

Joice Miagava

Estudo da Sinterização Rápida de Pós Nanométricos de Zircônia- Magnésia

São Paulo

2009

Joice Miagava

Estudo da Sinterização Rápida de Pós Nanométricos de Zircônia- Magnésia

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo.

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa

São Paulo
2009

Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende. (Leonardo da Vinci)

Resumo

O conjunto de propriedades do ZrO_2 tem gerado uma grande variedade de aplicações para este material. Porém, para obter produtos de alta eficiência, é importante que a etapa de sinterização seja compreendida. Em geral, a sinterização é abordada como um fenômeno de difusão motivado pela movimentação de lacunas e em função das curvaturas, mas os modelos baseados nestas idéias nem sempre se adequam aos sistemas reais. Neste trabalho o sistema é aproximado ao modelo de sinterização em que são levados em conta os fenômenos de superfície. Pós de ZrO_2 -8,6MgO foram sintetizados pelo método Pechini. Comparando os resultados de medida de área superficial específica aos resultados do ensaio granulométrico, conclui-se que o pó é constituído de partículas muito finas, mas que se apresentam aglomeradas. Foi feita a moagem de alta energia e as amostras feitas por prensagem com o pó moído apresentaram maior densidade a verde que as amostras feitas com o pó sem moagem. Entretanto, essas amostras com densidades a verde diferentes apresentaram a mesma densidade final contrariando alguns modelos de sinterização clássicos. As amostras apresentaram alta taxa de densificação nos momentos iniciais na sinterização por “fast firing” e o sistema se mostrou bastante coerente com o modelo de sinterização baseado na relação entre as energias de superfície.

Abstract

The set of properties of ZrO_2 has generated a wide variety of applications for this material. However, to obtain products of high efficiency, it is important to understand the step of sintering. In general, sintering is considered as a phenomenon of diffusion driven by the movement of gaps and depending on the curvature, but the models based on these ideas are not always appropriated for real systems. In this work the system is approximated to the model of sintering in which are taken into account the surface phenomena. Powders of ZrO_2 -8,6MgO were synthesized by the Pechini method. Comparing the results of measurement of specific surface area to the results of the particle size analyzer, it is concluded that the powder consists of very fine particles, but which are agglomerated. A high-energy milling was done and the specimens made by pressing with the milled powder had higher green density than the samples made with the powder without grinding. However, these samples with different green densities showed the same final density disagreeing to some classical models of sintering. The samples had a high rate of densification in the initial moments of the fast firing, and the system proved to be quite consistent with the model of sintering based on a relation between surface energies.

Lista de Figuras

Figura 1: Representação esquemática dos polimorfos de ZrO_2 : (a) cúbico, (b) tetragonal e (c) monoclinico [4].	3
Figura 2: Diagrama de fases do sistema ZrO_2 - MgO [2].	4
Figura 3: Variação da área superficial específica dos pós de ZrO_2 sintetizados pelo método Pechini ($500^\circ C$ durante 15h) com a quantidade de MgO .	8
Figura 4: Modelo da dupla partícula: (a) esferas tangentes; (b) esferas secantes [26].	12
Figura 5: Esquema de distribuição de lacunas e átomos de vapor próximos à interface curva.	13
Figura 6: Modelo geométrico e algumas variáveis (R =raio da partícula, H =distância do centro da partícula ao contorno de grão, θ =ângulo entre R e H e ψ =ângulo diedro).	15
Figura 7: Fluxograma da preparação do precursor polimérico de Zr .	20
Figura 8: Ciclo de temperatura utilizado na conversão do precursor líquido nos pós à base de ZrO_2 .	21
Figura 9: Representação esquemática de uma célula de refletância difusa (DRIFT).	23
Figura 10: Difratoograma do pó de ZrO_2 -8,6% MgO .	30
Figura 11: Espectros DRIFT para os pós de ZrO_2 na região de 4000 a 2400cm^{-1} .	31
Figura 12: Espectros DRIFT para os pós de ZrO_2 na região de 2400 a 1000cm^{-1} .	32
Figura 13: Espectros DRIFT para os pós de ZrO_2 na região de 1000 a 400cm^{-1} .	33
Figura 14: Distribuição granulométrica do pó sintetizado (antes da moagem).	34
Figura 15: Distribuição granulométrica do pó após moagem por 15 minutos.	35
Figura 16: Distribuição granulométrica do pó após moagem por 30 minutos.	36
Figura 17: Sinterização de ZrO_2 -8,6% MgO a $1200^\circ C$, $1250^\circ C$ e $1300^\circ C$.	36
Figura 18: Densidade obtida da sinterização a $1300^\circ C$ antes e após a moagem.	38
Figura 19: MEV da amostra feita a partir do pó sem moagem e sinterizada a $1200^\circ C$ durante 15 minutos.	39
Figura 20: MEV da amostra feita a partir do pó moído (sem a adição de água deionizada) e sinterizada a $1300^\circ C$ durante 15 minutos.	39
Figura 21: MEV da amostra feita a partir do pó sem moagem e sinterizada a $1200^\circ C$ durante 120 minutos. Observa-se crescimento anisotrópico.	40

Figura 22: MEV da amostra feita a partir do pó sem moagem e sinterizada a 1300°C durante 15min.....	41
Figura 23: MEV da amostra feita a partir do pó sem moagem e sinterizada a 1300°C durante 30min.....	41
Figura 24: MEV da amostra feita a partir do pó moído (sem a adição de água deionizada) e sinterizada a 1300°C durante 5 minutos.	42
Figura 25: MEV da amostra feita a partir do pó moído (sem a adição de água deionizada) e sinterizada a 1300°C durante 15 minutos. Observa-se o crescimento anormal de grãos.	42
Figura 26: MEV da amostra feita a partir do pó moído (sem a adição de água deionizada) e sinterizada a 1300°C durante 30 minutos.	43
Figura 27: MEV da amostra feita a partir do pó moído (sem a adição de água deionizada) e sinterizada a 1300°C durante 60 minutos.	43
Figura 28: MEV da amostra feita a partir do pó moído (sem a adição de água deionizada) e sinterizada a 1300°C durante 120 minutos.	44
Figura 29: MEV da amostra feita a partir do pó moído (sem a adição de água deionizada) e sinterizada a 1300°C durante 120 minutos. Observa-se segunda fase no contorno de grão.	44
Figura 30: $1/D$ vs. $1/\rho$ para a sinterização de $ZrO_2-8,6\%MgO$ a 1250°C e 1300°C. (amostras preparadas a partir do pó sem moagem).....	46
Figura 31: $1/D$ vs. $1/\rho$ para a sinterização de ZrO_2-MgO nas condições antes e após moagem.	47

Lista de Tabelas

Tabela 1: Comparação das características estruturais das formas polimórficas do ZrO_2	3
Tabela 2: Composição química do pó de ZrO_2 sintetizado pelo método Pechini.	29
Tabela 3: Tamanho de grão médio e densidade das amostras sinterizadas feitas a partir do pó sem moagem.	45
Tabela 4: Tamanho de grão médio e densidade das amostras sinterizadas feitas a partir do pó moído (sem a adição de água deionizada).	45

Lista de Abreviaturas e Siglas

BET	Brunauer, Emmett e Teller
EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
FEG	Field Emission Electron Gun
FSZ	Fully Stabilized Zirconia
FTIR	espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
DRIFT	espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier em modo de refletância difusa
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PSZ	Partially Stabilized Zirconia

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	2
2.1	Cerâmicas a base de ZrO_2	2
2.2	Transformações de fase do ZrO_2	2
2.3	Síntese de pós	5
2.3.1	Método Pechini	6
2.4	Superfície dos óxidos cerâmicos: fenomenologia e propriedades	9
2.5	Sinterização	10
2.5.1	Modelos de sinterização	11
2.6	Efeito da moagem de alta energia na sinterização	17
3	Objetivos	18
4	Materiais e Métodos	18
4.1	Materiais utilizados e metodologia de síntese	18
4.2	Técnicas de caracterização do pó	21
4.2.1	Difração de raios X	21
4.2.2	Espectroscopia de infravermelho	22
4.2.3	Análise de área de superfície específica	24
4.2.4	Granulometria	24
4.2.5	Fluorescência de raios X	25
4.3	Moagem de alta energia	26
4.4	Sinterização	26
4.5	Densidade	27
4.6	Microscopia Eletrônica de Varredura	27
4.7	Determinação do Tamanho de Grão	28
5	Resultados e discussões	29
5.1	Fluorescência de raios X	29
5.2	Difração de Raios X	29
5.3	Espectroscopia de infravermelho	30
5.4	Área de superfície específica e granulometria	33
5.5	Sinterização e determinação da densidade	36
5.6	Microscopia Eletrônica de Varredura e determinação do tamanho de grão	38
5.7	Aplicação do Modelo de Sinterização	45
6	Conclusões	48
7	Referências	49
8	Anexos	52
8.1	Ficha cristalográfica ZrO_2 - fase monoclinica	52
8.2	Ficha cristalográfica ZrO_2 - fase tetragonal	53
8.3	Ficha cristalográfica ZrO_2 - fase cúbica	54
8.4	Ficha cristalográfica MgO - fase periclásio	55

1 Introdução

Os estudos da sinterização de sistemas à base de zircônia são fundamentais para a obtenção de condutores iônicos de alta eficiência. A possibilidade da produção desses materiais por sinterização rápida - “fast firing” - é muito interessante, pois no caso de utilização de pós nanométricos, toda a energia livre acumulada no material pode ser utilizada completamente para o processo de eliminação da porosidade em tempos muito menores que a de processos convencionais. O processo também possibilita a fabricação de materiais com microestrutura refinada e controlada.

O material escolhido foi a Zircônia-Magnésia nanométrica obtida pelo processo Pechini devido à extensa experiência do grupo na fabricação desse material. A verificação dos modelos de sinterização será feita através do estudo cinético por medidas sistemáticas de tamanho de grãos e densidade para durante tratamentos isotérmicos.

Os modelos de sinterização utilizados para explicar os fenômenos de transporte de massa e de eliminação de superfície e porosidade em processos rápidos nem sempre são suficientes quando se leva em conta apenas os processos cinéticos envolvidos. Dessa forma, este trabalho tem como meta verificar a adequação do modelo de sinterização proposto pelo nosso grupo de pesquisa, que se baseia na relação entre as energias de superfície, a este sistema de modo a explicar os fenômenos observados durante a sinterização rápida, como densificação e crescimento de grãos.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Cerâmicas a base de ZrO_2

Na natureza, essencialmente, são dois os tipos de minérios a partir dos quais o ZrO_2 é extraído: o *zircão* (ZrSiO_4) e a *badeleíta* (ZrO_2) [1]. Entre os minerais comerciais o zircão é o mais comum e amplamente distribuído. A badeleíta possui de 80-90% de ZrO_2 e é comumente encontrada em associação com SiO_2 , Fe_2O_3 e TiO_2 como principais impurezas, além do HfO_2 que possui estrutura e propriedades semelhantes ao ZrO_2 .

O desenvolvimento das cerâmicas baseadas no óxido de zircônio tem gerado uma grande variedade de aplicações que incluem, por exemplo, elementos de moagem, sensores de oxigênio e ferramentas de corte [2]. O seu leque de aplicações está fundamentado no conjunto de propriedades físico-químicas que incluem elevado ponto de fusão, dureza, resistência ao desgaste, coeficiente de atrito reduzido, módulo elástico compatível com o de aços, inércia química, propriedades elétricas como condutividade iônica, baixa condutividade térmica e elevado índice de refração. No entanto, para utilizar todo o potencial da zircônia, as suas propriedades necessitam de modificações pela adição de outros óxidos, os quais estabilizam fases só obtidas a altas temperaturas.

2.2 Transformações de fase do ZrO_2

A zircônia pura, em pressão ambiente, exibe três fases polimórficas cristalinas bem definidas até a sua temperatura de fusão ($\sim 2680^\circ\text{C}$) [3]: a monoclinica (estável até $\sim 1170^\circ\text{C}$), a tetragonal (estável entre 1170°C e

~2370°C) e a cúbica (estável acima de 2370°C). Esta última estrutura cristalina também é referida como tipo fluorita. Os polimorfos estão representadas na figura 1 e algumas de suas características são apresentadas na tabela 1.

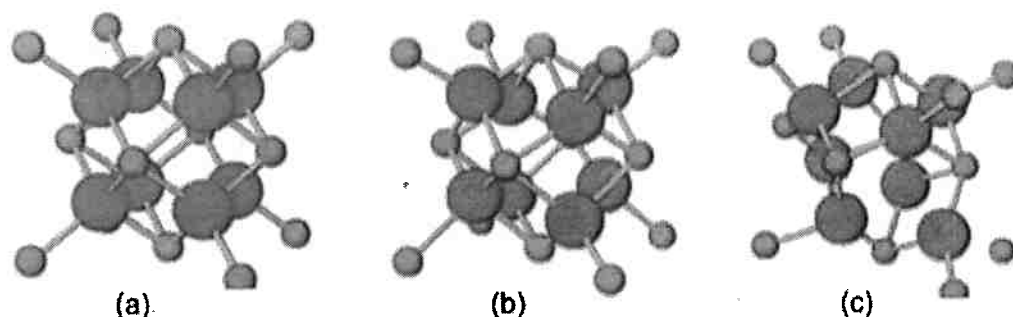


Figura 1: Representação esquemática dos polimorfos de ZrO_2 : (a) cúbico, (b) tetragonal e (c) monoclinico [4].

Tabela 1: Comparação das características estruturais das formas polimórficas do ZrO_2 .

Sistema Cristalino	Comprimento das arestas	Ângulos Interaxiais	Número de Coordenação do Zr
Monoclinico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	7
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	8
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	8

A adição de óxidos que se dissolvem na estrutura cristalina do ZrO_2 num amplo intervalo de composições permite que as fases termodinamicamente estáveis em temperaturas mais elevadas sejam estabilizadas metaestavelmente em temperatura ambiente e assim permaneçam até o ponto de fusão do material. Óxidos bi ou trivalentes tais como o CaO , MgO e Y_2O_3 estabilizam o ZrO_2 na forma tetragonal ou cúbica devido à solubilidade em solução sólida do cátion estabilizante e ao raio atômico do mesmo. Como há uma diferença entre a valência do cátion estabilizante e o íon Zr^{4+} , são criadas vacâncias de oxigênio para manter a neutralidade elétrica da estrutura cristalina [5]. Estas vacâncias contribuem para a estabilização das fases. O

processo de estabilização ainda não é inteiramente compreendido, pois fatores como número mínimo de vacâncias geradas, tamanho, carga e concentração dos cátions estabilizantes, estrutura cristalina do óxido dopante, influência das energias de interfaces e ainda as propriedades dos níveis energéticos eletrônicos ainda causa controvérsia.

Pode-se obter zircônias parcialmente estabilizadas (PSZ's - Partially Stabilized Zirconia) e zircônias totalmente estabilizadas (FSZ's - Fully Stabilized Zirconia). A estabilização parcial ocorre quando o dopante está presente numa concentração menor do que a necessária para a completa estabilização ou quando a fase totalmente estabilizada (que possui uma quantidade específica de soluto) é tratada termicamente sob condições apropriadas de temperatura e tempo [6]. Assim, o grau de estabilização está associado com o tipo de tratamento térmico realizado, assim como a quantidade de óxido empregada na dopagem, como é apresentado no diagrama de fases para o sistema $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ (figura 2).

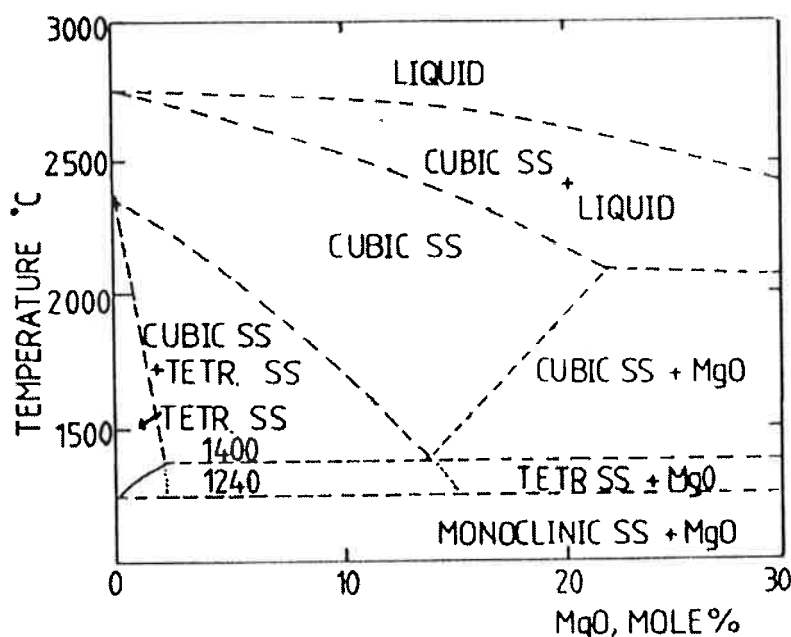


Figura 2: Diagrama de fases do sistema $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ [2].

2.3 Síntese de pós

As características físico-químicas ideais de um pó cerâmico incluem tamanho de partícula nanométrico, distribuição controlada de tamanho de partícula, forma equiaxial e uniforme, reduzido grau de aglomeração, elevado nível de pureza química, homogeneidade química e de fases controladas, máximo empacotamento de partículas, perda mínima de massa durante aquecimento (baixa volatilidade) e química superficial controlada [7]. O aprimoramento das técnicas de processamento cerâmico tem por objetivo a produção de pós com características específicas, as quais permitam que se obtenham compactos cerâmicos com densidade próxima a da teórica após a etapa de sinterização, minimizando a quantidade e o tamanho dos defeitos estruturais na cerâmica final além de condicionar determinadas propriedades [8].

De maneira geral, o ZrO_2 estabilizado pode ser obtido pela mistura mecânica de pós ou pela síntese química. A mistura mecânica de pós envolve a mistura dos materiais de partida, normalmente óxidos ou carbonatos, seguida de homogeneização/moagem. Os pós são então calcinados e a sequência de tratamentos térmicos pode ser repetida várias vezes com estágios intermediários de desaglomeração. Os materiais resultantes não apresentam a homogeneidade química e controle de fase desejável.

Existem várias técnicas de síntese química sendo que as mais utilizadas são a co-precipitação dos hidróxidos, sol-gel e dos precursores poliméricos. A técnica de co-precipitação dos hidróxidos ou precipitação simultânea envolve a

preparação de uma solução homogênea contendo os cátions de interesse e a mistura com um agente precipitante, normalmente outra solução, para exceder o produto de solubilidade de algumas espécies contendo os cátions desejados. O precipitado é separado por filtração e freqüentemente decomposto termicamente no produto cerâmico final [9].

O sol-gel é um termo genérico que inclui uma variedade de técnicas que permitem a obtenção de composições de elevada pureza química com homogeneidade em nível molecular. A síntese de pós utilizando esta técnica envolve a preparação de uma suspensão estável de partículas coloidais muito pequenas, normalmente pela hidrólise de compostos orgânicos de metais em óxidos hidratados. Através da alteração da sua concentração (evaporação de uma porção do líquido), por envelhecimento ou adição de um eletrólito adequado, pode ser induzida a união destas partículas em redes tridimensionais que preenchem a fase líquida como um gel [10]. A rigidez do gel evita a migração ou segregação dos átomos durante a secagem e assegura a homogeneidade em nível molecular. O pó resultante possui elevada área superficial e tamanho de partícula extremamente reduzido, o que favorece densificações em temperaturas menores do que as comparadas com pós sintetizados mecanicamente. Posteriormente, o gel é conformado e sinterizado para obter o produto final.

2.3.1 Método Pechini

O processo de síntese pelo método dos precursores poliméricos, também conhecido como método dos citratos ou técnica de mistura de líquidos ou método Pechini, foi desenvolvido por M. Pechini [11] e desde então tem

sofrido diversas alterações de modo a adaptar-se à produção dos mais variados materiais com elevada homogeneidade química [12].

Neste método de síntese química há a formação de um quelato de cátions misturados (dissolvidos na forma de sais numa solução aquosa) através de um ácido hidroxicarboxílico. Diversos sais de cátions podem ser utilizados tais como cloretos, carbonatos, hidróxidos, isopropóxidos, e nitratos. A solução do sal no ácido é misturada com um álcool polidroxilado (usualmente etilenoglicol) sob aquecimento (de 70°C a 120°C), até que seja obtida uma solução translúcida.

Durante o aquecimento, o álcool esterifica as moléculas complexadas e as não-complexadas do ácido carboxílico para gerar água a qual é removida. Já que tanto o ácido como o álcool são polifuncionais, ocorre a formação de uma resina polimérica com os cátions quelados distribuídos atómicamente ao longo da estrutura molecular da resina. Esta pode, então, ter as suas ligações cruzadas ou não, dependendo da estequiometria das frações dos reagentes. Este procedimento permite distribuir atómicamente os cátions por toda a estrutura do polímero. A viscosidade associada à resina contribui para evitar a segregação dos componentes.

A queima da resina em ar atmosférico (ou outros gases) provoca o colapso do polímero e a carbonização por volta de 400 °C. O produto desta queima é oxidado para formar os cristalitos dos óxidos com cátions misturados em temperaturas no intervalo de 500 a 900 °C. De modo geral, o processo é um pouco complexo, mas permite a obtenção de pós com elevada área superficial, tamanho de partícula reduzido, elevada homogeneidade química e distribuição de fases controlada.

Marcos e Gouvêa [13] sintetizaram pós de ZrO_2 com diferentes concentrações de MgO pelo método Pechini. Observa-se a forte dependência microestrutural em função das quantidades utilizadas e, o efeito da segregação e solubilização do MgO na morfologia dos pós. Para crescentes concentrações até 8,6% em mol de MgO ocorreu uma diminuição da área superficial específica (figura 3). Esse aumento inicial no tamanho das partículas é devido à solubilização do Mg^{2+} na rede cristalina do ZrO_2 . O crescimento é resultado do aumento no coeficiente de difusão resultante da geração das vacâncias de oxigênio. Para valores acima de 8,6% a área específica é crescente indicando o limite de solubilidade do MgO na ZrO_2 . Uma vez ultrapassado o limite de solubilidade, o Mg^{2+} segrega na superfície dos pós de solução sólida ZrO_2 - MgO , ao invés de formar uma segunda fase, e diminui a energia de superfície. A ausência de uma segunda fase foi confirmada por difratogramas de raios X e justificada pela grande estabilidade química da ligação Zr-O . A área superficial específica extremamente alta apresenta energia livre suficiente para estabilizar os íons Mg^{2+} sem que seja necessária a formação da segunda fase.

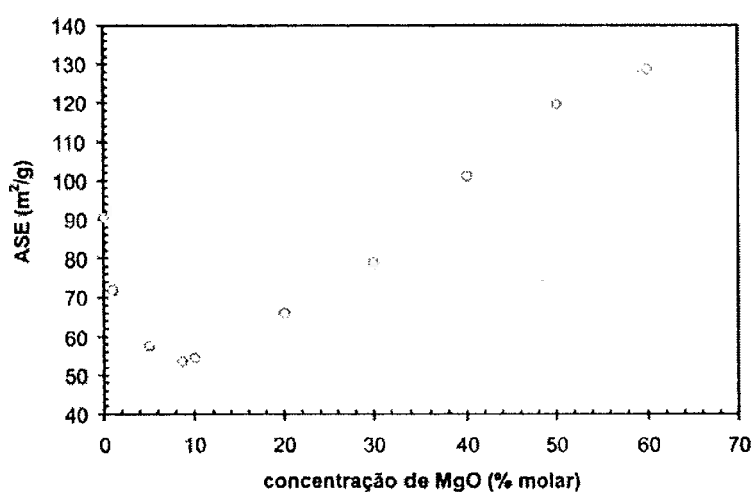


Figura 3. Variação da área superficial específica dos pós de ZrO_2 sintetizados pelo método Pechini (500°C durante 15h) com a quantidade de MgO .

2.4 Superfície dos óxidos cerâmicos: fenomenologia e propriedades

A importância das interfaces nos materiais está baseada primariamente na sua heterogeneidade inerente, isto é, o fato das propriedades físico-químicas numa ou próximo de uma interface diferirem drasticamente daquelas presentes na rede cristalina do material (também chamado de bulk).

Esta diferença de comportamento baseia-se no fato de que uma ligação química leva à redução da energia potencial existente entre os átomos e que, portanto, cada átomo superficial, por possuir um número menor de ligações químicas, possui uma energia adicional denominada de energia de superfície.

Uma questão interessante a ser abordada é que as interfaces de um material podem interagir, por exemplo, com defeitos pontuais. Deste modo, a concentração de defeitos pontuais na região próxima às interfaces ou dos contornos de grãos também é diferente daquela presente no volume do material (cristal) [14]. A correlação entre as interfaces e os defeitos puntiformes torna-se importante porque controla o transporte de material durante o seu processamento, tal como em reações de estado sólido, transformações de fases, sinterização e crescimento de grãos [15-17]. Portanto, propriedades mecânicas como resistência à fratura, corrosão e desgaste, propriedades elétricas como condutividade, e propriedades eletroquímicas como formação de dupla camada elétrica e alguns processos catalíticos, estão diretamente relacionadas à estrutura físico-química e propriedades eletrônicas das interfaces correlacionadas com os vários tipos de defeitos [18].

A superfície desempenha papel fundamental nas propriedades do ZrO_2 e que o tornam tão interessante e importante em várias aplicações tecnológicas. Evidências experimentais mostram que diferenças na energia de superfície favorecem a formação de uma forma polimórfica em particular [19]. A hipótese em questão considera que um determinado valor de superfície específica conduz a estabilidade termodinâmica de uma fase. O excesso de superfície gera um excesso de energia livre [20], a qual é contrabalançada pela energia da rede cristalina através da alteração da sua simetria [21]. Logo, as chamadas estruturas ou fases metaestáveis ocorrem em condições normais num processo de diminuição da energia livre total do material através da diminuição da sua energia livre de superfície [22]. Termodinamicamente, tal condição deve ser alcançada quando um aditivo promove o desenvolvimento de excesso de superfície em outro material.

2.5 Sinterização

A obtenção dos materiais cerâmicos passa por uma etapa de processamento que visa produzir microestruturas com alta densidade, ou seja, que apresentem uma porosidade mínima ou praticamente nula, tal que as suas propriedades intrínsecas possam ser aproveitadas na sua totalidade [23].

Esta etapa, conhecida como sinterização, se refere ao processo de queima e consolidação de um corpo conformado a partir de um pó, durante o qual ocorre a eliminação dos poros existentes entre as partículas iniciais acompanhado de uma retração do corpo, combinado com um crescimento conjunto e uma intensa união entre as partículas adjacentes. Para que a sinterização possa ocorrer, é necessário um mecanismo para o transporte de

material, além de uma fonte de energia para ativar e, principalmente, sustentar este transporte.

Os mecanismos primários para o transporte são a difusão e o fluxo viscoso de matéria. O calor é a fonte primária de energia, em conjunção com os gradientes energéticos provocados pelo contato partícula-partícula e tensão superficial [24].

A sinterização de um pó prensado normalmente é acompanhada pela evolução simultânea da densificação e do crescimento dos seus grãos (coalescência).

2.5.1 Modelos de sinterização

O modelo de duas partículas esféricas e de mesmo raio é comumente usado para explicar o mecanismo de início de sinterização no estado sólido [25,26]. São adotados dois modelos, um com retração, conhecido como modelo de esferas secantes, e outro sem, modelo de esferas tangentes. No primeiro modelo a distância entre os centros das partículas diminui junto ao aumento no tamanho do pescoço conforme o tempo de sinterização avança. No segundo modelo assume-se que a distância entre os centros se mantém constante e o pescoço aumenta junto com o tempo de sinterização. Contudo, deve-se apontar o fato que este modelo só pode ser válido para tempos extremamente baixos de sinterização, pois com o início do transporte de matéria, passa a ser impossível que as partículas permaneçam esféricas ou com o mesmo raio se a distância entre elas permanece constante enquanto átomos estejam se movendo para o pescoço. As geometrias destes modelos podem ser observadas na figura 4.

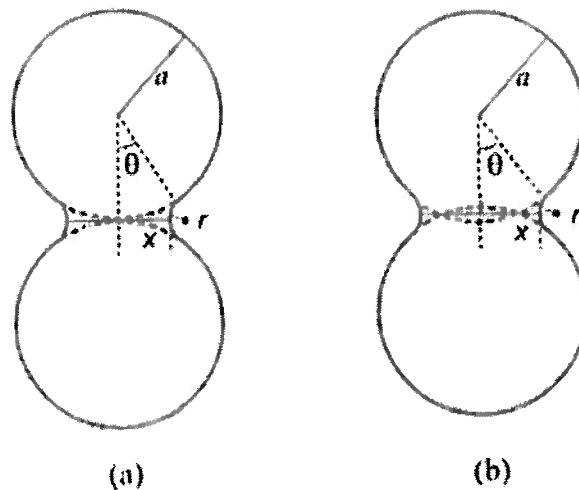


Figura 4: Modelo da dupla partícula: (a) esferas tangentes; (b) esferas secantes [26].

A maioria dos mecanismos de sinterização identifica a existência de um gradiente de potencial químico devido à diferença de curvatura das superfícies em contato como sendo a força motriz para o transporte de matéria responsável pela densificação. Nesta situação, o crescimento dos grãos e dos pescoços entre as partículas diminui a força motriz e a velocidade de densificação. É proposto que, se há um equilíbrio local entre uma fase condensada e uma dispersa ao longo de uma interface curva, a pressão na região de curvatura positiva é maior que a região de curvatura negativa. Dessa forma, a pressão de vapor na região de curvatura positiva é maior do que a de curvatura negativa. Para lacunas, as quais podem ser consideradas uma fase dispersa de vácuo, a primeira região passa a ser de curvatura negativa e a segunda de curvatura positiva, e a concentração de lacunas em equilíbrio seria maior 2 do que na região 1 conforme a figura 5. A cinética da sinterização é, então, justificada pelas diferenças de pressão de vapor e concentração de lacunas devido à curvatura da interface, induzindo o transporte de matéria.

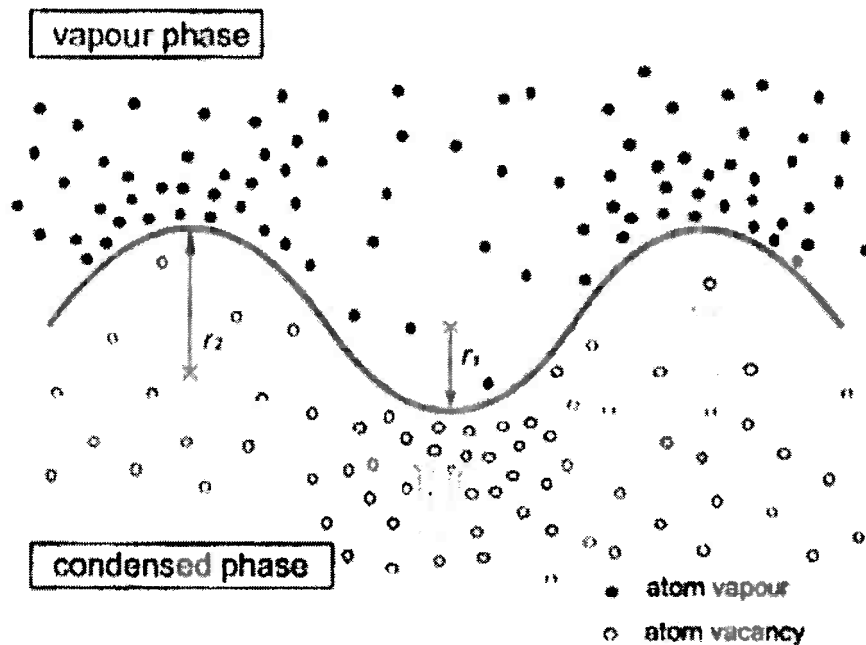


Figura 5: Esquema de distribuição de lacunas e átomos de vapor próximos à interface curva.

Kang [26] desenvolveu equações para modelar a sinterização de acordo com cada um dos mecanismos de transporte de matéria. Os mecanismos listados durante a sinterização são: difusão do contorno de grão para pescoço pelo reticulado, difusão do contorno de grão pelo contorno de grão, escoamento viscoso, difusão da superfície pela superfície da partícula, difusão da superfície pelo reticulado, evaporação/condensação e difusão gasosa. Porém, desses mecanismos, considera-se que somente os três primeiros contribuem para a retração, pois o transporte de matéria a partir da superfície para o pescoço não reduziria a distância entre as partículas.

O equacionamento tem como base o caso de ângulo diedro de 180° entre as partículas, onde o tamanho de grão não varia com o decorrer da sinterização e o raio do pescoço (r) no caso das esferas tangentes é dado por:

$$r \approx \frac{x^2}{2a} \quad (1)$$

No caso das esferas secantes o raio adotado passa a ser:

$$r \approx \frac{x^2}{4a} \quad (2)$$

E para o caso de escoamento viscoso admite-se que a profundidade de penetração de uma partícula na outra conforme modelo das esferas secantes é igual ao raio r .

Geraram-se então equações de sinterização que foram expressas na forma geral:

$$\left(\frac{x}{a}\right)^n = F(T) \alpha^n t \quad (3)$$

onde x é metade da extensão do pescoço, a é o raio da esfera (vide figura 4), T é a temperatura de sinterização, t é o tempo de sinterização, α e n são expoentes para cada mecanismo. α pode assumir valores de 3 ou 4 para os mecanismos densificantes e n varia de 4 a 7 segundo a origem e o sumidouro da matéria.

Estes modelos só têm validade para retrações volumétricas até cerca de 3%, e representam muito pouco os sistemas reais. Para retrações superiores, ou seja, estágios intermediário e final de sinterização existem diversos outros modelos, e principalmente adaptados a um material específico e em uma condição particular de sinterização que novamente não reflete o fenômeno como um todo.

O processo de sinterização tem sido extensivamente tratado como um fenômeno de difusão motivado pela movimentação de lacunas e em função das curvaturas. Pouca atenção tem sido dada para os fenômenos de superfície associados à eliminação de porosidade e formação de contornos de grão.

2.5.1.1 Densificação Determinada pelos Fenômenos de Superfície

Em estudo recente, Gouvêa [27-29] apresenta um modelo geométrico baseado na eliminação e formação de superfícies. Neste modelo foi simulado o crescimento de partículas, a densificação e a modificação das superfícies simultaneamente e é uma tentativa de demonstrar que o fenômeno é único do início ao fim da sinterização e que a relação das energias de superfície pode ser determinante para a evolução da microestrutura do sistema. A geometria utilizada como base para o equacionamento é exibida na figura 6.

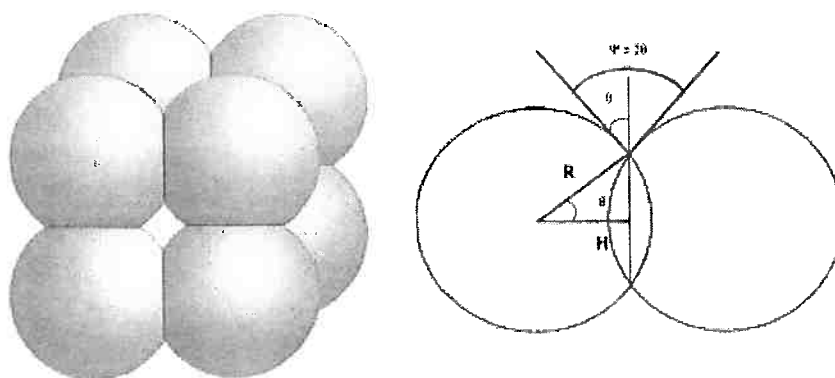


Figura 6: Modelo geométrico e algumas variáveis (R =raio da partícula, H =distância do centro da partícula ao contorno de grão, θ =ângulo entre R e H e ψ =ângulo diedro).

Uma vez que os modelos até então apresentados não se adequavam à sinterização de SnO_2 , em suas pesquisas Gouvêa e Castro [28] apresentaram um modelo fenomenológico demonstrando que a relação entre o tamanho de

grãos e a densificação durante a sinterização é controlada pela relação de energias de superfície do poro e do contorno de grão.

Considerando que o mecanismo de transporte de massa do crescimento de grão é o mesmo que o da eliminação de poro, assumindo grãos simétricos foi, então, apresentada a seguinte relação:

$$\frac{1}{D} - \frac{1}{D_0} = \frac{\rho_T}{6K\delta} \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} \right) \quad (4)$$

onde D é o tamanho de grão, D₀ o tamanho de grão inicial, ρ é a densidade, ρ₀ é a densidade inicial, ρ_T é a densidade teórica do material, δ é a espessura da camada da interface e K é a constante de proporcionalidade.

Tanto seus resultados obtidos pela sinterização rápida de SnO₂ como os resultados de outros autores [30,31] foram representados conforme a equação 4 e confirmaram o modelo proposto.

Ao comparar diferentes situações o fator K pôde ser considerado como constante de densificação, ou seja, um valor que determina a capacidade do sistema densificar durante o crescimento de grão.

Baseando-se no fato que a mudança no tamanho do grão e a formação do pescoço são fenômenos simultâneos e utilizando o auxílio do modelo geométrico da figura 6, foi considerado que H varia linearmente com R:

$$\frac{\Delta H}{\Delta R} = \omega = cte \quad (5)$$

$$H - H_0 = \omega(R - R_0) \quad (6)$$

$$H = \omega(R - R_0) + R_0 \quad (7)$$

onde H_0 e R_0 são a distância H e o raio R no instante inicial da sinterização respectivamente.

Dessa forma, ω determina o coeficiente angular do gráfico $(1/D-1/D_0)$ vs. $(1/\rho-1/\rho_0)$ da mesma forma que K e, portanto, também pôde ser considerado um coeficiente de densificação. Sendo que $\cos\theta=H/R$ e que θ é a metade do ângulo diedro, foi possível relacionar K ao ângulo diedro. Por fim, sabendo que o ângulo diedro está relacionado às energias interfaciais de acordo com a equação 8, foi feita a constatação da relação entre densificação e as energias de superfície.

$$2\gamma_P \cos\theta = \gamma_{GB} \quad (8)$$

onde γ_P é a energia da interface sólido-gás e γ_{GB} é a energia da interface sólido-sólido.

2.6 Efeito da moagem de alta energia na sinterização

Estudos relacionando a morfologia e tamanho das partículas com as propriedades finais dos produtos cerâmicos são comumente realizados [32,33].

Com o intuito de obter maior densidade a verde, que resultará em maior densidade e microestrutura mais uniforme após a sinterização, muitas vezes recorre-se à moagem para destruir os aglomerados, facilitando o empacotamento durante a compactação.

No trabalho de Liu [32] é possível observar claramente esse efeito da moagem: se, ao aumentarmos o tempo de moagem, os aglomerados forem progressivamente reduzidos, a densidade a verde aumenta.

Os resultados dos ensaios de Prabhakaran [33] mostram essa relação entre a sinterabilidade e o tamanho dos aglomerados: quanto menores os aglomerados, maior a densidade final obtida. Neste estudo, mais de 90% dos aglomerados tinham de 5 a $91\mu\text{m}$, com a moagem foram reduzidos até 90% apresentar menos de $1,9\mu\text{m}$. Neste último caso, a densidade obtida a 1600°C foi de 97% da densidade teórica do material.

3 Objetivos

- 1) O objetivo deste trabalho foi caracterizar o pó de $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ produzido pelo método Pechini (verificar composição química, estrutura cristalina, granulometria e estado de aglomeração) correlacionando ao seu comportamento na sinterização.
- 2) O trabalho procura verificar a adequação do sistema ao modelo de sinterização proposto pelo grupo, comprovando a existência da correlação entre a densificação e as energias de superfície.

4 Materiais e Métodos

4.1 Materiais utilizados e metodologia de síntese

A síntese dos materiais com composição $\text{ZrO}_2\text{-}8,6\%\text{MgO}$ foi realizada com os seguintes reagentes:

- Carbonato de zircônio – $2\text{ZrCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- Óxido de magnésio P. A. – MgO
- Ácido cítrico anidro P. A. - $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

- Ácido nítrico P. A. – HNO_3

- Etilenoglicol P. A. – $\text{C}_2\text{OH}_5\text{OH}$

A metodologia de síntese baseada na patente de Pechini consistiu primeiramente na preparação de soluções dos reagentes. Inicialmente, foi feita a dissolução do precursor catiônico (carbonato de zircônio) em HNO_3 concentrado. Em paralelo, a massa de ácido cítrico foi dissolvida em H_2O deionizada na proporção correta com relação aos cátions de Zr. Após tais etapas, as soluções dissolvidas de carbonato de zircônio e ácido cítrico foram misturadas e agitadas sob aquecimento a 60°C . Esta mistura consistiu de 1 mol de cátions para cada 3 mols de ácido cítrico, estequiometria esta necessária para complexar o ácido cítrico.

Finalmente, o complexo ácido cítrico/zircônio foi misturado ao etilenoglicol obedecendo a uma relação de massa de 6:4 entre o ácido cítrico e o etilenoglicol. Esta solução final foi homogeneizada e depois aquecida dando lugar à reação de polimerização. A partir de 110°C , inicia-se o processo de esterificação com a evaporação de H_2O e liberação de vapores com coloração alaranjada, o que denuncia a presença de NO_x . O produto final é uma resina límpida e homogênea, de coloração âmbar, sem precipitados. Procedimento semelhante foi executado para o MgO , mas este foi primeiramente dissolvido em ácido nítrico nas mesmas proporções da resina de zircônio. Quantidades adequadas das duas resinas, de acordo com a gravimetria, foram misturadas para a geração dos materiais finais. O diagrama de blocos da preparação do precursor líquido é apresentado na Figura 7.

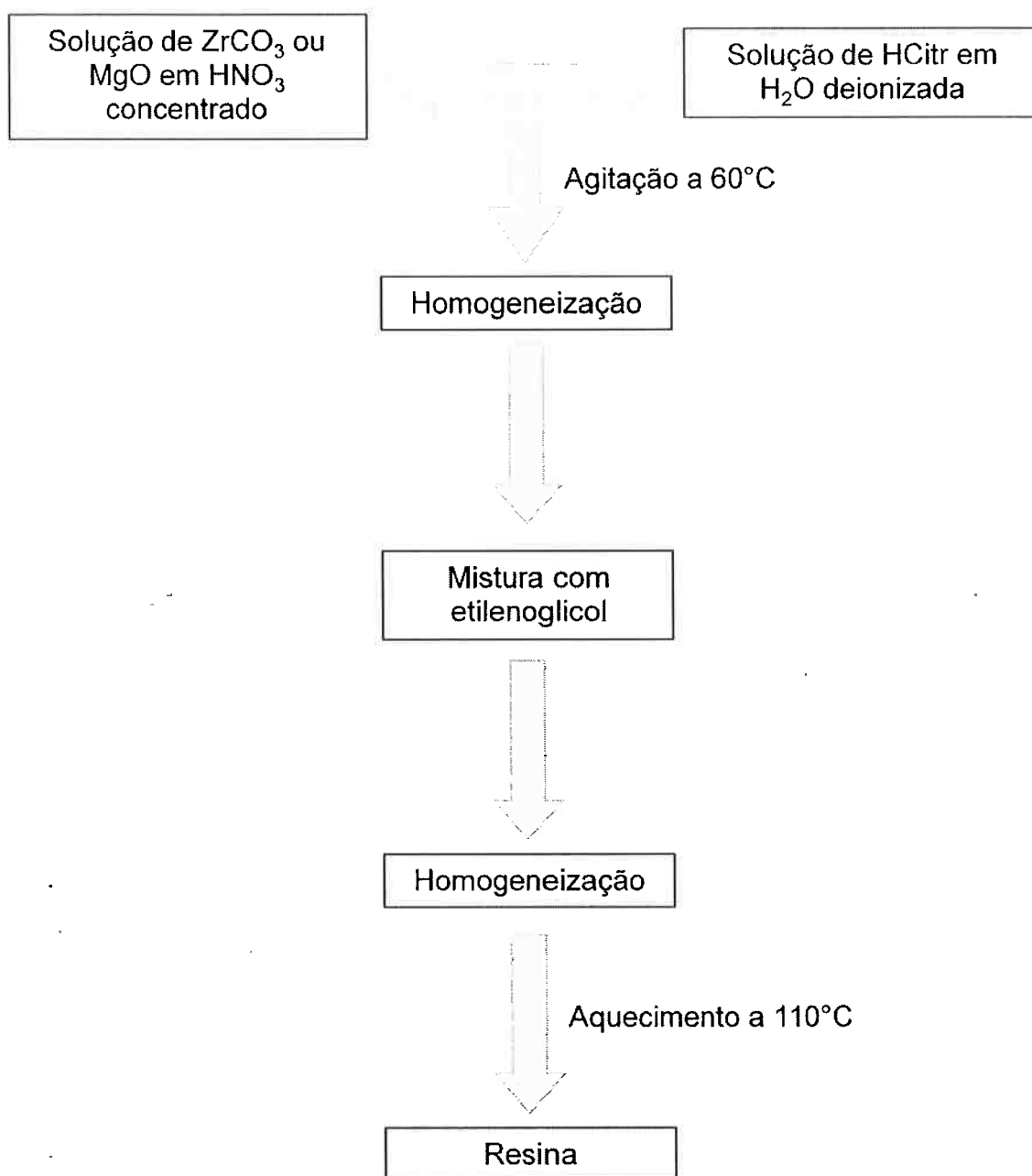


Figura 7: Fluxograma da preparação do precursor polimérico de Zr.

A transformação do precursor líquido nos óxidos foi realizada através de uma seqüência de tratamentos térmicos num forno de resistências elétricas como descrito na Figura 8.

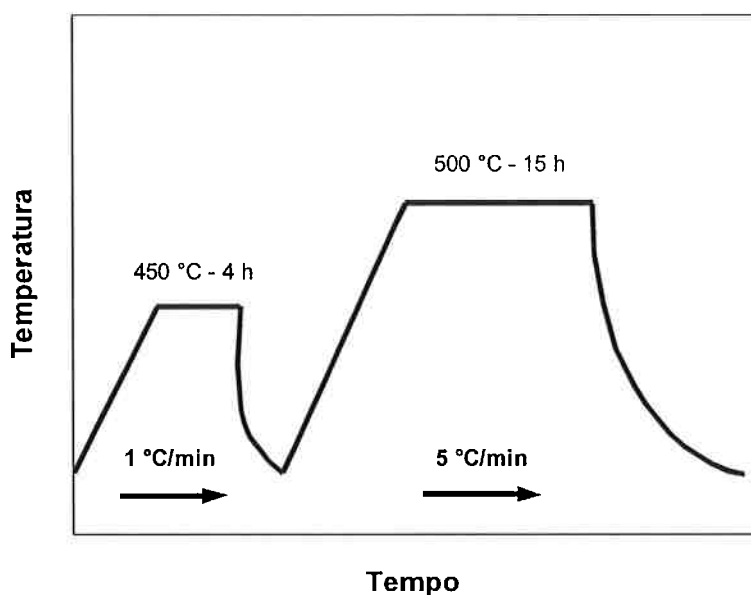


Figura 8: Ciclo de temperatura utilizado na conversão do precursor líquido nos pós à base de ZrO_2 .

O primeiro tratamento, a 450°C , foi feito para pirolisar parcialmente o precursor polimérico, daí o motivo de ter-se utilizado uma baixa taxa de aquecimento ($1^\circ\text{C}/\text{min}$). O segundo tratamento, a 500°C , objetivou o término da pirólise e a cristalização do ZrO_2 num pó fino, por esta razão, a taxa de aquecimento foi maior ($5^\circ\text{C}/\text{min}$). Os pós resultantes foram desaglomerados com pistilo e almofariz de ágata.

4.2 Técnicas de caracterização do pó

4.2.1 Difração de raios X

Os comprimentos de onda da radiação X e os espaçamentos entre os átomos dos materiais cristalinos são da mesma ordem de grandeza, o que gera o efeito de difração e obedece a conhecida lei de Bragg [34]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (9)$$

Neste trabalho, esta técnica foi utilizada para a determinação das fases da zircônia dopada com magnésia, partindo do princípio que cada substância cristalina possui distâncias interplanares características. O difratômetro utilizado neste trabalho foi o Bruker-AXS modelo D8 Advance e as análises foram realizadas com radiação monocromática de Cu-K α (1.5406 Å) numa tensão de 40 kV, varredura sincronizada com o passo de 0,05° no intervalo 2 θ de 20 a 80° e exposição de 5s.

4.2.2 Espectroscopia de infravermelho

A técnica de espectroscopia de infravermelho também se baseia na interação de uma radiação eletromagnética com a matéria. A interpretação do resultante espectro de absorção é baseada na associação da absorção de energia à presença de determinados grupos estruturais (funcionais) numa molécula ou numa estrutura. Tradicionalmente, este tipo de caracterização é utilizado na identificação de grupos funcionais orgânicos [35], mas tem encontrado aplicações no estudo de interfaces, com resolução no nível molecular, o que envolve, por exemplo, a química superficial de pós cerâmicos [36,37]. Utilizou-se o equipamento Thermo-Nicolet Magna 560 com capacidade de varredura de 400 a 4000cm⁻¹ (infravermelho médio) e resolução de 4cm⁻¹. As análises foram conduzidas no modo de refletância difusa (DRIFT) para a caracterização das superfícies dos pós sintetizados. As análises por DRIFT foram realizadas pelo acoplamento de uma célula especial (Spectra-Tech), cujo esquema é apresentado na Figura 9.

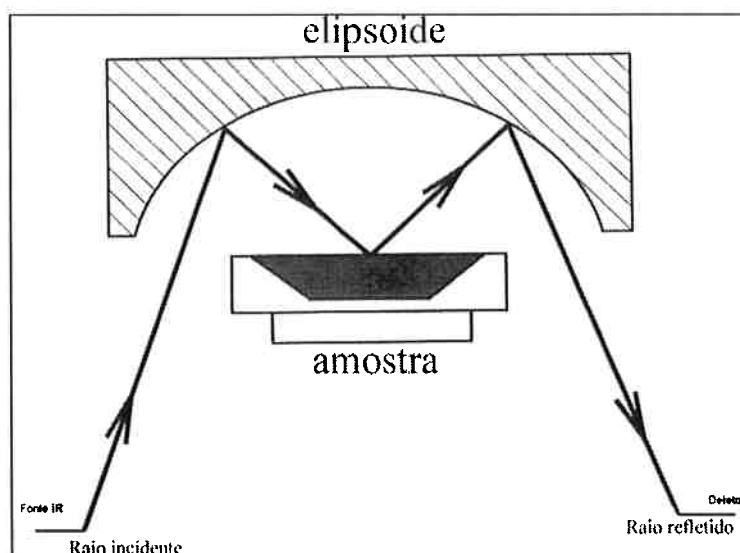


Figura 9: Representação esquemática de uma célula de refletância difusa (DRIFT).

O princípio da técnica é exatamente o mesmo das análises convencionais de FTIR, diferindo no fato de que o feixe da radiação infravermelha é focado diretamente sobre o material particulado, interage com a superfície das partículas e posteriormente espalhado. A radiação refletida é concentrada por um espelho côncavo e dirigida ao detector. Como a radiação interage com a superfície das partículas, a informação coletada diz respeito aos grupos funcionais presentes superficialmente.

Com o intuito de obter informações adicionais para auxiliar na caracterização do pó a técnica foi aplicada ao pó de zircônia sem a adição de magnésia e ao pó de ZrO_2 -8,6%MgO após ser lavado em ácido nítrico em pH 1.

4.2.3 Análise de área de superfície específica

Por se tratar da superfície específica, há uma correlação entre a área exposta do material e a quantidade de massa presente, o que resulta numa razão, inversamente proporcional, entre o tamanho da partícula e a sua correspondente área superficial [38,39]. A metodologia consiste em remover vapores atmosféricos adsorvidos superficialmente através da aplicação de calor em ambiente de baixa pressão. Em seguida, é adicionado nitrogênio líquido, um gás adsorvente, em doses incrementais, as quais são registradas em função da pressão presente naquela temperatura dando origem às isotermas de adsorção.

Para gerar os valores correspondentes de área específica, neste trabalho os dados são tratados de acordo com o modelo derivado por Brunauer, Emmett e Teller (BET), o qual considera a formação de multicamadas, isto é, a variação da fração de cobertura da superfície em função da pressão numa determinada temperatura. As medidas foram realizadas num equipamento Gemini III 2375 Surface Area Analyser (Micromeritics), que utiliza técnica gravimétrica para determinação do volume adsorvido, e o tratamento térmico anterior à análise foi realizado a 200°C sob pressão de 100 μm de Hg (0.1 torr ou 1.32×10^{-4} atm) numa unidade VacPrep 061 (Micromeritics) acoplada.

4.2.4 Granulometria

O método utilizado para estas análises foi o de espalhamento de luz laser, utilizando o equipamento Mastersizer 2000 com o acessório Hidro 200MU. O princípio baseia-se em um feixe laser que passa por uma célula

óptica, onde circula a amostra em meio aquoso (ou não-aquoso), a luz é espalhada pelas partículas e o restante não espalhado incide em um sistema de lentes focais. Um detector de estado sólido formado por um conjunto de 31 anéis fotossensíveis concêntricos, reúne a luz espalhada ao longo de um intervalo de ângulos sólidos de espalhamento. Uma relação é feita entre o diâmetro médio das partículas com os ângulos. Ângulos baixos estão associados a tamanhos de partículas maiores, e ângulos altos associam-se a tamanhos de partículas menores [40]. Os limites deste sistema são partículas entre 0,02 e 2000 μm . Este equipamento é fabricado pela Malvern Instruments Ltd. As medidas foram realizadas em meio aquoso com o objetivo avaliar o estado de aglomeração das partículas.

4.2.5 Fluorescência de raios X

O equipamento de Fluorescência de Raios X tem como objetivo determinar a quantidade (%) de um elemento na amostra. A técnica é muito difundida principalmente pelas muitas vantagens: é rápida, é não-destrutiva (dependendo do tipo de análise) e não altera as amostras, pode ser feita sobre sólidos (pós, metais, cerâmicos, plásticos) ou líquidos, pode ser uma análise qualitativa (varredura), semiquantitativa ou quantitativa. Quase todos os elementos da Tabela Periódica podem ser dosados, ânions podem ser dosados, a exatidão e reprodutibilidade são altas e as faixas de concentração são amplas (de ppm a perto de 100%). Ela é importante, pois temos uma quantificação de todos os elementos (desejáveis ou indesejáveis) que podem interferir no material analisado [41].

A técnica usa a Absorção da Radiação X cuja energia provocará os fenômenos de remoção total de elétrons no material irradiado, que por sua vez se rearranjará e emitirá uma radiação secundária através de fótons denominada Fluorescente. As análises foram feitas pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da EPUSP, utilizando o equipamento Philips PW2404.

4.3 Moagem de alta energia

De modo otimizar a densidade a verde das amostras feitas por prensagem, parte do pó foi moído a alta energia de modo a reduzir os aglomerados. A moagem foi realizada durante 15 e 30 minutos a 500 rpm com esferas de zircônia-ítria de 0,5mm de diâmetro em álcool isopropílico no Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

4.4 Sinterização

As amostras foram feitas por prensagem uniaxial com pressão 1ton/cm^2 . Foi adicionado ao pó aproximadamente 2% em massa de água deionizada com o intuito de lubrificar o pó e melhorar a compactação. Para garantir a homogeneidade de água pelo pó, após a adição da água e antes da prensagem, o pó foi mantido em um pequeno saco hermeticamente fechado. Cada pastilha, antes da sinterização, apresenta em média 0,35g e 10,15 mm de diâmetro.

Como o processo difusional é rápido e o aquecimento e resfriamento devem ser feitos também de forma rápida, para que preservem as condições

isotérmicas do sistema, a sinterização é feita em forno tubular. Duas pastilhas de $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ sobre um suporte de fibra de alumina são introduzidas lentamente até a zona de 500°C para serem secas e a partir deste ponto são colocadas rapidamente no forno previamente aquecido na temperatura de sinterização. As taxas de aquecimento são maiores que $1000^\circ\text{C}/\text{min}$. A sinterização foi feita a 1200°C , 1250°C e 1300°C , sendo que, para cada temperatura, as amostras foram sinterizadas em períodos de 5 a 120 min.

4.5 Densidade

O volume da amostra será determinado medindo-se o diâmetro, Φ , e a espessura, E , das pastilhas. São feitas medidas de pontos diferentes de cada amostra. As médias dos valores obtidos para o diâmetro e para a espessura serão usadas para calcular a densidade, ρ , assumindo a forma cilíndrica:

$$\rho = \frac{4m}{\pi\Phi^2 E} \quad (10)$$

onde m é a massa da amostra.

4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é baseada no fato de que a interação de um fino feixe de elétrons sobre uma amostra pode gerar a emissão dos elétrons secundários da superfície e fornecer a topografia. Para o caso de estruturas nanométricas é utilizada a microscopia de alta resolução, é empregada a "emissão de campo" ("Field Emission Electron Gun" – FEG). Comparado aos microscópios de emissão termo-iônica, que apresentam menor

resolução, o FEG apresenta a necessidade de emprego de alto vácuo e baixa aceleração de voltagem [42].

Sendo o intuito da microscopia a observação de grãos e determinação do tamanho destes, as amostras foram analisadas após serem fraturadas e foram feitas fotos de diferentes regiões de cada amostra. Tentou-se analisar as amostras polidas, porém o polimento não foi bem sucedido por se tratar de um material extremamente duro. Como o material não é condutor de elétrons, é necessário o recobrimento das amostras, neste caso foi utilizada a platina.

A microscopia foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da EPUSP, utilizando o microscópio Quanta 600 FEG (FEI Company) e o equipamento de recobrimento de amostras SCD050 (Bal-Tec).

4.7 Determinação do Tamanho de Grão

A partir das imagens obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura pode-se estimar o tamanho de grão. Neste trabalho foi utilizada a Norma ASTM E112-96 de forma a auxiliar as medidas. O método utilizado consiste em traçar retas ao longo da micrografia e contar os interceptos das retas com contornos de grão. A contagem possui duas exceções: quando a reta cruza um ponto triplo é contabilizada como 1,5 interceptos e quando a reta termina exatamente sobre um contorno de grão é contabilizado como 0,5 intercepto. Dessa forma, sabendo o aumento da foto, a quantidade de interceptos e o comprimento das retas, é possível calcular o tamanho de grão médio da amostra [43].

5 Resultados e discussões

5.1 Fluorescência de raios X

A composição química do pó resultante da análise por fluorescência de raios X é apresentada na tabela 2. Temos como principais impurezas o Ti e o Hf que são provenientes dos reagentes químicos utilizados, uma vez que essas são impurezas do minério e são difíceis de serem totalmente removidas devido às suas semelhanças com o Zr.

Tabela 2: Composição química do pó de ZrO_2 sintetizado pelo método Pechini.

	% massa	%mol
Na_2O	0,11	0,20
MgO	3,40	9,76
Al_2O_3	0,02	0,02
SiO_2	0,01	0,02
SO_3	0,41	0,59
Cl	0,04	0,13
CaO	0,04	0,08
TiO_2	0,69	0,99
ZrO_2	93,30	87,13
HfO_2	1,97	1,07

5.2 Difração de Raios X

O difratograma do pó à base de ZrO_2 obtido pelo método Pechini é exibido na seqüência (figura 10). A análise das fases cristalinas foi realizada utilizando-se como referência as fichas cristalográficas JCPDS-ICDD 37-1484 (ZrO_2 monoclinica), 42-1164 (ZrO_2 tetragonal), 27-0997 (ZrO_2 cúbica) e 45-0946 (MgO periclásio) as quais podem ser consultadas nos ANEXOS.

Pode-se verificar a ausência da fase monoclinica e MgO cristalino. Apesar das fases tetragonal e cúbica apresentarem reflexões cristalográficas praticamente idênticas, é possível afirmar que a fase presente é a tetragonal devido a estudos apresentados com o auxílio da espectroscopia Raman para a confirmação das simetrias cristalinas dos pós sintetizados [44]. Os picos identificados nos difratogramas foram assinalados com seus planos de reflexão e pela letra t indicando a fase tetragonal.

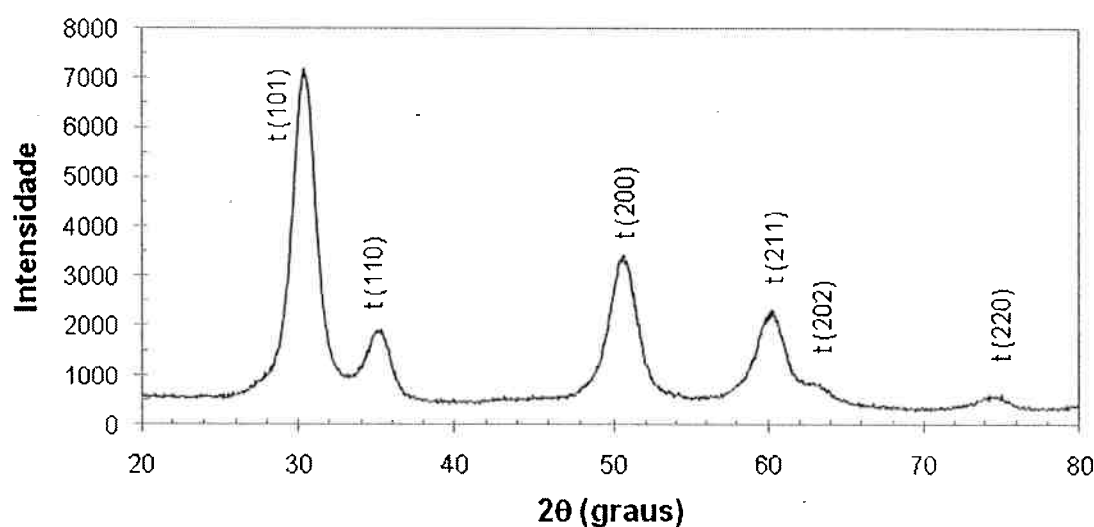


Figura 10: Difratograma do pó de $\text{ZrO}_2\text{-8,6\%MgO}$

5.3 Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de $\text{ZrO}_2\text{-8,6\%MgO}$, $\text{ZrO}_2\text{-8,6\%MgO}$ após ser lavado e ZrO_2 puro são exibidos nas figuras 11, 12 e 13. No intuito de facilitar a compreensão dos espectros, os mesmos foram divididos em 3 regiões: um abrangendo de 4000 a 2400 cm^{-1} , outro de 2400 a 1000 cm^{-1} e o último de 1000 a 400 cm^{-1} .

As principais bandas na região que é exibida na figura 11 referem-se ao estiramento de ligações do tipo O-H. As vibrações a 3430 cm^{-1} que correspondem ao estiramento O-H oriundo de duas contribuições: (1)

moléculas de H_2O não-dissociadas e (2) espécies O-H (H_2O dissociada), ambas adsorvidas.

Observa-se o pico a 3700 cm^{-1} presente no ZrO_2 -8,6% MgO , mas não depois de lavado ou no ZrO_2 puro. Essa vibração está relacionada ao O-H adsorvido em MgO , confirmando a presença de MgO segregado em parte na superfície de ZrO_2 [35] no sistema ZrO_2 - MgO antes de ser lavado.

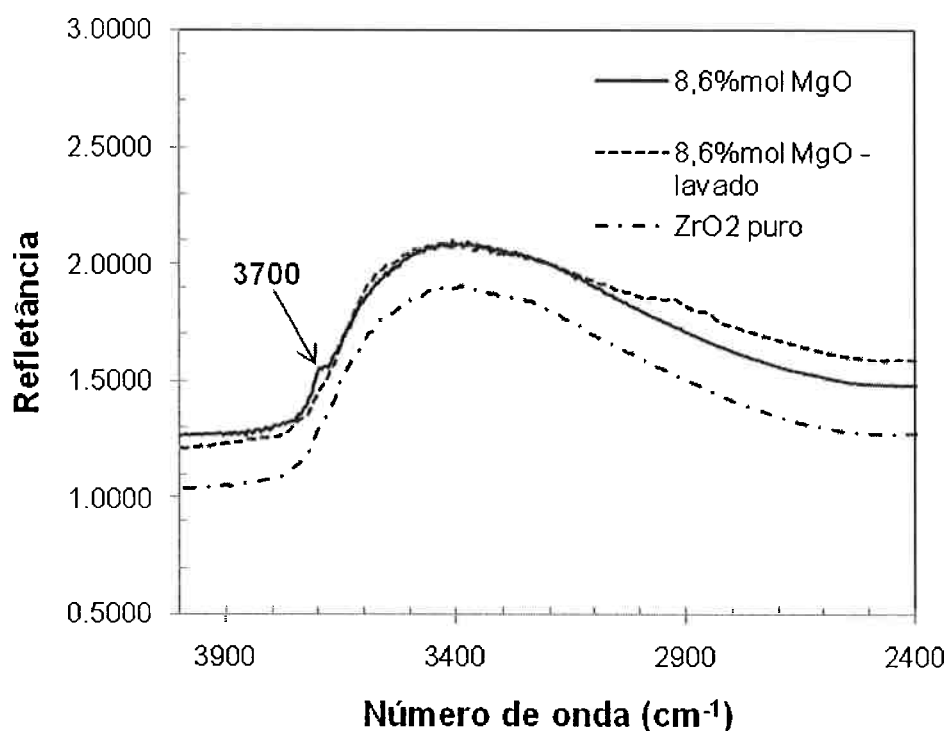


Figura 11: Espectros DRIFT para os pós de ZrO_2 na região de 4000 a 2400cm^{-1} .

Na figura 12 a vibração identificada a 1645 cm^{-1} constitui a deformação (*bending*) do estiramento O-H observado a 3430 cm^{-1} . Já as vibrações observadas em 1540 e 1350 cm^{-1} são atribuídas pela literatura a grupos carbonato superficiais devido à adsorção de CO_2 em ZrO_2 [45].

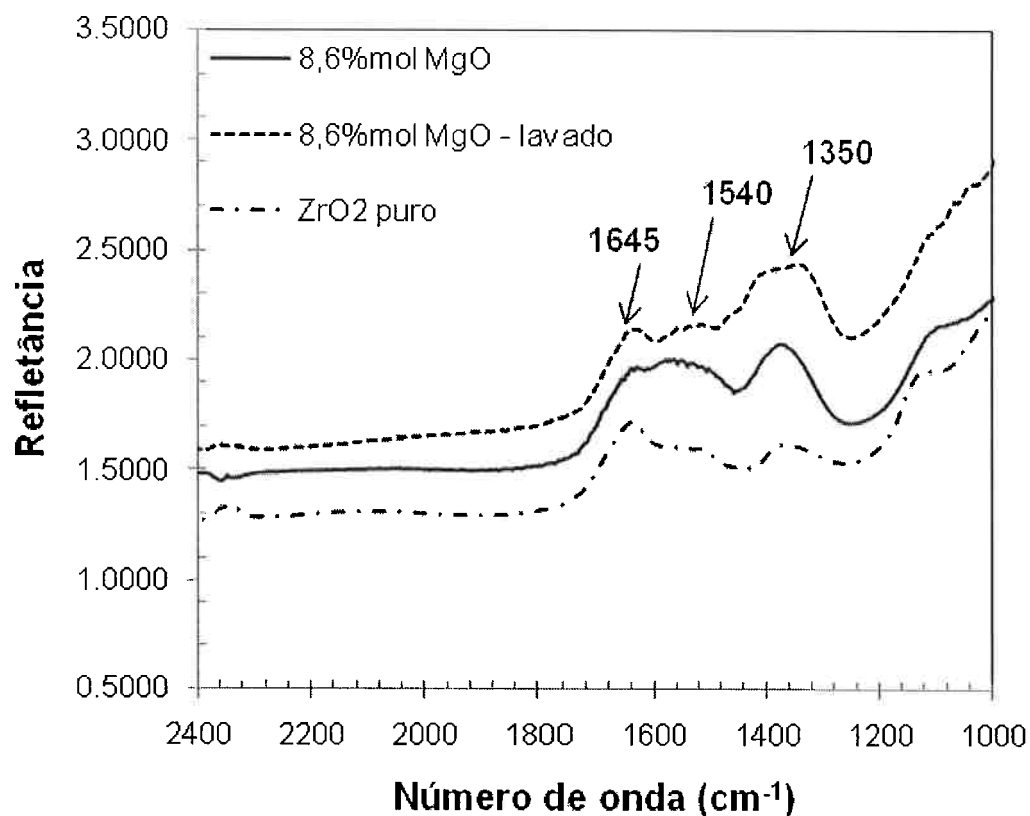


Figura 12: Espectros DRIFT para os pós de ZrO_2 na região de 2400 a 1000cm^{-1} .

A figura 13 exibe a região espectral abaixo de 1000cm^{-1} é caracterizada principalmente pelas vibrações metal-oxigênio e são fundamentais na análise de óxidos e que não apresentam diferença significativa quando o pó é lavado.

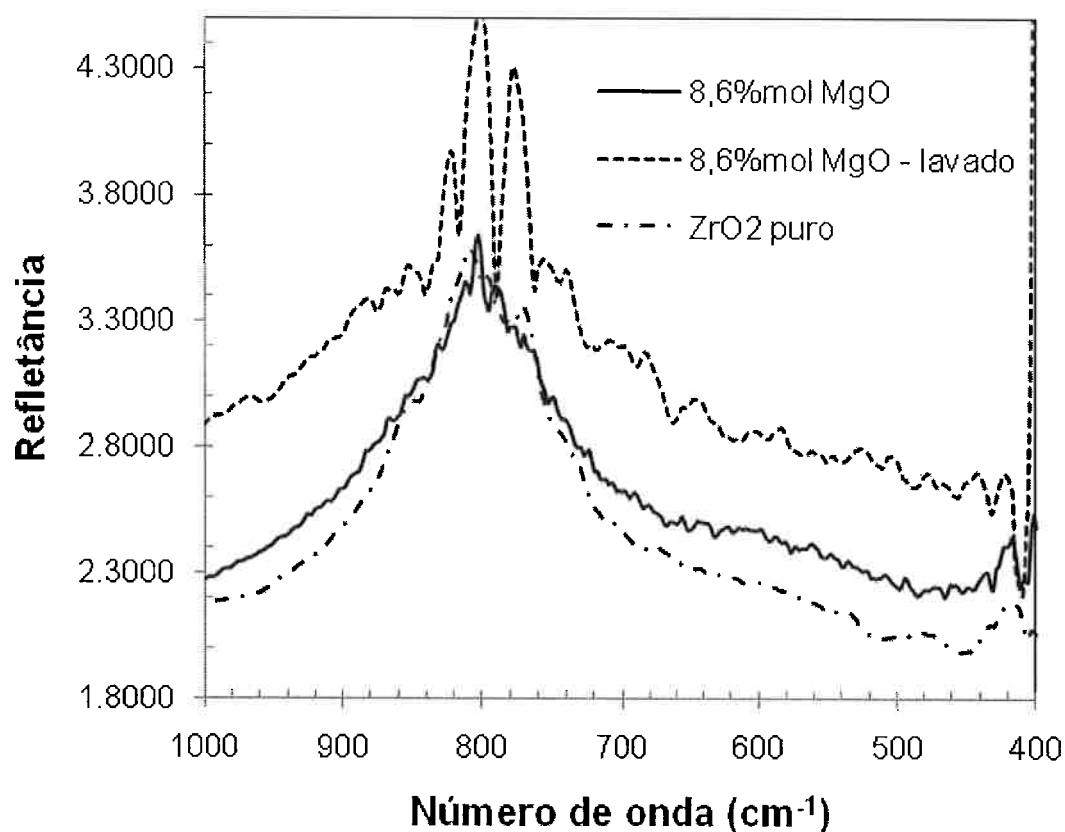


Figura 13: Espectros DRIFT para os pós de ZrO_2 na região de 1000 a 400 cm^{-1} .

5.4 Área de superfície específica e granulometria

As medidas de área de superfície específica resultam em 86,85 m^2/g . Supondo que as partículas são esféricas, pode-se estimar o tamanho do grão partindo das seguintes equações:

$$S = N4\pi R^2 \quad (11)$$

$$V_{esp} = N(4\pi R^3)/3 \quad (12)$$

$$V_{esp} = 1/\rho_t \quad (13)$$

Sendo S a área de superfície específica, N o número de grãos por grama, R o raio da esfera, V_{esp} o volume específico e ρ_t a densidade teórica do material, chega-se à seguinte expressão:

$$D = \frac{6}{\rho_t S} \quad (14)$$

onde D é o diâmetro da partícula.

Considerando a densidade teórica como 5,86 [44], a equação 14 resulta em um tamanho médio de partícula de 0,012 μm .

O resultado do ensaio granulométrico para o pó sintetizado segue na figura 14 abaixo. Por esta técnica foi encontrado um tamanho médio de partícula de aproximadamente 30 μm dessa forma, comparando ao resultado da medida de área específica, conclui-se que o pó sintetizado é bastante fino, mas apresenta aglomerados.

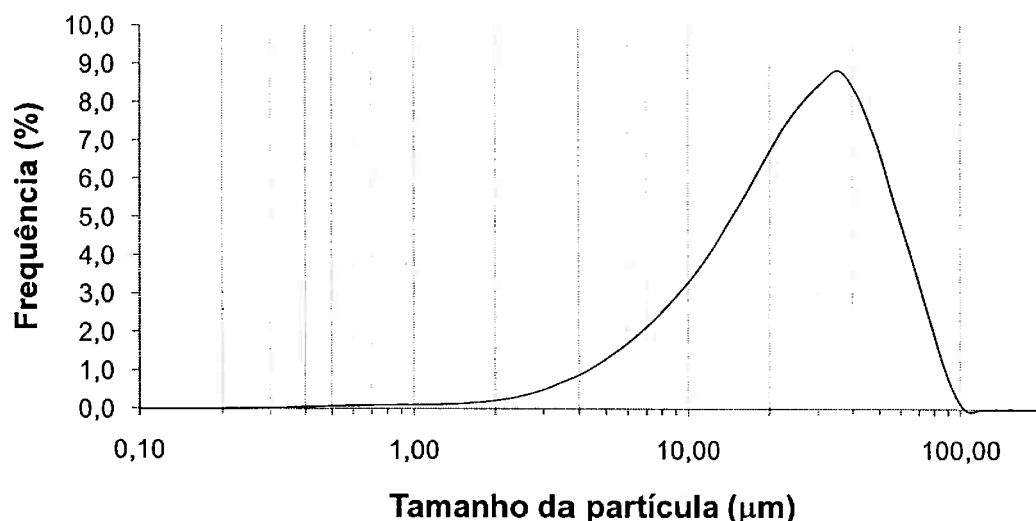


Figura 14: Distribuição granulométrica do pó sintetizado (antes da moagem).

De modo a destruir esses aglomerados e otimizar a posterior densificação, foram feitos testes em moinho de alta energia. Uma amostra do pó foi moída por 15 minutos e outra por 30 minutos. Porém os resultados do ensaio granulométrico (figuras 15 e 16) indicam que houve uma redução no tamanho médio dos aglomerados em apenas 15 minutos de moagem, mas não houve diferenças significativas entre 15 e 30 minutos.

Por se tratar se um material extremamente duro, seriam necessários períodos muito maiores de moagem, porém o equipamento disponível não é adequado para períodos longos. Outra solução seria encontrar um método viável para a síntese deste pó que não resultasse em aglomerados.

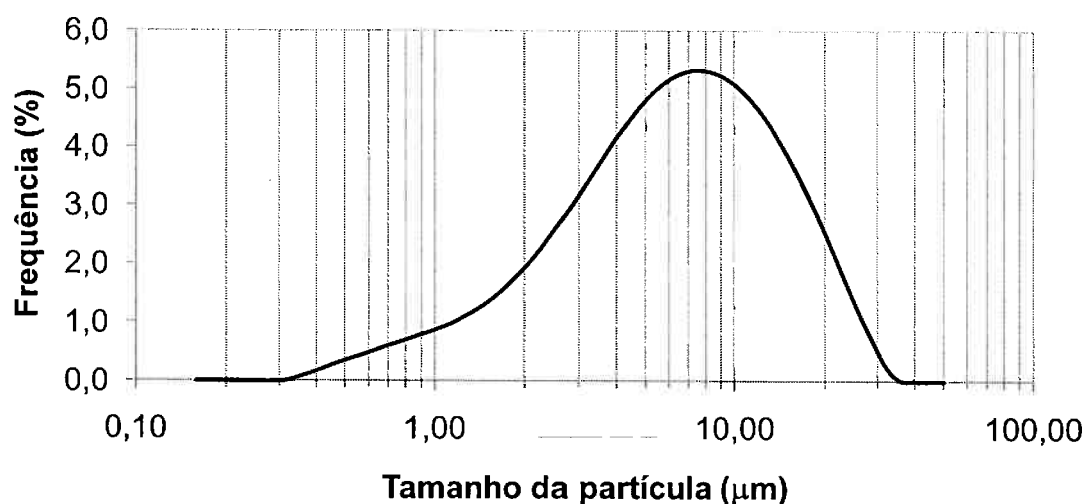


Figura 15: Distribuição granulométrica do pó após moagem por 15 minutos.

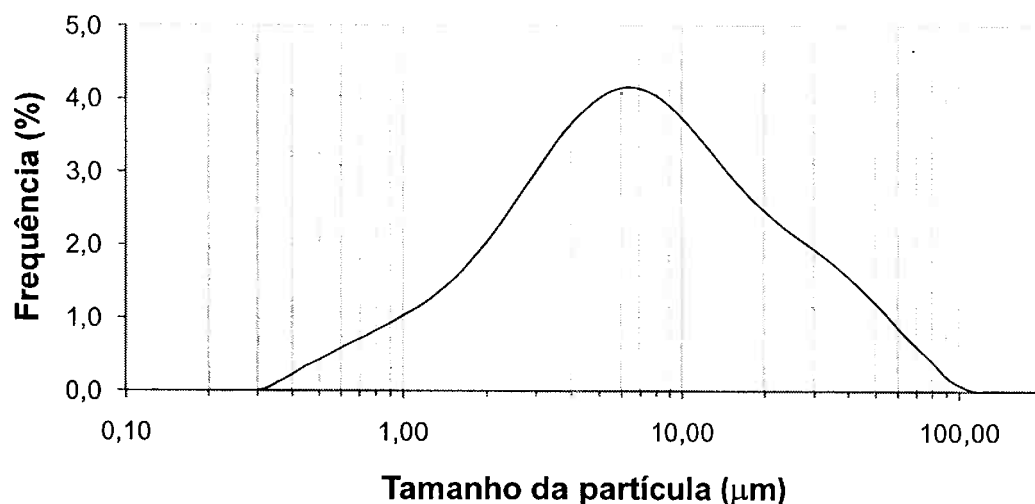


Figura 16: Distribuição granulométrica do pó após moagem por 30 minutos.

5.5 Sinterização e determinação da densidade

Primeiramente, para cada temperatura, 1200°C, 1250°C e 1300°C, foram sinterizadas amostras (com o pó sintetizado, sem moagem) durante 5, 15, 30, 60 e 120 minutos e os resultados são apresentados a seguir na figura 17.

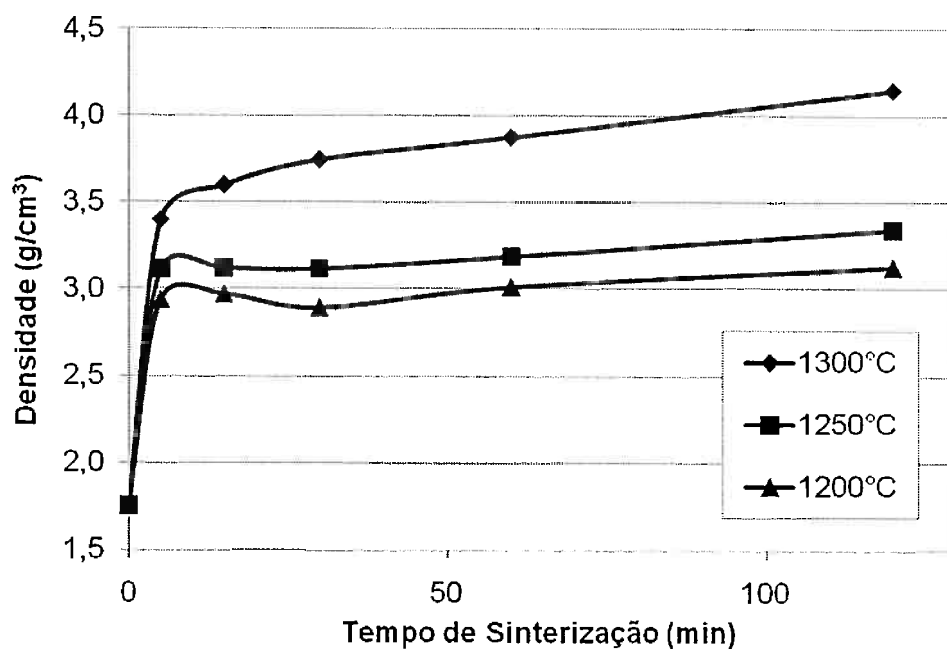


Figura 17: Sinterização de ZrO₂-8,6%MgO a 1200°C, 1250°C e 1300°C.

Em todas as temperaturas observamos que a sinterização ocorre de forma bastante acelerada nos primeiros instantes e aumenta ligeiramente com o passar do tempo. Como esperado, as amostras sinterizadas a temperaturas maiores apresentam maior densidade final.

Dando seqüência, amostras feitas com o pó moído foram sinterizadas em duas situações: com e sem a adição de água deionizada.

A densidade a verde obtida com o pó moído foi maior do que sem moagem, confirmando que a quebra dos aglomerados possibilitou um melhor empacotamento, uma vez que estes aglomerados devem apresentar formatos bastante irregulares e porosidade interna.

Observou-se também o efeito lubrificante da água deionizada adicionada. A densidade a verde das amostras em que foram adicionadas água era significativamente maior (aproximadamente 13%).

Ao contrário que propõe a maioria dos modelos de sinterização comumente aceitos, as densidades finais para uma mesma temperatura, mas com densidades iniciais diferentes, foram bastante semelhantes.

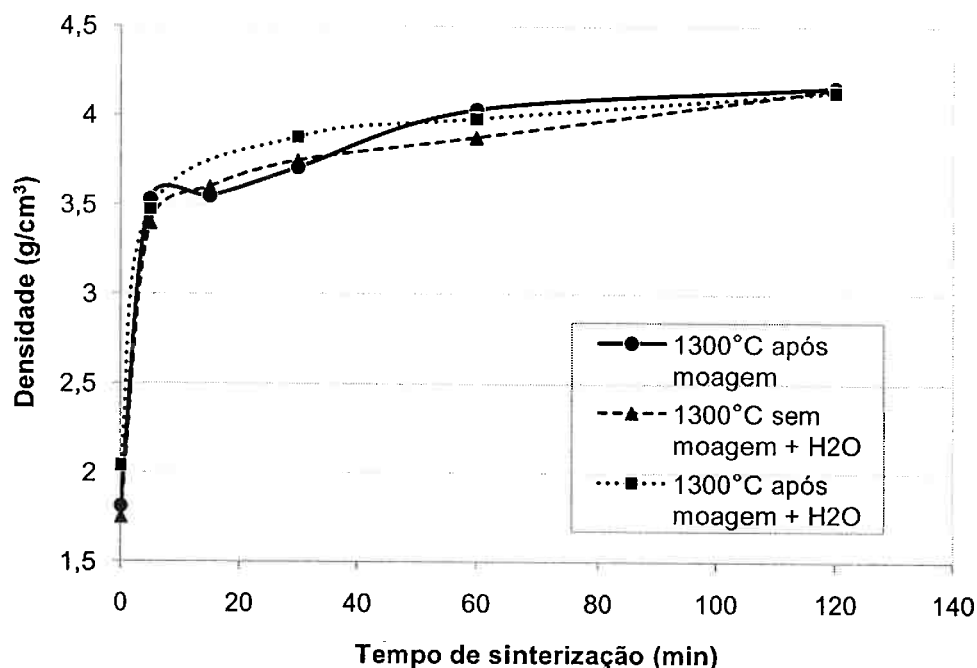


Figura 18: Densidade obtida da sinterização a 1300°C antes e após a moagem.

5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura e determinação do tamanho de grão

A partir das fotos obtidas com menores aumentos tanto para as amostras feitas com o pó sem moagem como para as feitas com o pó moído, como nas figuras 19 e 20, na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), pode-se perceber que as amostras após a sinterização são constituídas de pacotes extremamente densos, porém apresentando porosidade entre eles. Acredita-se que o alto grau de aglomeração do pó dificulta o empacotamento na prensagem e, assim, esses pacotes densos seriam os aglomerados densificados e a porosidade os vazios entre os aglomerados.

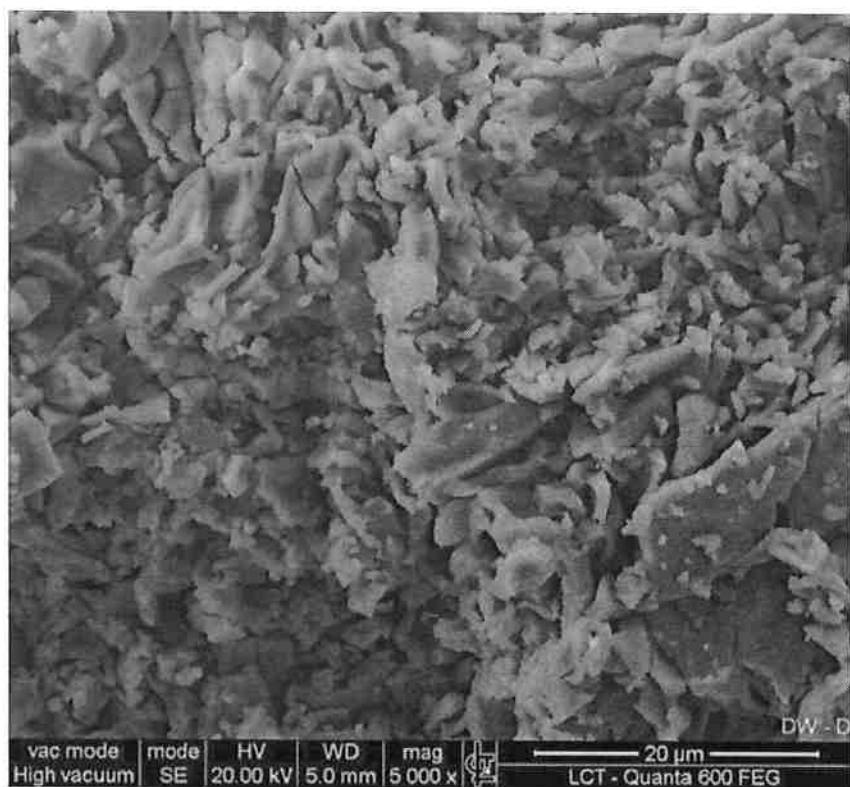


Figura 19: MEV da amostra feita a partir do pó sem moagem e sinterizada a 1200°C durante 15 minutos.

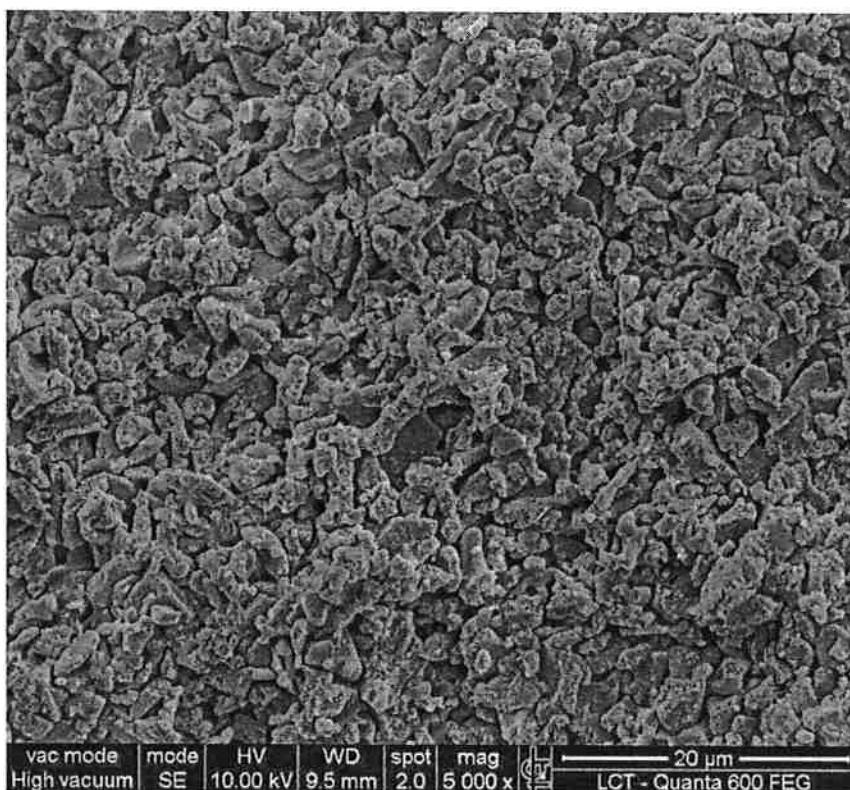


Figura 20: MEV da amostra feita a partir do pó moído (sem a adição de água deionizada) e sinterizada a 1300°C durante 15 minutos.

Algumas micrografias obtidas das amostras nas diferentes condições seguem nas figuras 21 a 29.

Observou-se que o crescimento dos grãos a 1200°C ocorre anisotropicamente, ou seja, este sistema apresenta um comportamento diferente das temperaturas mais altas (figura 21). Dessa forma, optou-se por não estudá-lo neste trabalho.

Foi observado um crescimento anormal de grão (figura 25), o que não ocorria nas amostras antes da moagem. Além disto, observou-se também uma segunda fase em alguns contornos de grão (figura 29). Supõe-se que esse crescimento anormal e essa segunda fase sejam resultantes de contaminação que possa ter ocorrido durante a moagem.

O tamanho médio de grão obtido pelo Método dos Interceptos está esquematizado nas tabelas 3 e 4 a seguir.

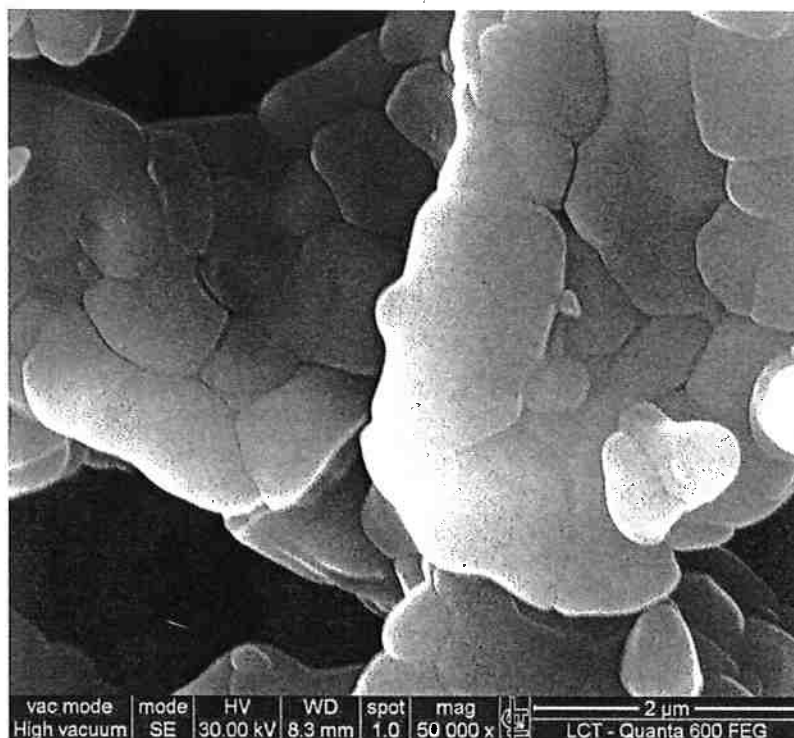


Figura 21: MEV da amostra feita a partir do pó sem moagem e sinterizada a 1200°C durante 120 minutos. Observa-se crescimento anisotrópico.

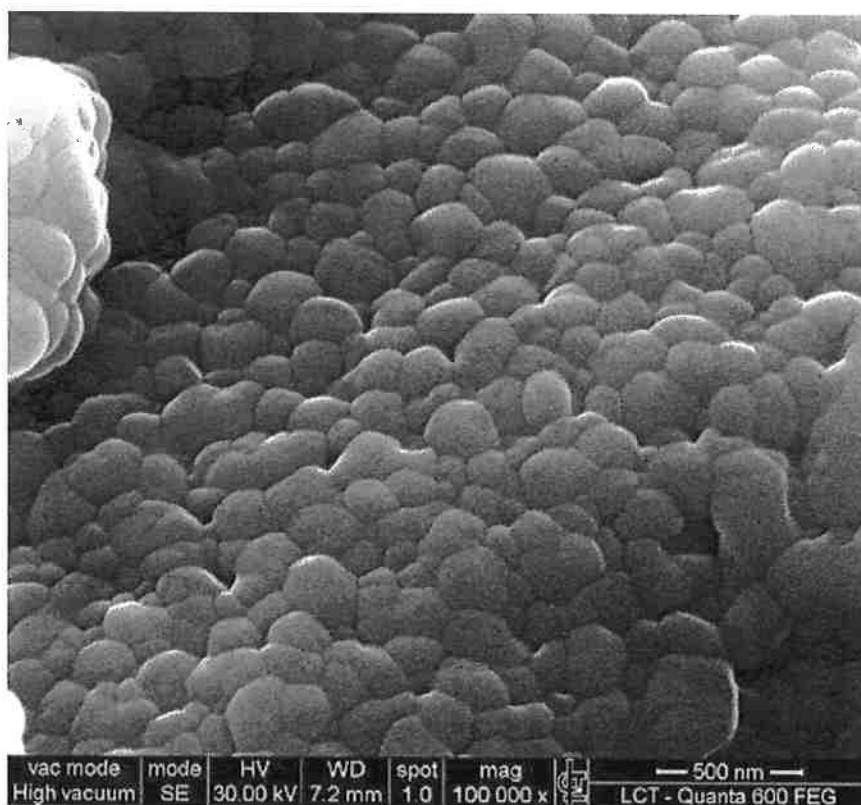


Figura 22: MEV da amostra feita a partir do pó sem moagem e sinterizada a 1300°C durante 15min.

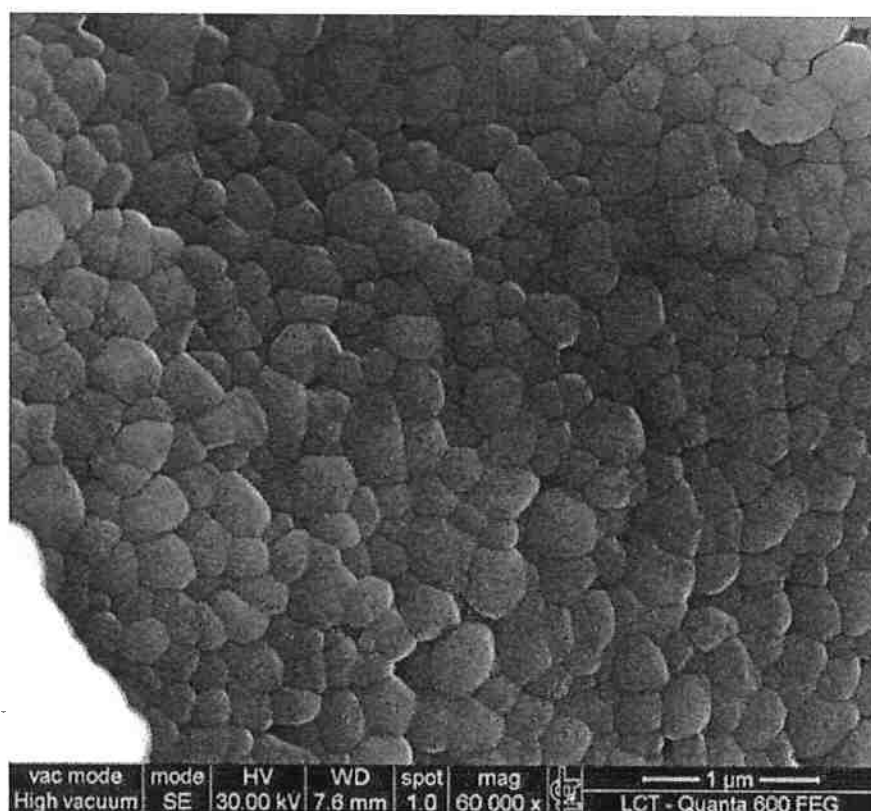


Figura 23: MEV da amostra feita a partir do pó sem moagem e sinterizada a 1300°C durante 30min.

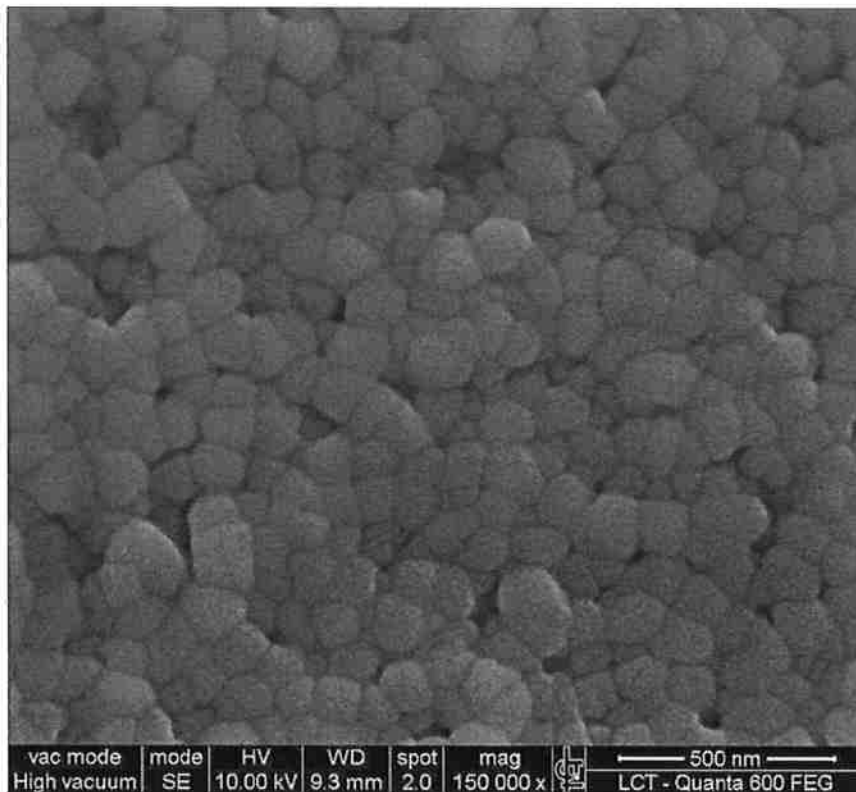


Figura 24: MEV da amostra feita a partir do pó moído (sem a adição de água deionizada) e sinterizada a 1300°C durante 5 minutos.

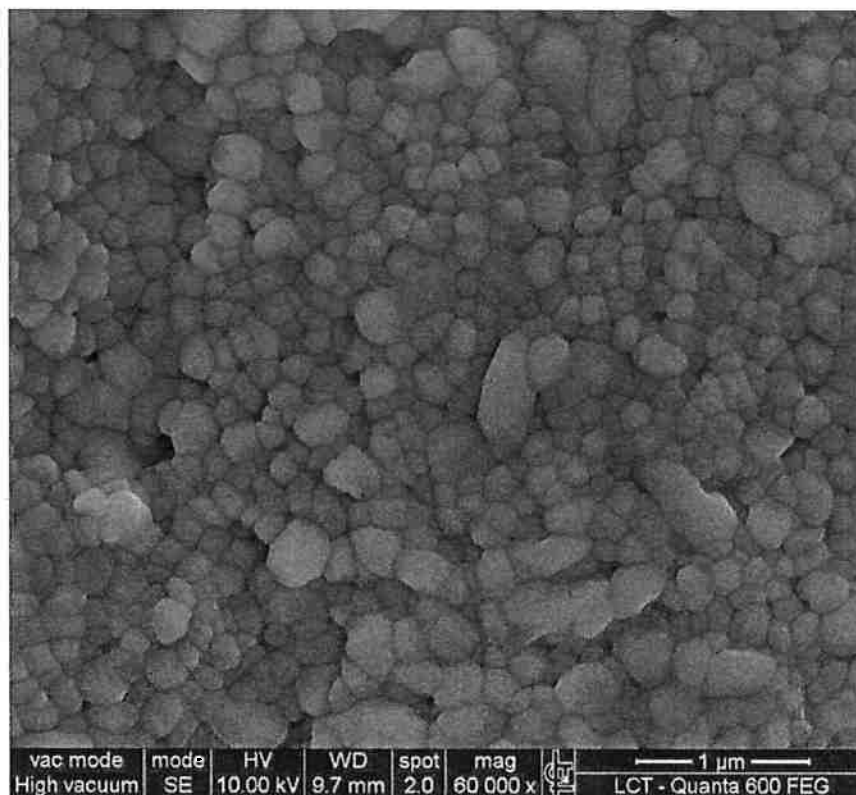


Figura 25: MEV da amostra feita a partir do pó moído (sem a adição de água deionizada) e sinterizada a 1300°C durante 15 minutos. Observa-se o crescimento anormal de grãos.

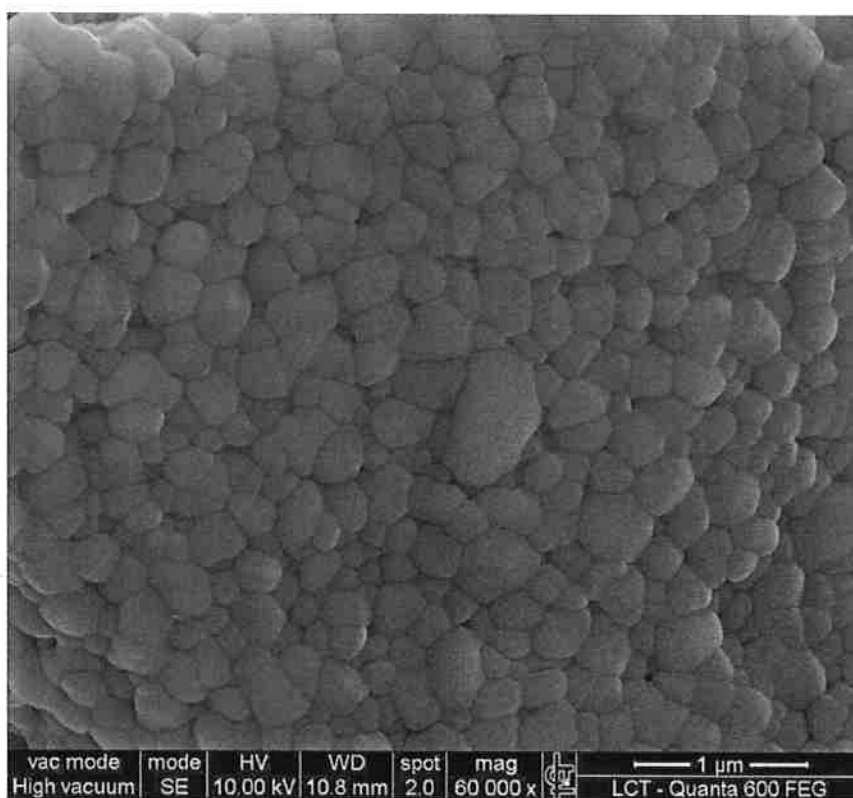


Figura 26: MEV da amostra feita a partir do pó moído (sem a adição de água deionizada) e sinterizada a 1300°C durante 30 minutos.

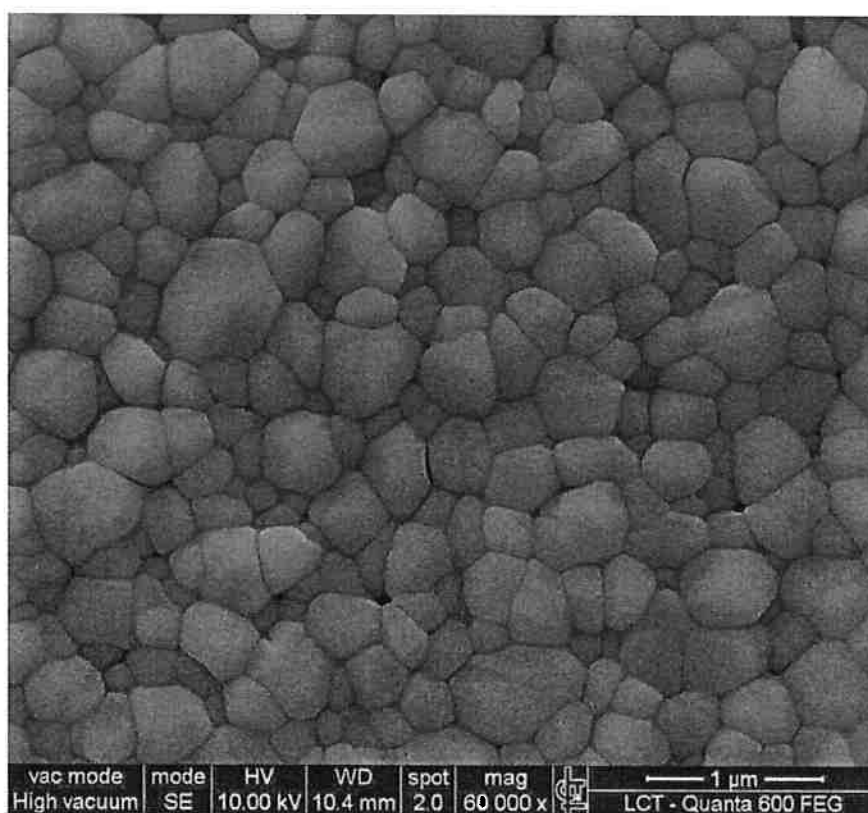


Figura 27: MEV da amostra feita a partir do pó moído (sem a adição de água deionizada) e sinterizada a 1300°C durante 60 minutos.

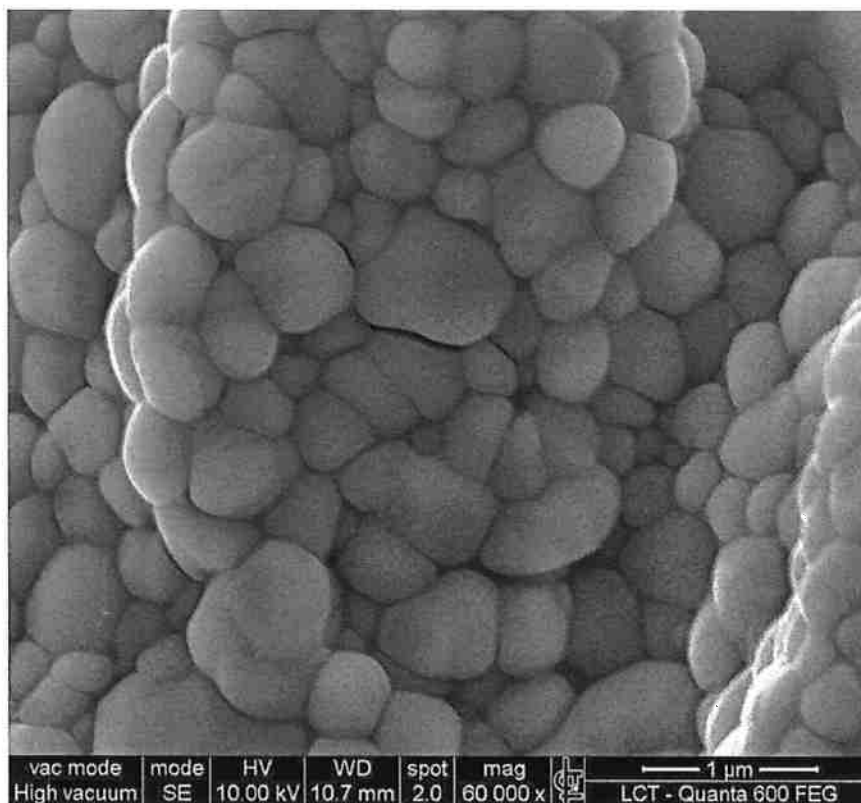


Figura 28: MEV da amostra feita a partir do pó moído (sem a adição de água deionizada) e sinterizada a 1300°C durante 120 minutos.

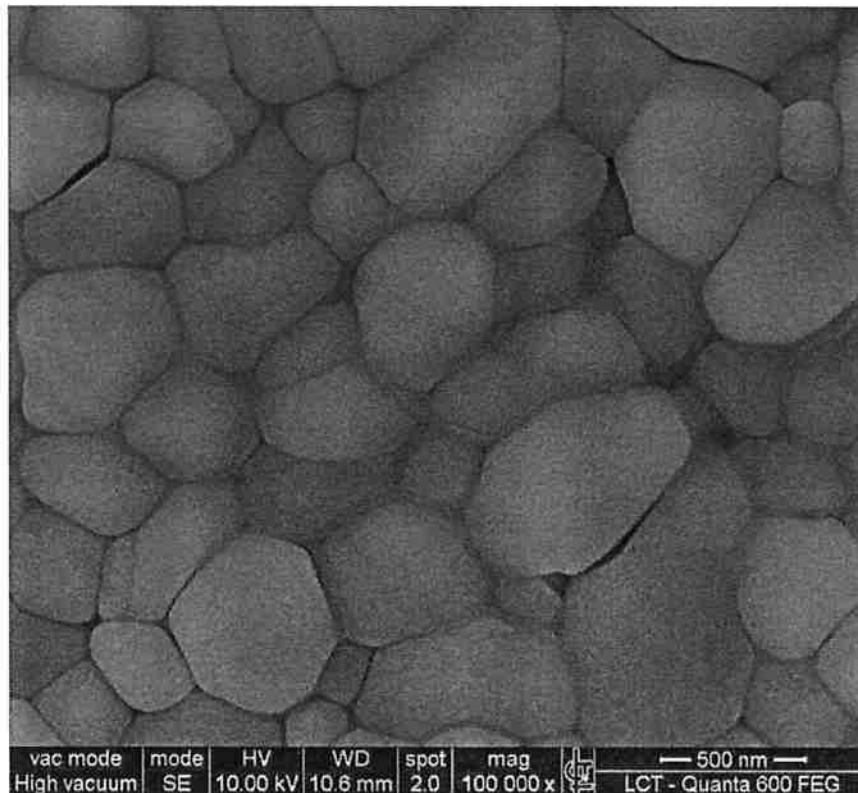


Figura 29: MEV da amostra feita a partir do pó moído (sem a adição de água deionizada) e sinterizada a 1300°C durante 120 minutos. Observa-se segunda fase no contorno de grão.

Tabela 3: Tamanho de grão médio e densidade das amostras sinterizadas feitas a partir do pó sem moagem.

Temperatura	Tempo (min)	Densidade (g/cm ³)	Tamanho de Grão Médio (nm)
1300°C	5	4,15	95,54
	15	3,88	126,45
	30	3,75	212,31
	60	3,60	297,13
	120	3,40	379,10
1250°C	15	3,35	157,08
	30	3,19	258,87
	60	3,12	244,36
	120	3,12	472,23

Tabela 4: Tamanho de grão médio e densidade das amostras sinterizadas feitas a partir do pó moído (sem a adição de água deionizada).

Temperatura	Tempo (min)	Densidade (g/cm ³)	Tamanho de Grão Médio (nm)
1300°C	5	3,53	92,2
	15	3,55	161,3
	30	3,71	240,0
	60	4,03	356,6
	120	4,16	462,0

5.7 Aplicação do Modelo de Sinterização

Rearranjando a equação 4, temos:

$$\frac{1}{D} = A \frac{1}{\rho} + B \quad (15)$$

onde $A = \rho_r / 6K\delta$ e $B = -A(1/\rho_0) + (1/D_0)$.

Colocando os valores expostos na tabela 3 em um gráfico de $1/D$ vs. $1/\rho$, podemos aproximar os pontos a uma reta, o que indica que o modelo sugerido [28] é adequado a este sistema (vide figura 30). Ou seja, uma vez que a energia de contorno de grão está envolvida e a segregação do aditivo na interface é observada, então os fenômenos de superfície exercem funções extremamente importantes na densificação do material.

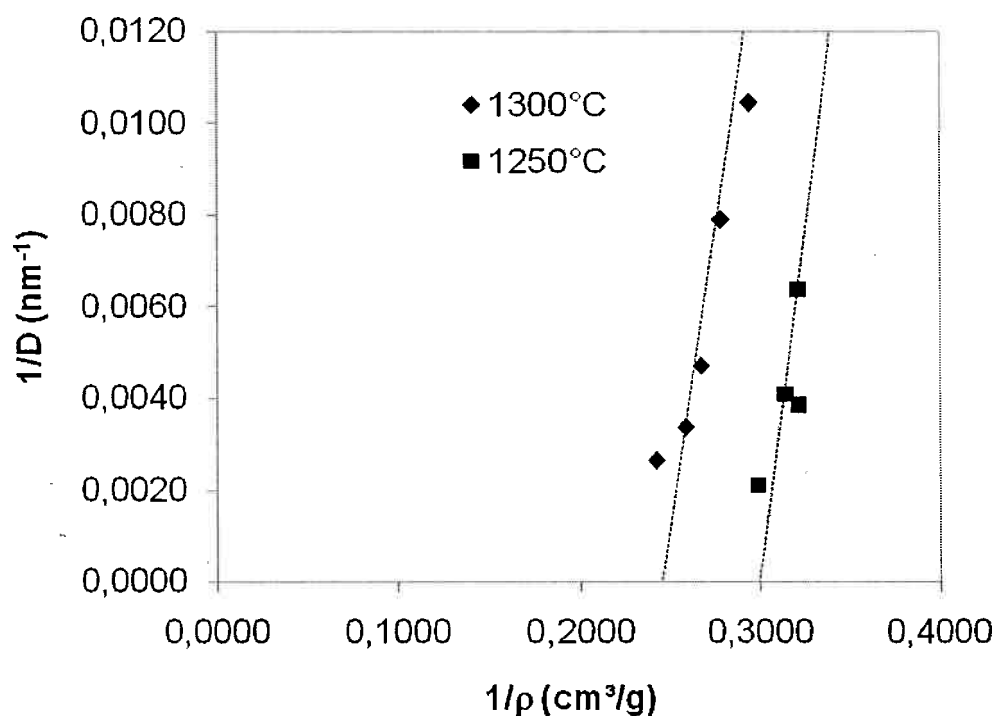


Figura 30: $1/D$ vs. $1/\rho$ para a sinterização de ZrO_2 -8,6%MgO a 1250°C e 1300°C. (amostras preparadas a partir do pó sem moagem)

Como esperado, observa-se no gráfico que a constante de densificação K é maior para a temperatura de 1300°C, que é mais elevada, o que corresponde a uma maior força motriz para a densificação. Adotando a densidade teórica como 5,86 [44], os coeficientes angulares das retas obtidas como 0,2532 para 1300°C e 0,3062 para 1250°C, temos portanto:

$K = 3,86/\delta$ para 1300°C e

$K = 3,19/\delta$ para 1250°C .

Da mesma forma, se colocarmos os dados da tabela 4, obtemos uma reta (figura 31). Comparando as retas obtidas antes e após a moagem, pode-se afirmar que são bastante semelhantes, algo que era esperado, pois houve uma mínima diferença a curva de densificação obtida. A diferença no coeficiente angular dessas retas pode ser devido aos erros nos valores do tamanho de grão e da contaminação detectada nas micrografias.

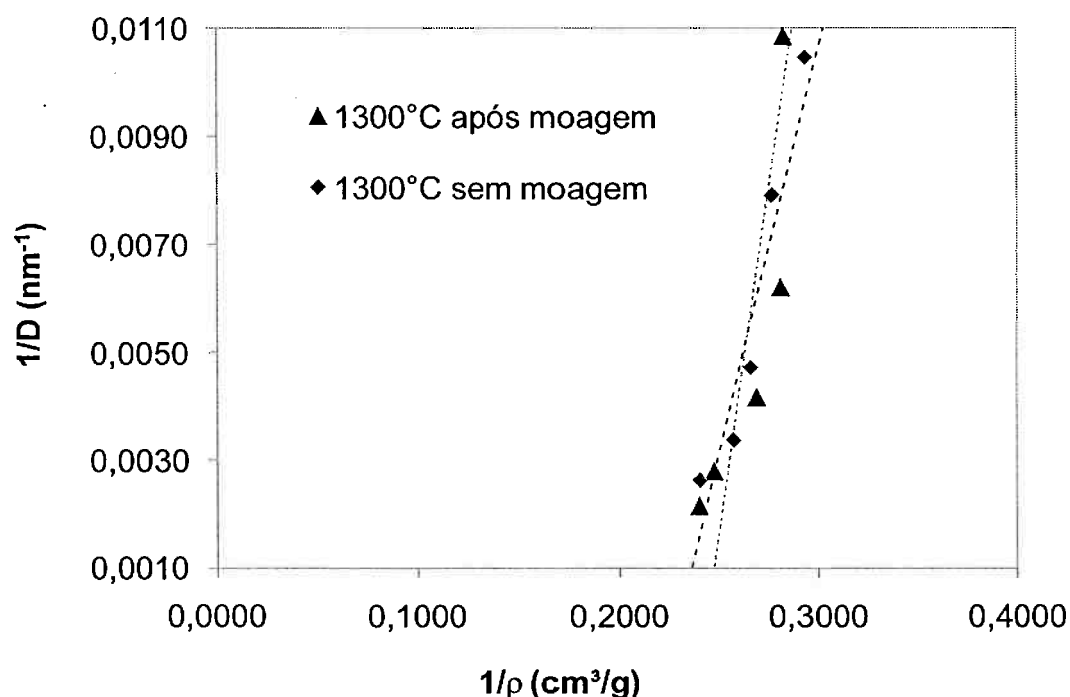


Figura 31: $1/D$ vs. $1/\rho$ para a sinterização de $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ nas condições antes e após moagem.

Ao adotarmos este modelo de sinterização, estamos assumindo que tanto a energia do contorno de grão, quanto a energia do poro são importantes no processo [28]. Assim, ao verificarmos a adequação deste sistema, estamos demonstrando que a energia do contorno de grão não pode ser negligenciada

como é feito em outros modelos. Esses modelos que não consideram a energia do contorno de grão muitas vezes se adequam aos sistemas de materiais metálicos, em que as ligações não-direcionais acarretam em baixas energias de contorno de grão, porém nos materiais cerâmicos, em que temos ligações iônicas ou covalentes, o mesmo não ocorre.

6 Conclusões

O pó preparado de $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ apresentou cristalização no polimorfo tetragonal com grande área de superfície específica. Enquanto que ensaio granulométrico indicou que o pó apresenta-se bastante aglomerado. Esses aglomerados são difíceis de destruir e dificultam o empacotamento durante a prensagem.

A sinterização de $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ mostrou-se rápida, apresentando uma quase estabilização da densificação nos primeiros minutos. Amostras com preparadas a partir do pó moído e sem moagem, resultando em densidades a verde diferentes, não apresentaram diferença na densidade final, contrariando os modelos clássicos de sinterização.

O sistema apresentou-se adequado ao modelo de sinterização baseado na relação entre as energias de superfície indicando uma relação entre o crescimento das partículas e eliminação da porosidade.

7 Referências

- [1] SOMIYA, S. **Advanced technical ceramics**. San Diego, Academic Press Inc., 1989.
- [2] STEVENS, R. **Zirconia and zirconia ceramics – an introduction to zirconia**. 2nd Leeds, Magnesium Elektron Ltd., 1986.
- [3] GARVIE, R.C. **Zirconium dioxide and some of its binary systems**. San Diego, Academic Press Inc., 1970.
- [4] HANNINK, R.H.J.; KELLY, P.M.; MUDDLE, B.C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 3, p. 461-487, 2000.
- [5] WAGNER, C. Mechanism of electric conduction in nerst glower. **Naturwissenschaften**, v. 31, n. p. 265-268, 1943.
- [6] STUBICAN, V.S.; HELLMAN, H.J. **Advances in ceramics vol.3: Science and technology of zirconia**. Ohio, The American Ceramic Society Inc., 1981.
- [7] RIMAN, R.E. **Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing: The chemical synthesis of ceramic powders**. New York, Marcel Dekker Inc., 1994.
- [8] LANGE, F.F. Structural ceramics: A question of fabrication reliability. **Journal of Materials for Energy Systems**, v. 6, n. 2, p. 107-113, 1984.
- [9] JOHNSON, D.W. Non-coventional powder preparation techniques. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 60, n. 2, p. 221-&, 1981.
- [10] ILER, R.K. **Science of ceramic chemical processing: Inorganic colloids for forming ultrastructures**. New York, John Wiley & Sons Inc., 1986.
- [11] PECHINI, M., 1967. Method of preparing lead and alkaline earths titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. In: Method of preparing lead and alkaline earths titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. U. S.
- [12] LESSING, P.A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, 1989.
- [13] MARCOS, P.J.B.; GOUVEA, D. Efeito da segregação e solubilização do mgo na morfologia de pós de zro2 durante a síntese pelo método pechini. **Cerâmica**, v. 50, n. p. 38-42, 2004.
- [14] TULLER, H.L.; BAEK, K.-K. **Ceramic transactions v.14: Grain boundaries and interfacial phenomena in electronic ceramics**. Ohio, The American Ceramic Society Inc., 1994.
- [15] HONDROS, E.D. Interfacial engineering – a perspective. **Materials Science and Engineering**, v. A 166, n. p. 1-10, 1993.
- [16] HAN, J.H.; KIM, D.Y. Interactions and chemistry of defects at grain boundaries of ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 3, p. 539-550, 2001.

- [17] CASTRO, R.H.R.; USHAKOV, S.V.; GENGEMBRE, L.; GOUVÊA, D.; NAVROTSKY, A. Surface energy and thermodynamic stability of gamma-alumina: Effect of dopants and water. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 7, p. 1867-1872, 2006.
- [18] NOWOTNY, J. **The science of ceramic interfaces: Interface defect chemistry and its impact on properties of oxide ceramic materials**. Amsterdam, Elsevier Science Publishing Inc., 1991.
- [19] ZHANG, H.; BANFIELD, J.F. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. p. 2073-2076, 1998.
- [20] GOUVÊA, D. **Influência da segregação/solubilização de íons durante a síntese e a sinterização de pós cerâmicos**. São Paulo, Livre Docência - Escola Politécnica da USP, 2003.
- [21] MCHALE, J.M.; AUROUX, A.; PERROTA, A.J.; NAVROTSKY, A. Surface energies and thermodynamic phase stability in nanocrystalline aluminas. **Science**, v. 277, n. p. 788-791, 1997.
- [22] NAVROTSKY, A. Energetics of nanoparticle oxides: Interplay between surface energy and polymorphism. **Geochemical Transactions**, v. 4, n. 6, p. 34-37, 2003.
- [23] KUCZYNSKI, G.C. **Materials science research – sintering processes – vol. 13 (proceedings of the 5th international conference on sintering and related phenomena)**. New York, Plenum Press Inc., 1980.
- [24] SHI, J.L. Solid state sintering of ceramics: Pore microstructure models, densification equations and applications. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. p. 3801-3812, 1999.
- [25] KINGERY, W.D.; BERG, M. Study of initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion. **Journal of Applied Physics**, v. 26, n. 10, p. 1205-1212, 1955.
- [26] KANG, S.-J.L. **Sintering - densification, grain growth and microstructure**. Oxford, Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- [27] GOUVÊA, D. Influência das energias de superfícies e interfaces na densificação durante a sinterização – um modelo geométrico. **Cerâmica**, v. 50, n. p. 81-88, 2004.
- [28] GOUVEA, D.; CASTRO, R.H.R. Sintering: The role of interface energies. **Applied Surface Science**, v. 217, n. 1-4, p. 194-201, 2003.
- [29] CASTRO, R.H.R.; PEREIRA, G.J.; GOUVEA, D. Surface modification of SnO_2 nanoparticles containing mg or fe: Effects on sintering. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 10, p. 4581-4585, 2007.
- [30] GRESKOVIĆ, L.; LAY, K.W. Grain-growth in very porous Al_2O_3 compacts. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 55, n. 3, p. 142-8, 1972.
- [31] MONCEAU, D.; PETOT, C.; PETOTERVAS, G.; FRASER, J.W.; GRAHAM, M.J.; SPROULE, G.I. Surface segregation and morphology of mg-doped alpha-alumina powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 15, n. 9, p. 851-858, 1995.

- [32] LIU, D.M.; LIN, J.T. Influence of ceramic powders of different characteristics on particle packing structure and sintering behaviour. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 8, p. 1959-1972, 1999.
- [33] PRABHAKARAN, K.; BEIGH, M.O.; LAKRA, J.; GOKHALE, N.M.; SHARMA, S.C. Characteristics of 8 mol% yttria stabilized zirconia powder prepared by spray drying process. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 189, n. 1-3, p. 178-181, 2007.
- [34] CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. **Elements of x-ray diffraction**. 3rd New Jersey, Prentice Hall Inc., 2001.
- [35] STUART, B.; ANDO, D.J. **Modern infrared spectroscopy**. Chichester, John Wiley & Sons Inc., 1996.
- [36] IWASITA, T.; NART, F.C. **Advances in electrochemical science and engineering**. Amsterdam, VCH, 1990.
- [37] LOW, M.J.D.; HASEGAWA, M. An infrared method for studying adsorption in situ at the liquid-solid interface. **Journal Coll. Int. Science**, v. 26, n. p. 95-101, 1968.
- [38] ALLEN, T. **Particle size measurement** 5th Cambridge, Chapman & Hall Ltd., 1997.
- [39] WEBB, P.A.; ORR, C. Analytical methods in fine particle technology. In: eds. Micromeritics Instrument Corporation; 1997. p. 193-217.
- [40] ORR, C.; DALLAVALLE, J.M. **Fine particle measurement: Size, surface, and pore volume**. New York, Macmillan, 1959.
- [41] BRUNDLE, C.R.; EVANS, C.A.; WILSON, S. **Encyclopedia of materials characterization: Surfaces, interfaces, thin films**. Boston, Butterworth-Heinemann, 1992.
- [42] GOLDSTEIN, J.I. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis - a textbook for biologist, materials scientists and geologists**. New York, Plenum Press, 1992.
- [43] **Astm standard e112 (2004), "Standard test methods for determining average grain size"**. ASTM International, 1996.
- [44] MARCOS, P.J.B. **Efeitos de superfície na síntese e estabilização de materiais cerâmicos a base de zro2 sintetizados pelo método pechini**. São Paulo, 2006. 137 p. Tese Universidade de São Paulo.
- [45] PHILLIPPI, C.M.; K.S.MAZDIYASNI Infrared and raman spectra of zirconia polymorphs. **Journal of The American Ceramic Society**, v. 54, n. 5, p. 254-258, 1971.

8 Anexos

8.1 Ficha cristalográfica ZrO_2 - fase monoclinica

37-1484	Quality: *		ZrO2											
CAS Number: 1314-23-4	Zirconium Oxide													
Molecular Weight: 123.22	Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 275 (1986)													
Volume[CD]: 140.70														
Dx: 5.817	Dm:													
S.G.: P2 ₁ /a (14)														
Cell Parameters:														
a 5.312	b 5.212	c 5.147												
α	β 99.218	γ												
SS/FOM: F30=111(.0073, 37)														
I/lor: 2.6														
Rad: CuK α 1														
Lambda: 1.5405981														
Filter: Graph														
d-sp: diffractometer														
Mineral Name:														
Baddeleyite, syn														

2 θ	int	h	k	l	2 θ	int	h	k	l	2 θ	int	h	k	l
17.419	3	0	0	1	50.116	22	0	2	2	65.384	2	2	3	1
24.048	14	1	1	0	50.559	13	2	2	1	65.700	6	0	2	3
24.441	10	0	1	1	51.193	5	1	2	2	65.884	4	1	3	2
28.175	100	1	1	1	54.104	11	0	0	3	68.912	1	2	3	1
31.468	68	1	1	1	54.680	<1	2	2	1	69.620	<1	3	2	1
34.160	21	2	0	0	55.270	11	1	2	2	70.190	<1	3	2	2
34.383	11	0	2	0	55.400	11	3	1	0	71.071	2	2	2	3
35.309	13	0	0	2	55.570	9	3	1	1	71.300	4	4	0	1
35.900	2	2	0	1	55.883	6	0	3	1	71.950	1	4	0	0
38.396	1	2	1	0	57.168	7	1	1	3	72.104	1	2	3	2
38.541	4	1	2	0	57.861	4	1	3	1	72.450	<1	0	4	0
39.411	<1	0	1	2	58.268	3	2	2	2	72.642	<1	3	1	2
39.990	<1	2	1	1	59.775	8	1	3	1	73.580	<1	3	1	3
40.725	12	1	1	2	60.055	7	2	0	3	74.682	2	0	0	4
41.150	5	2	0	1	61.367	5	3	1	1	75.046	4	1	4	0
41.374	5	1	2	1	61.984	5	3	1	2	76.410	1	1	1	4
44.826	7	2	1	1	62.838	8	1	1	3	77.392	<1	3	3	0
45.522	6	2	0	2	64.079	1	3	2	0	78.079	<1	4	0	1
48.949	2	2	1	2	64.250	2	2	3	0	78.866	1	0	3	3
49.266	18	2	2	0	64.966	<1	0	3	2					

8.2 Ficha cristalográfica ZrO_2 - fase tetragonal

42-1164	ZrO ₂		Quality: *	
CAS Number:	Zirconium Oxide			
Molecular Weight: 123.22	Ref: Teufel, G., Acta Crystallogr., 15, 1187 (1962)			
Volume[CD]: 69.83				
Dx: 5.861	Dm:			
S.G.: P4 ₂ /hmc (137)				
Cell Parameters:				
a 3.64	b	c 5.27		
α	β	γ		
SS/FDM: F30=253(0030, 40)				
I/Cor:				
Rad: CuK α				
Lambda: 1.5418				
Filter:				
d-sp: calculated				

2 θ	int	h	k	l	2 θ	int	h	k	l	2 θ	int	h	k	l
29.831	100	1	0	1	80.428	3	2	1	3	122.73	1	0	0	6
34.023	39	0	0	2	81.382	3	3	0	1	123.46	1	3	2	3
34.855	34	1	1	0	82.191	3	1	1	4	124.59	1	4	1	1
42.354	2	1	0	2	83.616	2	2	2	2	125.58	1	3	1	4
49.510	34	1	1	2	84.089	2	3	1	0	127.32	1	4	0	2
50.121	38	2	0	0	92.499	2	2	0	4	127.91	1	3	3	0
58.326	12	1	0	3	93.915	3	3	1	2	136.04	1	1	1	6
59.427	13	2	1	1	99.186	2	1	0	5	141.80	3	3	3	2
61.967	7	2	0	2	101.10	2	3	0	3	142.58	3	4	2	0
67.643	<1	2	1	2	102.06	2	3	2	1	151.31	2	3	0	5
71.623	6	0	0	4	113.73	2	2	2	4	154.11	3	2	0	6
73.595	8	2	2	0	115.80	3	4	0	0	155.54	3	4	1	3
76.968	<1	1	0	4	121.23	1	2	1	5	164.83	3	4	2	2

8.3 Ficha cristalográfica ZrO_2 - fase cúbica

27-0997	Quality:	ZrO ₂
CAS Number:		Zirconium Oxide
Molecular Weight: 123.22		Ref. Katz, J. Am. Ceram. Soc., 54, 531 (1971)
Volume[CD]: 131.87		
Dx: 6.206	Dm:	
S.G.: Fm3m (225)		
Cell Parameters:		
a 5.09	b	c
α	β	γ
SS/FDM: F13=12(0.075, 14)		
I/cor:		
Rad: CuK α		
Lambda: 1.5418		
Filter: Ni		
d-sp:		

2 θ	int	h	k	l	2 θ	int	h	k	l	2 θ	int	h	k	l
30.509	100	1	1	1	74.747	5	4	0	0	117.90	1	4	4	0
35.193	25	2	0	0	82.689	5	3	3	1	127.26	1	5	3	1
50.686	50	2	2	0	85.563	5	4	2	0	146.62	1	6	2	0
60.337	20	3	1	1	95.920	1	4	2	2					
63.211	5	2	2	2	103.80	1	5	1	1					

8.4 Ficha cristalográfica MgO - fase periclásio

45-0946	Quality: *	MgO
CAS Number:		Magnesium Oxide
Molecular Weight: 40.30		Ref. Kern, A., Doetzer, R., Eysel, W., Mineralogisch-Petrographisches Inst., Univ. Heidelberg, Germany, ICDD Grant-in-Aid, [1993]
Volume[CD]: 74.68		
Dx: 3.585	Dmr: 3.560	
S.G.: Fm3m (225)		
Cell Parameters:		
a 4.211	b c	
α	β γ	
SS/FDM: F10=101(0099, 10)		
I/Corr: 1.0		
Rad: CuK α 1		
Lambda: 1.5405981		
Filter: Ge		
d-sp: diffractometer		
Mineral Name:		
Periclase, syn		

2 θ	int	h	k	l	2 θ	int	h	k	l	2 θ	int	h	k	l
36.937	4	1	1	1	78.630	10	2	2	2	127.28	14	4	2	2
42.917	100	2	0	0	94.052	8	4	0	0	143.75	4	5	1	1
62.304	39	2	2	0	105.73	2	3	3	1					
74.691	5	3	1	1	109.76	19	4	2	0					