

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**ESTUDO SOBRE A INCORPORAÇÃO DE NANOTUBOS DE
CARBONO EM MATRIZES DE ZrO_2 UTILIZANDO O MÉTODO
SOL-GEL E A TÉCNICA DE ALTA PRESSÃO/ALTA
TEMPERATURA***

Voltaire de Oliveira Almeida

Tese realizada sob a orientação da Dr^a. Márcia Russman Gallas e co-orientação da Dr^a. Naira Maria Balzaretto, apresentada no Instituto de Física da UFRGS como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

2013

* Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Agradecimentos

Esta é a oportunidade que tenho para deixar registrado o fato de que este trabalho não teria se concretizado, não fosse a atenção despendida por vários professores e colegas, pelos quais tenho muito respeito e apreço. Então, muito obrigado:

À Profa. Márcia R. Gallas, orientadora de valor inestimável, pelos ensinamentos, pela confiança e otimismo. Por sua paciência e compreensão. Pelo carinho. Por já vir iluminando o meu caminho, desde a graduação;

À Profa. Naira Balzaretto, co-orientadora deste trabalho, pela disposição em auxiliar-me com as minhas dificuldades, passando-me um pouco do seu grande conhecimento. Por sua gentileza, que conforta de imediato;

À Profa. Tânia H. Costa, pelo grande auxílio e as ricas discussões sobre tópicos de Química. Por estar sempre disposta em ajudar-me;

Aos Professores. Edilson Benvenutti e Altair S. Pereira, pelos conteúdos e materiais fornecidos;

Ao CNPq, pelo apoio financeiro, que possibilitou um período de dedicação exclusiva;

Aos técnicos do CME, pelo auxílio com as microscopias eletrônicas;

Ao Otelo, homem de grande sabedoria, pelas conversas e pelo auxílio com a DRX das amostras;

A todos os colegas de laboratório e alunos de iniciação científica, que me ajudaram, de alguma maneira, inúmeras vezes ao longo desses quatro anos: Giovani, Patrícia, Pâmela, Pablo, Rafael, Agueda, Antonio, Silvio, Wagner, funcionários da oficina do IF-UFRGS, colegas da Jomon, Lais, Geraldo (IQ-UFRGS), Vicente, Jaqueline, Lívia. E a todos aqueles que, lamentavelmente, eu possa ter esquecido.

À UFRGS, Universidade Pública e de qualidade, constituída por excelentes profissionais, que me abrigou desde os meus primeiros passos, lá na graduação, até o término do meu doutorado, dando-me conhecimento e experiência, todo o amparo para fortalecer a minha carreira acadêmica e seguir em frente.

À minha esposa, por todo apoio e incentivo. Por estar sempre ao meu lado nos momentos difíceis.

“Ao meu filho Gabriel, que deu um novo sentido à minha vida”.

Trabalhos relacionados à tese

Artigos publicados

1. ALMEIDA, V. O.; BALZARETTI, N. M.; COSTA, T. M. H.; MACHADO, G. B. and GALLAS, M. R. Surfactants for CNTs dispersion in zirconia-based ceramic matrix by sol-gel method. J Sol-Gel Sci Technol, 65: 143-149, 2013.
2. SILVA, P. R.; ALMEIDA, V. O. MACHADO, G. B.; BENVENUTTI, E. V.; COSTA, T. M. H. and GALLAS, M. R.. Surfactant-Based Dispersant for Multiwall Carbon Nanotubes to Prepare Ceramic Composites by a Sol-Gel Method. Langmuir, 28, p. 1447-1452, 2012.

Manuscritos em fase de conclusão

1. ALMEIDA, V. O.; GALLAS, M. R.; BALZARETTI, N. M. e COSTA, T. M. H. Hybrid compacts of ZrO₂/MWCNTs produced by sol-gel method and high-pressure.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. ALMEIDA, V. O., FAGUNDES, W. R., SILVA, P. R., BALZARETTI, N. M., MACHADO, G. B., COSTA, T. M. H., GALLAS, M. R. Incorporation of carbon nanotubes into a ZrO₂ matrix by sol-gel method and high pressure technique. In: European High Pressure Research Group Conference, 2010, Suécia. European High Pressure Research Group

Apresentação de Trabalho

1. ALMEIDA, V. O.; GALLAS, M. R.; BALZARETTI, N. M., COSTA, T. M. H. Síntese e caracterização do compósito ZrO₂/NTC pelo método sol-gel e a técnica de Alta Pressão. VIII Mostra de Trabalhos de Pós-Graduandos do IF-UFRGS, 2010.
2. ALMEIDA, V. O., FAGUNDES, W. R., SILVA, P. R., BALZARETTI, N. M., MACHADO, G. B., COSTA, T. M. H., GALLAS, M. R. Synthesis of zirconia powders with carbon nanotubes by sol-gel method. IX Brazilian MRS Meeting, Ouro Preto-MG, 2010.
3. ALMEIDA, V. O., BALZARETTI, N. M., COSTA, T. M. H., MACHADO, G. B. SILVA, P. R. and GALLAS, M. R. Surfactants for CNTs dispersion in zirconia-based ceramic matrix obtained by sol-gel method. X Brazilian MRS Meeting, Gramado-RS, 2011.
4. BALZARETTI, N. M., LOPES, A. E., SILVA, P. R., ALMEIDA, V. O., GALLAS, M. R., COSTA, T. M. H. Nanocomposites Produced Under High Pressure and High Temperature. In: II Meeting of the Brazil-Mexico Nanotechnology Center (CBMNano) Symposium at the XX International Materials Research Congress, Cancun, Mexico, 2011.

5. ALMEIDA, V. O., BALZARETTI, N. M., COSTA, T. M. H. e GALLAS, M. R. Efeito da quantidade de nanotubos de carbono na densidade aparente do híbrido ZrO_2 /NTCMPs obtido pelo método sol-gel e a técnica de alta pressão. I Workshop de Materiais Híbridos Multifuncionais, IQ-UFRGS, 2013.
6. COSTA, T. M. H.; ALMEIDA, V. O.; BALZARETTI, N. M.; GALLAS, M. R. Production of hybrid compacts of ZrO_2 /MWCNTs using sol-gel method and high-pressure. XVII International Sol-Gel Conference, Madrid, 2013.

Lista de Figuras

Figura 1: Diagrama de fases da zircônia micrométrica sob alta pressão.	19
Figura 2: Transformação de fases da zircônia nanométrica [17].	21
Figura 3: Representação dos nanotubos de carbono (a) parede simples e (b) múltiplas paredes [54].	22
Figura 4: Modelo para a folha de grafeno com as representações dos eixos aquirais e o vetor quiral.	24
Figura 5: Vetor quiral na direção armchair e o respectivo tubo.	24
Figura 6: Rota sol-gel, adaptado de Brinker, 1990. [19]	27
Figura 7: Representação de bigornas de Bridgman.	30
Figura 8: Prensa hidráulica de 1000 tonf disponível no LAPMA – Instituto de Física – UFRGS. .	31
Figura 9: Perfil da câmara toroidal com a disposição da gaxeta e do contêiner de Pb, utilizados na prensa de 1000 tonf.	31
Figura 10: Câmara toroidal com gaxeta.	32
Figura 11: Gaxeta e contêiner de Pb.	32
Figura 12: Gráficos para calibração de pressão.	34
Figura 13: Componentes para processamento com alta temperatura.	34
Figura 14: Configuração para processamentos com aplicação de temperatura.	35
Figura 15: Configuração para calibração de temperatura.	36
Figura 16: Curva de calibração de temperatura.	37
Figura 17: Planos cristalinos e a Lei de Bragg [88].	38
Figura 18: Impressão Vickers.	44
Figura 19: Microtrincas geradas no ensaio de microdureza.	45
Figura 20: Curvas de análise térmica para os estearatos de (a) Na e (b) NH ₄	49
Figura 21: Dispersão dos NTCMPs (a) em água deionizada; (b) em água deionizada + estearato de sódio e (c) em água deionizada + estearato de amônio.	49
Figura 22: Imagens MET de (a) NTCMPs em água e (b) NTCMPs em água com estearato.	50
Figura 23: Gel obtido na síntese para uma amostra com previsão de 5 wt% de NTCMPs.	52
Figura 24: Xerogeis de algumas amostras produzidas.	53
Figura 25: Análise térmica para os NTCMPs (a) 25 °C a 800 °C e (b) 500 °C por 2 h.	54
Figura 26: Análise térmica da amostra de ZrO ₂ – sol-gel, sem NTC.	55
Figura 27: Análise térmica para (a) ZrO ₂ - pristine e (b) ZrO ₂ com 1% de NTCMPs.	56
Figura 28: Difratoograma de raios X de pós amorfos calcinados em 300 °C por 2 h.	57
Figura 29: Difratoograma de raios X para os NTCMPs puros.	57
Figura 30: Fase tetragonal exibida em pós tratados em 500 °C por 2 h, com as respectivas porcentagens de NTCMPs.	58
Figura 31: Espectros de absorção no infravermelho dos pós de algumas amostras calcinadas por 2 h - (a) 300 °C e demais a 500 °C.	60
Figura 32: Imagens de MET dos NTCMPs puros.	60
Figura 33: MET de pós calcinados em 300 °C e 500 °C por 2 h.	62
Figura 34: Micrografias de pós tratados a (a) 300 °C e (b) 500 °C por 2 h.	63
Figura 35: Amostras compactadas a 7,7 GPa por cinco minutos, em temperatura ambiente. ...	64
Figura 36: Difratoograma de compactos amorfos com as respectivas quantidades de NTCMPs. 65	

Figura 37: Difratoograma de compactos cristalinos com as respectivas quantidades de NTCMPs.	66
Figura 38: Difratoograma do pó de ZrO ₂ pura tratado em 500 °C por 2 h e processado a 2,5 GPa.	67
Figura 39: Difratoograma de um híbrido cujo pó foi tratado em 500 °C por 2 h e processado a 7,0 GPa.	67
Figura 40: Compactos amorfos tratados em 500 °C por 3 h.	68
Figura 41: Densidade de compactos obtidos de pós amorfos.	69
Figura 42: Densidade dos compactos tratados em 500 °C por 3 h obtidos a partir de pós amorfos.	70
Figura 43: Densidade de compactos obtidos a partir de pós cristalinos.	71
Figura 44: Densidade dos compactos (de pós cristalinos) tratados em 500 °C por 3 h.	72
Figura 45: Compactos obtidos de pós amorfos.	73
Figura 46: Compactos tratados em 500 °C por 3 h obtidos de pós amorfos.	73
Figura 47: Microdureza Vickers de compactos obtidos a partir de pós cristalinos.	74
Figura 48: Microdureza Vickers de compactos tratados em 500 °C (3 h) partindo de pós cristalinos.	75
Figura 49: Tenacidade à fratura em função da quantidade de NTCMPs de compactos amorfos – 200 gf; 15 s.	76
Figura 50: Imagens de endentações Vickers com carga de 100 gf por 15 s.	78
Figura 51: Difratoograma de raios X de compactos obtidos sob alta pressão e alta temperatura.	80
Figura 52: Compactos produzidos sob 6 GPa em 500 °C por 10 min.	80
Figura 53: Densidade aparente de compactos obtidos sob pressão e temperatura.	81
Figura 54: Microdureza Vickers de compactos obtidos sob alta pressão e alta temperatura.	82
Figura 55: Impressões Vickers em compactos obtidos sob alta pressão e alta temperatura.	83
Figura 56: Tenacidade à fratura de compactos obtidos sob pressão de 6,0 GPa e 500 °C por 10 min.	84

Lista de Tabelas

Tabela 1: Fases cristalinas da zircônia micrométrica e os respectivos intervalos de temperatura à pressão atmosférica.	19
Tabela 2: Altas pressões de algumas regiões naturais.....	29
Tabela 3: Definição das amostras sintetizadas.	51
Tabela 4: Tamanho de grão para algumas amostras.	59
Tabela 5: Tamanho de grão de compactos na fase tetragonal.....	68
Tabela 6: Tenacidade à fratura de amostras amorfas e com mais de uma fase cristalina.	76
Tabela 7: Microdureza Vickers de compactos obtidos sob alta pressão e alta temperatura.....	85
Tabela 8: Tenacidade à fratura de compactos obtidos sob alta pressão e alta temperatura. ...	86
Tabela 9: Principais resultados da caracterização mecânica dos compactos.	87

Abreviaturas e siglas

ZrO₂ – Óxido de zircônio (zircônia);

NTC – Nanotubos de carbono;

NTCMPs – Nanotubos de carbono de múltiplas paredes;

NTCPS – Nanotubos de carbono de paredes simples;

GPa – Gigapascal;

MPa – Megapascal;

θ – Theta;

DRX – Difração de raios X;

MET – Microscopia eletrônica de transmissão;

MEV – Microscopia eletrônica de varredura;

FTIR – Espectroscopia de absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier;

ANOVA – análise da variância;

CaCO₃ – Carbonato de cálcio;

Pb – chumbo;

PVA – Acetato de polivinila;

hBN – Nitreto de boro hexagonal;

LAPMA - Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados;

CME – Centro de Microscopia Eletrônica;

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Resumo

O óxido de zircônio (ZrO_2) é um material cerâmico amplamente estudado devido as suas propriedades mecânicas e elétricas, que permitem diversas aplicações. Com o advento da nanotecnologia, tem sido realizadas pesquisas envolvendo a melhora de tais propriedades a partir da produção de compósitos nanoestruturados. A utilização de nanotubos de carbono (NTC) como reforço em matrizes cerâmicas é uma possibilidade interessante devido as suas características como elevado módulo elástico e morfologia. Entretanto, estudos que envolvem a síntese de compósitos de ZrO_2 com NTC pelo método sol-gel ainda são bastante escassos. Com o objetivo de preencher esta lacuna, neste trabalho, produzimos e caracterizamos um material híbrido constituído por nanotubos de carbono de múltiplas paredes (NTCMPs) incorporados em matrizes cerâmicas de ZrO_2 , utilizando o método sol-gel para a produção dos pós e a técnica de alta pressão/alta temperatura, para a produção dos compactos. Inicialmente, foi definida uma síntese sol-gel para a ZrO_2 , a partir da literatura. Para a produção do material híbrido, foi necessário dispersar os NTC em meio aquoso e devido ao caráter hidrofóbico destes, a sua dispersão apresentou uma dificuldade adicional à síntese. Por isto, neste trabalho, também desenvolvemos uma síntese sol-gel na qual utilizamos surfactantes que atuam como agentes dispersantes dos NTCMPs, permitindo a obtenção de compósitos híbridos homogêneos com quantidades de NTCMPs, que variam de 0,003 a 5 % em massa. A secagem do gel ocorreu em temperatura ambiente durante uma semana. Os pós obtidos foram tratados em temperaturas de 300 °C e 500 °C por 2 h, com o intuito de eliminar os componentes orgânicos da síntese. A compactação dos pós foi realizada com a utilização de câmaras de alta pressão do tipo toroidal acopladas a uma prensa hidráulica de 1000 tonf. Dois procedimentos diferentes foram utilizados: aplicação de 7,7 GPa por 5 min em temperatura ambiente (TA) e aplicação de 6,0 GPa em 500 °C por 10 min. Tanto os pós, como os compactos foram analisados por DRX, FTIR, MET e MEV. No caso dos compactos medimos ainda densidade (picnometria), dureza e tenacidade à fratura utilizando um microdurômetro Vickers. Os pós calcinados em 500 °C cristalizaram na fase tetragonal, com tamanho médio de grão de 21 ± 3 nm. Para estas amostras cristalinas, as imagens de MET sugerem uma interação mais efetiva entre os NTCMPs e a matriz de ZrO_2 . Para os compactos obtidos em 7,7 GPa em TA, a densidade da ZrO_2 pura tetragonal foi de $4,8 \pm 0,08$ g/cm³ e para a ZrO_2 contendo 5% de NTCMPs foi de $5,24 \pm 0,1$ g/cm³, enquanto que para a dureza Vickers os valores foram de $2,41 \pm 0,59$ GPa e de $4,19 \pm 0,52$ GPa, respectivamente. No caso dos compactos obtidos em 6,0 GPa e temperatura de 500 °C por 10 min, os valores medidos para a densidade, microdureza Vickers e tenacidade à fratura da ZrO_2 pura foram de $5,25 \pm 0,05$ g/cm³, $8,04 \pm 0,59$ GPa e $1,95 \pm 0,6$ MPa.m^{1/2}, respectivamente. Enquanto que para o híbrido contendo 5 % de NTCMPs, os valores foram de $5,37 \pm 0,10$ g/cm³, $9,08 \pm 0,30$ GPa e $3,81 \pm 0,37$ MPa.m^{1/2}, respectivamente. Entretanto, os melhores valores estão associados à amostra com 3 % de NTCMPs e que são $5,85 \pm 0,08$ g/cm³, $9,18 \pm 0,36$ GPa e $4,08 \pm 0,38$ MPa.m^{1/2}, para a densidade, dureza e tenacidade à fratura, respectivamente.

Abstract

Zirconium oxide (ZrO_2) is a ceramic material widely studied because of their electrical and mechanical properties, which allow several applications. With the advent of nanotechnology, research has been carried out involving the improvement of such properties with the production of nanostructured composites. The use of carbon nanotubes (CNTs) as reinforcement in ceramic matrices is an interesting possibility, because of its features such as high elastic modulus and morphology. However, studies involving the synthesis of ZrO_2 composites with CNTs by sol-gel method are still scarce. Aiming to fill this gap, in this work, we produce and characterize a hybrid material consisting of multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) embedded in ZrO_2 ceramic matrices using the sol-gel method, for the powders production, and the high-pressure/high-temperature technique to obtain the compacts. Initially, a synthesis of ZrO_2 sol-gel was set from the literature. For the production of the hybrid material, it was necessary to disperse the CNTs in aqueous medium and due to their hydrophobic character, we had additional problems to perform the sol-gel synthesis. Therefore, in this work we had also to develop a ZrO_2 sol-gel synthesis in which we use surfactants that act as dispersants for the MWCNTs. With this new procedure, it was possible to obtain homogeneous hybrid composites, where the MWCNTs concentration range from 0.003 to 5% by weight. The gel was dried at room temperature for one week and the obtained powders were treated at temperatures between 300 °C and 500 °C for 2 h in order to eliminate the organic components of the synthesis. The powder compaction was performed using a toroidal-type high-pressure chamber set in a 1000 tonf hydraulic press. Two different procedures were performed: application of 7.7 GPa for 5 min at room temperature (RT) and applying 6.0 GPa at 500 °C for 10 min. Both powders and compacts were analyzed by XRD, FTIR, TEM and SEM. For the compacts it was also measured density (pycnometry), hardness and fracture toughness using a microdurometer Vickers. The powders calcined at 500 °C crystallized in the tetragonal phase with average grain size of 21 ± 3 nm. For these crystalline samples, the TEM images suggest a more effective interaction between the MWCNTs and the ZrO_2 matrix. For the compacts obtained at 7.7 GPa in RT, the density of pure tetragonal ZrO_2 was 4.8 ± 0.08 g/cm³, and for the ZrO_2 containing 5% of MWCNTs it was 5.24 ± 0.1 g/cm³. The Vickers microhardness values were 2.41 ± 0.59 GPa and 4.19 ± 0.52 GPa, respectively. For the compacts obtained at 6.0 GPa and temperature of 500 °C for 10 min, the values measured for density, Vickers hardness and fracture toughness of pure ZrO_2 were, respectively, 5.25 ± 0.05 g/cm³, 8.04 ± 0.59 and 1.95 ± 0.6 GPa MPa.m^{1/2}. While for the hybrid containing 5% of MWCNTs, the values measured were 5.37 ± 0.10 g/cm³, 9.08 ± 0.30 GPa and 3.81 ± 0.37 GPa MPa.m^{1/2}, respectively. However, the best values are associated with the sample with 3% of MWCNTs, which are 5.85 ± 0.08 g/cm³, 9.18 ± 0.36 GPa and 4.08 ± 0.38 GPa MPa.m^{1/2}, for density, hardness and fracture toughness, respectively.

Sumário

Agradecimentos	2
Trabalhos relacionados à tese.....	4
6. Lista de Figuras	6
Lista de Tabelas	8
Abreviaturas e siglas	9
Resumo.....	10
Abstract	11
1. Introdução.....	13
2. Objetivos	17
3. Considerações Gerais	18
3.1 Óxido de zircônio.....	18
3.2 Nanotubos de carbono.....	22
4. Técnicas Experimentais e de Análise.....	26
4.1 Método sol-gel	26
4.2 Técnica de Alta Pressão.....	29
4.3 Difração de Raios X.....	37
4.4 Espectroscopia do Infravermelho	39
4.5 Microscopia Eletrônica.....	40
4.6 Picnometria	42
4.7 Microdureza Vickers.....	43
4.8 Análise térmica.....	46
5. Materiais e métodos, resultados e discussões.....	47
5.1 Dispersão dos nanotubos de carbono.....	47
5.2 Síntese do híbrido ZrO ₂ /NTCMPs	50
5.3 Tratamentos térmicos e análise dos pós.....	53
5.4 Processamentos em alta pressão em temperatura ambiente.....	64
5.4.1 Análise dos compactos	64
5.5. Processamentos em alta pressão e alta temperatura	79
5.5.1 Análise dos compactos	79
6. Conclusões.....	88
7. Sugestões de trabalhos futuros.....	90
Referências Bibliográficas	91

1. Introdução

Nas últimas décadas o estudo e o desenvolvimento de novos materiais conquistaram grande espaço na comunidade científica, não somente para a produção de conhecimento, mas com ênfase em aplicações tecnológicas, como a criação ou aprimoramento de equipamentos e dispositivos utilizados em diversos setores da indústria. Dessa forma, esses materiais tornaram-se indispensáveis no cotidiano do mundo progressivamente moderno, favorecendo a inovação tecnológica de forma significativamente útil. Em estágios mais recentes da pesquisa voltada à Ciência dos Materiais, existe um número crescente de trabalhos sobre síntese, processamento e caracterização de materiais híbridos, onde diversas propriedades, tais como mecânicas, ópticas e elétricas, têm sido intensamente investigadas, além de estudos acerca da formação das fases cristalinas [1-7,8]. Não obstante, com o surgimento da Nanociência e da Nanotecnologia, estudos desenvolvidos com sistemas em escala nanométrica têm abordado a produção de tais materiais nanoestruturados, com diversas propriedades muito interessantes, tais como a superhidrofobicidade de superfícies, a elevada resistência mecânica ou condutividade elétrica, etc [4,5,9-11], que criam a possibilidade, por exemplo, de se obter compósitos com propriedades superiores as de materiais bem conhecidos. Com base nisso, o interesse em materiais nanoestruturados tem aumentado nossa expectativa, ou seja, de que suas propriedades superem as dos seus similares micrométricos. Nessa perspectiva, muitos trabalhos investem no estudo para aprimoramento ou inovação das propriedades de materiais cerâmicos, que possuem importantes aplicações bem estabelecidas há longo tempo.

Entre os tipos de materiais cerâmicos estudados, destaca-se o óxido de zircônio (ZrO_2), também denominado de zircônia, que é um material cerâmico amplamente investigado devido as suas propriedades mecânicas e elétricas que possibilitam diversas aplicações tecnológicas, como material refratário,

sensores de oxigênio, células de combustível, como reforço estrutural, incluindo a área da saúde, como próteses dentárias, etc [12-14].

A zircônia pura micrométrica possui polimorfismo cristalino consistindo nas fases monoclinica, tetragonal e cúbica, que são estáveis, à pressão atmosférica, em intervalos de temperatura bem conhecidos. A fase monoclinica é estável à temperatura ambiente até 1170 °C, enquanto que a fase tetragonal está compreendida entre 1170 °C e 2370 °C e a cúbica, entre 2370 °C a 2680 °C [12,15]. Contudo, constata-se que essas transformações de fase podem ocorrer em temperaturas menores se o tamanho de grão da zircônia for nanométrico [16]. Nessa condição, a formação da fase tetragonal, por exemplo, pode ser obtida com tratamentos térmicos a partir de 400 °C [1,17].

Também é conhecido que a zircônia submetida à alta pressão (acima de 3,3 GPa, em temperatura ambiente) apresenta as fases ortorrômbica I e II [15,18]. As aplicações da zircônia estão relacionadas às suas estruturas cristalinas. A fase tetragonal, por exemplo, é utilizada como cerâmica estrutural enquanto que a cúbica tem aplicação como células de combustível e sensores de oxigênio, devido a sua condutividade iônica [13,14]. Por esse motivo, existe o interesse em estabilizar estas fases em temperatura ambiente, o que pode ser feito através da incorporação de outros óxidos, principalmente ítria.

Entre as maneiras de se obter materiais híbridos em escala nanométrica, pode-se citar o método sol-gel que tem oferecido uma excelente alternativa na síntese de novos materiais [7,19,20]. Como o processo é conduzido em temperatura ambiente, permite introduzir materiais orgânicos na síntese. Nesse sentido, um estudo interessante é a incorporação de materiais carbonáceos, como os nanotubos de carbono, em matrizes cerâmicas, utilizando esse método para a produção de pós com grãos nanométricos. Os nanotubos de carbono (NTC) podem ser incorporados às matrizes cerâmicas como uma possibilidade de aprimorar as suas propriedades ou de resultar em um novo híbrido que apresente uma combinação de propriedades.

A dopagem de NTC em matrizes poliméricas tem sido vastamente explorada, considerando, ainda, os muitos polímeros existentes tais como o epóxi, o polipropileno, a poliamida, o poliestireno, entre outros, possibilitando múltiplas alternativas para que pesquisadores determinem, por exemplo, propriedades mecânicas conjugadas com as propriedades elétricas e ópticas.

Entretanto, tais estudos ainda permanecem sem resultados satisfatórios, o que motiva a continuidade de tais pesquisas. [9]. Apesar da vasta quantidade de investigações acerca de materiais carbonáceos incorporados em matrizes de zircônia [21-24], estudos envolvendo o método sol-gel e a técnica de alta pressão/alta temperatura, enfocando a incorporação desses materiais, como fulerenos e NTC, em matrizes cerâmicas à base de zircônia, ainda são bastante escassos. Nesse sentido, este estudo aborda a produção e caracterização de híbridos constituídos por uma matriz cerâmica à base de zircônia contendo nanotubos de carbono de múltiplas paredes (NTCMPs), cuja síntese é realizada pelo método sol-gel e a obtenção dos compactos pela técnica da alta pressão/alta temperatura.

O trabalho pode ser dividido em três etapas:

a) Dispersão prévia dos nanotubos de carbono em meio aquoso e a síntese pelo método sol-gel, conduzida em temperatura ambiente. Devido ao caráter hidrofóbico dos nanotubos de carbono, a sua dispersão em água é um desafio natural da síntese, mas é cuidadosamente realizada com a utilização de surfactantes. Como estes são caracterizados por moléculas anfifílicas, são capazes de mediar a interação entre dois meios imiscíveis que, nesse caso, são os nanotubos de carbono e a água. Com a utilização de estearatos, que serão apresentados ao longo deste trabalho, foi possível obter amostras contendo diferentes quantidades de NTCMPs. Com esse procedimento, foi possível produzir amostras com até 5% em massa de nanotubos de carbono na matriz de zircônia;

b) Caracterização dos pós obtidos da síntese sol-gel, tratados termicamente em 300 °C e 500 °C por 2 h, que foram submetidos às microscopias eletrônicas de varredura e transmissão, espectroscopia do infravermelho, difração de raios X e análise térmica;

c) Compactação, em temperatura ambiente, dos pós calcinados sob pressão de 7,7 GPa por 5 minutos e sob pressão de 6,0 GPa com aplicação de 500 °C por 10 minutos. Os processamentos foram realizados com a utilização de câmaras de alta pressão do tipo toroidal acopladas a uma prensa hidráulica de 1000 tonf. Os compactos obtidos dessa forma foram caracterizados por difração de raios X e em termos da densidade aparente, da dureza e da tenacidade à fratura.

Nos capítulos seguintes, é apresentada a revisão de literatura, uma breve descrição das técnicas analíticas utilizadas e a metodologia experimental. Em seguida, são apresentados os resultados obtidos e, por fim, as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2. Objetivos

Objetivos Gerais

Produzir e caracterizar o híbrido constituído por nanotubos de carbono de múltiplas paredes incorporados em matrizes cerâmicas à base de zircônia.

Objetivos específicos

- Dispersar NTCMPs em meio aquoso;
- Incorporar nanotubos de carbono em matrizes cerâmicas à base de zircônia pela síntese sol-gel;
- Produzir amostras amorfas e cristalinas;
- Obter compactos pela técnica da alta pressão em temperatura ambiente e em alta temperatura a partir dos pós produzidos;
- Caracterizar o híbrido obtido utilizando diferentes técnicas de caracterização como difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, análise térmica, ensaios de microdureza Vickers e tenacidade à fratura, determinação da densidade pelo método do picnômetro, e espectroscopia de infravermelho.

3. Considerações Gerais

3.1 Óxido de zircônio

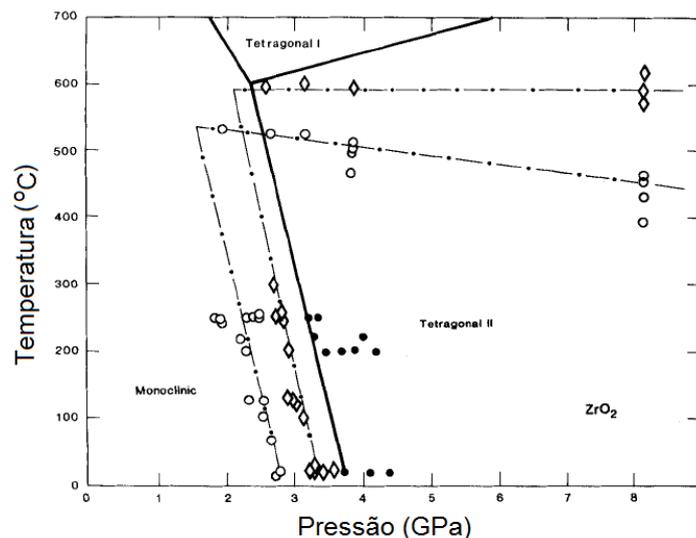
O óxido de zircônio, comumente conhecido como zircônia, é um material cerâmico amplamente estudado devido às suas propriedades térmicas, mecânicas, elétricas, que permitem diversas aplicações como material refratário, sensores de oxigênio, células de combustível, além de aplicações na área da saúde, como próteses ortopédicas e dentárias [12-14,25-28], além de ser, inclusive, usado como adorno, como imitação do diamante (monocristais de zircônia cúbica). Possui baixa condutividade térmica ($\cong 2 \text{ W/m.K}$) - materiais cerâmicos baseados em ZrO_2 parcialmente estabilizada com ítria são muito resistentes a altas temperaturas (1000 °C – 1550 °C) [29]. Este material é comumente sinterizado em temperaturas de 800 a 1500 °C e possui também alta densidade ($\sim 6,0 \text{ g/cm}^3$), dureza ($\sim 12 \text{ GPa}$) e tenacidade à fratura ($7\text{-}10 \text{ MPa.m}^{1/2}$) [30,31], além de ser um bom condutor iônico em altas temperaturas, o que permite sua utilização como células de combustível [32]. Devido à sua natureza, a zircônia tem, portanto, atraído a atenção da comunidade científica há várias décadas, e as correlações entre suas propriedades e estruturas, defeitos, transformações de fase, etc [12] tem sido investigadas.

A zircônia pode ser encontrada na natureza e foi descoberta no Brasil em 1892 como um mineral, a badeleita, cujas aplicações iniciaram como material refratário, seguidas de estudos, por difração de raios X, que identificaram a estrutura monoclinica em temperatura ambiente [12,33]. Com a continuidade das investigações, foi constatado que a zircônia apresenta polimorfismo cristalino, que consiste nas fases monoclinica, tetragonal e cúbica, que são estáveis, à pressão atmosférica, em intervalos de temperatura bem conhecidos [12,15,33], apresentados na tabela 1.

FASES	TEMPERATURA
Monoclínica (<i>M</i>)	Até 1170° C
Tetragonal (<i>T</i>)	1170° C a 2370° C
Cúbica (<i>C</i>)	2370° C a 2680° C

Tabela 1: Fases cristalinas da zircônia micrométrica e os respectivos intervalos de temperatura à pressão atmosférica.

A alta pressão também pode induzir transformações de fase na estrutura cristalina da zircônia, conforme o diagrama de fases apresentado na figura 1, para a zircônia micrométrica.



Fonte: Block, 1985. [15]

Figura 1: Diagrama de fases da zircônia micrométrica sob alta pressão.

A zircônia submetida à alta pressão também apresenta as fases ortorrômbico I e ortorrômbico II. Para pressões maiores que 16,6 GPa, ocorre a transformação de fase *TII*-ortorrômbica [15,18].

Schuster e colaboradores (2009) estudaram a transição de fase da zircônia, submetida à radiação de íons pesados, e constataram a mudança da fase monoclinica para a tetragonal em condições normais de temperatura, sendo que essa modificação estrutural é mais eficiente à medida que a amostra é submetida à alta pressão [34].

A transformação de fase da zircônia relacionada às fases monoclinica e tetragonal apresenta um comportamento interessante. Essa transformação de fase *T – M* é do tipo martensítica¹ e é acompanhada de um aumento de 3% a

¹ Mudança de fase sem difusão e instantânea, resultante de um movimento cooperativo entre os átomos.

5% do volume, ou seja, ocorre um aumento do seu volume com a redução da temperatura, no processo de transformação de fases cristalinas, a partir da estrutura tetragonal para a monoclínica. Esse efeito é utilizado para melhorar a tenacidade à fratura em materiais cerâmicos, denominado de “*transformation toughening*” (aumento da tenacidade por transformação), pela incorporação de partículas de ZrO_2 tetragonal como fase dispersa em uma matriz cerâmica. Isso ocorre, pois essa transformação também pode ser induzida pelo campo de tensões, especialmente o gerado pela propagação de trincas [35-37], provocando um ligeiro aumento do volume das partículas transformadas, estabelecendo tensões de compressão próximas à extremidade da trinca, dificultando o seu crescimento [38]. Esse mecanismo de aumento da tenacidade não está associado somente ao aumento de volume, mas a própria natureza da transformação $T - M$, que ocorre sem qualquer processo difusivo [18;39]. Entretanto, essa transformação de fase é que torna a utilização da zircônia pura inviável, pois o aumento de volume resulta na fragilização da cerâmica, provocando fraturas no material [40,41].

Com o intuito de utilizar as propriedades da zircônia, intrínsecas às suas fases cristalinas, em geral, é necessária a sua dopagem com outros materiais, a fim de estabilizar suas fases de alta temperatura. A fase tetragonal, por exemplo, é utilizada como cerâmica estrutural enquanto que a cúbica tem aplicação como células de combustível e sensores de oxigênio, devido a sua condutividade iônica [13,14]. Comumente, são utilizados óxidos metálicos tais como Y_2O_3 , MgO , CaO , entre outros [42]. Pode-se citar, como exemplo, a utilização de 3% e 8% de ítria, que mantém estáveis as fases tetragonal e cúbica, respectivamente, em temperatura ambiente [16,43-44].

Contudo, com o advento da nanociência e da nanotecnologia, foi possível identificar a transformação das fases cristalinas tetragonal e cúbica estabilizadas em temperaturas menores que $1100\text{ }^\circ\text{C}$, quando o material é preparado por técnicas que resultem em partículas com dimensões nanométricas, como o método sol-gel [1,17,45,46]. Na figura 2 estão apresentados os intervalos de temperatura nos quais ocorrem as transições de fase da zircônia com tamanho de grão nanométrico.

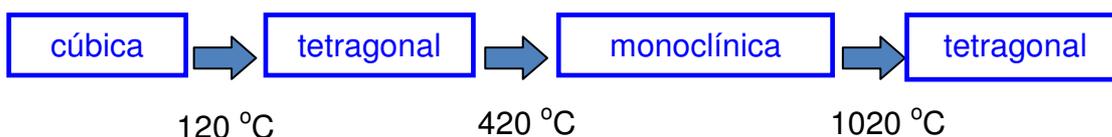


Figura 2: Transformação de fases da zircônia nanométrica [17].

A obtenção da zircônia nanométrica e o comportamento das suas fases cristalinas incentivaram o surgimento de novas pesquisas para a caracterização da zircônia nanoestruturada, que focalizam estudos sobre o efeito que o tamanho de grão pode causar, por exemplo, na condutividade iônica, em aplicações como células de combustível [47]. A incorporação dos nanotubos de carbono à matriz cerâmica de zircônia nanométrica é uma possibilidade interessante, devido às excelentes propriedades dos NTC. Mazaheri et al. (2011), observou um aumento na tenacidade à fratura da zircônia com o incremento de NTCMPs e mostrou, por MEV, que o mecanismo tenacificador está associado ao comportamento dos nanotubos na formação das microtrincas, que atuam como nanofios que amarram a matriz cerâmica [48]. A incorporação de nanotubos de carbono em matrizes de zircônia estabilizada com ítria, a fim de promover melhorias nas suas propriedades, tem sido bastante investigada, mas com poucos resultados satisfatórios. Um estudo desenvolvido por Zhou e colaboradores (2009) avaliaram a influência dos NTCMPs, com quantidades de 0,5 a 1,5 % em massa, nas propriedades mecânicas da ZrO_2 estabilizada com 3% de ítria e constataram um decréscimo, partindo da zircônia sem NTC, nos valores da densidade ($\sim 6,0$ a $5,8 \text{ g/cm}^3$), da tenacidade à fratura (~ 5 a $3,8 \text{ MPa.m}^{1/2}$) e da dureza (~ 12 a 9 GPa). Outra investigação similar a esta, mas considerando quantidades de 2,5 a 4,25 % em massa de nanotubos de carbono, também identificaram reduções nos valores da densidade e da dureza. Contudo, houve aumento no valor da resistência à flexão na medida em que a quantidade de NTC era aumentada [49,50]. Duszová et al. estudaram a incorporação de nanotubos de carbono (1,07 % em massa) em zircônia parcialmente estabilizada com ítria e o efeito da rota de obtenção do compacto. Constataram que a presença dos NTC na matriz provocou a redução nos valores da dureza e da tenacidade à fratura, mas promoveu um aumento da condutividade elétrica do material, quando comparada com a zircônia monoclinica analisada na mesma investigação.

Estudos similares considerando quantidades de 0,1 a 1,0 % de NTCMPs e de NTCPS em sistemas ZrO_2 /NTC, também verificaram uma influência negativa nessas propriedades mecânicas, mas que NTCMPs são mais efetivos no aumento da tenacidade, quando comparado com a adição de NTCPS [51]. Pal et al. (2009) produziram ZrO_2 contendo NTCMPs, para serem dispersos em uma matriz de fluoreto de polivinilideno, pelo método da hidrólise isotérmica e precipitação química, e observaram que partículas cristalinas de zircônia haviam se depositado na superfície dos nanotubos de carbono, que, possivelmente, atuaram como centros de nucleação e crescimento². A combinação desses materiais resultou em um compósito com propriedades térmicas e elétricas melhoradas em relação ao fluoreto de polivinilideno puro [52].

3.2 Nanotubos de carbono

No início dos anos 90, quando já eram conhecidas formas alotrópicas do carbono (grafite, diamante e os fulerenos), uma nova forma geométrica foi descoberta, que consistia em um arranjo de átomos de carbono em forma de tubos cilíndricos concêntricos cujo menor diâmetro interno é de 2,2 nm [53], denominados, algum tempo depois, de nanotubos de carbono (NTC). Possuem morfologia equivalente a folhas de grafeno enroladas, consistindo em uma ou mais folhas, que definem nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) ou de múltiplas paredes (NTCMPs), respectivamente. A figura 3 representa (a) nanotubos de carbono de parede simples e (b) de múltiplas paredes.

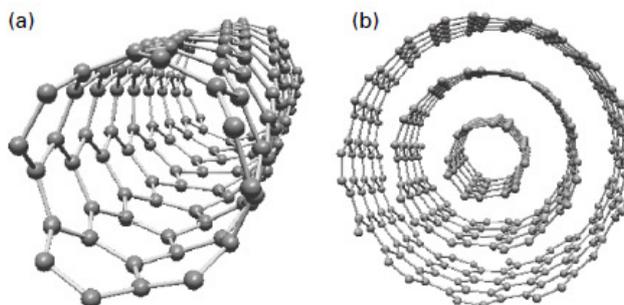
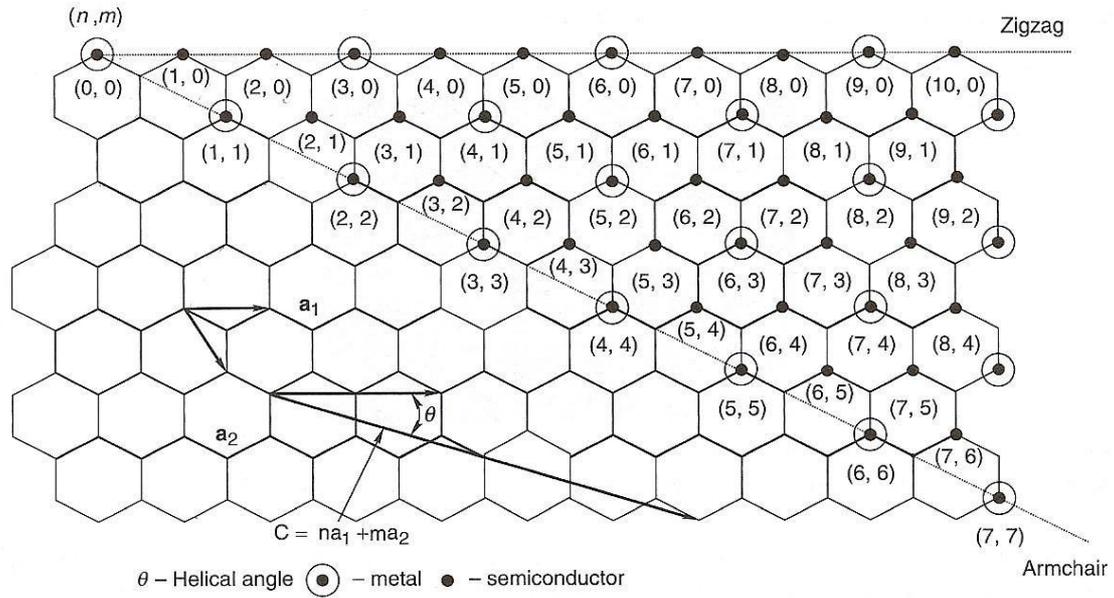


Figura 3: Representação dos nanotubos de carbono (a) parede simples e (b) múltiplas paredes [54].

² Como será apresentado mais adiante, um efeito semelhante foi observado neste trabalho.

Os nanotubos de carbono podem ter as extremidades abertas ou fechadas [9] e, dependendo da forma com a qual essas folhas de grafeno são enroladas, que define a sua quiralidade, podem apresentar propriedades eletrônicas diferentes, comportando-se como condutores ou semicondutores [55]. A estrutura tubular dos nanotubos de carbono é descrita em termos do seu diâmetro “d” e de um ângulo quiral “ θ ”, juntamente com o vetor quiral $\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, que une dois pontos cristalograficamente equivalentes na rede do plano gráfitico. Os vetores de rede do grafeno \vec{a}_1 e \vec{a}_2 definem a folha de grafeno enquanto que os inteiros (n,m) caracterizam os tubos. As figuras 4 e 5 mostram um modelo representativo da folha de grafeno com os parâmetros definidos. Os átomos de carbono estão arranjados em uma estrutura hexagonal e dispostos nos vértices. Existem diversas possibilidades com as quais as folhas podem ser enroladas. Contudo, podemos identificar duas direções para as quais há alta simetria, sendo que o plano de simetria é perpendicular ao eixo do tubo. A direção *zigzag* para $(n,0)$, onde “ θ ”, ângulo em relação a esse eixo, é nulo, define os “tubos *zigzag*”, enquanto que a direção *armchair*, ocorre quando $n = m$ e $\theta = 30^\circ$, e os tubos são denominados *armchair*. Genericamente, esses tubos são denominados *quirais*, enquanto que todas as demais possibilidades definem os tubos *quirais* [10,56]. Os nanotubos de carbono podem ser descritos como metálicos ou semicondutores em termos dos índices (n,m) . Se $n-m = 3q$, onde “q” é um número inteiro, o nanotubo é metálico, caso contrário é semicondutor. De maneira geral, todos os nanotubos *armchair* são metálicos, enquanto que os *zigzag* e *quiral* podem ser metálicos ou semicondutores, com o *gap* de energia variando com $1/\text{diâmetro}$ [57,58].



Fonte: Pradeep, 2007. [10]

Figura 4: Modelo para a folha de grafeno com as representações dos eixos aquirais e o vetor quiral.

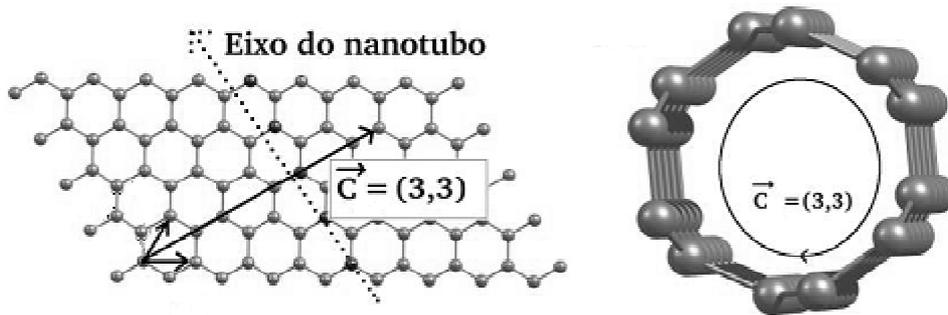


Figura 5: Vetor quiral na direção armchair e o respectivo tubo.

O diâmetro “d” do nanotubo de carbono pode ser determinado em termos de (n,m) . O comprimento da circunferência do nanotubo corresponde ao módulo do vetor quiral \vec{C} :

$$C = \pi d \quad (1)$$

mas também podemos escrever

$$C = [(n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2) \cdot (n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2)]^{1/2} \quad (2)$$

A partir de considerações geométricas, podemos determinar que os módulos dos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são iguais e valem $a\sqrt{3}$, onde “a” é o parâmetro de rede da folha de grafeno ($a = 1,42 \text{ \AA}$).

Resolvendo as equações 1 e 2 para “d” e desprezando os efeitos de curvatura das ligações C-C, válida para nanotubos com $d > 1,0$ nm [59], o diâmetro do nanotubo de carbono é, aproximadamente,

$$d \cong \frac{a\sqrt{3}}{\pi}(n^2 + m^2 + nm)^{1/2} \quad (3)$$

O ângulo quiral “ θ ”, definido entre as direções de \vec{a}_1 e \vec{C} , também pode ser determinado em termos de (n,m), a partir do produto escalar entre esses dois vetores:

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{C} = |\vec{a}_1||\vec{C}|\cos\theta \rightarrow \theta = \cos^{-1}\left(\frac{\vec{a}_1 \cdot \vec{C}}{|\vec{a}_1||\vec{C}|}\right) = \cos^{-1}\left(\frac{n+\frac{m}{2}}{\sqrt{n^2+m^2+nm}}\right) \quad (4)$$

Propriedades dos nanotubos de carbono

Existem diversas formas de produção de NTC, sendo que as técnicas mais conhecidas são a descarga por arco elétrico, ablação a LASER e deposição química a vapor. A formação de NTC também pode ocorrer como subproduto de processos naturais. Os NTCMPs já foram encontrados a partir de incêndios florestais e em consumo doméstico, com o uso de propano e de gás natural em fogões [60]. A descrição de alguns tipos de síntese de NTC é apresentada por Mann, 2006 e Santos, 2011 [58,61].

Nanotubos de carbono apresentam propriedades muito interessantes, podem ser mais leves que o alumínio, com densidades de $1,9 \text{ g/cm}^3$ (NTCMPs) e $0,8 \text{ g/cm}^3$ (NTCPS) e com condutividade elétrica superior a do cobre [9,10,62]. Possuem alta razão de aspecto, apresentando comprimento que chega a centenas de vezes a sua largura. Ademais, a forte ligação relacionada ao estado de hibridização sp^2 , possibilita o elevado valor para o módulo de Young, compreendido entre 1,0 a 5,0 TPa [63,64] e resistência à tração estimada em 50 a 200 GPa [63], além de apresentarem ótimas propriedades ópticas, magnéticas, térmicas, químicas, as quais têm motivado o seu uso para os mais diversos tipos de aplicações, como reforço estrutural, em dispositivos eletrônicos, adsorventes de metais pesados, aplicações biotecnológicas, etc [9,55,59,63-68]. Devido ao seu comportamento elástico, os nanotubos de

carbono também são considerados úteis para o armazenamento de energia mecânica, podendo suportar a aplicação de pressão de 2,5 GPa, enquanto que o aço perde suas características elásticas a partir de 2,0 GPa. Com isso, os NTC podem ser usados em materiais híbridos projetados para absorver energia em sistemas estruturais. Nesse sentido, podem ser utilizados como reforço estrutural em materiais cerâmicos, aumentando a tenacidade à fratura. Andrade et al. (2008) observou que a incorporação dos NTCMPs em sílica inibia o alargamento das trincas, o que contribuía para um incremento da tenacidade à fratura [5]. Outra aplicação interessante para os NTC, em eletrônica, é como emissor de campo para mostradores de tela plana, sendo que a empresa coreana Samsung foi a primeira a apresentar um protótipo de tela plana contendo nanotubos de carbono [23]. Uma breve revisão sobre avanços recentes acerca de preparação e caracterização de materiais nanocompósitos híbridos é apresentada por Sanchez et al. [69].

É devido a essa variedade de possibilidades atreladas às suas propriedades, que os NTC têm sido largamente investigados pela comunidade científica [10], embora estudos sobre NTC submetidos a altas pressões ainda sejam bastante escassos [61].

4. Técnicas Experimentais e de Análise

4.1 Método sol-gel

Sol-gel é uma técnica química que permite a obtenção de novos materiais com partículas de dimensões nanométricas. Baseia-se na hidrólise e condensação de precursores moleculares, constituídos, geralmente, por alcóxidos metálicos, sendo os mais utilizados os dos elementos silício, alumínio, zircônio e titânio [6,7,19,20,70]. Essa técnica tem sido utilizada com sucesso na produção de materiais cerâmicos, como zircônia, alumina ou uma combinação de mais de um óxido, com alto grau de homogeneidade em nível atômico [71,72] e oferece muitas vantagens, destacando-se como uma importante rota para obtenção de pós nanométricos, filmes finos e camadas ópticas, fibras e membranas [19,73-75]. É um método bastante antigo, foi

criado em 1846 por Ebelmann e é também conhecido como polimerização inorgânica [20]. Sua grande vantagem em relação a outras técnicas, que podem envolver temperaturas maiores que 400 °C, está associada ao fato de que a síntese é conduzida em temperatura ambiente, o que permite, portanto, a inclusão de materiais termolábeis [20], sendo possível produzir materiais híbridos organo-inorgânicos. Além disso, o processo sol-gel aplicado para produção de pós permite controlar, simultaneamente, o tamanho de grão, a morfologia e a superfície química [7]. A principal dificuldade de utilização dessa técnica é, possivelmente, a sua sensibilidade a quaisquer modificações nas condições de mistura dos precursores, da temperatura ambiente, armazenamento para secagem do gel, etc. Como o próprio nome sugere, o processo é caracterizado, inicialmente, por um estado sol, que consiste na suspensão de partículas coloidais em um meio líquido, e pelo estado gel, quando ocorre a formação de uma rede tridimensional dessas partículas, aprisionando o líquido [19]. Geralmente, os compostos químicos usados como precursores, conforme já mencionado, são alcóxidos metálicos, cuja fórmula geral é $M(OR)_n$, onde M é um metal e R um radical orgânico [75]. A figura 6 consiste em uma representação esquemática das rotas possíveis do processo sol-gel, que podem ser adotadas de acordo com o tipo de amostra a ser obtida.

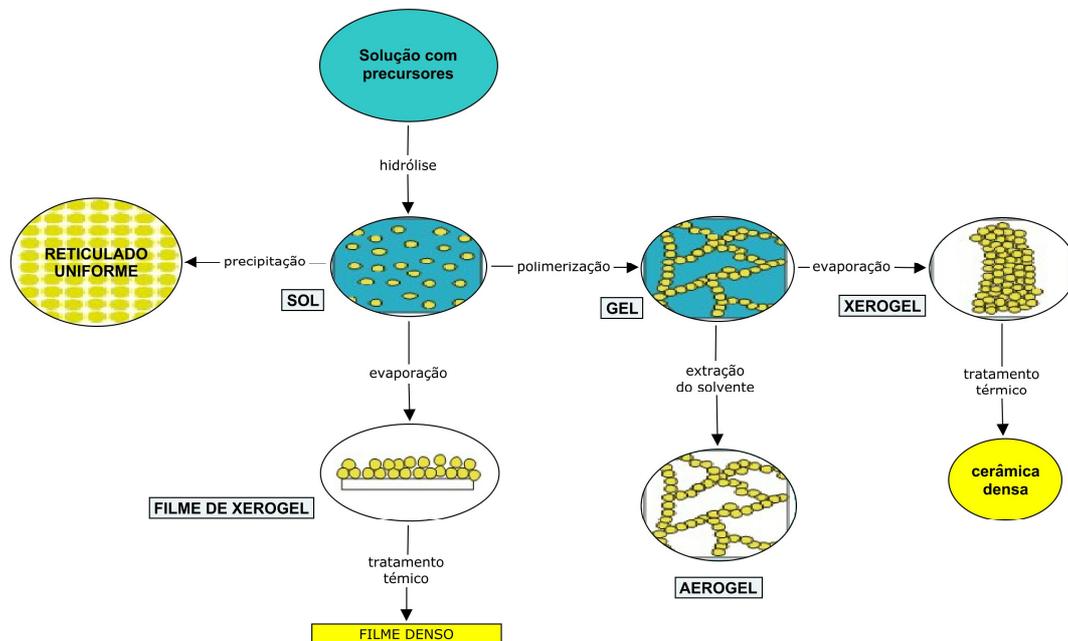
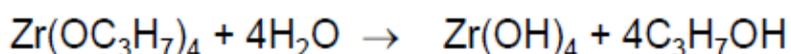


Figura 6: Rota sol-gel, adaptado de Brinker, 1990. [19]

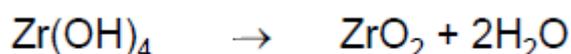
Conforme está representado na figura 6, em todos os casos, o processo sol-gel inicia com a mistura controlada de soluções pré-definidas, com a ocorrência da hidrólise e o estabelecimento de uma suspensão de partículas coloidais dispersas no meio aquoso, ocorrendo, simultaneamente, a reação de condensação. Apesar de haver concomitância dessas reações, é possível favorecer uma a outra, modificando as condições da síntese, como quantidade de água em relação ao alcóxido, temperatura, etc [76]. A partir deste estado, a rota escolhida permite obter diferentes resultados. Nesse trabalho, a rota adotada constituiu-se pelo processo de polimerização formando o gel, que é um reticulado contínuo de partículas que aprisionam o líquido. Após a secagem do gel, em temperatura ambiente, resulta o xerogel, que permitiu a obtenção de monólitos de zircônia com e sem nanotubos de carbono, que resultam em pós amorfos após a moagem. De acordo com Brinker, a última etapa do processo sol-gel é caracterizada por um tratamento térmico para a obtenção de um material denso [19]. Nesse trabalho, a obtenção de compactos densos foi feita essencialmente através da aplicação de 6,0 GPa e 7,7 GPa de pressão.

As reações da síntese sol-gel para a zircônia podem ser representadas, simplificada, a partir das seguintes equações químicas [76]:

Hidrólise - na qual ocorre a quebra da molécula de água e formação dos hidróxidos de zircônio e propanol.



Condensação - quando ocorre a formação da molécula de zircônia.



Uma descrição completa e mais detalhada acerca do processo sol-gel e sua fundamentação química podem ser encontradas em Brinker (1990) [19].

4.2 Técnica de Alta Pressão

No processamento de materiais, para obtenção de amostras densas, homogêneas e sem trincas, a aplicação da pressão hidrostática é primordial. Embora tenha as mesmas unidades de medida (força/área) que diferentes quantidades físicas³, a pressão hidrostática, por definição, é a pressão aplicada com a mesma magnitude em todas as direções sobre um objeto [77].

A importância da pressão como técnica experimental está no fato de ser a única maneira de produzir modificações significativas na estrutura de materiais sólidos [77] alterando as distâncias entre os átomos e moléculas e modificando o parâmetro de rede de forma pura e controlada, possibilitando, inclusive, a formação de estruturas cristalinas, assim como a indução de transformações de fase, uma vez que pode produzir alterações na energia livre de Gibbs (ΔG). Em geral, tais alterações são da ordem de até 10 % [78].

Na natureza, a alta pressão ocorre espontaneamente e sua origem está na interação gravitacional da matéria. Obviamente, muitas regiões nas quais ocorre a alta pressão natural são inacessíveis ao homem para realizar qualquer tipo de experimento. A tabela 2 apresenta alguns exemplos de regiões nas quais ocorre a alta pressão naturalmente.

REGIÃO	PRESSÃO	
	Pa	Atm
Centro da Terra	364×10^9	$3,64 \times 10^6$
Fundo do Oceano Pacífico	1×10^8	1000
Centro do Sol	1×10^{13}	1×10^8

Tabela 2: Altas pressões de algumas regiões naturais [78].

O conceito de alta pressão adotado está associado a valores situados acima de 1,0 GPa. Tais magnitudes só podem ser alcançadas, em laboratório, através da utilização de equipamentos especiais. Nesse sentido, existem à disposição alguns tipos de configurações, para a obtenção de altas pressões, com suas características inerentes. Uma boa revisão sobre dispositivos de alta

³ Tensão de cisalhamento, compressão e tensão unidimensional também são medidas em termos da razão força/área.

pressão é apresentada por Eremets, 1996; Sherman e Stadtmuller, 1987 [79,80].

A utilização da técnica de alta pressão não é recente. A primeira contribuição relevante em alta pressão, pela introdução de novas ideias para sua geração em laboratório, foi de Percy W. Bridgman, ganhador do prêmio Nobel de Física em 1946. Bridgman desenvolveu um dispositivo que consiste, essencialmente, em duas bigornas opostas formadas por cones truncados de carboneto de tungstênio, conhecidas como *bigornas de Bridgman*, que possibilitam alcançar pressões de até 15 GPa. São suportadas por anéis concêntricos de aço montados com interferência, que utilizam o efeito denominado por Bridgman de *princípio do suporte maciço*, relacionado ao fato de que um material sob compressão é capaz de suportar muito além de sua tensão de ruptura se estiver amparado por um suporte lateral. A figura 7 representa esquematicamente a bigorna de Bridgman, que permitiu a aplicação de pressões muito superiores às até então alcançadas [81].

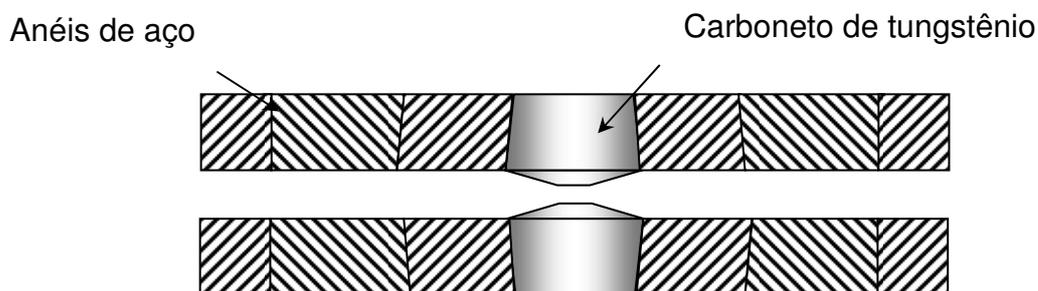


Figura 7: Representação de bigornas de Bridgman.

Neste trabalho, foi utilizada uma câmara de alta pressão do tipo toroidal acoplada a uma prensa hidráulica de 1000 tonf, disponível no Instituto de Física da UFRGS, no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA). O emprego dessa prensa com câmaras toroidais, gaxetas e contêineres, para confinamento das amostras, permite alcançar pressões de até 7,7 GPa. Além disso, também é possível a aplicação de temperatura, com limite máximo de 2000 °C, concomitante com a alta pressão. A figura 8 mostra a prensa utilizada, onde podem ser observados os pistões cilíndricos e, entre eles, a disposição das câmaras toroidais.

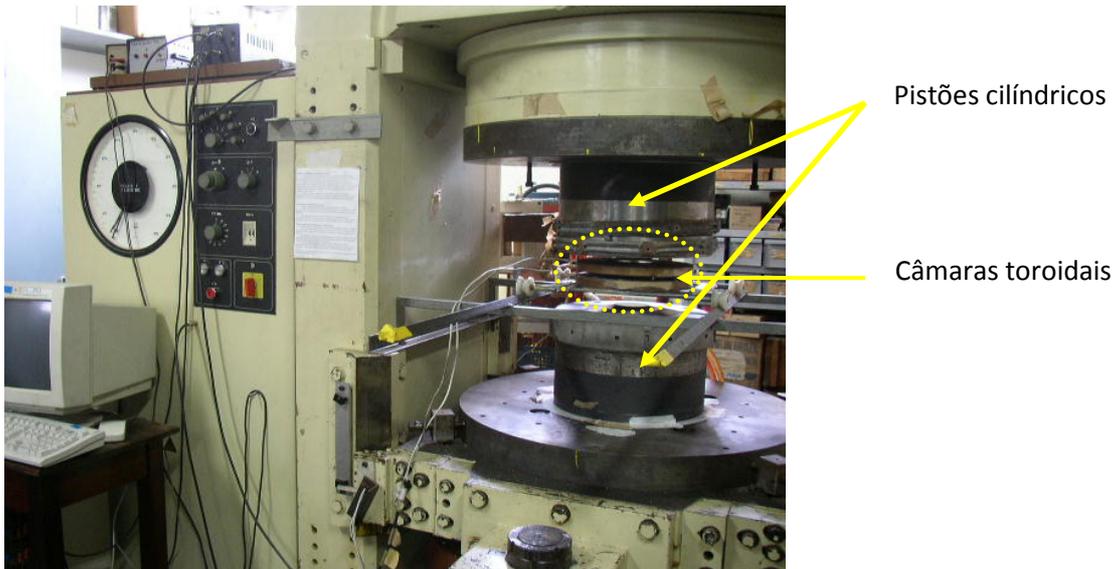
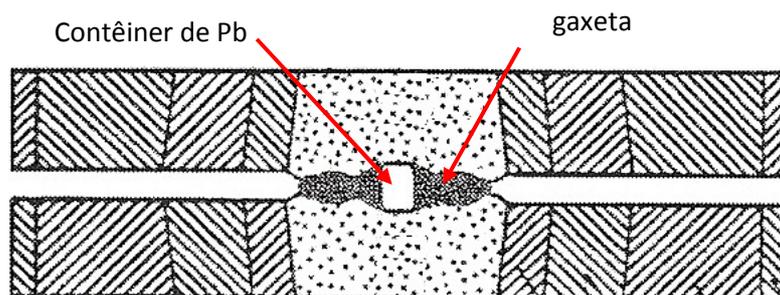


Figura 8: Prensa hidráulica de 1000 tonf disponível no LAPMA – Instituto de Física – UFRGS.

As câmaras toroidais, consideradas uma evolução das bigornas de Bridgman, são também constituídas por núcleos de carboneto de tungstênio, envolvidos por anéis de aço, montados com interferência, que oferecem suporte lateral aos núcleos. Contudo, a região central das câmaras na qual a amostra é confinada e submetida à alta pressão difere da bigorna de Bridgman, conforme pode ser visualizado na figura 9, que representa a câmara toroidal utilizada nesse trabalho: ela consiste de uma calota esférica onde fica a amostra, circundada por um anel toroidal.



Fonte: adaptado de Villanueva, 2003 [82]

Figura 9: Perfil da câmara toroidal com a disposição da gaxeta e do contêiner de Pb, utilizados na prensa de 1000 tonf.

As gaxetas são feitas, essencialmente, de carbonato de cálcio (CaCO_3) e têm a função de servir como meio transmissor de pressão, oferecer selagem e suporte mecânico, preenchendo os espaços entre a câmara e a amostra.

Portanto, a gaxeta deve encaixar-se perfeitamente no perfil da câmara (figura 10).



Figura 10: Câmara toroidal com gaxeta.

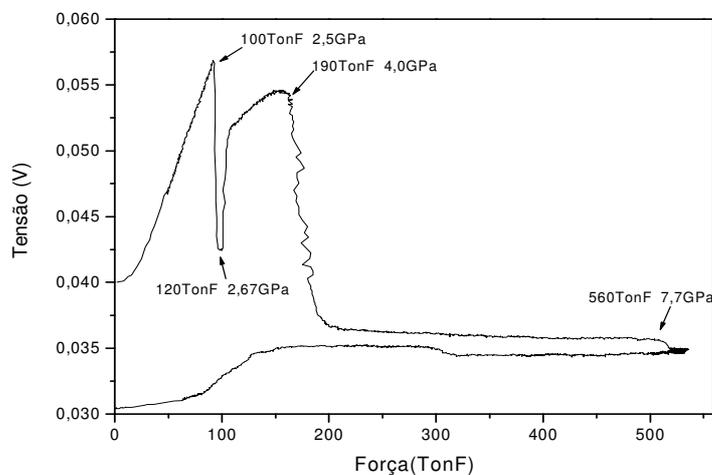
Quando a pressão é aplicada, o seu valor é máximo no centro da configuração, mas tende à zero nas laterais, devido à falta de suporte lateral na gaxeta, que flui durante o processamento. Os contêineres de Pb também assumem uma função importante. Além de efetivamente confinarem a amostra, devem ser bons transmissores de pressão, sem que penetrem no material a ser processado. Idealmente, um meio líquido é o melhor transmissor de pressão, contudo, sua utilização é deveras complicada, devido a problemas de vedação. A utilização de contêineres de chumbo permite a obtenção de pressões *quasi-hidroestáticas*, pois é um material com alta compressibilidade e baixa tensão de cisalhamento. Entretanto, contêineres de chumbo são utilizáveis somente em processamentos à temperatura ambiente, devido a sua reduzida temperatura de fusão.

A figura 11 mostra a imagem da gaxeta, que tem 12 mm de altura na região da calota esférica e a mesma medida para o diâmetro do orifício, e do contêiner de chumbo, que é fechado com duas tampas, de mesmo material, com 8 mm e 12 mm de diâmetro e ambas com 1,0 mm de espessura.

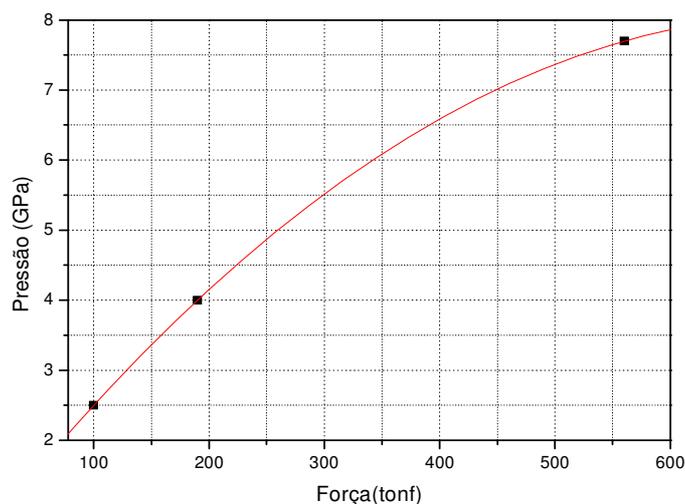


Figura 11: Gaxeta e contêiner de Pb.

Devido ao perfil das câmaras e das gaxetas utilizadas, a determinação do valor efetivo da pressão sobre a amostra não pode ser realizada diretamente através da relação força/área. Por esse motivo, é necessário realizar a calibração da pressão, que pode ser obtida através de medidas de variação de resistência elétrica que alguns materiais apresentam, quando sofrem transições de fase em determinados valores de pressão [80]. Foram utilizados calibrantes metálicos, que são colocados no topo do contêiner de chumbo, com o devido isolamento elétrico. Para pressões de até 7,7 GPa, pode-se usar itérbio e bismuto, que sofrem mudanças bruscas na sua resistividade elétrica, que, macroscopicamente, é medida através da variação de sua resistência elétrica, em pressões específicas, permitindo a obtenção de uma *curva de calibração*. O bismuto apresenta variações na sua resistência elétrica quando é submetido a pressões de 2,5 GPa e 7,7 GPa, enquanto que o itérbio apresenta uma variação em 4,0 GPa. A medida da resistência elétrica é realizada fazendo-se passar uma corrente elétrica constante através do calibrante (itérbio e/ou bismuto). Então, é feita a medida da tensão nos calibrantes, que varia linearmente com a resistência, e apresenta reduções bruscas quando as pressões supracitadas são atingidas (Figura 12a). Os valores correspondentes da força aplicada ao sistema são registrados, relacionando-os às pressões inerentes às transições de fase dos calibrantes. Como as gaxetas também atuam como transmissores de pressão, torna-se necessário realizar a calibração para cada lote de gaxetas que é produzido. A figura 12b apresenta um gráfico típico para a calibração de pressão.



(a)



(b)

Figura 12: Gráficos para calibração de pressão.

A partir da leitura dos sinais elétricos associados à força aplicada (figura 12a) e o comportamento da resistência elétrica dos elementos supracitados, é possível determinar a pressão que a amostra está sendo submetida, com a determinação da curva de calibração (figura 12b).

Para processamentos efetuados com aplicação concomitante de temperatura, outra configuração, para a montagem das amostras nas gaxetas, é utilizada. Na figura 13 são apresentados os componentes usados para processamentos com aplicação de altas temperaturas, com os quais também são realizadas as calibrações de temperatura e pressão.

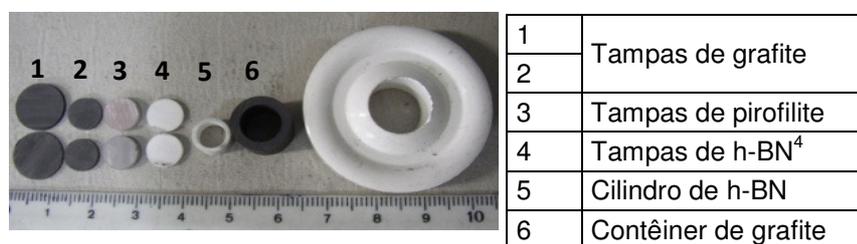


Figura 13: Componentes para processamento com alta temperatura.

⁴ Nitreto de boro hexagonal, usado por ser um bom transmissor de pressão e devido à sua inércia química, que permite isolar a amostra do contêiner de grafite.

A figura 14 representa esquematicamente a disposição dos componentes mostrados na figura 13, quando a configuração está pronta para o processamento.

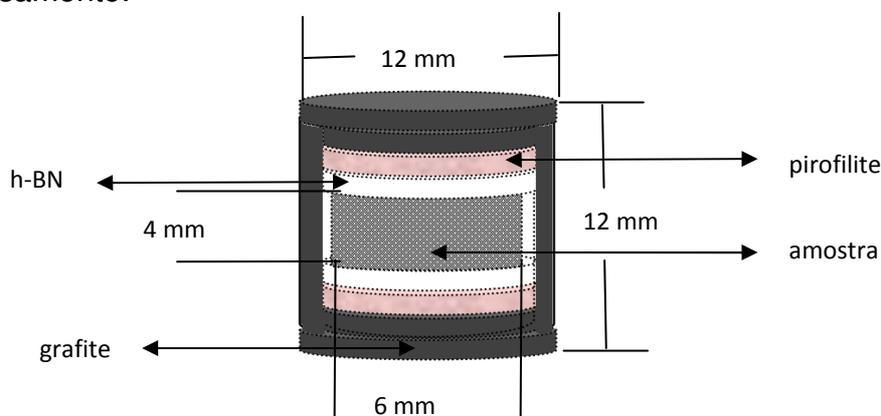


Figura 14: Configuração para processamentos com aplicação de temperatura.

A calibração de pressão para esta configuração é conduzida da mesma forma descrita anteriormente. A calibração de temperatura é feita através do uso de termopares, para uma pressão previamente calibrada.

O uso de termopares como sensores de temperatura está fundamentado em um fenômeno conhecido como *efeito de Seebeck*, em homenagem ao físico Thomas Seebeck que, em 1822, descobriu que metais distintos, quando unidos e aquecidos, geram tensão elétrica na sua junção, que é uma função da temperatura aplicada. Atualmente, existem vários tipos de termopares, para diferentes intervalos de temperatura, com suas características tabeladas, ou seja, já são bem conhecidas as tensões geradas em diferentes termopares, quando submetidos a determinados gradientes de temperatura [83].

O termopar utilizado neste trabalho foi do tipo Platina/Platina-Ródio (Pt-PtRh 13%), introduzido ao longo do diâmetro da gaxeta, atravessando o centro do contêiner de grafite contendo uma amostra. A fim de garantir o isolamento elétrico do termopar, este foi inserido num cilindro fino de alumina, com 1,7 mm de diâmetro externo. A figura 15 apresenta uma gaxeta pronta para a calibração de temperatura.

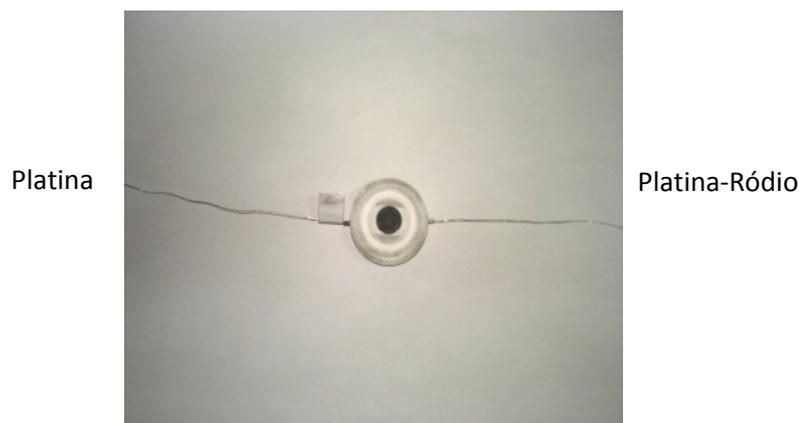


Figura 15: Configuração para calibração de temperatura.

O termopar é inserido no interior da célula de reação, de maneira que a conexão entre os dois fios, feita com solda ponto, fique no centro da configuração, com o objetivo de conhecer e garantir a temperatura que efetivamente está sendo aplicada à amostra.

A metodologia para realizar a calibração de temperatura inicia com a aplicação da pressão desejada. Em seguida, a temperatura é aplicada com a utilização de um controlador de potência, que gera uma corrente elétrica, atravessando o centro da gaxeta, pelo contêiner de grafite, aquecendo a configuração por efeito Joule. São feitas as leituras dos dados gerados por essa fonte (tensão e corrente elétricas), tensões geradas no termopar, cujos valores tabelados já indicam a temperatura correspondente. Além disso, verifica-se a temperatura da câmara de alta pressão, a fim de evitar possíveis aquecimentos excessivos⁵. Por questões de segurança, de modo geral, faz-se circular água gelada por tubulações envoltas aos pistões da prensa, juntamente com ventilação, para prevenir eventuais superaquecimentos nas câmaras.

Em seguida à coleta dos dados, um gráfico da temperatura como função da potência é construído (figura 16). A curva de calibração e sua equação, obtidas com esse gráfico, são utilizadas nos processamentos de novas amostras.

⁵ Essas câmaras toroidais foram confeccionadas para suportarem temperaturas de no máximo 200 °C. Os valores medidos foram de 25 °C a um máximo de 60 °C, para uma temperatura aplicada de cerca de 500 °C.

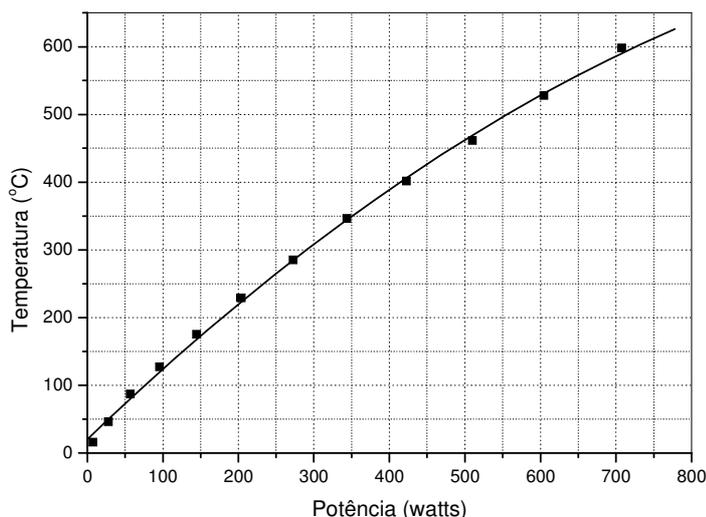


Figura 16: Curva de calibração de temperatura.

No nosso caso, a pressão foi estabelecida em 6,0 GPa e a temperatura máxima atingida para a calibração foi de 600 °C.

4.3 Difração de Raios X

A técnica da difração de raios X (DRX) é utilizada para a identificação das fases cristalinas, assim como a determinação do tamanho médio dos grãos, com a aplicação da equação de Scherrer [84,85-87].

A difração de raios X é um efeito físico de grande importância na análise de materiais, que permite, indiretamente, revelar detalhes da estrutura interna da matéria. Como as distâncias interatômicas nos cristais são, em geral, da ordem de 1 Å, se a radiação eletromagnética com comprimento de onda de mesma ordem for aplicada sobre um cristal, este se comportará como uma rede de difração tridimensional. Dessa maneira, a técnica da difração de raios X é a mais usada para analisar as estruturas cristalinas de diversos materiais.

A aplicação da difração de raios X na identificação das fases cristalinas pode ser compreendida, em suma, a partir da Lei de Bragg. Na formulação de Bragg, considera-se um cristal com planos atômicos paralelos e separados por uma distância “D”. Para que um feixe incidente sobre esse cristal seja refletido intensamente, é necessário que a) um plano cristalino reflita parcial e

especularmente a radiação incidente e b) os raios refletidos por planos sucessivos interfiram construtivamente. A figura 17 representa dois planos cristalinos paralelos e separados por uma distância “D”.

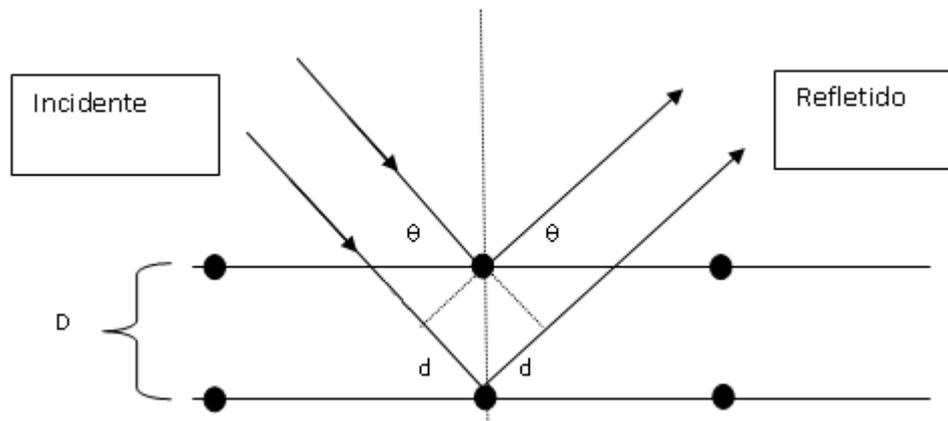


Figura 17: Planos cristalinos e a Lei de Bragg [88].

A diferença de caminho óptico entre os dois raios, representados na figura 17, é “2d”. Para que ocorra interferência construtiva, essa diferença deve ser igual a um número inteiro de comprimento de onda:

$$2d = n\lambda \rightarrow 2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Lei de Bragg} \quad (5)$$

Onde “θ”, denominado ângulo de Bragg, está definido entre o feixe incidente e o plano cristalino.

A Lei de Bragg é, portanto, um resultado imediato da periodicidade da rede cristalina, fazendo uma relação entre o comprimento de onda “λ”, o ângulo “θ” e a distância entre os planos interatômicos do cristal [83,88]. Pode-se encontrar uma abordagem completa sobre a difração de raios X apresentada por Cullity e Stock, 2001 [84].

Os picos de difração em um difratograma de raios X possuem, entre outras propriedades, certa largura em torno do ângulo de Bragg, que está relacionada a largura instrumental, mas também ao tamanho dos cristalitos. É possível, portanto, estimar o tamanho médio dos grãos a partir da largura a meia altura desses picos de intensidade, com a utilização da equação de Scherrer, considerando os seguintes parâmetros:

$$t = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad \text{Equação de Scherrer} \quad (6)$$

$$\lambda = 1,5418 \text{ \AA};$$

θ_B é o ângulo de Bragg, em radianos;

A largura β pode ser determinada através da relação:

$$B^2 = \beta^2 + b^2$$

onde B é a largura a meia altura do pico de intensidade da amostra, b é a largura do pico de intensidade do padrão – largura instrumental do equipamento – e β é o alargamento causado pelo efeito do tamanho do grão. Portanto, $\beta^2 = B^2 - b^2$.

A DRX foi realizada com um difratômetro Siemens D-500, com fonte de radiação Cu-K α e comprimento de onda de 0,15418 nm, no intervalo angular compreendido entre 10° a 100° (2 θ), com incrementos de 0,05°.

4.4 Espectroscopia do Infravermelho

Esse tipo de técnica espectroscópica está atrelado ao fato de que as moléculas de um material possuem modos normais de vibração que o caracterizam. Em geral, um espectro infravermelho, que é apresentado sob a forma de um gráfico da intensidade *versus* o número de onda, pode ser obtido fazendo-se incidir radiação infravermelha em uma amostra, determinando a fração da radiação que é absorvida, para uma determinada energia. A frequência associada a essa energia, corresponde à frequência de vibração da molécula [90,91]. Das vantagens como técnica de análise química, pode-se destacar a rapidez com a qual as medidas podem ser feitas. Em muitos casos, a obtenção do espectro ocorre em poucos minutos. Além disso, é considerada uma técnica universal, pode ser usada para analisar sólidos, líquidos, pós, polímeros, etc. Por outro lado, sua grande limitação é devido à necessidade de haver grupos funcionais na amostra – átomos ou íons monoatômicos não possuem espectro infravermelho, assim como moléculas diatômicas homonucleares [91]. Portanto, com a utilização da espectroscopia do infravermelho, é possível identificar nas amostras os grupos funcionais a partir

das bandas características de absorção. Como cada estrutura cristalina possui modos normais de vibração, é possível corroborar resultados obtidos a partir da difração de raios X, na determinação das fases cristalinas. Geralmente, o espectro obtido para análises qualitativas é registrado com eixo vertical em transmitância, que foi a forma adotada neste trabalho [90].

A medida dos espectros de absorção no infravermelho por transformada de Fourier foi realizada utilizando um espectrômetro Bomem MB série 100, com resolução de 4 cm^{-1} com 32 e 1000 varreduras em reflectância difusa.

4.5 Microscopia Eletrônica

A microscopia eletrônica é uma técnica que permite a observação de elementos estruturais muito pequenos ou finos, pois se baseia na emissão de feixes de elétrons, cujo comprimento de onda é da ordem de 0,003 nm, ao invés de radiação luminosa, como na microscopia óptica. Por esse motivo, microscópios eletrônicos são capazes de produzir imagens com alto poder de resolução e com grandes ampliações.

Na microscopia eletrônica de transmissão (MET), as imagens são formadas por um feixe de elétrons que atravessa a amostra. Em essência, esse feixe é gerado por um “canhão de elétrons” que contém um filamento, sendo o mais comum feito de tungstênio, que é aquecido, emitindo elétrons que são acelerados com determinada diferença de potencial, que, em geral, pode variar de 40 a 3000 KV. Esses elétrons são lançados ao longo da coluna do microscópio, que possui um sistema de colimadores do feixe eletrônico, como lentes magnéticas e aberturas mecanicamente ajustáveis. As lentes magnéticas são obtidas através da instauração de um campo magnético simetricamente produzido ao redor do eixo óptico do microscópio. Os elétrons do feixe produzido pelo filamento, que viajam fora do eixo do microscópio, sofrem a ação de uma força defletora exercida pelo campo magnético de módulo $F_B = eBv \sin\theta$, que tem direção perpendicular ao campo magnético \vec{B} e a velocidade \vec{v} dos elétrons, que são alinhados na direção do eixo óptico do

⁶ A forma matemática mais geral para a força magnética sobre uma partícula eletricamente carregada, que se move com velocidade \vec{v} , é $\vec{F}_B = q\vec{v} \times \vec{B}$.

microscópio. Dessa forma, o campo magnético atua de maneira análoga a uma lente convergente que colima os “raios eletrônicos”. Outro fator importante a ser considerado, é a necessidade do vácuo no interior da coluna do microscópio eletrônico, que previne a existência de impurezas que possam contaminar a amostra e/ou interferirem na propagação do feixe de elétrons. Após o feixe de elétrons ser gerado, acelerado, colimado e atravessar a amostra, ele atinge um anteparo fluorescente, onde se observa a imagem formada [91]. Outra possibilidade de uso do MET é pela difração de elétrons, que permite identificar o arranjo cristalino no interior da amostra. Uma abordagem completa sobre as características, propriedades e funcionamento do microscópio eletrônico de transmissão, assim como a preparação de amostras, pode ser encontrada em Williams, 2009 [92].

Outro tipo de microscopia eletrônica é denominado de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que também se baseia na emissão de elétrons por um filamento aquecido, porém, para analisar características morfológicas superficiais das amostras. O feixe de elétrons também é comumente produzido por um filamento de tungstênio, mas operando em tensões de 1 a 50 KV. O feixe eletrônico faz a varredura da superfície da amostra por linhas sucessivas, resultando em elétrons retroespalhados, secundários, elétrons Auger e fótons, devido à interação do feixe eletrônico com a amostra. Com o uso do detector adequado, esses elementos podem ser coletados e convertidos em sinais de vídeo, sendo que os elétrons retroespalhados e secundários são os mais usados na formação de imagens da superfície. Os fótons gerados são devido à produção de raios X característicos, que fornecem informação sobre a composição elementar do material [38].

Foram utilizados os microscópios eletrônicos de transmissão da JEOL - JEM 1200ExII e JEM 2010, operando em 120 kV e 200 kV, respectivamente. Para as microscopias eletrônicas de varredura, foi utilizado o equipamento JEOL - JSM 5800, operando em 10 kV. Ambos os microscópios estão disponíveis no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS.

4.6 Picnometria

Medidas da densidade aparente de um material podem ser realizadas por uma técnica experimental denominada picnometria. Essa técnica consiste, essencialmente, em medidas meticulosas da massa do picnômetro⁷ vazio, com água deionizada e com uma amostra mergulhada na água, no interior do picnômetro [93].

$$\rho = \frac{m_{pm} - m_p}{m_{pa} + m_{pm} - m_p - m_{pam}} \rho_a = m_m/V \quad (\text{medidas em g/cm}^3) \quad (7)$$

Onde,

m_p = massa do picnômetro;

m_m = massa da amostra;

m_{pm} = massa do picnômetro + massa da amostra;

m_{pa} = massa do picnômetro com água;

m_{pam} = massa do picnômetro com água + massa da amostra;

ρ_a = densidade da água.

A partir dessa equação, pode-se determinar a razão entre a massa da amostra e o seu volume. O termo

$$\frac{\rho_a}{m_{pa} + m_{pm} - m_p - m_{pam}} = \frac{1}{V_a} \quad (8)$$

corresponde ao inverso do volume " V_a " da água deslocada pela amostra, que, naturalmente, é igual ao volume da amostra. Portanto, no denominador da equação 8, resulta o valor da massa da água deslocada. Com isso, a equação 7 permite determinar a densidade aparente da amostra [93].

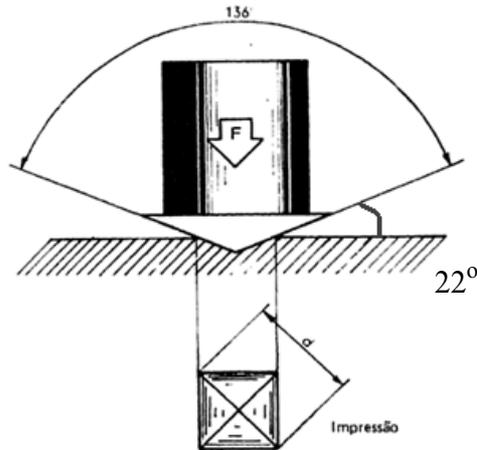
⁷ O picnômetro é um pequeno frasco de vidro, com tampa capilar alongada, que comporta pequenos volumes de água, como 5 ou 10 mL.

4.7 Microdureza Vickers

A dureza de um material corresponde a uma medida da sua resistência à deformação plástica localizada na sua superfície, quando submetida à abrasão ou indentação⁸ [38,94]. Como está associada à razão entre força e área, sua unidade de medida, em unidades do SI, é o N/m^2 , que é definida como Pascal (Pa). Entretanto, é comum os valores de dureza serem apresentados em Kgf/mm^2 , embora também possam ser exibidos de acordo com o tipo de penetrador utilizado na medida⁹. Estas ponteiros são feitas de materiais diferentes e também possuem formas distintas, que vão ser escolhidos conforme o tipo de amostra onde será medida a dureza. Por exemplo, para metais, em geral, se utilizam esferas de aço e chamamos de dureza Rockwell. Outras medidas onde o penetrador é de diamante, com formas específicas, chamamos de Brinell, Knoop e Vickers. Todas as medidas de dureza estão baseadas na penetração deste pequeno penetrador que é forçado sobre a superfície do material [38,95,96]. No caso da Microdureza Vickers, adotada neste trabalho, um penetrador de diamante com formato piramidal de base quadrada, cujo ângulo entre as suas faces é de 136° , penetra no material sob a aplicação de determinada carga durante certo intervalo de tempo. A figura 18 representa o penetrador Vickers e a impressão na superfície da amostra.

⁸ Também se encontra na literatura o termo *microindentação*. Em ambos os casos, é a impressão deixada por um pequeno penetrador na superfície de um material.

⁹ Um exemplo é o HV, que se refere à dureza Vickers ou o HB que fornece a dureza na escala Brinell.



Fonte: REMY, 2002 [95].

Figura 18: Impressão Vickers.

A dureza Vickers de um material é determinada pela razão entre o módulo da força F aplicada e a área lateral (A_L) da forma piramidal, ou seja,

$$HV = \frac{F}{A_L} \quad (9)$$

E é dada pela equação

$$HV = 1,845 \frac{F}{d^2} \quad (10)$$

Na prática, as diagonais da base da forma piramidal não são iguais. Então, são feitas as medidas das duas diagonais, e faz-se a média

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (11)$$

Medida da Tenacidade à fratura por microdureza Vickers

Em geral, a tenacidade de um material pode ser definida como a sua capacidade em absorver energia até seu rompimento. Em particular, a tenacidade à fratura é uma medida da resistência do material à propagação de trincas. Eventualmente, a impressão do penetrador pode gerar microtrincas no material, que podem ser utilizadas para estimar a tenacidade à fratura do compacto. No caso da microdureza Vickers, podem surgir trincas nos vértices

da base quadrada da indentação, devido às tensões provocadas na superfície do compacto (figura 19)

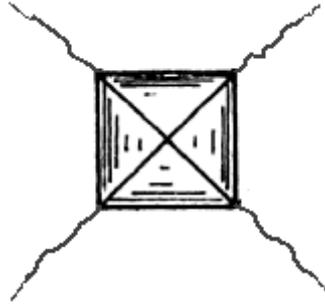


Figura 19: Microtrincas geradas no ensaio de microdureza.

Com a medida do comprimento de cada trinca, considerando o centro da impressão até o final da trinca, é possível estimar a tenacidade à fratura do compacto pelo método da microindentação, aplicando a seguinte equação [97]:

$$K_{IC} = \xi \left(\frac{E}{HV} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{F}{C^{3/2}} \right) \quad (12)$$

Onde

E = módulo de elasticidade (MPa)

HV = microdureza Vickers (MPa)

F = carga aplicada (N)

C = comprimento da trinca (m)

$\xi = 0,016$ é um coeficiente utilizado para materiais cerâmicos.

Nesse trabalho foi utilizado o microdurômetro da marca Shimadzu, tipo M, com uma ponteira Vickers incorporada, que permite aplicação de cargas de 50 gf até 1000 gf. As cargas aplicadas foram de 100 gf e 500 gf durante 15 s.

4.8 Análise térmica

Medidas de variação de massa das amostras em função da temperatura podem ser realizadas por análise térmica, que é uma técnica analítica destrutiva. Com a utilização de equipamentos específicos, que permitem o controle de atmosfera, uma pequena quantidade de massa da amostra, em geral, assumindo valores de até 20 mg, é possível aplicar um valor determinado de temperatura ou um intervalo de valores, com taxa de aquecimento programável. Com isso, pode-se conhecer em que intervalos de temperatura os componentes da amostra sofrem degradação, o que permite estabelecer, por exemplo, as temperaturas de calcinação para determinadas amostras. A apresentação dos resultados é feita, em geral, através de um gráfico, no qual o eixo vertical informa a massa ou o seu percentual e no eixo horizontal a temperatura [98].

Nesse trabalho, as análises térmicas foram conduzidas em atmosfera de argônio com a utilização do equipamento TGA-50 (Shimadzu), com taxa de aquecimento de 20 °C/min e fluxo de argônio (50 mL/min) atingindo a temperatura máxima de 800 °C, para a maioria das amostras. Mas também foram realizadas análises, sem qualquer tratamento térmico prévio, com amostras de ZrO_2 – sol-gel, ZrO_2 +NTC e NTC puros, nas mesmas condições supracitadas, mas mantendo a temperatura de 500 °C por 2 h.

5. Materiais e métodos, resultados e discussões

5.1 Dispersão dos nanotubos de carbono

Os NTCMPs utilizados neste trabalho possuem pureza maior que 95% com aglomerados na ordem de 100 μm e foram gentilmente cedidos pela Bayer Materials Science (Bayer Baytubes®). Os NTCMPs foram usados sem qualquer tipo de tratamento prévio.

Um dos desafios para a obtenção das amostras estudadas é a dispersão dos nanotubos de carbono em meio aquoso, devido ao seu caráter hidrofóbico. A utilização de surfactantes mostrou ser bastante eficiente para promover a dispersão dos NTCMPs em meio aquoso [99,100]. Isso se deve ao fato de que, de modo geral, um surfactante é caracterizado por moléculas anfifílicas, que podem mediar a interação entre materiais imiscíveis [101].

Foram utilizados, inicialmente, dois tipos de surfactantes sob forma de estearatos de sódio ($(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-\text{Na}^+)$) e de amônio ($(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-\text{NH}_4^+)$), produzidos no Instituto de Química da UFRGS. Em ambos os casos, a dispersão dos NTCMPs foi realizada em água deionizada, mantendo a concentração de 1 g/100 mL para os estearatos, apenas acrescentando quantidades diferentes de NTCMPs. As porcentagens em massa utilizadas dos nanotubos de carbono nas matrizes de zircônia estão compreendidas no intervalo de 0,003 a 5 %. Um terceiro tipo de estearato (DABCO)¹⁰ foi usado para realizar a dispersão dos nanotubos. Nesse caso, o meio líquido foi o álcool 1-propanol, que também demonstrou ser eficiente para promover essa dispersão, apesar de a dispersão ocorrer em um tempo superior aos outros dois estearatos. Um trabalho publicado recentemente na revista Langmuir [101], descreve os nossos resultados com este surfactante, evidenciando sua eficácia para a preparação de híbridos de $\text{ZrO}_2/\text{NTCMPs}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NTCMPs}$ pelo método sol-gel.

¹⁰ Molécula anfifílica desenvolvida no Instituto de Química – UFRGS [100].

O procedimento para a dispersão dos nanotubos de carbono tem início, em todos os casos, com a dissolução dos estearatos em água deionizada, mantendo agitação magnética e aplicação concomitante de temperatura de, aproximadamente, 50 °C por 3 horas. Em seguida, adiciona-se a quantidade predefinida de NTCMPs. As soluções contendo os NTCMPs permaneceram em torno de 20 horas em banho ultrassônico, em temperatura ambiente, até que a dispersão fosse visualmente homogênea. Foi possível verificar que, para os três tipos de estearatos, a dispersão dos NTCMPs foi bem sucedida. Além disso, não foi constatada nenhuma diferença entre as amostras que possa ser associada ao tipo de estearato usado. Por esse motivo e as razões relacionadas a seguir, o estearato de amônio foi o surfactante escolhido para prosseguir com a síntese das amostras:

- A temperatura para eliminar os componentes dos estearatos que podem ser determinadas a partir dos gráficos de análise térmica¹¹ mostrados na figura 20. O estearato de sódio se decompõe em duas regiões, indicando que o ácido esteárico não foi completamente complexado com sódio. A primeira região que ocorre entre 120 °C e 250 °C mostra a decomposição do ácido orgânico não complexado. A segunda região, que vai desde 400 °C a 520 °C, é devido à decomposição dos íons carboxilatos complexados. Para o estearato de amônio, há uma perda de massa significativa até 150 °C devido à decomposição do amônio, e uma segunda região, entre 150 °C e 250 °C, onde a perda de massa é devido à decomposição do íon carboxilato;

¹¹ Análise realizada com fluxo de 50 mL/min de argônio e limite de temperatura de 800 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min.

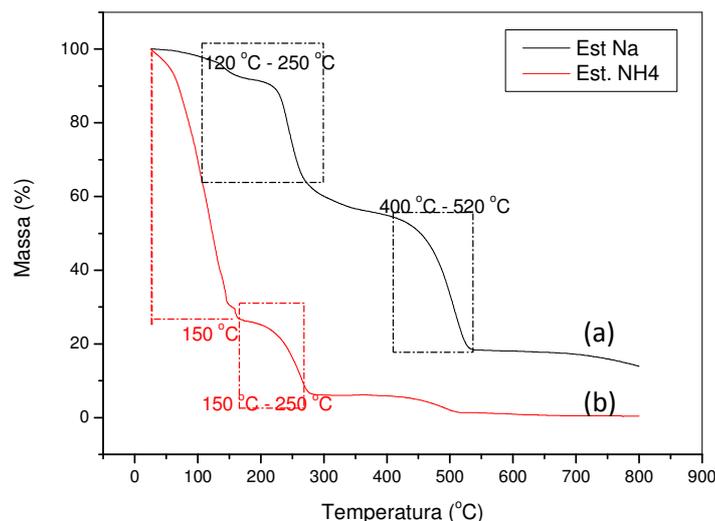


Figura 20: Curvas de análise térmica para os estearatos de (a) Na e (b) NH₄.

- A síntese sol-gel adotada contém mais água deionizada do que álcool, o que facilita a dispersão em água, com estearato de amônio, ao invés de usar o 1-propanol, no caso do DABCO;
- O estearato de amônio em água deionizada apresenta uma dispersão visualmente homogênea dos NTCMPs mais rapidamente do que com o estearato de DABCO em álcool.

A figura 21 mostra imagens do resultado da dispersão dos nanotubos em água pura e com os estearatos de sódio e amônio.

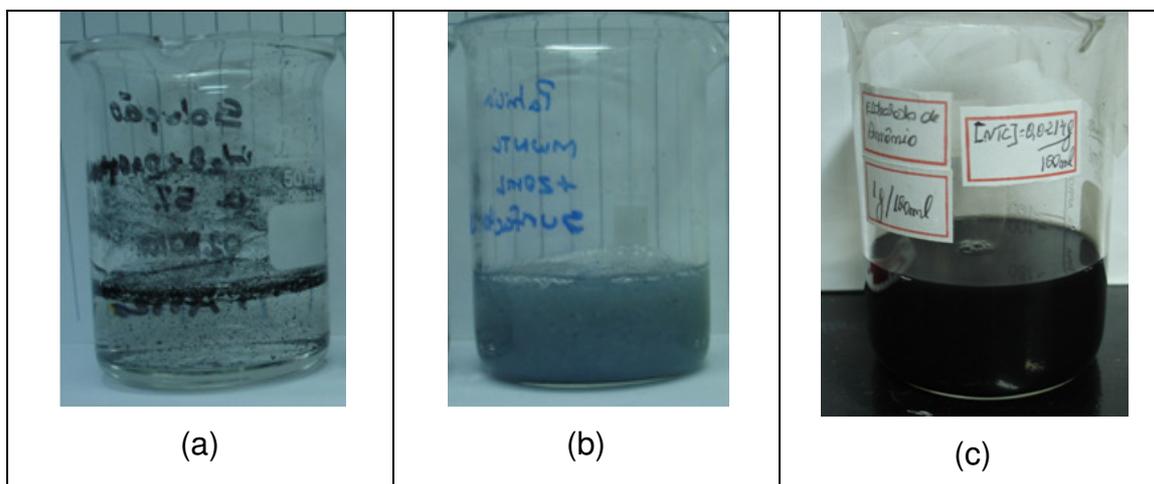


Figura 21: Dispersão dos NTCMPs (a) em água deionizada; (b) em água deionizada + estearato de sódio e (c) em água deionizada + estearato de amônio.

O caráter hidrofóbico dos nanotubos de carbono pode ser verificado na figura 21a, onde se pode observar a aglomeração dos NTCMPs. Nas figuras 21b e 21c, embora as concentrações sejam diferentes, é possível notar a eficiência dos estearatos utilizados para dispersar os NTCMPs em água

deionizada. A figura 22 apresenta imagens de MET onde se pode fazer uma observação mais elementar acerca da dispersão dos NTCMPs.

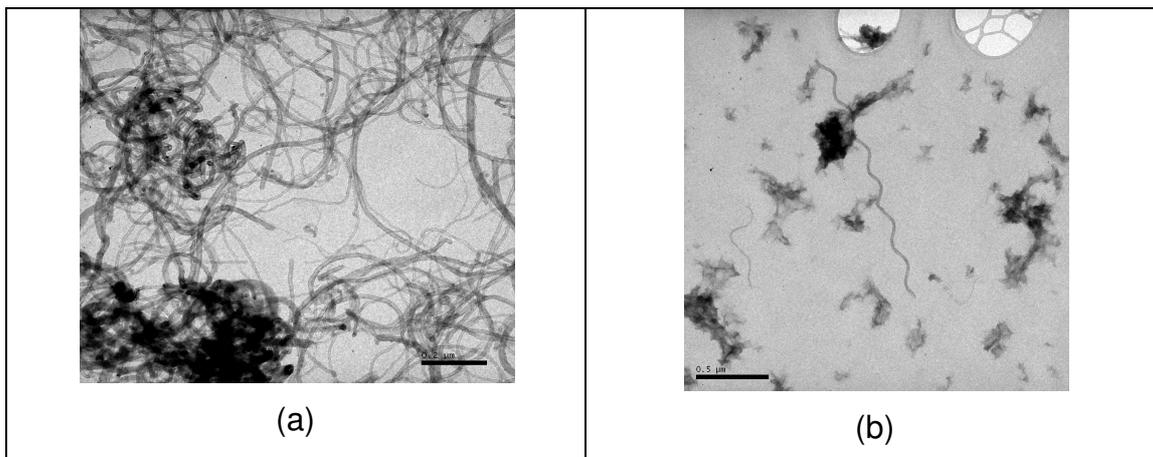


Figura 22: Imagens MET de (a) NTCMPs em água e (b) NTCMPs em água com estearato.

Quando colocados em água, os NTCMPs mantêm-se aglomerados (figura 22a). Entretanto, quando o surfactante é utilizado (figura 22b), pode-se observar NTCMPs isolados, o que representa, em um efeito total, a sua dispersão no meio aquoso. Isso ocorre, pois existem duas forças de repulsão que superam a força de Van der Waals que mantém os NTCMPs aglomerados:

- Força repulsiva estérica entre as moléculas do surfactante devido à interação física proveniente da interpenetração das camadas adsorvidas;
- Força repulsiva eletrostática devido à carga do segmento iônico da molécula do surfactante.

5.2 Síntese do híbrido ZrO_2 /NTCMPs

Identificação das amostras

Com o intuito de distinguir as amostras, foi elaborada a tabela 3 que apresenta a nomenclatura das amostras produzidas com suas respectivas quantidades de NTCMPs, que foram obtidas através da manipulação da concentração de nanotubos nas soluções com os estearatos onde foram realizadas as suas dispersões.

AMOSTRAS	NTCMPs (wt.%)
A	0
B	0,003
C	0,005
D	0,006
E	0,04
F	0,5
G	1,0
H	3,0
I	5,0

Tabela 3: Definição das amostras sintetizadas.

A nomenclatura adotada para a identificação das amostras foi definida de acordo com o seguinte modelo:

$$\alpha T \beta$$

onde

α - Identificada de acordo com a primeira coluna da tabela 3;

T – é a temperatura do tratamento térmico do pó, que assume os valores: 3 (300 °C) ou 5 (500 °C);

β – pó (P) ou compacto (C);

Exemplo:

A3P – pó de zircônia pura calcinado em 300 °C;

A3C – compacto produzido deste pó.

No caso de compactos que receberam tratamento térmico a 500 °C, o número 5 é adicionado no final da nomenclatura: A3C5 – compacto tratado em 500 °C, que fora obtido de um pó calcinado em 300 °C.

Para compactos produzidos sob alta pressão e alta temperatura, a nomenclatura segue a mesma lógica, apenas adicionando a letra “T” no final da sigla: A5CT – compacto de ZrO₂ pura obtido a partir do pó tratado em 500 °C, com aplicação concomitante de pressão e temperatura. Como será explicado mais adiante, a temperatura aplicada durante os processamentos foi uma constante.

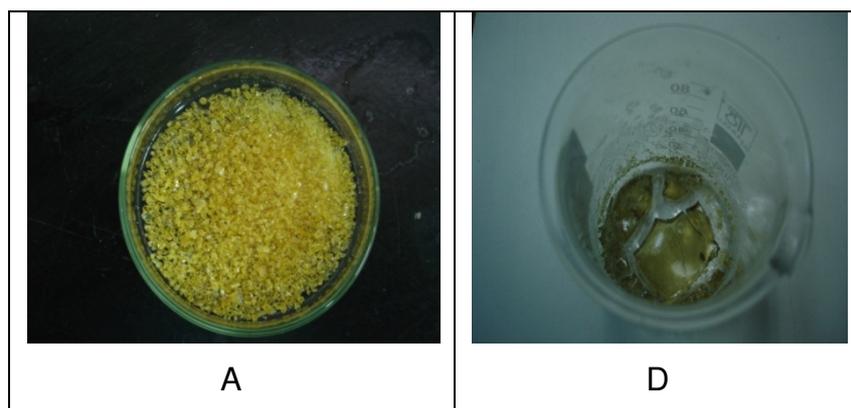
A síntese das amostras pelo método sol-gel consistiu na mistura de 5,0 mL propóxido de zircônio (IV) (Sigma-Aldrich, 70 wt.% in 1-propanol), 0,75 mL

de acetilacetona (Sigma Aldrich, 99+%) e 2,75 mL de água deionizada contendo o estearato e os NTCMPs previamente dispersos. Essas soluções foram misturadas e mantidas em agitação magnética durante, aproximadamente, 40 minutos, quando ocorre a gelificação visualmente homogênea. A figura 23 apresenta o gel formado durante a síntese da amostra com 5 % de NTCMPs em massa, que contém a maior quantidade de NTCMPs, onde podemos verificar que há boa homogeneidade do material.



Figura 23: Gel obtido na síntese para uma amostra com previsão de 5 wt% de NTCMPs.

O gel formado é mantido em repouso, em temperatura ambiente, durante uma semana para secagem. A figura 24 apresenta algumas imagens dos xerogeis obtidos após a secagem do gel, onde podemos verificar que a homogeneidade se mantém para diferentes amostras, identificadas pelas letras A, D, E e I, de acordo com a tabela 3.



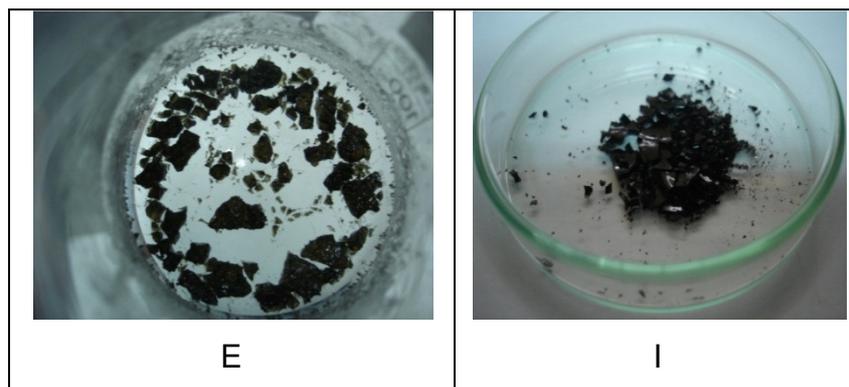
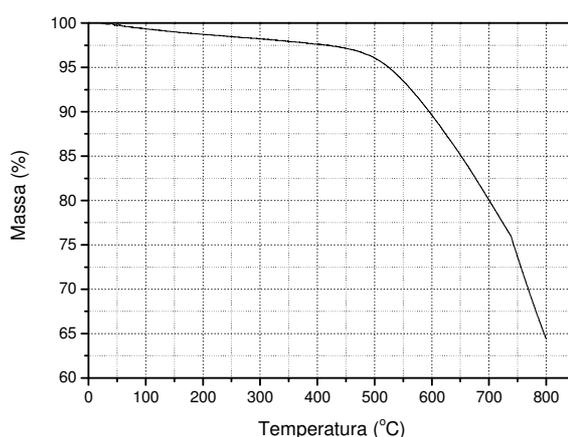


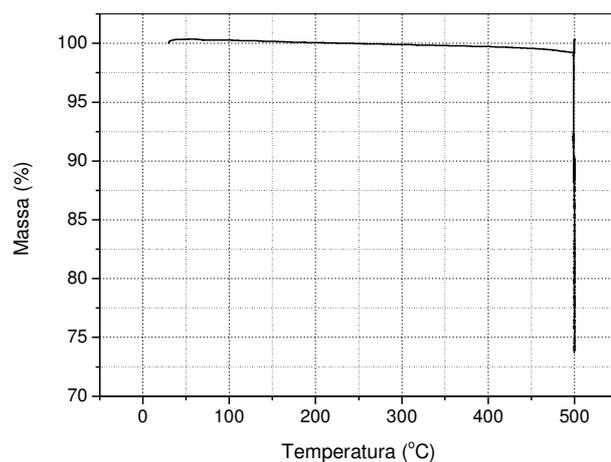
Figura 24: Xerogeis de algumas amostras produzidas.

5.3 Tratamentos térmicos e análise dos pós

Após a secagem do gel, o material foi cominuído em almofariz de ágata e os pós foram tratados em temperaturas de 300 °C e 500 °C por duas horas, a fim de eliminar os componentes orgânicos da síntese. As temperaturas de calcinação foram definidas a partir de análises térmicas realizadas, inclusive, com os nanotubos de carbono. Essas análises foram conduzidas utilizando fluxo de argônio de 50 mL/min e limite de temperatura de 800 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min. Também foi realizada uma análise da estabilidade térmica dos NTCMPs mantendo a temperatura de 500 °C por 2 h. As figuras 25 e 26 mostram as análises térmicas, que foram conduzidas em atmosfera de argônio, para os nanotubos de carbono e para a amostra de zircônia.



(a)



(b)

Figura 25: Análise térmica para os NTCMPs (a) 25°C a 800 °C e (b) 500 °C por 2 h.

A partir do gráfico da figura 25a, verifica-se que ocorre uma forte degradação dos NTCMPs em temperaturas acima de 500 °C, que é compatível com dados da literatura [60]. Quando a temperatura de 800 °C é alcançada, verifica-se que ainda permanece 65 % da massa inicial, que pode ser atribuída às impurezas existentes nas amostras, mas, principalmente, à presença de nanotubos de carbono, indicando boa estabilidade térmica. Na figura 25b a análise é conduzida mantendo a temperatura de 500 °C por 2 h, onde se constata uma redução da massa de aproximadamente 25 % do seu valor inicial.

A figura 26 apresenta a curva termogravimétrica para a amostra de zircônia sem NTCMPs e sem qualquer tratamento prévio, ou seja, é uma amostra obtida diretamente da síntese sol-gel.

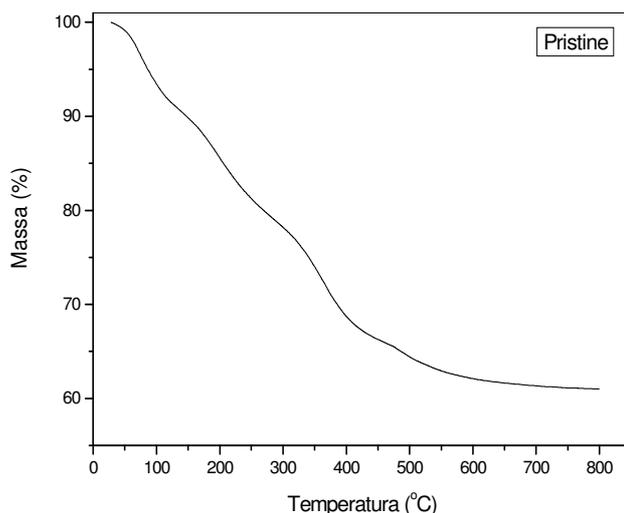


Figura 26: Análise térmica da amostra de ZrO_2 – sol-gel, sem NTC.

Na curva termogravimétrica para a ZrO_2 – sol-gel (figura 26), constata-se que em torno de 50 °C até 200 °C, ocorre redução de massa, devido a eliminação da água e dos solventes utilizados na síntese. A porção orgânica é eliminada entre 200 °C e 500 °C, intervalo no qual acontecem, simultaneamente, as reações de desidroxilação para formar o óxido de zircônio. Contudo, a fim de garantir a obtenção de amostras amorfas, elas foram inicialmente calcinadas em 300 °C por 2 h [1,102].

Com base nesses resultados, especialmente ao fato da degradação dos nanotubos mostrados na figura 25b, também foram realizadas análises térmicas com amostras de ZrO_2 – sol-gel (pristine) e com outra contendo 1 % de NTCMPs na matriz, mantendo a temperatura de 500 °C por 2 h, a fim de aclarar acerca da estabilidade térmica dos nanotubos na matriz cerâmica. A figura 27 apresenta as curvas para estas análises.

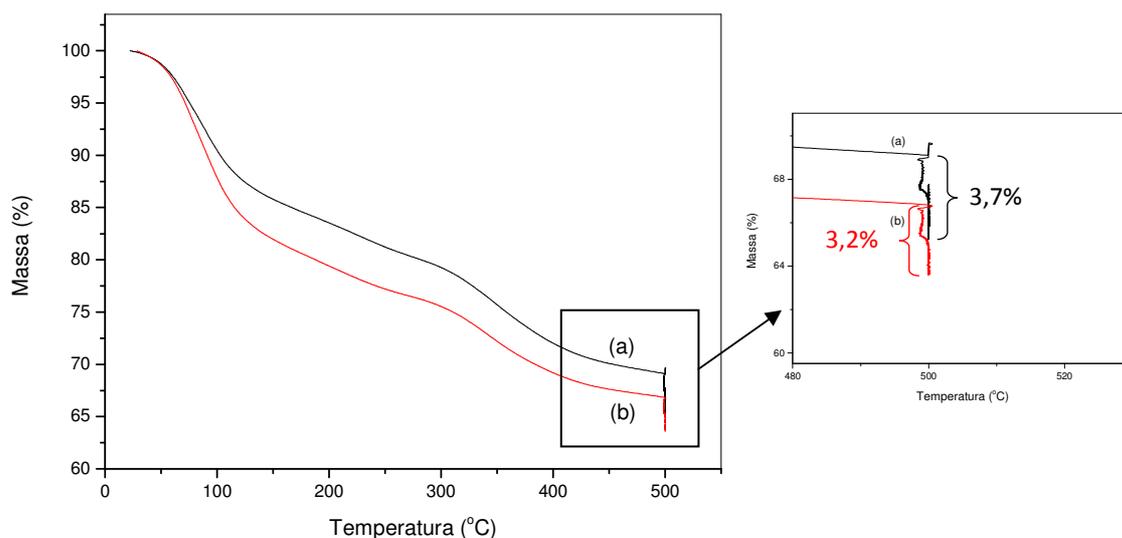


Figura 27: Análise térmica para (a) ZrO₂ - pristine e (b) ZrO₂ com 1% de NTCMPs.

Como esperado, os perfis das curvas são semelhantes com a da figura 26 até a temperatura de 500 °C, e podemos considerar o mesmo processo de variação da massa descrito anteriormente (figura 26). A diferença observada entre as curvas é devido à maior umidade da amostra da curva (b), que sofre a maior redução de massa até próximo a 100 °C. Para temperaturas entre 100 °C e 500 °C, as curvas são paralelas, indicando que ambas reduzem a massa na mesma proporção, cuja variação está relacionada a eliminação dos componentes orgânicos da síntese. A redução de massa que ocorre em 500 °C durante 2 h é praticamente a mesma em ambas as amostras. A pequena diferença observada (0,5%) entre as curvas, apesar de também poder ser associada às flutuações durante a coleta de dados, não permite dizer que ocorre significativa degradação dos NTCMPs, pois a que mais sofreu redução foi a amostra sem nanotubos. Portanto, é possível considerar que a matriz de zircônia, e conforme será mostrado mais adiante por MET, atua como uma “capa protetora” para os nanotubos de carbono durante os tratamentos térmicos dos pós em 500 °C por 2 h, garantindo que a quantidade prevista na amostra final seja mantida com boa aproximação.

A utilização da difração de raios X permitiu identificar as fases dos pós produzidos e tratados em diferentes temperaturas. A DRX foi realizada com o difratômetro Siemens D-500, com fonte de radiação Cu-K α e comprimento de onda de 0,15418 nm, no intervalo angular compreendido entre 10 $^\circ$ a 100 $^\circ$ (2 θ), com incrementos de 0,05 $^\circ$.

Foram identificadas as fases amorfa (figura 28) e tetragonal (figura 30). Todos os pós tratados a temperatura de 300 $^\circ$ C por 2 h, em ar, mantêm-se na fase amorfa, conforme mostrado na figura 28, para algumas dessas amostras, com suas respectivas quantidades de NTCMPs.

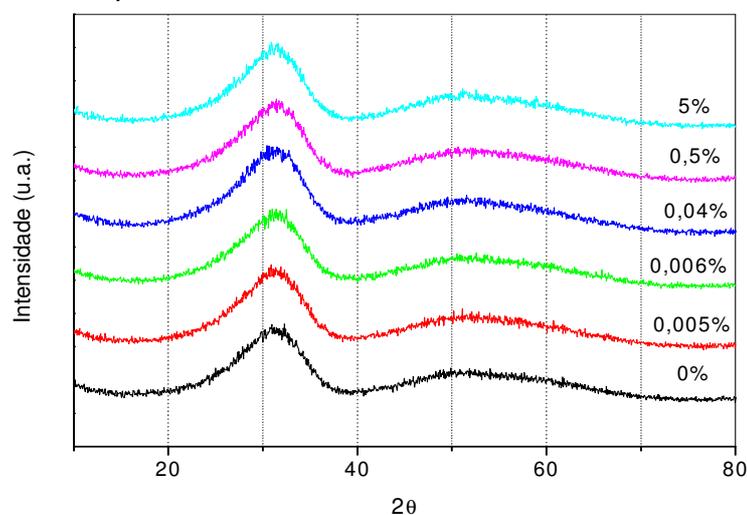


Figura 28: Difratoograma de raios X de pós amorfos calcinados em 300 $^\circ$ C por 2 h.

A figura 29 apresenta um difratograma de raios X dos NTCMPs puros para comparação, onde se observa o pico de difração centrado entre 25 e 26 graus, conforme observado por Wang [103].

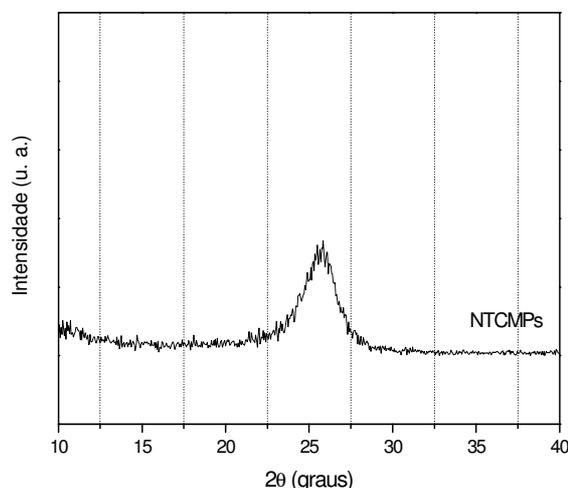


Figura 29: Difratoograma de raios X para os NTCMPs puros.

Os pós que foram tratados em 500 °C, por duas horas, apresentaram a transformação para a fase tetragonal (JCPDS 010-70-7302). A figura 30 mostra um difratograma de raios X de algumas amostras que receberam esse tratamento térmico.

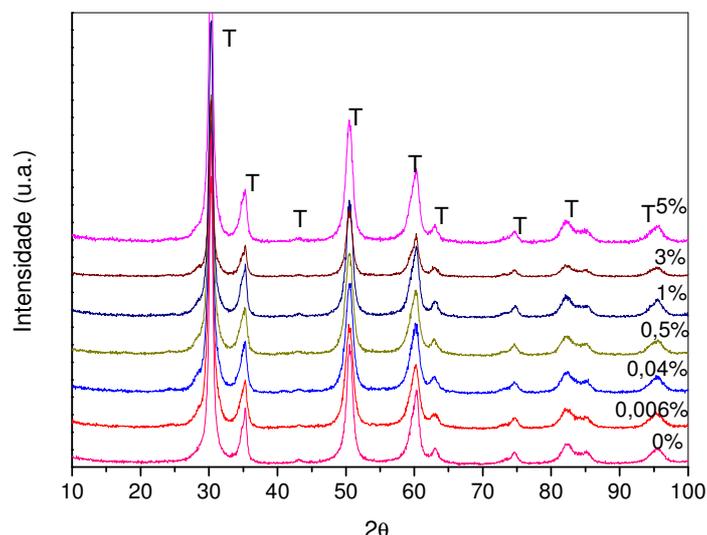


Figura 30: Fase tetragonal exibida em pós tratados em 500 °C por 2 h, com as respectivas porcentagens de NTCMPs.

O fato de que o pico de difração associado aos NTCMPs (figura 29) não ser observado em nenhum dos difratogramas dos híbridos da figura 30, é um indicador da boa dispersão desses nanotubos na matriz cerâmica. Apesar de a fase tetragonal, em pressão atmosférica, ser estável em alta temperatura, constata-se sua formação em tratamentos térmicos iniciados em 400 °C, que é um efeito associado ao tamanho nanométrico do grão [1,17]. Esse resultado já é sugerido pela largura dos picos no difratograma - quanto maior a largura, menor é o tamanho do grão [84]. Assim sendo, foram feitas estimativas do tamanho médio dos grãos de amostras cristalinas a partir da largura à meia altura do pico cristalino mais intenso, descontando a linha experimental, aplicando a equação de Scherrer. A tabela 4 apresenta os valores para o tamanho de grão. O valor para o tamanho médio dos grãos é de 21 ± 3 nm.

Amostras	Wt% de NTCMPs	Tamanho de grão (nm)	Média (nm)
A5P	0	25	21 ± 3
B5P	0,003	22	
D5P	0,006	17	
E5P	0,04	18	
F5P	0,5	18	
G5P	1	22	
H5P	3	25	
I5P	5	20	

Tabela 4: Tamanho de grão para algumas amostras.

A medida dos espectros de absorção no infravermelho por transformada de Fourier foi realizada utilizando o espectrômetro Bomem MB série 100 com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras em reflectância difusa. Também foram realizadas medidas com 1000 varreduras, com o intuito de melhorarmos a resolução dos gráficos, mas sem resultados satisfatórios. A figura 31 mostra o espectro infravermelho de algumas amostras, onde se pode observar várias bandas de absorção entre 400 e 4000 cm^{-1} . A absorção associada ao intervalo $3000\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída às vibrações do grupo O-H enquanto que as bandas em torno de 800 cm^{-1} podem ser atribuídas às ligações Zr-O [52], cujo estreitamento ocorrido nos pós calcinados em $500 \text{ }^\circ\text{C}$ é uma característica da formação da fase cristalina. A identificação das bandas em $1455\text{-}1457 \text{ cm}^{-1}$ e $1560\text{-}1563 \text{ cm}^{-1}$, não está bem esclarecida na literatura, pois alguns autores atribuem essas bandas às vibrações de estiramento simétricas e assimétricas dos grupos COO, enquanto que as bandas em 1560 cm^{-1} também são atribuídas às ligações Zr-O-C. Apesar disso, essas bandas são indicativas de que componentes orgânicos ainda permanecem na amostra após o tratamento térmico, da mesma forma que os grupos O-H [104-107].

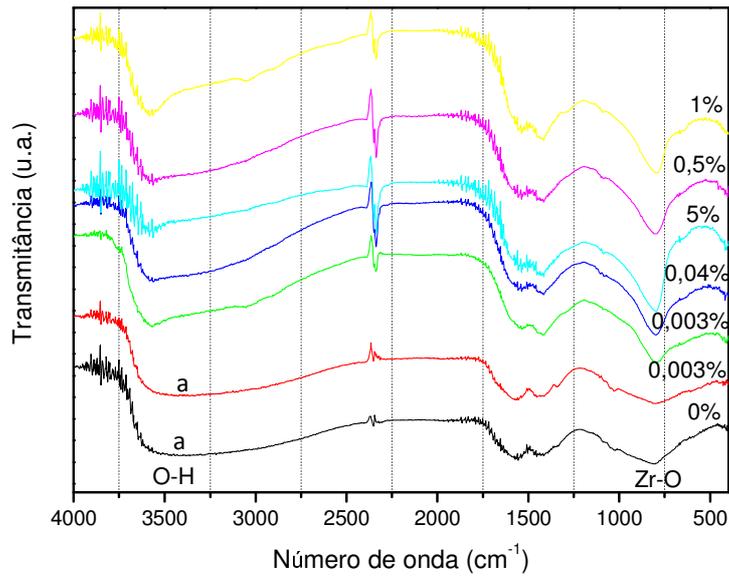


Figura 31: Espectros de absorção no infravermelho dos pós de algumas amostras calcinadas por 2 h - (a) 300 °C e demais a 500 °C.

A análise por microscopia eletrônica de transmissão foi realizada utilizando os microscópios JEOL - JEM 1200ExII e JEM 2010, operando em 120 kV e 200 kV, respectivamente. Ambos disponíveis no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS, com os quais foi possível observar a disposição dos NTCMPs na matriz cerâmica e a morfologia do material produzido. Ademais, também foram feitas imagens de MET apenas dos NTCMPs, apresentados na figura 32, onde é possível estimar o diâmetro dos nanotubos em torno de 20 nm.

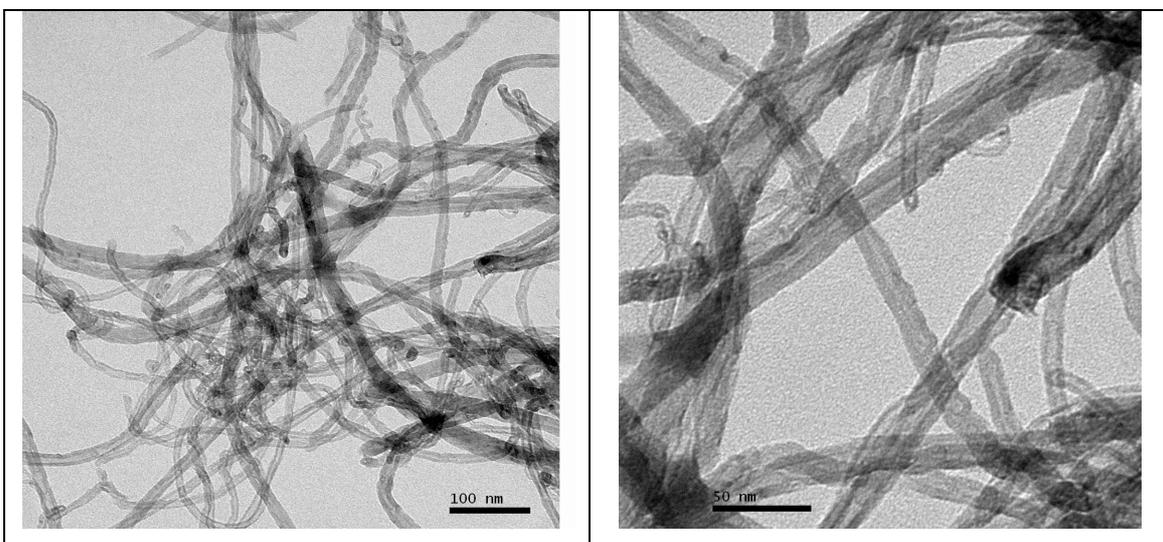
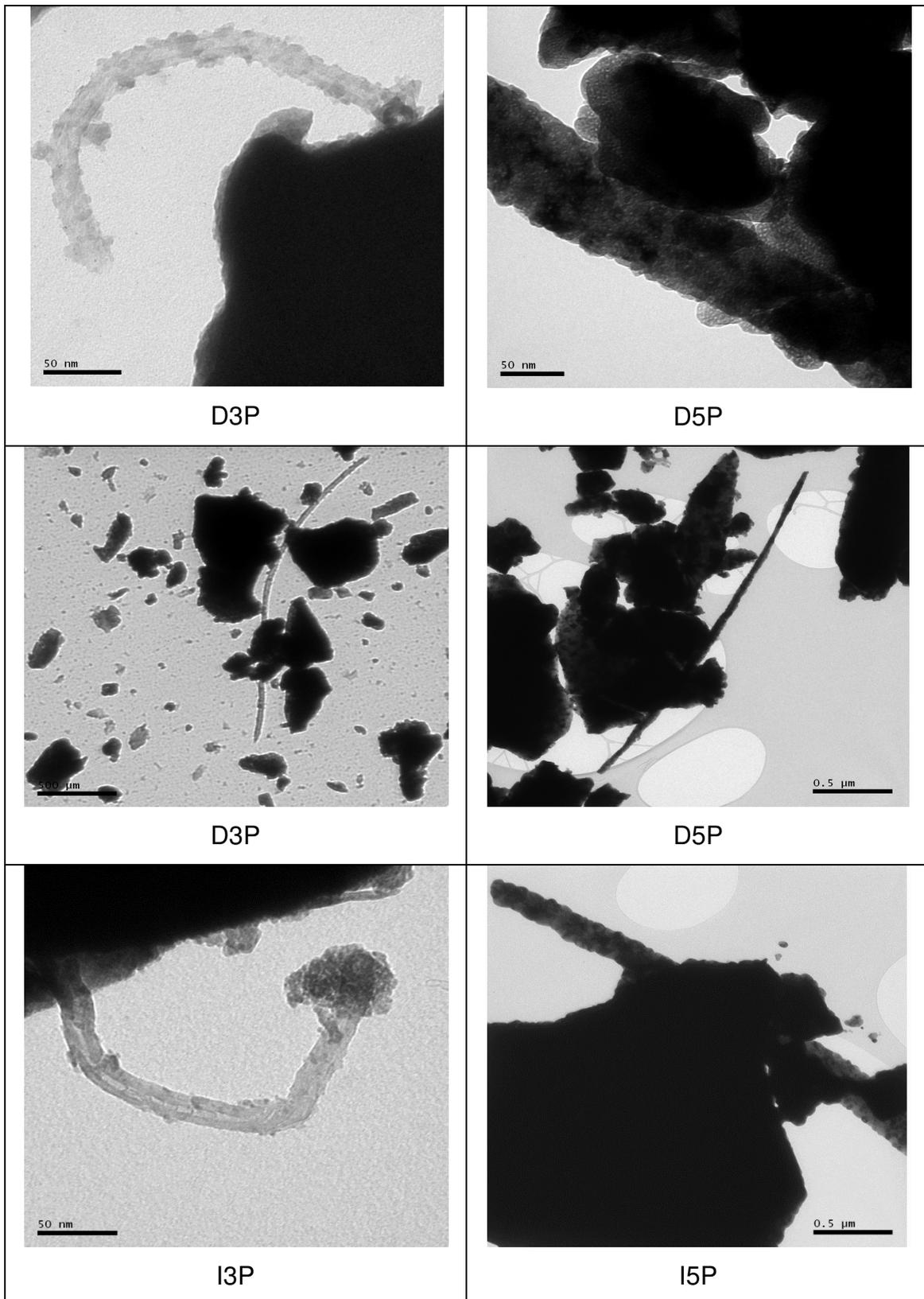


Figura 32: Imagens de MET dos NTCMPs puros.

Na figura 33, estão apresentadas algumas imagens por MET de pós calcinados a 300 °C e 500 °C por duas horas, onde se pode visualizar os nanotubos e a matriz de zircônia.



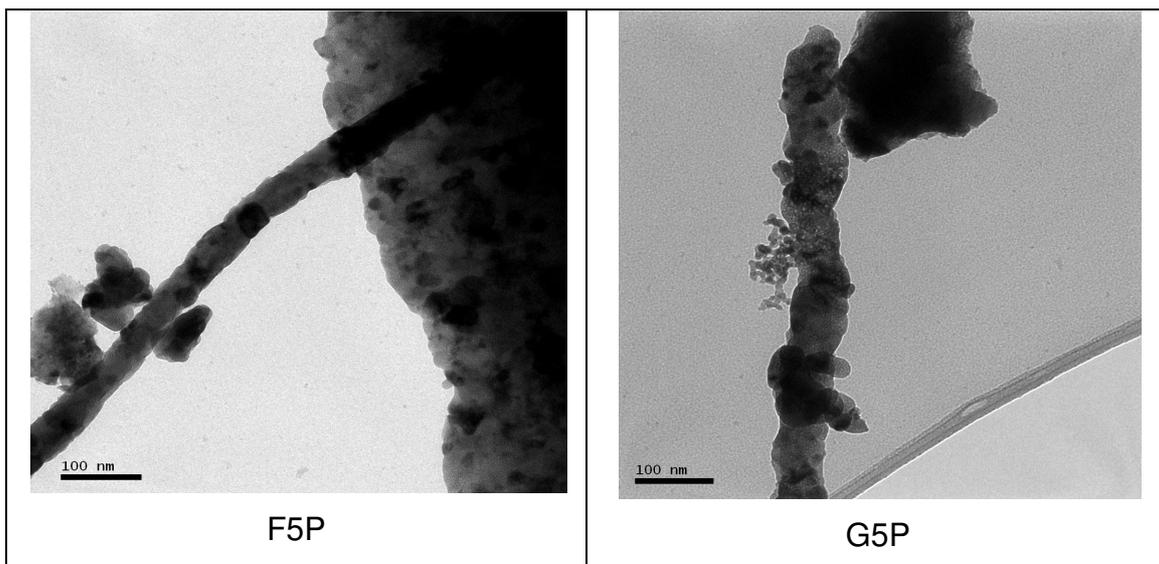


Figura 33: MET de pós calcinados em 300 °C e 500 °C por 2 h.

Com exceção das imagens das amostras F5P e G5P, calcinadas em 500 °C e que apresentam a fase tetragonal, localizadas na última linha da figura 33, as micrografias situadas à esquerda correspondem a amostras calcinadas a 300 °C, que são amorfas, enquanto que à direita são as mesmas amostras, mas tratadas em 500 °C, que também apresentam a estrutura cristalina da fase tetragonal. As imagens sugerem que a interação dos NTCMPs é mais efetiva em amostras cristalinas, onde aparecem nanotubos totalmente cobertos pela matriz, cuja cristalização ocorre orientada devido à morfologia dos nanotubos de carbono. Esse comportamento está de acordo com a literatura, pois a nucleação¹² e o crescimento de cristais ocorrem, preferencialmente, em heterogeneidades do material [38,52].

As imagens de MEV foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico JEOL JSM 5800, operando em 10 kV, disponível no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS. A partir dessas imagens foi possível obter apenas poucas informações qualitativas acerca da forma e a distribuição das partículas e dos aglomerados presentes nos pós. A figura 34 mostra algumas imagens de MEV para alguns pós tratados termicamente.

¹² Nesse caso, nucleação heterogênea.

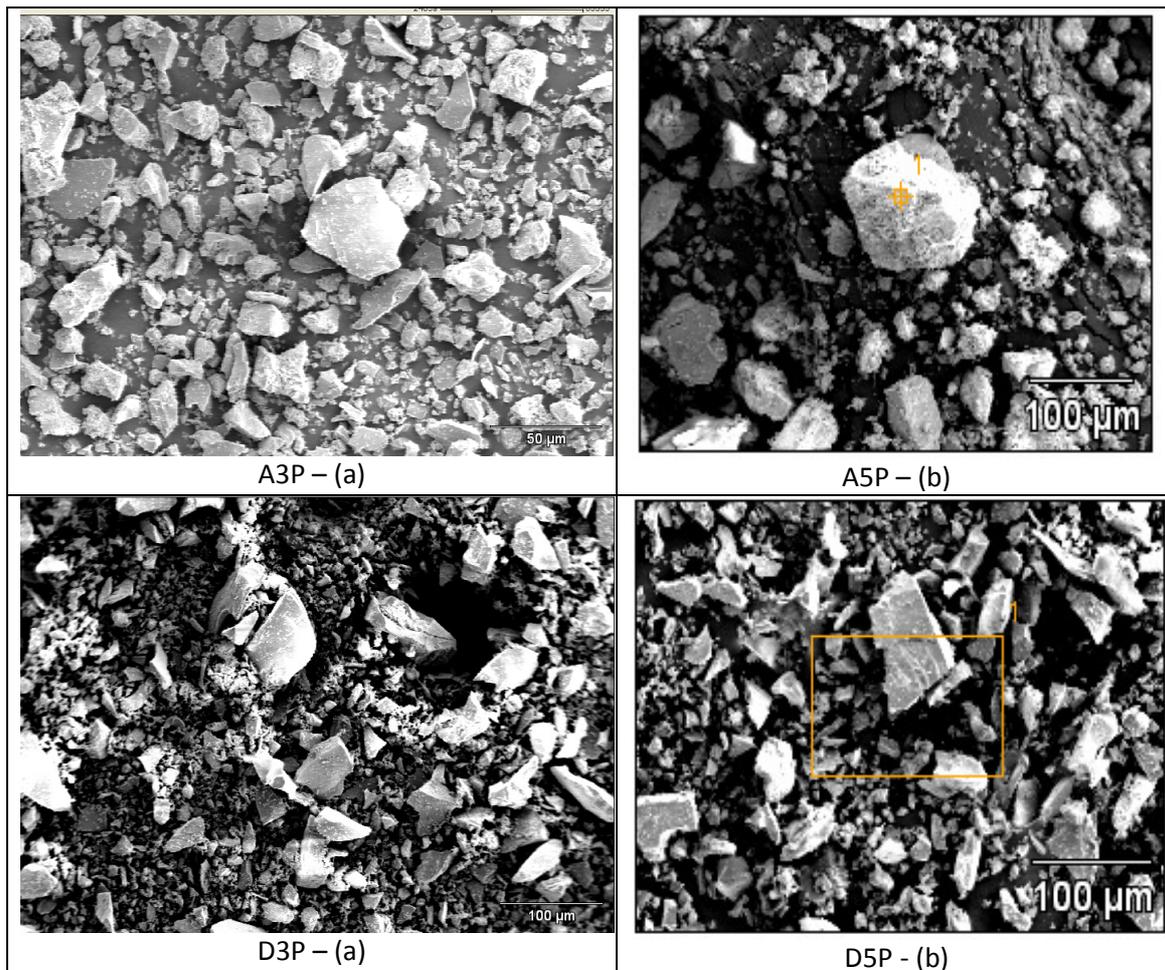


Figura 34: Micrografias de pós tratados a (a) 300 °C e (b) 500 °C por 2 h.

São imagens de zircônia pura (A3P e A5P) e do híbrido com 0,006 % de NTCMPs (D3P e D5P). Em todos os casos observados, a morfologia da distribuição das partículas e dos aglomerados é semelhante e há ausência de aglomerados com forma poligonal bem definida, que pode ser um indicativo de que estes aglomerados não possuem resistência mecânica suficiente para se manterem íntegros durante o processamento dos pós, não prejudicando, portanto, a compactação das amostras [108]. Contudo, o MEV não forneceu informações mais relevantes e, portanto, a técnica não foi mais explorada, devido, inclusive, às limitações do microscópio usado para a escala necessária destas amostras.

5.4 Processamentos em alta pressão em temperatura ambiente

5.4.1 Análise dos compactos

Após os tratamentos térmicos e caracterizações dos pós, estes foram compactados, em temperatura ambiente, durante cinco minutos, com o intuito de obter compactos íntegros e densos. A figura 35 apresenta as imagens de algumas amostras compactadas a 7,7 GPa, que foram embutidas em resina para posterior polimento e medidas de dureza e tenacidade à fratura.

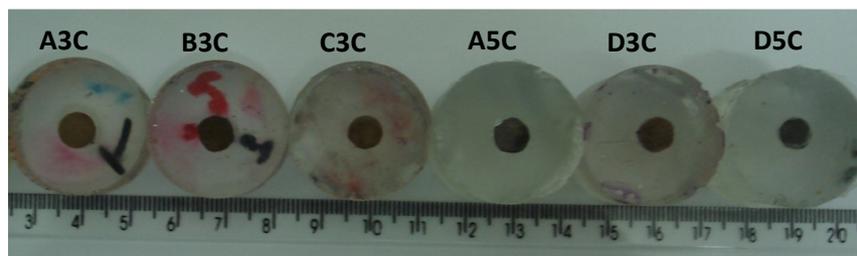


Figura 35: Amostras compactadas a 7,7 GPa por cinco minutos, em temperatura ambiente.

Após o processamento dos pós em alta pressão, as amostras compactadas também foram caracterizadas por difração de raios X. As figuras 36 e 37 apresentam os difratogramas de algumas dessas amostras.

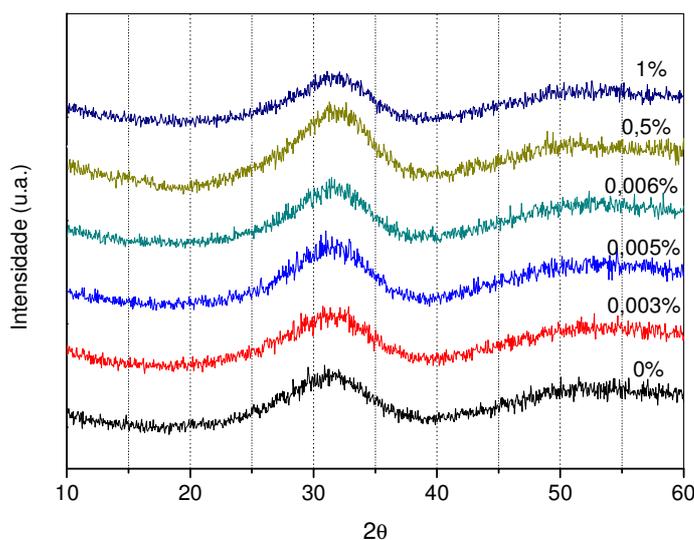


Figura 36: Difratoograma de compactos amorfos com as respectivas quantidades de NTCMPs.

Os compactos produzidos a partir dos pós amorfos, calcinados em 300 °C por duas horas, permaneceram na mesma fase e íntegros para valores de até 1% de NTCMPs. Para as quantidades de 3 e 5% de NTCMPs, houve fragmentação dos compactos.

Por outro lado, quando a temperatura de calcinação dos pós é de 500 °C, formando a fase tetragonal (JCPDS 010-70-7302), a pressão induz o surgimento da fase monoclinica (JCPDS 36-0420), estável à temperatura ambiente, resultando em compactos com polimorfismo cristalino. O difratograma desses compactos está mostrado na Figura 37.

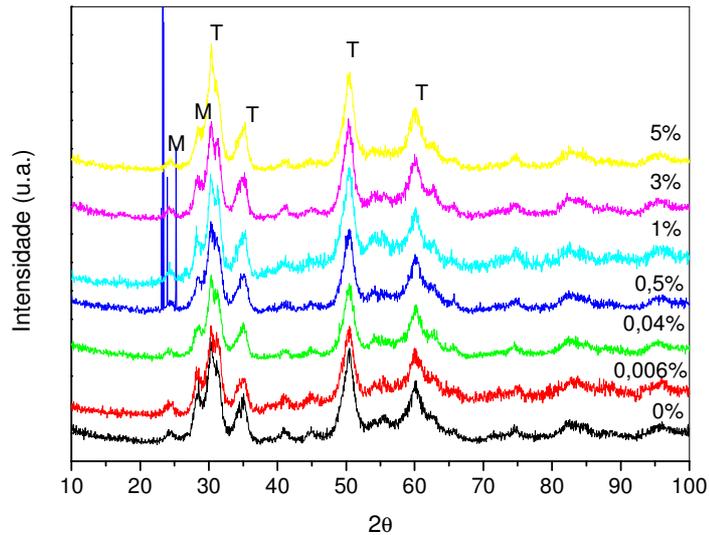


Figura 37: Difratograma de compactos cristalinos com as respectivas quantidades de NTCMPs.

A importância de obter compactos com o estabelecimento de apenas uma fase está associada ao fato de que a composição de fases cristalinas pode influenciar as propriedades mecânicas do material, em particular para a transformação de fase tetragonal-monoclínica na ZrO_2 que, devido a sua natureza martensítica, conforme já mencionado, é usada como uma forma de aumentar a tenacidade à fratura de compactos cerâmicos, mas também torna a utilização da zircônia pura inviável, devido ao surgimento de trincas, que fragilizam a ZrO_2 . Portanto, essa composição de fases cristalinas torna-se uma variável adicional indesejável, ou seja, além da quantidade de NTCMPs. Por esse motivo, procuramos uma forma de obter, nesta etapa do trabalho, os compactos híbridos ZrO_2 /NTCMPs de maneira que apenas a fase tetragonal fosse mantida.

Como as transformações de fase estão associadas aos parâmetros termodinâmicos, analisamos, inicialmente, duas amostras alterando o tempo de calcinação do pó e reduzindo o valor da alta pressão. As figuras 38 e 39 apresentam os difratogramas de raios X dessas amostras.

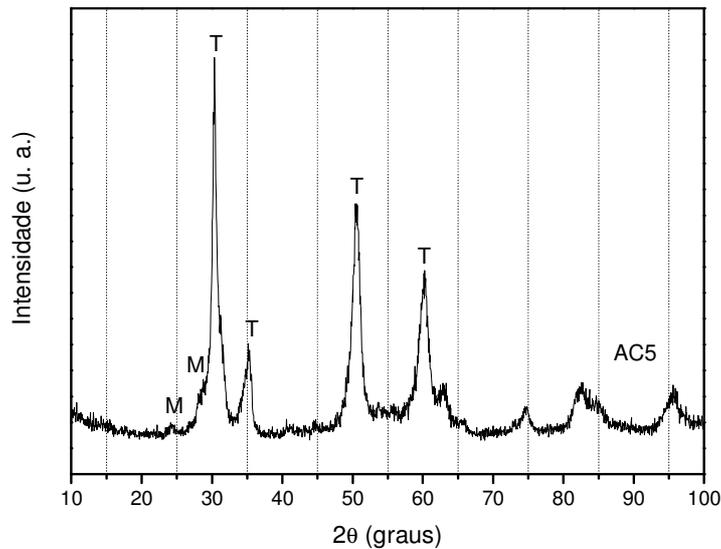


Figura 38: Difratoograma do pó de ZrO_2 pura tratado em $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h e processado a 2,5 GPa.

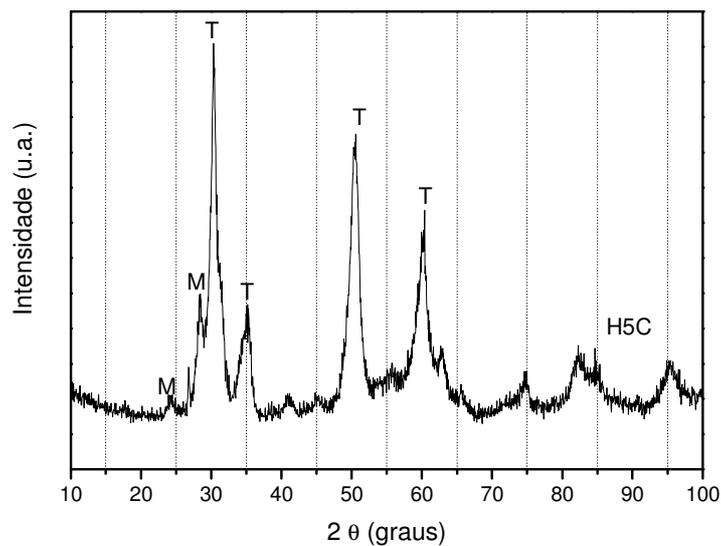


Figura 39: Difratoograma de um híbrido cujo pó foi tratado em $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h e processado a 7,0 GPa.

Em ambos os casos, pode-se constatar que permanece o crescimento da fase monoclinica. Ademais, a amostra A5C (figura 38) processada em 2,5 GPa resultou em um compacto nitidamente frágil ao polimento. Outro procedimento adotado, foi o de realizar um processo semelhante à sinterização submetendo os compactos amorfos a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h, em ar. Dessa maneira, foi possível obter compactos de zircônia pura e híbridos com apenas a formação da fase tetragonal (figura 40).

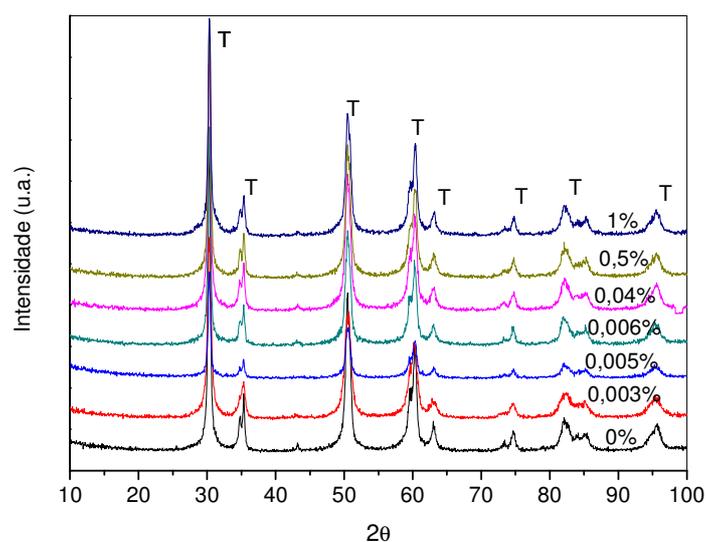


Figura 40: Compactos amorfos tratados em 500 °C por 3 h.

Na tabela 5 estão relacionados os valores do tamanho de grão para estes compactos contendo até 1 % de NTCMPs. Como esperado, o tratamento térmico promoveu um aumento no tamanho de grão, mas a matriz cerâmica do material resultante permanece nanométrica.

Amostras	Wt% de NTCMPs	Tamanho de grão (nm)	Média (nm)
A3C5	0	40	36 ± 6
B3C5	0,003	22	
C3C5	0,005	40	
D3C5	0,006	35	
E3C5	0,04	33	
F3C5	0,5	39	
G3C5	1	39	

Tabela 5: Tamanho de grão de compactos na fase tetragonal.

A determinação da densidade aparente das amostras foi realizada através do método da picnometria, descrito anteriormente, que consistiu em vinte medidas cuidadosas da massa do picnômetro com e sem água deionizada e a amostra.

As figuras 41 e 42 mostram os gráficos para as densidades em função das quantidades de NTCMPs, para os compactos obtidos de pós amorfos e que, em seguida, foram tratados em 500 °C por três horas. No gráfico da figura

41 as amostras são todas amorfas e a densidade inicia com um valor máximo (ZrO_2 pura), atinge um mínimo com a amostra C3C (0,005 wt%), mas ocorre um acréscimo à medida que a quantidade de NTCMPs é aumentada, atingindo um valor máximo e superior ao da ZrO_2 pura, para o compacto com 1 % de NTCMPs - os compactos com 3% e 5% de NTCMPs se fragmentaram justamente durante a picnometria. Dessa maneira, o incremento na quantidade de nanotubos parece não prejudicar a compactação dos híbridos amorfos, para maiores valores de concentração, mas até o limite de 1 %. Considerando, ainda, o gráfico da figura 41, pode-se supor que o fato de haver aumento da densidade dos compactos amorfos, com o incremento da quantidade de nanotubos, é um indício de que os NTCMPs interagem com a matriz cerâmica, de modo a promover a aproximação dos grãos, como se estivessem ligando mecanicamente diferentes partes da matriz. A figura 42 apresenta os valores da densidade para os mesmos compactos, mas tratados em 500 °C por 3h, que resultam na fase tetragonal.

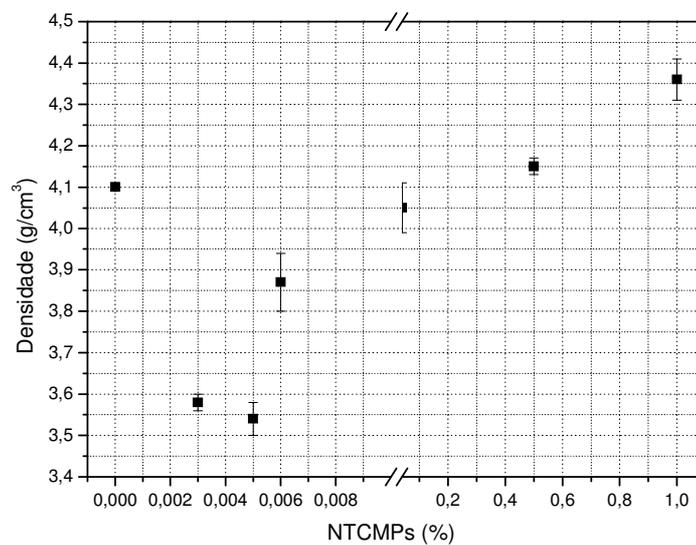


Figura 41: Densidade de compactos obtidos de pós amorfos.

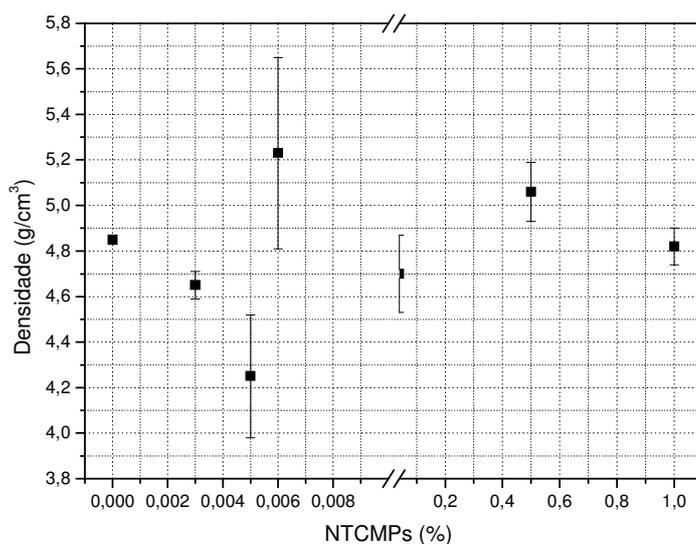


Figura 42: Densidade dos compactos tratados em 500 °C por 3 h obtidos a partir de pós amorfos.

A aplicação da temperatura favoreceu o aumento no valor das densidades para todos os compactos, como já era esperado, ocorrendo, em média, um acréscimo de 21,6 %. Esse incremento nas densidades está associado ao fato de que tratamentos térmicos, em geral, desencadeiam o acréscimo no tamanho de grão, em um processo difusivo, preenchendo os espaços vazios, promovendo a redução da porosidade interna. Entretanto, ao contrário dos compactos amorfos, as densidades da zircônia pura e do híbrido com 1 % de NTCMPs aproximam-se do mesmo valor (4,83 g/cm³), que sofrem um acréscimo de 18% e 10%, respectivamente. Esse resultado sugere que a interação entre os nanotubos de carbono e a matriz cerâmica amorfa é fraca e é prejudicada pela aplicação da temperatura, fato que está, possivelmente, relacionado à diferença de condutividade térmica entre esses materiais. A amostra com 0,006 % apresenta o valor mais elevado para a densidade de, aproximadamente, 5,2 g/cm³, mas o intervalo de sua incerteza não pode garantir uma diferença significativa em relação a ZrO₂ pura e com 1 % de nanotubos de carbono. As quantidades de 0,003 e 0,005 % permanecem com a mesma tendência anterior, isto é, manterem-se com densidades menores que a ZrO₂ pura.

No gráfico da figura 43 são apresentadas as densidades dos compactos obtidos de pós cristalinos (fase tetragonal), onde se pode observar um acréscimo da densidade partindo da zircônia pura, mas ocorre a redução do seu valor, quando há um incremento na quantidade de NTCMPs, no intervalo de baixas concentrações. A redução na densidade dos híbridos é um resultado esperado, em todos os casos, pois a densidade dos NTCMPs é menor ($\sim 2,0 \text{ g/cm}^3$) [62] que a densidade da zircônia. Dessa maneira, poder-se-ia esperar compactos com as densidades reduzidas na medida em que a quantidade de nanotubos fosse incrementada. Entretanto, compactos obtidos de pós cristalinos, com quantidades de NTCMPs a partir de 0,5 %, apresentaram densidades maiores que a ZrO_2 pura obtida nas mesmas condições, além de se manterem mais íntegros durante os procedimentos manuais, como desbastes e polimentos, quando também são comparadas com os compactos de baixa concentração de nanotubos. Esse aumento aparente da resistência mecânica dos compactos cristalinos com as maiores quantidades de NTCMPs pode ser traduzido, ainda que parcialmente, pela tendência em ocorrer a redução da incerteza na medida das densidades dessas amostras, como pode ser visualizado no gráfico da figura 43. Comparando, ainda, os gráficos das figuras 42 e 43, pode-se constatar que a densidade da zircônia pura não sofreu alterações significativas, mas, em ambos os gráficos, as maiores densidades estão atribuídas aos compactos que possuem de 0,5% a 5% em massa de NTCMPs.

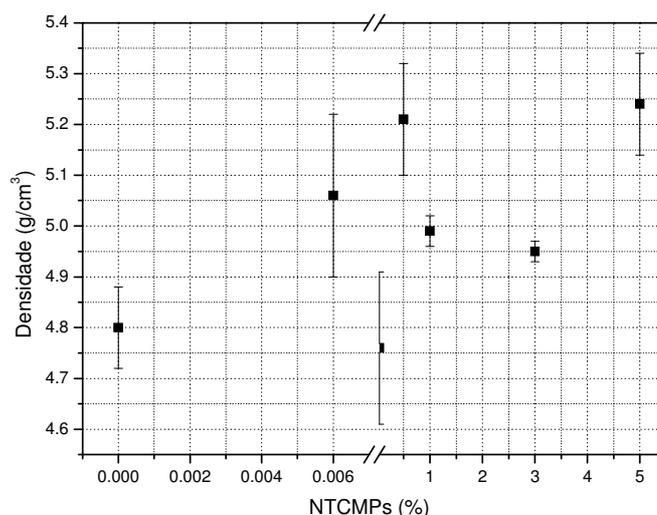


Figura 43: Densidade de compactos obtidos a partir de pós cristalinos.

Ao longo do período de confecção das amostras, verificou-se que compactos obtidos de pós cristalinos, com menores quantidades de NTCMPs, não apresentavam boa integridade, dificultando, por exemplo, o processo de polimento para posteriores medidas de dureza e tenacidade à fratura. Por esse motivo, compactos com 0,003 % e 0,005 % de NTCMPs não são visualizados no gráfico das figuras 43 e 44.

Novas medidas de densidade foram realizadas para os mesmos compactos, mas após receberem o tratamento térmico de 500 °C por três horas. A figura 44 apresenta os valores para a densidade dessas amostras. Como esperado, houve um aumento no valor da densidade de todas as amostras, devido ao tratamento térmico, mas os maiores valores de densidade permanecem atribuídos aos compactos que possuem mais nanotubos de carbono.

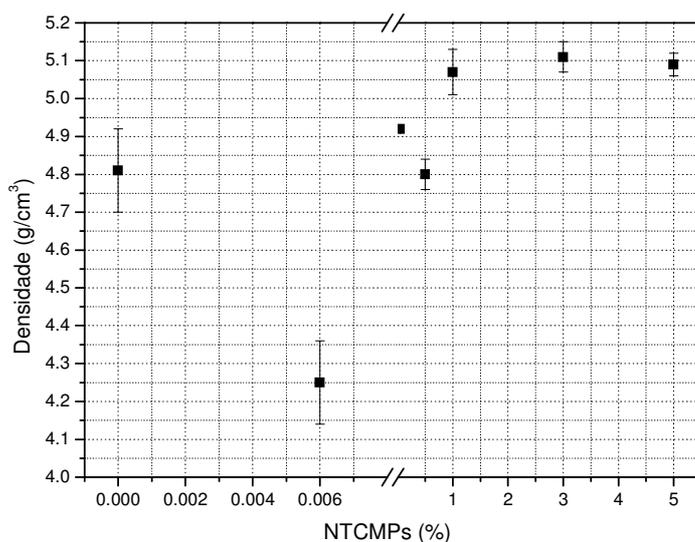


Figura 44: Densidade dos compactos (de pós cristalinos) tratados em 500 °C por 3 h.

Os ensaios de microdureza por impressão Vickers foram realizados com aplicação de 100 gf de carga por 15 segundos e, a partir do surgimento de microtrincas, foram feitas estimativas de tenacidade à fratura para algumas amostras. A figura 45 apresenta os valores de microdureza Vickers dos compactos amorfos enquanto que a figura 46 apresenta as medidas para os mesmos compactos, mas tratados em 500 °C por 3 h.

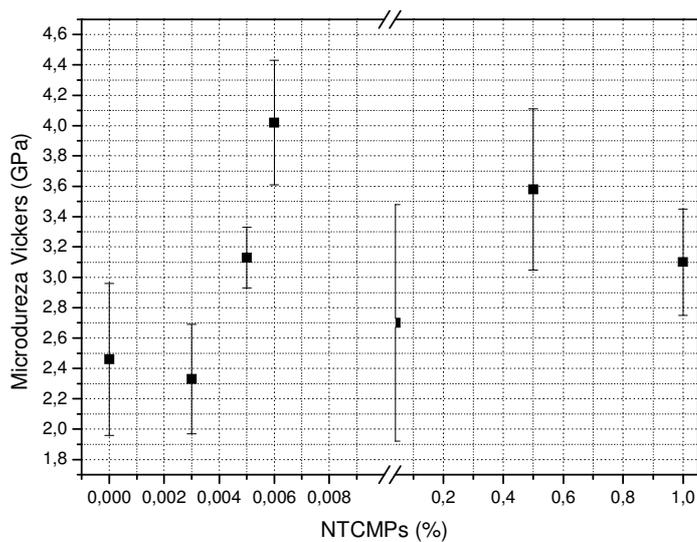


Figura 45: Compactos obtidos de pós amorfos.

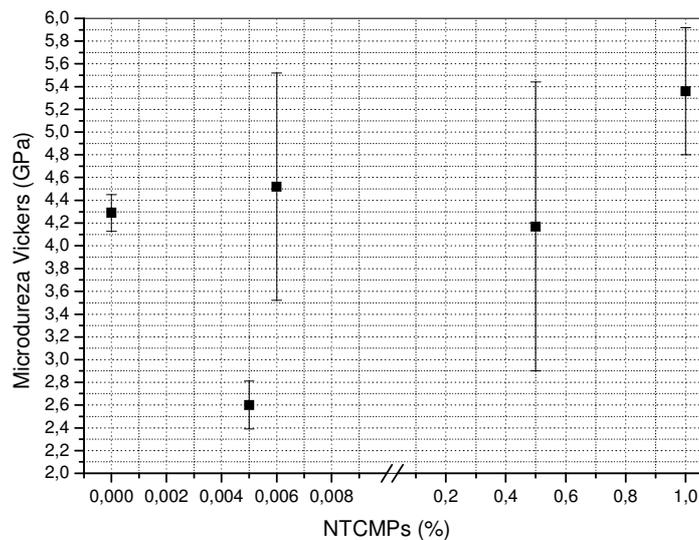


Figura 46: Compactos tratados em 500 °C por 3 h obtidos de pós amorfos.

Comparando com o gráfico da figura 41, pode-se verificar que o comportamento da dureza dessas amostras é compatível com os resultados obtidos para os valores das densidades, ou seja, amostras com maiores densidades possuem os maiores valores de durezas. Adicionalmente, as incertezas nas medidas estão relacionadas às irregularidades das impressões

da ponteira Vickers. De acordo com o gráfico da figura 46, o tratamento térmico dos compactos amorfos em 500 °C por 3 h, que promoveu a formação da fase tetragonal, favoreceu o aumento da dureza, mantendo-se compatível com o comportamento da densidade. Contudo, as incertezas nas medidas aumentaram para as amostras com as maiores quantidades de NTCMPs. Além disso, as amostras B3C5 (0,003% de NTCMPs) e E3C5 (0,04% de NTCMPs) não aparecem neste gráfico, devido ao fato de que não foi possível obter superfícies suficientemente polidas para que o penetrador Vickers deixasse sua impressão nítida.

A figura 47 apresenta os valores da microdureza Vickers para compactos obtidos a partir de pós cristalinos.

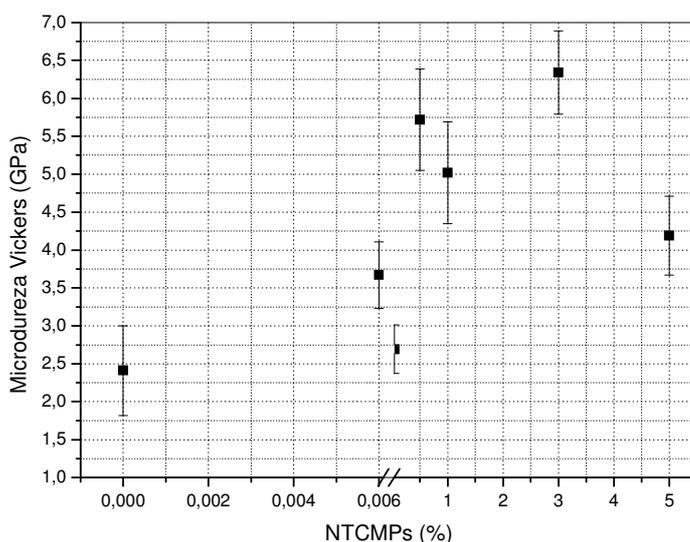


Figura 47: Microdureza Vickers de compactos obtidos a partir de pós cristalinos.

Comparando os valores de microdureza apresentados nos gráficos das figuras 45, 46 e 47, pode-se constatar que os compactos cristalinos, que possuem mais NTCMPs, são os que possuem os valores de dureza mais elevados. A figura 48 apresenta os novos valores para a dureza dos compactos cristalinos (figura 47) que foram tratados em 500 °C por 3 h. Nesse caso, o compacto de ZrO_2 pura não apresentou integridade suficiente perante o polimento, impossibilitando as indentações. Apenas os compactos com as maiores quantidades de nanotubos de carbono é que resultaram com as superfícies polidas o suficiente para as impressões do penetrador. Contudo, a

incerteza na medida foi maior, também indicando que o tratamento térmico dos compactos foi ineficaz no processo de aprimoramento das propriedades mecânicas consideradas.

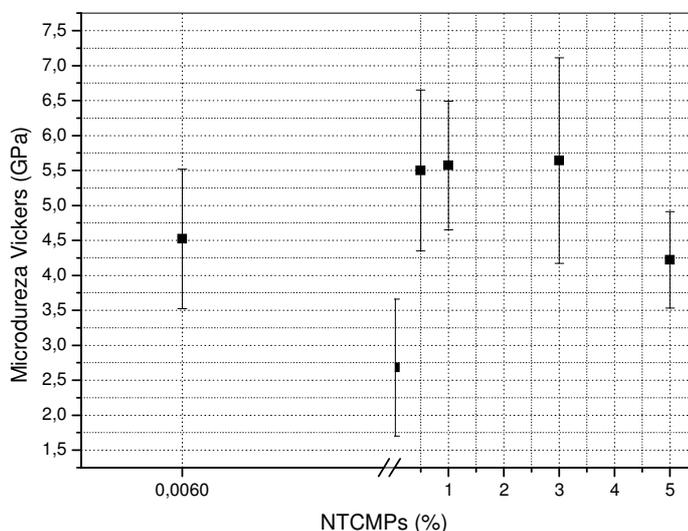


Figura 48: Microdureza Vickers de compactos tratados em 500 °C (3 h) partindo de pós cristalinos.

As medidas de tenacidade à fratura foram particularmente difíceis de realizar, especialmente em amostras cujos compactos foram tratados em 500 °C por 3 h, para os quais não foi possível realizar tais medidas.

A figura 49 mostra um gráfico contendo os valores da tenacidade à fratura, obtidos a partir de endentações com carga de 200 gf por 15 s, para a zircônia pura e com diferentes quantidades de NTCMPs. São compactos provenientes de pós tratados em 300 °C e apresentam um aparente aumento da tenacidade com o incremento de nanotubos de carbono, chegando ao valor máximo de $1,35 \text{ MPa.m}^{1/2}$, que é um valor baixo quando comparado com alguns dados de compactos sinterizados, apresentados na literatura [21], embora essas amostras ainda não tenham sido submetidas a nenhum tipo de tratamento térmico. Para amostras com mais de uma fase cristalina (T+M), assim como as amorfas, ambas relacionadas na tabela 6, somente foi possível estimar a tenacidade à fratura com aplicação de 100 gf de carga, por 15 s, devido à grande irregularidade das microtrincas superficiais.

Amostras	NTCMPs (wt.%)	Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2})
A5C	0	0,8 ± 0,3
C3C	0,005	1,6 ± 0,7
D5C	0,006	0,8 ± 0,2
E3C	0,04	0,7 ± 0,2
F3C	0,5	1,3 ± 0,5
F5C	0,5	1,1 ± 0,5
G3C	1,0	1,1 ± 0,1
G5C	1,0	1,1 ± 0,05
H5C	3,0	1,3 ± 0,3

Tabela 6: Tenacidade à fratura de amostras amorfas e com mais de uma fase cristalina.

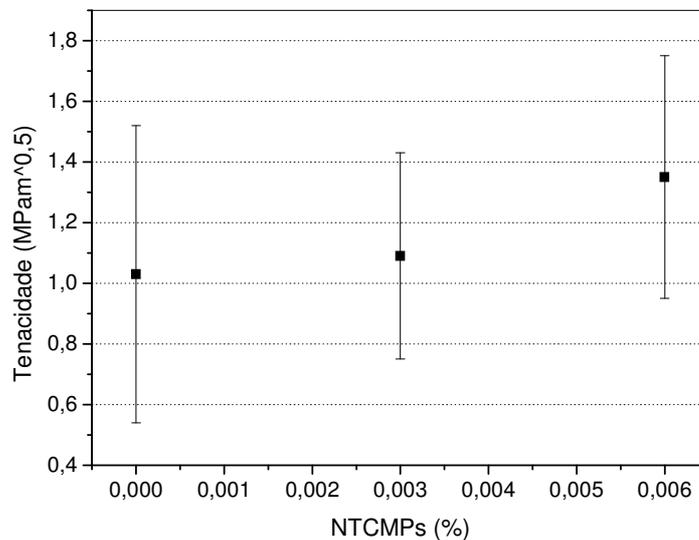
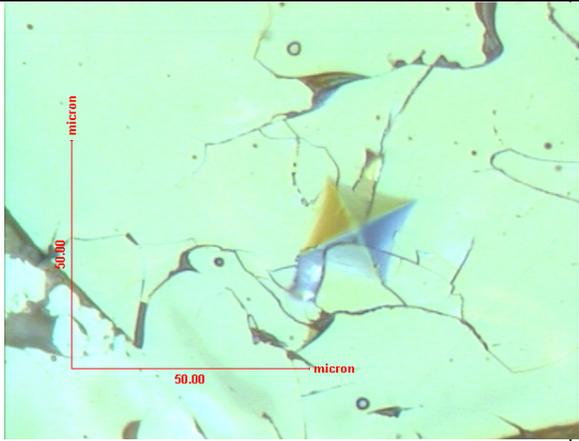


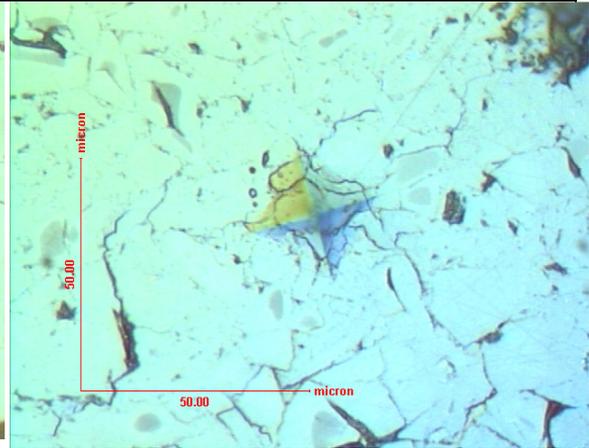
Figura 49: Tenacidade à fratura em função da quantidade de NTCMPs de compactos amorfos – 200 gf; 15 s.

A incerteza nos valores da tenacidade à fratura apresentados na figura 49 traduzem a dificuldade na realização das medidas e a irregularidade no comportamento das microtrincas que surgem diante das indentações. Mesmo reduzindo a carga aplicada, as trincas não se estendem ao longo das extremidades das impressões da ponteira de penetração, o que seria ideal para essa estimativa, mas tendem a contornar a impressão da ponteira Vickers.

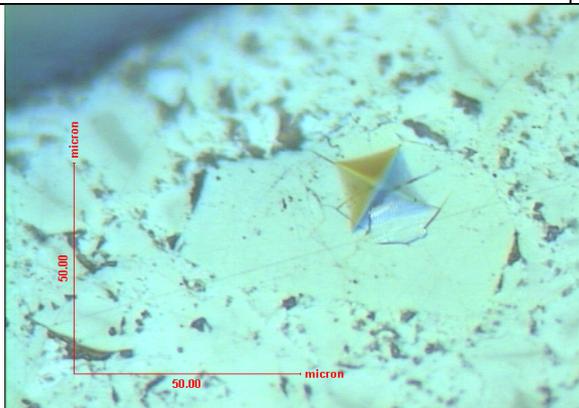
Algumas imagens de impressões são apresentadas na figura 50, identificada a seguir, com aplicação de 100 gf de carga por 15 s.



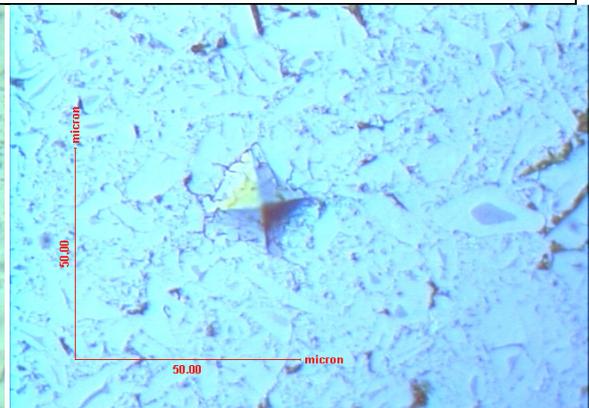
A3C



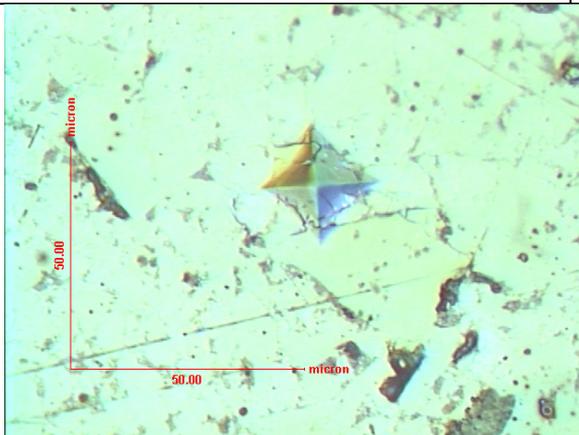
A3C5



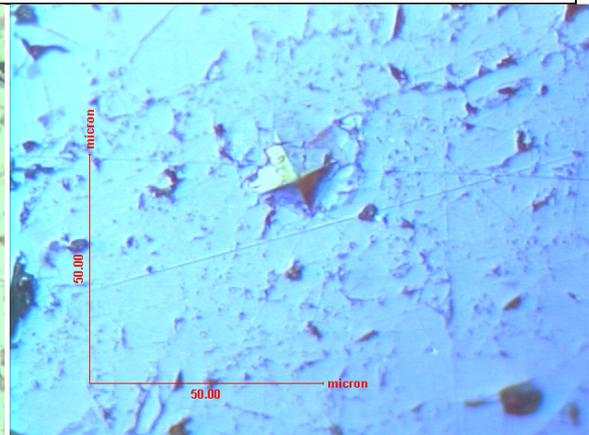
E3C



E3C5



G3C



G3C5

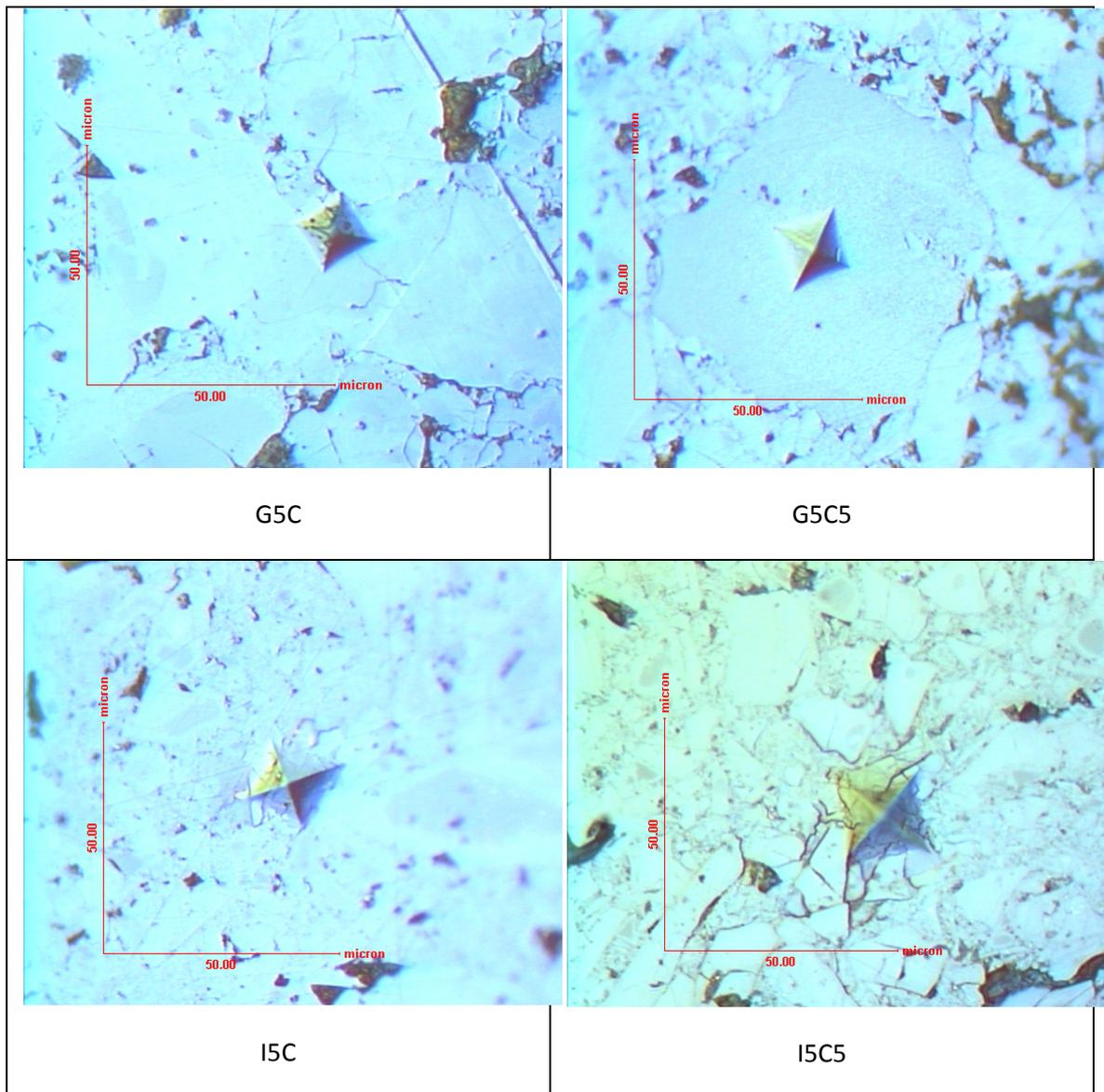


Figura 50: Imagens de endentações Vickers com carga de 100 gf por 15 s.

O polimento da superfície das amostras para as microindentações Vickers iniciou com o uso de lixas com granulação de 1200 a 1500 e, na sequência, foram utilizadas pastas diamantadas com tamanho de grão de 30 a 0,5 μm . O tempo de polimento variou muito de acordo com cada compacto. Como pode ser observado na figura 50, as amostras amorfas de zircônia pura e com baixas quantidades de NTCMPs, não apresentaram superfícies homogêneas, mesmo após o tratamento térmico em 500 °C por 3 h. Os compactos que tendem a apresentar superfícies menos irregulares são os que possuem um percentual maior de NTCMPs, obtidos de pós cristalinos, mas, ainda assim, sem resultados satisfatórios para estimativas de tenacidade à fratura. Contudo, essa dificuldade na medida da tenacidade à fratura é

compatível com dados da literatura, que tem mostrado que medidas assim realizadas pelo método da indentação Vickers, em compactos contendo nanotubos de carbono, são dificultadas, com a suposição de que os NTC acomodam a deformação do penetrador, limitando o surgimento de trincas ao contorno da impressão deixada na superfície do compacto [109].

Em geral, foi possível constatar que o tratamento térmico dos compactos em 500 °C por 3 h não melhorou a resistência mecânica dessas amostras, de modo a facilitar as medidas de dureza e tenacidade à fratura. Entretanto, os resultados sugerem a necessidade de processamentos com aplicação concomitante de temperatura a fim de melhorar a compactação dos híbridos, assim como da zircônia pura.

5.5. Processamentos em alta pressão e alta temperatura

Nesta etapa do trabalho, foram produzidos compactos com aplicação de 6,0 GPa de pressão e com 500 °C de temperatura durante 10 min. Foram escolhidos apenas os pós cristalinos (fase tetragonal) para a produção de compactos de ZrO₂ pura e com quantidades de NTCMPs de 0,5% a 5,0% em massa, considerando os resultados obtidos anteriormente. Esta escolha também está relacionada ao fato de que os compactos amorfos, produzidos de pós amorfos, com 3% e 5% de NTCMPs, também se fragmentaram após o processamento com aplicação de temperatura, como já ocorrera em processamentos sob pressão de 7,7 GPa em temperatura ambiente. Além disso, os compactos mais íntegros foram aqueles obtidos de pós cristalinos contendo as maiores quantidades de nanotubos de carbono, consideradas neste estudo.

5.5.1 Análise dos compactos

A figura 51 mostra um difratograma de raios X para os compactos produzidos sob pressão e temperatura, que apresentam uma combinação das fases monoclinica e tetragonal (JCPDS 36-0420; JCPDS 010-70-7302) em todos os casos.

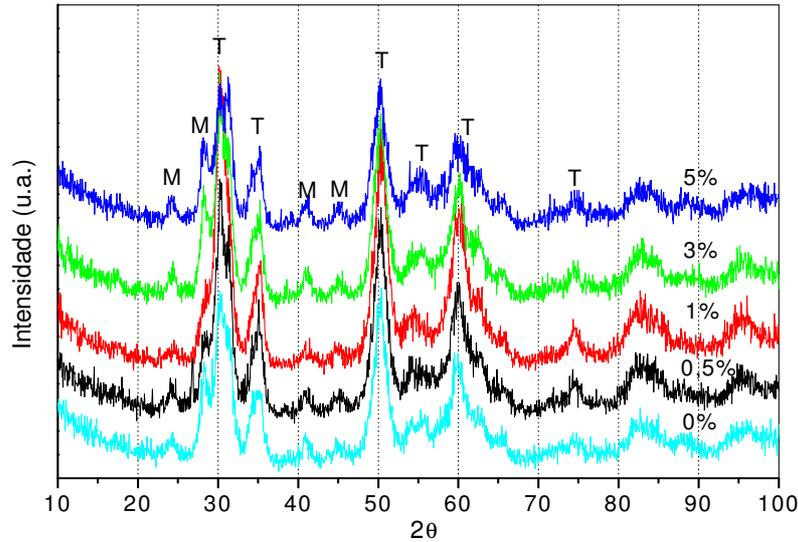


Figura 51: Difratoograma de raios X de compactos obtidos sob alta pressão e alta temperatura.

Apesar destas amostras apresentarem a mesma combinação de fases cristalinas que verificamos em compactações em temperatura ambiente, o efeito da aplicação concomitante de temperatura resultou em compactos nitidamente mais íntegros e com aspecto de amostras sinterizadas, de modo que para o polimento das superfícies, foi necessário realizar um desbaste inicial utilizando limas ao invés de lixas, para logo em seguida concluir o polimento com pasta diamantada fina (0,5 – 2 μm), com tempo total para desbastes e polimentos em torno de apenas 3 h. A figura 52 apresenta uma imagem desses compactos, com as suas respectivas quantidades de NTCMPs, polidos para as medidas de dureza e tenacidade.



Figura 52: Compactos produzidos sob 6 GPa em 500 °C por 10 mim.

A figura 53 apresenta os valores da densidade aparente desses compactos, onde se pode observar que o compacto contendo 0,5% de NTCMPs possui o menor valor, mas para todas as outras quantidades, as

densidades superam o valor da densidade da ZrO_2 pura, atingindo um máximo com a amostra H5CT (3% de NTCMPs).

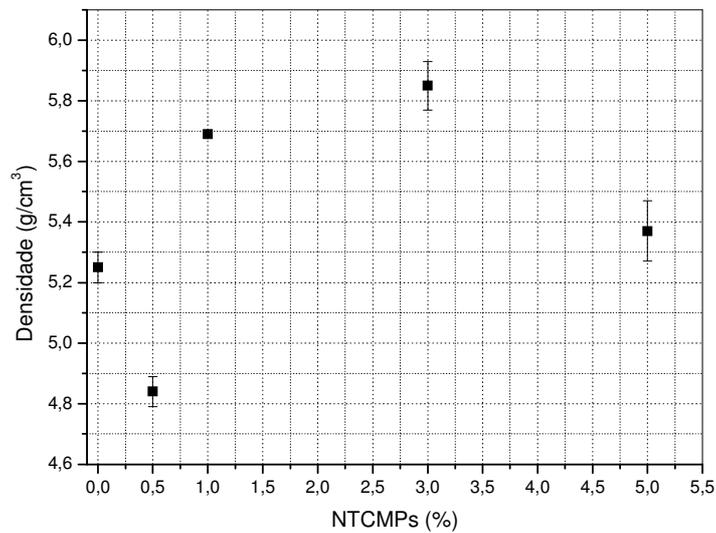


Figura 53: Densidade aparente de compactos obtidos sob pressão e temperatura.

As impressões Vickers foram realizados com aplicação de 500 gf durante 15 s, pois com cargas inferiores não ocorreu o surgimento de trincas, para a determinação da tenacidade à fratura. O resultado das medidas de microdureza Vickers mostraram bastante coerência com o comportamento das densidades, conforme pode ser observado no gráfico da figura 54. O menor valor está atribuído ao compacto com 0,5% de nanotubos e os demais tendem a valores superiores ao da ZrO_2 pura, com mesmo perfil gráfico, muito semelhante ao da figura 53.

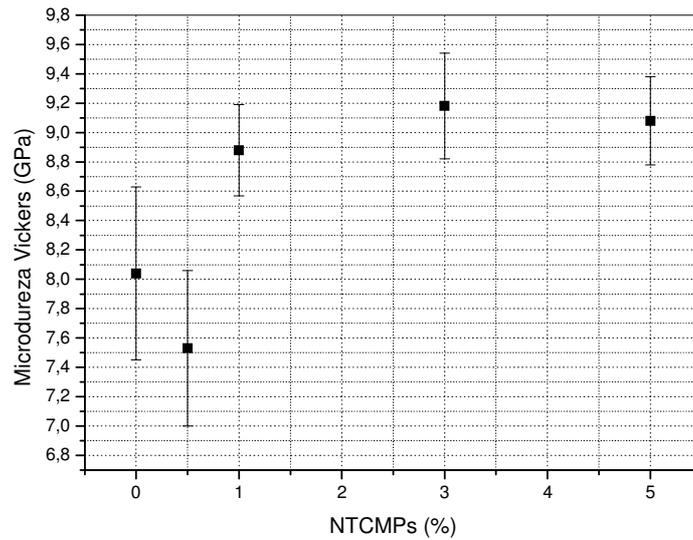


Figura 54: Microdureza Vickers de compactos obtidos sob alta pressão e alta temperatura.

Apesar das incertezas na medida, as impressões do penetrador Vickers foram satisfatoriamente nítidas e bem definidas, com a ocorrência de trincas que possibilitam a estimativa da tenacidade à fratura desses compactos. A figura 55 mostra algumas imagens de impressões Vickers deixadas nessas amostras.

A partir das medidas dos comprimentos das microtrincas radiais que surgiram sob as indentações com a carga supracitada, foram feitas as medidas da tenacidade à fratura desses compactos, cujos valores estão apresentados no gráfico da figura 56.

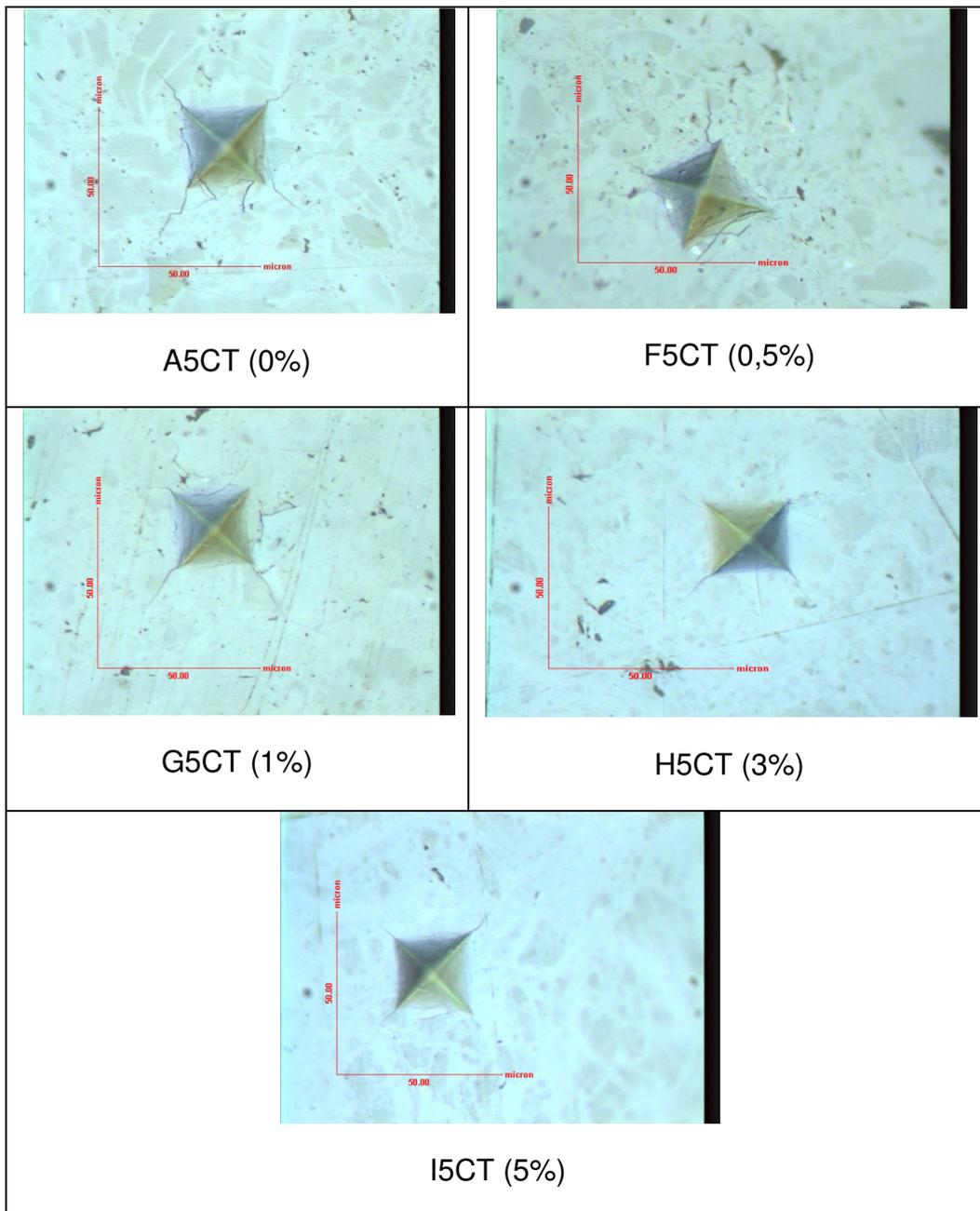


Figura 55: Impressões Vickers em compactos obtidos sob alta pressão e alta temperatura.

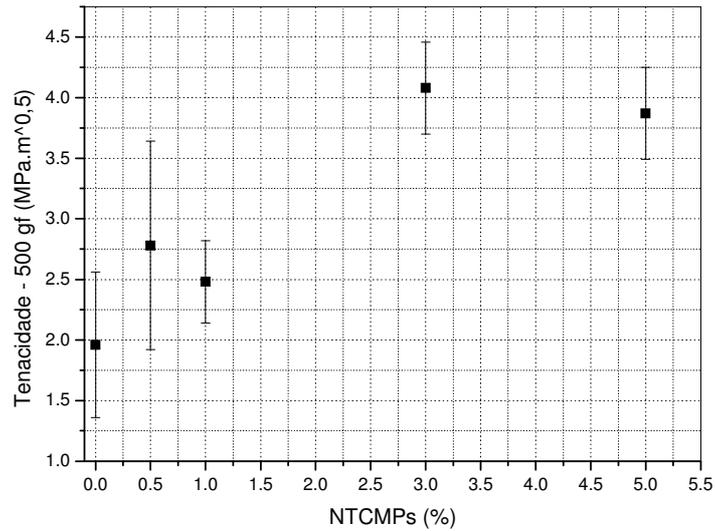


Figura 56: Tenacidade à fratura de compactos obtidos sob pressão de 6,0 GPa e 500 °C por 10 min.

A partir dos resultados apresentados neste gráfico, é possível constatar que existe uma tendência em haver aumento da tenacidade à fratura desses compactos em função da quantidade de NTCMPs, apesar das incertezas. Considerando que para estas amostras foi possível obter uma quantidade razoável de endentações e trincas bem definidas, foi realizada a análise estatística ANOVA¹³ de fator único, a fim de identificar se as diferenças observadas possuem significância estatística e que possam, portanto, ser atribuídas às variações nas quantidades de NTCMPs na matriz. Para tanto, foi utilizada a razão “F” de Fischer, que permite avaliar a razão entre a variância das médias amostrais e a variância mista. Conforme esse teste de hipóteses, para o caso de haver diferença real entre as médias amostrais, o valor da razão “F” tenderá para um número maior do que 1 [110].

A tabela 7 reúne os valores medidos para a microdureza Vickers, utilizados na análise da variância para o grupo de todas as amostras, contendo o valor crítico para a razão “F”, com nível de significância $\alpha = 0,01$, assim como o calculado [111].

¹³ Análise da variância.

	Dureza (GPa) - 500 gf – 15 s				
NTCMPs (%)	0,00	0,50	1,00	3,00	5,00
	7,73	6,28	8,81	9,03	9,55
	8,65	7,98	8,99	8,65	9,09
	7,54	7,43	8,75	9,62	9,42
	7,86	6,89	8,55	9,17	8,66
	8,22	7,37	8,63	8,91	8,86
	8,87	7,39	9,22	8,92	9,05
	8,88	7,65	8,93	9,00	8,74
	7,82	7,91	9,52	9,71	9,17
	7,60	7,62	8,53	9,67	9,38
	7,19	---	8,84	9,11	8,86
Média	8,04	7,39	8,88	9,18	9,08
Variância	0,35	0,28	0,09	0,13	0,09
Razão F					
Crítico ($\alpha = 0,01$)			Calculado		
3,78			30,11		

Tabela 7: Microdureza Vickers de compactos obtidos sob alta pressão e alta temperatura.

Como o valor calculado para a razão “F” supera o seu valor crítico, pode-se afirmar, com nível de significância estatística de 1%, que as amostras diferem, em geral, em termos da dureza Vickers. Portanto, é possível concluir que a incorporação de NTCMPs, a partir de 1% em massa na matriz de zircônia, promoveu um aumento na sua dureza. Esse resultado está de acordo com os dados apresentados no gráfico da figura 54, onde os valores são indubitavelmente diferentes.

A tabela 8 apresenta outra análise estatística, considerando os valores para a tenacidade à fratura. Novamente, como o valor calculado da razão “F” supera o seu valor crítico, é possível afirmar, com nível de significância estatística $\alpha = 0,01$, que a presença dos nanotubos de carbono promoveu um aumento na tenacidade à fratura desses compactos.

Tenacidade à fratura(MPa.m^{0,5}) - 500 gf – 15 s					
NTCMPs (%)	0,00	0,50	1,00	3,00	5,00
	2,33	1,60	3,13	4,46	3,95
	2,12	1,91	2,44	4,01	3,70
	1,14	1,57	2,75	4,44	4,18
	2,69	3,96	2,76	4,09	4,29
	1,95	2,26	2,37	4,23	3,72
	2,47	2,92	2,62	3,94	4,12
	1,79	2,02	2,98	4,18	2,87
	1,61	3,21	2,11	3,84	3,80
	1,32	4,05	2,32	3,96	4,03
	2,55	2,46	2,24	4,03	3,41
	2,86	3,16	2,33	4,05	3,91
	1,32	3,45	2,02	3,08	3,84
	1,15	3,55	2,19	4,67	3,69
Média	1,95	2,78	2,48	4,08	3,81
Variância	0,37	0,75	0,12	0,15	0,13
Razão F					
Crítico ($\alpha = 0,01$)			Calculado		
3,65			34,78		

Tabela 8: Tenacidade à fratura de compactos obtidos sob alta pressão e alta temperatura.

Com o intuito de reunir e aclarar acerca dos resultados mais significativos sobre a caracterização mecânica dos compactos, foi elaborada a tabela 9, na qual são apresentados os valores de densidade, microdureza Vickers e tenacidade à fratura de algumas amostras. Os compactos relacionados nesta tabela são todos cristalinos, nas fases tetragonal e monoclinica. Pois, em geral, as amostras que apresentaram os melhores resultados são aquelas que foram obtidas de pós cristalinos, para os quais podemos identificar uma interação mais efetiva entre os NTCMPs e a matriz cerâmica, conforme já sugerido nas imagens de MET. Ademais, esses compactos não possuem nenhum tratamento térmico após a compactação, para que seja considerado apenas o efeito da quantidade de NTCMPs na matriz. Também está relacionada a amostra de ZrO₂ pura, para comparação com as demais.

Compactos produzidos sob pressão de 7,7 GPa por 5 min em temperatura ambiente			
NTCMPs (%)	Densidade (g/cm ³)	Microdureza Vickers (GPa) – 100 gf – 15 s	Tenacidade à fratura (MPa.m ^{0,5})
0	4,80 ± 0,02	2,4 ± 0,6	-----
0,006	5,06 ± 0,16	3,7 ± 0,4	0,8 ± 0,2
0,5	5,21 ± 0,11	5,7 ± 0,7	1,1 ± 0,5
1,0	4,99 ± 0,03	5,0 ± 0,7	1,1 ± 0,1
3,0	4,95 ± 0,02	6,3 ± 0,5	1,3 ± 0,4
5,0	5,24 ± 0,10	4,2 ± 0,5	-----
Compactos produzidos sob pressão de 6,0 GPa por 10 min em 500 °C			
NTCMPs (%)	Densidade (g/cm ³)	Microdureza Vickers (GPa) – 500 gf – 15 s	Tenacidade à fratura (MPa.m ^{0,5})
0	5,25 ± 0,05	8,04 ± 0,59	1,95 ± 0,6
0,5	4,84 ± 0,05	7,53 ± 0,53	2,78 ± 0,86
1,0	5,69 ± 0,01	8,88 ± 0,31	2,48 ± 0,34
3,0	5,85 ± 0,08	9,18 ± 0,36	4,08 ± 0,38
5,0	5,37 ± 0,10	9,08 ± 0,30	3,81 ± 0,37

Tabela 9: Principais resultados da caracterização mecânica dos compactos.

6. Conclusões

Neste trabalho foi apresentado um estudo sobre a incorporação de nanotubos de carbono de múltiplas paredes (NTCMPs) em matrizes cerâmicas á base de zircônia (ZrO_2), pelo método sol-gel e a técnica de alta pressão/alta temperatura. Foram produzidas amostras de ZrO_2 pura e com diferentes quantidades de NTCMPs, com o intuito de identificar possíveis alterações nas propriedades mecânicas do híbrido resultante. De acordo com a metodologia e as técnicas adotadas para produção e análise das amostras, foi possível identificar algumas asserções de conhecimento acerca do material produzido:

- A utilização de surfactantes para promover a dispersão dos nanotubos de carbono em água, mostrou-se bastante eficaz, permitindo a incorporação dos NTCMPs na matriz de ZrO_2 com boa dispersão;
- O fato de que compactos com os NTCMPs, que possuem baixa densidade em relação à zircônia, possuírem densidades superiores ou próximas à zircônia pura, é um indicador da boa interação dos nanotubos com a matriz cerâmica, facilitando a remoção dos espaços vazios e a compactação do material;
- A interação dos NTCMPs ocorre melhor em amostras cristalinas, pois compactos amorfos se mantiveram mais íntegros somente quando a quantidade de nanotubos era muito baixa. Ademais, as imagens de MET mostraram que os cristais de ZrO_2 tetragonal cresceram sobre os NTCMPs, cobrindo-os totalmente, garantindo sua estabilidade térmica durante o tratamento térmico em $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h, resultando em compactos mecanicamente mais resistentes;
- Compactos produzidos sob 7,7 GPa, em temperatura ambiente, tendem a ter suas densidade e durezas aumentadas devido à presença de NTCMPs, com limite de 1% em massa, quando os compactos são amorfos. Contudo, a imprecisão das medidas indica que esse compacto deve ser obtido com aplicação concomitante de pressão e temperatura. Em relação à tenacidade à fratura, não é possível estimá-la com precisão satisfatória utilizando o método da indentação Vickers;

- O tratamento térmico em 500 °C por 3h realizado com os compactos, produzidos sob 7,7 GPa, em temperatura ambiente, não favoreceu as propriedades mecânicas nem facilitou as medidas de dureza e tenacidade, por se tratar de um processo incompleto de sinterização;
- Os compactos produzidos sob 6,0 GPa e 500 °C durante 10 min, resultaram com excelente integridade, de modo que os ensaios de dureza e tenacidade foram facilmente conduzidos, tornando possível a realização de uma análise estatística, com nível de significância estatística de 0,01, que mostrou existir incrementos reais nas propriedades mecânicas investigadas, à medida que a quantidade de NTCMPs foi aumentada;
- O compacto contendo 3 % de NTCMPs foi o que apresentou os melhores valores de densidade, dureza e tenacidade à fratura, e foi obtido pela aplicação concomitante de pressão (6,0 GPa) e temperatura (500 °C) durante 10 min;
- Foi possível identificar ainda que a alta pressão induz o surgimento da fase cristalina monoclinica, quando o material é cristalino na fase tetragonal, promovendo a transformação parcial tetragonal-monoclinica.

7. Sugestões de trabalhos futuros

Naturalmente, ao desenvolvermos esse trabalho, constatamos que existem diversas possibilidades de estudo que indicam a necessidade de sua continuidade, com o objetivo de investigar outras propriedades, como, por exemplo, as propriedades elétricas desse híbrido. Dessa maneira, relacionamos a seguir algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Definir uma síntese sol-gel para maiores quantidades de NTC;
- Investigar as propriedades elétricas, ópticas e termodinâmicas do compósito ZrO_2 /NTC;
- Caracterizar a resistência ao desgaste em função da quantidade de NTC;
- Avaliar a estabilidade térmica dos NTC incorporados em compactos cerâmicos de ZrO_2 , considerando a pressão como uma variável;
- Caracterizar o compacto híbrido na fase cristalina cúbica;
- Construir o diagrama de fases cristalinas para esse material nanométrico;
- Identificar possíveis aplicações;

Referências Bibliográficas

1. SANTOS, V.; ZENI, M.; BERGMANN, C. P.; HOHEMBEGER, J. M. Correlation between thermal treatment and tetragonal/monoclinic nanostructured zirconia powder obtained by sol–gel process. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 17, p. 62-70, 2008.
2. GALLAS, M. R.; COSTA, T. M. H. **Compactos nanoestruturados obtidos pelo método sol-gel e pela técnica de alta pressão**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Centro de Nanociência e Nanotecnologia. Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia: II Mostra CNANO – UFRGS/2008. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2008.
3. COSTA, T. M. H.; MORO, C. C.; BENVENUTTI, E. **Materiais híbridos nanoestruturados obtidos pelo método sol-gel**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Centro de Nanociência e Nanotecnologia. Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia: II Mostra CNANO – UFRGS/2008. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2008.
4. COSTA, T.M.H.; STEFANI, N.; BALZARETTI, N.; FRANCISCO, L. T. S. T.; GALLAS, M. R.; JORNADA, J. A. H. High pressure loading of organic dyes into a silica matrix. *J. Non-Cryst. Solids*, 221, p. 157-162, 1997.
5. ANDRADE, M. J. ; LIMA, M. D. ; BERGMANN, C. P. ; RAMMINGER, G. O.; BALZARETTI, N. M. ; COSTA, T. M. H. ; GALLAS, M. R. . Carbon nanotube/silica composites obtained by sol gel and high-pressure. *Nanotechnology* (Bristol), 19, 2008.
6. EDELSTEIN, A. S.; CAMMARATA, R.C. **Nanomaterials: synthesis, properties and applications**. Bristol: Institute of Physics, 1996.

7. KLEIN, L. C. **Processing of nanostructured sol-gel materials**. In Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. Edited by Edelstein, A. S. and Cammarata, R. C. Bristol : Institute of Physics, 1996.
8. TRUBELJA, M. P.; POTTER, D. Effect of process conditions on phase mixtures of sol-gel-synthesized nanoscale orthorhombic, tetragonal, and monoclinic zirconia. **J. Mater. Sci.**, p. 4480–4489, 2010.
9. AMICO, S. C.; PEZZIN, S. H.; COELHO, L. A. F. **Nanohíbridos de matriz polimérica com nanotubos de carbono**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Centro de Nanociência e Nanotecnologia. Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia: II Mostra CNANO. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2008.
10. PRADEEP, T. **Nano the essential – understanding nanoscience and nanotechnology**. New York: MacGraw-Hill, 2007.
11. MICHELS, A. F.; WEIBEL, D. E.; JARDIM, P. L. G.; HOROWITZ, F. **Filmes super-hiprofóbicos**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Centro de Nanociência e Nanotecnologia. Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia: II Mostra CNANO. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2008.
12. SUBBARAO, E. C. **Zirconia: an overview**. In: Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia, p. 1-24, 1980.
13. MINH, N. Q. Solid oxide fuel cell technology—features and applications. **Solid State Ion.**, 174, p. 271–277, 2004.
14. WU, X.; WU, X. LIANG, Q.; FAN, J.; WENG, D.; XIE, Z.; WE, S. Structure and oxygen storage capacity of Pr/Nd doped CeO₂eZrO₂ mixed oxides. **Solid State Sci.**, 9, p. 636 - 643, 2007.
15. BLOCK, S.; JORNADA, H.; PIERMARINI, G. J. Pressure-Temperature Phase Diagram of Zirconia. **J. Am. Ceram. Soc.**, 68, 9, p. 497-99, 1985.

16. DAPIAGGI, M.; MAGLIA, F.; TREDICI, I.; MARONI, B.; BORGHINI, G.; TAMBURINI, U. A. Complex thermal evolution of size-stabilized tetragonal zircônia. **J. Phys. Chem. Solids**, 71, p. 1038–1041, 2010.
17. VOLLATH, D.; FISCHER, F. D.; HAGELSTEIN, M.; SZABO, D. V.. Phases and phase transformations in nanocrystalline ZrO₂. **J. Nanopart. Res.**, 8, p. 1003–1016, 2006.
18. PEREIRA, A. S. **Estabilidade de Fases de ZrO₂ Sob Altas Pressões**, Tese de Doutorado, UFRGS, 1995.
19. BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Sol–Gel Science: **The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing**. San Diego: Academic Press, 1990.
20. CORRIU, R.; ANH, N. T. **Molecular Chemistry of Sol-Gel Derived Nanomaterials**. John Wiley & Sons, Ltd, 2009.
21. DUSZOVÁ, A.; DUSZA, J.; TOMÁSEK, K.; MORGIEL, J.; BLUGAN, G.; KUEBLER, J. Zirconia/carbon nanofiber composite. **Scr. Mater.**, 58, p. 520 - 523, 2008.
22. DUSZA, J.; MORGIEL J.; TATARKO, P.; PUCHY, V. Characterization of interfaces in ZrO₂ – carbon nanofiber composite. **Scr. Mater.**, 61, p. 253 – 256, 2009.
23. SRIVASTAVA, M.; KUMAR, M.; SINGH R. Energy-related applications of carbon materials – a review. **J. Sci. Ind. Res.**, 68, p. 93-96, 2009.
24. LAIDANI, N.; MICHELI, V.; BARTALI, R.; GOTTARDI, G.; ANDERLE, M. Optical and mechanical characterization of zircônia – carbon nanocomposite films. **Thin Solid Films**, 516, p. 1553 – 1557, 2008.

25. SANTANA, L. P. **Estudo de conformação de cerâmicas à base de zircônia para aplicação em células a combustível do tipo óxido sólido.** Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Autarquia associada à Universidade De São Paulo, 2008.
26. YOSHIMURA, H. N.; MOLISANI, A. L.; N. E. NARITA, N. E.; M. P. GONÇALVES, M. P.; CAMPOS, M. F. Zircônia parcialmente estabilizada de baixo custo produzida por meio de mistura de pós com aditivos do sistema MgO-Y₂O₃-CaO. **Cerâmica**, 53, p. 116-132, 2007.
27. ANDREIUOLO, R.; GONÇALVES, S. A.; DIAS, K. R. H. C. A zircônia na Odontologia Restauradora. **Revista Brasileira de Odontologia**, 49, p. 49-53, 2011.
28. BREMHOLM, M.; BECKER-CHRISTENSEN, J.; IVERSEN, B. B. High-Pressure, High-Temperature Formation of Phase-Pure Monoclinic Zirconia Nanocrystals Studied by Time-Resolved in situ Synchrotron X-Ray Diffraction. **Adv. Mater.**, 21, 35, p. 3572–3575, 2009.
29. PROKHOROV, Y.; AKIMOV, G. Y.; TIMCHENKO, V. M. Stability of structural materials based on ZrO₂. **Refract. Ind. Ceram.**, 39, p. 189 – 197, 1998.
30. SANTOS, H. E. S. **Propriedades mecânicas da zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria submetida à degradação hidrotérmica.** Dissertação de Mestrado: Ministério Da Defesa Exército Brasileiro Departamento de Ciência e Tecnologia Instituto Militar de Engenharia Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais. Rio de Janeiro, 2012.
31. SOUZA, C. F. **Resistência à fratura de subestruturas para próteses parciais fixas posteriores de zircônia densa sob testes de fadiga cíclica.** Dissertação de Mestrado: Universidade Federal do Rio de Janeiro-COPPE, 2007.

32. BANSAL, N. P.; CHOI, S. R. Processing of alumina-toughened zirconia composites. *NASA/TM—212451*, 2003.
33. LUCHESE, M. M. ***Nucleação e crescimento de filmes de diamante em substratos de zircônia parcialmente estabilizada***. Tese de Doutorado: Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Física, 2006.
34. SCHUSTER, B.; LANG, M.; KLEIN, R.; TRAUTMANN, C.; NEUMANN, R.; BENYAGHUB A. Structural phase transition in ZrO₂ induced by swift heavy ion irradiation at high-pressure. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 267, p. 964 – 968, 2009.
35. RUHLE, M. ***Phase transformations in ZrO₂-containing ceramics: II, the martensitic reaction in t-ZrO₂***. In: Advances in ceramics, vol 12. Science and technology of zirconia II, 1983.
36. HANNINK, R. H. J.; KELLY, P. M.; MUDDLE, B. C. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 3, p. 461-487, 2000.
37. MINEIRO, S. L. ***Processamento e caracterização física e mecânica de cerâmicas de zircônia-ítria total e parcialmente nanoestruturadas***. Tese de Doutorado: Ministério da Ciência e Tecnologia – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2008.
38. CALLISTER, W. D. ***Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*** 7ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
39. KELLY, A.; GROVES, G. W. ***Crystallography and Crystal Defects***. London: Longman, 1970.
40. KURANAGA, C.; RIBEIRO, F. S. de A.; FILGUEIRA M. Estudo da sinterização da zircônia dopada com óxidos de terras raras a 5 GPa de pressão. *Cerâmica*, 51, p. 163-167, 2005.

41. MORAES, M. C. C. S. B. **Microestrutura E Propriedades Mecânicas De Híbridos Alumina-Zircônia Para Próteses Dentárias**. Tese de Doutorado. Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2004.
42. LOCHERER, T.; FROST D.; FUESS, H. High-pressurehigh-temperature behavior of nitrogen-doped zirconia. **J. Solid State Chem.**, 181, p. 2983–2988, 2008.
43. KIM, H. C.; SHON, I. J.; JEONG, I. K.; In-Yong KO, I. Y.; MUNIR Z. A. Sintering of ultra-fine tetragonal yttria-stabilized zirconia Ceramics. **J. Mater. Sci.**, 42, p. :9409–9414, 2007.
44. CHIODELLI, G.; MAGLIA, F.; TAMBURINI, U. A.; MUNIR, Z. A. Characterization of low temperature protonic conductivity in bulk nanocrystalline fully stabilized zirconia. **Solid State Ion.**, 180, P. 297–301, 2009.
45. PASCUAL, R.; SAYER, M.; KUMAR, C. V. R. V.; ZOU, L. Rapid thermal processing of zirconia thin films produced by the sol-gel method. **J. Appl. Phys.**, 70, 4, 1991.
46. PRASTOMO, N.; MUTO, H. SAKAI, M.; MATSUDA, A. Formation and stabilization of tetragonal phase in sol–gel derived ZrO₂ treatedwith base-hot-water. **Mater. Sci. Eng. B**, 173, p. 99–104, 2010.
47. OMATA, T.; GOTO, Y.; OTSUKA-YAO-MATSUO, S. Nanocrystals of zirconia- and ceria-based solid electrolytes: Syntheses and properties. **Sci. Technol. Adv. Mater.**, 8, p. 524–530, 2007.
48. MAZAHERI, M.; MARI, D.; HESABI, Z. R.; SCHALLER, R.; FANTOZZI, G. Multi-walled carbon nanotube/nanostructured zirconia composites: Outstanding mechanical properties in a wide range of temperature. **Compos. Sci. Technol.**, 71, p. 939–945, 2011.

49. DATYE, A.; WU, K. H.; GOMES, G.; MONROY, V.; LIN, H. T.; VLEUGELS, J.; VANMEENSEL, K. Synthesis, microstructure and mechanical properties of Yttria Stabilized Zirconia (3YTZP) – Multi-Walled Nanotube (MWNTs) nanocomposite by direct in-situ growth of MWNTs on Zirconia particles. **Compos. Sci. Technol.**, 70, p. 2086–2092, 2010.
50. ZHOU, J. P.; GONG, Q. M.; YUAN, K. Y.; JUNWU, J. Yi fang CHEN, Y. F.; LI, C. S.; LIANG, J. The effects of multiwalled carbon nanotubes on the hot-pressed 3 mol% yttria stabilized zirconia ceramics. **Mater. Sci. Eng. A**, 520, p. 153–157, 2009.
51. DUSZOVÁ, A.; DUSZA, J.; TOMASEK, K; BLUGAN, G.; KUEBLER, J. Microstructure and properties of carbon nanotube/zirconia composite. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 28, p. 1023-1027, 2008.
52. PAL, K.; KANG, D. J.; ZHANG, Z. X.; KIM, J. K. Synergistic effects of zirconia-coated carbon nanotube on crystalline structure of polyvinylidene fluoride nanocomposites: electrical properties and flame-retardant behavior. **Langmuir**, 26, 5, p. 3609–3614, 2010.
53. IIJIMA, S. Helical microtubes of graphitic carbon. **Nature**, n. 354 (6348), p. 56 - 58, 1991.
54. WONG, H. S. P. and AKINWANDE, D. **Carbon nanotube and grapheme device physics**. Cambridge: Cambridge University Press, 2011.
55. FREITAG, M. **Carbon nanotube electronics and devices**. In: Carbon Nanotubes Properties and Applications. Edited by O'CONNELL, M. J. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006.
56. SAITO, R.; FUJITA, M.; DRESSELHAUS G.; DRESSELHAUS M. S. Electronic structure of chiral graphene tubules. **Appl. Phys. Lett.**, 60, 18, p. 2204 – 2206, 1992.

57. ROMERO, J. G. V.; LUENGO, C. A.; HUBER, J. G.; ROSOLEN, J. M. Síntese de nanotubos de carbono de parede simples por sublimação de grafite em Atmosfera de hélio. *Quim. Nova*, 25, 1, p. 59-61, 2002.
58. MANN, D. **Synthesis of carbon nanotubes**. In: Carbon Nanotubes Properties and Applications. Edited by O'CONNELL, M. J. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006.
59. FILHO, A. G. de S.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. *Quim. Nova*, 30, 7, 1695-1703, 2007.
60. LEHMAN, J. H.; TERRONES, M.; MANSFIELD, E.; KATHERINE, E. HURST, K. E.; MEUNIER, V. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon*, 49, 8, p. 2581-2602, 2011.
61. SANTOS, P. A. M. **Avaliação de nanotubos de carbono submetidos à alta pressão**. Dissertação de Mestrado. Centro Universitário Franciscano, Mestrado em Nanociências, 2011.
62. CHAE, H. G.; LIU, J. KUMAR, S. Carbon nanotube-enabled Materials. In: **Carbon Nanotubes Properties and Applications**. Edited by O'CONNELL, M. J. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006.
63. SEO, J. W.; FORRÓ, L. Structural Properties And Nanoelectromechanical Systems Applications. In: **Carbon Nanotubes Quantum Cylinders Of Graphene**, Vol. 3. Elsevier, Amsterdam, 2008.
64. DYKE, C. A.; TOUR, J. M. Functionalized carbon nanotubes in composites. In: **Carbon Nanotubes Properties and Applications**. Edited by O'CONNELL, M. J. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006.
65. ZHIRNOV, V.; HERR, D.; MEYYAPPAN, M. Electronic applications of carbon nanotubes become closer to reality. *.J. Nanopart. Res.*, 1, p. 151–152, 1999.

66. SAITO, Y.; HAMAGUCHI, K.; MIZUSHIMA, R.; UEMURA, S.; NAGASAKO, T.; YOTANI, J.; SHIMOJO, T. Field emission from carbon nanotubes and its application to cathode ray tube lighting elements. **Appl. Surf. Sci.**, 146, p. 305–311, 1999.
67. HERBST, M. H. Maria MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Quim. Nova**, 27, 6, p. 986-992, 2004.
68. SAITO, Y.; HATA, K.; TAKAKURA, A.; YOTANI, J.; UEMURA, S. Field emission of carbon nanotubes and its application as electron sources of ultra-high luminance light-source devices. **Physica B**, 323, p. 30–37, 2002.
69. SANCHEZ, C.; BOISSIERE, C.; CASSAIGNOM, S.; CHANEAC, C.; DURUPHTY, O.; FAUSTINI, M.; GROSSO, D.; LABERTY, R. C.; NICOLE, L.; PORTEHAULT, D.; RIBOT, F.; ROZES, L.; SASOYE, C. Molecular Engineering of Functional Inorganic and Hybrid Materials. **Chem. Mat.**, DOI: 10.1021/cm402528b, 2013.
70. AIROLDI, C.; FARIAS R. F. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Quim. Nova**, 27, 1, p. 84-88, 2004.
71. ROSSIGNOL, S.; MADIER, Y.; DUPREZ, D. Preparation of zirconia±ceria materials by soft chemistry. **Catal. Today**, 50, p. 261-270, 1999.
72. KUL'MET'EVA, V. B.; POROZOVA, S. E.; KRASNYI, B. L.; V. P. TARASOVSKII, V. P.; KRASNYI, A. B. Preparation of zirconia ceramics from powder synthesized by a sol-gel method. **Refract. Ind. Ceram.**, 50, 6, p. 438-440, 2009.
73. DÍAZ-PARRALEJO, A.; ORTIZ, A. L.; CARUSO, R. Effect of sintering temperature on the microstructure and mechanical properties of ZrO₂-3 mol% Y₂O₃ sol-gel films. **Ceram. Int.**, 36, p. 2281–2286, 2010.

74. POPOVICI, M.; GRAAF, J.; VERSCHUUREN, M. A.; GRAAT, P. C. J.; VERHEIJEN, M. A. Zirconia thin film preparation by wet chemical methods at low temperature. *Thin Solid Films*, 519, p. 630–634, 2010.
75. SANCHEZ, C.; ROZES, L.; RIBOT, F.; LABERTY-ROBERT, C.; D. GROSSO, D.; SASSOYE, C. BOISSIERE, C.; L. NICOLE, L. Chimie douce': A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials. *C. R. Chim.*, 13, p. 3–39, 2010.
76. SANTOS, V. ***Relação entre os parâmetros processuais e o controle de tipo e tamanho de fases na obtenção de partículas nanoestruturadas de ZrO₂ por Sol-Gel.*** Tese de Doutorado, Escola de Engenharia – UFRGS, 2008.
77. STEWART, J. W. ***El mundo de La alta presión.*** México: Editorial Reverte Mexicana, 1968
78. GALLAS, M. R. ***Efeito de altas pressões, temperatura e bombardeamento iônico em ligas INVAR FeNi.*** Tese de Doutorado, Instituto de Física – UFRGS, 1992.
79. EREMETS, M. I. ***High pressure experimental methods.*** Oxford: Oxford University Press, 1996.
80. SHERMAN, W. F., STADTMULLER, A. A. ***Experimental Techniques in High-Pressure Research.*** New York: John Wiley, 1987.
81. PAAUWE, J. ***Working with high pressure. High Pressure Technology,*** vol 1. Editado por Ian L. Spain e Jac Paauwe. New York: Marcel Dekker, 1977.
82. VILLANUEVA, A. E. L. Produção de novos materiais carbonáceos por alta pressão. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física – UFRGS, 2003.

83. MOREIRA, L. Medição de temperatura usando-se termopar. ***Cerâmica Industrial***, 7 (5), 2002.
84. CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. ***Elements of X-Ray Diffraction***. Third Edition. New Jersey: Prentice-Hall, 2001.
85. MEDEIROS, A. M. L.; SILVA, E. B.; FLORES, W. H.; SASAKI, J. M. ***Obtenção de Cr₂O₃ nanoparticulado através do método Sol-Gel protéico***. 17^o CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
86. LI, Q.; ZHANG, Y. F.; MA, X. F.; MENG, J.; CAO, X. Q. High-pressure sintered yttria stabilized zirconia ceramics. ***Ceram. Int.***, 35, p. 453–456, 2009.
87. TAAVONI-GILAN, A. TAHERI-NASSAJI, E.; AKHONDI, H. The effect of zirconia on properties of Al₂O₃-ZrO₂ (Y₂O₃) composite nanopowders synthesized by aqueous sol-gel method. ***J. Non-Cryst. Solids***, 355, p. 311-316, 2009.
88. PUREUR, P. ***Estado Sólido***. Porto Alegre: Instituto de Física – UFRGS, 2001.
89. STUART, B. H. ***Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications***. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.
90. SMITH, B. ***Infrared Spectral Interpretation: a systematic approach***. Boca Raton: CRC Press, 1999.
91. GOODHEW, P. J.; HUMPHREYS, J.; BEANLAND, R. ***Electron microscopy and analysis***, 3^a edition. London: Taylor & Francis, 2001.
92. WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. ***Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science***. New York: Springer, 2009.

93. LARANJO, M. T. **Processamento em alta pressão de xerogeis de sílica dopados com nano partículas de ouro**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química – UFRGS, 2009.
94. DIAS, A. M. S.; MIRANDA, J. S.; GODOY, G. C. Avaliação da tenacidade à fratura através do ensaio de indentação em pastilhas de metal duro. **Revista Matéria**, vol. 14, n. 2, p. 869 – 877, 2009.
95. REMY, A.; GAY, M.; GONTHIER, R. **Materials**, 2^a edição. Curitiba: Hemus Livraria, Distribuidora e Editora S.A., 2002.
96. PARETO, L. **Resistência e ciência dos materiais**. Curitiba: Hemus Livraria, Distribuidora e Editora S.A., 2003.
97. GARCIA, G. C. R.; RIBEIRO, S. Estudo da viabilidade de obtenção de cerâmicas de SiC por infiltração espontânea de misturas eutéicas de Y_2O_3 -AlN, Y_2O_3 - Al_2O_3 , R_2O_3 -AlN. **Cerâmica**, 54, p. 227-232, 2008.
98. BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis: techniques and applications**, 2nd ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001.
99. ALMEIDA, V.O.; BALZARETTI, N. M.; COSTA, T. M. H.; MACHADO, G. B.; GALLAS, M. R. Surfactants for CNTs dispersion in zirconia-based ceramic matrix by sol–gel method. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, 65, p. 143-149, 2013.
100. SILVA, P. R.; ALMEIDA, V. O.; MACHADO, G. B.; BENVENUTTI, E. V.; COSTA, T. M. H.; GALLAS, M. R. Surfactant-Based Dispersant for Multiwall Carbon Nanotubes to Prepare Ceramic Composites by a Sol–Gel Method. **Langmuir**, vol. 28, p. 1447-1452, 2012.
101. YAN JI; HUANG Y. Y.; TAJBAKHS, A. R.; TARENTJEV, E. M. Polysiloxane Surfactants for the Dispersion of Carbon Nanotubes in Nonpolar Organic Solvents. **Langmuir**, 25 (20), p. 12325–12331, 2009.

102. FREITAS, D.; KURANAGA, C.; Machado, A. J. S. Síntese de pós de zircônia cúbica policristalina. **Cerâmica**, 45 (291), p. 29-33, 1999.
103. WANG, Z.; XI, J.; XI, Y.; LU, C.; SHI, G.; ZHANG, F.; ZHU, F.; LI, Y.; XI, L.; TANG, J. Fabrication and characterization of a zirconia/multi-walled carbon nanotube mesoporous composite. **Mater. Sci. Eng. C**, 33, p. 3931-3934, 2013.
104. HUANG, W.; YANG, J.; MENG X.; CHENG, Y.; WANG, C.; ZOU, B.; KHANA, Z.; WANG, Z.; CAO, X. Effect of the organic additions on crystal growth behavior of ZrO₂ nanocrystals prepared via sol-gel process **Chem. Eng. J.**, 168, p. 1360–1368, 2011.
105. PARRALEJO, A. D.; GARCÍA, A. M.; GONZÁLEZ, J. S.; DÍEZ, M. A. D.; CORREA, E. M. C. A novel strategy for the preparation of yttria-stabilized zirconia powders Deposition and scratching of thin films obtained by the sol-gel method **J. Non-Cryst. Solids**, 357, p. 1090–1095, 2011.
106. AGOUDJIL, N.; KERMADIA, S.; LARBOTB, A. Synthesis of inorganic membrane by sol-gel process. **Desalination**, 223, p. 417–424, 2008.
107. SUMANA, G.; DAS, M.; SRIVASTAVA, S.; MALHOTRA, B. D. A novel urea biosensor based on zircônia. **Thin Solid Films**, 519, p. 1187–1191, 2010.
108. TADOKORO, S. K.; MUCCILLO, E. N. S. Zircônia tetragonal policristalina. Parte I: Síntese e caracterização. **Cerâmica**, 46 (300), p. 230-237, 2000.
109. SHELDON, B. W.; CURTIN, W. A. Nanoceramic composites: Tough to test. **Nat. Mater.**, 3, p. 505-506, 2004.
110. WONNACOTT, T. H.; WONNACOTT, R. J. **Introdução à estatística**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos S. A., 1980.
111. BARBETTA, P. A. **Estatística Aplicada às Ciências Sociais**, 5^a ed. Florianópolis: Editora da UFSC, 2002.

