



BR99H0010

INIS - BR - - 3691

PRODUÇÃO DE PÓS DE ZIRCÔNIA POR PRECIPITAÇÃO -REVISÃO DO ESTADO DA ARTE-

ANA PAULA ALMEIDA DE OLIVEIRA (1)
MAURÍCIO LEONARDO TOREM (2)

(1) Engenheira Metalúrgica, M.Sc., Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC-Rio
(2) Engenheiro Metalúrgico, M.Sc., D.Sc., Professor Assistente, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC-Rio

RESUMO

A zircônia possui uma posição de destaque dentro das cerâmicas avançadas devido à sua excelente resistência à abrasão e à corrosão, além de seu caráter refratário. Devido à sua natureza polimórfica, há a necessidade de adição controlada de óxidos estabilizantes ou da presença restritiva de uma matriz cerâmica densa para que as fases polimórficas de altas temperaturas sejam mantidas à temperatura ambiente. Na preparação dos pós de zircônia, os parâmetros do processo possuem uma influência significativa nas propriedades destes pós e no comportamento do pó compactado durante a sinterização. O tamanho e forma da partícula, pureza e estrutura cristalina são especialmente influenciados pelos parâmetros de precipitação. Neste sentido, o presente trabalho buscou apresentar uma revisão do estado da arte na produção de pós de zircônia e as pesquisas recentes em precipitação destes pós.

1- INTRODUÇÃO

Atualmente, a sociedade caminha para a chamada *era dos novos materiais*, onde a demanda por materiais que executem novas funções ou desempenhem mais adequadamente antigas funções cresceu acentuadamente. Consequentemente, para a produção destes novos materiais, etapas de síntese, processamento e industrialização sofisticadas se tornam necessárias. O desenvolvimento da tecnologia dos novos materiais se baseia em uma associação entre pesquisa básica e aplicada com o objetivo de se compreender melhor as relações existentes entre estrutura, propriedades e desempenho do material. O aumento do conteúdo técnico e de informação a cada etapa do processo eleva consideravelmente o valor agregado do produto⁽¹⁾.

A elaboração de materiais cerâmicos avançados se iniciou na década de 70 quando uma mobilização em busca de um melhor conhecimento destes novos materiais e seus processos de fabricação se intensificou. Verificou-se que era possível influir sobre a matéria-prima natural ou produzir matérias-primas sintéticas com o objetivo de se fabricar materiais cerâmicos com propriedades específicas⁽²⁾.

Dentre os materiais cerâmicos avançados, a zircônia (ZrO_2) possui um papel destacado devido a sua excelente resistência química, caráter refratário, condutividade iônica e natureza polimórfica⁽³⁾. A zircônia pura pode ocorrer segundo três formas cristalográficas: monoclinica (até $1170^\circ C$), tetragonal (entre $1170^\circ C$ e $2370^\circ C$) e cúbica (acima de $2370^\circ C$). A transformação da zircônia da estrutura tetragonal para monoclinica possui enorme importância tecnológica devido à sua natureza martensítica acompanhada por uma expansão volumétrica de 3 a 5%. A deformação na forma e a expansão do volume podem provocar tensões externas e até mesmo fratura do material o que limitaria a sua aplicação^(3,4). A adição controlada de óxidos estabilizantes, sendo os mais comuns óxidos de terras raras ou compostos semelhantes com ítria, céria, magnésia ou cálcia, bem como o efeito restritivo de uma matriz densa cerâmica, como a alumina, podem reter as fases polimórficas de altas temperaturas à temperatura ambiente⁽⁵⁾. A presença da fase tetragonal é um pre-

h

DISCLAIMER

Portions of this document may be illegible in electronic image products. Images are produced from the best available original document.

requisito essencial para o enrijecimento do material além de retardar ou interromper a propagação de uma trinca, que induz a formação da fase monoclinica, por meio de tensões compressivas⁽⁴⁾.

O conhecimento do comportamento destas transformações polimórficas permitiu a utilização da zircônia baseada em diferentes aditivos estabilizantes e microestruturas especificamente produzidas nas mais diversas aplicações⁽⁴⁾. Conseqüentemente, tem sido promovido o desenvolvimento de diversos processos para a sua produção. O processamento químico permitiu aos produtores de zircônia a obtenção de pós de alta pureza, com composição química controlada, distribuição de tamanho, área superficial e morfologia de partícula bastante precisas⁽⁵⁾.

A precipitação a partir de soluções é provavelmente a técnica usada na síntese dos pós cerâmicos mais amplamente conhecida. Neste contexto, o presente trabalho busca apresentar uma revisão do estado da arte dos processos de produção de pós de zircônia, enfocando, especialmente, os desenvolvimentos mais recentes em precipitação destes pós a partir de soluções aquosas.

2 - REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - APLICAÇÕES E MERCADO

A zircônia é utilizada em diversas aplicações, entre as quais como refratários, pigmentos cerâmicos, eletrólitos sólidos (sensores de oxigênio e células de combustível sólido-óxido), cerâmicas para fins elétricos e revestimentos para barreiras térmicas⁽⁶⁾.

O revestimento para barreiras térmicas é aplicado na forma de uma estrutura dupla (Figura 1), uma composta tipicamente de zircônia estabilizada com 6-8% de ítria e outra, constituída de níquel, cromo, alumínio e ítrio, com a finalidade de ligar a estrutura anterior a uma parede metálica. Assim, permite-se que um motor turbinado a gás possa ter sua temperatura de operação elevada em cerca de 50-200°C, o que promove uma maior eficiência no seu desempenho⁽⁶⁾.

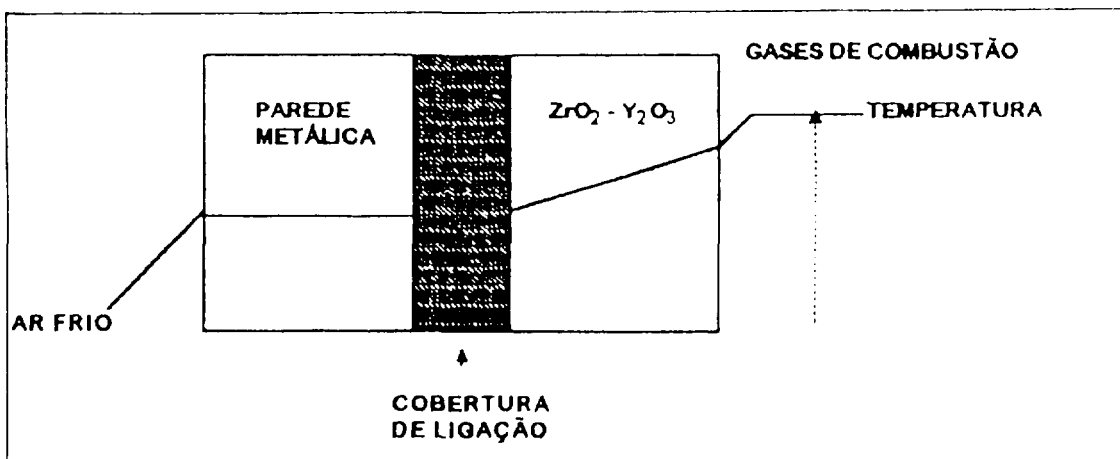


Figura 1 - Revestimentos para barreiras térmicas⁽⁶⁾

A excelente resistência à abrasão e à corrosão da zircônia estabilizada tem promovido sua utilização em componentes de bombas, tipicamente partes submetidas a altas tensões, tais como eixos e junções. Estas bombas são usadas em geral nas indústrias químicas e metalúrgicas⁽⁴⁾.

Os excelentes acabamento e resistência superficiais permitiram a utilização da zircônia nas tecnologias de fibra ótica como dispositivos de junções bipartidas⁽⁴⁾.

Além de suas propriedades mecânicas, a zircônia se torna esteticamente bastante atraente quando polida. Portanto, itens de consumo tais como caixa e correia de relógios, facas, tesouras e artigos esportivos têm sido produzidos a partir deste material⁽⁴⁾.

O mercado das cerâmicas avançadas deve continuar o seu crescimento durante os anos 90 e o próximo século. Ressalta-se que dentro da indústria americana de cerâmicas avançadas dissipou-se a euforia de crescimento existente nos anos 80 dando lugar a expectativas mais realistas do mercado. A Tabela I apresenta o mercado americano de componentes cerâmicos em seus vários segmentos (estruturais, eletrônicos e revestimentos) no ano de 1990 e estimado para os anos de 1995 e 2000 em termos de milhões de dólares e da taxa de crescimento médio anual (TCMA). Nota-se que houve uma perspectiva de expansão do mercado de 3,6 bilhões de dólares em 1990 para 9,2 bilhões de dólares no ano 2000, além de se prever uma TCMA de 9,9% para esta década⁽⁶⁾.

Tabela I - Mercado de componentes de cerâmicas avançadas (milhões de dólares)⁽⁶⁾

Mercado	1990	1995	2000	TCMA ⁶
Cerâmica Estrutural	350	865	1840	18,1%
Cerâmica Eletrônica	2862	4295	6422	8,4%
Revestimento Cerâmico	371	587	940	9,7%
Total	3583	5747	9202	9,9%

⁶ TCMA é a taxa de crescimento médio anual

Considerando os segmentos do mercado americano de cerâmicos (Figura 2), os cerâmicos para fins eletrônicos constituem 80% do mercado total atual, sendo que a maior taxa de crescimento é esperada para os materiais estruturais, enquanto que os revestimentos cerâmicos possuem uma participação estabilizada em cerca de 10%⁽⁶⁾.

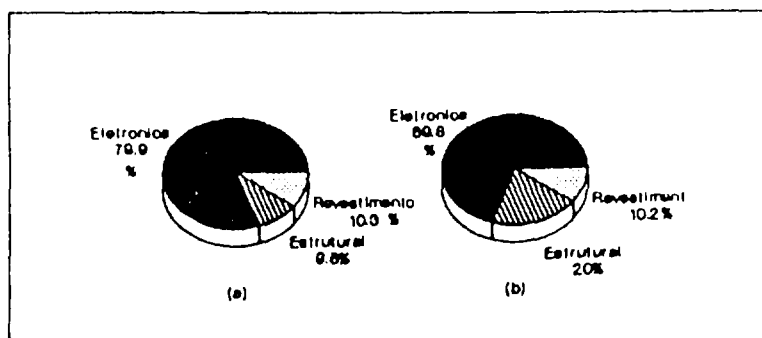


Figura 2 - Mercado americano de cerâmicas avançadas para (a) 1990 e (b) 2000⁽⁶⁾.

O mercado americano de pós cerâmicos de 1990 foi de 460 milhões de dólares com um aumento estimado para 694 milhões de dólares em 1995 e 1,05 bilhões de dólares no ano 2000⁽⁶⁾.

O mercado mundial de matérias-primas de zircônia em 1992 foi de 200 milhões de dólares, sendo que apenas parte desta matéria-prima se destinou à fabricação de pós de zircônia de alta pureza. O preço de venda da zircônia varia acentuadamente dependendo do grau de especificidade da aplicação final. Os preços variam

de menos de \$2/kg para baddeleyita (fonte de zircônia natural) de baixa pureza até \$50/kg para pós de zircônia estabilizada de alta pureza⁽³⁾.

2.2 - PROCESSOS PARA PRODUÇÃO DE PÓS DE ZIRCÔNIA

O minério mais abundante a partir do qual a zircônia é obtida é a zirconita ($ZrSiO_4$), em geral encontrado junto com minérios de TiO_2 tais como ilmenita e rutilo, ou como ocorre no Brasil associado a minerais de terras raras, tais como a monazita. As fontes mais ricas de zirconita se encontram na Austrália, seguida da África do Sul, Rússia, Estados Unidos e Brasil. O óxido de zircônio natural, conhecido como baddeleyita, ocorre de forma razoavelmente pura no Brasil e na África do Sul⁽⁷⁾.

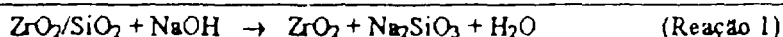
A maior parte da zircônia é produzida a partir da zirconita e pode ser convenientemente classificada segundo a técnica utilizada na decomposição do minério, isto é, por rotas de processamento químico ou térmico. A zircônia obtida através da rota térmica (95-99,6%) tende a ser mais pura que a baddeleyita (96-99%), entretanto possui maiores níveis de impurezas do que os produtos derivados da rota química (98,5-99,9%)⁽³⁾.

2.2.1 - Decomposição térmica

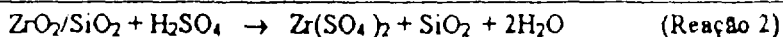
A decomposição térmica se utiliza da fusão incongruente da zirconita a temperaturas acima de 1775°C, quando a sílica líquida é removida e a zircônia sólida é posteriormente submetida a uma lixiviação alcalina para ser obtida com 99% de pureza^(6,8). Para temperaturas acima de 2700°C, a zirconita é transformada em duas fases líquidas: uma rica em ZrO_2 com baixo teor de SiO_2 e outra rica em SiO_2 com baixo teor de ZrO_2 ⁽⁶⁾.

A tecnologia do plasma na área de materiais cerâmicos se estabeleceu industrialmente nos Estados Unidos apenas para a síntese de pós de zircônia⁽⁶⁾. Esta técnica consiste em alimentar zirconita no plasma que opera a temperaturas acima de 6000°C. O tempo de exposição é da ordem de milissegundos, portanto um aquecimento e um resfriamento rápidos ocorrem, sendo este último responsável pela impossibilidade de recombinação da SiO_2 e da ZrO_2 ⁽⁶⁾.

O material dissociado termicamente pode ser posteriormente processado para produzir pós com diferentes teores de ZrO_2 . A zircônia está presente em pequenos cristallitos em uma matriz amorfa de SiO_2 . A reação com hidróxido de sódio a altas temperaturas (Reação 1) resulta na dissociação da sílica, deixando uma zircônia parcialmente porosa contendo cerca de 0,4% de SiO_2 . Para se obter zircônia com pureza superior a 99,5%, etapas de purificação se tornam necessárias⁽⁶⁾.



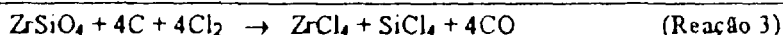
Outro tratamento possível do material dissociado termicamente é dissolver a zircônia em ácido sulfúrico tendo como resíduo a sílica insolúvel. O processo pode ser descrito pela Reação 2 apresentada abaixo:



2.2.2 - Decomposição química

As rotas de decomposição química podem ser divididas em ataque pelo cloro e ataque por materiais alcalinos⁽⁶⁾.

A cloração da zirconita com coque em leitos fluidizados a 800-1200°C é dada pela Reação 3^(6,9):



Os tetracloreto produzidos na Reação 3 passam por um condensador primário, onde o $ZrCl_4$ condensa como um pó sólido a 150-180°C. O tetracloreto de zircônio quando hidrolizado forma oxiclureto de zircônio ($ZrOCl_2$) e ácido clorídrico.

O ataque por material alcalino também produz oxiclureto de zircônio como produto intermediário do processo de síntese de pós de zircônia. A Figura 3 apresenta um fluxograma para a produção de zircônia a

partir da fusão da zirconita com HCl. Obtém-se a partir desta fusão silicato de sódio (Na_2SiO_3), zirconato de sódio (Na_2ZrO_3) e algum silico-zirconato de sódio ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{ZrO}_3$). A água dissolve a maior parte do silicato de sódio, enquanto que o zirconato de sódio é posteriormente dissolvido em ácido clorídrico formando oxiclreto de zircônio hidratado ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Este oxiclreto de zircônio hidratado é recuperado da solução por recristalização e mediante aquecimento gera zircônia⁽⁶⁾.

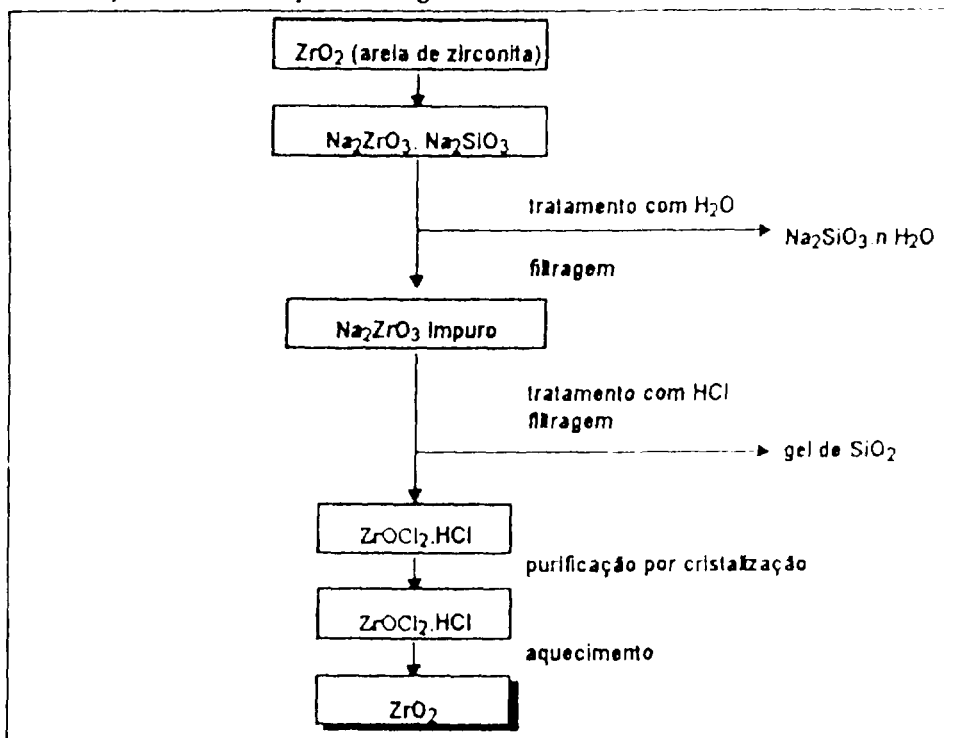


Figura 3 - Preparação de ZrO_2 a partir de areias de zirconita⁽⁶⁾

Processos comerciais adotados pela Tosoh Corp. (Figura 4) na produção de zircônia e zircônia parcialmente estabilizada com ítria (Y-ZPE) envolvem a precipitação aquosa de hidróxidos de zircônio e ítria a partir do oxiclreto de zircônio e do cloreto de ítria, respectivamente. Estes precipitados são submetidos a uma operação de secagem para se obter Y-ZPE que é sinterizada a 1400°C ⁽⁶⁾.

2.3 - Desenvolvimentos Recentes em Produção de Pós de Zircônia

2.3.1 - Sol-Gel

O método sol-gel refere-se tanto ao processamento de colóides óxidos aquosos mas também para a síntese de pós óxidos a partir de compostos orgânicos, em especial alcóxidos.

O processo sol-gel consiste em tratar quimicamente ou termicamente a matéria-prima para que uma dispersão coloidal (tamanho de partícula: 1-100nm) estável (*sol*) seja formada em um meio líquido^(6,10). Para tanto a seleção de uma matéria-prima capaz de produzir um *sol* concentrado em meio aquoso é de extrema importância para a viabilidade econômica desta técnica. No caso de sistemas com multi-componentes, deve-se ter uma compatibilidade entre os diversos *sóis*. A posterior desestabilização do *sol* resulta na agregação das partículas que pode ocorrer de três formas: formação de um sedimento densamente compactado, formação de um sedimento não compactado ou formação de uma rede tri-dimensional. Esta rede tri-dimensional é conhecida como *gel*. Esta transição de *sol* para *gel* pode ser efetuada segundo diversos procedimentos, tais como extração do solvente, gelificação química e hidrólise alcóxida⁽⁶⁾.

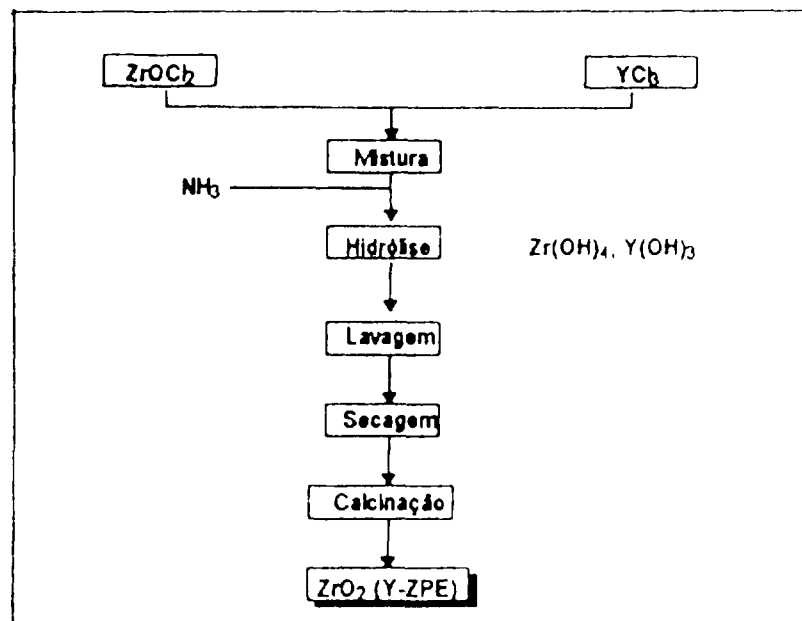


Figura 4 - Preparação de zircônia parcialmente estabilizada com ítrio a partir de oxicloreto de zircônio⁽⁸⁾

Durante a extração do solvente, a concentração do *sol* se eleva a tal ponto que há a formação de uma rede macromolecular tri-dimensional que forma o *gel*⁽⁵⁾.

A gelificação química remove o contra-íon responsável pelo balanço elétrico e, conseqüentemente, pela estabilidade da dispersão coloidal. Uma vez que o *sol* é desestabilizado, a formação do *gel* ocorre⁽⁵⁾.

Soluções de alcóxidos, também denominadas *sóis*, são hidrolizadas por catálise ácida ou básica, sendo que os mecanismos envolvidos são de reação eletrofílica e substituição nucleofílica, respectivamente, onde os grupos alcóxidos são deslocados pelos grupos oxidrilas. Reações de condensação-polimerização ocorrem na solução antes de todos os grupos alcóxidos serem removidos, formando os *géis*. Ressalta-se que o alcóxido de zircônio, $Zr(OC_2H_5)_4$, já é produzido comercialmente⁽¹⁰⁾.

A calcinação do *gel* produzido resulta na formação de cristalitos primários de zircônia bastante pequenos e altamente sinterizáveis⁽⁵⁾.

Os pós de ítria/zircônia produzidas pelo processo *sol-gel* possuem alta pureza, composição química controlada e não contêm zircônia com estrutura monoclinica, no entanto o seu potencial de utilização ainda se encontra em fase de exploração⁽⁵⁾.

2.3.2 - Precipitação a partir de Soluções Aquosas

A precipitação a partir de soluções aquosas consiste na preparação de uma solução homogênea contendo os cátions desejados, seguida da adição de um agente precipitante a esta solução. Usando a química específica dos cátions envolvidos, técnicas bastante simples para a síntese de pós foram obtidas, tais como a precipitação dos cátions como hidróxidos, carbonatos, oxalatos, etc⁽¹¹⁾.

As vantagens da precipitação sobre as demais técnicas de produção de pós cerâmicos são condições de reação brandas e de fácil controle, as reações envolvidas são relativamente rápidas e, principalmente, os componentes podem ser misturados a nível atômico. Em geral, os pós resultantes são altamente reativos superficialmente e podem ser sinterizados a temperaturas mais baixas do que nos métodos convencionais de mistura de óxidos⁽¹¹⁾.

Entretanto, ainda existem dificuldades de se obter pós cerâmicos de composição química controlada como no caso de precipitação simultânea de diferentes cátions, onde a razão estabelecida entre estes em

solução pode não se estabelecer nos pós precipitados. Este fator é crítico para a zircônia, pois como foi citado anteriormente há a necessidade da zircônia ser estabilizada pela adição de outros elementos para que sua aplicação dentro das cerâmicas avançadas possa ser efetuada.

Vários estudos têm sido desenvolvidos com a finalidade de se compreender melhor o efeito dos parâmetros da precipitação a partir de soluções aquosas (seleção das matérias primas, concentração dos reagentes, pH), bem como das etapas subsequentes a este processo, nos pós de zircônia produzidos.

Srinivasan e colaboradores⁽¹²⁾ estudaram o efeito do pH da solução em contato com a zircônia precipitada e o tempo de precipitação na formação de uma determinada fase cristalina da zircônia (monoclínica ou tetragonal). Amostras de óxido de zircônio hidratado foram precipitadas a partir de uma solução de 0,3 mol/l de tetracloreto de zircônio pela adição lenta de uma quantidade pré-determinada de uma base para a obtenção de um dado pH mediante agitação mecânica. Utilizou-se como base o hidróxido de amônio para valores de pH iguais e inferiores a 10,5, enquanto que para valores de pH superiores a 10,5 foi empregado hidróxido de sódio ou potássio. O óxido de zircônio hidratado precipitado foi coletado por filtração e em seguida foi lavado exaustivamente até que todo Cl⁻ tivesse sido removido. O material foi seco ao ar a 120°C e calcinado a uma temperatura determinada. Estes pesquisadores observaram por difração de raios-X que para pH=3,0, a partir de cerca de 450°C durante o aquecimento essencialmente zircônia 100% de fase tetragonal foi produzida. Mantendo a amostra a 800°C, houve alguma transformação tetragonal→monoclínica. Durante o resfriamento (20°C/min) até 500°C, esta transformação ocorreu lentamente, já entre 500°C e 375°C houve uma aceleração nesta taxa de transformação. A transformação continuou abaixo de 200°C até produzir um material que foi essencialmente monoclínico. Este tipo de comportamento foi verificado para valores de pH até 7,0.

Para valores de pH entre 7,0 e 10,5, a fase tetragonal apareceu a 450°C durante o aquecimento, sendo esta fase estável até 800°C. No caso de uma precipitação rápida, a taxa de transformação tetragonal→monoclínica foi bastante lenta no resfriamento até 300°C, e abaixo de 300°C a taxa de transformação foi rápida. A transformação foi completa à temperatura ambiente. Entretanto, se aquecido a 500°C por 5-6 horas e resfriado ao ar, a estrutura final da zircônia consistiu de 80% de fase monoclínica e 20% de fase tetragonal. Para uma precipitação lenta, a taxa de transformação foi baixa durante o resfriamento até 400°C e abaixo desta temperatura, a taxa de transformação foi acelerada até se completar à temperatura ambiente. Quando aquecida a 500°C por 4-6 horas e resfriada ao ar, a estrutura final da zircônia foi tetragonal.

Para valores de pH entre 13 e 14, a fase tetragonal aparece a 450°C durante o aquecimento, sendo estável até 800°C. A transformação tetragonal→monoclínica durante o resfriamento começa a 320°C e se completa à temperatura ambiente. Ao aquecer a 500°C por mais de 200 horas e resfriada ao ar, obteve-se uma zircônia com estrutura tetragonal.

Estes pesquisadores verificaram que tanto os precursores das fases tetragonal e monoclínica formaram a fase tetragonal mediante calcinação e a estabilidade desta fase tetragonal, que dependia do pH e do tempo de precipitação, determinou a última fase a ser formada.

A precipitação de policristais de zircônia tetragonal e de zircônia parcialmente estabilizada através de adição de óxidos estabilizantes, assim como a precipitação simultânea de compostos de zircônia e alumina, além de uma eventual composição destes sistemas, têm sido bastante estudados recentemente com o objetivo de se fabricar um material de zircônia confiável nas aplicações a que se destine.

Haase e colaboradores⁽¹³⁾ efetuaram estudo sobre pó de zircônia ultrafino produzido a partir de diferentes rotas de processamento e diferentes materiais iniciais. O fluxograma do procedimento experimental adotado é apresentado na Figura 5. Denominou-se os produtos formados como:

- pó R₁ - precipitado a partir dos materiais iniciais oxiclreto de zircônio (ZrOCl₂) e itria (Y₂O₃), submetido a lavagem e posterior secagem por congelamento;

- pó R₂ - precipitado a partir dos materiais iniciais oxiclreto de zircônio (ZrOCl₂) e itria (Y₂O₃), submetido a lavagem e posterior tratamento hidrotérmico e secagem por congelamento;
- pó S₁ - precipitado a partir dos materiais iniciais oxiclreto de zircônio (ZrOCl₂) e nitrato de itrio (Y(NO₃)₃), submetido a lavagem e posterior secagem por congelamento;
- pó S₂ - precipitado a partir dos materiais iniciais oxiclreto de zircônio (ZrOCl₂) e nitrato de itrio (Y(NO₃)₃), submetido a lavagem e posterior tratamento hidrotérmico e secagem por congelamento;

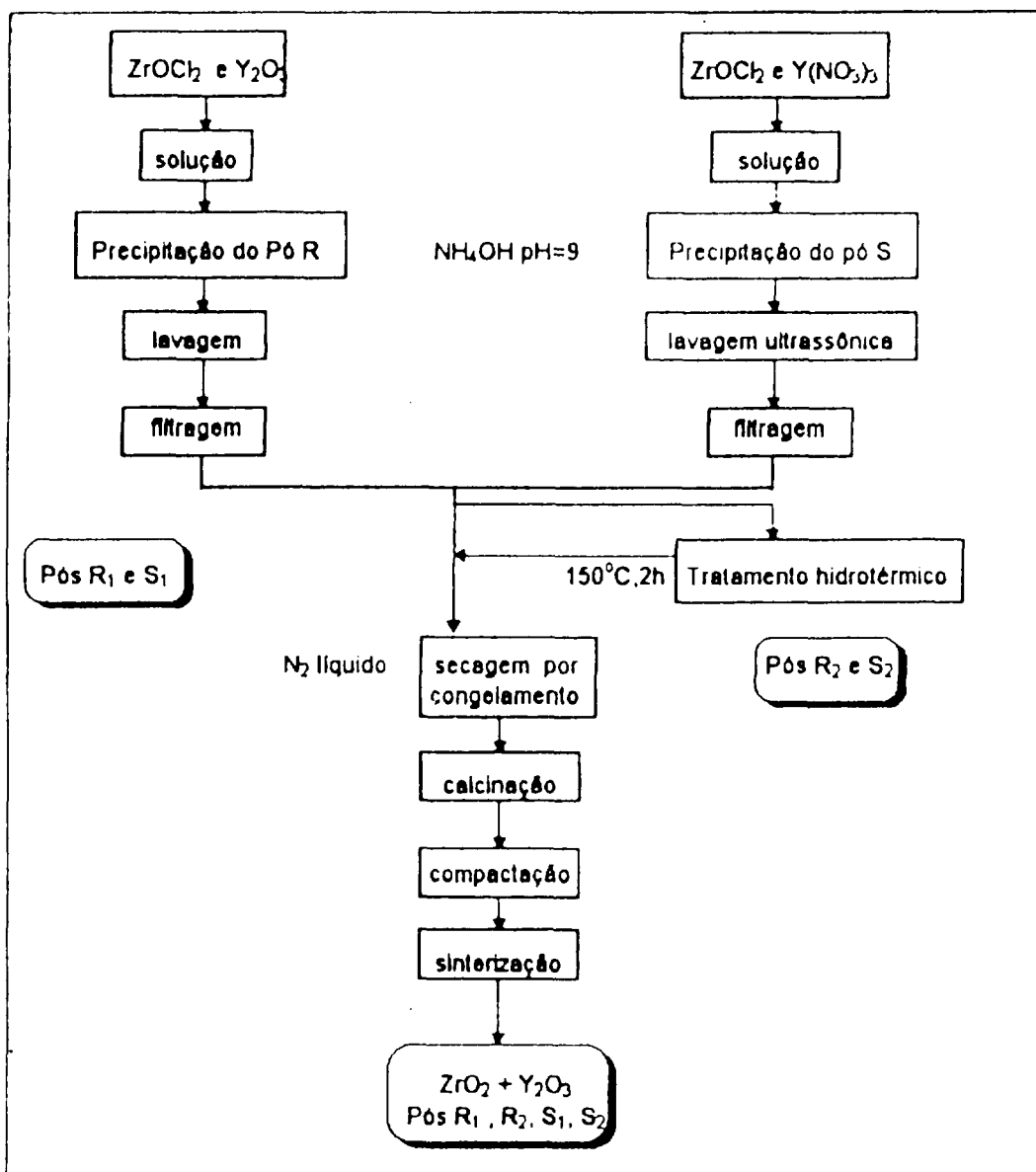


Figura 5 - Fluxograma do processo utilizado para a preparação do pó de zircônia⁽¹³⁾

Os precipitados foram obtidos a partir de uma solução aquosa de $ZrOCl_2$ e 0,28mol/l do material inicial de itrio com hidróxido de amônio em pH=9. Quando executado, o tratamento hidrotérmico foi efetuado a $T=150^\circ C$ por 2 horas. A secagem por congelamento foi realizada em nitrogênio líquido. Os precipitados secos foram transformados em óxidos durante a calcinação ($T=750^\circ C$ e $t=2$ horas). As amostras foram prensadas a seco a $1250^\circ C$ por 2 horas em ar. Estudou-se as fases formadas, pureza, tamanho de partícula, área superficial, tamanho do cristalito e estrutura do aglomerado utilizando diversos métodos de análise tais como microscópio eletrônico de transmissão, BET, análise de tamanho de partícula, difração de raios-X e porosimetria-Hg. Todos os pós formados eram zircônia parcialmente estabilizada com itrio, ou sejam apresentam fase tetragonal e monoclinica, com exceção do pó R₂ que era um policristal de zircônia tetragonal, mostrando que as fases formadas são função tanto do material inicial quanto da rota de produção. Verificou-se que a combinação da secagem por congelamento com o tratamento hidrotérmico possibilitou a produção de pós de zircônia ultrafinos com excelentes propriedades, pois este tratamento aumenta a densidade do material não sinterizado facilitando o processo de sinterização. Estas propriedades são dependentes também do material inicial utilizado, sendo que, neste caso, o pó S₂ produzido com nitrato de itrio apresentou as melhores características.

Duh e colaboradores⁽¹⁴⁾ estudaram o comportamento de zircônia estabilizada com céria (CeO_2), reconhecida como um dopante melhor que a itria para a produção de policristal de zircônia estabilizada, em diversos teores (10, 11, 12, 13,7% em mol) pelo processo de precipitação simultânea. Os materiais iniciais adotados foram oxiclreto de zircônio e nitrato de cério, sendo que os hidróxidos precursores foram precipitados pela adição de hidróxido de amônio em pH=9.1-9.3. O pó amorfo foi calcinado a $500^\circ C$ por 1 hora e em seguida moído por 12 horas em etanol. O pó moído foi classificado e o material abaixo de 80 malhas foi compactado a 87MPa. Este material foi sinterizado ao ar a $1400^\circ C$ e $1500^\circ C$ por diversos intervalos de tempo. Observou-se que 13,7% de céria eram suficientes para alcançar uma fase totalmente tetragonal, além de haver um decréscimo do teor da fase monoclinica com o aumento do teor de céria. O pó produzido resultou em um material altamente sinterizável, sendo verificada uma completa densificação quando sinterizada a $1400^\circ C$ por 6,5 horas. O efeito simultâneo de 1% em mol de Y_2O_3 e de 2% em mol de MgO foram avaliados, quando foi verificado que uma redução do tamanho de partícula e uma fase totalmente tetragonal para 10% em mol de Ce_2O_3 foram observadas.

Os estudos realizados por Wang e Raj⁽¹⁵⁾ consistiram em preparar compósitos de alumina-zircônia por precipitação controlada a partir de uma solução aquosa de 0,1mol/l de oxinitrato de zircônio ($ZrO(NO_3)_2$) e de 0,3mol/l de nitrato de alumínio ($Al(NO_3)_3$) utilizando hidróxido de amônio como agente precipitante, sendo o pH fixado em 6,0. O precipitado foi mantido 6 horas em solução e, posteriormente, foi lavado e secado. A calcinação foi executada a uma taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$ a diferentes temperaturas ($600^\circ C$, $1000^\circ C$, $1400^\circ C$ e $1500^\circ C$) por 1 hora. O histórico térmico e a evolução estrutural dos pós precipitados simultaneamente foram comparados com os dos pós de alumina pura e de zircônia pura produzidas mediante o mesmo procedimento experimental utilizando técnicas de gravimetria térmica e análise térmica diferencial. A cristalinidade dos pós foi determinada por difração de raios-X usando radiação $CuK\alpha$. Observou-se que, para temperatura de calcinação de $600^\circ C$, o compósito apresentou um padrão de raios-X amorfo, enquanto que nestas condições, a alumina pura cristalizou em fase γ e a zircônia pura nas fases tetragonal e monoclinica. Este comportamento indica que, provavelmente, a mistura dos precursores poderia ter dificultado a cristalização da mistura. Para temperaturas de calcinação de $1000^\circ C$, verificou-se que apesar da zircônia pura formar predominantemente a fase monoclinica, na mistura esta se formou principalmente em fase tetragonal. Estes resultados estão resumidos na Tabela II.

Tabela II - Comparação da estrutura cristalina da alumina e da zircônia obtida a diferentes temperaturas e a partir de diferentes composições iniciais⁽¹⁵⁾

	TEMPERATURA AMBIENTE	600°C	1000°C
ALUMINA PURA	Amorfa	γ -alumina	γ -alumina + outras fases
ALUMINA NO COMPÓSITO	Amorfa	Amorfa	Amorfa
ZIRCÔNIA PURA	Amorfa	Monoclínica + tetragonal	Monoclínica
ZIRCÔNIA NO COMPÓSITO	Amorfa	Amorfa	Tetragonal

3 - COMENTÁRIOS GERAIS SOBRE A LITERATURA

A tecnologia dos materiais cerâmicos de zircônia tem evoluído consideravelmente nos últimos anos, sendo constantemente divulgados resultados de novos processos e de novas propriedades obtidas. O grande interesse de pesquisadores em relação à zircônia vem do fato que a adição adequada de outros elementos pode conferir a este material uma certa plasticidade, propriedade não imaginada anteriormente para materiais cerâmicos.

Inúmeros sistemas envolvendo a zircônia têm sido estudados utilizando a precipitação como método de produção destes pós. A precipitação de pós bastante finos têm sido sugerida como a técnica capaz de produzir materiais cerâmicos de alta qualidade, cuja microestrutura seja uniformemente densa. Este tipo de microestrutura permite que operação de sinterização ocorra a temperaturas mais baixas. As propriedades dos pós cerâmicos são extremamente dependentes dos parâmetros de precipitação, da seleção dos materiais iniciais e das condições operacionais das etapas de calcinação e sinterização. Parâmetros de precipitação como pH, tempo, concentração de reagentes têm sido investigados no sentido de verificar seus efeitos sobre as características do pó e o desempenho do produto final. Outros parâmetros também poderiam ser estudados tais como velocidade de agitação da solução e temperatura. A compreensão das relações existentes entre os parâmetros da precipitação e a cinética da precipitação, isto é a nucleação e a taxa de crescimento dos cristais, é essencial para que certas propriedades dos pós, como tamanho e forma das partículas, distribuição de tamanho de partículas e estrutura cristalina, possam ser controladas.

A necessidade de desenvolvimento do Brasil na área de produção de pós cerâmicos, notadamente de zircônia devido as suas vastas reservas de zirconita, é urgente para que não se fique à margem deste setor promissor que são as cerâmicas avançadas.

4 - CONCLUSÕES

A zircônia possui uma alta resistência à abrasão, excelente resistência à corrosão, seja em meio ácido ou básico, condutividade iônica, caráter refratário e natureza polimórfica. Devido à expansão volumétrica associada à transformação da estrutura cristalina durante o resfriamento, é necessária a adição de óxidos estabilizantes ou a presença de uma matriz cerâmica densa para tornar as estruturas cúbicas ou tetragonais estáveis a baixas temperaturas.

À medida que se torna necessária a otimização das características dos pós de zircônia para a produção de cerâmicas avançadas, cresce o interesse de vários pesquisadores em investigar o processo de precipitação como método de síntese destes pós, devido à possibilidade de se misturar componentes a nível atômico.

As pesquisas realizadas em precipitação mostram o efeito do pH da solução e do tempo de precipitação nas fases cristalinas presentes, na pureza do pó obtido e no tamanho e forma de partículas. As etapas subsequentes de calcinação, onde efetivamente pode ocorrer a cristalização do precipitado, e de sinterização também devem ser estudadas. Diversos sistemas contendo a zircônia são investigados sendo que aqueles referentes a policristais de zircônia tetragonal e zircônia parcialmente estabilizada com óxidos de ítrio e cério, bem como os compósitos de zircônia e alumina, são destacados.

As vastas reservas de zirconita no Brasil assim como a expansão do mercado mundial de zircônia indicam a necessidade de estudos em precipitação de pós de zircônia a fim de que cerâmicas avançadas de zircônia utilizando o minério brasileiro possam ser produzidas no país.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Schneider Jr., S.J., Survey of classification practices and needs: technical working area 14 on the classification of advanced ceramics, *Ceramics International*, 19,1993, pp.27-42.
2. Richerson, D.W., *Modern ceramic engineering: properties, processing and use in design*, New York, M.Dekker, 1982
3. Heathcote, R., Zirconia, *American Ceramic Society Bulletin*, 72(6), 1993, pp.123-124.
4. Birkby, T.; Hodgson, H., Progress with zirconia ceramics, *Eur. Symp. Eng. Ceram. (Proc)*, 1989 (pub.1991), pp.167-98.
5. Heathcote, R., An overview of the production of zirconium oxides for advanced ceramics applications, *Br. Ceram. Proc.*, 47, 1991, pp.37-44.
6. Abraham, T., The U.S. advanced ceramics industry: the growth continues, *The International Journal of Powder Metallurgy*, 28(4), 1992, pp.409-412.
7. Kladnig, W.F., Selected topics on materials technology of ceramic oxide powder, *Int. J. of Materials and Product Technology*, 7(3), 1992, pp.257-272.
8. Rhodes, W.H.; Natansohn, S., Powder for advanced structural ceramics, *Ceramic Bulletin*, 68(10), 1989, pp.1804-12.
9. Rhine, W.E.; Bowen, H.K., An overview of chemical and physical routes to advanced ceramic powders, *Ceramics International*, 17, 1991, pp.143-52.
10. Segal, D., Making advanced ceramics, *Chemistry in Britain*, 2, 1989, pp.151,154-156.
11. Sung, J.V., Production of fine and sinterable zirconia-yttria powders by emulsion-techniques, *Br. Ceram. Proc.*, 47, 1991, pp.45.
12. Srinivasan, R.; Hubbard, C.R.; Cavin, O.B.; Davis, B.H., Factors determining the crystal phases of zirconia powders: a new outlook, *Chem. Mater.*, 5, 1993, pp.27-31.
13. Hanse, I.; Nicht, E.; Xiaoxian, H.; Jinkun, G., Preparation and characterization of ultrafine zirconia powder, *Ceramics International*, 18, 1992, pp.343-351.
14. Duh, J.; Dai, H.; Hsu, W., Synthesis and sintering behaviour in CeO₂-ZrO₂ ceramics, *Journal of Materials Science*, 23, 1988, pp.2786-2791.
15. Wang, J.; Raj, R., Control of microstructure of alumina-zirconia starting from inorganic salts *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(7), 1991, pp.1707-9

ABSTRACT

The important role played by zirconia in advanced ceramics can be attributed to its excellent wear and corrosion resistance and refractory character. The polymorphic nature of zirconia made the controlled addition of stabilizing oxides or the constraining effect of a dense ceramic matrix necessary to maintain high temperature polymorphic phases stable at room temperature. In the preparation of zirconia powder, process parameters had a significant influence on powder properties and on compacted powder behaviour in sinterization. Particle shape and size, purity and crystalline structure were specially influenced by precipitation parameters. Therefore, this work presented a review of the state of art in zirconia powder production and in the recent research on precipitation of that powder.