de um trabalho mecânico de superfície de maior energia para que ocorra uma mudança de intensidades visível entre os picos dos planos citados acima.

#### 4.1.3.2. Sinterização a vácuo em 1650 °C – Moinho de bolas planetário (MBP)

As figuras 4.34 a 4.36 apresentam os perfis de refinamento obtidos pelo método de Rietveld dos difratogramas das composições preparadas por moinho de bolas planetário (MBP) e sinterizadas a vácuo em 1650 °C.

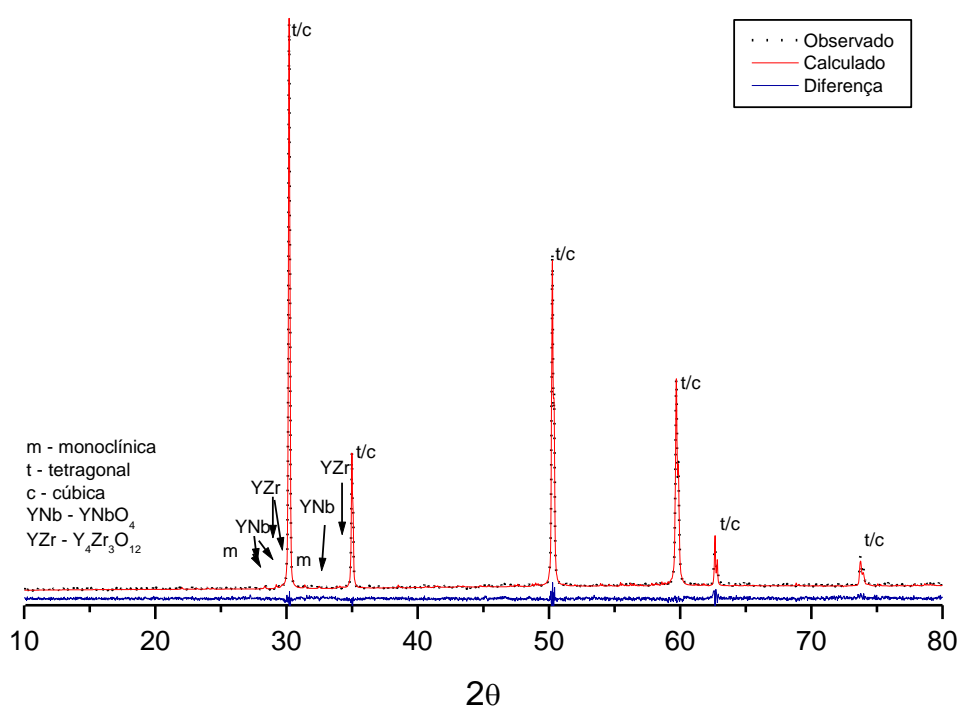


Figura 4.34 – Perfil do refinamento da composição 14,5 MBP sinterizada a vácuo em 1650 °C.

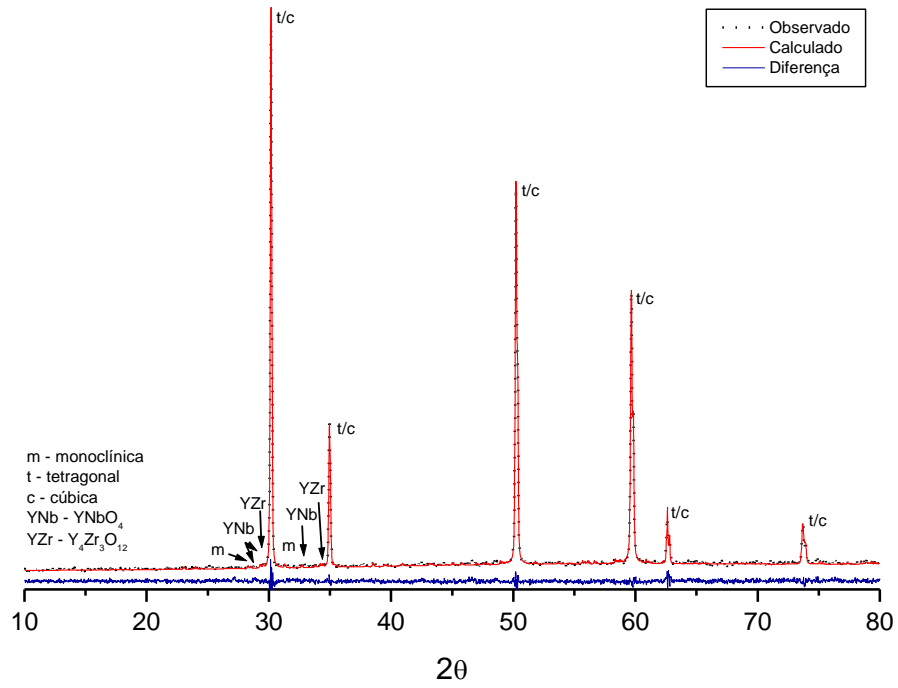


Figura 4.35 – Perfil do refinamento da composição 16 MBP sinterizada a vácuo em 1650 °C.

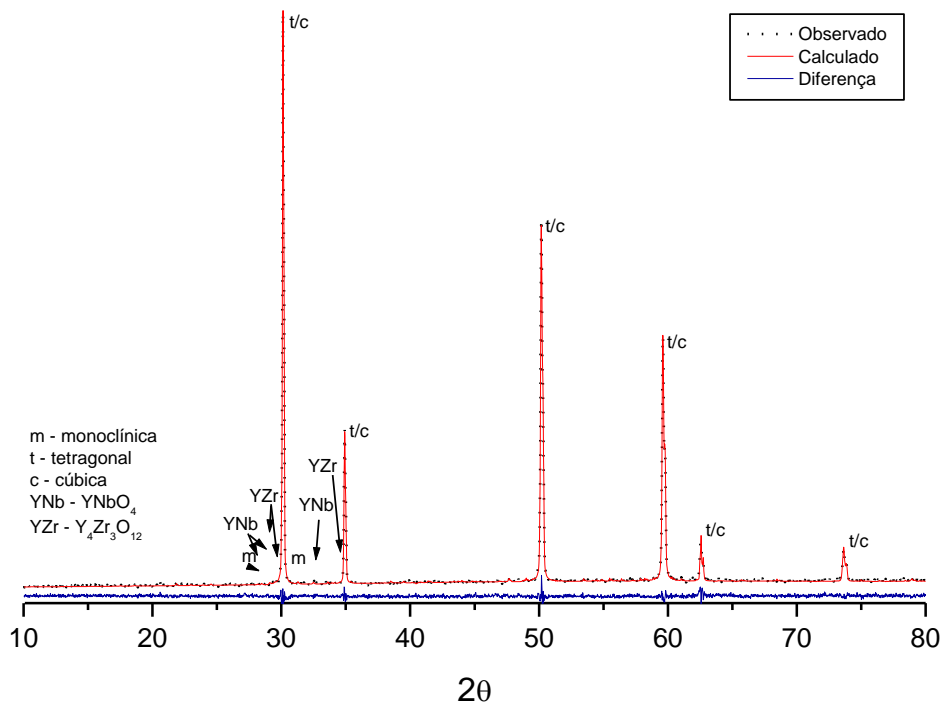


Figura 4.36 – Perfil do refinamento da composição 17,5 MBP sinterizada a vácuo em 1650 °C.

As figuras apresentam, na cor vermelha, o difratograma calculado no refinamento, na cor preta, o difratograma observado experimentalmente e, na cor azul, a diferença entre os dois difratogramas.

As três composições apresentaram a mesma quantidade de fases. A zircônia apresentou as três fases, monoclinica, tetragonal e cúbica. As outras duas fases apresentadas foram do  $\text{YNbO}_4$  e  $\text{Y}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ , também denominada na literatura como fase delta ( $\delta$ ), uma fase intermediária de estrutura romboédrica com fórmula química  $\text{M}_7\text{O}_{12}$ , onde o M representa um ou mais metais. Este composto é derivado da estrutura da fluorita de fórmula química  $\text{M}_7\text{O}_{14}$  (LEE, 1998). Segundo cálculos de Ding et al (2012), esta separação se inicia na concentração de 25 % de Y.

A tabela 4.9 apresenta os resultados dos parâmetros de refinamento destas composições.

Tabela 4.9: Parâmetros de refinamento das composições sinterizadas a vácuo.

$\chi^2$	$wR_p$	$R_{exp}$
<b>14,5 MBP</b>		
1,764 ± 0,074	8,030 ± 0,165	4,554 ± 0,100
<b>16 MBP</b>		
1,633 ± 0,104	7,723 ± 0,241	4,737 ± 0,148
<b>17,5 MBP</b>		
1,567 ± 0,150	7,430 ± 0,355	4,755 ± 0,227

O refinamento dos difratogramas das amostras sinterizadas a vácuo obtiveram valores de  $\chi^2$  maiores do que as amostras sinterizadas ao ar. Isto se deve em parte a grande quantidade de picos existentes das fases monoclinica,  $\text{Y}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  e  $\text{YNbO}_4$  existentes mas com intensidades um pouco acima da radiação de fundo (background), e que são mais facilmente detectados quando observados

pelo gráfico gerado durante o refinamento pelo GSAS, e que não eram muito fáceis de serem observados pelo X'Pert HighScore Plus, e em parte por não ter sido possível o refinamento dos parâmetros destas fases, com excessão da fração de fases, deslocamento, orientação preferencial e parâmetros de rede. O refinamento de outras variáveis causavam distorções nos picos, e por isso só foi possível o refinamento das fases tetragonal e cúbica.

Outra dificuldade encontrada nestes refinamentos é que todas as fases possuem sobreposição de picos, principalmente com as fases tetragonal e cúbica da zircônia (excessão da  $m\text{-ZrO}_2$ ), o que dificultou ainda mais a conclusão das fases presentes, somente sendo possível diferenciá-las pelos picos de baixa intensidade em outros ângulos.

A adição de novas fases também foi testada, como o  $\text{Y}_3\text{NbO}_7$  e o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , porém, ocorrem muitas distorções no difratograma calculado com o aumento da quantidade de fases sendo refinadas.

As fases aqui apresentadas foram as que apresentaram melhores resultados em todos os refinamentos realizados.

A tabela 4.10 apresenta as fases presentes em cada composição sinterizada a vácuo em  $1650\text{ }^\circ\text{C}$  e os respectivos valores de massa específica e porcentagem em mol. Assim como na sinterização ao ar, a composição 16 MBP apresentou diferenças em relação às outras duas composições.

A fase monoclinica apresenta ligeira diminuição com o aumento da quantidade de dopantes, enquanto que a principal diferença está na quantidade de fase tetragonal apresentada. As composições 14,5 MBP e 17,5 MBP apresentaram tendência de aumento da quantidade de fase tetragonal, porém a composição 17,5 MBP apresentou ligeira diminuição desta fase.



Tabela 4.10: Fases, massa específica ( $\rho$ ); porcentagem em mol (% mol) e desvio padrão (DP) obtidos nos refinamentos pelo MR das composições 14,5 MBP, 16 MBP e 17,5 MBP sinterizada a vácuo em 1650 °C.

	m-ZrO <sub>2</sub>	t-ZrO <sub>2</sub>	c-ZrO <sub>2</sub>	Y <sub>4</sub> Zr <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	m-YNbO <sub>4</sub>
<b>14,5 MBP</b>					
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	5,797	6,071	6,027	5,485	5,501
DP	0,003	0,018	0,000	0,004	0,004
% mol	10,93	20,17	68,53	0,19	0,18
DP	0,55	2,85	2,27	0,01	0,03
<b>16 MBP</b>					
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	5,796	6,005	6,011	5,529	5,472
DP	0,012	0,008	0,001	0,004	0,011
% mol	10,79	69,80	19,00	0,21	0,20
DP	1,26	0,40	1,47	0,06	0,05
<b>17,5 MBP</b>					
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	5,734	6,008	6,001	5,541	5,507
DP	0,031	0,009	0,006	0,033	0,014
% mol	9,22	56,97	33,54	0,20	0,07
DP	1,52	1,13	2,13	0,03	0,05

A tabela 4.11 apresenta parâmetros de rede e a tetragonalidade calculados para a fase tetragonal, a massa específica teórica calculada e a massa específica relativa a massa específica obtida pelo método de Arquimedes, apresentada na tabela 4.3 para as composições sinterizadas a vácuo em 1650 °C.

Comparando os resultados obtidos com a sinterização ao ar (Tabela 4.7), observa-se que ocorre leve aumento no parâmetro de rede  $a$  e diminuição no parâmetro de rede  $c$ . A composição 14,5 MBP apresentou a tetragonalidade  $c/a' = 1,005$ , muito próximo da tetragonalidade de fases ferroelásticas  $t'$  citadas por Lee (LEE, 1998), com  $c/a' = 1,003$ .

Tabela 4.11: Parâmetros de rede (a, b, a', c), tetragonalidade (c/a'), massa específica calculada pelo MR e regra das misturas ( $\rho_c$ ), massa específica relativa ( $\rho_R$ ) à massa específica aparente, e os respectivos desvios-padrão das amostras sinterizadas a vácuo em 1650 °C.

a,b (Å)	a' (Å)	c (Å)	c/a'	$\rho_c$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_R$ (%)
<b>14,5 MBP</b>					
3,6191	5,1182	5,1461	1,0055	6,000	99,33
0,0057	0,0080	0,0009	0,0017	0,001	0,01
<b>16 MBP</b>					
3,6381	5,1450	5,1485	1,0007	5,973	97,77
0,0016	0,0023	0,0026	0,0001	0,004	0,064
<b>17,5 MBP</b>					
3,6375	5,1442	5,1474	1,0006	5,973	99,12
0,0016	0,0022	0,0033	0,0002	0,002	0,03

Já as composições 16 MBP e 17,5 MBP apresentaram tetragonalidade  $c/a' \cong 1$ . Segundo Yashima et al (1994) esta tetragonalidade está relacionada a fase tetragonal t'', fase que possui os parâmetros de rede iguais aos parâmetros de rede da fase cúbica, ou seja, tetragonalidade igual a 1, obtida em cerâmicas de zircônia dopada com ítria com porcentagem molar acima de 16 % e sinterizadas em 1900 °C. Viazzi et al (2008), através de análises de DRX e espectroscopia Raman observou a presença da fase tetragonal t'' na composição 13 % mol de YO<sub>1,5</sub> obtida por sol-gel e tratada termicamente em 950 °C.

As figuras 4.37 e 4.38 apresentam partes dos difratogramas das composições 14,5 MBP, 16 MBP e 17,5 MBP em comparação com as composições 8 YSZ e 3 Y-TZP, sinterizadas na mesma temperatura.

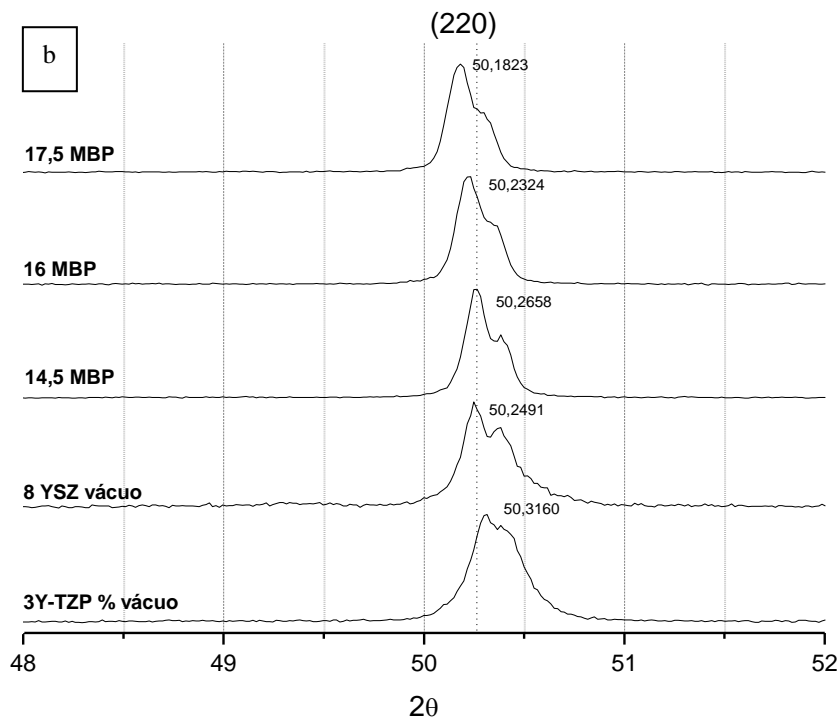
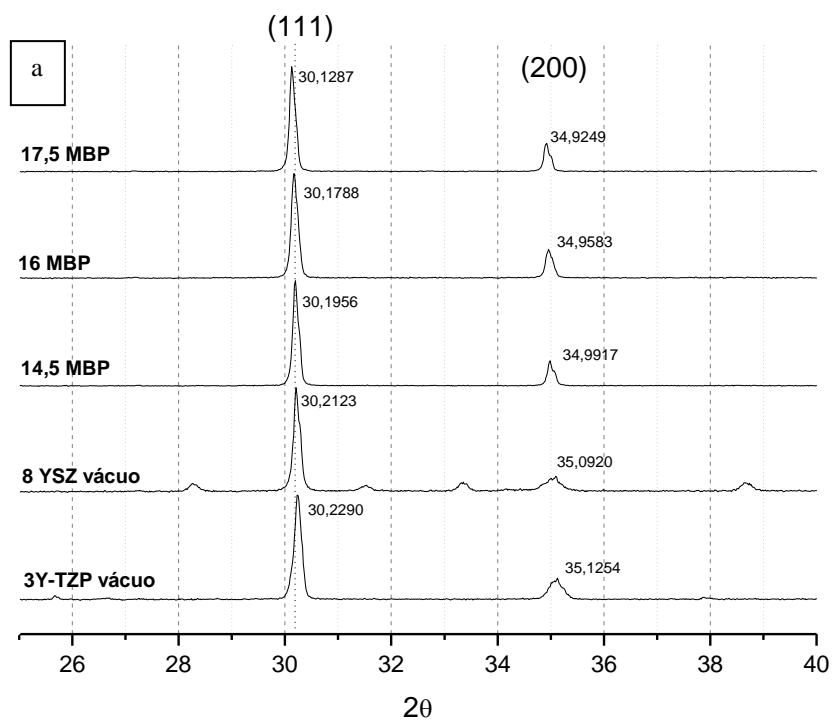


Figura 4.37 – Parte dos difratogramas das composições sinterizadas a vácuo em 1650 °C, 3Y-TZP, 8 YSZ, 14,5 MBP, 16 MBP, 17,5 MBP, entre: a)  $25 < 2\theta < 40$ ; b)  $48 < 2\theta < 52$ .

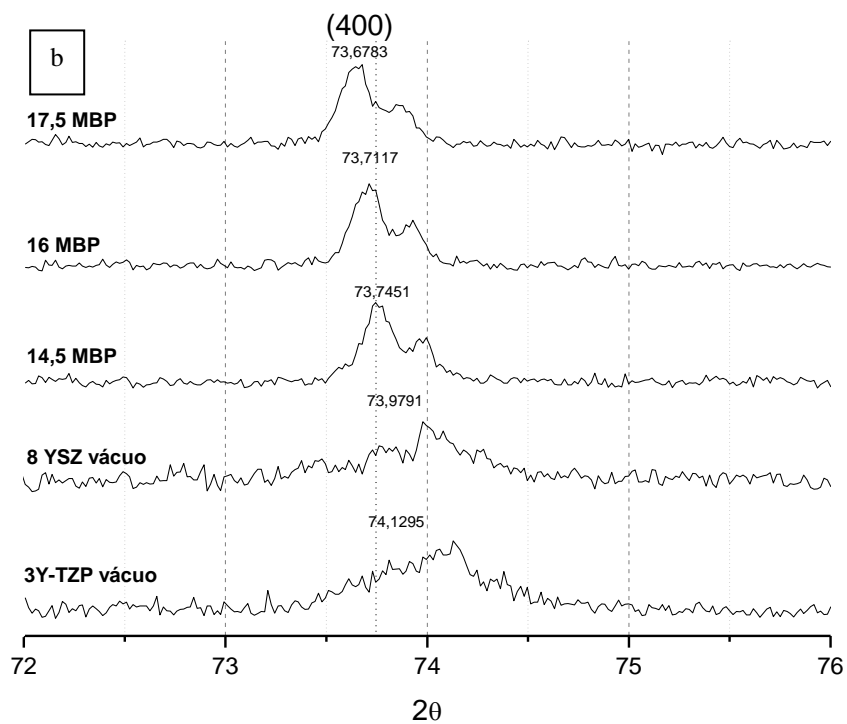
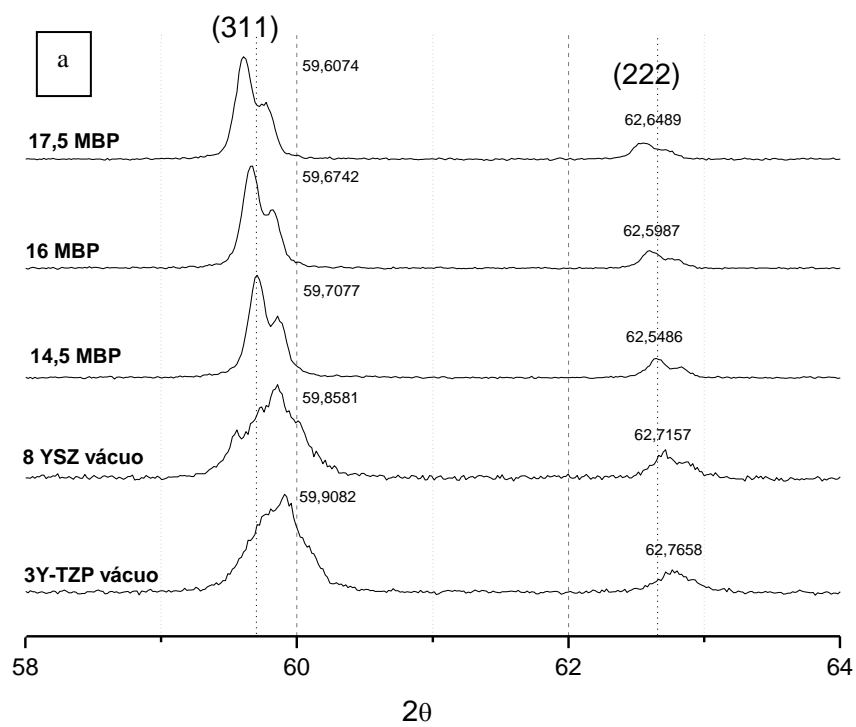


Figura 4.38 – Parte dos difratogramas das composições sinterizadas a vácuo em 1650 °C, 3Y-TZP, 8 YSZ, 14,5 MBP, 16 MBP, 17,5 MBP, entre: a)  $58 < 2\theta < 64$ ; b)  $72 < 2\theta < 76$ .

Ao contrário dos resultados obtidos para as composições sinterizadas ao ar, onde a composição que mais se aproximou das composições 3Y-TZP e 8 YSZ em relação aos ângulos  $2\theta$  foi a 17,5 MBP, a composição sinterizada a vácuo que mais se aproximou foi a composição 14,5 MBP. Os desvios dos picos são evidentes, porém como não temos planos orientados nas direções dos parâmetros de rede  $a$  e  $c$ , como nos difratogramas ao ar, não temos como comparar com os valores de tetragonalidade obtidos pelo MR.

A figura 4.39 apresenta os difratogramas das composições 14,5 MBP, 16 MBP e 17,5 MBP sinterizados a vácuo em  $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$  após trabalho mecânico de superfície (retífica).

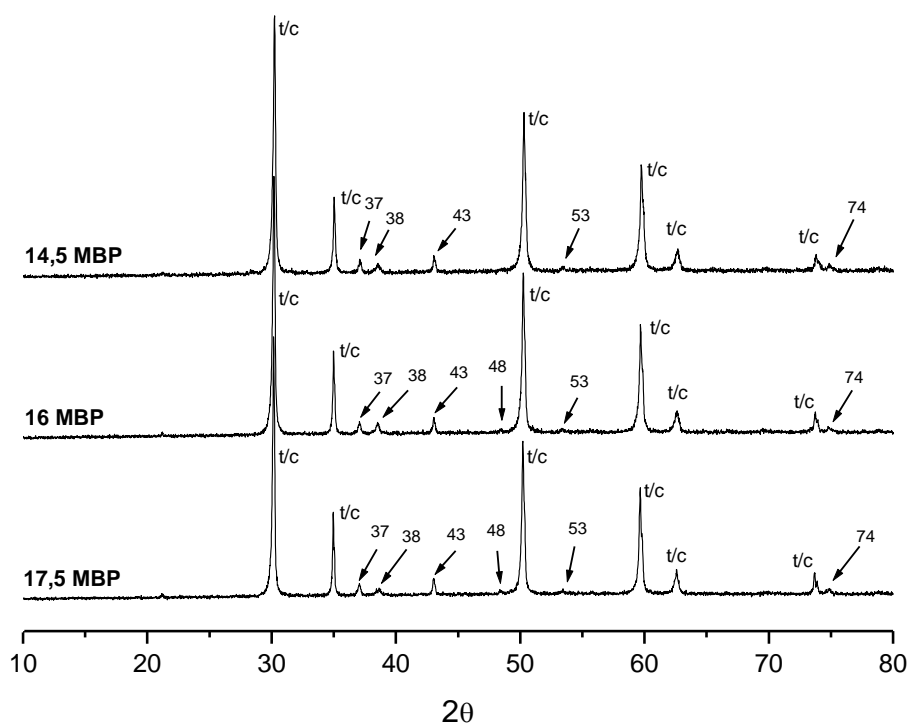


Figura 4.39 – Difratogramas das composições 14,5 MBP, 16 MBP e 17,5 MBP sinterizadas a vácuo em  $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$  e retificadas.

Verifica-se a formação de picos em  $2\theta$  em  $37^\circ$ ,  $38^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $48^\circ$ ,  $53^\circ$  e  $74^\circ$ . O pico em  $74^\circ$  é o único que, por comparação com fichas PDF's de estruturas tetragonais, pode estar relacionado ao plano (400) da estrutura tetragonal. Os picos em  $43^\circ$  e em  $53^\circ$  estão próximos aos picos da estrutura tetragonal localizados em  $42^\circ$  e  $52^\circ$ . Porém também podem estar relacionados a outras fases formadas nas composições.

Não foi detectado visualmente o aumento da quantidade de fase monoclinica, o que indicaria a presença de fase tetragonal metaestável.

#### **4.1.4. Análise por Microscopia Quantitativa**

##### **4.1.4.1. Área e tamanhos dos grãos**

As figuras 4.40-a, 4.41-a, 4.42-a e 4.43-a, respectivamente, mostram as fotomicrografias das composições 14,5 MBP, 16 MBP e 17,5 MBP sinterizadas ao ar e da composição 14,5 MBP sinterizada a vácuo. Um processamento digital feito sobre essas imagens resultou, respectivamente, nas figuras 4.40-b, 4.41-b, 4.42-b e 4.43-b sobre as quais se pode definir a distribuição da área superficial ( $\mu\text{m}^2$ ) e de tamanhos dos grãos ( $\mu\text{m}$ ) resultantes nas amostras cerâmicas. Todo processamento foi realizado na plataforma de domínio público Image J (RASBAND, 1997-2012).

A composição 14,5 MBP foi a única composição sinterizada a vácuo onde foi possível observar os contornos de grão e por isso as análises de área superficial, tamanhos de grão e razão de aspecto foram realizadas somente para esta composição, porém com ampliação de 4000x.

A variação nas formas e nos tamanhos de grãos é nítida ao observar a figura 4.40 a 4.43 Podemos observar grãos pequenos e grandes, com tendência a circularidade ou ao alongamento.

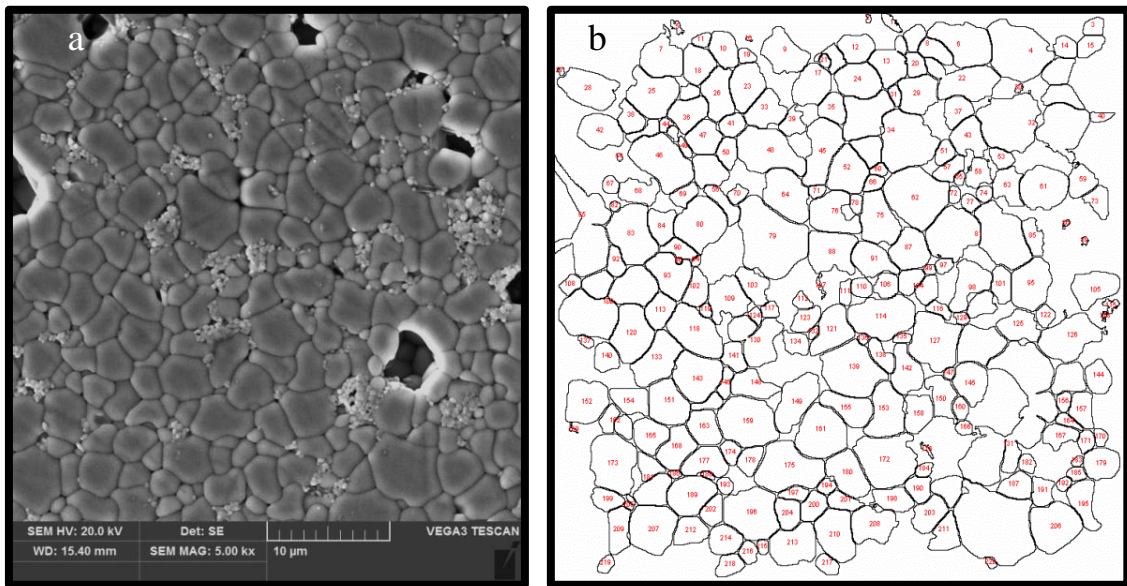


Figura 4.40 - a) Fotomicrografia da composição 14,5 MBP sinterizada ao ar; b) resultado do processamento da fotomicrografia para análise de área superficial e tamanho de grão.

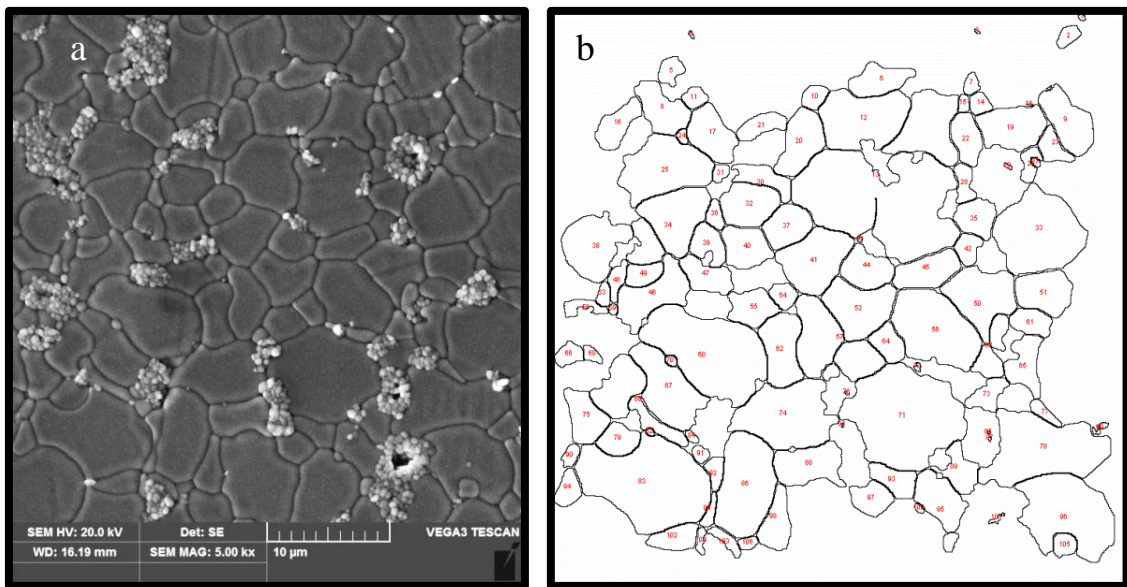


Figura 4.41 - a) Fotomicrografia da composição 16 MBP sinterizada ao ar; b) resultado do processamento da fotomicrografia para análise de área superficial e tamanho de grão.

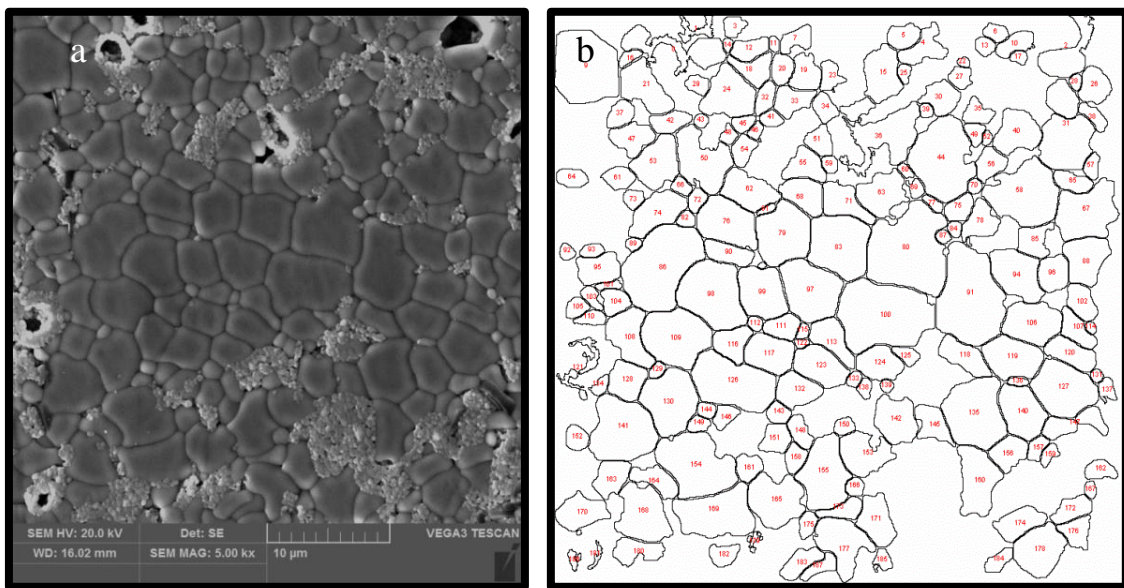


Figura 4.42– a) Fotomicrografia da composição 17,5 MBP sinterizada ao ar; b) resultado do processamento da fotomicrografia para análise de área superficial e tamanho de grão.

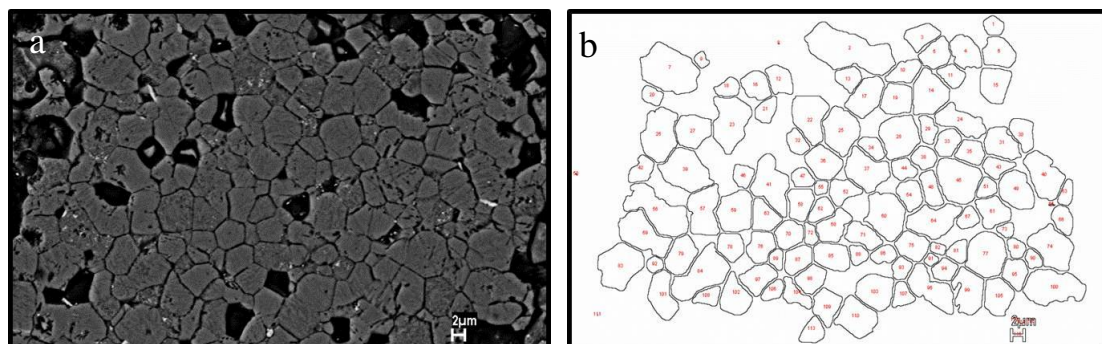


Figura 4.43 – a) Fotomicrografia da composição 14,5 MBP sinterizada a vácuo; b) resultado do processamento da fotomicrografia para análise de área superficial e tamanho de grão.

As figuras 4.44 a 4.47 apresentam os gráficos da distribuição de área superficial e de tamanho de grão destas composições.



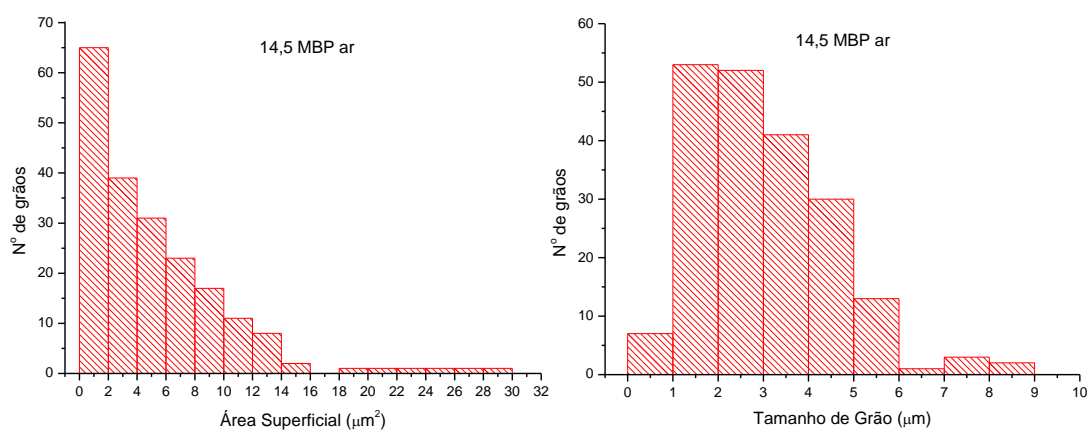


Figura 4.44 – Distribuição de tamanhos de área superficial e de tamanhos de grão da composição 14,5 MBP sinterizada ao ar, num total de 202 grãos analisados.

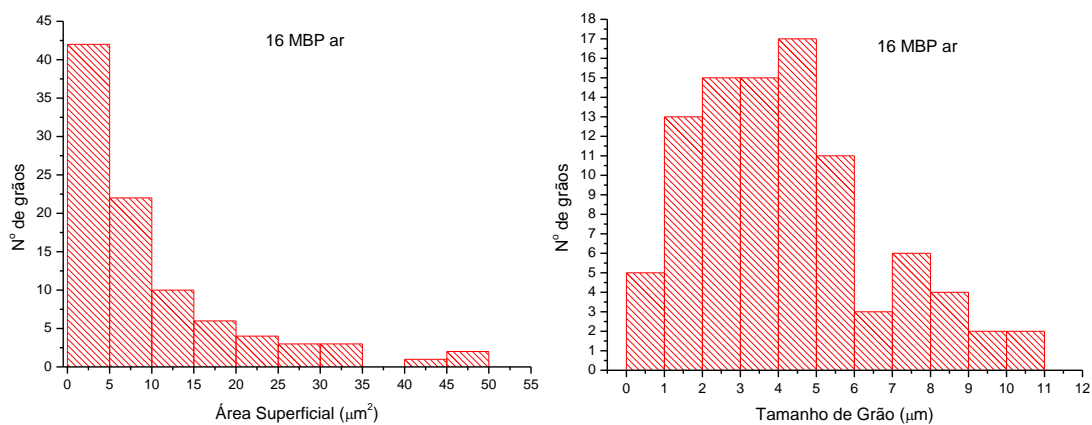


Figura 4.45 – Distribuição de tamanhos de área superficial e de tamanhos de grão da composição 16 MBP sinterizada ao ar, num total de 93 grãos analisados.

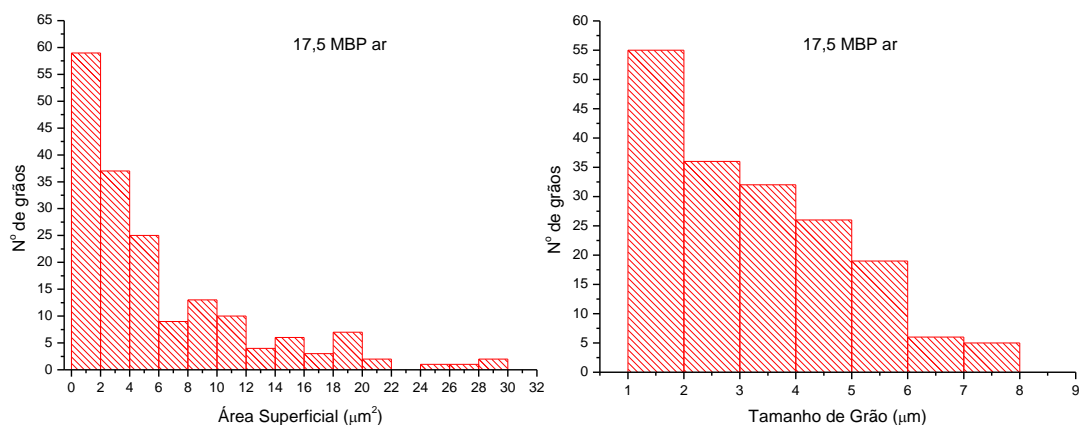


Figura 4.46 – Distribuição de tamanhos de área superficial e de tamanhos de grão da composição 17,5 MBP sinterizada ao ar, num total de 179 grãos analisados.

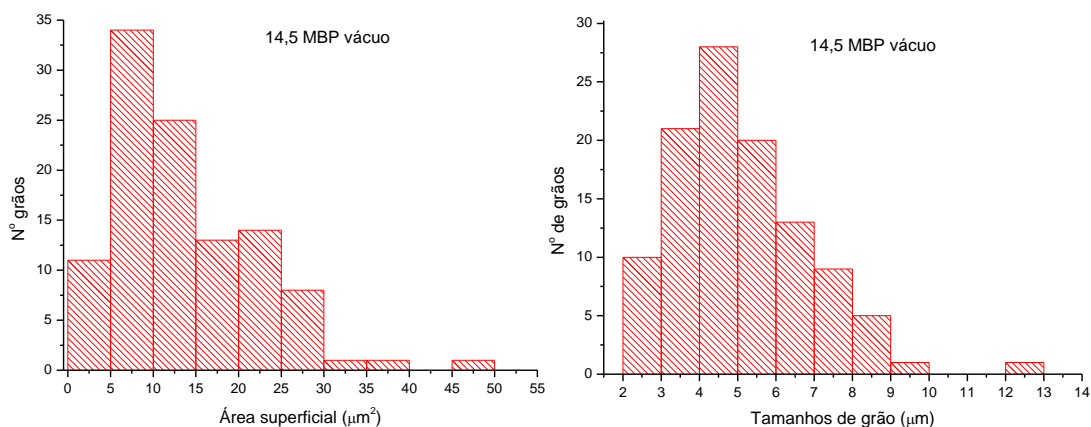


Figura 4.47 – Distribuição de tamanhos de área superficial e de tamanhos de grão da composição 14,5 MBP sinterizada a vácuo, num total de 108 grãos analisados.

As porcentagens das faixas dos valores de área superficial e de tamanho de grão das amostras 14,5 MBP, 16 MBP e 17,5 MBP sinterizadas a pressão atmosférica são apresentados na tabela 4.12.

Na região analisada da composição 14,5 MBP, figuras 4.40 –a e b e 4.44, a distribuição dos tamanhos de grão apresentou uma tendência de menores tamanhos de grão em relação as outras duas composições, sendo que aproximadamente 55 % dos grãos tem tamanho entre 0 e 3  $\mu\text{m}$ .

A área superficial, dentro da região analisada, tende a ser menor em relação às outras duas composições. Aproximadamente 92 % dos grãos tem área superficial menor que 12  $\mu\text{m}^2$ .

Tabela 4.12 – Porcentagens da distribuição de tamanhos de grão e área superficial das composições sinterizadas ao ar e a vácuo.

Faixas	14,5 MBP	16 MBP	17,5 MBP	14,5 MBP vácuo
Tamanho de Grão (%)				
0 a 3 $\mu\text{m}$	55	35	50*	9**
3 a 6 $\mu\text{m}$	42	46	44	64
6 a 9 $\mu\text{m}$	3	15	6	25
9 a 12 $\mu\text{m}$	0	4	0	1
12 a 15 $\mu\text{m}$	0	0	0	1
Área Superficial (%)				
0 a 6 $\mu\text{m}^2$	67	52	68	16***
6 a 12 $\mu\text{m}^2$	25	24	18	39
12 a 18 $\mu\text{m}^2$	5	10	7	18
18 a 24 $\mu\text{m}^2$	1,50	5	5	14
24 a 30 $\mu\text{m}^2$	1,50	3	2	10
30 a 36 $\mu\text{m}^2$	0	3	0	1
36 a 42 $\mu\text{m}^2$	0	1	0	1
42 a 50 $\mu\text{m}^2$	0	2	0	1

\* 1 a 3  $\mu\text{m}$ ; \*\* 2 a 3  $\mu\text{m}$ ; \*\*\* 2 a 6  $\mu\text{m}^2$ .

As análises indicaram uma tendência de aumento do tamanho de grão, e isto é observado visualmente tanto na figura 4.41 como na figura 4.45.

Aproximadamente 46 % dos grãos estão entre 3 e 6  $\mu\text{m}$ . Essa tendência de aumento no tamanho dos grãos também pode ser constatado no menor número de grãos em uma mesma área imageada (todas as imagens foram feitas com ampliação de 5000x, a exceção da figura 4.43).

Também houve aumento na distribuição da área superficial, onde pode-se observar grãos com área superficial de aproximadamente 50  $\mu\text{m}^2$ . A área superficial mostra que aproximadamente 52 % dos grãos são menores que 6  $\mu\text{m}^2$ .

As figuras 4.42-a e b apresentam a fotomicrografia da composição 17,5 MBP e a figura 4.46 apresenta o resultado do processamento realizado para análise de área superficial e tamanho de grão.

A região analisada desta composição apresentou similaridade com a região analisada na composição 14,5 MBP.

Aproximadamente 51 % dos grãos possuem tamanhos entre 1 e 3  $\mu\text{m}$ , porém se diferencia das outras duas composições quanto a existência de grãos com tamanhos abaixo de 1  $\mu\text{m}$ .

Aproximadamente 68 % dos grãos são menores que 6  $\mu\text{m}^2$ . Porém 14 % dos grãos têm área superficial acima de 12  $\mu\text{m}^2$ , enquanto a composição 14,5 MBP possui 8 % dos grãos e a composição 16 % mol possui 24 % dos grãos acima deste valor.

As figuras 4.43-a e b apresentam a fotomicrografia da composição 14,5 MBP sinterizada a vácuo e a figura 4.47 apresenta o resultado do processamento realizado para análise de área superficial e tamanho de grão.

A região analisada indica uma tendência de aumento de tamanho de grão, apresentando aproximadamente 64 % dos grãos com tamanho entre 3 e 6  $\mu\text{m}$ , o que resultou num aumento do tamanho de grão médio.

A análise de área superficial também aponta para a tendência de aumento, com 39 % dos grãos com área superficial entre 6 e 12  $\mu\text{m}^2$ .

Estes resultados indicam que existe uma tendência de aumento dos tamanhos de grão em relação às composições sinterizadas ao ar, apesar de não obtermos estes resultados para as outras duas composições e de não obtermos ataque nas regiões onde estão localizadas outras fases.

#### **4.1.4.2. Morfologia dos Grãos**

As figuras 4.48-a,b,c e d apresentam os gráficos de razão de aspecto das composições sinterizadas ao ar e a vácuo e a tabela 4.13 apresenta um resumo da distribuição de razão de aspecto dos grãos das composições sinterizadas ao ar e a vácuo.

Os grãos com razão de aspecto maior do que 2 são denominados grãos alongados, enquanto que grãos com razão de aspecto menor do que 2 são denominados grãos equiaxiais e possuem contornos irregulares e curvos (LEE, 1994).

Pode-se observar nos gráficos da figura 4.48 e na tabela 4.13 que a composição 14,5 MBP apresentou maior quantidade de grãos próximos a 1, o que indica que esta composição apresenta a grande parte dos grãos com tendência a circularidade e a menor quantidade de grãos alongados.

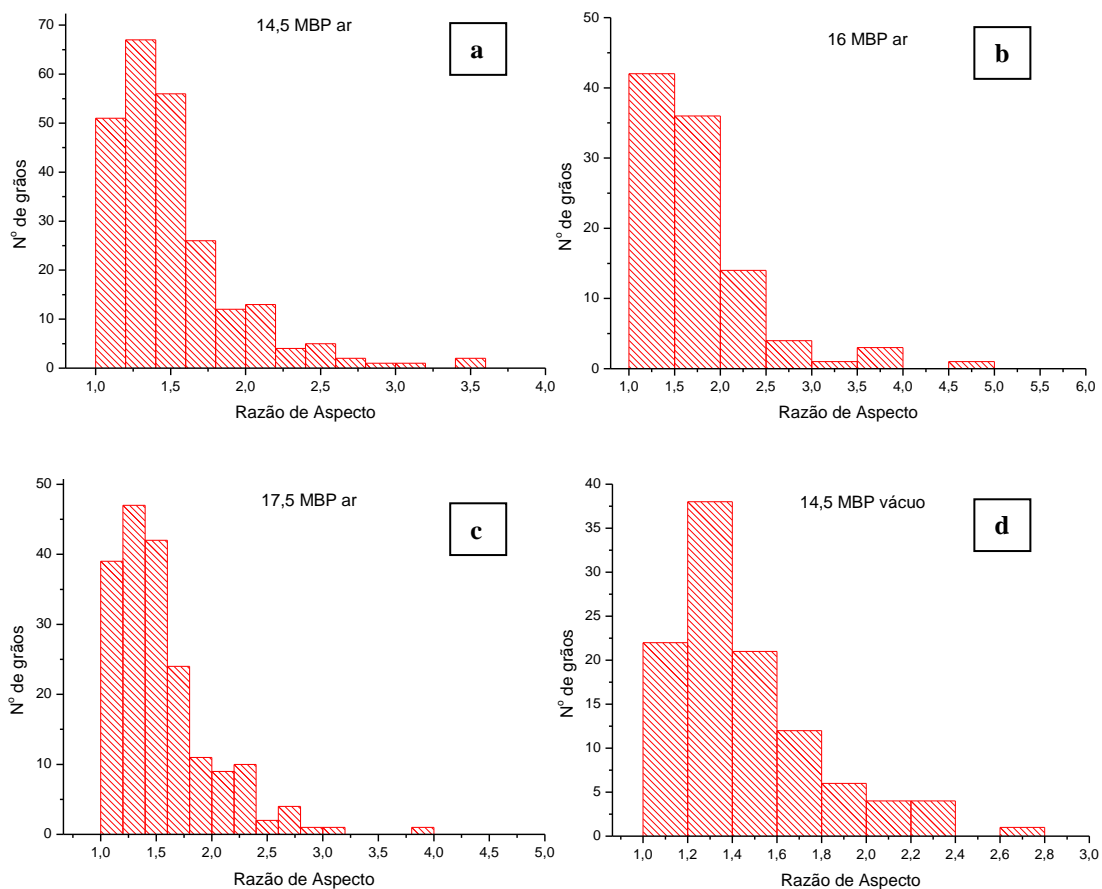


Figura 4.48 – Gráficos da distribuição da razão de aspecto das composições: a) 14,5 MBP ar; b) 16 MBP ar; c) 17,5 MBP ar e d) 14,5 MBP vácuo.

Tabela 4.13 – Porcentagens da distribuição de razão de aspecto dos grãos das composições sinterizadas ao ar e a vácuo.

Faixas	14,5 MBP	16 MBP	17,5 MBP	14,5 MBP vácuo
Razão de Aspecto (%)				
1,00 a 1,50	63	41	56	64
1,50 a 2,00	25	36	29	28
2,00 a 2,50	9	14	11	7
2,50 a 3,00	2	4	3	1
3,00 a 3,50	1	1	0,50	0
3,50 a 4,00	0	3	0,50	0
4,00 a 4,50	0	1	0	0

As composições 16 MBP e 17,5 MBP apresentaram também grande parte dos grãos com tendência a circularidade, porém a porcentagem de grãos acima de 2 é maior que na composição 14,5 MBP.

Comparando a massa específica relativa obtida na tabela 4.7, observa-se que a composição 16 MBP obteve a melhor densificação, provavelmente pela maior porcentagem de grãos com formas mais alongadas, o que pode ter ocasionado melhora no empacotamento dos grãos e conseqüentemente na densificação da cerâmica.

Grãos com altos valores de razão de aspecto conferem alta tenacidade à fratura à cerâmica, enquanto que a alta resistência do material está relacionada com menores tamanhos de grão independentemente da forma (LEE, 1994).

Os grãos crescem pelo movimento dos contornos de grão. A diferença de energia livre do material nos dois lados do contorno de grão é a força motriz que faz com que os contornos se movam através dos seus centros de curvatura pela difusão de átomos através deles. Reduzindo a área do contorno de grão pelo crescimento do grão diminui a energia do sistema para um estado mais estável (LEE, 1994).

Grãos que possuem até seis lados têm contornos de grão côncavos e tendem a permanecerem menores, pois a energia é igual nestas direções. Grãos com mais de seis lados tem contornos de grão convexos e tendem a se tornarem maiores, pois a energia é diferente nestas direções o que faz com que os contornos se movam e cresçam em direções diferentes dependendo do número de lados que vão adquirindo durante o crescimento, e conseqüentemente, mudando a forma do grão.

As figuras 4.49 a 4.51 apresentam as fotomicrografias das três composições com ampliação de 2.000x.

Outro fator que influencia nos tamanhos de grão é a presença de poros e de segunda fase, pois ajudam a ancorar os grãos impedindo o crescimento dos mesmos.

A tabela 4.3 apresenta os valores de porosidade para estas três composições, onde podemos observar que a composição 16 MBP apresentou a menor porosidade. Através das figuras 4.49 a 4.51 podemos observar que, apesar dos arrancamentos obtidos durante a etapa de lixamento e polimentos, esta composição apresentou a menor porosidade, o que pode também ter influenciado no ancoramento dos grãos.

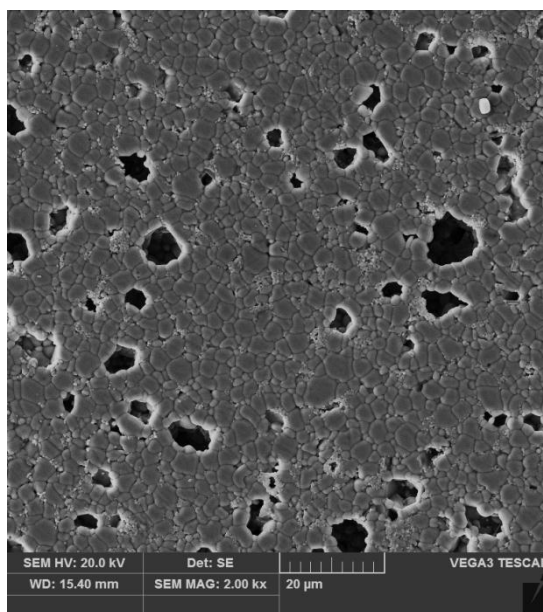


Figura 4.49 – Fotomicrografia da composição 14,5 MBP sinterizada a pressão ambiente, com ampliação de 2.000x.



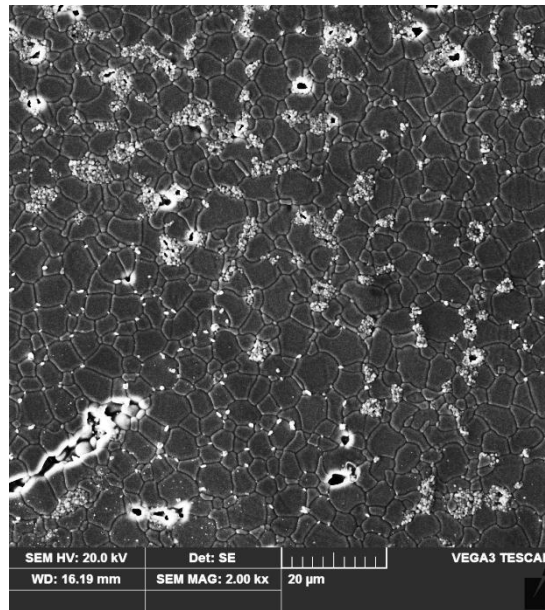


Figura 4.50 – Fotomicrografia da composição 16 MBP sinterizada a pressão ambiente, com ampliação de 2.000x.

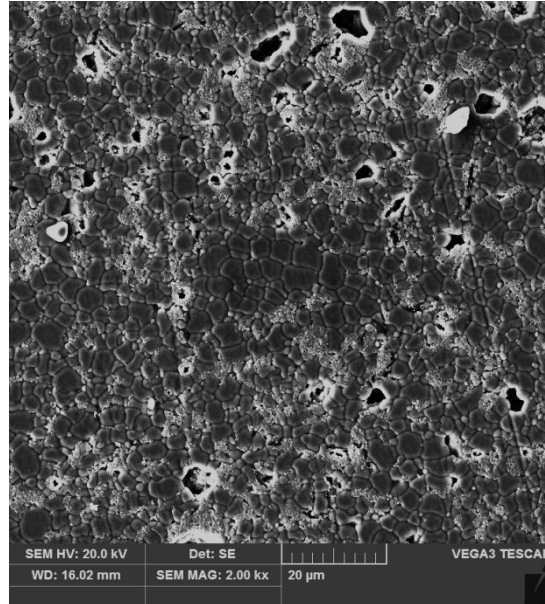


Figura 4.51 – Fotomicrografia da composição 17,5 MBP sinterizada a pressão ambiente, com ampliação de 2.000x.

A presença de segunda fase também pode ter influenciado este crescimento anormal dos grãos. Na composição 14,5 MBP a segunda fase  $m\text{-YNbO}_4$  apresenta-se em pequenas colônias de grãos e melhor distribuída na superfície analisada, ajudando na obtenção do menor tamanho de grão médio, assim como na composição 17,5 MBP, apesar de que nesta composição foi observada a formação de maiores colônias de grãos desta fase.

A composição 16 MBP também apresentou maiores colônias de grãos de  $m\text{-YNbO}_4$ , porém aparecem regiões da superfície analisada quase sem ou com poucas colônias de grãos desta fase, o que também pode ter influenciado o aumento do tamanho médio de grão desta composição.

Também, pode-se observar que na região analisada para a composição 14,5 MBP sinterizada a vácuo, figura 4.43-a, a segunda fase obtida se caracteriza pela maior concentração de Y, que será apresentada na figura 4.56. Porém outras fases estão presentes em outras regiões densas, o que mostra que não existe uniformidade na distribuição de fases, mesmo na região mais densa, o que pode interferir no tamanho e na forma dos grãos.

Os gráficos destas análises indicam que a maior parte dos grãos possuem formas mais circulares do que alongadas.

No gráfico da razão de aspecto, figura 4.48-d e na tabela 4.13, 64 % dos grãos estão entre 1,0 e 1,5. A circularidade ficou um pouco acima do valor obtido para a composição 14,5 MBP sinterizada ao ar, porém a maior densificação, a maior área superficial e o maior tamanho de grão conferiram maior microdureza para essa cerâmica.

#### **4.1.4.3. Análise composicional por EDS**

A figura 4.52 apresenta as análises realizadas por EDS da composição 14,5 MBP sinterizada ao ar em 1550 °C. Os grãos menores são grãos da fase

YNbO<sub>4</sub> em solução sólida com a zircônia, apresentando concentração atômica acima de 35 % de ítrio e de nióbio.

Os grãos com maior porcentagem atômica de zircônia apresentaram concentrações próximas da equimolaridade. Também foram observados grãos muito finos e alongados de zircônia com concentrações próximas da equimolaridade.

Assim como foi observado nas análises de difração de raios X, alguns grãos de zircônia apresentaram concentração de Y e Nb próximas a 13 %. No entanto, outros apresentaram concentração atômica acima de 18 %.

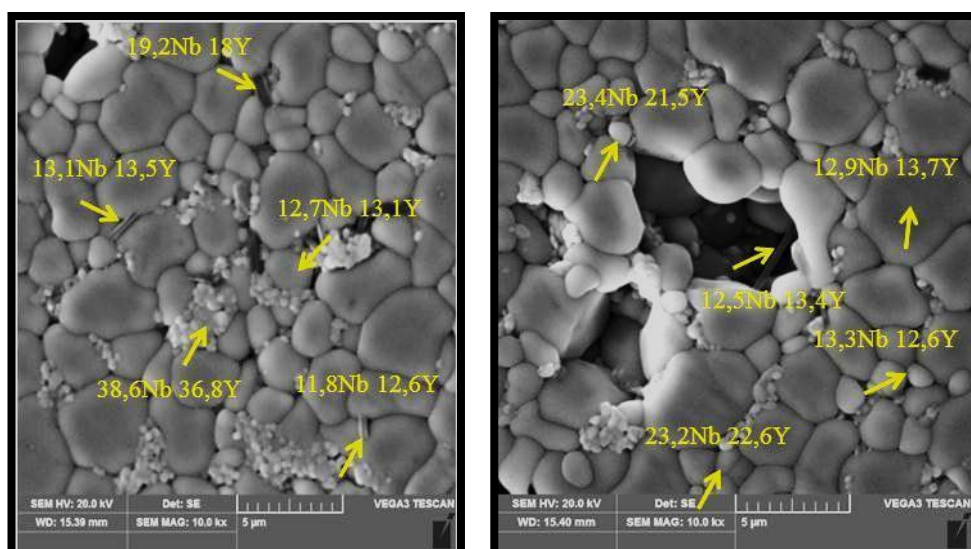


Figura 4.52 – Fotomicrografias analisadas por EDS da composição 14,5 MBP sinterizada ao ar em 1550 °C.

A figura 4.53 apresenta os resultados das análises por EDS das composições 16 MBP e 17,5 MBP sinterizadas ao ar em 1550 °C.

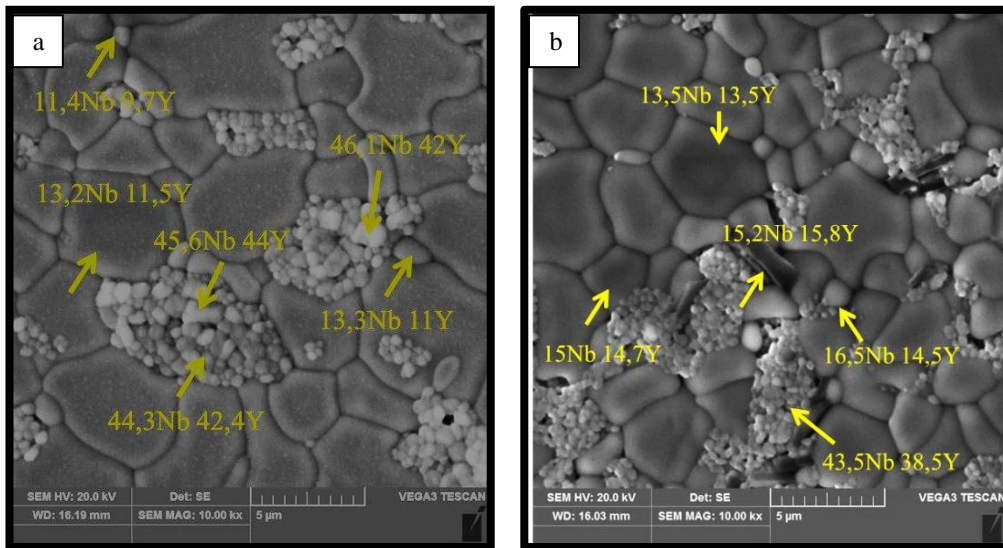


Figura 4.53 – Fotomicrografias das composições sinterizadas ao ar em 1550 °C: a) 16 MBP; b) 17,5 MBP; analisadas por EDS.

A composição 16 MBP foi a que obteve resultados mais distantes da equimolaridade. Assim como na composição 14,5 MBP, observa-se a formação de grãos menores de  $\text{YNbO}_4$  em solução sólida com a zircônia. Não foram observados grãos com maior porcentagem de ítrio o que poderia indicar a presença de  $\text{Y}_3\text{NbO}_7$ .

Pode-se observar na figura 4.53-b que a composição 17,5 MBP foi a que melhor apresentou a equimolaridade dos grãos, e como na composição 14,5 MBP, grãos alongados e finos também foram detectados.

As figuras 4.54 a 4.56 apresentam as análises obtidas para a composição 14,5 MBP sinterizada a vácuo em 1650 °C.

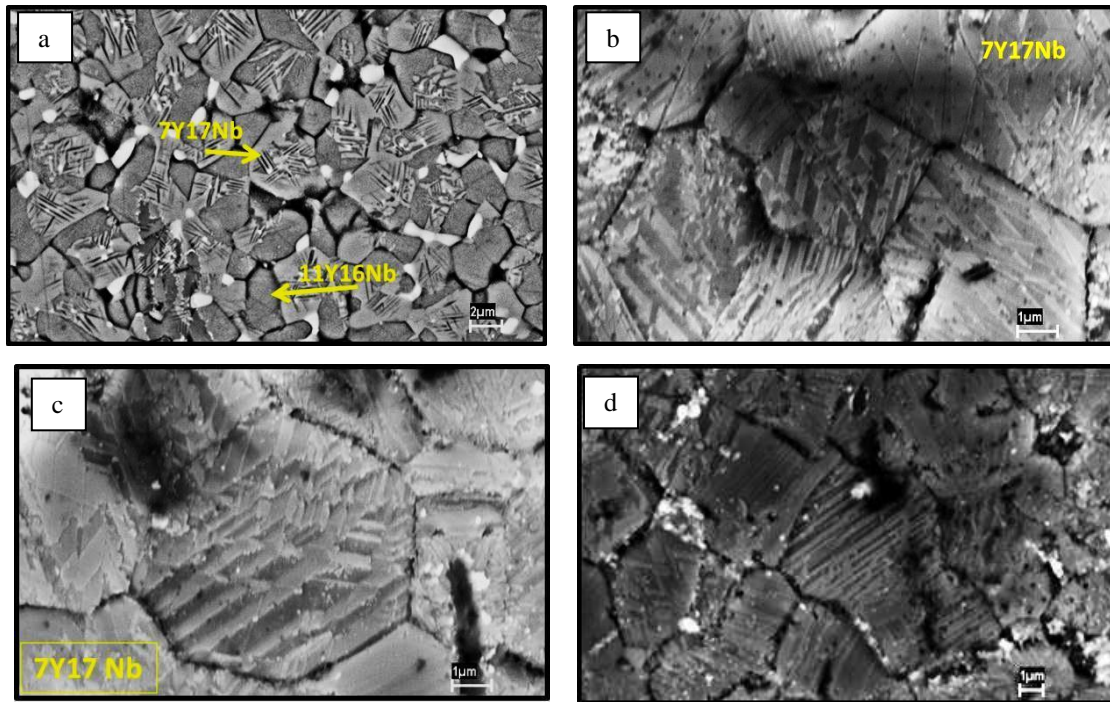


Figura 4.54 – Fotomicrografias da composição 14,5 MBP sinterizada a vácuo em 1650 °C onde se observa as fases obtidas, os domínios revelados e as concentrações de Y e Nb.

Nas amostras sinterizadas a vácuo, duas regiões podem ser observadas. Uma região densa e outra região porosa. Para a análise de tamanho de grão somente foi utilizada a região densa, pois foi a única região onde se observa os grãos atacados quimicamente.

Na região densa pode-se observar a formação de dois tipos de grão com maior concentração de nióbia. Porém os grãos com superfícies mais lisa e mais escura possuem maior concentração de Y e os grãos com superfície mais clara possui menor concentração de Y.

Nos grãos com menor concentração de Y observa-se a formação de domínios revelados pelo ataque químico. Nas figuras 4.54 - a e 4.54 - d o ataque químico foi realizado com tempo de 8 minutos, e nas figuras 4.54 - b e 4.54 - c o ataque foi realizado com tempo de 18 minutos.

Podemos observar na figura 4.55 a formação de grãos com maior concentração de Y, entre 24 % e 44 %.

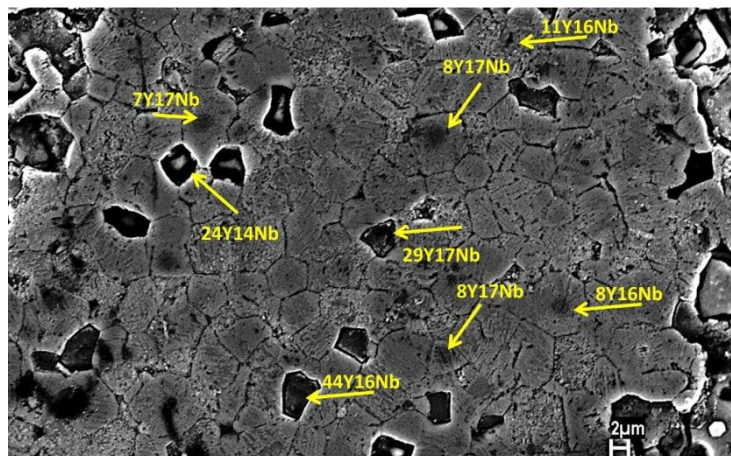


Figura 4.55 – Fotomicrografia da composição 14,5 MBP sinterizada a vácuo em 1650 °C onde se observa as fases obtidas e os domínios revelados por ataque com HF e respectivas porcentagens atômicas obtidas por EDS.

Na figura 4.56 pode-se observar a formação das fases obtidas e os domínios dos grãos com menor concentração de Y.

As figuras 4.57 a 4.59 apresentam as fotomicrografias da composição 16 MBP sinterizada a vácuo em 1650 °C e as respectivas concentrações de Y e Nb. Novamente se observam os domínios apresentados pela composição 14,5 MBP.

Nesta composição a concentração de Nb nos grãos diminui de aproximadamente 17 % da composição 14,5 MBP para aproximadamente 10 %, enquanto a concentração de Y se mantém abaixo e acima de 10 %, com um dos grãos analisados com composição equimolar (8Y8Nb – figura 4.58 – b).

Essa variação mostra que nesta composição a concentração dos grãos se aproxima da equimolaridade.

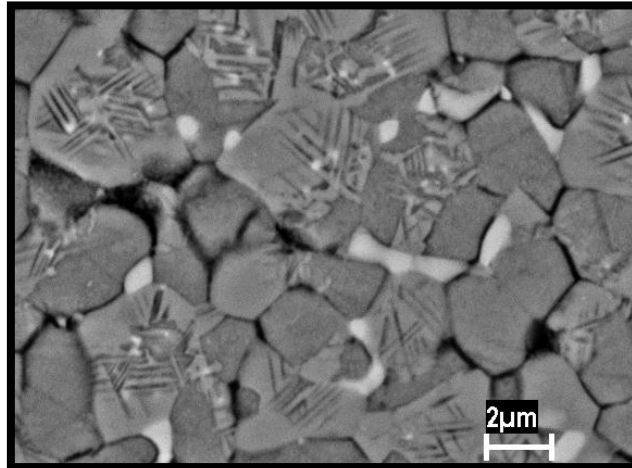


Figura 4.56 – Fotomicrografia da composição 14,5 MBP sinterizada a vácuo em 1650 °C onde se observa as fases obtidas e os domínios revelados por ataque com HF.

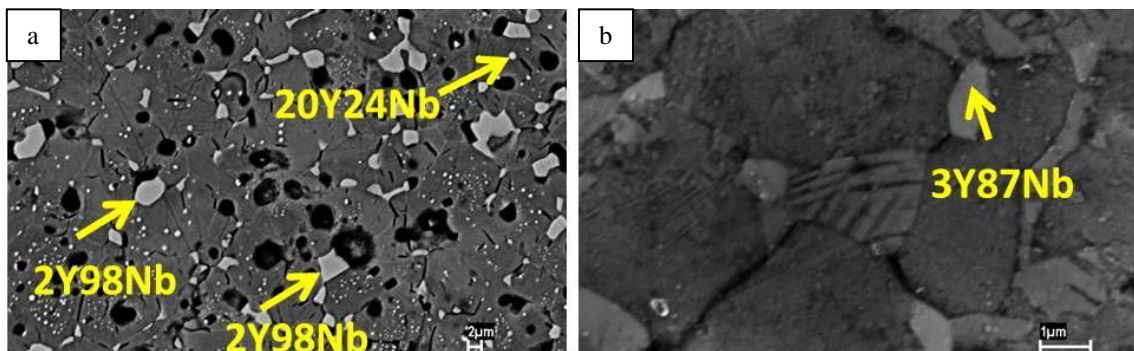


Figura 4.57 – Fotomicrografia da composição 16 MBP sinterizada a vácuo em 1650 °C onde se observa as fases obtidas, os domínios revelados e as concentrações de Y e Nb.

Também é possível observar nas figuras 4.57 – a e b e na figura 4.59 – b a formação de grãos com maior quantidade de Y e Nb (20 a 25 %) e grãos com concentração de Nb acima de 80 %.

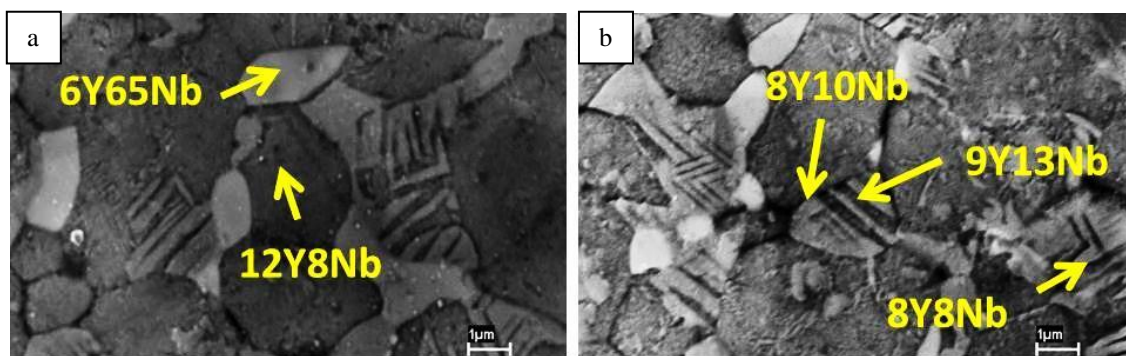


Figura 4.58 – Fotomicrografia da composição 16 MBP sinterizada a vácuo em 1650 °C onde se observa as fases obtidas, os domínios revelados e as concentrações de Y e Nb.

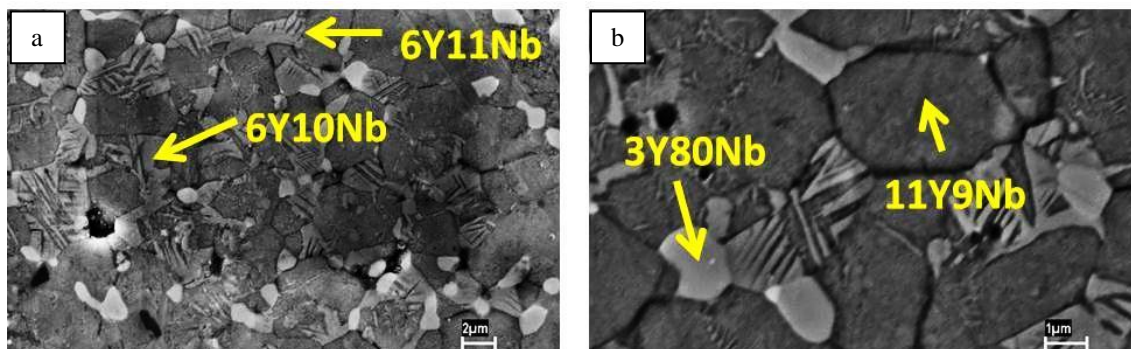


Figura 4.59 – Fotomicrografia da composição 16 MBP sinterizada a vácuo em 1650 °C onde se observa as fases obtidas, os domínios revelados e as concentrações de Y e Nb.

A figura 4.60 apresenta as fotomicrografias da composição 17,5 MBP sinterizada a vácuo em 1650 °C com as respectivas análises por EDS dos grãos.



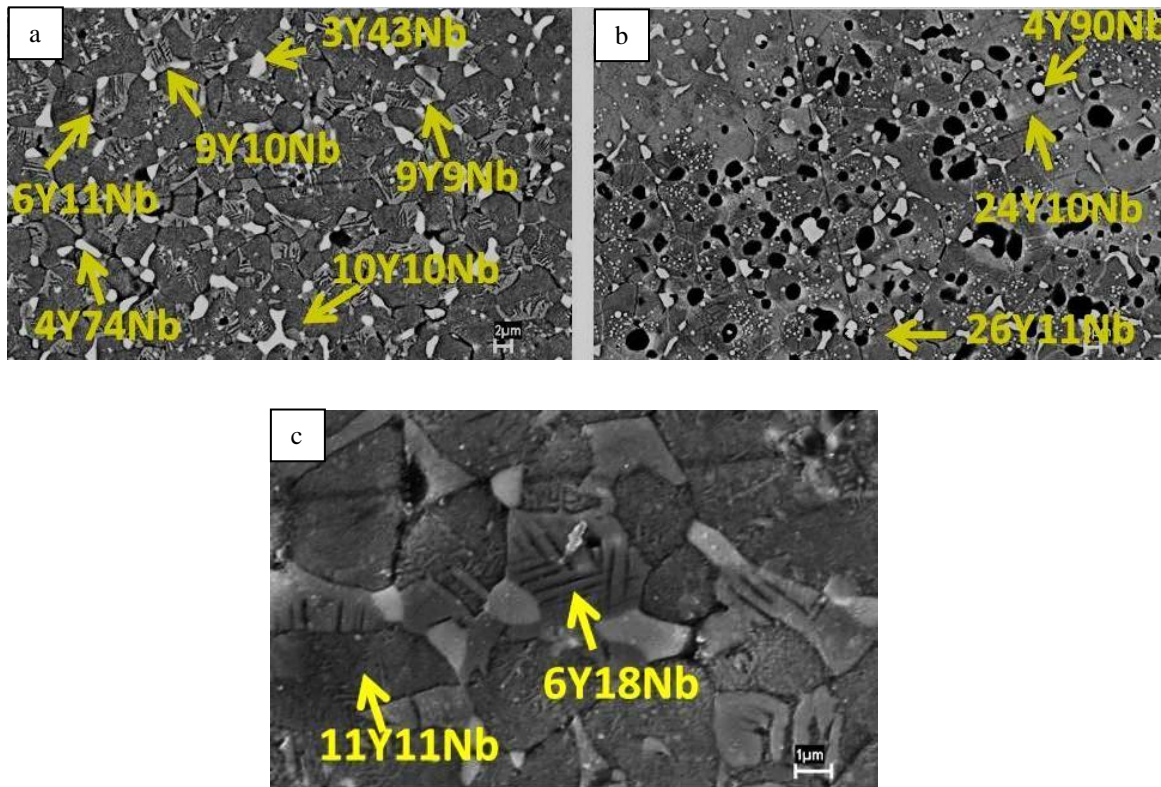


Figura 4.60 – Fotomicrografia da composição 17,5 MBP sinterizada a vácuo em 1650 °C onde se observa as fases obtidas, os domínios revelados e as concentrações de Y e Nb.

Nesta composição foi encontrada maior quantidade de grãos com concentração equimolar ou próximos da equimolaridade, grãos com maior concentração de Y (aproximadamente 25 %) e grãos com maior concentração de Nb (acima de 70 %).

Comparando as fotomicrografias das composições sinterizadas a vácuo com as fotomicrografias das figuras 4.61 e 4.62, podemos observar a semelhança das estruturas obtidas com as estruturas da fase  $t'$  encontradas na literatura (SHEU et al, 1992; HEUER et al, 1987).

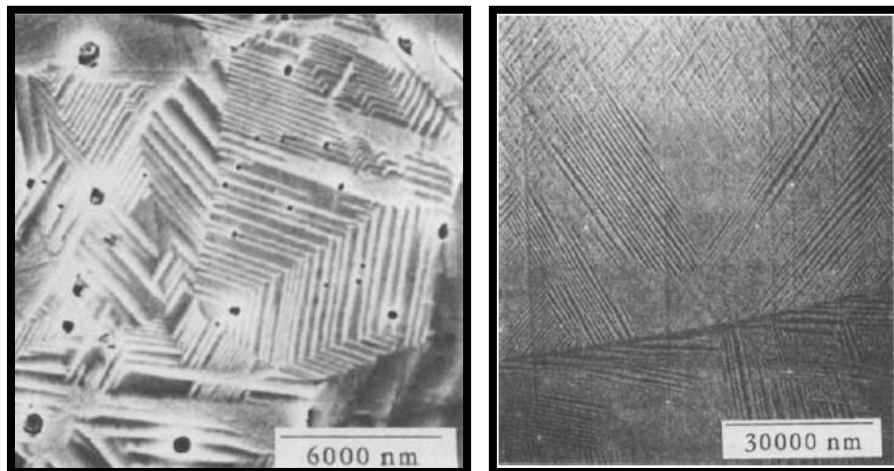


Figura 4.61 – Fotomicrografias obtida por SHEU et al (1992) através de análise por MEV onde observa-se a formação de fases  $t'$ .

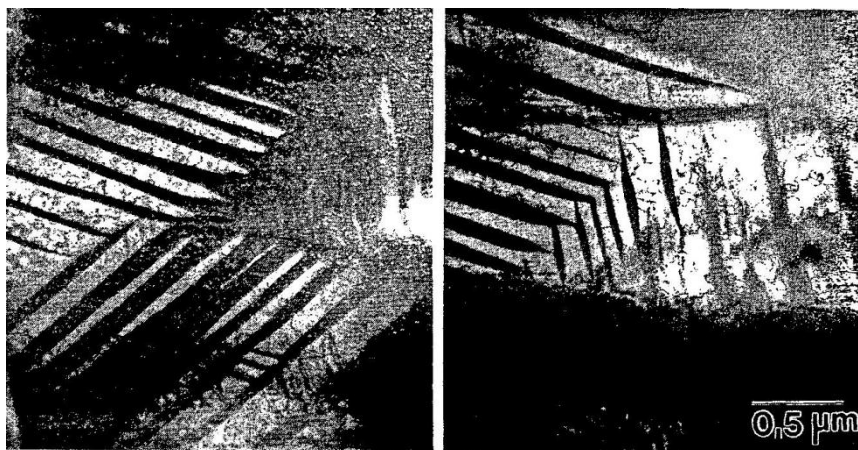


Figura 4.62 – Imagens de MET de domínios da fase  $t'$ -zircônia de composição 8 YSZ e tratada termicamente em 1400 °C por 4 horas e rápido resfriamento.

Fonte: Heuer et al (1987)

A presença de fases de zircônia com diferentes concentrações de Y sugere a presença dos diferentes polimorfos desta cerâmica, como a monoclinica, tetragonal e cúbica, fase  $\delta$ , e outras.

A sinterização de cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina em temperaturas de predomínio de fases cúbicas e posterior resfriamento para temperatura ambiente gera fases de zircônia cúbica com alta concentração de Y e fases de zircônia tetragonal com baixa concentração de Y. A fase tetragonal também pode originar, além da fase de baixa concentração de Y, fase de alta concentração de Y.

Porém pode-se observar a formação de distintas fases de zircônia com grande variação de Y e Nb e a determinação destas fases somente seria possível através de análises por microscopia eletrônica de transmissão.

#### **4.1.5. Propriedades Mecânicas**

A tabela 4.14 apresenta os resultados obtidos de microdureza Vickers, tenacidade à fratura por indentação e por entalhe, flexão em 4 pontos em temperatura ambiente e em 1250 °C.

##### **4.1.5.1. Microdureza Vickers**

A microdureza, segundo Lee (LEE, 1994) é inversamente proporcional ao tamanho de grão, ou seja, quanto menor o tamanho de grão, maior a microdureza do material.

O contorno de grão é uma região de menor densificação que o grão e pode conter composição química e microdureza diferente do grão. Quanto menor o tamanho de grão, maior a área total de contornos de grão presentes na amostra. Ao contrário, quanto maior o tamanho de grão menor a área total de contornos de grão e maior área superficial dos grãos (LEE, 1994; CARTER; NORTON, 2007).

Tabela 4.14 – Microdureza Vickers, tenacidade à fratura e tensão de ruptura das composições sinterizadas ao ar e a vácuo.

Hv GPa	$\Gamma$ J/m <sup>2</sup>	K <sub>1C</sub> (P) MPa. $\sqrt{m}$	K <sub>1C</sub> (RM) MPa. $\sqrt{m}$	K <sub>1C</sub> (Ent) MPa. $\sqrt{m}$	$\sigma$ (25) MPa	$\sigma$ (1250) MPa
<b>14,5 % mol Ar</b>						
8,59±0,65	62±25	3,75±0,63	3,15±0,08	2,88±0,43	148±15	28±5
<b>16 % mol Ar</b>						
9,56±0,95	64±10	4,42±0,31	4,55±0,98	3,33±0,63	131±16	57±13
<b>17,5 % mol Ar</b>						
9,32±0,74	58±37	3,37±0,42	3,16±0,52	2,76±0,33	133±17	63±6
<b>14,5 % mol Vácuo</b>						
14,54±0,60	38±5	3,30±0,48	3,05±0,43	-----	27±25	-----
<b>16 % mol Vácuo</b>						
12,83±0,89	24±14	2,51±0,47	1,62±0,33	-----	26±2	-----
<b>17,5 % mol Vácuo</b>						
14,75±0,78	52±13	3,50±0,72	3,44±0,95	-----	57±7	-----

Hv – Microdureza Vickers;  $\Gamma$ , K<sub>1C</sub> – tenacidade à fratura; P – Palmqvist; RM – radial mediana; Ent – Método SEVNB; 25 – ensaio de flexão em 4 pontos em temperatura ambiente; 1250 – ensaio de flexão em três pontos em alta temperatura (1250 °C).

Das composições sinterizadas ao ar, a composição 16 MBP apresentou maior valor de microdureza.

As propriedades obtidas nesta composição podem ajudar a explicar este resultado: a maior densificação, a menor porosidade, maior concentração de fase tetragonal, tamanho de grão e áreas superficiais maiores, conseqüentemente menor quantidade de contornos de grão.

A influência da densificação, da porosidade e da fase tetragonal nos maiores valores de microdureza é presumível, porém o comportamento dos contornos

de grão na identificação quanto a sua composição química e densificação necessitaria uma melhor análise.

Além disso, deve-se considerar a presença de outras fases que podem contribuir para a diminuição dos valores de microdureza devido a diferença de dureza entre elas.

Nesta composição, 16 MBP, e na composição 17,5 MBP, vimos que a segunda fase forma colônias de grãos distribuídas não uniformemente, como visto nas análises de MEV, ao contrário da composição 14,5 MBP onde obteve-se uma maior uniformidade da segunda fase, maior porcentagem de fase monoclinica e menor valor de microdureza.

Outro aspecto a ser observado é na comparação da razão de aspecto obtido por estas composições com os valores de microdureza. Observa-se uma tendência de aumento da dureza com o aumento da porcentagem de grãos alongados.

As composições sinterizadas a vácuo apresentaram nas análises de massa específica pelo método de Arquimedes maior densificação e menores porosidades, e provavelmente apresentam áreas superficiais e tamanhos de grão próximos aos resultados obtidos para a composição 14,5 MBP, pois os valores de microdureza estão acima dos resultados obtidos para as composições sinterizadas ao ar.

As medidas de microdureza para as amostras sinterizadas a vácuo foram realizadas na região densa, onde pode-se observar melhor a identificação, e não foram realizadas identificações nas regiões mais porosas ou com arrancamentos.

Aqui não se observa a tendência de aumento da microdureza com o aumento da fase tetragonal, mas uma maior dependência da densificação e porosidade obtidos após sinterização.

#### 4.1.5.2. Ensaio de Flexão

A figura 4.63 apresenta o gráfico de deformação x carga da composição 17,5 MBP sinterizada ao ar.

Segundo Lee (LEE, 1994), o tamanho de grão é um fator determinante para a tensão de fratura. Isso porque se o tamanho da falha contida no material for maior que o tamanho de grão, a formação de uma nova superfície (de fratura) necessita de uma energia de três a dez vezes maior que a energia necessária para a fratura de um grão, indicando que a microestrutura tem uma forte influência na energia de fratura.

Os resultados obtidos para a resistência a flexão em quatro pontos na temperatura ambiente das composições sinterizadas ao ar apresentaram maior dependência com o tamanho de grão. As composições 14,5 MBP e 17,5 MBP apresentaram os maiores valores de tensão de fratura e os menores valores de tamanhos de grão, ao contrário da composição 16 MBP (ver tabela 4.12).

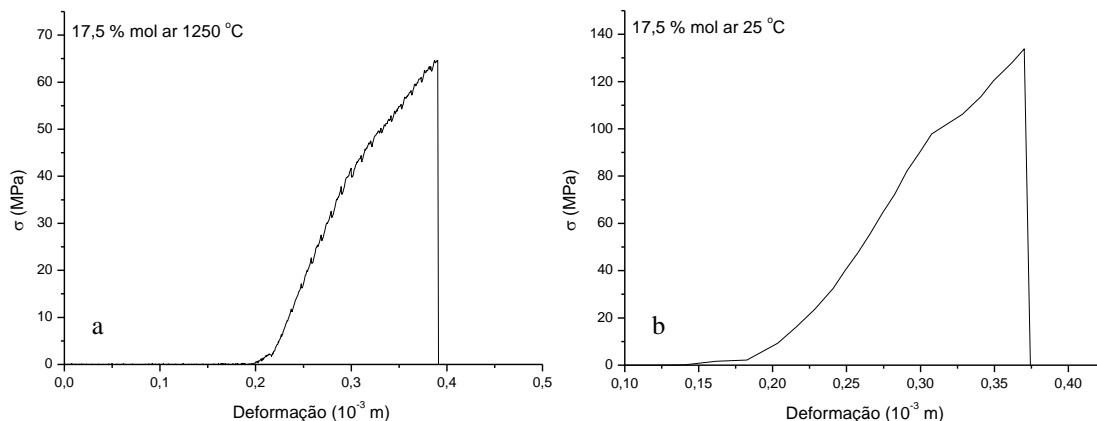


Figura 4.63 – Gráficos deformação x carga da composição 17,5 MBP sinterizada ao ar em 1550 °C: a) 1250 °C; b) 25 °C.

Como foi visto na figura 4.33, a composição 14,5 MBP apresentou transformação martensítica durante trabalho mecânico de superfície (retífica), o que indica que parte do valor de tensão de fratura obtido pode estar relacionada a esta transformação, enquanto que a composição 17,5 MBP não apresentou aumento da porcentagem de fase monoclinica após retífica.

Os valores de porosidade para as três composições estão baixos, sendo vistos nas fotomicrografias do item 4.1.4 a existência de pequenos poros presentes nos contornos dos grãos de zircônia, não sendo observados poros intragranulares. Também foram observados poros nos contornos dos grãos das colônias de grãos de  $m\text{-YNbO}_4$  ou dentro das colônias. Além disso, os valores de porosidade obtidos para estas composições pelo método baseado no princípio de Arquimedes indicam a baixa porosidade existente.

A presença de segunda fase também é um fator que pode ter influenciado nos valores obtidos desta propriedade. Na composição 14,5 MBP, a segunda fase está melhor distribuída e em menor quantidade que nas outras composições (tabela 4.6).

Acredita-se que o principal fator que limitou os valores de tensão de ruptura para estas composições foi o tamanho de grão.

O tamanho médio de grão calculado para estas amostras ficaram em 3  $\mu\text{m}$  para as composições 14,5 MBP e 17,5 MBP e 4  $\mu\text{m}$  para a composição 16 MBP, considerando que as distribuições de tamanhos de grão não obtiveram simetria e que ocorre um deslocamento da média nestes casos. Entende-se que valores menores de tamanhos médios de grão e conseqüentemente de distribuição de tamanhos de grão são de grande importância em estudos futuros para aumento dos valores de tensão de fratura.

Nos ensaios de flexão em três pontos na temperatura de 1250 °C das composições sinterizadas ao ar os resultados mostraram diferenças quanto ao ensaio de flexão em temperatura ambiente.

Os resultados apontaram para o aumento do valor da tensão de ruptura em função do aumento da concentração de dopantes. Apesar do menor tamanho médio de grão, a composição 14,5 MBP apresentou o menor valor de tensão de ruptura, enquanto que com maiores concentrações de ítria e nióbia ocorreram o aumento da tensão de fratura.

A figura 4.64 apresenta os difratogramas dos pós das três composições na temperatura de 1200 °C entre  $25 < 2\theta > 35$ .

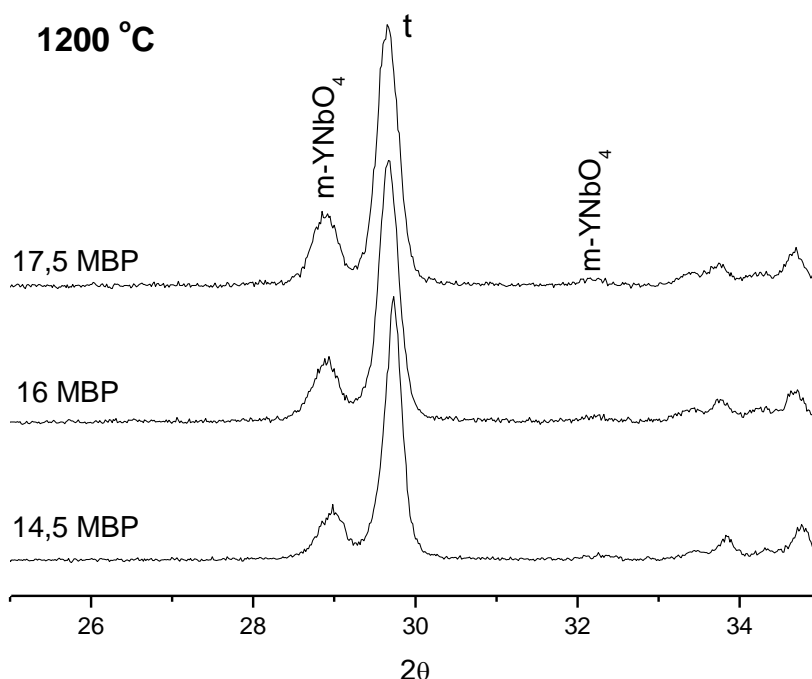


Figura 4.64 – Difratogramas dos pós das composições em 1200 °C.

Pode-se observar a não ocorrência dos dois picos de maior intensidade característicos da fase monoclinica, em 28° e 31°. Portanto, a fase monoclinica, presente nas três composições, em temperaturas acima de 1200 °C, se transforma totalmente em fase tetragonal.



Na literatura é encontrada esta diminuição da tensão de fratura para cerâmicas de zircônia com o aumento da temperatura até 800 °C, sendo relacionado este comportamento com o aumento da estabilidade da fase metaestável e com a diminuição do módulo de elasticidade (BIRKBY; STEVENS, 1996).

Como a composição 14,5 MBP apresentou pequena fração de fase tetragonal metaestável após retífica e que possivelmente essa porcentagem transformável tenha contribuído para o aumento de tensão de ruptura nos ensaios a temperatura ambiente, nos ensaios de tensão de ruptura em alta temperatura não houve contribuição relativa a transformação  $t \rightarrow m$ , podendo ter acarretado a diminuição desta propriedade.

A composição 16 MBP apresentou menor porcentagem de fases tetragonais metaestáveis após retífica, enquanto que na composição 17,5 MBP praticamente não houve alteração desta concentração.

Outra diferença entre estas composições está na densificação. As composições com maiores valores de tensão de fratura possuem maior densificação, presença de maior quantidade de grãos alongados que melhoram o empacotamento dos grãos, e maior porcentagem de fase tetragonal. Isso não ocorreu nos ensaios de flexão em temperatura ambiente, onde parece prevalecer o tamanho de grão e a porcentagem de fase tetragonal metaestável.

Porém a composição 17,5 MBP apresentou densificação relativamente igual a composição 16 MBP, porém com menor distribuição dos tamanhos de grão e conseqüentemente tamanho médio de grão menor, além de apresentar fase cúbica em baixa porcentagem.

Outro fator que influenciou nos baixos valores de resistência mecânica em alta temperatura foi a diminuição excessiva do módulo de elasticidade para estas três composições. A tabela 4.15 apresenta os valores calculados do módulo de elasticidade (E) para as composições 14,5 MBP, 16 MBP e 17,5 MBP. O módulo de elasticidade citado na literatura para a composição 16 YTaSZ é de

150 GPa (BHATTACHARYA et al, 2011a). Kim e Tien (1991) obtiveram para as composições de zircônia dopadas com 15 % mol, 16 % mol, 18 % mol e 20 % mol de  $YTaO_4$ , 140, 157, 152 e 144 GPa, respectivamente.

Tabela 4.15 – Módulo de Elasticidade (E) das composições sinterizadas ao ar.

14,5 % mol ar	16 % mol ar	17,5 % mol ar
<b>25 °C (GPa)</b>		
27 ± 4	32 ± 2	34 ± 4
<b>1250 °C (GPa)</b>		
9 ± 2	15 ± 1	15 ± 3

Quanto mais forte é a ligação química em um cristal, maior a tensão necessária para o aumento do espaçamento interatômico e conseqüentemente maior o valor do módulo de elasticidade. As propriedades elásticas num material policristalino dependem primariamente da composição química, da porosidade, da presença de segunda fase, não dependendo do tamanho de grão, mas sim de sua orientação cristalográfica, pois as cerâmicas do sistema cúbico são elasticamente anisotrópicas. Com o aumento da temperatura a expansão térmica aumenta a separação dos átomos e a força necessária para separá-los ainda mais é reduzida (LEE, 1994).

Os resultados obtidos indicam que com o aumento da concentração de dopantes ocorre um aumento do módulo de elasticidade tanto na temperatura ambiente como na temperatura de 1250 °C. Porém, tanto na temperatura ambiente quanto no aumento da temperatura, o módulo de elasticidade diminui consideravelmente em relação ao módulo de elasticidade citado para a composição 16 YTaSZ.

Li et al (1994c) obteve menor distância interatômica da ligação Nb – O (1,92 Å) em relação a distância interatômica da ligação Zr – O<sub>I</sub> (2,10 Å) quando adicionado em conjunto na estrutura da zircônia com o ítrio, obtendo uma

ligação mais forte e aumento da anisotropia e da tetragonalidade da zircônia. Vale mencionar que a distância da ligação Nb – O no óxido Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi determinado com 2,02 Å, e esta variação é resultado da mudança do número de coordenação 6 (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) para o 4 (NbO<sub>4</sub>). Ao contrário, a ligação Y – O variou de 2,28 Å no óxido Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para 2,32 Å na t-ZrO<sub>2</sub>.

Essas distâncias interatômicas obtidas na introdução dos íons Y<sup>3+</sup> e Nb<sup>5+</sup> na estrutura da zircônia são as mesmas encontradas no YNbO<sub>4</sub>, diminuindo a energia de deformação inerente a estrutura da zircônia, com o cátion Y<sup>3+</sup> distribuído randomicamente e o cátion Nb<sup>5+</sup> em posições próximas ao cátion Y<sup>3+</sup>. No entanto a distorção gerada pela adição de um cátion de menor raio iônico ao redor do cátion Y<sup>3+</sup> diminui com o aumento da concentração de YNbO<sub>4</sub>, enquanto que a distorção ao redor do cátion Nb<sup>5+</sup> aumenta com a concentração deste niobato (LI et al, 1994c).

Outro fato a ser estudado posteriormente são os fatores que influem na resistência dos materiais cerâmicos em alta temperatura, sendo importante o estudo da influência da atmosfera em que o material está sendo testado, se ela tende a atenuar ou ampliar uma falha preexistente no material. Neste caso, dois cenários são possíveis: o primeiro é a formação de uma camada de óxido na superfície tendendo a atenuar parcialmente a falha, resultando num aumento da resistência; o segundo é que a atmosfera ataca a superfície formando buracos em algumas áreas acarretando diminuição da propriedade (BARSOUM, 2003).

As composições sinterizadas a vácuo apresentaram problemas durante a sinterização por motivos desconhecidos, de modo que a densificação obtida para as barras de ensaio não obtiveram o mesmo grau de densificação que as pastilhas. A figura 4.65 apresenta as análises por líquidos penetrantes na composição 16 MBP sinterizadas ao ar e a vácuo para análise do grau de porosidade das barras utilizadas para ensaios de tensão de fratura e tenacidade à fratura.

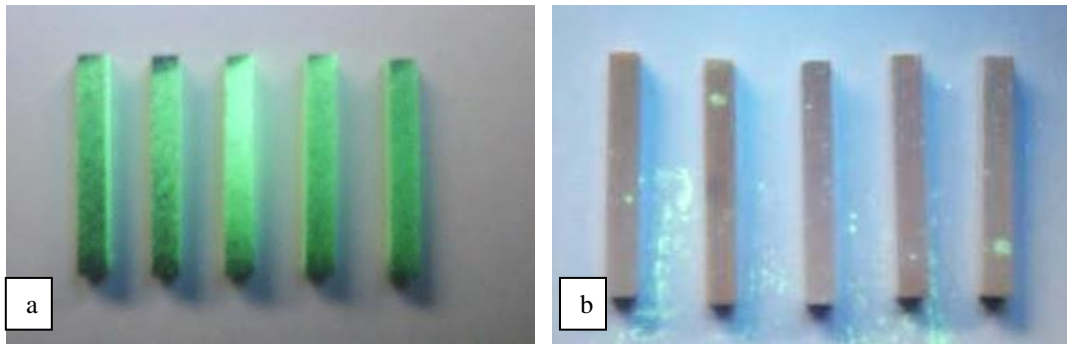


Figura 4.65 – Ensaio por líquidos penetrantes para observação do grau de porosidade dos CDP's utilizadas em ensaios de flexão e tenacidade, para a composição: a) 16 MBP sinterizada a vácuo em 1650 °C; b) 16 MBP sinterizada ao ar em 1550 °C.

A porosidade detectada nestes cdp's explica os baixos valores de tensão de ruptura para as composições sinterizadas a vácuo.

#### 4.1.5.3. Tenacidade à fratura

A figura 4.66 e 4.67 apresentam as medidas realizadas nas barras utilizadas para ensaio de tenacidade à fratura pelo método SEVNB, de acordo com a Norma ISO 23146 (2008E).

A tabela 4.16 apresenta os valores médios e respectivos desvios-padrão da profundidade do entalhe ( $P_e$ ) e dos raios de curvatura ( $R_c$ ) das três composições.

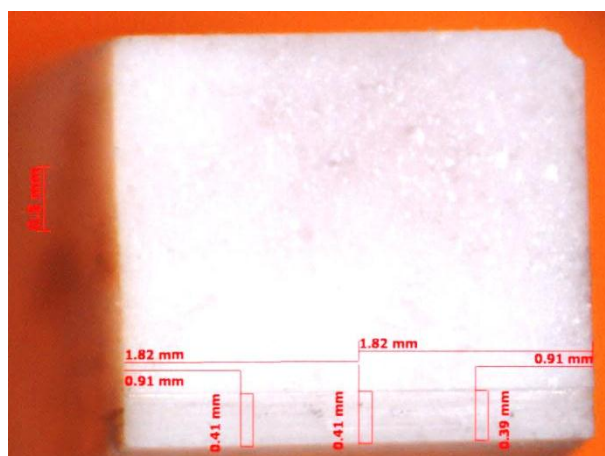


Figura 4.66 – Medidas do entalhe após ensaio de flexão em 4 pontos.

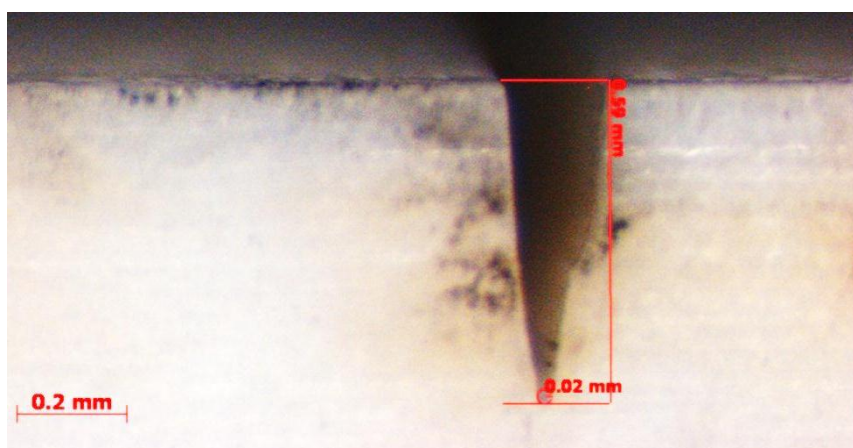


Figura 4.67 – Medida do raio de curvatura do entalhe.

Tabela 4.16: Profundidade do entalhe ( $P_e$ ), raios de curvatura ( $R_c$ ) e desvios-padrão das composições 14,5 MBP, 16 MBP e 17,5 MBP sinterizadas ao ar em 1550 °C.

14,5 MBP		16 MBP		17,5 MBP	
$P_e$ (mm)	$R_c$ ( $\mu\text{m}$ )	$P_e$ (mm)	$R_c$ ( $\mu\text{m}$ )	$P_e$ (mm)	$R_c$ ( $\mu\text{m}$ )
$0,86 \pm 0,15$	$30 \pm 8$	$0,44 \pm 0,33$	$34 \pm 5$	$0,49 \pm 0,11$	$18 \pm 4$

O ensaio foi realizado com as dimensões das barras cerâmicas (33 mm x 3 mm x 4mm) fora dos padrões especificados pela norma devido a falta de matéria-prima, porém com seção transversal retangular.

Observa-se que somente a composição 14,5 MBP se aproximou do valor ideal de profundidade de entalhe, entre 0,8 mm e 1,2 mm.

Os raios de curvatura apresentaram valores acima do valor de validação do ensaio, que é abaixo de 20  $\mu\text{m}$ , independente do tamanho de grão. Se levarmos em consideração os tamanhos médios de grão citados neste trabalho, os raios de curvatura ficaram bem acima do que o dobro do tamanho de grão médio para cada composição.

Estes resultados indicam a necessidade de um estudo mais aprofundado para este método em cerâmicas de Zircônia – ítria – nióbia, relacionando tempo de entalhamento com as granulometrias das pastas de diamantes utilizadas, para obtenção de entalhes com maior profundidade e com menores raios de curvatura.

Também, pode-se observar que nas duas composições com maior microdureza superficial a profundidade do entalhe foi menor, indicando influência desta propriedade na obtenção dos entalhes.

Embora as dimensões das amostras e dos entalhes estejam fora da norma, a comparação entre as técnicas de medição de tenacidade à fratura mostrou que nos ensaios por entalhe os valores obtidos ficaram abaixo dos valores obtidos por indentação, comportamento que era esperado e que também ocorreu nas análises feitas por Oliveira (2013) utilizando o mesmo equipamento de entalhe em cerâmicas de SiC, obtendo valores de tenacidade à fratura mais baixos para a técnica SEVNB, porém com menor desvio-padrão e mais confiáveis.

Já na utilização das equações de tenacidade pelo método Palmqvist e pelo método radial-mediano apresentaram valores próximos, indicando que não obteve-se grandes discrepâncias entre os valores obtidos.

Entretanto o mesmo comportamento é observado para os quatro métodos de cálculos utilizados, levando também em conta os desvios-padrão, com a composição 16 MBP apresentando maior valor desta propriedade, seguida da composição 14,5 MBP.

Os valores obtidos utilizando-se a equação 3.4, onde a tenacidade à fratura está na unidade de  $J/m^2$ , ficaram acima dos valores obtidos para composições similares obtidas com  $YTaO_4$  (PITEK, 2005). Porém observa-se maior dispersão nos valores dos desvios-padrão obtidos para estas composições.

Já nas composições sinterizadas a vácuo, a composição 17,5 % mol apresentou o maior valor de tenacidade à fratura em todos os métodos utilizados, apresentando também maiores desvios-padrão quando utiliza-se a equação 3.4.

Considerando os valores obtidos para as equações utilizadas para os métodos de Palmqvist e Radial-mediana, os valores de tenacidade ficaram bem abaixo dos valores encontrados para tenacidade à fratura para cerâmicas de zircônia, principalmente dopadas com ítria e céria, indicando a necessidade de um estudo/desenvolvimento dos processos de obtenção envolvendo mistura dos pós, compactação, sinterização e tratamentos térmicos.

Porém, Kim e Tien (1991) obtiveram tenacidade à fratura de cerâmicas de zircônia dopadas com ítria e tântala, e que se encontram no extenso campo tetragonal, porém transformável, entre 5 e 14  $MPa.m^{1/2}$  com tetragonalidades entre 1,0141 e 1,0188, respectivamente, com média do módulo de Young e da dureza de 210 GPa e 12 GPa, respectivamente. Esses resultados mostram que quando se obtém transformação de fases  $t \rightarrow m$  e com o aumento da

porcentagem de dopantes ocorre o aumento da tetragonalidade e o aumento da tenacidade à fratura.

No entanto também obteve para composições onde não há transformação martensítica, entre 14 % mol e 20 % mol de  $YTaO_4$ , aumento de tetragonalidade, entre 1,0246 e 1,0264, respectivamente, e com diminuição da tenacidade à fratura. As composições 16 % mol, 18 % mol e 20 % mol de  $YTaO_4$  obtiveram tenacidade à fratura de, respectivamente,  $5,4 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ,  $2,9 \text{ MPa.m}^{1/2}$  e  $2,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ .

Comparando estes valores obtidos por Kim e Tien (1991) com os valores obtidos neste trabalho, os valores obtidos estão relativamente próximos, também levando em consideração os desvios-padrão.

#### **4.1.6. Deposições por EB-PVD**

##### **4.1.6.1. Difração de raios X**

A figura 4.68 apresenta os difratogramas obtidos por difração de raios X convencional da camada intermediária (CI) e da TGO, e por difração de raios X de alta resolução em ângulo rasante das camadas cerâmicas depositadas (14,5 MBP sinterizados ao ar e a vácuo) e da TGO. A figura 4.69 apresenta os possíveis compostos identificados para a camada intermediária (CI).

Nas análises por DRX da camada intermediária, pela comparação com as fichas PDF, foram obtidas quatro que se encaixam no perfil de difração: 06-0689 (AlNi) e 50-1294 ( $Al_{0,9}Ni_{4,22}$ ) e 65-0712 ( $AlNi_3$ ) e 65-6291 ( $Cr_2Ni_3$ ), 89-4307 (Co) e 70-1849 (Ni).

O composto AlNi é o que possui os picos mais deslocados em relação a amostra analisada, além de possuir intensidade relativa dos picos próximos a



51° e 75° de 80 e 60 %, enquanto que a amostra possui intensidade relativa nestes mesmos picos de 37 e 17 %.

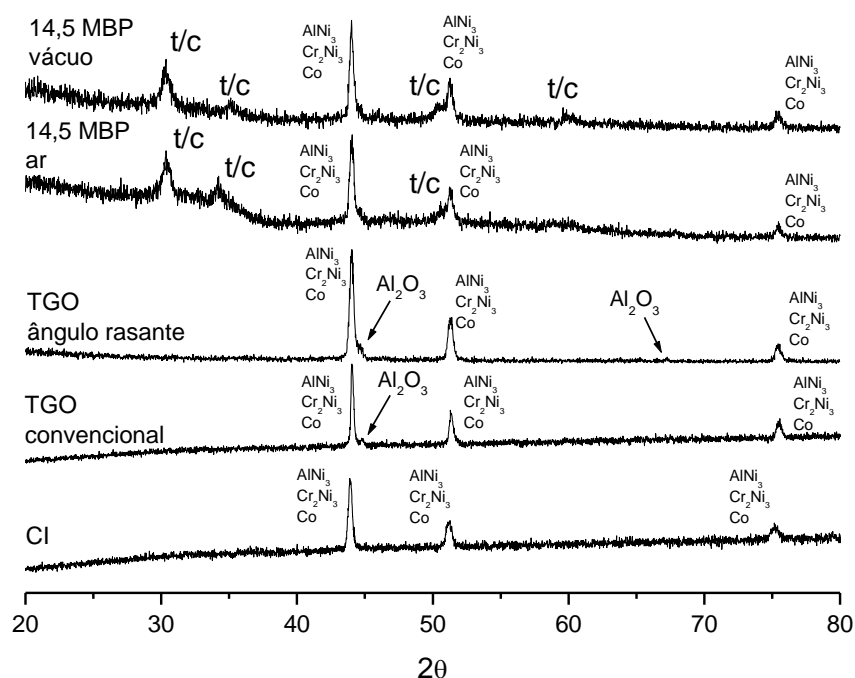


Figura 4.68 – Difratomogramas da camada intermediária (CI) e da TGO obtidas através de raios X convencional e da TGO e das composições 14,5 MBP sinterizados ao ar e a vácuo, obtidas por raios X de alta resolução em ângulo rasante ( $2^\circ$ ).

A composição  $\text{Al}_{0,9}\text{Ni}_{4,22}$  apresenta maior proximidade do pico mais intenso, além de apresentar a mesma quantidade de picos presentes na amostra. A intensidade relativa dos picos em  $51^\circ$  e  $75^\circ$  é muito próxima, de 50 e 45 % respectivamente, se diferenciando da intensidade relativa encontrada na amostra.

O composto  $\text{AlNi}_3$  apresenta outros picos que não estão presentes no difratograma, e a intensidade relativa dos picos em  $51^\circ$  e  $75^\circ$  são de 43 e 17 %, respectivamente.

respectivamente. É o que mais se aproxima em relação aos ângulos  $2\theta$  dos três picos presentes na amostra.

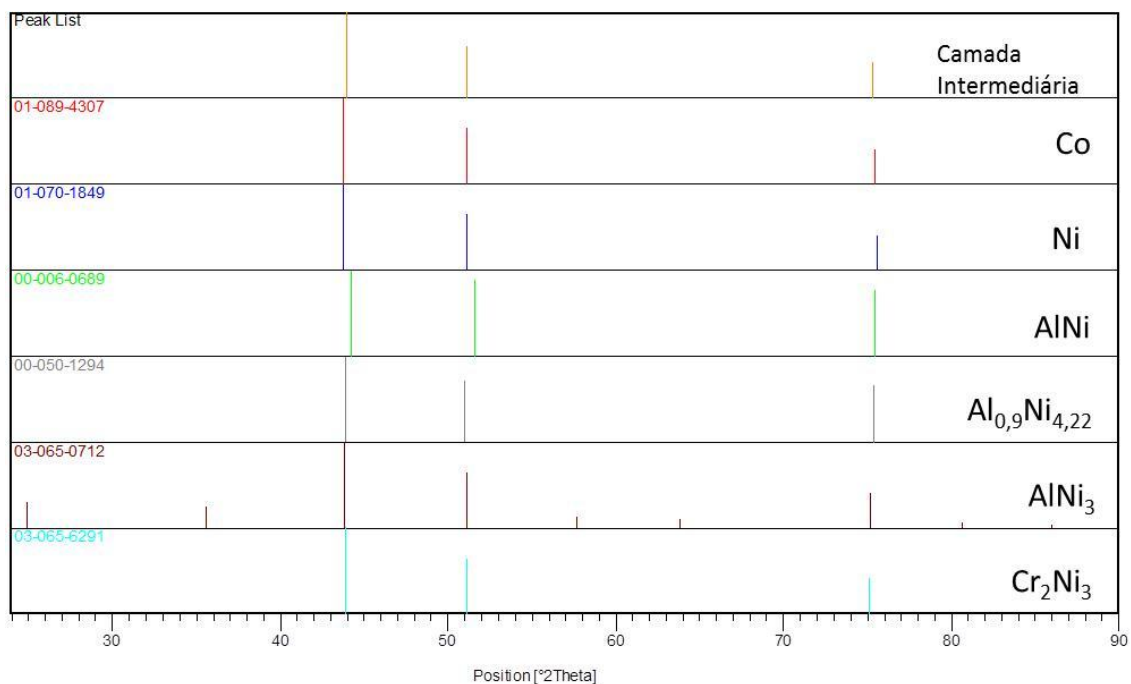


Figura 4.69 – Comparação entre o difratograma da camada intermediária e os difratogramas de alguns compostos.

O Composto  $Cr_2Ni_3$  apresenta os mesmos picos do difratograma da amostra analisada e a intensidade relativa dos picos em  $51^\circ$  e  $75^\circ$  são respectivamente 42 % e 17 %. Os três picos também estão próximos em relação aos ângulos  $2\theta$  dos picos da amostra.

Os difratogramas do Ni e do Co também possuem picos nestes ângulos com posições e intensidades próximas da liga  $AlNi_3$ .

Dizer com exatidão de qual liga seria a composição, principalmente quando se obtém um substrato já com deposição da camada intermediária sem informações do fabricante, seria difícil. Porém, apesar de apresentar maior

quantidade de picos, a fase  $\text{AlNi}_3$  é a que mais se aproxima da fase presente na amostra.

O níquel pode formar com o alumínio várias fases de alto ponto de fusão, entre elas a fase cúbica  $\gamma\text{-AlNi}_3$ , e fases resistentes a corrosão, como a  $\beta\text{-AlNi}$ . Já o cromo é adicionado para aumentar a resistência à corrosão e diminuir a quantidade de alumínio necessário para a formação da TGO. Portanto, os picos da camada intermediária podem conter uma série de fases com os picos sobrepostos (GRANT, 2001).

Com a formação do TGO, na análise de raios X convencional somente um pico da fase de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é identificado. Na análise de raios X de ângulo rasante os dois picos mais intensos da alumina são identificados, apesar da pouca intensidade.

As camadas depositadas das composições 14,5 MBP sinterizadas ao ar e a vácuo provavelmente não obtiveram uma espessura mínima durante a etapa de deposição para obtenção de um difratograma que pudesse indicar com maior exatidão as fases obtidas. Somente os picos mais intensos de uma possível estrutura tetragonal/cúbica foram detectados.

#### **4.1.6.2. Camada intermediária**

A figura 4.70 apresenta as fotomicrografias em 3D das superfícies de deposição das camadas intermediárias.

Estas figuras mostram que as camadas onde foram depositadas por EB-PVD as camadas de zircônia apresentam morfologia irregular.

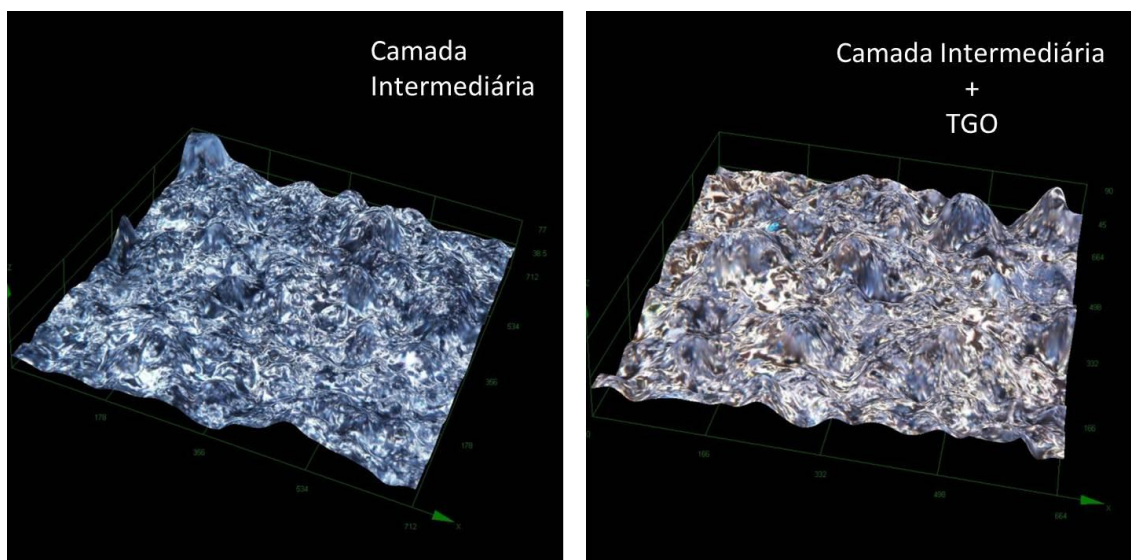


Figura 4.70 – Fotomicrografia em 3D das superfícies de deposição.

#### 4.1.6.3. Deposição da composição 14,5 MBP sinterizada ao ar em 1550 °C

As figuras 4.71 e 4.72 apresentam o alvo cerâmico e os substratos com a camada intermediária, TGO e após deposição por EB-PVD. Os alvos apresentaram diferentes comportamentos durante a incidência do feixe.



Figura 4.71 – Alvo cerâmico da composição 14,5 MBP sinterizado ao ar, após incidência do feixe de elétrons.

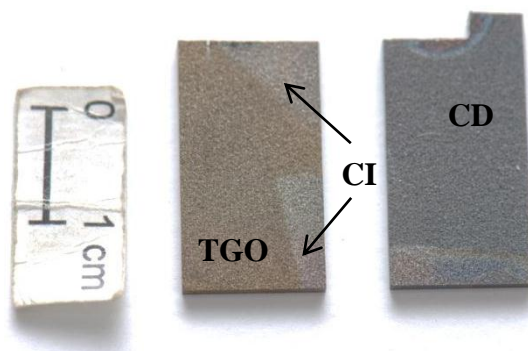


Figura 4.72 – Substratos de aço inox utilizados para deposição, destacando a TGO, camada intermediária (CI) e camada de zircônia depositada (CD).

As figuras 4.73 e 4.74 apresentam as fotomicrografias de uma região da amostra onde pode ser observada a camada de deposição da composição 14,5 MBP.

A espessura média ficou em aproximadamente  $6,5 \mu\text{m}$ , valor muito abaixo do mínimo necessário para uma barreira térmica que é de aproximadamente  $100 \mu\text{m}$ . Os alvos de zircônia sinterizados ao ar se mostraram extremamente frágeis ao feixe de elétrons, quebrando durante a incidência do feixe de elétrons, delimitando o tempo de deposição e conseqüentemente diminuindo a espessura da camada.

O aspecto colunar dos grãos pode ser observado na figura 4.75. O embutimento de baquelite demonstrou ter baixa aderência à camada depositada, apresentando descolamento em toda sua extensão após etapa de polimento. Em algumas regiões a camada sofreu quebra e expôs os grãos colunares.

Como não foi realizado nenhum tipo de ataque químico que poderia melhorar a observação dos grãos colunares, as colunas se apresentaram bem espessas.

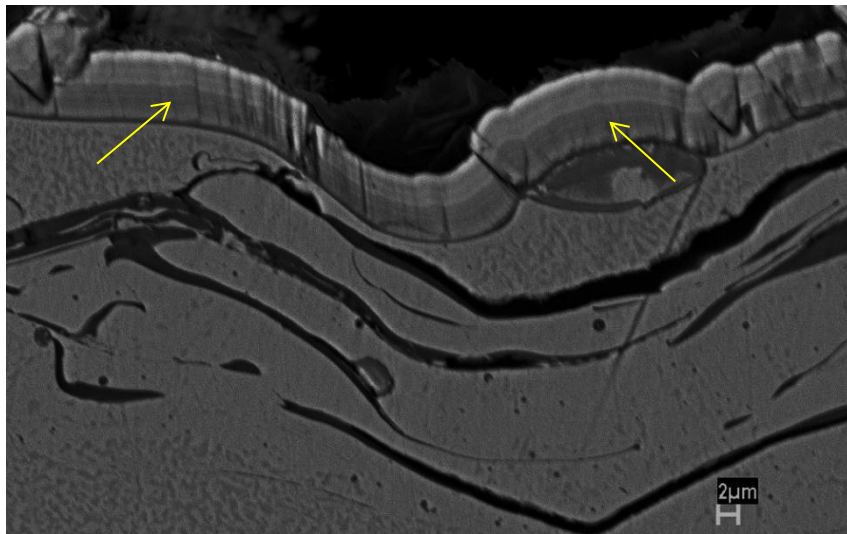


Figura 4.73 – Fotomicrografia da camada depositada da composição 14,5 MBP sinterizada ao ar.

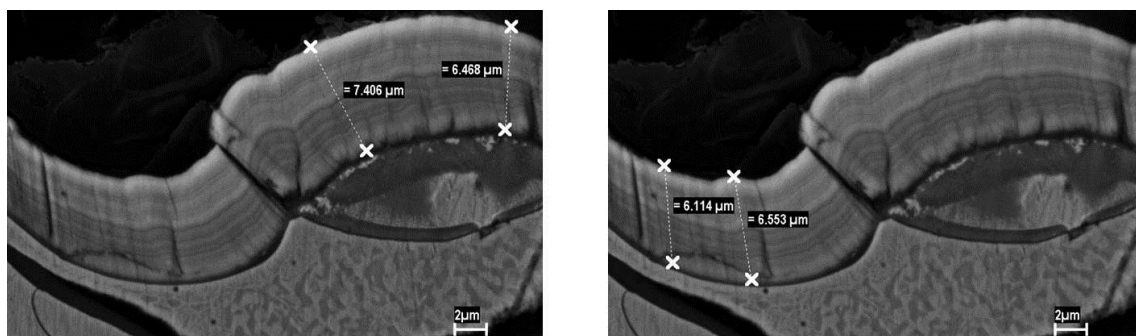


Figura 4.74 – Fotomicrografias da camada depositada da composição 14,5 MBP sinterizada ao ar e as respectivas medidas de espessura.

Porém em algumas regiões observadas a camada aparenta ser formada por grãos colunares bem mais finos, como encontrado na literatura (ALMEIDA, 2007; WEI et al, 2008), formando conjuntos de colunas, algumas mais espessas e outras mais finas.

Observa-se também que os grãos colunares são formados por camadas, que são melhor diferenciadas pela análise com elétrons retroespalhados,

apresentando diferenças na composição química, como citado por Almeida (ALMEIDA, 2007) e apresentado na figura 4.76, para a composição 8 YSZ + 20 % peso de nióbia, porém com camada cerâmica bem mais espessa.

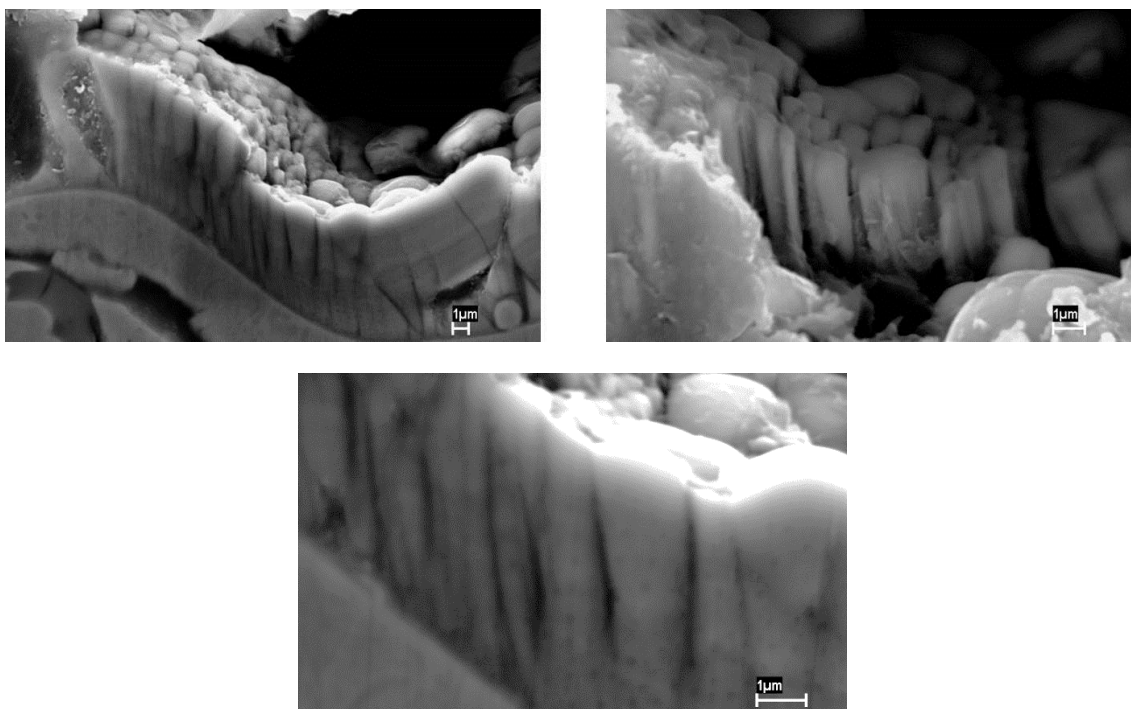


Figura 4.75 – Fotomicrografias da camada depositada da composição 14,5 MBP sinterizada ao ar, mostrando o aspecto colunar do crescimento.

Essa diferença nas camadas são obtidas devido as diferentes composições químicas depositadas, inerentes ao processo de deposição de ligas, devido as diferenças de pressão de vapor e temperatura de fusão das fases e elementos constituintes do alvo cerâmico (ALMEIDA, 2007).

A figura 4.77 apresenta as análises pontuais realizadas por EDS nas camadas depositadas através da composição 14,5 MBP sinterizada ao ar, e da camada

intermediária. A figura 4.78 apresenta a análise linear desta mesma amostra, também por EDS.

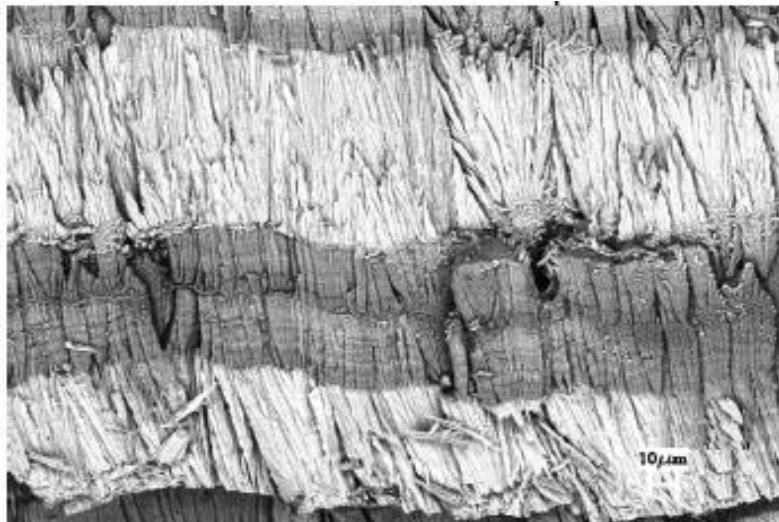


Figura 4.76 – Deposição da composição 8 YSZ + 20 % peso  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Fonte: Almeida (2005).

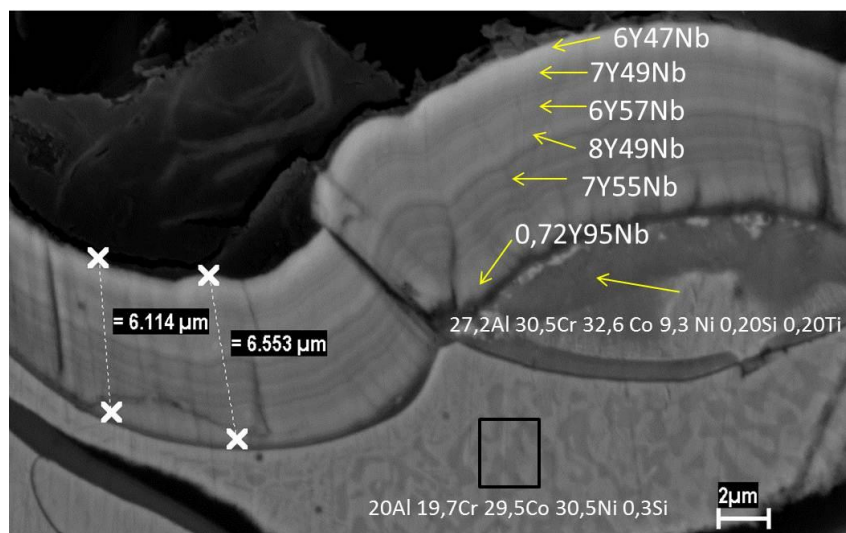


Figura 4.77 – Análise pontual de EDS da camada intermediária para a camada depositada por EB-PVD.



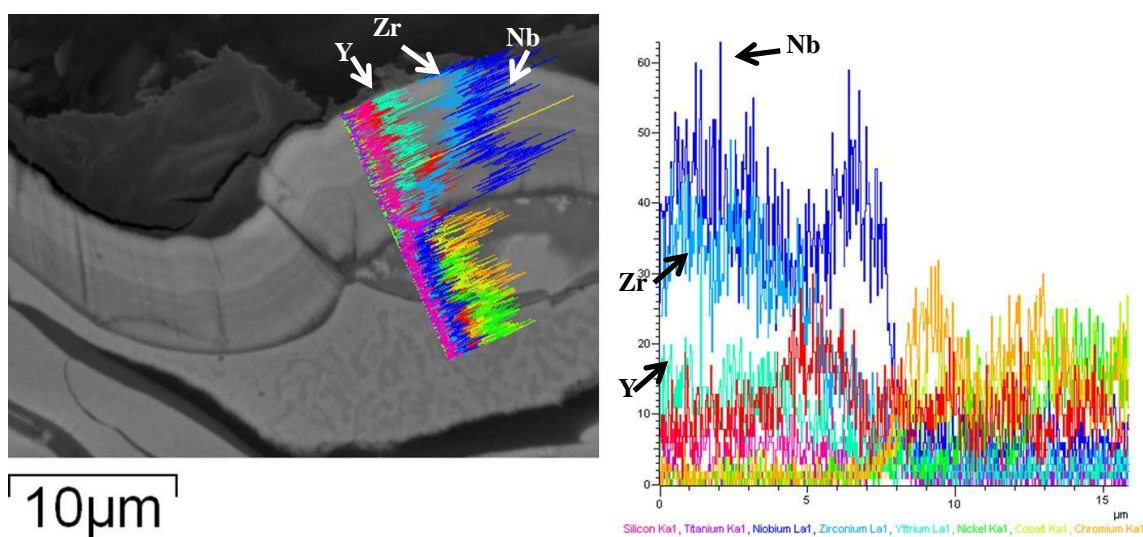


Figura 4.78 – Análise linear de EDS da camada intermediária para a camada depositada por EB-PVD.

O processo se inicia com uma maior quantidade de átomos de Nb sendo depositados, ocorrendo uma diminuição durante a deposição e um novo aumento no período final. A deposição dos átomos de Y aumenta com o tempo de deposição, mas se mantém aproximadamente constante no final do processo.

Como a composição química do alvo possui maior quantidade de zircônia, e a quantidade de átomos de Zr se mantém abaixo da quantidade de átomos de Nb até o final da deposição, a fase de zircônia pouco evaporou durante os 50 minutos de deposição, sendo necessário maior tempo de deposição que o utilizado neste processo.

Não foi detectada a presença de átomos de ítrio na camada intermediária. Foram detectados átomos de silício e de titânio, átomos que também são utilizados para a formação da camada de ligação (ALMEIDA, 2007). Porém, foi analisada somente uma região da amostra e a ocorrência de átomos de ítrio não pode ser descartada.

A figura 4.79 apresenta a análise por EDS de outra região entre a camada intermediária e a deposição para verificação da presença do TGO.

Pode-se observar que na região entre estas duas camadas ocorre o aumento da quantidade de átomos de Al, passando a concentração de 23 para aproximadamente 45 % atômico, confirmando a presença da TGO.

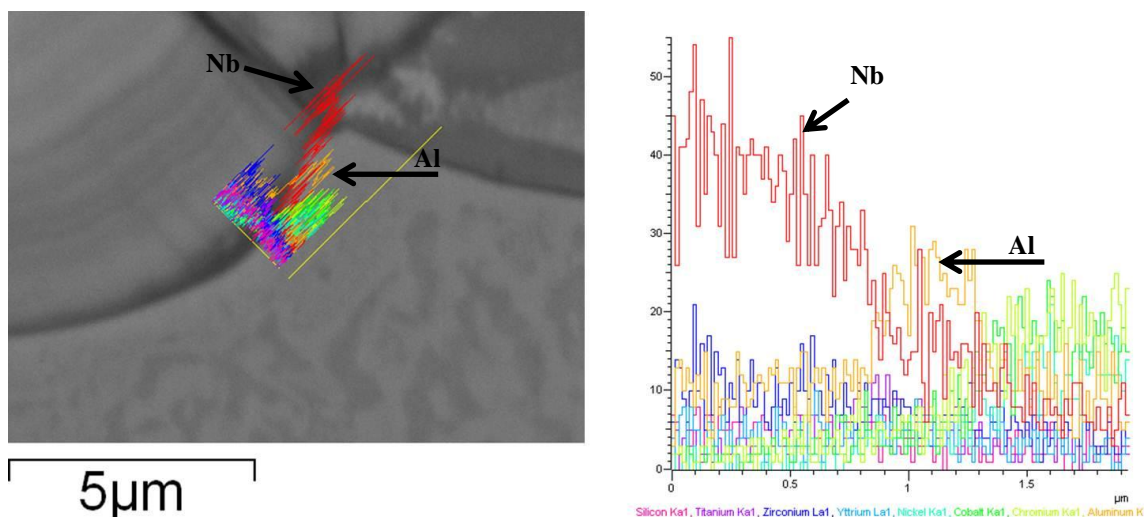


Figura 4.79 – Análise linear de EDS da camada intermediária para a camada depositada por EB-PVD, para detecção da TGO.

#### 4.1.6.4. Deposição da composição 14,5 MBP sinterizada a vácuo em 1650 °C

A figura 4.80 apresenta o alvo cerâmico sinterizado a vácuo após o processo de deposição por EB-PVD.

As figuras 4.81 e 4.82 apresentam as fotomicrografias de uma região da amostra onde pode ser observada a camada de deposição da composição 14,5 MBP.

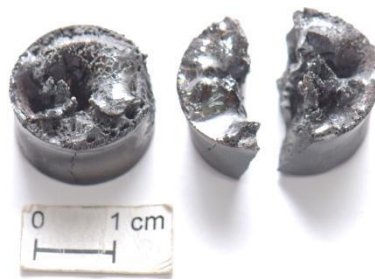


Figura 4.80 – Alvo cerâmico da composição 14,5 MBP sinterizado a vácuo após incidência do feixe de elétrons.

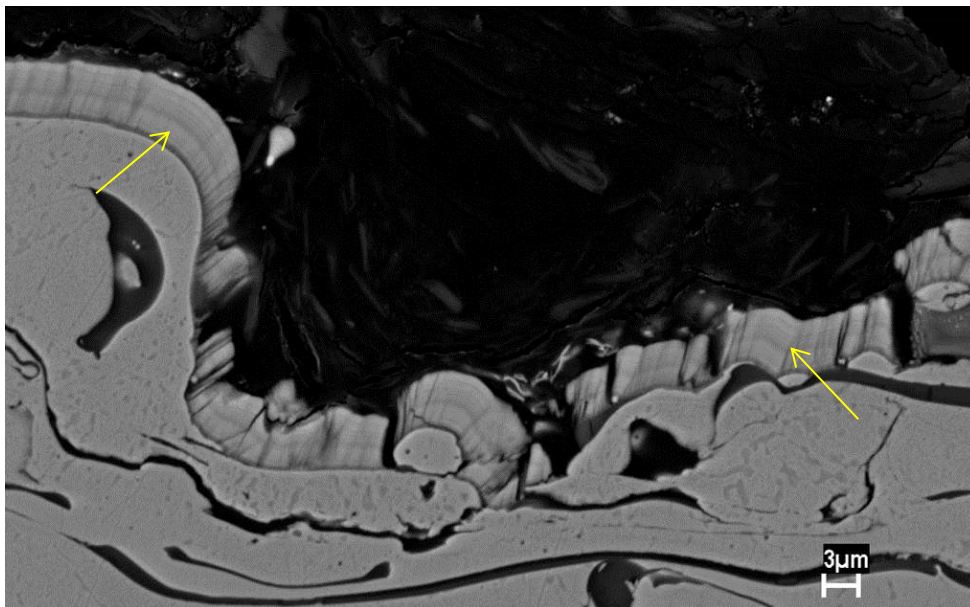


Figura 4.81 – Fotomicrografia da deposição por EB-PVD da composição 14,5 MBP sinterizada a vácuo.

A espessura média da camada ficou em  $5 \mu\text{m}$ . Os alvos sinterizados a vácuo se mostraram menos frágeis que os alvos sinterizados ao ar, apresentando furos, e não quebrando durante os 50 minutos de deposição.

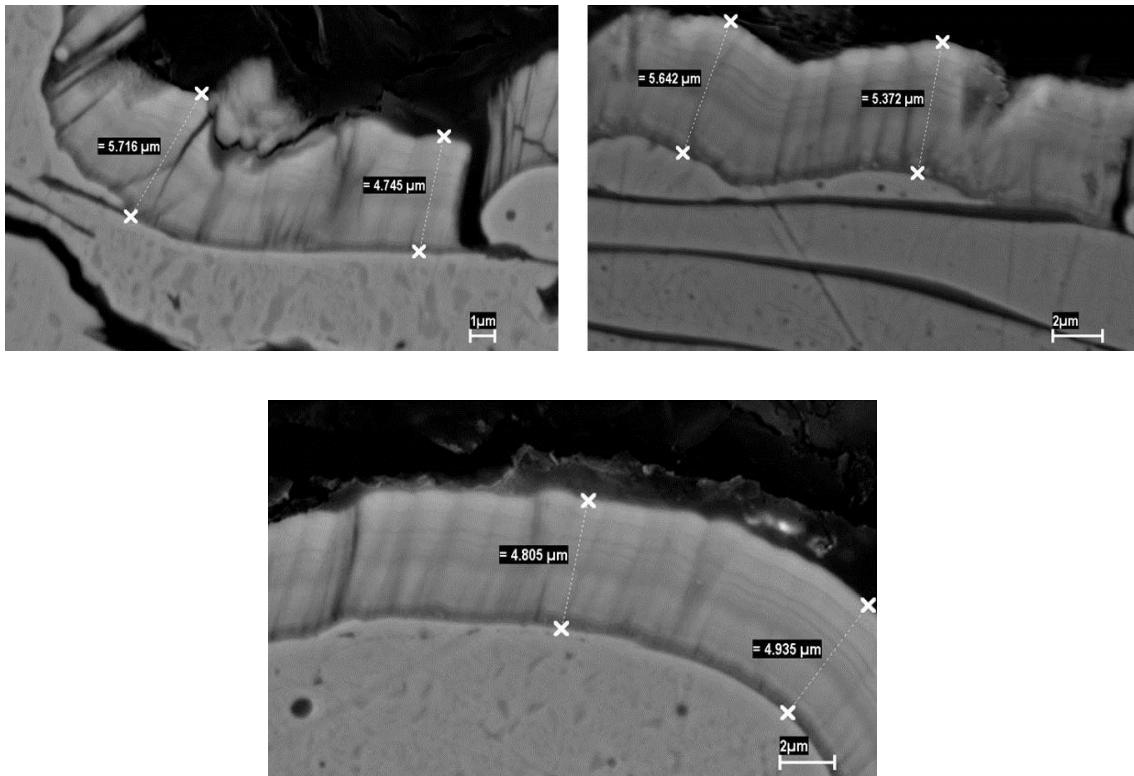


Figura 4.82 – Fotomicrografias da camada depositada por EB-PVD da composição 14,5 MBP sinterizada a vácuo e respectivas medidas de espessura.

As figuras 4.83 e 4.84 apresentam as análises de EDS das camadas depositadas e da camada de ligação.

Assim como a deposição da composição sinterizada ao ar, a deposição da composição sinterizada a vácuo também apresentou camadas com diferentes composições químicas.

O processo se inicia de forma parecida com a deposição anterior, com fases ricas em nióbio. Durante o processo ocorre a diminuição desta fase e no final permanece constante.

A diferença é que nesta deposição a quantidade de átomos de zircônio aumenta com o tempo de deposição e no final está em maior porcentagem que o nióbio.

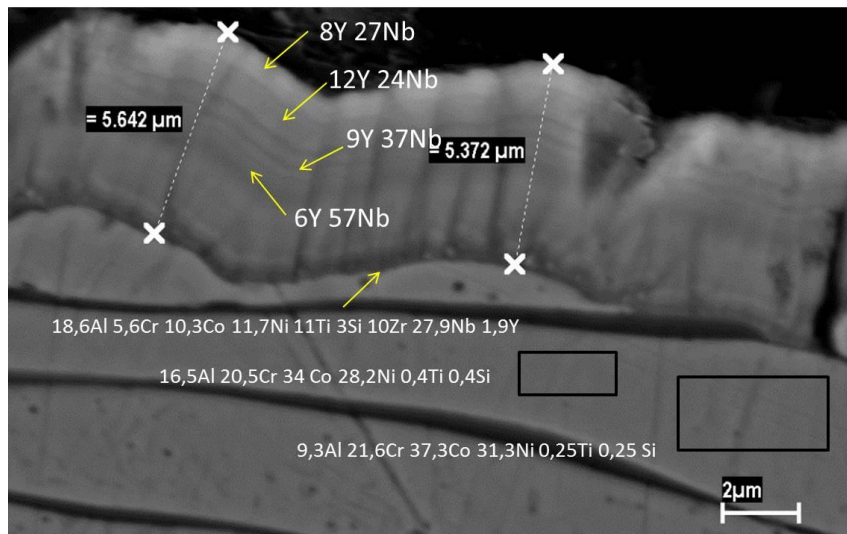


Figura 4.83 – Análise pontual de EDS da camada intermediária para a camada depositada por EB-PVD da composição 14,5 MBP sinterizada a vácuo.

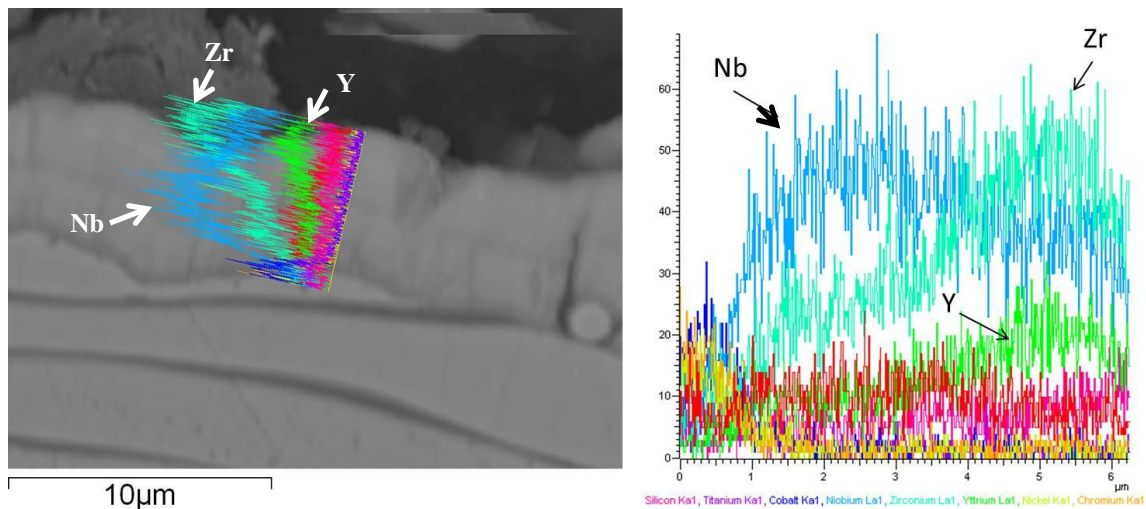


Figura 4.84 – Análise linear de EDS da camada intermediária para a camada depositada por EB-PVD da composição 14,5 MBP sinterizada a vácuo.

Os átomos de ítrio se comportam de forma semelhante à deposição anterior, ou seja, aumentam a quantidade e se mantém constante no final do processo.

Para uma melhor análise do comportamento das deposições realizadas neste trabalho seria necessário tempos de deposição maiores que 50 minutos. Como na deposição da composição sinterizada a vácuo apresentou nas camadas externas maior concentração de zircônia, acredita-se que na deposição da composição sinterizada ao ar, com tempos acima de 50 minutos, as fases de zircônia tendem a ser predominantes.

O entendimento do processo de deposição é de fundamental importância no caso de cerâmicas de zircônia dopadas com ítria e nióbia. A obtenção de alvos com 100 % de fase tetragonal se faz necessário para se detectar se as camadas depositadas inicialmente com grande concentração de nióbias são oriundas de outras fases que não a zircônia tetragonal ou são oriundas da decomposição da fase tetragonal.

Também a determinação dos parâmetros de deposição ideais, para se evitar quebras e furos em alvos de zircônia, o que acarretaria aumento do tempo de deposição e aumento da espessura da camada cerâmica com uma maior margem de segurança de operação do equipamento.

## **4.2. Análise de fases de composições equimolares e não equimolares**

### **4.2.1. Difração de raios X**

A figura 3.3 apresenta os campos do diagrama de fases ternário do sistema  $ZrO_2 - YO_{1,5} - TaO_{2,5}$  em 1500 °C, indicando as posições das composições equimolares e não equimolares analisadas do sistema  $ZrO_2 - YO_{1,5} - NbO_{2,5}$ , porém em 1550 °C,

A figura 4.85 apresentam os difratogramas das composições sinterizadas ao ar com adições equimolares de 0 a 10 % mol.

Os difratogramas apresentados nestas composições foram obtidos dos pós das pastilhas sinterizadas, pois nenhuma se manteve inteira após a sinterização. Todas as composições apresentaram fase monoclinica da zircônia.

A adição de ítria e nióbia causou deslocamentos nos picos dos planos (-111) e (111), como apresentado na figura 4.86. Além dos deslocamentos, os picos tendem a se aproximar com o aumento da quantidade de dopantes adicionados, comportamentos que indicam variação nos parâmetros de rede da estrutura monoclinica.

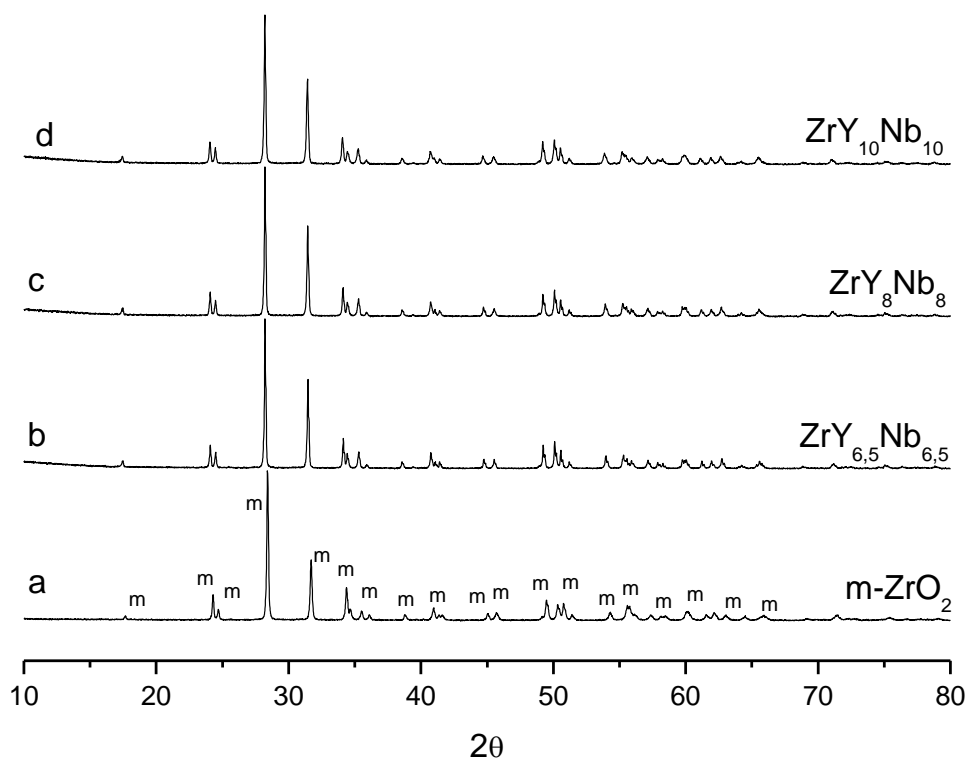


Figura 4.85 – Difratogramas das composições com adições de 0 a 10 % mol de YO1,5 e NbO2,5 com as respectivas letras de identificação no diagrama de fases.

Pequenas adições de  $\text{YTaO}_4$  (até aproximadamente 10 % mol) na zircônia resultaram na obtenção de fase tetragonal estável em temperaturas próximas a 1500 °C, mas que se transformam para a fase monoclinica durante resfriamento devido a  $T_{0(t \rightarrow m)}$  ser acima da temperatura ambiente (PITEK, 2006), como é possível observar no diagrama de fases da figura 3.3.

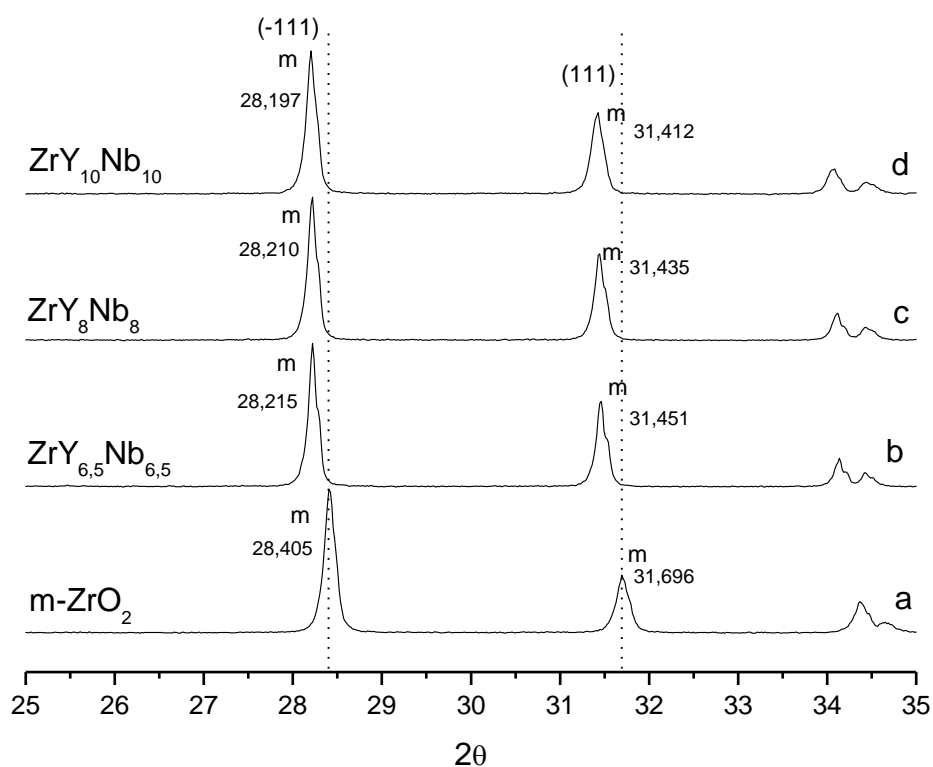


Figura 4.86 – Difratomogramas ampliados na região entre  $25 < 2\theta < 35$ , das composições com adições de 0 a 10 % mol de  $\text{YO}_{1,5}$  e  $\text{NbO}_{2,5}$  com as respectivas letras de identificação no diagrama de fases.

A figura 4.87 apresenta os difratogramas das composições equimolares com adição de dopantes entre 11,5 % e 20 %.



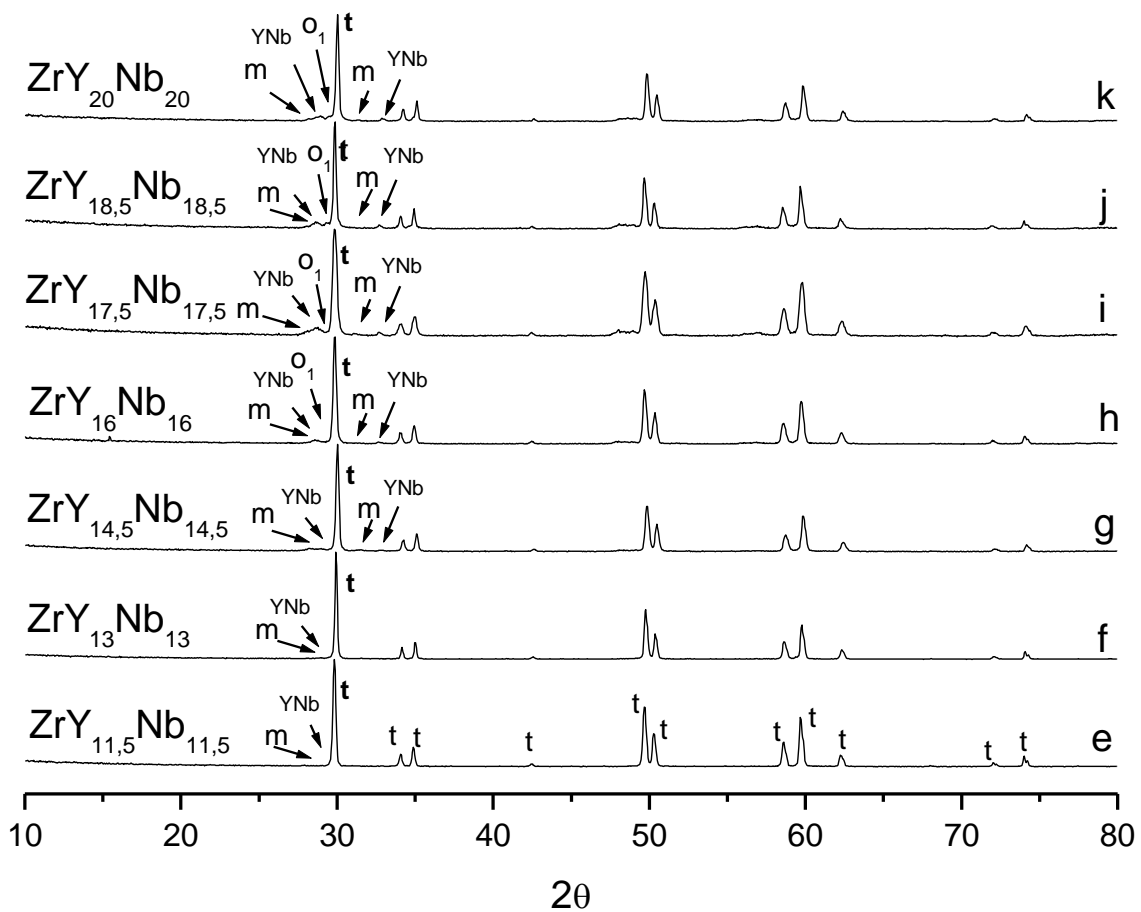


Figura 4.87 – Difratomogramas das composições com adições de 11,5 a 20 % mol de  $YO_{1,5}$  e  $NbO_{2,5}$  com as respectivas letras de identificação no diagrama de fases; m- monoclinica, t – tetragonal, YNb –  $YNbO_4$ ,  $O_1$  –  $Y_3NbO_7$ .

Segundo Kim (KIM; HUBBARD, 1992), composições até 11 % mol de  $YTaO_4$  se transformam completamente para a fase monoclinica no resfriamento e se transformam parcialmente entre 12 a 14 % mol, apresentando diminuição na temperatura de transformação com o aumento da quantidade de tantalato. Composições com quantidade acima de 14 % mol apresentaram fase tetragonal estável em altas temperaturas e não transformáveis para a fase monoclinica.

Comparando com as composições dopadas com ítria e nióbia deste trabalho, nas composições até 10 % mol as fases tetragonais se transformaram completamente para a fase monoclinica durante o resfriamento, conforme foi observado nas figuras 4.85 e 4.86.

A partir da composição 11,5 % mol podemos observar a obtenção da fase tetragonal da zircônia em maior porcentagem e das fases monoclinicas da zircônia e do m-YNbO<sub>4</sub> em menor porcentagem, o que também foi evidenciado nas análises pelo Método de Rietveld na seção 4.1.3, nas composições 14.5 % mol, 16 % mol e 17,5 % mol.

A formação de fase de m-YNbO<sub>4</sub> foi observada por Sheng-Dih et al (SHENG-DIH et al, 2001) em adições entre 0 a 20 % mol de YNbO<sub>4</sub> numa zircônia estabilizada com 3 % mol de ítria, e em todas as composições obteve fases tetragonal e cúbica. Em adições abaixo de 10 % mol, esta fase está totalmente dissolvida na fase da zircônia, enquanto que acima deste valor, picos foram detectados. A fase monoclinica foi detectada em todas as composições, o que indica que a temperatura de transformação  $T_{0(t \rightarrow m)}$  está acima da temperatura ambiente.

A partir da composição 14,5 % mol a presença da fase m-YNbO<sub>4</sub> fica mais detectável com o aumento da intensidade dos picos característicos, o que indica o aumento da porcentagem desta fase com o aumento da adição dos dopantes.

A partir da composição 16 % mol observa-se a formação da fase Y<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>, de estrutura ortorrômbica, e que também foi detectada nas composições 16 % mol e 17,5 % mol preparadas por moinho planetário, indicando que em relação as fases obtidas entre os diferentes métodos de moagem não existe grandes discrepâncias.

A figura 4.88 apresenta os difratogramas destas composições onde se pode observar os deslocamentos dos picos (111), (002) e (200) destas composições.

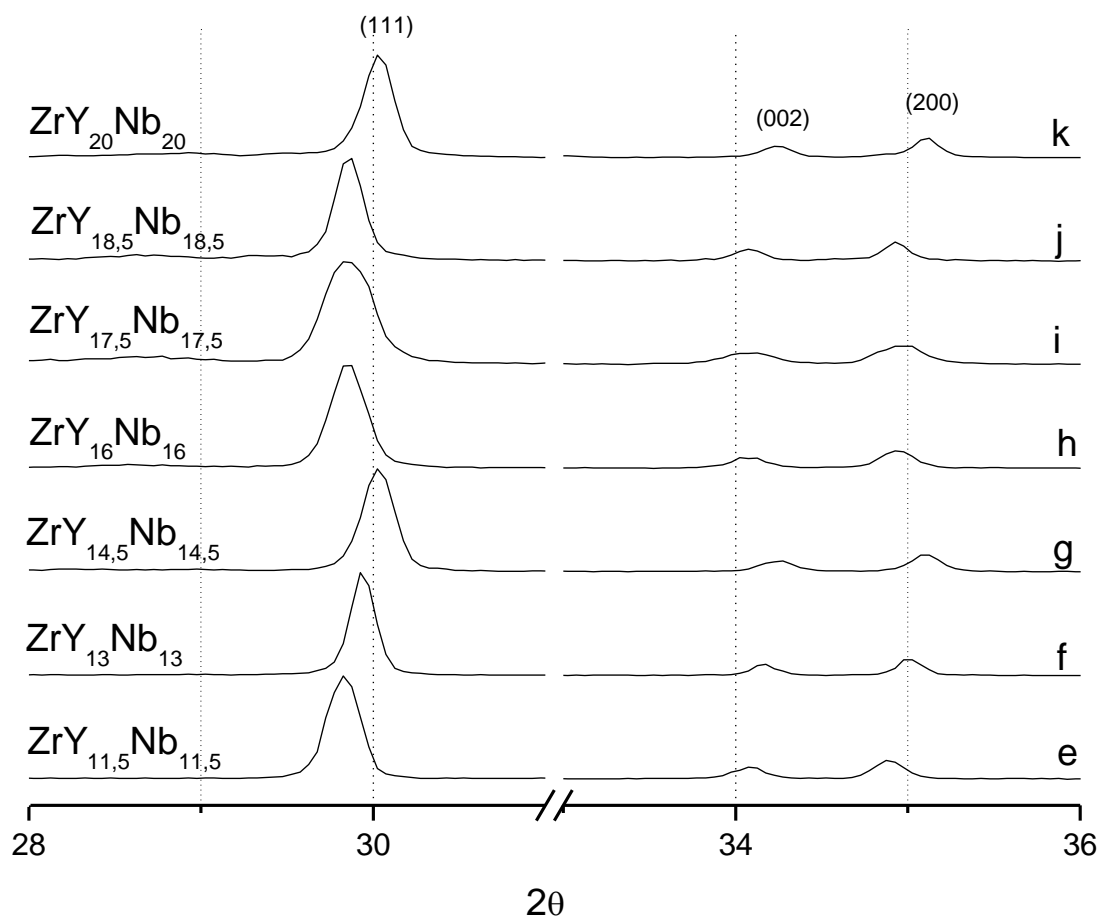


Figura 4.88 – Difratoformas das composições com adições de 11,5 a 20 % mol de  $\text{YO}_{1,5}$  e  $\text{NbO}_{2,5}$  entre  $28 > 2\theta < 36$ , com as respectivas letras de identificação no diagrama de fases.

Podem-se observar comportamentos diferentes com o aumento da quantidade de dopantes. De 11,5 % mol a 14,5 % mol ocorre os deslocamentos dos picos (111) para a direita. De 14,5 % mol a 18,5 % mol os picos (111) se deslocam para a esquerda. A composição 20 % mol apresenta os picos com posições  $2\theta$  próximos da composição 14,5 % mol.

Porém, não foi observada a formação de picos de fase cúbica da zircônia como apresentados na composição 17,5 % mol obtido por moagem em moinho planetário, citados na seção 4.1.3.

A maior estabilização da fase tetragonal em relação a fase monoclinica nesta região do diagrama de fases é atribuída a habilidade de se tolerar maiores energias de deformação de rede sem transformação (KIM; HUBBARD, 1992) e essas deformações na rede da zircônia ocorrem pelo arranjo obtido na adição do menor cátion trivalente e do maior cátion pentavalente (LI et al, 1994c)

A figura 4.89 apresenta os difratogramas das composições não equimolares entre 0% mol e 14,5 % mol de ítria.

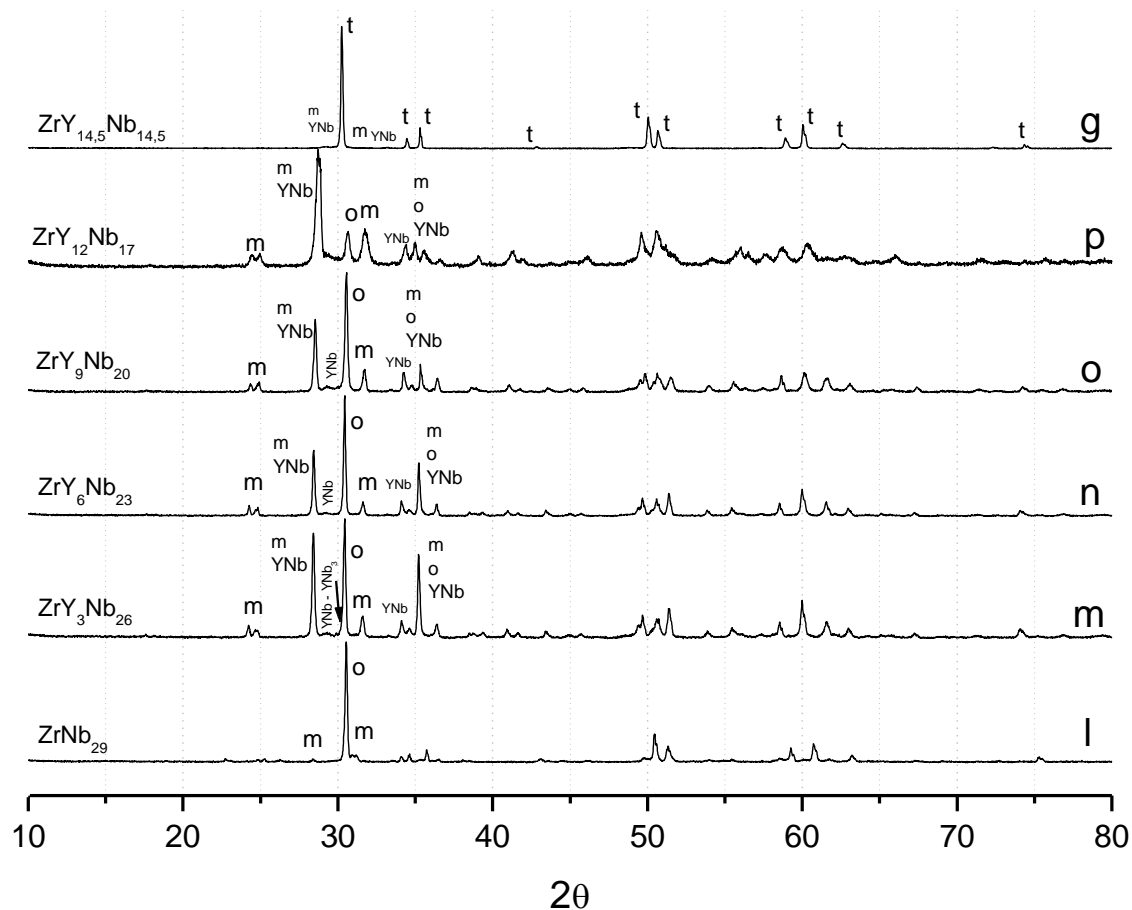


Figura 4.89 – Difratogramas das composições com adições não equimolares de  $YO_{1,5}$  e  $NbO_{2,5}$  entre 0 % mol e 14,5 % mol de ítria; m – monoclinica, o –  $Nb_2Zr_6O_{17}$ ,  $YNb$  –  $YNbO_4$ ,  $YNb_3$  –  $YNb_3O_9$ , t – tetragonal, com as respectivas letras de identificação no diagrama de fases.

A composição com excesso de nióbia,  $ZrNb_{29}$  apresentou fase ortorrômbica  $Nb_2Zr_6O_{17}$ , conforme já previsto no diagrama de fases do sistema  $ZrO_2 - YO_{1,5} - TaO_{2,5}$  pela formação do composto  $Ta_2Zr_6O_{17}$ . A fase monoclinica também apresentou picos nesta composição, porém em baixa porcentagem.

O aumento da porcentagem de ítria nas composições com excesso de nióbia acarreta o aumento da fase monoclinica da zircônia. No entanto a relação de intensidade dos picos característicos desta fase ( $2\theta$  em  $28^\circ$  e  $31^\circ$ ) numa amostra padrão possui uma diferença de 35 pontos percentuais, enquanto que nesta composição a diferença é de 70 pontos percentuais, indicando a existência de outra fase com pico em  $2\theta = 28^\circ$ , elevando a intensidade deste pico.

Esta fase foi caracterizada como o  $m\text{-}YNbO_4$ , fase que apresentou picos até a composição  $ZrY_{20}Nb_9$ , composição que será vista nos difratogramas da próxima figura.

Com o aumento da adição de ítria, a fase ortorrômbica apresentou predominância até a composição  $ZrY_9Nb_{20}$ , com variação da porcentagem de fase monoclinica da zircônia e do  $m\text{-}YNbO_4$ , que visualmente aparentam diminuir suas porcentagens.

Já na composição  $ZrY_{12}Nb_{17}$  pode-se observar, na figura 4.90, a formação de dois picos distintos próximos de  $2\theta = 28^\circ$  com novo aumento de intensidade com valores muito próximos, o que indica que as duas fases aumentam suas porcentagens novamente com conseqüente diminuição da fase ortorrômbica.

Como as composições  $ZrY_9Nb_{20}$  e  $ZrY_{12}Nb_{17}$  estão dentro de um mesmo campo no diagrama de fases e vizinhos a um campo equimolar de fase tetragonal, era de se esperar a presença de fase tetragonal nestas composições pelo equilíbrio de fases. Porém o pico da fase tetragonal da

composição  $ZrY_{14,5}Nb_{14,5}$  está deslocado do pico da fase ortorrômbica. No entanto pode ocorrer a sobreposição de picos entre estas duas fases, e isso, através do método comparativo é um fator de complicação para essas análises.

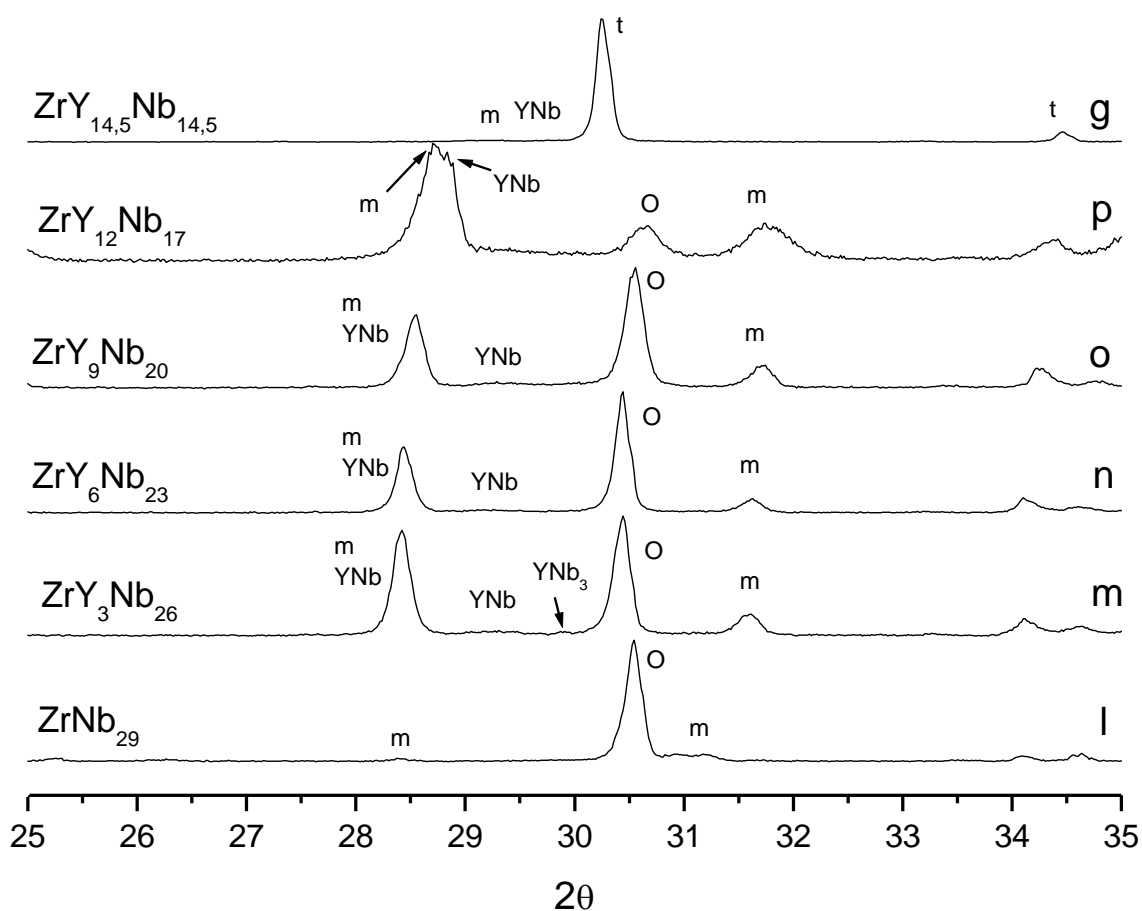


Figura 4.90 – Difractogramas das composições com adições não equimolares de  $YO_{1,5}$  e  $NbO_{2,5}$  entre 0 % mol e 14,5 % mol de ítria, com as respectivas letras de identificação no diagrama de fases; m – monoclinica, o –  $Nb_2Zr_6O_{17}$ , YNb –  $YNbO_4$ ,  $YNb_3$  –  $YNb_3O_9$ , t – tetragonal.

Como a formação de fase tetragonal neste sistema está relacionada a adição de ítria e nióbia para sua estabilização, a existência de t- $ZrO_2$  estaria, nestas composições, relacionado à diminuição de m- $YNbO_4$ , o que pode implicar num

campo de equilíbrio de fases mais estreito que o descrito no diagrama de fases com ítria e tântala, ou seja, em composições entre 12 % e 14,5 % mol de ítria.

A figura 4.91 apresenta os difratogramas das composições não equimolares entre 14,5 % mol e 29 % mol de ítria.

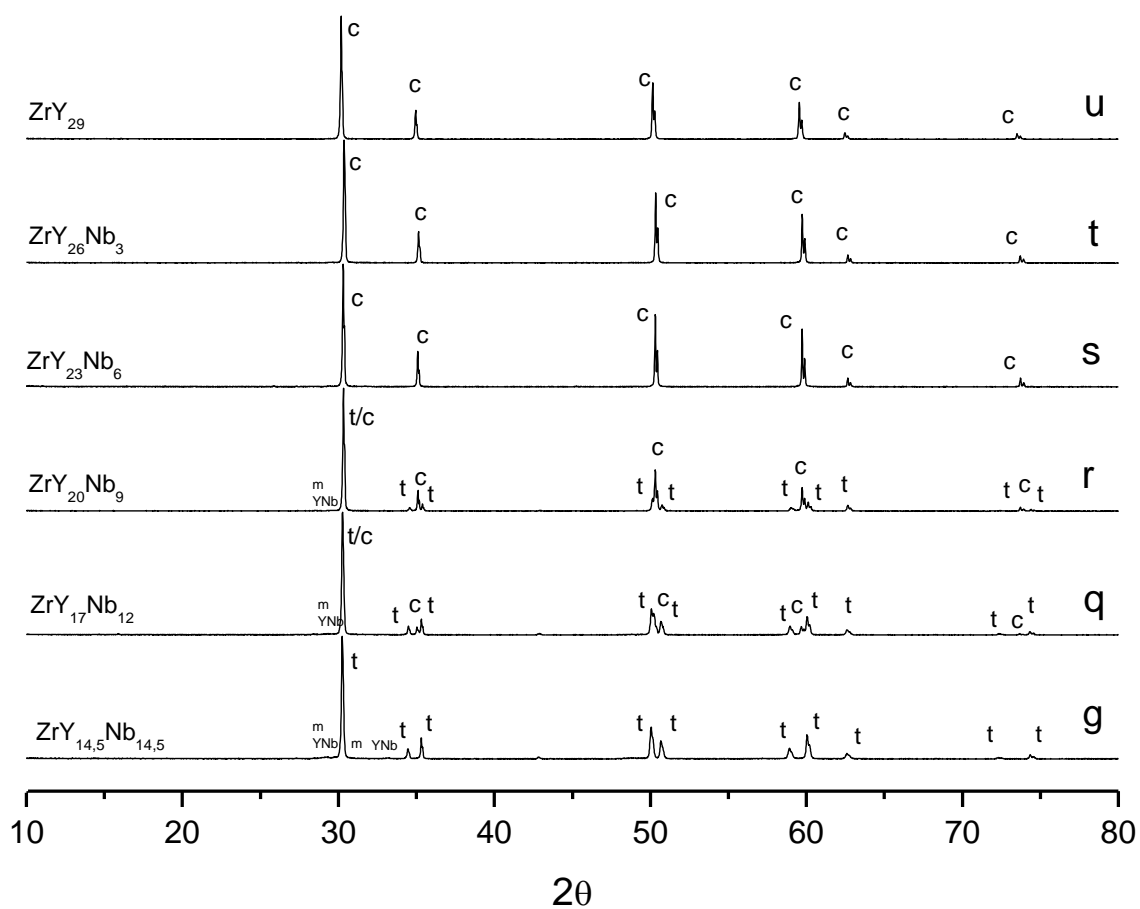


Figura 4.91 – Difratogramas das composições com adições não equimolares de  $YO_{1,5}$  e  $NbO_{2,5}$  entre 14,5 % mol e 29 % mol de ítria, com as respectivas letras de identificação no diagrama de fases; m – monoclinica, YNb –  $YNbO_4$ , t – tetragonal, c – cúbica.

Já para as composições com adição em excesso de ítria, a formação de fase cúbica já se inicia na composição  $ZrY_{17}Nb_{12}$ , acarretando a diminuição da fase tetragonal com o aumento da porcentagem de ítria na composição.

Isso ocorre porque o aumento da porcentagem de ítria e consequente diminuição da porcentagem de nióbia reativa o mecanismo de estabilização de fases pela presença de vacâncias de oxigênio (PITEK, 2006), conforme pode ser visto no diagrama de fases da figura 3.3.

Como a ítria começa a ter porcentagem cada vez maior que a nióbia, a fase que adquire predominância sobre as outras pelo aumento de vacâncias de oxigênio é a fase cúbica.

A fase tetragonal e a fase  $m\text{-}YNbO_4$  foram detectadas até a adição de 20 % mol de ítria. As composições com adição acima de 23 % mol de ítria mostraram pertencer ao campo de fase cúbica.

#### **4.2.2. Difração de raios X em alta temperatura**

As figuras 4.92 a 4.95 apresentam os difratogramas em alta temperatura das composições  $ZrY_0Nb_0$ ,  $ZrY_{6,5}Nb_{6,5}$ ,  $ZrY_8Nb_8$  e  $ZrY_{10}Nb_{10}$ , entre a temperatura ambiente e 1550 °C, temperatura próxima do limite de temperatura do forno do difratômetro, de 1600 °C.

O aumento da porcentagem de dopantes de 0 para 6,5 % mol apresentou a mesma temperatura de transformação  $m \rightarrow t$ , aproximadamente 950 °C, enquanto que nas composições com adição de 8 % mol e 10 % mol apresentou redução nesta temperatura, aproximadamente 850 °C.



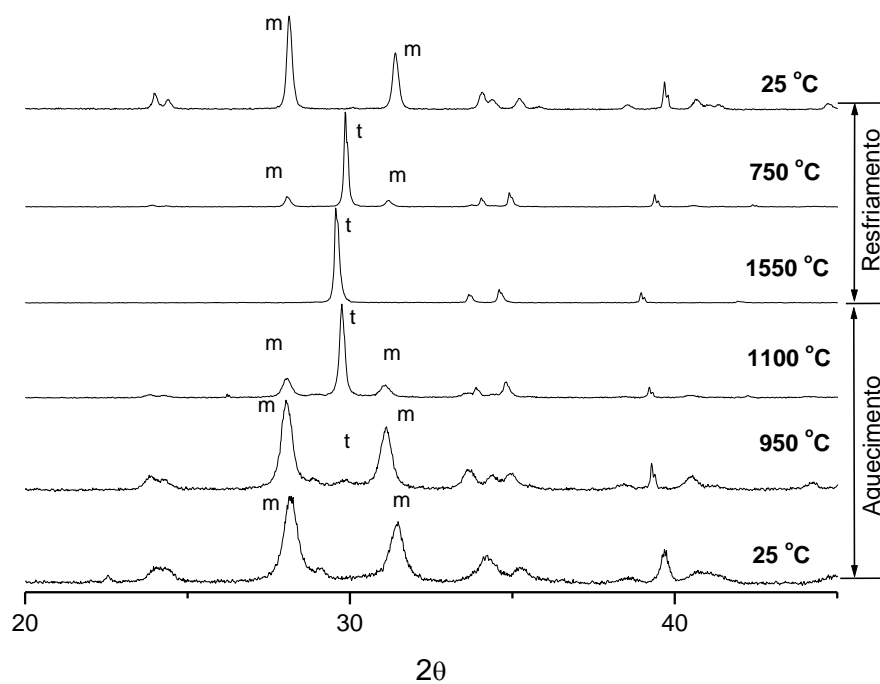


Figura 4.92 – Parte dos difratogramas da composição  $ZrY_0Nb_0$  em alta temperatura.

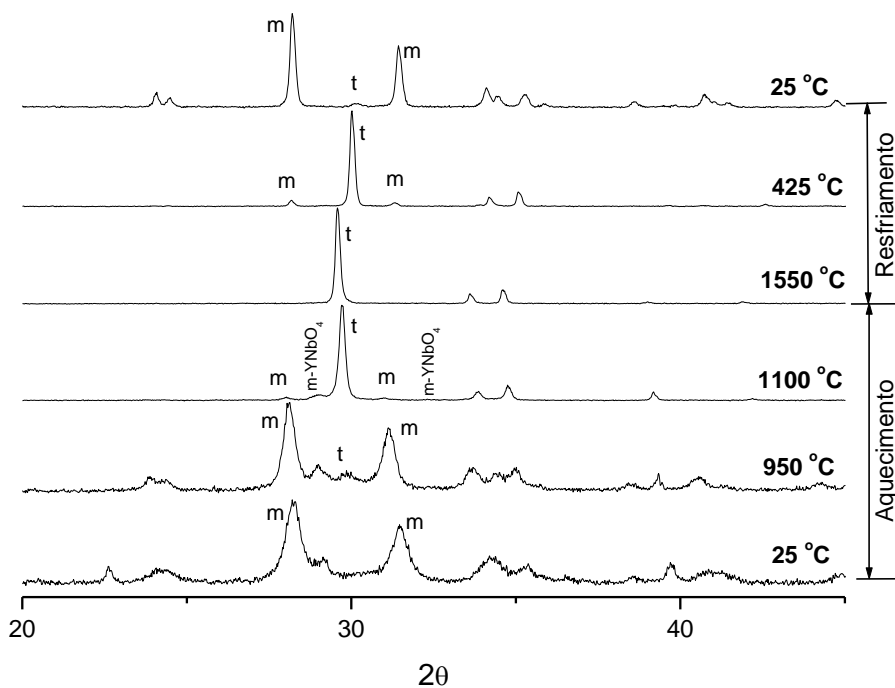


Figura 4.93 – Parte dos difratogramas da composição  $ZrY_{6.5}Nb_{6.5}$  em alta temperatura.

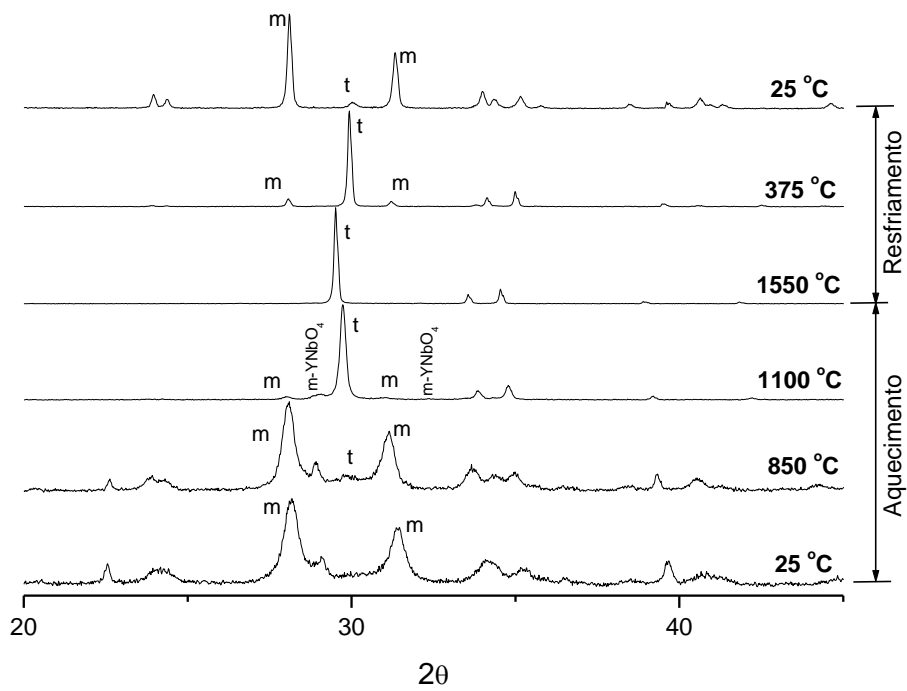


Figura 4.94 – Parte dos difratogramas da composição  $ZrY_8Nb_8$  em alta temperatura.

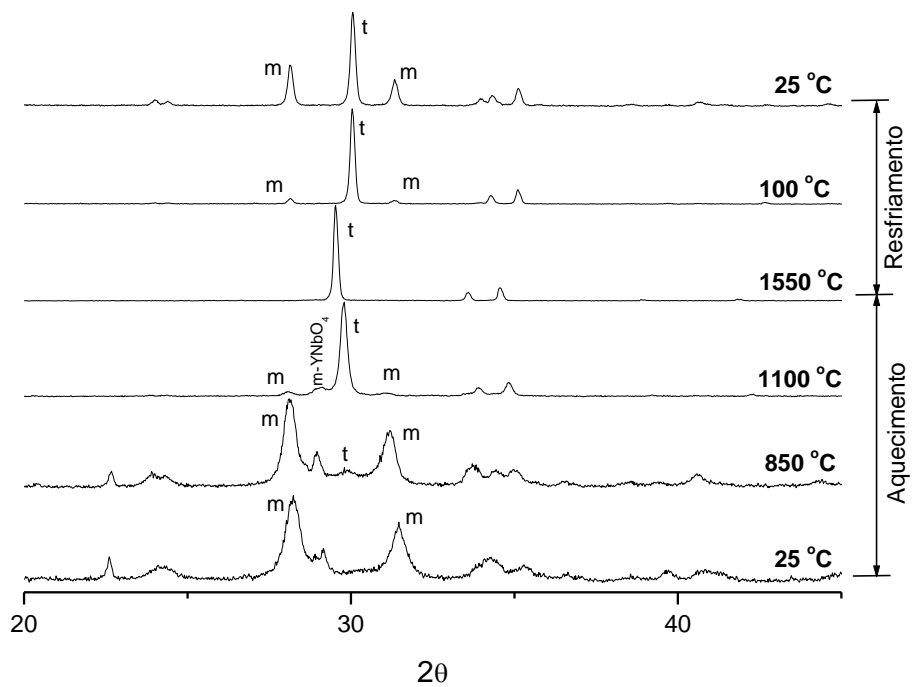


Figura 4.95 – Parte dos difratogramas da composição  $ZrY_{10}Nb_{10}$  em alta temperatura.

Este aumento na concentração de dopantes também diminuiu a porcentagem de fase monoclinica em 1100 °C. Pode-se observar que os picos obtidos nesta temperatura para a composição sem adição de dopantes estão mais intensos que nas composições com adição de dopantes. Além disso, também foi detectada nesta temperatura a formação da fase m-YNbO<sub>4</sub>.

Como ocorre a diminuição do niobato de ítrio entre 950 °C e 1100 °C para as composições com adição de 0 % mol e 6.5 % mol e entre 850 °C e 1100 °C para as composições 8 % mol e 10 % mol, a diminuição da fase monoclinica está relacionada ao aumento da estabilização da fase tetragonal pela incorporação dos íons Y<sup>3+</sup> e Nb<sup>5+</sup> na estrutura da zircônia para a mesma temperatura.

Na temperatura de 1550 °C observa-se a formação de fase tetragonal em todas as composições, não sendo observada formação da fase m-YNbO<sub>4</sub>, indicando que ocorre total incorporação dos íons dopantes na estrutura da zircônia.

No resfriamento diferenças podem ser observadas nas temperaturas iniciais detectadas para a transformação martensítica t→m. Para a composição monoclinica sem dopantes esta temperatura foi detectada em, aproximadamente, 750 °C, com o aumento da porcentagem de fase monoclinica com a diminuição da temperatura, obtendo-se somente fase monoclinica na temperatura ambiente.

A composição com adição de 6,5 % mol, a temperatura de transformação martensítica foi detectada em aproximadamente 425 °C, e, ao contrário da composição sinterizada, foi obtida na temperatura ambiente uma pequena porcentagem de fase tetragonal.

O aumento da concentração de dopantes diminui ainda mais esta temperatura, onde a composição 8 % mol apresentou temperatura de transformação martensítica em aproximadamente 375 °C e a composição 10 % mol em aproximadamente 100 °C, mostrando que a temperatura T<sub>0(t→m)</sub> está acima da

temperatura ambiente, e que com o aumento da concentração de dopantes ocorre aumento da concentração de fase tetragonal na temperatura ambiente.

Composições com 7,05 % mol destes dopantes não apresentaram  $T_{0(t \rightarrow m)}$  abaixo de 400 °C durante resfriamento, possuindo 97 % mol de fase monoclinica e 3 % mol de fase tetragonal. Já a mesma composição com adição de tântala apresentou 100 % de fase monoclinica e temperatura de transformação martensítica em 522 °C. Segundo Huang (2008), a menor massa do íon  $Nb^{+5}$  em relação à  $Ta^{+5}$ , promove maior densificação e menores tamanhos de grão obtidos por esta codopagem, reduzem a temperatura de transformação  $t \rightarrow m$ .

As figuras 4.96 a 4.98 apresentam os difratogramas em alta temperatura das composições 14,5 % mol, 16 % mol e 17,5 % mol.

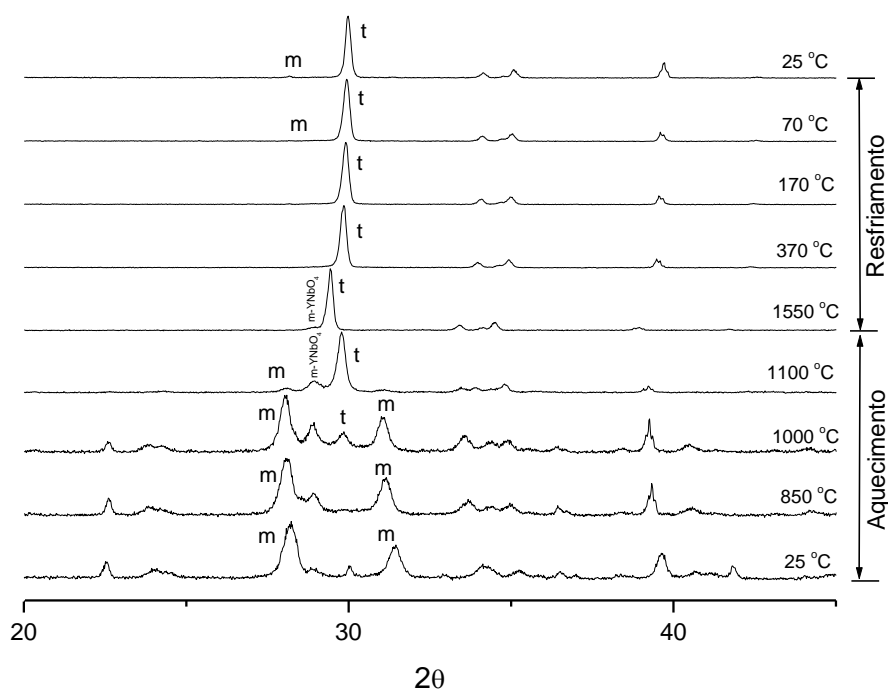


Figura 4.96 - Parte dos difratogramas da composição  $ZrY_{14.5}Nb_{14.5}$  em alta temperatura.

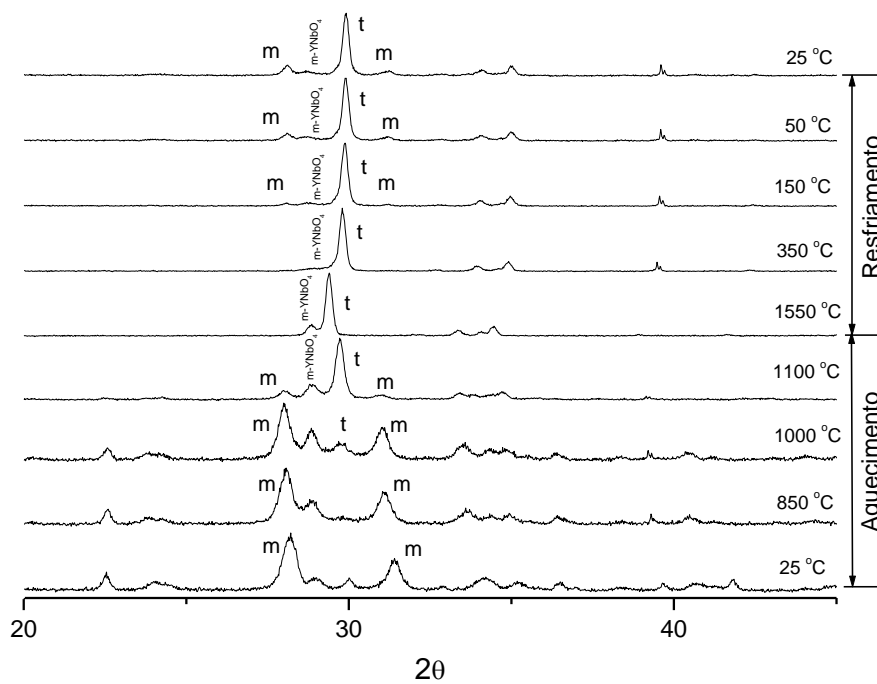


Figura 4.97 - Parte dos difratogramas da composição  $ZrY_{16}Nb_{16}$  em alta temperatura.

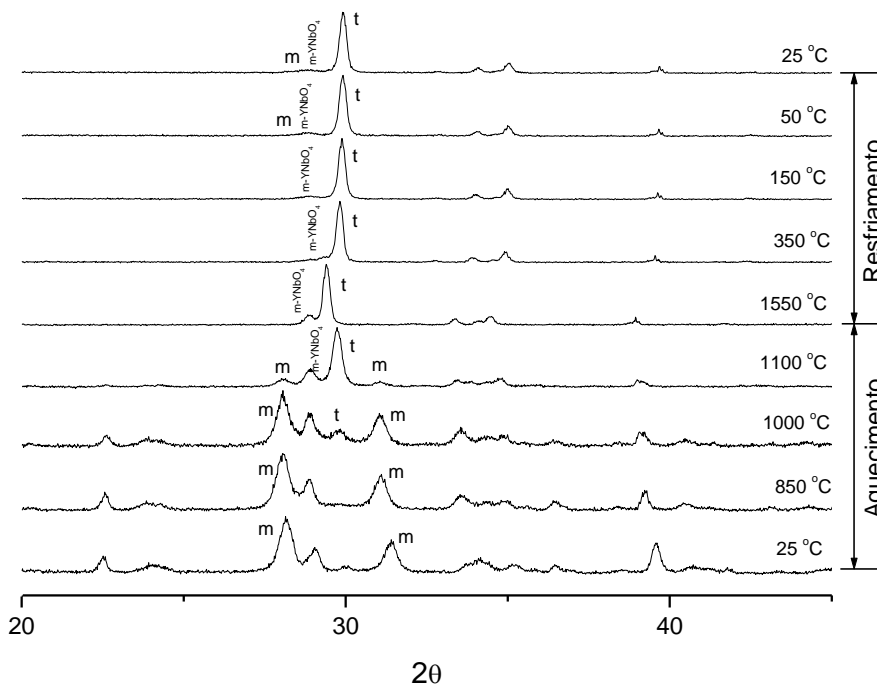


Figura 4.98 - Parte dos difratogramas da composição  $ZrY_{17.5}Nb_{17.5}$  em alta temperatura.

A temperatura de início de transformação  $m \rightarrow t$  obtida nestas composições ficaram acima das temperaturas obtidas para composições com adição abaixo de 10 % mol, em aproximadamente 1000 °C.

Com o aumento da porcentagem de dopantes observa-se aumento da concentração de  $m\text{-YNbO}_4$  em 1100 °C assim como maior concentração de fase monoclinica em relação as composições abaixo de 10 % mol, provavelmente pela necessidade de maior energia para a difusão de  $\text{Y}^{3+}$  e  $\text{Nb}^{5+}$ , que está em maior concentração nestas composições, para maior estabilização da fase tetragonal.

Em 1550 °C observa-se a formação de fases tetragonal da zircônia e de  $\text{YNbO}_4$ . A composição 14,5 % mol apresentou na temperatura ambiente as fases tetragonal e monoclinica da zircônia, não sendo detectado a fase de  $m\text{-YNbO}_4$ . Já as composições 16 % mol e 17 % mol apresentaram além da fase tetragonal as fases de zircônia monoclinica e  $m\text{-YNbO}_4$ , demonstrando que a temperatura  $T_{0(t \rightarrow m)}$  está acima da temperatura ambiente.

Kim e Tien (1991) obtiveram, através de análises por dilatometria, e com o aumento da concentração de dopantes ( $\text{YTao}_4$ ), diminuição da temperatura  $m \rightarrow t$  e  $t \rightarrow m$ .

Apesar das diferenças de tempo de sinterização das pastilhas e da análise em alta temperatura e das taxas de aquecimento e resfriamento e patamares utilizados, os resultados obtidos estão similares nas composições com adição equimolar acima de 10 % mol.

#### **4.2.3. Diagrama de fases**

Através dos resultados obtidos nas análises de raios X em temperatura ambiente e em alta temperatura, observa-se a semelhança do diagrama de fases utilizado como comparativo, do sistema  $\text{ZrO}_2 - \text{YO}_{1,5} - \text{TaO}_{2,5}$  em

1500 °C, com o diagrama de fases do sistema  $ZrO_2 - YO_{1,5} - NbO_{2,5}$  em 1550 °C.

Na região equimolar obteve-se para composições até 10 % mol fases instáveis após resfriamento com total desintegração da pastilha e detecção somente de fases monoclinicas. Porém as análises de raios X em alta temperatura demonstraram que com o aumento da adição de dopantes pode-se obter aumento da fase tetragonal nestas composições.

As composições localizadas na região acima de 10 % mol apresentaram fases tetragonais e  $m-YNbO_4$  como citado por Kim e Tien (1991). Porém a obtenção de fases monoclinicas pode estar relacionada ao tempo de sinterização das pastilhas e dos patamares utilizados para as análises de raios X em alta temperatura.

As composições localizadas na região de excesso de nióbia apresentaram diferenças em relação ao diagrama de fases comparativo com a tântala. A composição  $ZrY_3Nb_{26}$ , além da fase ortorrômbica e do niobato, apresentou fase monoclinica, quando no diagrama as fases em equilíbrio apresenta somente as fases ortorrômbica e do niobato. As composições  $ZrY_6Nb_{23}$  a  $ZrY_{12}Nb_{17}$  (letras n a p), conforme o mesmo diagrama, teriam necessariamente que apresentar fase tetragonal em equilíbrio com as fase ortorrômbica (letra n) e fase tetragonal em equilíbrio com a fase ortorrômbica e com o niobato (letras o e p).

Isso não ocorre nestas composições, que apresentaram uma concentração relativamente alta de fase monoclinica e não apresentaram fase tetragonal, o que pode indicar a presença de um estreito campo entre a composição  $ZrY_{12}Nb_{17}$  e a composição equimolar de equilíbrio de fase tetragonal, ortorrômbica, monoclinica e niobato.

As composições localizadas na região de excesso de ítria apresentaram similaridade com o diagrama de fases comparativo. O aumento da fase cúbica

ocorre com o aumento da porcentagem de vacâncias de oxigênio devido à diminuição da concentração de nióbia.

A figura 4.99 apresenta um diagrama de fases do sistema zircônia – ítria – nióbia composto por campos encontrados no diagrama de fases do sistema zircônia – ítria – tântala em 1500 °C com algumas diferenças na dopagem com nióbia constatadas neste trabalho.

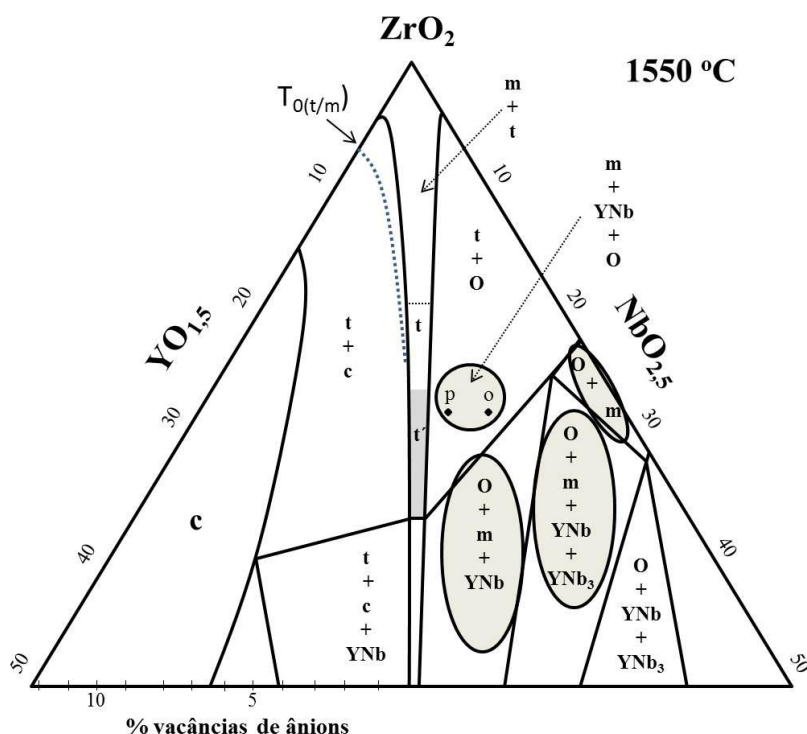


Figura 4.99 – Diagrama de fases do sistema zircônia – ítria – tântala indicando algumas diferenças com o diagrama de fases do sistema zircônia – ítria – tântala em 1500 °C. As letras representativas dos campos são relativas as fases presentes: m – monoclinico, t – tetragonal, O – ortorrômico, YNb – YNbO<sub>4</sub>, YNb<sub>3</sub> – YNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, c – cúbica, t' - tetragonal não transformável.



## 5 CONCLUSÕES

- No processamento cerâmico, a melhor rota utilizada foi a moagem em moinho de bolas planetário seguida de calcinação, obtendo a menor distribuição de tamanhos de partículas, maior densificação, conseqüentemente maior homogeneização e maiores valores de microdureza Vickers que os outros dois tipos de moagem, apesar da menor área superficial.

- Na sinterização ao ar a massa específica, porosidade, retração linear e microdureza Vickers obtiveram melhores valores nas temperaturas mais baixas adotadas neste trabalho. As melhores temperaturas de sinterização ao ar para os pós processados em moinho planetário foram em 1500 °C e 1550 °C.

- A sinterização a vácuo mostrou ser mais eficiente em temperaturas mais altas, obtendo maior massa específica, menor porosidade, maior retração linear e maior microdureza Vickers. As melhores temperaturas de sinterização a vácuo para os pós processados em moinho planetário foram em 1600 °C e 1650 °C.

- Nas análises de fases pelo método de Rietveld pode-se observar as diferentes concentrações de fases formadas na sinterização ao ar e a vácuo, obtendo-se massas específicas mais próximas da realidade, e a influência da adição de dopantes nas posições dos picos característicos da fase tetragonal da zircônia, em relação ao aumento da quantidade de dopantes e em relação as composições 8 YSZ e 3Y-TZP, confirmando as variações nas tetragonalidades obtidas.

- As composições 14,5 MBP e 16 MBP sinterizadas ao ar apresentaram pequena porcentagem de transformação martensítica durante trabalho de superfície realizada em retífica, demonstrando que a maior porcentagem das fases tetragonais obtidas na sinterização ao ar e a vácuo é estável sob esforço mecânico, porém, sem apresentar características de comportamento ferroelástico.

- A diminuição da tetragonalidade na sinterização ao ar provavelmente ocorreu devido a menor difusão dos íons  $Y^{3+}$  e  $Nb^{5+}$  para a estrutura da zircônia, constatado pelo aumento da quantidade de fase  $YNbO_4$  e pela formação de  $Y_3NbO_7$ , com o aumento da porcentagem de dopantes, indicando a necessidade de aumento do tempo de sinterização ou de tratamento térmico posterior.
- Na sinterização a vácuo ocorreu a diminuição da tetragonalidade devido a formação de outras fases, o que também ocasionou menor porcentagem dos íons  $Y^{3+}$  e  $Nb^{5+}$  na estrutura da zircônia tetragonal, indicando a necessidade de um estudo de tempos de sinterização a vácuo para obtenção somente de fase tetragonal e de velocidades de aquecimento e resfriamento.
- As composições 14,5 e 17,5 MBP apresentaram grãos com maior equimolaridade que a composição 16 MBP, sinterizadas ao ar. Na sinterização a vácuo pode-se observar que as porcentagens de Y e Nb nos grãos tetragonais ou cúbicos ficaram bem abaixo dos valores obtidos para a sinterização ao ar, obtendo poucos grãos equimolares.
- Foi constatado, utilizando imagens formadas por elétrons retroespalhados, a formação de domínios para as diferentes concentrações de Y e Nb, mas semelhantes às estruturas da fase tetragonal  $t'$  obtidas por outros autores encontrados na literatura.
- As composições 16 MBP e 17,5 MBP sinterizadas ao ar apresentaram maiores tamanhos de grão, maior porcentagem de grãos alongados, maior densificação, maior microdureza Vickers e maiores valores de tensão de ruptura em alta temperatura. A composição 14,5 MBP apresentou menores tamanhos de grão, menor porcentagem de grãos alongados, menor densificação, menor microdureza Vickers e maior valor de tensão de ruptura na temperatura ambiente, mostrando a influência dos tamanhos e formas dos grãos na densificação e nas propriedades mecânicas do material.

- Na sinterização a vácuo, no entanto, a composição 14,5 MBP apresentou maiores tamanhos de grão, grãos mais circulares e maiores densificação e microdureza Vickers.
- Os ensaios de tenacidade à fratura não demonstraram grandes discrepâncias quando utilizamos equações do sistema radial-mediano e do sistema Palmqvist, e os valores obtidos estão um pouco acima dos encontrados na literatura para as composições obtidas com tântala.
- A utilização do método SEVNB requer maiores estudos relacionados ao entalhamento, como o uso de diferentes pastas de diamantes, para a obtenção de entalhes e raio de curvatura dentro dos padrões estabelecidos pela norma utilizada.
- Os resultados obtidos para a deposição indicam a necessidade de ajustes tanto nos alvos sinterizados para suportar maior tempo de deposição, quanto dos parâmetros de deposição, intensidade da corrente do feixe, temperatura do substrato para a obtenção de camadas mais espessas e maior porcentagem de fases ricas em zircônia.
- As análises de fases comparativas com o sistema Zircônia – ítria – tântala demonstraram algumas similaridades entre os dois sistemas. - Em adições acima de 10 % mol, a presença da fase tetragonal e do niobato de ítrio mostra similaridade entre os dois sistemas. Porém a presença de outras fases, como a fase cúbica e principalmente da fase monoclínica da zircônia em algumas composições foram as diferenças detectadas neste trabalho.
- O campo do diagrama de fases com excesso de nióbia apresentou diferenças quando comparada com o diagrama obtido com tântala, como a presença de fase monoclínica e da não identificação do pico tetragonal próximo da região do campo equimolar. A região com excesso de ítria apresentou alta similaridade ao diagrama do sistema utilizado para comparação.

- As análises de difração de raios X em alta temperatura demonstraram que a fase tetragonal é estável na temperatura ambiente nas composições sinterizadas que apresentaram fases monoclinicas e que a temperatura  $T_{0t \rightarrow m}$  diminui com o aumento da porcentagem de dopantes, porém, ainda está acima da temperatura ambiente e muito próxima a esta.

- Pôde-se apresentar um esboço de diagrama de fases ternário indicando as diferenças detectadas neste trabalho, porém sem a determinação correta das posições dos campos de fases devido a restrição as composições equimolares e as composições não equimolares com excesso de nióbia e de ítria laterais a composição 14,5 % mol.

## 6 PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

- Estudo das propriedades físicas e mecânicas de cerâmicas de Zircônia dopadas com ítria e nióbia obtidas pelo método de coprecipitação química.
- Estudo de tempos de moagem e de calcinação para obtenção de melhores propriedades em cerâmicas de zircônia dopadas com ítria e nióbia.
- Estudo da influência da compactação uniaxial e isostática nas propriedades físicas e mecânicas de cerâmicas de zircônia dopadas com ítria e nióbia.
- Estudo da Influência do tempo de sinterização ao ar e a vácuo na obtenção de fases de cerâmicas de zircônia dopadas com ítria e nióbia e respectiva caracterização de fases pelo Método de Rietveld.
- Estudo da estabilidade da fase tetragonal de cerâmicas de zircônia dopadas com ítria e nióbia através de tratamentos térmicos de longa duração.
- Estudo de métodos de polimento de cerâmicas de zircônia para obtenção de superfícies planas com a menor quantidade de arrancamentos e sua influência na transformação de fases.
- Estudo do comportamento micro e nanoestrutural de cerâmicas de zircônia dopadas com ítria e nióbia através de análises de nanoidentificação.
- Análises de cerâmicas de zircônia dopadas com ítria e nióbia por microscopia eletrônica de transmissão.
- Estudo dos parâmetros de deposição por EB-PVD e plasma spray de cerâmicas de zircônia dopadas com ítria e nióbia.
- Estudo das propriedades de filmes de cerâmicas de zircônia dopadas com ítria e nióbia depositados através dos métodos EB-PVD e plasma spray.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, D. S. **Estudo de revestimentos cerâmicos sobre substrato metálico, obtidos por deposição física de vapores por feixe de elétrons para aplicação como barreira térmica.** 2005. 177 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) - INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2005.

ALMEIDA, D. S. et al. EB-PVD TBCs of zirconia co-doped with yttria and niobia, a microstructural investigation. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, n. 8, p. 2827-2833, Jan. 2006.

ALMEIDA, D. S. et al. Thermal conductivity investigation of zirconia co-doped with yttria and niobia EB-PVD TBCs. **Materials Science and Engineering: A**, v. 443, n. 1-2, p. 60-65, Jan. 2007.

AMERICAN CERAMIC SOCIETY. **Phase equilibria diagrams:** versão 2.1. Westerville: The American Ceramic Society, 1998. 1 CD-ROM.

ANTONIO, S. G. **Aplicação do Método de Rietveld em caracterização estrutural e nanoestrutural do espinélio  $Ni_{1-\delta}Co_8Fe_2O_4$  preparado por reação de combustão.** 2006. 102f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

ANTONIO, S. G. **Aplicação da difração de raios X por policristais e do Método de Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas no estudo de polimorfos cristalinos de fármacos.** 2010. 161f. Tese (Doutorado em Química) – UNESP – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

ASTM International. **C20-00:** Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water. West Conshohocken – PA. Mai. 2010. 3 p.

ATOU, T. et al;. Shock-induced phase transition of  $M_2O_3$  (M = Sc, Y, Sm, Gd and In) – type compounds. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 89, p. 378 – 384, 1990.

BARSOUM, M. W. **Fundamentals of ceramics**. Bristol, 2003 (Series in materials science and engineering).

BARTH, T. F. W. The structure of synthetic, metacmict, and recrystallized fergusonite. **Norsk Geologisk Tidsskrift**, v. 26, n. 9, p. 23-36, 1926.

BHATTACHARYYA, S.; AGRAWAL, D. C. Microstructure and mechanical properties of  $ZrO_2 - Gd_2O_3$  tetragonal polycrystals. **Journal of Materials Science**, v. 37, n. 7, p. 1387-1394, 2002.

BHATTACHARYYA, A. K. et al.  $Ta_2O_5 - Y_2O_3 - ZrO_2$  system: experimental study and preliminary thermodynamic description. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, p. 249-257, 2011a.

BHATTACHARYYA, A. K. et al. Effect of 7YSZ on the long-term stability of  $YTaO_4$  doped  $ZrO_2$  system. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 15, p. 2897- 2901, 2011b.

BLOCK, S.; JORNADA, J. A. H. da.; PIERMARINI, G. J. Pressure-temperature phase diagram of zirconia. **Journal of American Ceramic Society**, v. 68, n. 9, p. 497-499, Sept. 1985.

BRANDON, J. R.; TAYLOR, R. Phase stability of zirconia-based thermal barrier coatings part 1: zirconia-yttria alloys. **Surface Coating Technology**, v. 46, n. 1, p. 75-90, May 1991.

BROOK, R. J. Preparation and electrical behavior of zirconia ceramics. In **Advances in Ceramics**, v. 3: Science and Technology of Zirconia. Ed. A. H. Heuer and L. W. Hobbs. The American Ceramic Society, Inc., Columbus, OH, p. 272 – 285, 1981.

CAIRNEY, J. M. et al. Phase stability of thermal barrier coatings: a comparative study of Y and Yb additions. **International Journal of Materials Research**, v. 98, n. 12, p. 1177-1187, Dec. 2007.

CARLSON, O. N. The O-Y (oxygen – yttrium) system. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 11, n. 1, p. 61 – 66, 1990.



CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic materials** – Science and Engineering. Springer, ed. Xxx, 2007.

CHIEN, F. R. et al. Stress-induced martensitic transformation and ferroelastic deformation adjacent microhardness indent in tetragonal zirconia single crystals. **Acta Materialia**, v. 46, n. 6, p. 2151-2171, Mar.1998.

CLARKE, D. R. Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings. **Surface and Coatings technology**, v. 163-164, p. 67-74, Jan. 2003.

CLARKE, D. R.; LEVI, C. G. Materials design for the next generation thermal barrier coatings. **Annual Review Materials Research**, v. 33, p. 383-417, 2003.

CREMONEZI, A. et al. **A metalurgia do pó**: alternativa econômica com menor impacto ambiental. São Paulo: Metallum Eventos Técnicos. 2009.

DAS, D; SHARMA, K. R.; MAJUNDAR, G. Review of emission characteristics of low heat rejection internal combustion engines. **International Journal of Environmental Engineering and Management**, v. 4, n. 4, p. 309 – 314, 2013.

EVANS, A. G.; CLARKE, D. R.; LEVI, C. G. The influence of oxides on the performance of advanced gas turbines. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 7, p. 1405-1419, 2008.

FABRICHNAYA, O.; ALDINGER, F. Assessment of the thermodynamic parameters in the system  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$ . **Zeitschrift fuer Metallkunde**, v. 95, n. 1, p. 27-39, 2004.

FABRICHNAYA, O. et al. Phase equilibria and thermodynamic properties of the  $ZrO_2$  –  $GdO_{1,5}$  –  $YO_{1,5}$  system. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 26, n. 6, p. 591-604, 2005.

FABRICHNAYA, O. et al. Thermodynamic database for the  $ZrO_2 - YO_{1,5} - GdO_{1,5} - AlO_{1,5}$  system and application to thermal barrier coatings. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 27, n. 4, p. 343-352, 2006.

GARVIE, R. C.; HANNINK, R. H.; PASCOE, R. T. Ceramic steel. **Nature**, v. 258, n. 5537, p. 703-704, Dec. 1975.

GARVIE, R. C.; NICHOLSON, P. S. Phase analysis in zirconia systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v.55, n. 6, p. 303 – 305, 1972.

GENERAL ELECTRIC COMPANY. Paul A. Siemers, Douglas W. Mckee. **Method of coating a superalloy substrate, coating compositions, and composites obtained therefrom**. U.S. Patent No 4.328.285, 21 jul. 1980, 4 mai. 1982.

GRANT, P. Thermal barrier coatings. In: CANTOR, B.; GRANT, P.; ASSENDER, H. **Aerospace Materials**. Bristol: Taylor & Francis, 2001. cap. 22. (Series in materials science and engineering).

GUIMARÃES, N. M. **Caracterização microestrutural voltada a termodinâmica de revestimentos como forma de barreira térmica para aplicação em turbinas**. 2011. 112f. Dissertação (Mestrado em Física e Química de Materiais Aeroespaciais) - ITA - Instituto Tecnológica de Aeronáutica, São José dos Campos - SP.

HAINES, J.; LEGER, J. M.; ATOUF, A. Crystal structure and equation of state of cotunnite-type zirconia. **Journal of American Ceramic Society**, v. 78, n. 2, p. 445-448, Feb. 1995.

HANNINK, R. H. J.; KELLY, P. M.; MUDDLE, B. C. Transformation toughening in zirconia - containing ceramics. **Journal of American Ceramic Society**, v. 83, n. 3, p. 461-487, 2000.

HEUER, A. H.; CHAIM, R.; LANTERI, V. The displacive cubic-tetragonal transformation in  $ZrO_2$  alloys. **Acta Metallographica**, v. 35, p. 661 – 666, 1987.

HILL, R. J.; HOWARD, C. J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld Method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, p. 467 – 474, 1987.

HUANG, X.; ZAKURDAEV; A.; WANG, D. Microstructure and phase transformation of zirconia-based ternary oxides for thermal barrier coating applications. **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 2631-2641, Apr. 2008.

ICSD – Inorganic Crystal Structure Database. **Crystallographic Information File**. Disponível em: <<http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites>>. Acesso em: 11 nov. 2010.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 23146: Fine Ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Test methods for fracture toughness of monolithic ceramics – Single-edge V-notch beam (SEVNB) method**. Genebra, jun. 2008(E), 16 p.

IRVINE, J. T. S. et al. Development of novel anodes for solid oxide fuel cells. **Catalysis Today**, v. 38, n. 4, p. 467-472, Nov. 1997.

JONES, R.L.; MESS, D. Improved tetragonal phase stability at 1400 °C with scandia, yttria-stabilized zirconia. **Surface Coating Technology**, v. 86-87, part 1, p. 94-101, Dec. 1996.

JONES, R. L.; WILLIAMS, C. E. Hot corrosion studies of zirconia ceramics. **Surface and Coatings Technology**, v. 32, n. 1-4, p.349-358, Nov. 1987.

JONES, R. L. Low-quality fuel problems with advanced engine materials. **High Temperature Technology**, v. 6, n. 4, p. 187-193, Nov. 1988.

JONES, R. L.; REIDY, R.; MESS, D. Scandia, yttria-stabilized zirconia for thermal barrier coatings. **Surface Coating Technology**, v. 82, n. 1-2, p. 70-76, July 1996.

JURKSCHAT, K. et al. In situ high temperature phase transformations in rare-earth niobates. **Advances in X-ray Analysis**, v. 47, p. 357-362, 2004.

KELLY, J. R.; DENRY, I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview. **Dental Materials**, v. 24, n.3, p. 289-298, Mar. 2008.

KIM, D.-J. Effect of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and HfO<sub>2</sub> alloying on the transformability of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – stabilized tetragonal ZrO<sub>2</sub>. **Journal of American Ceramic Society**, v. 73, n. 1, p. 115- 120, Jan. 1990.

KIM, D.-J.; TIEN, T.-Y. Phase stability and physical properties of cubic and tetragonal ZrO<sub>2</sub> in the system ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Journal of American Ceramic Society**, v. 74, n. 12, p. 3061-3065, Dec. 1991.

KIM, D.-J.; HUBBARD, C.R. X-Ray powder diffraction data for tetragonal zirconia solid solutions in system ZrO<sub>2</sub>-YTaO<sub>4</sub>. **Powder Diffraction**, v. 7, n. 3, p. 174-175, 1992.

KISI, E. H.; HOWARD, C. J. Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation. **Key Engineering Materials**, v. 153-154, p. 1-36, 1998.

KOMKOV, A. I. The structure of natural fergusonite, and of a polymorphic modification. **Kristallografiya**, v. 4, n. 6, p. 836-841, 1959.

KRAMER, S.; YANG, J.; LEVI, C. G. Infiltration – inhibiting reaction of gadolinium zirconate thermal barrier coatings with CMAS melts. **Journal of American Ceramic Society**, v. 91, n. 2, p. 576-583, Feb. 2008.

KROGSTAD, J. A. et al. Effect of yttria content on the zirconia unit cell parameters. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 12, p. 4548-4555, Dec. 2011.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **General structure analysis system (GSAS)**. Los Álamos Neutron Science Center – LANSCE, Los Álamos - NM, 2001.

LAWN, H. R.; FULLER, E. R. Equilibrium penny-like cracks in indentation fracture. **Journal of Material Science**, v. 10, p. 2016 – 2024, 1975.

LE BAIL, A.; DUROY, H.; FOURQUET, J. L. Ab – initio structure determination of  $\text{LiSbWO}_6$  by X ray powder diffraction. **Material Research Bulletin**, v. 23, p. 447 – 452, 1988.

LEE, D.Y.; KIM, D.J.; CHO, D.-H. Low-temperature phase stability and mechanical properties of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  co-doped tetragonal zirconia polycrystal ceramics. **Journal of Material Science Letters**, v. 17, n. 3, p. 185-187, 1998.

LEE, K. N.; JACOBSON, N. S.; MILLER, R. A. Refractory oxide coatings on SiC ceramics. **MRS Bulletin**, v. 19, n. 10, p. 35-38, 1994.

LEE, W. E.; RAINFORTH, W. M. **Ceramic microstructures: properties control by processing**. London: Chapman & Hall, 1994.

LEVI, C. G. Emerging materials and processes for thermal barrier systems. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 8, n. 1, p. 77-91, 2004.

LI, P.; CHEN, I.-W.; PENNER-HAHN, J. E. Effect of dopants on zirconia stabilization – an x-ray absorption study: I, trivalent dopants. **Journal of American Ceramic Society**, v. 77, n. 1, p. 118-128, 1994a.

LI, P.; CHEN, I.-W.; PENNER-HAHN, J. E. Effect of dopants on zirconia stabilization – An X-ray absorption study: II, tetravalent dopants. **Journal of American Ceramic Society**, v. 77, n. 5, p. 1281-1288, 1994b.

LI, P.; CHEN, I.-W.; PENNER-HAHN, J. E. Effect of dopants on zirconia stabilization – an x-ray absorption study: III, charge-compensating dopants. **Journal of American Ceramic Society**, v. 77, n. 5, p. 1289-1295, 1994c.

LIU, L.-G. New high pressure phases of  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{HfO}_2$ . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 41, n. 4, p. 331-334, 1980.

MANICONE, P. F.; IOMMETTI, P. R.; RAFFAELLI, L. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. **Journal of Dentistry**, v. 35, n. 11, p. 819-826, 2007.

MATHER, S. A.; DAVIES, P. K. Nonequilibrium phase formation in oxides prepared at low temperature: fergusonite-related phases. **Journal of American Ceramic Society**, v. 78, n. 10, p. 2737-2745, 1995.

MEIER, S. M.; GUPTA, D. K.; SHEFFLER, K. D. Ceramic thermal barrier coatings for commercial gas turbine engines. **Journal of Metals**, v. 43, n. 3, p. 50-53, Mar. 1991.

MERCER, C. et al. On a ferroelastic mechanism governing the toughness of metastable tetragonal prime (t') yttria-stabilized zirconia. **Proceedings of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 463, n. 2081, p. 1393-1408, 2007.

MILLER, R. A. Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 6, n. 1, p. 35-42, Mar. 1997.

MUMM, D. R.; EVANS, A. G.; SPITSBERG, I. T. Characterization of a cyclic displacement instability for a TGO in a TBC. **Acta Materialia**, v. 49, n.12, p. 2329-2340, 2001.

NONO, M. C. A. **Cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina do sistema CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Ce-TZP)**. 1990. 140f. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - ITA- Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 1990.

OHTAKA, O. et al. Structural analysis of orthorhombic ZrO<sub>2</sub> by high resolution neutron powder diffraction. **Proceedings of the Japan Academy**, v. 66 (B), n. 10, p. 193-196, 1990.

OHTAKA, O.; KUME, S.; ITO, E. Synthesis and phase stability of cotunnite-type zirconia. **Journal of American Ceramic Society**, v. 71, n. 10, c448-c449, Oct. 1988.

OLIVEIRA, M. R. **Avaliação da sinterização de SiC via fase líquida com aditivos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$  e implantação do método SEVNB para medida da tenacidade à fratura.** 2013. 103f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais) – EEL – USP – Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

PAIVA-SANTOS, C. O. **Aplicações do Método de Rietveld e potencialidades do Método de Scarlett-Madsen.** Araraquara: IQ - UNESP. 2005. 39p. Disponível em <[labcacc3.iq.unesp.br/?p=487](http://labcacc3.iq.unesp.br/?p=487)>. Acesso em: 20 out. 2012.

PAIVA-SANTOS, C. O.; ANDRADE, A. V. C. **Método de Rietveld – contribuições não estruturais.** Araraquara: IQ – UNESP. 2005. 14p. Disponível em <[labcacc3.iq.unesp.br/?p=503](http://labcacc3.iq.unesp.br/?p=503)> Acesso: em 15 Mar. 2013.

PARK, S. Y. et al. Microscopic observation of degradation behavior in yttria and ceria stabilized zirconia thermal barrier coatings under hot corrosion. **Surface & Coatings Technology**, v. 190, n. 2-3, p. 357-365, Jan. 2005.

PICONI, C.; MACCAURO, G. Zirconia as a ceramic biomaterial. **Biomaterials**, v. 20, n. 1, p. 1-25, Jan. 1999.

PITEK, F. M. **A study of the zirconia-yttria-tantala system as a potential thermal barrier oxide.** 2006. 198f. Tese (PhD em Materiais) – UCSB – University of California Santa Barbara, Santa Barbara, 2006.

PITEK, F. M.; LEVI, C. G. Opportunities for TBCs in the  $\text{ZrO}_2\text{-YO}_{1,5}\text{-TaO}_{2,5}$  system. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, n. 12, p. 6044-6050, Mar. 2007.

QUINN, C.; WUSIRIKA, R. Twinning in  $\text{YNbO}_4$ . **Journal of American Ceramic Society**, v. 74, n. 2, p. 431-432, 1991.

RAGHAVAN, S. et al. Thermal properties of zirconia co-doped with trivalent and pentavalent oxides. **Acta Materialia**, v. 49, p. 169-179, 2001.

RAGHAVAN, S. et al. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co-doped zirconias for thermal barrier coatings. **Journal of American Ceramic Society**, v. 87, n. 3, p. 431-437, Mar. 2004.

RASBAND, W. **Image J documentation**. Disponível em: <<http://rsb.info.nih.gov/ij/docs/index.html>>. Acesso em: 30 de jun. 2013.

RHYS-JONES, T. N. Coatings for blade and vane applications in gas turbines. **Corrosion Science**, v. 29, n. 6, p. 623-646, 1989.

RIBEIRO, S.; ATÍLIO, I.; OLIVEIRA, M.R.; GARCIA, G.C.R; RODRIGUES, J.A. Entalhamento de cerâmicas para medida de tenacidade à fratura pelo método SEVNB. **Revista Cerâmica**, v.59, p. 285-292, 2013.

RIETVELD, H. M. A profile refinement, method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65 – 71, 1969.

RUFF, O.; EBERT, F. Ceramics of highly refractory materials,” **Z. Anorg. Allgem. Chem.** V. 180, p. 19 – 41, 1929 In: TEUFER, G. The crystal structure of tetragonal ZrO<sub>2</sub>. **Acta Crystallographica**, n. 15, part. 11, 1962.

SANCHES-RAJO, F. et al. Differentiation between pseudocubic and cubic phases in Y-ZrO<sub>2</sub> using Rietveld analysis. **Journal of American Ceramic Society**, v. 80, n. 1, p. 232 – 236, 1997.

SCHAEDLER, T. A. et al. Toughening of nontransformable t'-YSZ by addition of titania. **Journal of American Ceramic Society**, v. 90, n. 12, p. 3896 – 3901, 2007.

SCHULZ, U. et al. Some recente trends in research and technology of advanced TBCs. **Aerospace Science and Technology**, v. 7, n. 1, p. 73-80, Jan. 2003.

SCHWEITZER, P. A. **Paint and coatings: applications and corrosion resistance**. Boca Raton, FL: CRC. 2006. (Corrosion technology).



SHETTY, D. K.; WRIGHT, P. N.; MINCER, A. H.; CLAUER, A. H. Indentation fracture of WC-CO cermets. **Journal of Materials Science**, v. 20, p. 1873 – 1882, 1985.

SHEU, T.-S.; TIEN, T.-Y.; CHEN, I.-W. Cubic to tetragonal ( $t'$ ) transformation in zirconia containing systems. **Journal of American Ceramic Society**, v. 75, n. 5, p. 1108 – 1116, 1992.

SMITH, D. K.; NEWKIRK, H. W. The crystal structure of baddeleyite (monoclinic  $ZrO_2$ ) and its relation to the polymorphism of  $ZrO_2$ . **Acta Crystallographica**, v. 18, n. 6, p. 983-991, Jun. 1965. Disponível em: <<http://journals.iucr.org/q/issues/1965/06/00/a04686/a04686.pdf>>. Acesso em: 05 mar. 2012.

SRINIVASAN, G. V. et al. Ferroelastic domain switching in polydomain tetragonal zirconia single crystals. **Journal of American Ceramic Society**, v. 72, n. 11, p. 2098-2103, Nov. 1989.

STANDARD, O. C.; SORREL, C. C. Densification of zirconia – conventional methods. **Key Engineering Materials**, vols. 153 – 154, p. 251 – 300, 1998.

STUBICAN, V. S. High-temperature transitions in rare-earth niobates and tantalates. **Journal of American Ceramic Society**, v. 47, n. 2, p. 55-58, Feb. 1964.

SUBARAO, E. C. Zirconia: an overview. In: HEUER, A. H.; HOBBS, L. W. (Eds.). **Science and technology of zirconia**. Columbus, OH: The American Ceramic Society, 1981. p. 1-24. (Advances in ceramics, v. 3).

SUORTTI, P. Effects of porosity and surface-roughness on x-ray intensity reflected from a powder specimen. **Journal of Applied Crystallography**, v. 50, p. 325 – 331, 1972.

TANI, E.; YOSHIMURA, M.; SOMIYA, S. Revised phase diagram of the system  $ZrO_2$ - $CeO_2$  below 1400 °C. **Journal of American Ceramic Society**, v. 66, n. 7, p. 506-510, July 1983.

TEUFER, G. The crystal structure of tetragonal ZrO<sub>2</sub>. **Acta Crystallographica**, n. 15, part. 11, 1962.

TOBY, B. H. EXPEGUI, a graphical user interface for GSAS. **Jornal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 210 – 221, 2001.

TODD, R. I.; SARAN, M. P. S. Transformation toughening. In: POWERS, M.T. (Ed.) et al. **Materials processing handbook**. Boca Raton: CRC Press, 2007. cap. 20, p. 1-20.

TSUKUMA, K. Mechanical properties and thermal stability of CeO<sub>2</sub> containing tetragonal zirconia polycrystals. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 65, n. 10, p. 1386-1389, 1986.

VIAZZI et al. Structural study of metastable tetragonal YSZ powders produced via a sol-gel route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 452, p. 377 – 383, 2008.

VIRKAR, A. V.; MATSUMOTO, R. L. K. Ferroelastic domain switching as a toughening mechanism in tetragonal zirconia. **Journal of American Ceramic Society**, v. 69, n. 10, c224-c226, Oct. 1986.

VIRKAR, A. V. Role of ferroelasticity in toughening of zirconia ceramics. **Key Engineering Materials**, v. 153-154, p. 183-210, 1998.

VOLPATO, C. A. M. et al. Application of zirconia in dentistry: biological, mechanical and optical considerations. In: SIKALIDIS, C. (Ed.). **Advances in ceramics: electric and magnetic ceramics, bioceramics, ceramics and environment**. InTech Europe. p. 397-420, 2011. Disponível em: < <http://www.intechopen.com/books/advances-in-ceramics-electric-and-magnetic-ceramics-bioceramics-ceramics-and-environment/application-of-zirconia-in-dentistry-biological-mechanical-and-optical-considerations> >. Acesso em: 22 maio 2012.

WALTER, D. Primary particles – Aggregates – Agglomerates. In: **Nanomaterials: Commission for the investigation of health hazards of chemical compounds in the work area**. Wiley – VCH Verlag, Weinheim, 2013.

WANG, C. **Experimental and computational phase studies of the ZrO<sub>2</sub> based systems for thermal barrier coatings**. 2006. 170 f. Diplomarbeit (Doktors der Naturwissenschaften) – Universität Stuttgart, Stuttgart, 2006.

WOLTEN, G. M. Diffusionless phase transformations in zirconia and hafnia. **Journal of American Ceramic Society**, v.46, n. 9, p. 418-422, Sept. 1963.

WOLTEN, G. M. The structure of the M' phase of YTaO<sub>4</sub>, a third fergusonite polymorph. **Acta Crystallographica**, v. 23, n. 6, p. 939-944, 1967.

YAMAGUCHI, O.; MATSUI, K.; KAWABE, T. Crystallization and transformation of distorted tetragonal YNbO<sub>4</sub>. **Journal of American Ceramic Society**, v. 68, n. 10, p. C-275-C-276, Oct. 1985.

YARDLEY, K. The structure of baddeleyite and of prepared zirconia. **Mineralogical Magazine**, v. 21, n. 115, p. 169-175, Dec. 1926. Disponível em: <[http://www.minersoc.org/pages/Archive-MM/Volume\\_21/21-115-169.pdf](http://www.minersoc.org/pages/Archive-MM/Volume_21/21-115-169.pdf)>. Acesso em: 17 fev. 2012.

YASHIMA, M. et al. Oxygen-induced structural change of the tetragonal phase around the tetragonal-cubic phase boundary in ZrO<sub>2</sub> – YO<sub>1,5</sub> solid solutions. **Acta Crystallographica**, v. B50, p. 663 – 672, 1994.

YOUNG, R. A.; DESAI, P. Crystallite size and microstrain indicators in Rietveld refinement. **Archiwum Nauki o Materialach (Archives of Materials Science)**, v. 10, p. 71 – 90, 1989.



## APÊNDICE A - O MÉTODO DE RIETVELD

O Método de Rietveld - MR (1969) foi desenvolvido pelo físico Hugo Rietveld, e consiste num método de refinamento de estruturas cristalinas fazendo uso de dados de difração de raios X ou de nêutrons, por pó. A estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina se aproxime “o melhor possível” do difratograma observado, sendo considerados os valores obtidos para o conjunto de parâmetros refinados a melhor solução do refinamento, ou seja, os valores atingidos no final do refinamento representam a estrutura cristalina real ou o “melhor possível”. A equação 1 apresenta a equação atual utilizada para o cálculo da intensidade neste método (Paiva-Santos, 2005):

$$y_{ci} = \phi_{rsi} \Sigma_{\phi} S_{\phi} \Sigma_{h\phi} J_{h\phi} L_{p_{h\phi}} |F_{h\phi}|^2 G_{h\phi i} a_{h\phi i} P_{h\phi} + y_{bi} \quad (A 1)$$

Em que:

$y_{ci}$  = intensidade calculada para o  $i^{\circ}$  ponto;

$\phi_{rsi}$  = correção da rugosidade superficial no ponto  $i$ ;

$S$  = fator de escala;

$J_h$  = multiplicidade da reflexão  $h$ ;

$L_{p_h}$  = fator de Lorentz e de polarização;

$F_h$  = fator de estrutura;

$G_{hi}$  = valores da função de perfil no  $i^{\circ}$  ponto;

$a_{hi}$  = função de assimetria no  $i^{\circ}$  ponto;

$P_h$  = função para corrigir a orientação preferencial;

$y_{bi}$  = intensidade da radiação de fundo no  $i^{\circ}$  ponto;

A rugosidade superficial é tratada como uma característica da amostra e não de uma fase, pois é considerada que as partículas de todas as fases estão aleatoriamente distribuídas e por isso deve ficar fora das somatórias da equação (Paiva-Santos, 2005). Foi demonstrado por Suortti (1972) que ela afeta os picos a baixo ângulo. A somatória em “ $\phi$ ” leva em consideração todas as fases presentes na amostra, e a somatória em “ $h\phi$ ” leva em consideração a superposição de picos de todas as fases (Antonio, 2006).

O método de Rietveld realiza um ajuste do padrão de difração, refinando simultaneamente os parâmetros instrumentais (fendas, fator de polarização, radiação de fundo, comprimento de onda), os parâmetros estruturais (parâmetros de rede, posições atômicas, deslocamentos atômicos, ocupação atômica) e os parâmetros relacionados com as características físicas da amostra analisada (tamanho de cristalito, microdeformação). O método permite refinar a estrutura cristalina, porém não resolve uma estrutura desconhecida. Assim deve-se ter um modelo estrutural (grupo espacial, cela unitária e posições atômicas), podendo ser utilizado os arquivos CIF (crystallographic information file) para o início do refinamento. A função minimizada no refinamento é o resíduo  $M$  (mínimos quadrados), resultado da comparação entre o difratograma experimental e um difratograma simulado baseado num modelo estrutural, e apresentados nas equações 2 e 3. O modelo estrutural de partida deve estar suficientemente próximo do real para que a intensidade calculada seja suficientemente próxima da observada a fim de que o procedimento de mínimos quadrados possa convergir (Antonio, 2010):

$$M = \sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2 \quad (A 2)$$

Sendo

$$w_i = 1/y_i \quad (A 3)$$

No qual  $y_{i(\text{obs})}$  e  $y_{i(\text{calc})}$  são as intensidades observadas experimentalmente e as intensidades calculadas, respectivamente, no  $i$ -ésimo passo do difratograma.

O gráfico utilizado para comparação e observação dos resultados obtidos através do MR é mostrado na figura 1. Este gráfico apresenta o padrão observado (pontos) e o padrão calculado (linha), assim como a diferença entre eles.

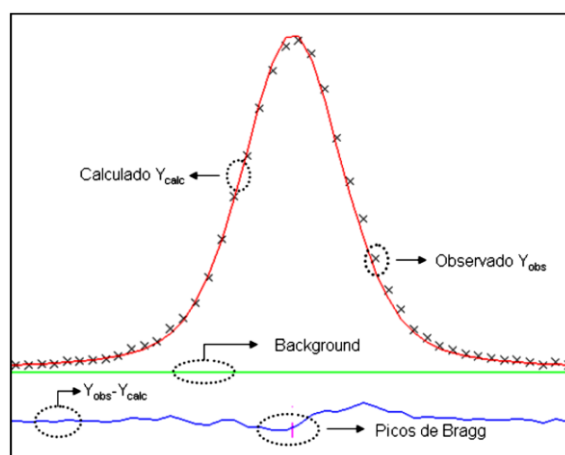


Figura 1 – Gráfico do MR mostrando os pontos observados e os calculados, assim como a diferença entre eles.

Fonte: Antônio (2010).

Os índices  $R_{\text{wp}}$  (R ponderado),  $R_{\text{exp}}$  (R estatisticamente esperado para  $R_{\text{wp}}$ ) e  $\chi^2$  (qui quadrado) são utilizados para determinar a qualidade do refinamento realizado. Estes índices são apresentados nas equações 4 a 6.

$$R_{wp} = \left( \frac{\sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2}{\sum_i w_i (y_{i(obs)})^2} \right) \cdot 100 \quad (A 4)$$

$$R_{exp} = 100 \cdot \left[ \frac{(N-P)}{\sum_i w_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad (A 5)$$

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (A 6)$$

Em que N é o número de pontos medidos e P é o número de parâmetros refinados.

O índice  $\chi^2$  é também denominado “Good of Fitness”, e também pode ser encontrado na literatura representado pela letra S. Quando esse índice é igual a 1 significa que  $R_{wp}$  atingiu o valor estatisticamente esperado  $R_{exp}$ .

O cálculo da fração mássica das fases cristalinas presentes é obtida através da equação 7, obtida por Hill (Hill; Howard, 1987).

$$W_p = \frac{S_p(MV)_p}{\sum_{i=1}^n (SMV)_i} \quad (A 7)$$

Em que p é a fase que se quer determinar, i é cada uma das n fases presentes, S é o fator de escala, M é a massa da célula unitária em unidade de massa atômica e V é o volume da cela unitária.

Para se ajustar a forma do pico de difração o MR se baseia numa função. A largura do pico a meia altura ocorre em parte pelo tamanho de cristalito e pela microdeformação de rede, o que é denominado de “alargamento físico” e em



parte por condições instrumentais, como distribuição do comprimento de onda, fendas, posição do filamento no tubo e etc (Paiva-Santos; Andrade, 2005). O alargamento do pico causado pelo instrumento tem a forma de uma função de Voigt (convolução de uma função de Gauss com uma função de Lorentz). As características físicas do material como tamanho de cristalito, microdeformação e falhas de empilhamento também produzem um pico com a forma de Voigt, ou seja, essa função serve para ajustar um pico de Bragg. Como os tamanhos de cristalitos são distribuídos em faixas de tamanhos num material, o perfil de um pico não pode ser descrito por uma única função, mas por uma convolução de mais de uma função de Voigt ou pseudo-Voigt (Paiva-Santos, 2005).

Duas funções pseudo-Voigts tem sido utilizadas com sucesso em refinamentos, a pseudo-Voigt (p-V) permite apenas identificar a presença de uma larga distribuição de tamanho de cristalito e a pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (pV-TCHZ) modificada por Young (YOUNG; DESAI, 1989), permite a identificação de tamanhos de cristalitos e de microdeformação isotrópicos (Paiva-Santos, 2005). A primeira função está implementada no programa DBWS, enquanto a segunda está implementada no GSAS.

A equação para as duas funções é a mesma e é apresentada na equação 8.

$$p - V = \eta L + (1 - \eta)G \quad (\text{A } 8)$$

No qual  $\eta$  é a fração Lorentziana, L é a função de Lorentz e G é a função de Gauss. A fração Lorentziana e a FWHM (Full Width at Half Maximum) para a p-V são apresentadas nas equações 9 e 10.

$$\eta = NA + NB. 2\theta \quad (\text{A } 9)$$

$$FWHM = (Utg^2\theta + Vtg\theta + W)^2 \quad (A 10)$$

Em que NA e NB são parâmetros refináveis e devem ser positivos. O parâmetro U está relacionado com o alargamento físico, enquanto V e W estão relacionados com o alargamento instrumental.

Para a pV-TCHZ, a fração Lorentziana é apresentada nas equações 11 a 13. Neste caso, tanto a função de Lorentz quanto a função de Gauss possuem suas próprias equações para calcular a largura total a meia altura (FWHM), e apresentadas nas equações 14 e 15.

$$\eta = 1,36603q - 0,47719q^2 + 0,1116q^3 \quad (A 11)$$

$$q = H_L/H \quad (A 12)$$

$$H = (H_G^5 + AH_G^4H_L + BH_G^3H_L^2 + CH_G^2H_L^3 + DH_GH_L^4 + H_L^5)^{1/5} \quad (A 13)$$

$$FWHM_G = \left( Utg^2\theta + Vtg\theta + W + \frac{Z}{\cos^2\theta} \right)^{1/2} \quad (A 14)$$

$$FWHM_L = Xtg\theta + \frac{Y}{\cos\theta} \quad (A 15)$$

Em que H<sub>G</sub> e H<sub>L</sub> são as componentes de Gauss e de Lorentz da largura total a meia altura, A = 2,69269, B = 2,42843, C = 4,47163 e D = 0,07842, Z e Y são parâmetros que variam com (1/cos<sup>2</sup>θ) e podem ser relacionados com o tamanho de cristalito através da equação de Scherrer e os parâmetros U e X, que variam

com  $\text{tg}\theta$ , podem ser relacionados com a microdeformação de rede (Paiva-Santos, 2005; Paiva-Santos; Andrade, 2005).

Como já foi citado, o alargamento à meia altura de um pico de Bragg é formado pelo alargamento físico e pelo alargamento instrumental. Para a medida do tamanho de cristalito e da microdeformação, o alargamento instrumental deve ser removido do alargamento total medido (Paiva-Santos, Andrade, 2005).

Para que seja possível se determinar o alargamento instrumental se faz necessário a utilização de uma amostra padrão livre de microdeformação e cristalitos suficientemente grandes para se evitar o alargamento físico.

Para isso é necessário o refinamento do difratograma da amostra padrão pelo método de Le Bail, onde o número de parâmetros refinados se limita aos parâmetros de perfil, de radiação de fundo, da cela unitária e do grupo espacial, de onde se definem as posições dos picos. Tanto faz a quantidade de picos que o difratograma apresenta, o número de parâmetros refinados será o mesmo (Antonio, 2010).



## **APÊNDICE B - AGLOMERADOS E AGREGADOS (WALTER, 2013)**

As partículas primárias podem se aglomerar e formar grandes unidades por adesão através de fracas interações físicas, no qual a área superficial total não se difere apreciavelmente da somatória da área superficial específica das partículas primárias. Portanto, aglomerados não são unidades fixas e podem mudar seu tamanho e forma.

Grandes aglomerados podem se quebrar e formar pequenos aglomerados e vice-versa. A densidade dos aglomerados depende da distribuição de tamanhos das partículas primárias, assumindo que são de igual geometria e composição química.

Os agregados ocorrem quando as partículas primárias iniciam a formação de estrutura cristalina comum, e do ponto físico-químico correspondem ao processo de sinterização, ou seja, as partículas primárias estão unidas, crescem juntas lado a lado e se fundem, com respectiva redução da área superficial.