

Zircônia tetragonal policristalina. Parte I: Síntese e caracterização

(*Tetragonal zirconia polycrystals. Part I: Synthesis and characterization*)

S. K. Tadokoro, E. N. S. Muccillo

Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

C. P. 11049, Pinheiros, 05422-970, S. Paulo, SP, Brasil

sktadok@net.ipen.br, enavarro@usp.br

Resumo

Soluções sólidas de zircônia - 3% mol ítria e 12% mol céria com partículas nanométricas foram preparadas pela técnica da co-precipitação. O principal objetivo deste trabalho é a utilização de parâmetros otimizados de síntese e de processamento para a obtenção de pós nanométricos, com alta reatividade e com características físicas controladas. As principais técnicas de caracterização utilizadas foram: análises térmicas, espalhamento laser, adsorção gasosa, difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostram que a técnica de síntese das soluções sólidas e o controle das etapas de processamento são decisivos para a obtenção de pós cerâmicos com propriedades desejadas e reproduzíveis.

Palavras-chave: síntese de pós, zircônia tetragonal policristalina, pós nanométricos.

Abstract

ZrO₂: 3 mol% Y₂O₃ and 12 mol% CeO₂ nanosized powders have been prepared by the coprecipitation technique. The main purpose of this work is to optimize the synthesis and processing procedures to obtain nanosized powders with high reactivity and controlled physical properties. Several characterization techniques were used: thermal analyses, laser scattering, nitrogen adsorption, X-ray diffraction, and scanning electron microscopy. The main results show that the precise control of synthesis and processing techniques allows for obtaining nanosized ceramic powders with reproducible and optimized properties.

Keywords: powder synthesis, tetragonal zirconia polycrystals, nanosized powders.

INTRODUÇÃO

Cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina contendo ítrio (Y-TZP) ou cério (Ce-TZP) têm sido extensivamente estudadas e propostas para diversas aplicações devido principalmente às suas propriedades termomecânicas. Comparativamente, a Ce-TZP apresenta maiores tenacidade à fratura e estabilidade térmica e menor resistência mecânica do que a Y-TZP [1]. Por outro lado, a Ce-TZP apresenta sinterabilidade relativamente baixa [2]. Outra diferença entre os dois tipos de zircônia tetragonal policristalina é que cerâmicas de Ce-TZP apresentam tamanho médio de grãos superior ao da Y-TZP para condições similares de processamento [1]. Estas características gerais foram determinadas para soluções sólidas preparadas com materiais particulados chamados microcristalinos, por darem origem a cerâmicas com tamanho médio de grãos micro- ou submicrométricos.

O controle da síntese de pós e das diversas etapas de processamento pode conduzir a cerâmicas com altas densidades e tamanho de grãos nanométricos. O uso de pós nanocristalinos tem permitido o emprego de menores temperaturas de sinterização e a obtenção de microestruturas mais homogêneas [3]. Além disso, cerâmicas nanofásicas (tamanho médio de grãos ≤ 150 nm), obtidas

a partir de pós ultrafinos, apresentam propriedades especiais tais como: superplasticidade, efeitos magneto-caloríficos gigantes e magneto-resistência colossal, entre outras [4]. Entretanto, nem sempre o uso de pós nanocristalinos conduz a cerâmicas nanofásicas. Isto é explicado como uma consequência das características microestruturais das cerâmicas sinterizadas, que dependem de diversos fatores como: aglomeração das partículas, distribuição de tamanho de poros, impurezas e tratamento térmico de sinterização.

Diversas técnicas, incluindo precursores nas três fases (sólida, líquida e vapor), têm sido utilizadas na síntese de pós ultrafinos [5]. Cerâmicas nanofásicas de zircônia tetragonal policristalina dopadas com ítria (Y-TZP) têm sido preparadas por pirólise de soluções alcoólicas [6], sol-gel [7], combustão [8] e condensação de gás inerte (IGC) [9]. Para a Ce-TZP foram utilizadas as técnicas de mistura de óxidos [10], sol-gel [11, 12] e solidificação rápida [13]. Entretanto, as técnicas de síntese mais utilizadas na preparação de soluções sólidas com matriz de zircônia são a da co-precipitação e outras comumente conhecidas como técnicas de “chemie douce”. Em artigo revisão recente são descritos os principais desenvolvimentos envolvendo estas técnicas [14].

A técnica de solução conhecida como co-precipitação é uma das mais antigas e utilizadas no preparo de soluções sólidas à base

de zircônia, tanto em escala de laboratório quanto industrial, devido sua pequena razão custo/benefício [5, 15]. Em geral, pós preparados por esta técnica são constituídos por aglomerados de partículas nanométricas. Esses aglomerados podem dar origem a heterogeneidades química e/ou física na microestrutura da cerâmica sinterizada. Dependendo da resistência dos aglomerados, durante a sinterização estes podem induzir retração preferencial dando origem a poros consideravelmente grandes. Além disso, a presença de aglomerados pode reduzir a taxa de densificação facilitando o crescimento de grãos e limitando a densidade da cerâmica sinterizada. Para materiais cerâmicos particulados preparados por técnicas de solução, a resistência dos aglomerados pode ser entendida como a ligação das moléculas de água e/ou grupos hidroxila incorporados na estrutura coordenada que são capazes de formar fortes pontes de hidrogênio entre as moléculas adjacentes. Diversas técnicas para controlar a aglomeração durante a síntese e o processamento dos pós foram sugeridas. Algumas destas envolvem a otimização das condições de precipitação, o uso de tratamentos especiais dos precipitados antes ou após a secagem e a seleção cuidadosa das condições empregadas na calcinação. Ainda assim, aglomerados com resistência mecânica considerável, também chamados de aglomerados sólidos, podem ser formados e sua eliminação deve ser feita por meio da moagem dos pós antes da etapa de consolidação [16].

Um dos procedimentos mais utilizados para evitar a formação desses aglomerados consiste em fazer a lavagem do precipitado em meio alcoólico [17]. Esta etapa de lavagem com solventes orgânicos facilita a remoção de compostos solúveis presentes no meio em que a reação de precipitação foi realizada. A composição da solução de lavagem depende da solubilidade e das propriedades químicas do precipitado bem como de sua tendência à peptização, das impurezas a serem removidas e da influência de traços da solução de lavagem sobre o tratamento subsequente do precipitado. Apesar de ter demonstrado ser bastante eficaz, esse procedimento não elimina completamente a água residual do precipitado. Uma forma simples de eliminar toda a água dos géis e, com isto, evitar a formação desses aglomerados sólidos, nesta fase do processamento, é com o uso da destilação azeotrópica do precipitado formado disperso em um determinado solvente [18, 19]. Num estudo comparativo recente foi mostrado que a destilação azeotrópica permitiu obter cerâmicas de titanato de bário com aglomeração controlada e comparável àquela em que a água residual do precipitado foi eliminada por sublimação do solvente (processo de liofilização) [20].

Alguns trabalhos na literatura sugerem o uso da técnica da co-precipitação para a obtenção de cerâmicas de Y-TZP nanofásicas. Nesses estudos verifica-se, entretanto, que a presença de aglomerados impõe uma etapa adicional de dispersão ultra-sônica [21], ou de recristalização hidrotérmica [22, 23] ou de moagem em atritor [21, 23, 24]. No caso da Ce-TZP o valor mínimo obtido para o tamanho médio de grãos utilizando esta técnica é de ~ 500 nm [25].

Neste trabalho, soluções sólidas de zircônia - 3% mol ítria ou 12% mol céria foram preparadas pela técnica de síntese da co-precipitação. Um dos principais objetivos é a utilização de parâmetros otimizados de síntese e de processamento para a preparação de pós com tamanho nanométrico de partículas e com alta sinterabilidade, sem a necessidade de uma etapa adicional de moagem ou de outros procedimentos que, em geral, elevam o custo do processo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados como materiais precursores o oxiclreto de zircônio octohidratado (>99%, Vetec), óxido de ítria (> 99,9%), óxido hidratado de zircônio (> 99%, IPEN) e nitrato de cério (> 98,9%, IPEN). Os demais reagentes são de grau analítico.

A síntese do cloreto de zirconila a partir do óxido hidratado de zircônio foi feita por cloração com a adição de HCl 6,0 mol.L⁻¹ sob aquecimento e forte agitação. Após algum tempo há formação de uma solução que sob evaporação constante inicia a cristalização. A solução é então esfriada lentamente sendo, em seguida, filtrada. Os cristais de oxiclreto de zircônio são lavados em acetona e secos. Neste trabalho foram utilizados cristais obtidos a partir da mesma solução mas com diferentes tempos de cristalização: 12, 18 e 21 dias.

O nitrato de cério foi preparado partindo de um concentrado de terras raras e utilizando as técnicas de precipitação fracionada e troca iônica.

Para a preparação das soluções sólidas, foi utilizada a técnica da co-precipitação dos hidróxidos seguida de destilação azeotrópica. Neste trabalho, a co-precipitação foi conduzida de forma inversa, ou seja, foi adicionada a solução de cátions sobre a solução precipitante, minimizando o efeito de segregação dos cátions. Durante esta fase, o pH da solução é constantemente monitorado e mantido acima de 9. O gel formado é então mantido sob agitação, por um dado intervalo de tempo, para completa formação do precipitado. Após a digestão, o gel é filtrado e lavado com solução 10% vol. de hidróxido de amônio até eliminação completa de íons Cl⁻. A eliminação destes íons é verificada utilizando-se uma solução 1,0 mol.L⁻¹ de nitrato de prata. O precipitado em seguida é desidratado com soluções alcoólicas para a troca dos grupos hidroxila por grupos alcoóxi. O gel produzido é disperso em álcool *n*-butílico, e submetido a destilação azeotrópica da mistura. O precipitado destilado é então seco ao ar e/ou em estufa por algumas horas, desaglomerado em almofariz de ágata e, em seguida, o material é calcinado. Estas e outras condições foram cuidadosamente selecionadas com base em resultados publicados [25-29] ou durante o desenvolvimento deste trabalho. Cerca de 25-30 parâmetros foram controlados durante os experimentos. Nem todos estes parâmetros exercem influência direta nas propriedades físicas e químicas do material calcinado. Entretanto, o seu controle assegura total reprodutibilidade dos lotes produzidos.

As análises feitas nos pós foram: análises termogravimétrica e térmica diferencial (STA409, Netzsch) com razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até a temperatura de 1000 °C e razão de resfriamento de 10 °C.min⁻¹ até a temperatura de 100 °C, em atmosfera de ar sintético. Para a análise térmica diferencial, utilizou-se α -Al₂O₃ como material de referência; determinação da distribuição de tamanho de partículas/aglomerados após calcinação por espalhamento laser (granulômetro modelo 1064, Cilas); determinação da área de superfície específica e distribuição de tamanho de poros por adsorção gasosa (ASAP 2010, Micromeritics), após secagem a 250 °C dos pós calcinados; difratometria de raios X (D8 Advance AXS, Bruker) utilizando a radiação K α do cobre, a 40 kV e 40 mA, com varredura de 0,05° por 3 s no intervalo de 20° ≤ 2θ ≤ 90°; retração linear (DIL 402 E/7 ou DIL 402 ES, Netzsch) com razão de aquecimento de 8 °C.min⁻¹, até a temperatura de 1500 °C, e razão de resfriamento de 15 °C.min⁻¹ até a temperatura de 200 °C, sob fluxo de ar; e observação da forma e do

tamanho das partículas/aglomerados em microscópio eletrônico de varredura (LEO 440I, Oxford).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os cristais de cloreto de zirconila preparados por cloração foram observados em microscópio eletrônico de varredura para fins de comparação da forma e do tamanho em função do tempo de cristalização.

significativa até aproximadamente 450 °C (Fig. 3a) e 400 °C (Fig. 3b) relacionada com a perda de componentes orgânicos do sistema. A perda de massa total é de 20% a 25%, sendo que acima destas temperaturas é pouco significativa. No caso da formação dos hidróxidos de zircônio e ítrio estequiométricos, conforme a reação mostrada abaixo, a perda de massa esperada é de aproximadamente 20%.

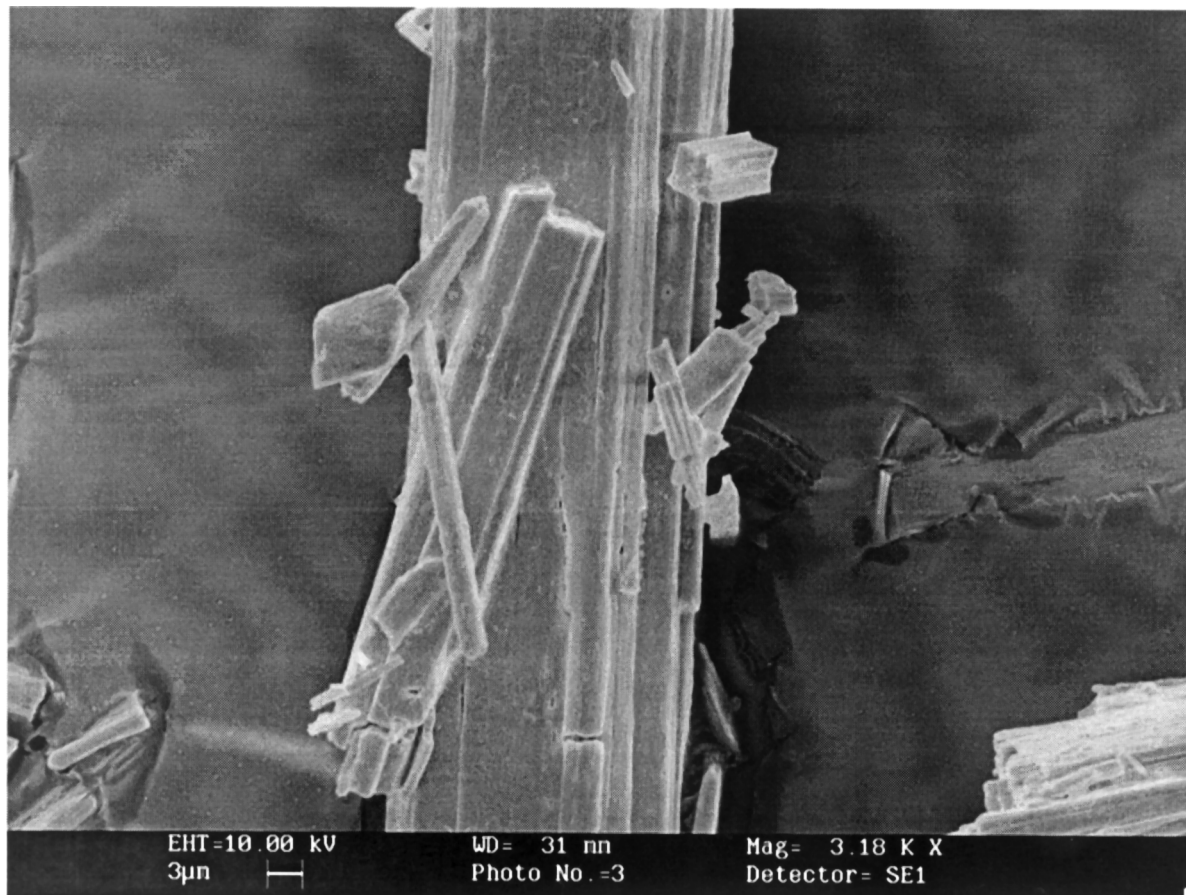
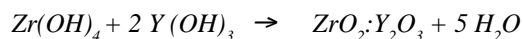


Figura 1: Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura do cloreto de zirconila cristalizado por 12 dias. Aumento: 3180. [Figure 1: Scanning electron microscopy micrograph of the crystallized zirconyl chloride. Magnification: 3180.]

A Fig. 1 mostra a forma típica destes cristais para um tempo de cristalização de 12 dias. O formato é essencialmente o mesmo independente do tempo de cristalização. Para o material comercial também foi observado o mesmo formato.

Na Fig. 2 são mostradas micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura para as frações cristalizadas a partir da mesma solução por tempos diferentes. Para fins comparativos é também mostrada a micrografia obtida para o material comercial.

Como esperado, aumentando o tempo de cristalização aumenta o tamanho dos cristais. O material comercial é o que apresenta menor tamanho para os cristais. Estas frações e o material comercial foram utilizados no preparo de alguns lotes de zircônia-céria, com o objetivo de verificar a influência do precursor no desenvolvimento da microestrutura da cerâmica sinterizada.

Um resultado típico de análises termogravimétrica e térmica diferencial é mostrado na Fig. 3 para os precipitados secos de zircônia-ítria (3a) e zircônia-céria (3b).

A curva termogravimétrica (TG) apresenta uma perda de massa

Nas amostras produzidas verificou-se uma perda de massa entre 20% e 25% dependendo da forma de secagem do gel adotada, estando próxima ao valor calculado. Para a zircônia-céria a perda de massa observada é um pouco mais elevada (~ 27%) e isto é explicado pela presença tanto do Ce^{4+} quanto Ce^{3+} em solução sólida.

A curva obtida na análise térmica diferencial mostra um pico exotérmico em aproximadamente 280 °C relativo a combustão dos álcoois. Além disso, apresenta um segundo pico exotérmico em aproximadamente 445 °C (Fig. 3a) e 430 °C (Fig. 3b) referente à cristalização da amostra.

De forma geral estes resultados de análise térmica mostram que o principal fenômeno responsável pela perda de massa é a eliminação de materiais orgânicos do sistema; para temperaturas superiores a 450 °C a perda de massa é pouco significativa; e além da eliminação de materiais orgânicos, o único evento térmico importante que ocorre neste intervalo de temperatura (até 1000 °C) é a cristalização. Estes resultados permitiram selecionar as temperaturas para a calcinação dos géis de 500 °C para a $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$

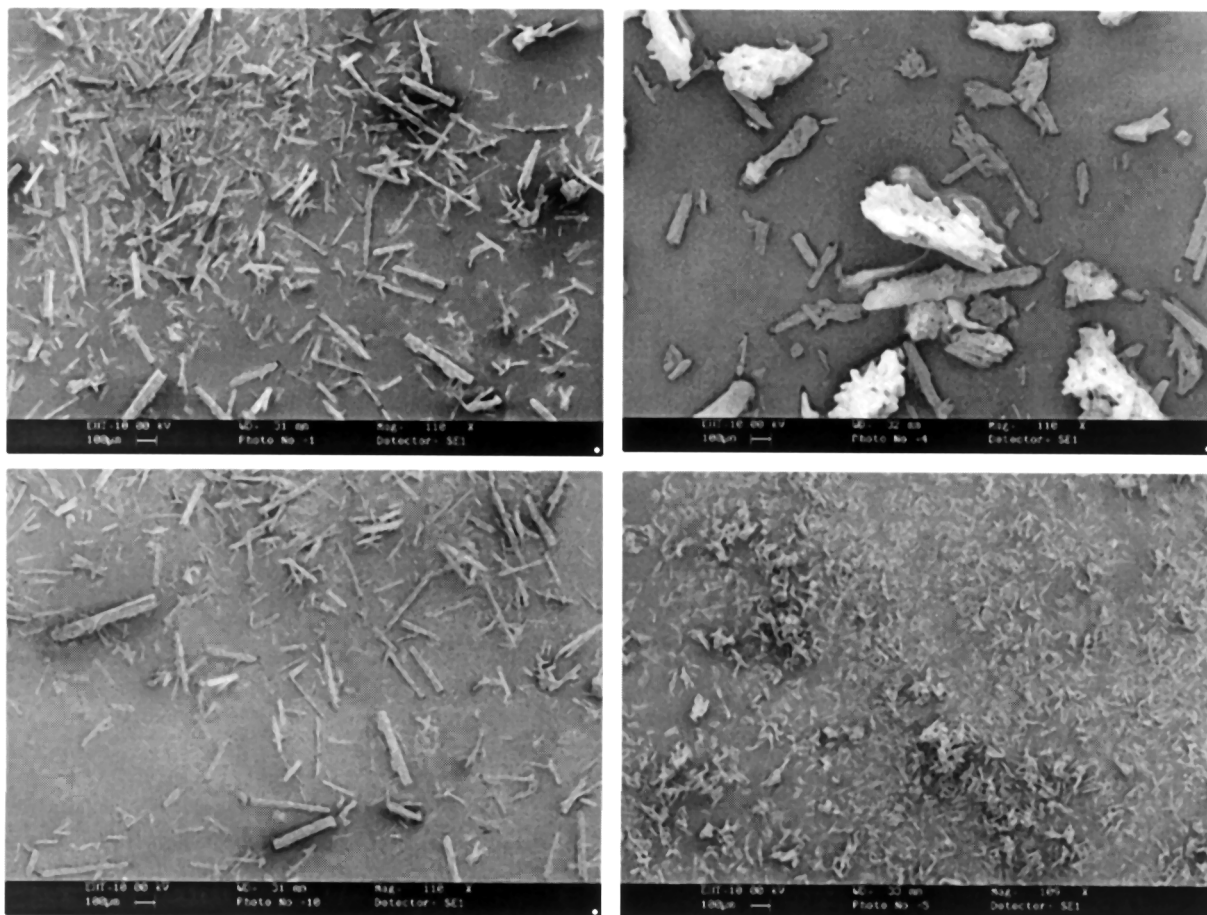


Figura 2: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do cloreto de zircônia cristalizado por 12 (sup. esquerdo), 18 (sup. direito) e 21 (inf. esquerdo) dias, e do material comercial (inf. direito).
 [Figure 2: Scanning electron micrographs of the zirconyl chloride crystallized for 12 (top-left), 18 (top-right), and 21 (bottom-left) days, and for the commercial material (bottom-right).]

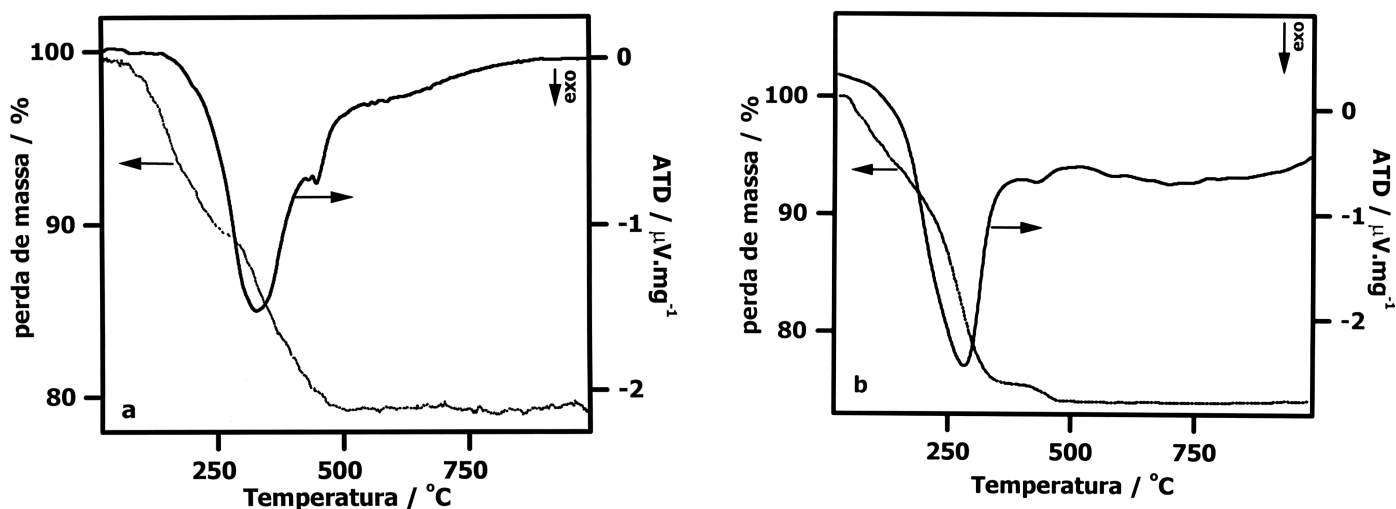


Figura 3: Curvas TG para os géis de zircônia-ítria (a) e zircônia-céria (b).
 [Figure 3: TG curves of zirconia-yttria (a) and zirconia-ceria (b) gels.]

e 450 °C para a $ZrO_2:CeO_2$.

Uma curva típica de distribuição de tamanho de partículas obtidas por espalhamento laser é mostrada na Fig. 4, após a calcinação do gel de zircônia-céria por 1 h na temperatura escolhida.

A forma da curva é similar à de uma sigmóide distorcida,

evidenciando a presença de aglomerados. Foram realizados diversos ensaios utilizando como dispersantes o pirofosfato de sódio e o poliácido de amônio, além de tempos distintos de dispersão em ultrassom. Entretanto, não foi obtida uma dispersão melhor e as curvas resultantes nestes experimentos são similares à da Fig. 4.

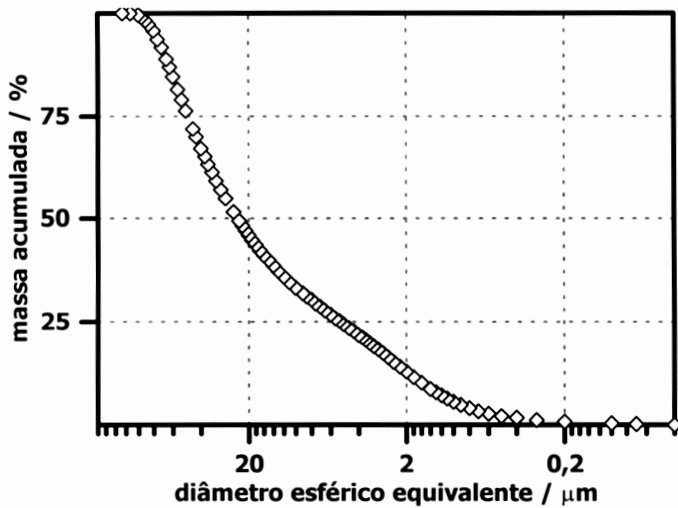


Figura 4: Curva de distribuição granulométrica da zircônia-céria após calcinação.
[Figure 4: Granulometric distribution curve of the zirconia-ceria calcined powder.]

Outro aspecto comum nas curvas obtidas é a largura da distribuição do tamanho de partículas, demonstrando ser esta uma característica da técnica de síntese das soluções sólidas. Estas curvas descrevem a distribuição de tamanho de partículas aglomeradas e não de partículas isoladas. Para todas as medidas realizadas o valor médio do tamanho de partículas/aglomerados varia entre 20 μm e 30 μm , não tendo sido observada diferenças significativas para as duas soluções sólidas.

Na Fig. 5 é mostrada uma micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da zircônia-ítria calcinada. Como esperado, o material apresenta-se aglomerado, com uma distribuição de tamanho alongada e sem uniformidade de tamanho e forma.

Para a zircônia-céria, preparada tanto com o material cristalizado quanto o comercial, foram obtidos resultados similares.

Esses resultados de espalhamento laser e microscopia eletrônica de varredura fornecem informações apenas sobre a forma e a distribuição de tamanho das partículas/aglomerados. Estas informações não são suficientes para indicar se a presença desses aglomerados irá ou não prejudicar a densificação da cerâmica.

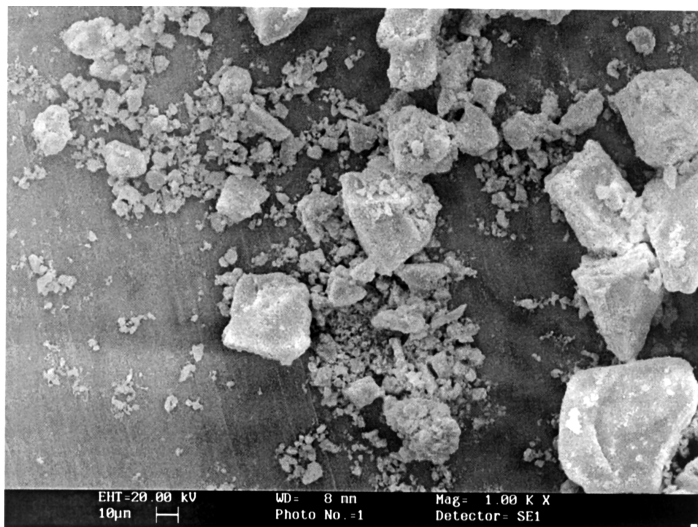


Figura 5: Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da solução sólida zircônia-ítria.
[Figure 5: Scanning electron microscopy micrograph of the zirconia-yttria solid solution.]

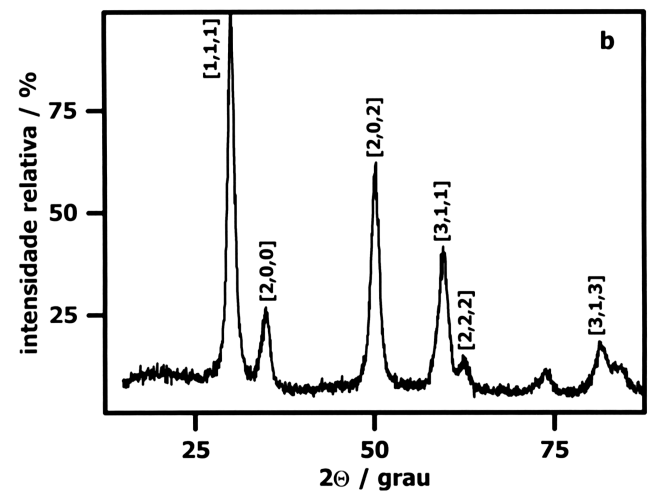
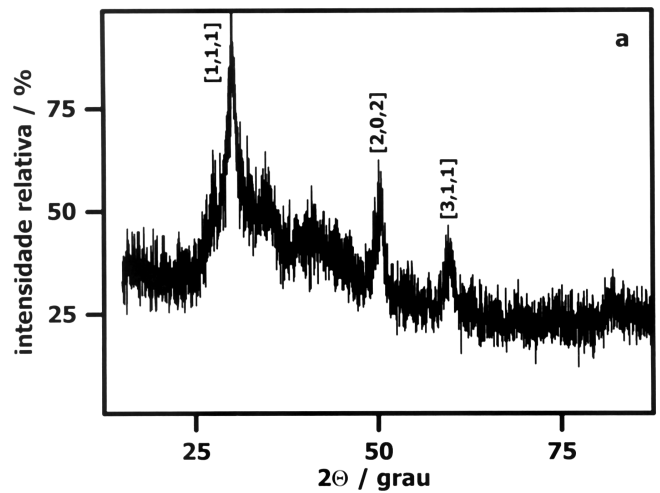


Figura 6: Difratomogramas de raios X dos pós de zircônia-ítria (a) e zircônia-céria (b).
[Figure 6: X-ray diffraction patterns of the zirconia-yttria (a) and zirconia-ceria (b) powders.]

Entretanto, um aspecto importante nesta micrografia (Fig. 5) é a ausência de aglomerados com formato poligonal bem definido. Isto é uma indicação qualitativa que os aglomerados formados não possuem resistência mecânica suficiente para manterem sua integridade física durante a compactação impedindo ou retardando a densificação da cerâmica.

A Fig. 6 mostra os difratogramas de raios X obtidos após calcinação das soluções sólidas.

Os difratogramas de raios X evidenciam a presença da fase tetragonal (JCPDS nº 17-923) para ambas soluções sólidas, apesar da baixa cristalinidade verificada pelo alargamento dos picos de difração. Diferentemente da $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ (Fig. 6a), a $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CeO}_2$ (Fig. 6b) exibe maior cristalinidade embora tenha sido calcinada em temperatura inferior. Este resultado mostra a influência do cátion dopante no tamanho de cristalito da solução sólida, e deverá ser determinante para algumas características físicas da cerâmica sinterizada.

A Fig. 7 mostra isotermas de adsorção e dessorção típicas dos materiais calcinados.

Em ambos casos, a isoterma de adsorção-dessorção é do tipo IV (classificação BDDT [30]), sendo característica de um sistema bem desenvolvido de mesoporos (poros com diâmetro entre 2,0

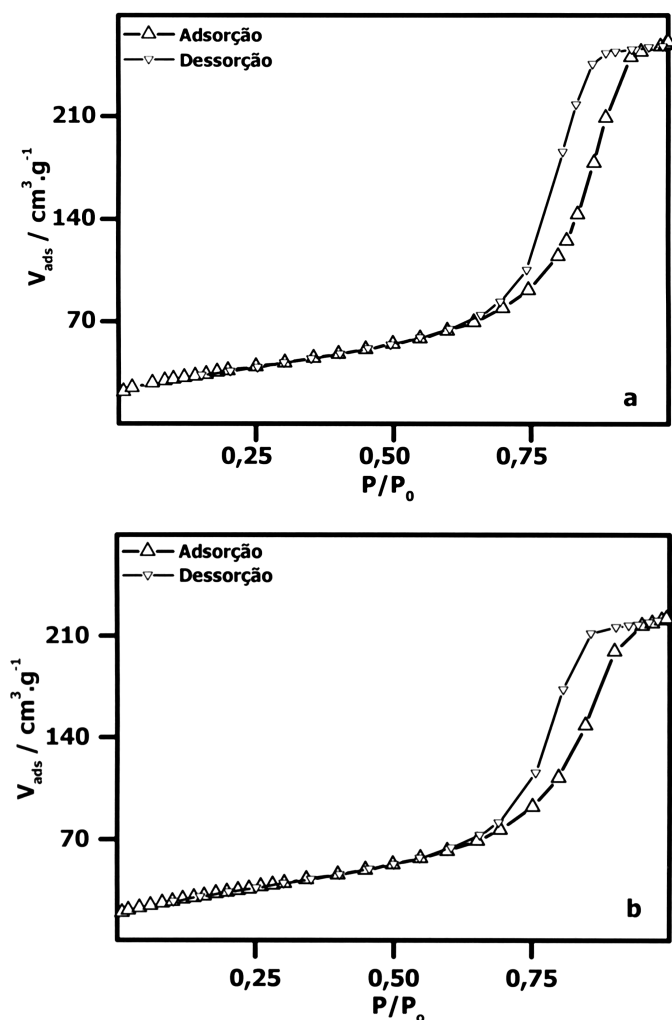


Figura 7: Isotermas de adsorção e dessorção para a zircônia-ítria (a) e zircônia-céria (b).
 [Figure 7: Adsorption-desorption isotherms for zirconia-yttria (a) and zirconia-ceria (b).]

nm e 50,0 nm). O “loop” de histerese é caracterizado por ramos de adsorção e dessorção que são quase verticais e aproximadamente paralelos em uma faixa apreciável de P/P_0 . Esse tipo de loop é frequentemente obtido com aglomerados de partículas aproximadamente esféricas, e com tamanho e número de coordenação entre partículas uniformes.

A determinação da área de superfície específica pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) forneceu o valor de $132,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para a Y-TZP e $127,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para a Ce-TZP. A Tabela I mostra, para fins comparativos, valores de área de superfície específica para materiais de mesma composição, produzidos pela técnica da co-precipitação por outros pesquisadores.

As diferenças observadas nos valores de área de superfície específica estão relacionadas com os parâmetros de síntese, que muitas vezes não são mencionados, com a etapa de destilação e com a temperatura de calcinação. Em todas as referências citadas nesta Tabela, os materiais foram preparados por co-precipitação com lavagem em meio alcoólico. O material da ref. [24], depois da precipitação, foi moído em atritor com o objetivo de melhorar a sua sinteribilidade. O material da ref. [18] foi preparado também utilizando a destilação azeotrópica para a eliminação de água

Tabela I - Valores de área de superfície específica (S) e das temperaturas de calcinação correspondentes (T_{calc}).

[Table I - Specific surface area and corresponding calcination temperature values.]

ZrO ₂ :Y ₂ O ₃	T _{calc} (°C)	S (m ² .g ⁻¹)	ZrO ₂ :CeO ₂	T _{calc} (°C)	S (m ² .g ⁻¹)
Neste			Neste		
trabalho	500	132,5	trabalho	450	127,9
[31]	500	80-90	[32]	800	38,5
[24]	500	140	[33]	600	46
[18]	650	53,5	[34]	450	22,8

residual. Neste caso, a diferença na área de superfície específica pode estar associada com a temperatura de calcinação do gel. Para a zircônia-céria, não foram encontrados trabalhos científicos que afirmassem utilizar a destilação azeotrópica. Entretanto, é pouco provável que a diferença observada nos valores da área de superfície específica obtidos neste trabalho e na ref. [34] possa ser atribuída somente à destilação do gel. Estes resultados mostram que apesar de utilizar a mesma técnica de síntese, a seleção e o controle dos parâmetros ou variáveis envolvidas no processo, em geral, são muito importantes na determinação das características físicas das partículas.

A distribuição de tamanho de poros obtida pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda) assumindo um modelo cilíndrico para os poros é mostrada na Fig. 8 para a zircônia-ítria.

Pode-se observar que a distribuição é monomodal, ao contrário do que é normalmente observado em cerâmicas à base de zircônia. Os resultados obtidos para as zircônias convencionais exibem dois máximos relacionados com poros intra-aglomerados (menor tamanho médio) e entre-aglomerados (maior tamanho médio). Os poros entre-aglomerados são geralmente os últimos a serem eliminados durante a sinterização. Portanto, uma distribuição de tamanho de poros como a da Fig. 8, mostra que os aglomerados responsáveis pelo retardamento da densificação durante a sinterização, não se

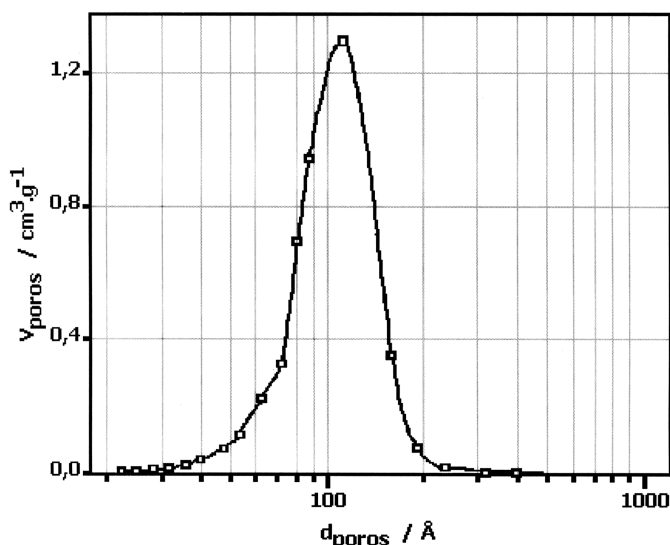


Figura 8: Curva BJH da solução sólida zircônia-ítria.
 [Figure 8: BJH curve of the zirconia-yttria solid solution.]

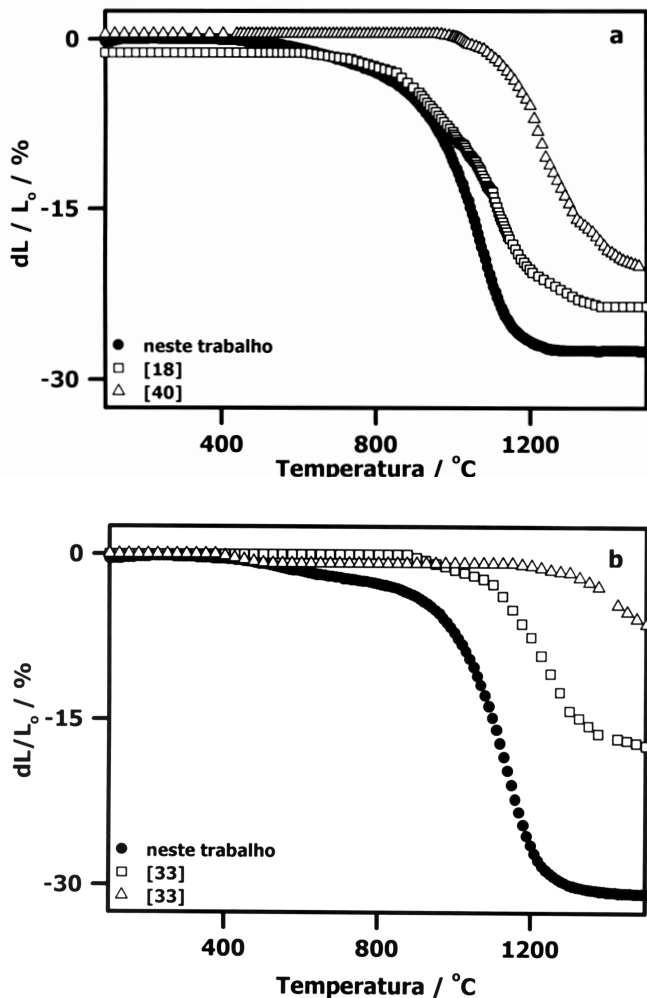


Figure 9: Curvas de retração linear em função da temperatura obtidas para compactos de Y-TZP (a) e Ce-TZP (b).

[Figure 9: Linear shrinkage curves obtained for Y-TZP and Ce-TZP compacts.]

formaram durante a síntese da solução sólida, provavelmente como resultado da otimização do processo de síntese. Para a zircônia-céria, a curva de distribuição de tamanho de poros obtida é similar. O diâmetro médio de poros resultante é igual a 9 nm (Y-TZP) e 8 nm (Ce-TZP).

Na Fig. 9 são mostradas as curvas de retração linear, para compactos preparados com as duas soluções sólidas, e aquelas obtidas para composições similares e sob as mesmas condições de análise, por outros pesquisadores.

Para a zircônia-ítria (Fig. 9a) são mostrados também os resultados obtidos para uma Y-TZP comercial [35] e para outra produzida por vaporização em meio amoniacal seguida de destilação azeotrópica e calcinada a 650 °C [18]. No caso da zircônia-céria são mostrados os resultados de retração extraídos da ref. [33]. Os materiais de símbolos • e Δ foram preparados, respectivamente, por co-precipitação e por mistura de pós.

Para Y-TZP há uma retração inicial entre 550 °C e 950 °C relacionada com o estágio inicial de sinterização. O estágio intermediário de sinterização, onde a retração do compacto é mais acentuada está entre 950 °C e 1150 °C. O estágio final de sinterização, onde há predominância do crescimento de grãos ocorre a temperaturas de 1200 °C ou superiores.

Para a Ce-TZP (Fig. 9b) o estágio inicial está entre 530 °C e 930 °C. Entre 930 °C e 1200 °C ocorre o estágio intermediário e,

acima deste último valor de temperatura, inicia o estágio final de sinterização. Estes valores de temperatura foram obtidos pelas tangentes às curvas de retração. A curva de retração da Ce-TZP (Fig. 9b) foi obtida para o compacto preparado com o material cristalizado.

A retração total dos compactos é de 27% em ambos casos. As temperaturas onde ocorrem retração máxima, obtidas pelas derivadas das curvas, são iguais a 1075 °C e 1150 °C para a Y-TZP e Ce-TZP, respectivamente. Este resultado mostra a influência do tipo de cátion estabilizante na densificação da solução sólida. Estes dados, entretanto, são insuficientes para mostrar se esta diferença quanto à densificação destas soluções sólidas está ou não relacionada com o tamanho de cristalito dos pós calcinados.

CONCLUSÕES

A cristalização de géis de zircônia depende do tipo de cátion estabilizante. Para o Ce esta temperatura é pouco inferior à do Y. Os materiais calcinados apresentam-se aglomerados, e tanto a distribuição de tamanho quanto a forma não são uniformes. A técnica de síntese da co-precipitação utilizando parâmetros otimizados permitiu obter valores de área de superfície específica superiores a 100 m².g⁻¹. A distribuição de tamanho de poros é monomodal e valores médios inferiores a 10 nm foram determinados para as duas soluções sólidas. Os resultados de retração linear mostram que uma alta densificação dos compactos pode ser obtida para temperaturas de sinterização $\leq 0,45 T_F$ (T_F = temperatura de fusão), sem a utilização de etapas complementares como a moagem ou outros procedimentos adicionais.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP pela análise por adsorção gasosa (FAPESP 95/00544-0). Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Geociências da USP pela observação no MEV (FAPESP 95/05635-4). Ao Laboratório de Metalurgia do Pó e Materiais Magnéticos do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo pela medida de dilatometria. Ao CNPq, FAPESP, CNEN e FINEP/PRONEX. S. K. Tadokoro agradece à FAPESP (98/09976-9) pela bolsa de Mestrado.

REFERÊNCIAS

- [1] J. D. Cawley, W. E. Lee, in *Materials Science and Technology a Comprehensive Treatment*, V. 11, Structure and Property of Ceramics, eds. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, VCH, Weinheim, Germany (1994) 47-117.
- [2] J. -H. Park, S. -W. Moon, *J. Mat. Sci. Lett.* **11** (1992) 1046.
- [3] P. Durán, M. Villegas, F. Capel, P. Recio, C. Moure, *J. Eur. Ceram. Soc.* **16** (1996) 945.
- [4] R. D. Shull, *Nanostructured Mater.* **2** (1993) 213.
- [5] D. W. Johnson Jr., *J. Am. Ceram. Soc.* **60** (1981) 221.
- [6] W. Li, L. Gao, J. K. Guo, *Nanostructured Mater.* **10** (1998) 1043.
- [7] S. D. Ramamurthi, Z. Xu, D. A. Payne, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1990) 2760.
- [8] S. Jiang, W. A. Shulze, V. R. W. Amarakoon, G. C. Stangle, *J. Mater. Res.* **12** (1997) 2374.

- [9] H. Hahn, *Nanostructured Mater.* **9** (1997) 3.
- [10] J. S. Wang, J. F. Tsai, D. K. Shetty, A. V. Virkar, *J. Mater. Res.* **5** (1990) 1948.
- [11] S. Meriani, *Thermochim. Acta* **58** (1982) 253.
- [12] V. S. Nagarajan, K. J. Rao, *Phil Mag.* **A65** (1992) 778.
- [13] S. Torng, K. Miyazawa, T. Sakuma, *Cer. Int.* **22** (1996) 309.
- [14] D. Segal, *Key Eng. Mater.* **153/154** (1998) 241.
- [15] D. W. Johnson Jr., *Adv. Ceram. V. 21, Ceramic Powder Science*, eds. G. L. Messing, K. S. Mazdiyasi, J. W. McCauley, R. A. Haber, *Am. Ceram. Soc., Westerville, Ohio*, (1987) 3-19.
- [16] A. Roosen, H. Hausner, *Adv. Ceram. Mater.* **3** (1988) 131.
- [17] M. S. Kaliszewski, A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (1990) 1504.
- [18] H. Qiu, L. Gao, C. Feng, J. Guo, D. Yan, *J. Mat. Sci.* **30** (1995) 5508.
- [19] Z. Zhang, H. Shan, *J. Eur. Ceram. Soc.* **17** (1997) 713.
- [20] W. L. Luan, L. Gao, J.-K. Guo, *Nanostructured Mater.* **10** (1998) 1119.
- [21] M. J. Mayo, *Materials & Design* **14** (1993) 323.
- [22] N. M. R. Boutz, R. J. M. O. Scholtenhuis, A. J. A. Winnubst, A. J. Burggraaf, *Mat. Res. Bull.* **29** (1994) 31.
- [23] C. D. S.-Ransijn, A. J. A. Winnubst, B. Kerkwijk, A. J. Burggraaf, H. Verweij, *J. Eur. Ceram. Soc.* **17** (1997) 831.
- [24] P. Durán, M. Villegas, J. F. Fernández, F. Capel, C. Moure, *Mater. Sci. Eng.* **A232** (1997) 168.
- [25] E. N. S. Muccillo, D. M. Ávila, *Cer. Int.* **25** (1999) 345.
- [26] T. Suzuki, S. Osaka, N. Aikawa, *Patente Européa Aplicada* 0171736A2, 1986.
- [27] D. M. Ávila, E. N. S. Muccillo, *Thermochim. Acta* **256** (1995) 391.
- [28] D. M. Ávila, E. N. S. Muccillo, *J. Mat. Sci. Let.* **16** (1997) 685.
- [29] E. N. S. Muccillo, R. Muccillo, D. M. Ávila, *Mater. Sci. Forum* **299/300** (1999) 70.
- [30] K. S. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 603.
- [31] P. Durán, M. Villegas, F. Capel, C. Moure, *J. Mat. Sci. Let.* **15** (1996) 741.
- [32] P. Durán, M. Gonzalez, J. R. Jurado, C. Moure, *Ceramic Transactions V. 12, Ceramic Powder Science III*, eds. G. L. Messing, S.-I. Hirano, H. Hausner, *Am. Ceram. Soc., Westerville, Ohio*, (1990) 945-52.
- [33] S. Maschio, A. Bachiorrini, E. Luscchini, *J. Mat. Sci.* **33** (1998) 3437.
- [34] T. Sato, K. Dosaka, T. Yoshioka, A. Okuwaki, K. Torii, Y. Onodera, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 552.
- [35] H. Hahn, *Nanostructured Mater.* **2** (1993) 251.

(*Rec. 11/09/00, Ac. 10/11/00*)

