



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ANÁLISE DE ELETRÓLITOS DE $ZrO_2:Y_2O_3+B_2O_3$ E DE
ELETRODOS DE $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3,5}$ POR ESPECTROSCOPIA
DE IMPEDÂNCIA**

DANIEL ZANETTI DE FLÓRIO

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientador:
Dr. Reginaldo Muccillo

São Paulo
2003

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ANÁLISE DE ELETRÓLITOS DE $ZrO_2:Y_2O_3+B_2O_3$ E DE ELETRODOS DE
 $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA**

DANIEL ZANETTI DE FLORIO



TESE APRESENTADA COMO PARTE DOS
REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO
GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS NA
ÁREA DE TECNOLOGIA NUCLEAR –
MATERIAIS.

ORIENTADOR:

DR. REGINALDO MUCCILLO

SÃO PAULO

2003

Para Verônica.

"(..) fatti non foste a viver come bruti, ma per seguir virtute e canoscenza."

Dante

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao Dr. Reginaldo Muccillo pela orientação, apoio nos momentos fundamentais e ensinamentos durante todos esses anos.

A Dra. Eliana N. S. Muccillo pela cordialidade, idéias e explicações enriquecedoras.

Ao Dr. Douglas Gouvêa pelas ótimas discussões e sugestões.

Ao Dr. Marlu C. Steil e ao Dr. Fabio C. Fonseca pelas estimulantes e muito agradáveis discussões.

Ao Dr. Reynaldo Pugliesi e equipe pelos experimentos de neutrongrafia.

Ao pessoal do CCTM do IPEN, especialmente a Yone V. França, José Fernando Q. Rey, Sandra K. Tadokoro, Renata A. Rocha e Erica Caproni do Grupo de Cerâmicas Eletro-Eletrônicas.

Ao Dr. Enrico Traversa pela gentil acolhida e total acessibilidade a um ambiente repleto de oportunidades e realizações.

A Dra. Silvia Licoccia, Dra. Elisabetta Di Bartolomeo, Dra. Maria Luisa Grilli, Dr. Riccardo Polini, Patrizia Nunziante, Cadia D'Ottavi, todos os colegas e membros do *staff* técnico e administrativo do *Dipartimento di Scienze e Technologie Chimiche da Università degli Studi di Roma "Tor Vergata"*.

Um agradecimento muito especial a Vincenzo Esposito e família. A Denize Crispim, Leonardo Ditta e Eduarda Ditta. A Chavalit Trakanprapai, Narin Kaabbuathong, Silvia Ferrari, Henriette e Luca D'Andrea e Camila e Luca di Renzo. *Grazie Mille!*

Aos amigos que (de perto ou não) compartilharam comigo esses 4 anos; de alguma forma todos vocês colaboraram com esse trabalho.

A Verônica, por tudo!

Aos meus amados pais, Wanderley e Dirce, e irmãs, Sandra e Laura, pelo carinho, ajuda e apoio em todos os momentos.

E finalmente a CAPES pelas bolsas no país e no exterior (BEX2187/01-9) e ao IPEN fundamentais na realização deste projeto.

RINGRAZIAMENTI

Ringrazio il Dott. Reginaldo Muccillo per l'orientamento, appoggio nei momenti fondamentali e per gli insegnamenti in tutti questi anni.

Dott. Eliana N. S. Muccillo per la cordialità, e per le ricche idee e spiegazioni.

Dott. Douglas Gouvêa per le discussioni e suggerimenti eccellenti.

Dott. Marlu C. Steil ed al Dott. Fabio C. Fonseca per le interessanti e molto piacevoli discussioni.

Dott. Reynaldo Pugliesi e *staff* per gli esperimenti di neutronografia.

Al personale del CCTM dell'IPEN, particolarmente Yone V. França, Jose Fernando Q. Rey, Sandra K. Tadokoro, Renata Rocha ed Erica Caproni del *Grupo de Cerâmicas Eletro-Eletrônicas*.

Dott. Enrico Traversa per la gentile accoglienza e totale accessibilità ad un ambiente pieno di possibilità e di realizzazioni.

Dott. Silvia Licoccia, Dott. Elisabetta Di Bartolomeo, Dott. Maria Luisa Grilli, Dott. Riccardo Polini, Patrizia Nunziante, Cadia D'Ottavi, tutti i colleghi e il personale tecnico e amministrativo del Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche dell'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata".

Un ringraziamento molto speciale a Vincenzo Esposito e famiglia. A Denize Crispim, Leonardo Ditta e Eduarda Ditta. A Chavalit Trakanprapai, Narin Kaabbuathong, Silvia Ferrari, Henriette e Luca D'Andrea e Camila e Luca di Renzo. Grazie Mille!

Agli amici che (vicini o non) hanno condiviso con me questi 4 anni; in certo modo, tutti voi avete collaborato alla realizzazione di questo lavoro.

A Verônica, per tutto!

Ai miei amati genitori, Wanderley e Dirce e alle mie sorelle, Sandra e Laura, per l'affetto, l'aiuto e l'appoggio in tutti i momenti.

E per finire, alla CAPES per la borsa di studio in Brasile e in Italia (BEX2187/01-9) ed all'IPEN fondamentale nella realizzazione di questo progetto.

ANÁLISE DE ELETRÓLITOS DE $ZrO_2:Y_2O_3+B_2O_3$ E DE ELETRODOS DE $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Daniel Zanetti de Florio

RESUMO

Eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia-ítria foram preparados com a adição de óxido de boro com o intuito de promover a sinterização via fase líquida nesses materiais. O teor e a distribuição do óxido de boro na matriz de zircônia-ítria foram analisados por neutrografia, ou seja, pela detecção de partículas alfa provenientes da amostra durante a exposição a um fluxo de nêutrons. Medidas de difração de raios X à temperatura ambiente foram feitas em amostras com diferentes concentrações de óxido de boro após tratamentos térmicos na faixa de temperatura de 700 °C – 1200 °C. Experimentos de difração de raios X a altas temperaturas (*in situ*) foram feitos na mesma faixa de temperatura a diversas taxas de aquecimento. A retração linear das amostras durante a sinterização foi analisada por dilatometria. A caracterização elétrica das amostras foi feita por espectroscopia de impedância na faixa de frequência de 5 Hz-13 MHz a 400 °C. Verificou-se que o óxido de boro desestabiliza a fase cúbica do tipo fluorita de eletrólitos sólidos da zircônia-ítria através da transformação cúbica-monoclínica. Além disso, verificou-se que a desestabilização também depende da quantidade de óxido de boro adicionada ao eletrólito sólido antes da sinterização, à temperatura e cinética de sinterização. Esses resultados mostram que o óxido de boro pode ser utilizado como aditivo para controlar a razão entre as fases cúbica e monoclínica, sem efeitos prejudiciais à condutividade elétrica, da zircônia-ítria. Esse controle é importante no projeto de eletrólitos sólidos com propriedades mecânicas melhoradas para sensores de oxigênio a altas temperaturas e células a combustível. Eletrodos, condutores mistos, de $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, foram preparados pelo método Pechini. Esses pós foram depositados por *wet spray* sobre substratos densos de zircônia-ítria e suas propriedades elétricas foram estudadas por espectroscopia de impedância eletroquímica em várias temperaturas sob diferentes pressões parciais de oxigênio. Os principais

resultados permitiram determinar a etapa limitante nas reações catódicas, como sendo um processo de adsorção/dessorção, com uma energia associada de 1,62(3) eV.

**IMPEDANCE SPECTROSCOPY ANALYSIS OF $ZrO_2:Y_2O_3+B_2O_3$
ELECTROLYTES AND $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ ELECTRODES**

Daniel Zanetti de Florio

ABSTRACT

Ceramic solid electrolytes of zirconia-yttria were prepared with boron oxide addition for promoting liquid phase sintering. The boron oxide content and its distribution in the zirconia-yttria matrix were analyzed by neutronography, namely, the detection of alpha particles from the specimens during exposure to neutrons. Room temperature X-ray diffraction experiments were carried out in specimens with different boron oxide contents after thermal annealings at temperatures in the 700 °C - 1200 °C range. In situ high temperature X-ray diffraction experiments in the same temperature range were also performed at several heating rates. The shrinkage of the specimens during sintering was evaluated by dilatometric analysis. The electrical characterization of the compacts was done by impedance spectroscopy in the 5 Hz-13 MHz range at 400 °C. Boron oxide was found to destabilize the fluorite cubic phase of zirconia-yttria solid electrolytes via the cubic-to-monoclinic phase transformation. The destabilization was also found to depend on the amount of boron oxide added to the solid electrolyte before sintering, to the sintering temperature, and to the sintering kinetics. These results show that boron oxide can be suggested as an additive for tuning the cubic-monoclinic phase ratio without deleterious effects to the electrical conductivity. This tuning is important for designing solid electrolytes with enhanced mechanical properties for high-temperature oxygen sensors and fuel cells. $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ mixed conductor electrodes were also prepared following the Pechini's method. The powders were wet sprayed over dense zirconia-yttria substrates and the electrical properties studied by electrochemical impedance spectroscopy at several temperatures under different partial pressures of oxygen. The main results allowed for the determination of the limiting step of the main reactions at the cathode, as an adsorption/desorption process, as well as the associated energy ($1.62 \pm 0,3$ eV).

ÍNDICE

	PÁGINA
1	INTRODUÇÃO 1
1.1	ZIRCÔNIA..... 1
1.2	SENSORES DE OXIGÊNIO..... 3
1.3	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL..... 4
1.4	SINTERIZAÇÃO..... 8
1.5	OBJETIVOS..... 13
2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 14
2.1	MATERIAIS..... 14
2.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X..... 19
2.3	NEUTRONGRAFIA..... 21
2.4	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA..... 23
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO 40
3.1	ELETRÓLITOS DE $ZrO_2:Y_2O_3+B_2O_3$ 40
3.2	ELETRODOS DE $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ 77
4	CONCLUSÕES 82
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 83
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 84

LISTA DE TABELAS

TABELA	PÁGINA
2.1 Valores, segundo o fabricante (Tosoh, Japão), das principais impurezas, na forma de óxidos, encontradas nos pós de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$.	15
2.2 Valores, segundo o fabricante (Aldrich, EUA), das principais impurezas, encontradas nos pós de óxido de boro.	15
2.3 Características do feixe de nêutrons da linha nº 8 do reator IEA-R1.	23
3.1 Teores (% em massa) nominais e calculados pela equação 3.1, de B_2O_3 em pastilhas de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3 + B_2O_3$ preparadas por mistura em meio líquido.	44
3.2 Coeficiente de expansão térmica das amostras de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ com (ZY50B) e sem (ZY) a adição de B_2O_3 .	63

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	PÁGINA
1.1 Ilustração de um dispositivo sensor de oxigênio à base de zircônia-ítria comercial.	3
1.2 Ilustração da estrutura cristalina do tipo perovskita (ABO_3). A esfera central representa o cátion A, os cátions B estão no centro dos octaedros e os ânions (O^{2-}) nos seus vértices.	6
1.3 Diagrama esquemático dos estágios de sinterização via fase líquida [21].	11
2.1 Seqüência experimental utilizada na preparação dos pós de LSCF.	17
2.2 Seqüência experimental utilizada na obtenção dos filmes de LSCF/ZY/LSCF.	19
2.3 Câmara para altas temperaturas Anton Paar modelo HTK16 [62].	21
2.4 Representação do vetor impedância no plano complexo.	26
2.5 Circuito R//C.	26
2.6 Diagrama de impedância do circuito mostrado na figura 2.5.	27
2.7 Diagrama de impedância de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$, mostrando os dados experimentais, os ajustes efetuados e os valores determinados a partir destes ajustes.	30
2.8 Câmara de alumina.	33
2.9 Perfil de tratamentos térmicos.	33
2.10 Diagrama esquemático do sistema de medidas: (a) cilindro do gás vetor, (b) bomba de oxigênio e fonte de corrente, (c) célula de medidas e o analisador de impedância, e (d) sensor de oxigênio e milivoltímetro.	35
2.11 Diagrama esquemático do sensor de oxigênio.	36
2.12 Diagrama esquemático da bomba eletroquímica de oxigênio. I: fonte de corrente para a bomba.	37
2.13 Detalhe da câmara de medidas feita em Inconel.	39
3.1 Difratoograma de raios X de uma pastilha de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ sinterizada a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h com taxas de aquecimento e resfriamento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.	40

- 3.2 Difratoograma de raios X de B_2O_3 (Aldrich, EUA) na forma de pó. 41
- 3.3 Neutronografia (ampliação de 300X) de uma pastilha de $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 + 2,5% massa B_2O_3 , à verde, preparada por mistura a seco. 42
- 3.4 Neutronografia (ampliação 1500X) de uma pastilha de $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 + 2,5% massa B_2O_3 , à verde, preparada por mistura em meio líquido. 42
- 3.5 Curva de calibração para a determinação, por neutronografia, do teor de B_2O_3 em matrizes de $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 . 43
- 3.6 Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 + 50% massa B_2O_3 . 45
- 3.7 Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 + 50% massa B_2O_3 tratada termicamente a 700 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C min⁻¹. 45
- 3.8 Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 + 50% massa B_2O_3 tratada termicamente a 800 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C min⁻¹. 46
- 3.9 Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 + 50% massa B_2O_3 tratada termicamente a 900 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C min⁻¹. 46
- 3.10 Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 + 50% massa B_2O_3 tratada termicamente a 950 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C min⁻¹. 47
- 3.11 Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 + 50% massa B_2O_3 tratada termicamente a 1000 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C min⁻¹. 47
- 3.12 Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 + 50% massa B_2O_3 tratada termicamente a 1050 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C min⁻¹. 48
- 3.13 Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 + 50% massa B_2O_3 tratada termicamente a 1100 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C min⁻¹. 48

- 3.14 Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de $\text{ZrO}_2:8\%$ mol Y_2O_3 + 50% massa B_2O_3 tratada termicamente a 1200 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C min^{-1} . 49
- 3.15 Variação das frações volumétricas das fases monoclinica (v_m) e cúbica (v_c) com a temperatura de tratamento térmico do pó de $\text{ZrO}_2:8\%$ mol Y_2O_3 + 50% massa B_2O_3 , com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C min^{-1} . 50
- 3.16 Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de $\text{ZrO}_2:8\%$ mol Y_2O_3 tratado termicamente a 1200 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C min^{-1} . 51
- 3.17 Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de $\text{ZrO}_2:8\%$ mol Y_2O_3 + 5% massa B_2O_3 tratada termicamente a 1200 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C min^{-1} . 52
- 3.18 Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de $\text{ZrO}_2:8\%$ mol Y_2O_3 + 10% massa B_2O_3 tratada termicamente a 1200 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C min^{-1} . 52
- 3.19 Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de $\text{ZrO}_2:8\%$ mol Y_2O_3 + 15% massa B_2O_3 tratada termicamente a 1200 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C min^{-1} . 53
- 3.20 Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de $\text{ZrO}_2:8\%$ mol Y_2O_3 + 20% massa B_2O_3 tratada termicamente a 1200 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C min^{-1} . 53
- 3.21 Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de $\text{ZrO}_2:8\%$ mol Y_2O_3 + 30% massa B_2O_3 tratada termicamente a 1200 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C min^{-1} . 54
- 3.22 Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de $\text{ZrO}_2:8\%$ mol Y_2O_3 + 40% massa B_2O_3 tratada termicamente a 1200 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C min^{-1} . 54
- 3.23 Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de $\text{ZrO}_2:8\%$ mol Y_2O_3 + 50% massa B_2O_3 tratada termicamente a 1200 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C min^{-1} . 55

- 3.24 Frações volumétricas das fases monoclinica (v_m) e cúbica (v_c) em função da porcentagem em massa de B_2O_3 adicionado à $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$, após tratamento térmico a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ com taxas de aquecimento e resfriamento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. 56
- 3.25 Difrátogramas de raios X a altas temperaturas de pós de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3 + 50\% \text{ massa } B_2O_3$, utilizando-se taxa de aquecimento de 1°C s^{-1} . A reflexão em $2\theta \approx 40^\circ$ se deve ao porta-amostra de platina. 57
- 3.26 Difrátogramas de raios X a altas temperaturas de pós de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3 + 50\% \text{ massa } B_2O_3$, utilizando-se taxa de aquecimento de $2 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$. A reflexão em $2\theta \approx 40^\circ$ se deve ao porta-amostra de platina. 58
- 3.27 Difrátogramas de raios X a altas temperaturas de pós de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3 + 50\% \text{ massa } B_2O_3$, utilizando-se taxa de aquecimento de $3 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$. A reflexão em $2\theta \approx 40^\circ$ se deve ao porta-amostra de platina. 58
- 3.28 Difrátogramas de raios X a altas temperaturas de pós de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3 + 50\% \text{ massa } B_2O_3$, utilizando-se taxa de aquecimento de $4 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$. A reflexão em $2\theta \approx 40^\circ$ se deve ao porta-amostra de platina. 59
- 3.29 Variação das frações volumétricas das fases monoclinica (v_m) e cúbica (v_c) com a temperatura das medidas de difração de raios X com estágio à quente, com taxa de aquecimento de $4 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$, de pós $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3 + 50\% \text{ massa } B_2O_3$. 60
- 3.30 Difrátogramas de raios X a altas temperaturas de pós de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ sem adição de B_2O_3 , utilizando-se taxa de aquecimento de $4 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$. A reflexão em $2\theta \approx 40^\circ$ se deve ao porta-amostra de platina. 61
- 3.31 Variação do parâmetro de rede da estrutura cúbica tipo fluorita com a temperatura da $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ sem (ZY) e com (ZY50B) a adição de 50% em massa de B_2O_3 . 62
- 3.32 Variação da intensidade do máximo de difração principal de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ cúbica com a temperatura para as amostras de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ com (ZY50B) e sem a adição (ZY) de B_2O_3 . 64
- 3.33 Diagrama de impedância, obtido a $350 \text{ }^\circ\text{C}$, de uma amostra de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ sinterizada a $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h com taxas de aquecimento e resfriamento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Os números de 7 a 1 substituem os pontos experimentais em 10^7 , 10^6 , 10^5 , 10^4 , 10^3 , 10^2 e 10 Hz , respectivamente. 65

- 3.34 Diagramas de impedância, obtidos a 400 °C, de pastilhas de ZrO_2 :8% mol Y_2O_3 sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa de óxido de boro (ZY5B) após tratamento térmico a 400 °C. Os números representam o logaritmo da frequência. 66
- 3.35 Diagramas de impedância, obtidos a 400 °C, de pastilhas de ZrO_2 :8% mol Y_2O_3 sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa de óxido de boro (ZY5B) após tratamento térmico a 450 °C. Os números representam o logaritmo da frequência. 66
- 3.36 Diagramas de impedância, obtidos a 400 °C, de pastilhas de ZrO_2 :8% mol Y_2O_3 sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa de óxido de boro (ZY5B) após tratamento térmico a 500 °C. Os números representam o logaritmo da frequência. 67
- 3.37 Diagramas de impedância, obtidos a 400 °C, de pastilhas de ZrO_2 :8% mol Y_2O_3 sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa de óxido de boro (ZY5B) após tratamento térmico a 900 °C. Os números representam o logaritmo da frequência. 67
- 3.38 Diagramas de impedância, obtidos a 400 °C, de pastilhas de ZrO_2 :8% mol Y_2O_3 sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa de óxido de boro (ZY5B) após tratamento térmico a 1000 °C. Os números representam o logaritmo da frequência. 68
- 3.39 Diagramas de impedância, obtidos a 400 °C, de pastilhas de ZrO_2 :8% mol Y_2O_3 sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa de óxido de boro (ZY5B) após tratamento térmico a 1100 °C. Os números representam o logaritmo da frequência. 68
- 3.40 Diagramas de impedância, obtidos a 400 °C, de pastilhas de ZrO_2 :8% mol Y_2O_3 sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa de óxido de boro (ZY5B) após tratamento térmico a 1200 °C. Os números representam o logaritmo da frequência. 69
- 3.41 Diagramas de impedância, obtidos a 400 °C, de pastilhas de ZrO_2 :8% mol Y_2O_3 sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa de óxido de boro (ZY5B) após tratamento térmico a 1250 °C. Os números representam o logaritmo da frequência. 69

- 3.42 Diagramas de impedância, obtidos a 400 °C, de pastilhas de $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa de óxido de boro (ZY5B) após tratamento térmico a 1350 °C. Os números representam o logaritmo da frequência. 70
- 3.43 Gráfico de Arrhenius para a condutividade intragranular das amostras de $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa de óxido de boro (ZY5B). 71
- 3.44 Gráfico de Arrhenius para a condutividade intragranular das amostras de $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa de óxido de boro (ZY5B). 71
- 3.45 Gráfico de Arrhenius para a condutividade intergranular das amostras de $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa de óxido de boro (ZY5B). 72
- 3.46 Variação do parâmetro adimensional α_R de $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa de óxido de boro (ZY5B) com a temperatura de tratamento térmico. 73
- 3.47 Variação do parâmetro adimensional α_f de $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa de óxido de boro (ZY5B) com a temperatura de tratamento térmico. 74
- 3.48 Variação do produto $\alpha_R\alpha_f$ de $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa de óxido de boro (ZY5B) com a temperatura de tratamento térmico. 75
- 3.49 Retração linear por dilatométrica de $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 (ZY) e $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 com a adição de 5% em massa de B_2O_3 (ZY5B). 76
- 3.50 Derivada, em relação à temperatura, da retração linear apresentada na figura 3.49 acima, para $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 (ZY) e $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 com a adição de 5% em massa de B_2O_3 (ZY5B). 77
- 3.51 Imagem do filme de LSCF, obtida por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo. 78
- 3.52 Digrama de impedância típico de uma célula do tipo LSCF/ZY/LSCF mostrando os pontos experimentais e o ajuste efetuado. Os números indicam o logaritmo da frequência. 79

- 3.53 Dependência, com a temperatura, do inverso da resistência específica superficial e energias de ativação para cada arco de semicírculo mostrado na figura 3.52; (\square) altas frequências, (\circ) baixas frequências. 80
- 3.54 Diagramas de impedância, obtidos a 600 °C, para a célula simétrica LSCF/ZY/LSCF sob várias pressões parciais de oxigênio. As letras “a”, “b” e “c” substituem os pontos medidos a 1 Hz, 10^{-1} Hz e 10^{-2} Hz, respectivamente. 81
- 3.55 Variação do logaritmo da condutividade específica superficial com o logaritmo da pressão parcial de oxigênio, para a célula simétrica LSCF/ZY/LSCF. 81

1 INTRODUÇÃO

1.1 ZIRCÔNIA

O dióxido de zircônio, ou zircônia, é um material cerâmico excepcional devido principalmente ao grande número de suas aplicações. Desde a metade do século passado a zircônia (ZrO_2) tem atraído a atenção de um grande número de pesquisadores e, atualmente, o conhecimento desse material é substancial, assim como suas aplicações que vão desde placas refratárias, capacitores e piezoelétricos até sensores de oxigênio e células a combustível. As duas principais fontes de zircônia no mundo são a badeleíta, descoberta no Brasil em 1892 por Hussak e o zircão ($ZrSiO_4$), que é encontrado na Índia, Austrália e EUA [1].

A zircônia à pressão ambiente apresenta três fases estruturais: monoclinica, tetragonal e cúbica. Em altas pressões e temperaturas ou após o resfriamento rápido até temperaturas próximas ou inferiores à do nitrogênio líquido observa-se a estrutura ortorrômbica [2].

Em seu estado natural a zircônia se apresenta com simetria monoclinica, que é estável até temperaturas de aproximadamente 1170 °C. Entre 1170 °C e 2370 °C a zircônia exibe a estrutura tetragonal. Acima de 2370 °C, e até a fusão (2680 ± 15 °C), a zircônia se encontra na fase cúbica do tipo fluorita.

Na fase monoclinica os cátions apresentam um número de coordenação 7 com os ânions da rede e nas fases tetragonal e cúbica o número de coordenação aumenta para 8, com a diferença de que na fase tetragonal os 8 eixos de coordenação do Zr^{4+} apresentam uma distorção e na fase cúbica essa coordenação é perfeita [3-5].

A transformação monoclinica-tetragonal apresenta uma histerese térmica considerável. A transformação monoclinica-tetragonal inicia-se em 1179 °C, completando-se em 1190 °C e, para a transformação inversa (tetragonal-monoclinica) essas temperaturas são, respectivamente, de 1048 °C e 950 °C [6].

Durante a transformação reversível monoclinica-tetragonal ocorre uma mudança de volume. No resfriamento de uma cerâmica de zircônia, a qual foi

submetida à temperatura de transformação monoclinica-tetragonal, um aumento de até aproximadamente 5% em seu volume pode ocorrer, provocando a ruptura dessa cerâmica; devido a isso, o uso de cerâmicas de zircônia pura como elementos estruturais é inviabilizado em altas temperaturas. A expansão térmica da zircônia monoclinica é fortemente anisotrópica, ocorrendo uma mudança abrupta nos parâmetros de rede durante a transformação. Existe um movimento cooperativo de um grande número de átomos, por distâncias inferiores ao parâmetro de rede, e por um mecanismo de cisalhamento, com uma velocidade que se aproxima à do som em sólidos. A transformação monoclinica-tetragonal é atérmica, ou seja, a quantidade de fase transformada muda variando a temperatura, mas não muda variando o tempo em temperatura fixa; porém, já foi observado que cerâmicas de zircônia que possuem tamanhos de cristalito inferiores a aproximadamente 100 nm apresentam um comportamento isotérmico na sua cinética de transformação monoclinica-tetragonal [1].

Os primeiros estudos envolvendo a adição de óxidos de terras raras e óxidos contendo cátions aliovalentes, como por exemplo, Ca^{2+} , Mg^{2+} e Y^{3+} , à zircônia revelaram que as temperaturas de transição das fases monoclinica-tetragonal e tetragonal-cúbica são substancialmente reduzidas, devido a essa adição. Esse fenômeno de estabilização na zircônia ainda não foi completamente esclarecido. Porém estudos utilizando técnicas de absorção de raios X sugerem que os cátions dopantes não representam um papel ativo na estabilização [4].

A estabilização da zircônia pode ser total ou parcial. A zircônia parcialmente estabilizada geralmente consiste em uma mistura de duas fases da zircônia. O interesse nas zircônias parcialmente estabilizadas é grande devido ao seu comportamento mecânico. Pode-se fazer uso da transformação tetragonal-monoclinica para aumentar a resistência mecânica e a tenacidade à fratura dessa cerâmica. O comportamento elétrico também depende da simetria da rede cristalina, já tendo sido determinado que $\sigma_c > \sigma_t > \sigma_m$ (σ : condutividade elétrica; c: cúbica; t: tetragonal; m: monoclinica) [1].

As soluções sólidas à base de zircônia são condutoras de íons oxigênio em uma ampla faixa de temperatura e pressão parcial de oxigênio. O sistema $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ (zircônia-íttria) é particularmente interessante por apresentar, relativamente, um grande campo de solução sólida cúbica [2].

Na chamada zircônia-ítria o dopante trivalente Y^{3+} substitui alguns dos cátions Zr^{4+} e para que a neutralidade elétrica seja mantida, uma vacância de oxigênio deve ser criada para cada par de cátions dopantes em solução. A presença de vacâncias livres provoca diferenças locais na estequiometria do material, reduzindo a média do número de coordenação catiônico para um valor entre 7 e 8 dependendo da concentração de dopante [4].

1.2 SENSORES DE OXIGÊNIO

As zircônias estabilizadas são utilizadas em uma grande variedade de dispositivos; uma de suas aplicações mais importantes é em sensores permanentes de oxigênio (figura 1.1), para a otimização da relação ar-combustível em caldeiras ou em motores de combustão, e na detecção de teores de oxigênio em gases. Um exemplo é no controle da atmosfera de sinterização de óxidos combustíveis nucleares, um requisito importante para se obter combustíveis à base de óxido de urânio na estequiometria correta. Existem ainda os sensores descartáveis de oxigênio, utilizados na determinação de teores de oxigênio e óxidos dissolvidos em metais durante a sua fusão.

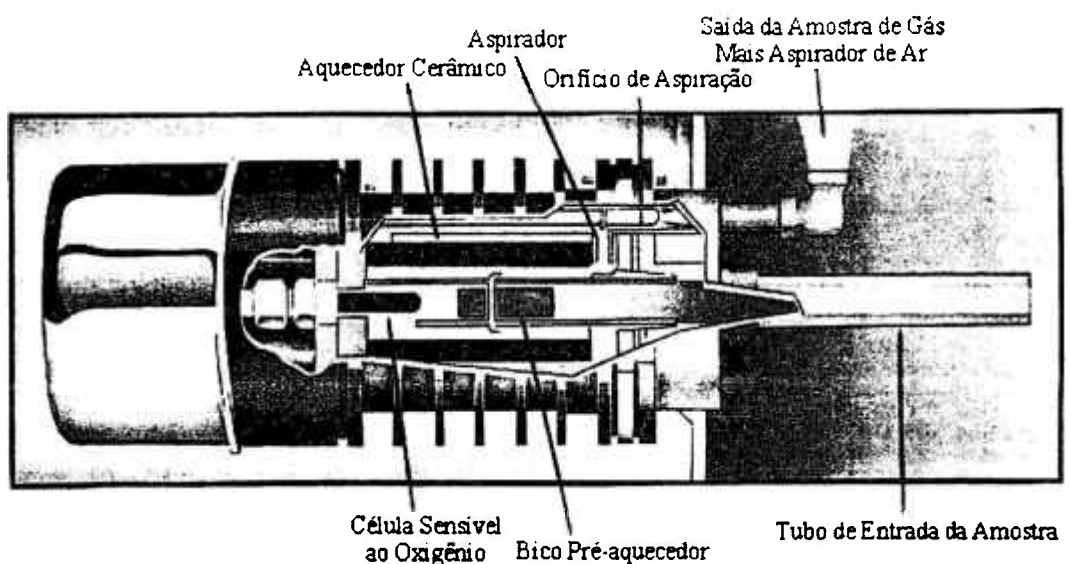


Figura 1.1: Ilustração de um dispositivo sensor de oxigênio à base de zircônia-ítria comercial.

Os sensores de oxigênio se baseiam na relação entre a força eletromotriz (E) gerada pela diferença na pressão parcial de oxigênio (p_{O_2}) entre os dois lados da célula que compõem o sensor. Conhecendo-se a pressão parcial de referência e medindo-se a força eletromotriz determina-se a pressão parcial de oxigênio desconhecida, segundo a equação 1.1 (lei de Nernst).

$$E_0 = \frac{RT}{4F} \int_{p'O_2}^{p''O_2} d(\ln p_{O_2})$$

$$E_0 = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{p''O_2}{p'O_2}\right) \quad (1.1)$$

onde $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$, T é a temperatura absoluta, $F = 9,649 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$, e $p'O_2$ e $p''O_2$ são as pressões parciais nos lados da célula do sensor.

1.3 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Uma outra aplicação muito importante da zircônia estabilizada é a sua utilização em células a combustível. Células a combustível são dispositivos conversores de energia que produzem eletricidade (e calor) pela combinação eletroquímica de um combustível com um oxidante. O princípio de operação de uma célula a combustível foi demonstrado por Sir William Grove em 1839. Somente muito mais tarde, em 1899, com a descoberta dos eletrólitos sólidos por Walther Nernst, surgiram as células a combustível de óxidos sólidos (ou células a combustível cerâmicas) de alta temperatura de operação¹ [7]. Uma célula a combustível de óxidos sólidos consiste de dois eletrodos porosos (o ânodo e o cátodo) separados por um eletrólito denso. O combustível (por exemplo:

¹ A célula de Grove utilizava ácido sulfúrico diluído como eletrólito e funcionava à temperatura ambiente.

hidrogênio, metano) em contato com o ânodo é oxidado liberando elétrons para um circuito externo. O oxidante (ar, oxigênio) em contato com o cátodo é reduzido, capturando elétrons do circuito externo. Esse fluxo de elétrons (do ânodo para o cátodo) através do circuito externo é a corrente elétrica gerada [8-10].

Fisicamente a característica mais importante de uma célula a combustível é a sua alta eficiência para a conversão de energia, já que uma célula a combustível converte diretamente a energia química do combustível em energia elétrica, sua eficiência de conversão não está sujeita aos limites do ciclo de Carnot. Além disso, comparada com os métodos convencionais de geração de energia, células a combustível de óxidos sólidos oferecem diversas vantagens como: reduzida emissão de poluentes, construção modular, potencial para cogeração (energia elétrica e calor), utilização de metais não preciosos, ausência de componentes no estado líquido, eliminando problemas de corrosão e permitindo a produção de componentes com formas mais adequadas e a reforma interna de combustíveis, já que as altas temperaturas de operação, geralmente > 600 °C, resultam em altas velocidades na cinética de reações [7,9-11].

A tensão de operação E de uma célula a combustível é sempre inferior à máxima tensão E_0 que esta pode produzir, devido as resistências internas e perdas de corrente por polarizações. A tensão máxima E_0 é dada pela lei de Nernst (equação 1.1).

Dessa forma a tensão de operação de uma célula pode ser determinada por:

$$E = E_0 - IR_i - (\eta_a + \eta_c) \quad (1.2)$$

onde I é a corrente que atravessa a célula, R_i é a resistência interna da célula (também chamada de perda ôhmica, relacionada principalmente à resistência do eletrólito) e η_a e η_c são as polarizações anódicas e catódicas, respectivamente [7].

As perdas por polarização estão associadas às reações eletroquímicas que ocorrem nas interfaces eletrodo/eletrólito, tendo um papel fundamental no desempenho final de uma célula a combustível.

Os eletrólitos mais utilizados em células a combustível de óxidos sólidos são de zircônia-ítria, visto que essas cerâmicas apresentam alta condutividade iônica (íons O^{2-}) e estabilidade em atmosferas oxidantes e redutoras [7].

Os eletrodos mais utilizados em células a combustível são condutores mistos, iônicos e eletrônicos, que apresentem alta atividade catalítica. No caso do ânodo é comum o uso de cermets níquel/zircônia-ítria, e no caso do cátodo os materiais mais comuns são as manganitas de lantânio-estrôncio (LSM) e as cobaltitas-ferritas de lantânio-estrôncio (LSCF) [7,12,13].

LSM e LSCF são condutores mistos (iônicos e eletrônicos), apresentando a estrutura cristalina do tipo perovskita (figura 1.2).

A estequiometria ABO_3 tem normalmente cátions de terras raras ocupando os sítios A e cátions de metais de transição ocupando os sítios B. Os cátions dos sítios A apresentam número de coordenação 12 com os ânions da rede e os cátions dos sítios B apresentam número de coordenação 6 com os ânions da rede, formando um octaedro (BO_6) [7].

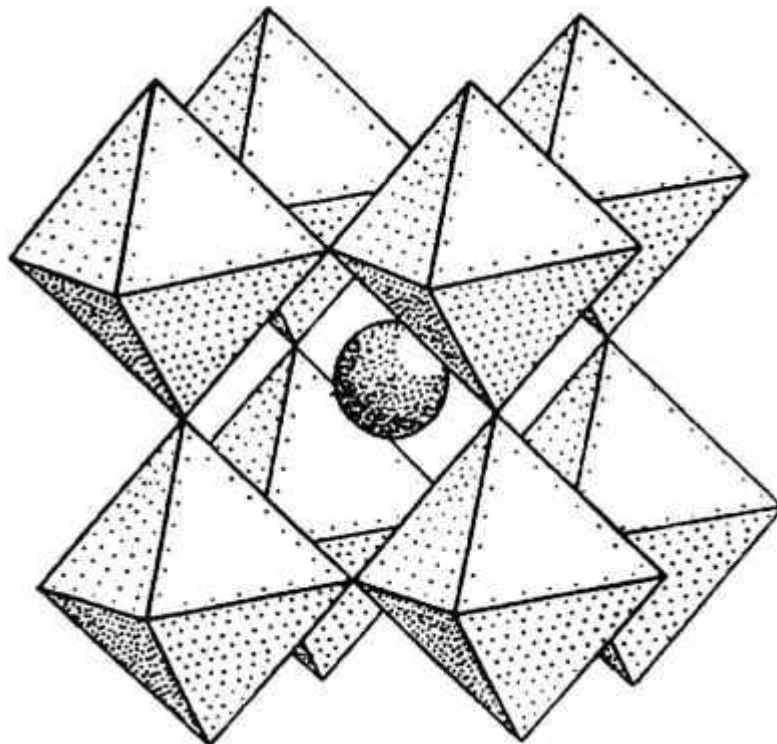


Figura 1.2: Ilustração da estrutura cristalina do tipo perovskita (ABO_3). A esfera central representa o cátion A, os cátions B estão no centro dos octaedros e os ânions (O^{2-}) nos seus vértices.

As reações catódicas acontecem em uma série de processos na superfície e no volume do cátodo bem como na(s) interface(s) cátodo/eletrólito e na tripla fase reacional, que é a interface entre os poros, preenchidos pelo gás (ar ou oxigênio), o eletrodo e o eletrólito. Um ou mais destes processos podem ser limitantes nas reações catódicas, e eles podem ser, principalmente: a difusão gasosa (externa ao eletrodo ou em seus poros); adsorção ou dissociação do oxigênio na superfície do eletrodo ou eletrólito; difusão do oxigênio adsorvido sobre o eletrodo, sobre o eletrólito até a tripla fase reacional, ou na interface eletrodo/eletrólito; transferência de carga através da interface eletrodo/eletrólito. Para entender a polarização catódica (η_c na equação 1.2) são necessárias: a identificação desses vários possíveis processos e a determinação das etapas limitantes destes [7,14].

Apesar de existir uma concordância a respeito das possíveis reações citadas acima, restam incertezas com relação às etapas limitantes [14]. O parâmetro utilizado na determinação desses processos limitantes é a resistência elétrica dos eletrodos como função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio, já que:

$$R_c \propto pO_2^\alpha \quad (1.3)$$

onde R_c é a resistência do cátodo, pO_2 é a pressão parcial de oxigênio e o valor de α está relacionado com a espécie envolvida na reação eletródica [14]. A maneira mais conveniente de se analisar o transporte de carga elétrica em uma célula a combustível ou em seus componentes é por meio de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Vários trabalhos utilizam a espectroscopia de impedância como ferramenta de caracterização tanto de células a combustível como de seus componentes [13,15-19]. De fato, medidas de espectroscopia de impedância em ampla faixa de frequência, temperatura e pressão parcial de oxigênio são fundamentais no estudo das células a combustível a óxidos sólidos e de seus componentes, permitindo a análise tanto de mecanismos básicos envolvidos, como as reações eletroquímicas no cátodo e ânodo, quanto a avaliação do desempenho elétrico da célula.

1.4 SINTERIZAÇÃO

Pode-se descrever a sinterização como um processo complexo, no qual pós cristalinos ou não, compactados, são tratados termicamente, em uma temperatura abaixo de sua temperatura de fusão, envolvendo uma mudança na microestrutura desse material, por meio de um ou mais mecanismos de transporte, que podem ser concorrentes ou consecutivos, para se obter um único sólido coerente [20-25].

As reações que ocorrem na sinterização são termicamente ativadas e algumas dessas reações ocorrem espontaneamente quando uma temperatura particular é atingida; outras reações ocorrem lentamente em uma ampla faixa de temperatura e somente entre as partículas em contato. Nesse caso, não só a temperatura, mas também o tamanho de partícula e a área de contato entre elas são muito importantes.

Em geral a sinterização envolve três processos subsequentes: o transporte de substâncias potencialmente reativas (íons) para as superfícies de contato dos componentes em reação, a própria reação entre os componentes em contato, e o transporte dos produtos das reações para fora dos lugares onde ocorre a reação, ou seja, as reações dependem da taxa de transporte dos reagentes e produtos das reações. Por esse motivo, em geral, a difusão é o único processo que determina as reações e suas velocidades.

No estado sólido admite-se que os íons se difundem pelo cristal, seu movimento estando conectado com o movimento das vacâncias, que são substituídas pelos íons móveis. O salto dos íons de uma posição da rede para a próxima é dependente de uma certa quantidade de energia que é requerida para que a barreira de energia seja vencida, a energia de ativação. Quando a temperatura aumenta, o número de íons (vacâncias) que podem vencer a barreira aumenta exponencialmente, facilitando as reações no estado sólido. A temperatura é, sem dúvida, o principal parâmetro que controla o curso dessas reações, mas a altura da barreira de energia, ou seja, a magnitude da energia de ativação, é também afetada pela pureza, estequiometria e estrutura do material,

valência dos íons que se difundem e suas dimensões, etc. O fluxo dos componentes reativos pode ser afetado pela área de superfície específica, pelo tamanho do cristal, pela homogeneidade do sistema, densidade, etc. [26].

O parâmetro mais importante da sinterização é a redução da energia livre de superfície do sistema, ou seja, a tendência do sistema de atingir o estado de menor energia livre. Esta é acompanhada por uma redução nas áreas das superfícies e interfaces dos pós compactados, sendo que essa redução se consegue pela combinação de dois processos. Basicamente o que ocorre é a conversão de muitas partículas pequenas em partículas maiores em menor número, ou seja, crescimento de grão e a substituição das interfaces de alta energia por interfaces de menor energia, ou seja, densificação.

O crescimento de grão ocorre em todos os estágios de sinterização. O modelo mais simples de crescimento de grão leva em consideração o movimento dos contornos de grão, que é inversamente proporcional ao tamanho médio de grão. Dessa forma a segregação de impurezas nos contornos de grão pode reduzir a energia livre do sistema e conseqüentemente diminuir a taxa de crescimento do grão [27,28].

Várias técnicas podem ser utilizadas no estudo da sinterização de materiais. Porém, melhores resultados são obtidos com o uso de mais de uma técnica. A maneira convencional de se estudar a sinterização de materiais é por meio de medidas de densidade, dilatométrica e microscopia, ótica ou eletrônica. Essas técnicas permitem a obtenção de informações, tais como valores de densidade aparente, retração linear, tamanho de grão, etc.

Apesar de muitos materiais sinterizados serem desenvolvidos com finalidades de utilização em dispositivos elétricos, pouco se sabe sobre as mudanças de suas propriedades elétricas durante a sinterização e, além disso, medidas elétricas são muito pouco utilizadas para se estudar os processos de sinterização destes mesmos materiais.

Medidas elétricas são excelentes indicadores das mudanças ocorridas durante a sinterização de materiais, chegando mesmo a apresentar um grau de precisão maior do que o das técnicas convencionais.

A técnica de espectroscopia de impedância permite estudar a relação entre os seus resultados e propriedades de materiais, tais como, microestrutura,

influência da composição na condutividade elétrica, propriedades dielétricas, etc., e vem sendo aplicada no estudo da sinterização de cerâmicas [29-39].

Na produção de cerâmicas à base de zircônia o processo de sinterização mais utilizado é, sem dúvida, a sinterização no estado sólido [24,40]. Nesse processo de sinterização, todos os constituintes do pó compactado permanecem sólidos durante todo o processo de sinterização. A densificação máxima do material é atingida basicamente pela mudança na forma dos grãos constituintes.

Além dos óxidos geralmente utilizados na estabilização e retenção, na temperatura ambiente, da fase cúbica da zircônia, outros óxidos podem ser adicionados com a finalidade de melhorar a densificação desse material, seja aumentando a densidade final após a sinterização, seja diminuindo a temperatura de sinterização para a obtenção de uma determinada densidade. Na maioria dos estudos envolvendo o uso de aditivos de sinterização na zircônia, são observados grãos arredondados no material sinterizado; estes grãos arredondados são interpretados como indicadores de sinterização por fase líquida [41].

A sinterização por fase líquida ocorre quando sólido e líquido coexistem durante a sinterização. Em sistemas envolvendo a mistura de pós, onde um dos componentes apresenta um ponto de fusão relativamente baixo, é possível a formação de uma fase líquida durante a sinterização. Nesses sistemas, o líquido promove o transporte rápido das espécies e, conseqüentemente, a rápida sinterização, se certos critérios forem atingidos. A molhabilidade é um dos requisitos mais importantes, já que o líquido deve formar um filme ao redor da fase sólida e, dessa forma, promover a difusão dos átomos do sólido. O filme líquido provê uma força de tensão superficial que ajuda a densificação; além disso, na sinterização por fase líquida a taxa de densificação é maior que na sinterização no estado sólido.

Uma vez que o líquido se forma, ele flui molhando as partículas. Inicialmente o rearranjo das partículas contribui para a densificação. Com o aquecimento, a quantidade de líquido cresce até que ela seja saturada pelo componente sólido. A fase líquida então se torna um portador para os átomos da fase sólida em um processo denominado solução-reprecipitação, onde os grãos pequenos dissolvem e reprecipitam nos grãos maiores (figura 1.3). Dessa forma, pode-se notar que a solubilidade dos grãos varia inversamente com o tamanho; ou seja, grãos pequenos preferencialmente dissolvem na fase líquida com o

tempo e dessa forma a contagem de grãos diminui enquanto que o tamanho médio de grão aumenta [21,25,42].

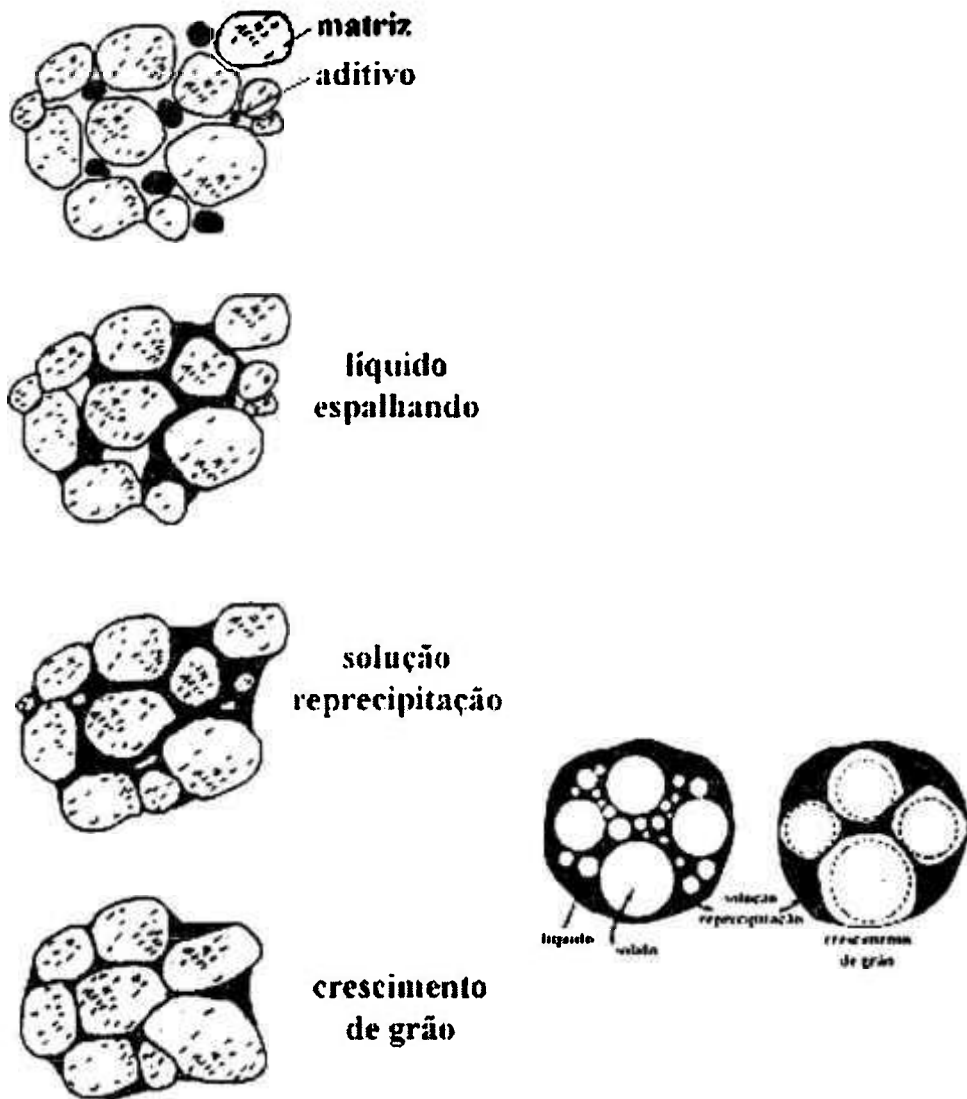


Figura 1.3: Diagrama esquemático dos estágios de sinterização via fase líquida [21].

É importante salientar também a existência de processos similares à sinterização via fase líquida. Um exemplo é a chamada sinterização ativada. Ambos processos, a sinterização via fase líquida e a sinterização ativada envolvem uma segunda fase que provê o rápido transporte de massa por um caminho efetivo. A maior diferença entre essas duas técnicas é a quantidade de segunda fase presente na temperatura de sinterização, sendo que na sinterização via fase líquida essa quantidade é muito maior. Esse é um ponto benéfico da sinterização via fase líquida, já que a segunda fase é contínua no produto de

sinterização. Outro exemplo é a sinterização via fase líquida transiente. Nesse método de processamento, o líquido é totalmente solúvel no sólido na temperatura de sinterização e desaparece com o tempo, dissolvendo no sólido para formar um composto. Dessa forma, a reação entre uma mistura de pós é tratada como processo controlado por uma difusão tridimensional. Pode-se citar ainda a sinterização via fase líquida super sólida. Nesse caso, os pós são aquecidos até uma determinada temperatura formando um líquido dentro de cada partícula. Consequentemente, as partículas densificam por um rearranjo induzido por forças de capilaridade. Em suma, a sinterização envolvendo uma reação, especialmente com líquidos, é extremamente sensível às condições de processamento [21, 25].

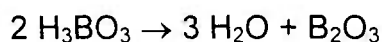
Uma alternativa para diminuir a temperatura de sinterização das cerâmicas à base de zircônia é o uso dos chamados aditivos de sinterização que podem, via fase líquida, diminuir a densidade de poros. No entanto, o uso de aditivos de sinterização pode resultar em reações entre o(s) óxido(s) da matriz e o óxido aditivo.

Já foi proposto que a adição de B_2O_3 a cerâmicas forma uma fase líquida altamente reativa durante a sinterização, reduzindo a temperatura de sinterização e melhorando as propriedades finais do material [41,43-48]. É importante notar que a presença de aditivos de sinterização, que geralmente melhoram a densificação do ZrO_2 , podem degradar as propriedades desse material por promover a desestabilização de fases ou por formar uma fase vítrea no contorno de grão [41]. Por outro lado, a fase líquida presente no contorno de grão do material também pode remover as impurezas desta região, melhorando suas propriedades finais [41,49,50].

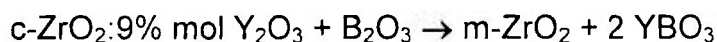
O fenômeno de desestabilização de cerâmicas à base de óxido de zircônio é muito interessante. Já se sabe, por exemplo, que a exposição dessas cerâmicas, apresentando a estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita, a longas ciclagens térmicas em altas temperaturas, promove a desestabilização parcial da fase cúbica, formando a chamada zircônia parcialmente estabilizada. Essa desestabilização depende do grau de pureza dos materiais. Materiais com alta pureza são menos suscetíveis a desestabilização do que materiais menos puros após tratamentos térmicos similares [51]. A adição de ZrB_2 em cerâmicas à base de zircônia cúbica desestabiliza essa fase em temperaturas da ordem de 800 °C,

ao ar [52]. A desestabilização de cerâmicas à base de zircônia pela adição de ácido fosfórico também já foi estudada. Foram analisados os efeitos de temperatura, tamanho de grão e composição de amostras de zircônia-cálcia e zircônia-ítria com adição de ácido fosfórico na determinação da razão de fases cúbica-monoclínica (obtida pela desestabilização da fase cúbica) dessas cerâmicas [53].

A desestabilização de amostras de zircônia estabilizada com 9% em mol de ítria pela adição de 3% em massa de ácido bórico foi acompanhada por medidas de difração de raios X após tratamentos térmicos em temperaturas entre 600 °C e 1100 °C [54]. A principal conclusão é que o ácido bórico pode produzir uma grande desestabilização da fase cúbica da zircônia-ítria em temperaturas maiores que 800 °C, segundo as seguintes reações:



e



onde c e m se referem às fases cúbica e monoclínica, respectivamente [54].

1.5 OBJETIVOS

O efeito da adição de óxido de boro, cuja fusão ocorre em aproximadamente 450 °C, como aditivo de sinterização, em eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia-ítria é o objetivo inicial deste trabalho.

Como consequência dos resultados obtidos pela adição de óxido de boro a cerâmicas de zircônia-ítria, foi feito o estudo da estabilidade de fase desse sistema em função da temperatura de tratamento térmico, da concentração do óxido de boro e da taxa de aquecimento.

Um terceiro objetivo deste trabalho é o de caracterizar, eletricamente, eletrodos de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ depositados sobre substratos densos de zircônia-ítria. Essa caracterização visa contribuir para o entendimento das etapas limitantes nas reações catódicas de células a combustível de óxidos sólidos.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 MATERIAIS

A estabilização completa, e retenção à temperatura ambiente, da fase cúbica do tipo fluorita nas cerâmicas à base de ZrO_2 pode ser obtida com tratamentos térmicos a temperaturas muito inferiores que a temperatura de transformação tetragonal \rightarrow cúbica (~ 2370 °C), pela adição de óxidos de terras raras e óxidos contendo cátions aliovalentes, como por exemplo, Ca^{2+} , Mg^{2+} e Y^{3+} [2].

Atualmente, a composição $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 é a mais estudada para fins eletrolíticos devido ao fato de que essa composição está muito próxima do limite inferior de estabilização da estrutura cristalina cúbica tipo fluorita do ZrO_2 , apresentando os maiores valores de condutividade elétrica em relação aos seus demais polimorfos (monoclínico e tetragonal) [55].

O $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 é formado por uma solução sólida substitucional, via atração eletrostática de espécies de cargas opostas, envolvendo a produção de uma vacância de O^{2-} para cada dois íons Y^{3+} que entram na solução. São essas vacâncias de O^{2-} que permitem o transporte iônico nesses materiais.

Na preparação das amostras foram utilizados pós de $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 (Tosoh, Japão). Esse material apresenta estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita, coloração branca e tamanho médio de aglomerados de $0,5 \mu m$. Na tabela 2.1 são apresentados os valores, fornecidos pelo fabricante, das principais impurezas encontradas nesses pós.

Tabela 2.1: Valores, segundo o fabricante (Tosoh, Japão), das principais impurezas, na forma de óxidos, encontradas nos pós de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$.

óxido	quantidade (% massa)
Y_2O_3	13,47
Al_2O_3	< 0,005
SiO_2	0,005
Fe_2O_3	0,003
Na_2O	0,052

Ainda segundo dados do fabricante, esse material apresenta perda ao fogo de 0,71% em massa, suas partículas possuem área de superfície específica $14,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e são constituídas de cristalitos de tamanho médio 240 Å.

O boro forma diversos compostos com o oxigênio, sendo o óxido de boro o mais abundante na natureza. Este composto é obtido pela desidratação do ácido bórico. O óxido de boro é higroscópico e se exposto ao ar é coberto por um filme fino de ácido bórico; além disso, o óxido de boro reage com vários óxidos metálicos para formar seus correspondentes boratos [56].

Os pós de óxido de boro utilizados na preparação de amostras foram fabricados pela Aldrich, EUA. Na tabela 2.2 são apresentados os valores, fornecidos pelo fabricante, de suas principais impurezas.

Tabela 2.2: Valores, segundo o fabricante (Aldrich, EUA), das principais impurezas, encontradas nos pós de óxido de boro.

Elemento	quantidade (ppm)
Si	30
Mg	1
Cu	< 1
Ca (ND)	< 100
Al (ND)	< 1
Fe (ND)	< 1

ND = não detectável

Esses pós possuem aparência cristalina e coloração branca. A quantidade de boro elementar determinada pelo fabricante foi de 30,9% após titulação com hidróxido de sódio.

Muitos minerais do tipo ABX_3 apresentam estrutura cristalina do tipo perovskita. Esse tipo de estrutura é observado em vários materiais que apresentam propriedades elétricas interessantes. Dentre estas propriedades se destaca a condução mista, iônica e eletrônica. Devido a esta propriedade, principalmente, os materiais apresentando estrutura cristalina do tipo perovskita são fortes candidatos a cátodos em células a combustível de óxidos sólidos [13].

Foram preparados filmes de $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (LSCF) com fase perovskita a partir de pós produzidos pelo método Pechini (figura 2.1) nos laboratórios do *Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche da Università degli Studi di Roma "Tor Vergata"*.

Para a preparação dos pós, os nitratos $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Sr(NO_3)_2$ e $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Aldrich) e o nitrato $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Carlo Erba), todos com grau de pureza superior a 98%, foram dissolvidos separadamente em etileno glicol, (Carlo Erba), nas proporções estequiométricas desejadas para a obtenção dos pós de LSCF; a razão de 40 mL de etileno glicol para 10 g de sal foi utilizada na dissolução. As soluções obtidas foram misturadas com uma solução de ácido cítrico (Carlo Erba), em etileno glicol na razão 3:2 (em massa) para a complexação dos íons metálicos. Essa mistura foi homogeneizada por agitação a 60 °C durante 2 h, seguida de nova homogeneização por agitação a 80 °C por 5 h, quando então o gel era obtido. Esse gel foi seco em estufa a 200 °C por 48 h e calcinado a 600 °C por 6 h. O pó resultante foi triturado em meio líquido (álcool isopropílico) e calcinado a 1100 °C por 5 h ao ar, com taxas de aquecimento e resfriamento de 5 °C min^{-1} [57].

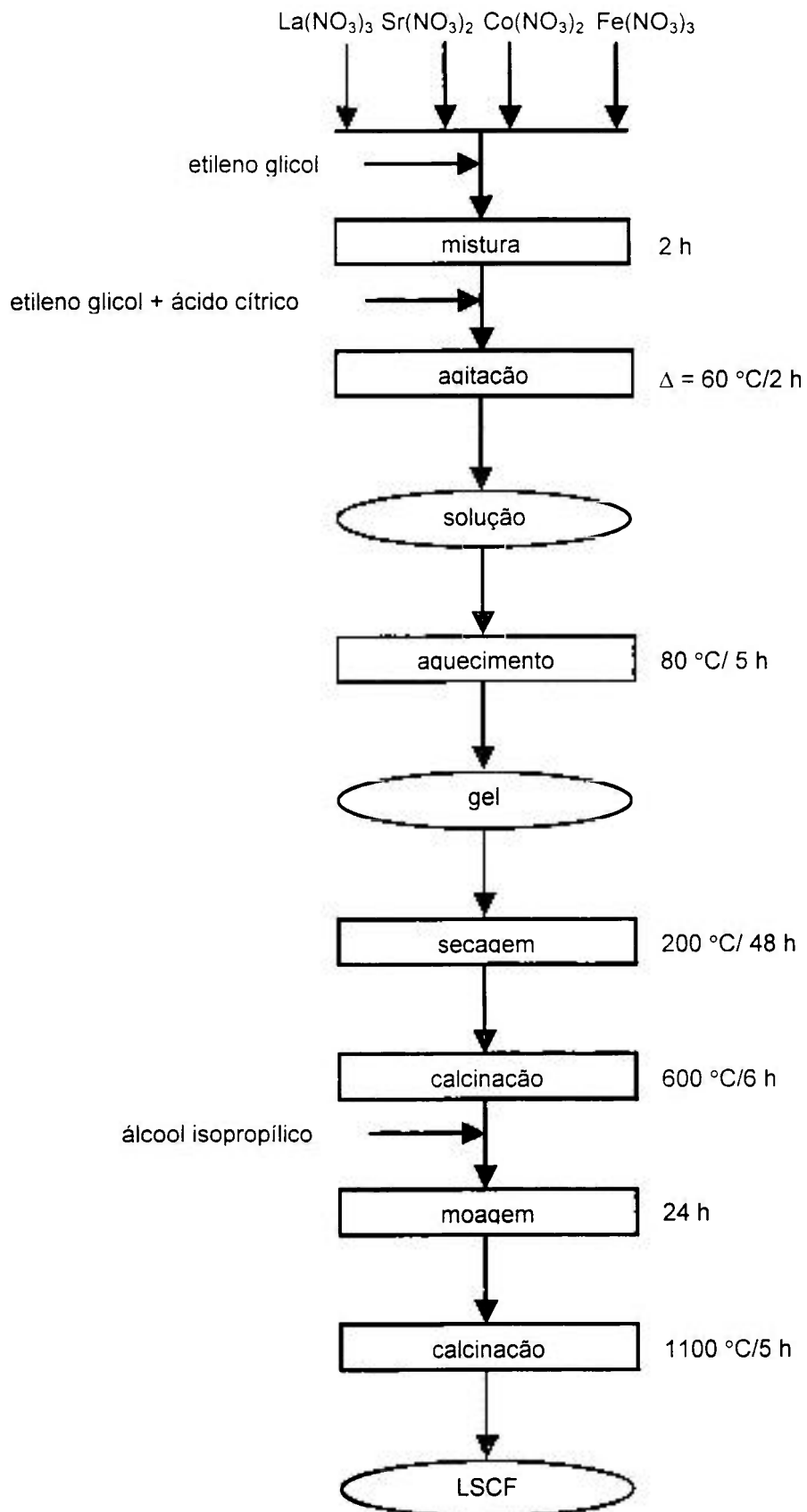


Figura 2.1: Seqüência experimental utilizada na preparação dos pós de LSCF.

Os pós de LSCF foram triturados em almofariz de ágata e misturados com 10% em massa do ligante poli(vinil butiral-covinil alcool-covinil acetato) (Aldrich). Essa mistura foi suspensa em tetrahidrofurano (Aldrich) e dispersa em banho ultra-sônico durante 1 h. A suspensão foi depositada em uma área de aproximadamente $0,2 \text{ cm}^2$ pela técnica de deposição *wet spray* em ambas as faces de substratos densos de $\text{ZrO}_2:8\% \text{ mol Y}_2\text{O}_3$ (ZY), fabricados pela Kerafol. Como gás de transporte, para a deposição por *wet spray*, foi utilizado nitrogênio. Essas amostras foram sinterizadas a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h com taxas de aquecimento e resfriamento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (figura 2.2). A morfologia dos filmes de LSCF foi observada em microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FE-SEM JEOL 1350).

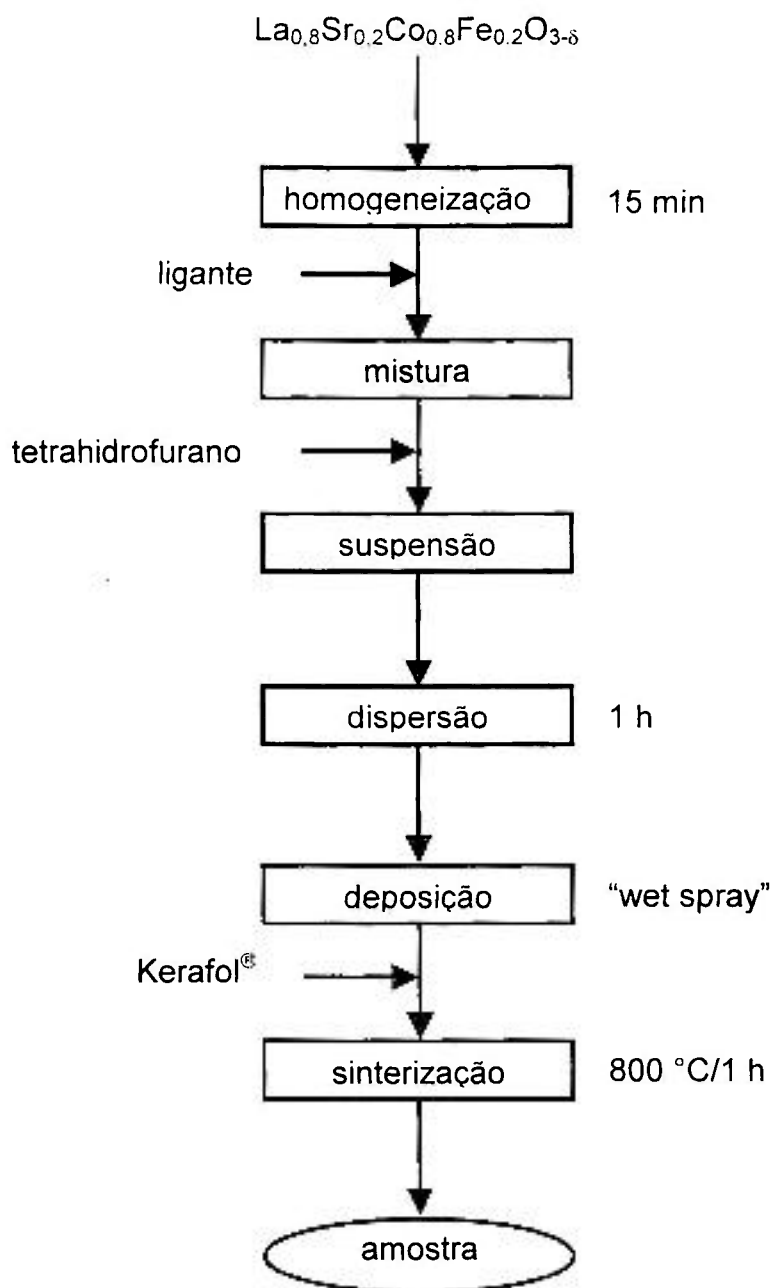


Figura 2.2: Seqüência experimental utilizada na obtenção dos filmes de LSCF/ZY/LSCF.

2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Foram feitas medidas de difração de raios X em amostras de ZrO_2 :8% mol Y_2O_3 com e sem a adição óxido de boro, obtidas por mistura a seco ou em meio líquido, após sucessivos tratamentos térmicos em temperaturas entre a

temperatura ambiente e 1350 °C com taxas de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e resfriamento seguindo a inércia térmica do forno. Essas medidas foram repetidas para pós idênticos, também após sucessivos tratamentos térmicos entre a temperatura ambiente e 1250 °C, porém, neste caso, com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C min⁻¹. As medidas de difração de raios X foram feitas em difratômetro de raios X Bruker-AXS D8 Advance, utilizando-se radiação CuK α ($\lambda=1,54178$ Å) e filtro de Ni, operando com tensão e corrente de 40 kV e 40 mA, respectivamente, na configuração Bragg-Brentano. As aberturas das fendas utilizadas para colimação dos feixes foram de 1° para o feixe incidente na amostra e de 0,1° para o feixe incidente no detetor.

A identificação das fases nas amostras foi feita por meio da comparação de dois ou três máximos de difração obtidos nos experimentos com os arquivos ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) [58].

Também foram feitas medidas de difração de raios X *in situ* em amostras de ZrO₂:8% mol Y₂O₃ com e sem a adição de 50% em massa (80% em mol) de óxido de boro, entre a temperatura ambiente e 1250 °C. Nessas medidas utilizou-se o mesmo difratômetro de raios X descrito acima, acoplado a um sistema de estágio a quente e um detetor de raios X sensível à posição Braun 50M ASA. Os detetores sensíveis à posição são capazes de registrar dados de uma faixa angular, no caso 4° (2 θ), de uma única vez; eles oferecem vantagens especiais nos casos onde a velocidade de aquisição é crítica, por exemplo, no estudo das transformações de fase e reações químicas [59]. A câmara de altas temperaturas Anton Paar HTK-16 (figura 2.3), utilizada nos experimentos de difração de raios X com estágio a quente, possibilita a realização de medidas de difração de raios X desde a temperatura ambiente até 1400 °C sob vácuo, ar, ou gás inerte; o porta-amostra é o filamento aquecedor de platina. A dilatação térmica do filamento é compensada pelo movimento linear (coplanar) do mesmo. Dessa forma, uma alta estabilidade local pode ser conseguida no filamento em qualquer temperatura dentro da faixa de medida. Um termopar tipo S foi utilizado para o controle da temperatura acoplado ao controlador TCU 2000 [60,61].

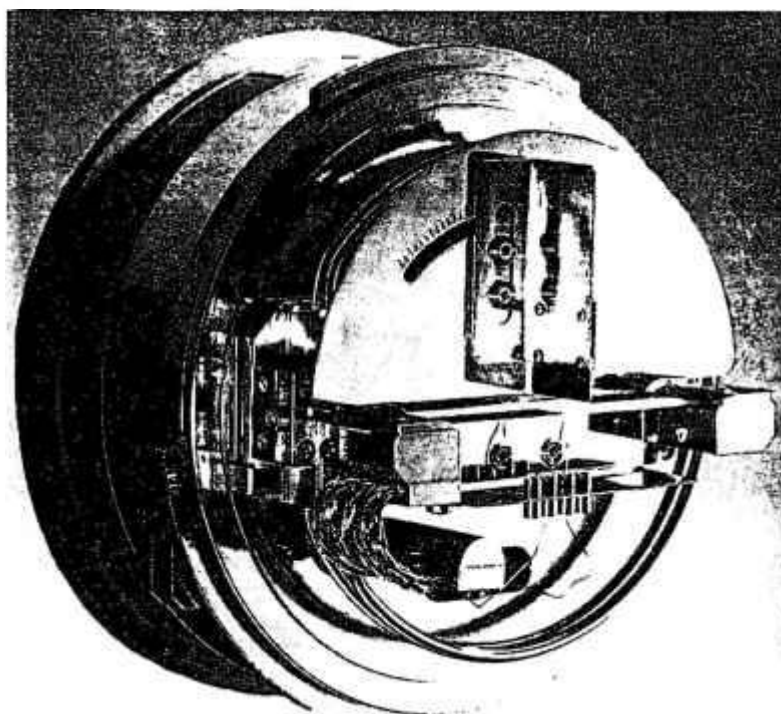


Figura 2.3: Câmara para altas temperaturas Anton Paar modelo HTK16 [62].

2.3 NETRONGRAFIA

A radiografia com nêutrons, ou neutrongrafia, é uma técnica versátil e não destrutiva, análoga à radiografia com raios X, que utiliza um feixe de nêutrons, ao invés dos raios X, para impressionar uma chapa fotográfica com grande resolução. A neutrongrafia foi criada em 1935 pelos alemães Kallman e Kuhn e hoje apresenta um vasto campo de aplicações, que vão da análise industrial à engenharia civil, da geologia à biologia, da odontologia à identificação de fósseis e certificação de obras de arte.

A amostra sob inspeção, adequadamente exposta a um feixe colimado de nêutrons, mais um conversor (tela conversora) em contato íntimo com o filme radiográfico, fornecem a imagem de neutrongrafia. O feixe de nêutrons pode ser obtido a partir de um reator nuclear, de uma montagem subcrítica, de uma fonte radioativa ou de um acelerador nuclear. Alguns fatores a serem considerados na escolha da fonte de nêutrons são: intensidade e energia dos nêutrons, relação n/γ , blindagem, etc. Os reatores nucleares são as fontes preferidas de nêutrons por

fornecer altos fluxos de nêutrons térmicos. A folha de material conversor, na maioria dos casos, é necessária já que esses nêutrons, por serem radiações particuladas não ionizantes, praticamente não produzem efeitos diretos sobre o filme. O feixe neutrônico incidente a ser analisado é modulado de acordo com as propriedades de transmissão do material que o constitui. O feixe emergente atravessa o filme praticamente sem sofrer atenuação e, pelo processo de captura nêutron-núcleo, é fortemente atenuado pelo material conversor. Ao absorverem nêutrons, os núcleos do material conversor emitem radiações ionizantes que são espalhadas e formam a imagem no filme radiográfico [63-65].

Esses filmes são detectores de traços nucleares de estado sólido (SSNTD), os quais consistem de polímeros sensíveis a diversos tipos de radiação ionizante. Os danos produzidos nestes polímeros podem ser atacados quimicamente e ampliados milhares de vezes, tornando-se traços. Esses defeitos também podem ser causados pela colisão direta entre os nêutrons rápidos e as pontes de hidrogênio do material detector. Essa contribuição deve ser levada em consideração e subtraída da contagem final dos traços.

A neutrongrafia foi aplicada na determinação dos teores de óxido de boro em matrizes de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$.

A tela conversora, que é feita em material plástico contendo boro natural, no presente caso, foi dispensada, já que a própria amostra a ser analisada apresenta o elemento boro.

Primeiramente foi construída uma curva de calibração relacionando o número de danos nos detectores com a concentração de óxido de boro em matrizes de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$. As pastilhas utilizadas na construção da curva de calibração foram preparadas por mistura a seco e conformadas por compactação uniaxial utilizando-se matriz de aço inoxidável.

As amostras foram irradiadas durante 2 h na linha número 8 do reator nuclear de pesquisa IEA-R1 tipo piscina do IPEN, com potência de 2 MW. A tabela 2.3 apresenta os dados do feixe em questão. A amostra em contato com o detector, policarbonato CR-39 (Pershore Mouldings), produziu danos nesses detectores causados pela geração de partículas α provenientes da reação (n,α) induzida pelos nêutrons térmicos nos núcleos do elemento boro.

Esse experimento foi repetido em pastilhas de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ com a adição de 0,25 / 0,5 / 1,5 e 2,5% em massa (0,5 / 1 / 3 / 5% em mol) de óxido de

boro, preparadas por mistura em meio líquido e conformadas por compactação uniaxial, utilizando-se matriz de aço inoxidável.

Após cada irradiação o detetor de traços foi atacado quimicamente em solução aquosa de KOH (30%) a 70 °C por 25 min para a obtenção de imagens, através de microscópio ótico dotado de câmara acoplada a monitor de vídeo, possibilitando aumento de até 1500X, e determinação do número de traços provenientes dos danos de radiação [64,65].

Tabela 2.3: Características do feixe de nêutrons da linha nº 8 do reator IEA-R1.

grandeza	valor
fluxo de nêutrons na amostra	$3 \cdot 10^6 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
razão de colimação (L/D)	70
razão n/γ	$> 10^5 \text{ n cm}^{-2} \text{ mR}^{-1}$
diâmetro do feixe	20 cm
razão Au-Cd	> 150

2.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A espectroscopia de impedância é uma técnica versátil e amplamente utilizada para a caracterização de sistemas eletroquímicos [66]. Essa técnica tem sido usada há muito tempo no estudo de eletrólitos líquidos [67-70]. Desde o início da década de 70 [71] a espectroscopia de impedância tem sido usada para analisar a resposta de eletrólitos sólidos, sendo atualmente uma técnica padrão na investigação de condutores iônicos (poliméricos, cerâmicos e vítreos).

Normalmente, vários processos, desde reações de eletrodo, reações nas interfaces eletrólito/eletrodo (difusão, adsorção/dessorção, transferência de carga) até aquelas associadas com os fenômenos de transporte no interior dos grãos e através dos contornos de grão em eletrólitos sólidos, têm diferentes respostas a um estímulo elétrico temporal e, dessa forma, podem ser separadas em um domínio de frequência [72-74]. A espectroscopia de impedância possibilita a separação das diferentes contribuições individuais dos constituintes

microestruturais do material quando estes têm diferentes respostas em um determinado domínio de frequências [19].

Os tempos de resposta aos estímulos elétricos dependentes da frequência variam de acordo com a estrutura de poços de potencial por onde se dá a migração do portador de carga. Esses tempos são mais longos para interações da interface eletrodo-eletrólito do que para fenômenos que ocorrem em superfícies internas do eletrólito como, por exemplo, contornos de grão, poros e trincas. Esses defeitos, por sua vez, apresentam tempos de resposta maiores do que os apresentados por fenômenos que ocorrem dentro do grão do material. Portanto, o grande diferencial desta técnica, em relação às técnicas dc de medidas elétricas, é a possibilidade de se estudar separadamente as diferentes contribuições individuais do comportamento elétrico de um material (em função da frequência) devidas aos diferentes elementos microestruturais constituintes (grãos, contornos de grãos, poros, etc.). Por causa da sua sensibilidade aos constituintes microestruturais, esta técnica também proporciona a possibilidade da correlação das propriedades elétricas com as características microestruturais dos materiais. Entretanto, é importante salientar que a espectroscopia de impedância não é uma técnica unívoca e, portanto, não pode ser utilizada como uma técnica definitiva para análise de materiais e deve ser sempre acompanhada por análises complementares (como difração de raios X e microscopia eletrônica). Mesmo do ponto de vista matemático, também é necessária uma argumentação física, baseada nas características das amostras estudadas, para análise e interpretação dos diagramas, pois é possível se encontrar mais de uma solução matemática para a interpretação da resposta fornecida.

A técnica de espectroscopia de impedância envolve, em geral, a medida da corrente elétrica que atravessa um dispositivo quando uma tensão senoidal de baixa amplitude é aplicada. Essa tensão senoidal pode ser escrita como:

$$\hat{v}(t) = v_0 e^{j\omega t} \quad (2.1)$$

onde v_0 é a amplitude da voltagem aplicada, j a unidade imaginária, ω é a frequência angular que está relacionada com a frequência linear f por $\omega = 2\pi f$, e t é o tempo.

A resposta em corrente também é um sinal senoidal com a mesma frequência angular, mas com amplitude e fase diferentes do sinal aplicado, dependendo do elemento de circuito. Essa corrente pode ser escrita como:

$$\hat{i}(t) = i_0 e^{j(\omega t + \phi)} \quad (2.2)$$

onde i_0 é a amplitude da corrente medida e ϕ é o ângulo de fase.

A lei de Ohm também é válida em um domínio temporal e dessa forma pode-se definir a impedância como a razão entre a tensão e a corrente que atravessa um circuito:

$$\hat{Z}(\omega) = \frac{\hat{v}(t)}{\hat{i}(t)} = Z_0 e^{-j\phi} \quad (2.3)$$

Aplicando a relação de Euler pode-se separar a parte real e a parte imaginária da impedância e representa-la como um vetor no plano complexo (figura 2.4):

$$\hat{Z}(\omega) = Z_0 \cos\phi - jZ_0 \sin\phi \quad (2.4)$$

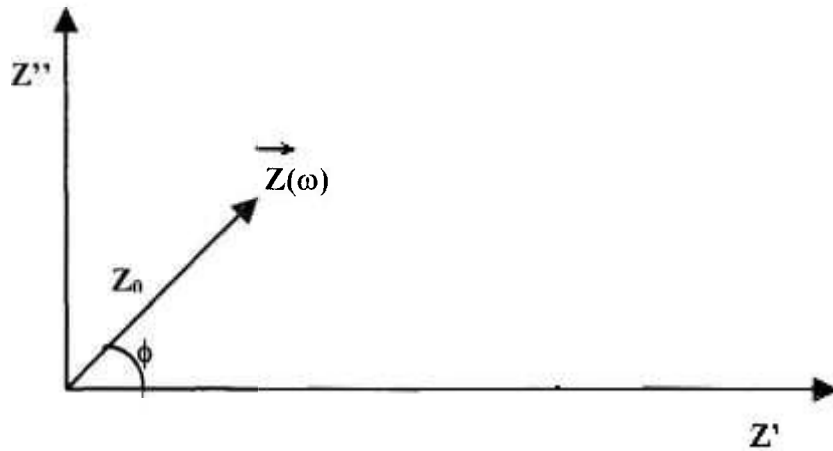


Figura 2.4: Representação do vetor impedância no plano complexo.

onde Z' e Z'' são as partes real e imaginária da impedância, respectivamente.

A impedância segue as mesmas regras da associação de resistores. Um circuito contendo um resistor R em paralelo com um capacitor C (figura 2.5) tem sua impedância dada por:

$$Z = \frac{R}{1 + j\omega RC} \quad (2.5)$$

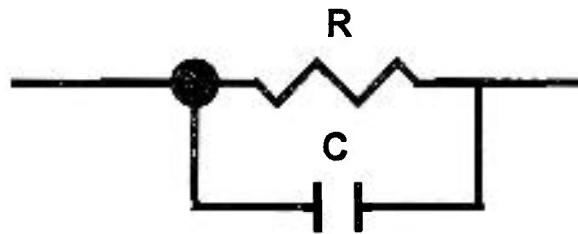


Figura 2.5: Circuito R//C.

Separando as partes real e imaginária da equação 2.5, rearranjando e eliminando ω tem-se:

$$(Z' - R/2)^2 + Z''^2 = (R/2)^2 \quad (2.6)$$

que é a equação de uma circunferência de raio $R/2$ centrada no ponto $(R/2,0)$. Ao se fazer uma medida de impedância, com varredura em frequência, de um circuito como mostrado na figura 2.5, tem-se como resultado no plano complexo a semicircunferência descrita pela equação 2.6 (figura 2.6).

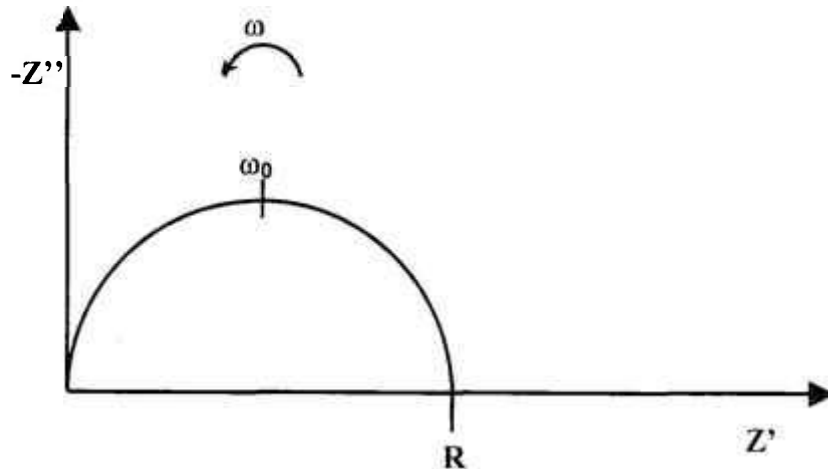


Figura 2.6: Diagrama de impedância do circuito mostrado na figura 2.5.

O ponto $(R/2,R/2)$ assinalado como ω_0 na figura 2.6 é chamado de frequência de máximo, frequência característica ou ainda de frequência de relaxação de um determinado semicírculo. Além disso, sabe-se que:

$$\omega_0 RC = 1 \quad (2.7)$$

O inverso da frequência característica de um semicírculo é chamado de constante de tempo ($\tau=RC$).

É bastante razoável admitir que existe uma correlação entre o comportamento real de um eletrólito e um circuito elétrico, consistindo de componentes discretos como resistores e capacitores. Dessa forma, vários processos em um eletrólito podem ser representados por circuitos elétricos equivalentes, descrevendo basicamente como os elementos condutores do eletrólito estão conectados [75]. É muito usada, no estudo de eletrólitos sólidos, a análise e representação de resultados por circuitos equivalentes; porém, modelos

microscópicos detalhados de todos os processos que ocorrem em um eletrólito sólido são, na maioria das vezes, possíveis, porém extremamente complexos [34].

Utilizando essa representação simples, um eletrólito sólido pode ser estudado como um arranjo de circuitos R//C em série. Cada ramo do circuito representa um diferente processo da célula eletroquímica sob estudo (eletrólito e eletrodos).

Pode-se mostrar que cada ramo do circuito está associado a um processo eletroquímico, que tem uma constante de tempo própria; dessa forma, cada processo eletroquímico é representado no plano de impedância como um semicírculo. Se a diferença entre duas constantes de tempo de dois processos eletroquímicos é menor do que aproximadamente duas ordens de grandeza, os semicírculos são sobrepostos [89].

Outro comportamento observado na representação dos processos de um eletrólito sólido no diagrama de impedância é que raramente os semicírculos têm seu centro no eixo real. O parâmetro que quantifica este desvio dos semicírculos é chamado de ângulo de descentralização. Este tipo de comportamento é freqüentemente associado à heterogeneidade do sistema [76]. Pode-se entender como heterogeneidades, por exemplo, uma larga distribuição de tamanhos de grão, a presença de poros ou defeitos microestruturais e/ou segundas fases; quanto mais heterogêneo o sistema, maior o valor do ângulo de descentralização. Para um processo com uma distribuição aproximadamente simétrica de constantes de tempo, como, por exemplo, para a condutividade iônica intragranular de um eletrólito sólido de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$, a impedância desse processo pode ser escrita como:

$$Z = \frac{R_g}{1 + (j\omega / \omega_0)^{(1-\theta)}} \quad (2.8)$$

onde θ é o parâmetro de distribuição e $\theta\pi/2$ é o ângulo de descentralização.

O parâmetro de distribuição θ das freqüências de relaxação caracteriza a impedância de um elemento de circuito conhecido como elemento de fase constante (CPE, *Constant Phase Element*). Este elemento de circuito foi postulado como uma alternativa matemática para o modelamento de semicírculos

não ideais, ou seja, com uma distribuição de constantes de tempo que causa o deslocamento do centro dos semicírculos em relação ao eixo real. A impedância de um CPE é dada pela expressão:

$$\mathbf{Z}_{CPE} = \mathbf{A}(j\omega)^{-\theta} \quad (2.9)$$

onde A é uma constante. Quando $\theta = 1$ tem-se a expressão para a impedância de um capacitor, sendo $C = 1/A$.

A figura 2.7 mostra o resultado de uma medida de espectroscopia de impedância em uma amostra de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$, com pós preparados pela técnica de coprecipitação. Podemos observar os dados experimentais, semicírculos ajustados e os parâmetros obtidos destes ajustes. Esse resultado apresenta dois semicírculos relativamente sobrepostos, e uma linha reta na região de frequências mais baixas ($< 10^3$ Hz), devida às polarizações dos eletrodos de platina. O primeiro semicírculo, que se encontra na região de altas frequências ($\sim 10^7$ Hz – 10^6 Hz), corresponde à resposta eletrolítica dos fenômenos intragranulares. O semicírculo de frequências intermediárias (10^6 Hz – 10^3 Hz) está relacionado às propriedades intergranulares do material [71].

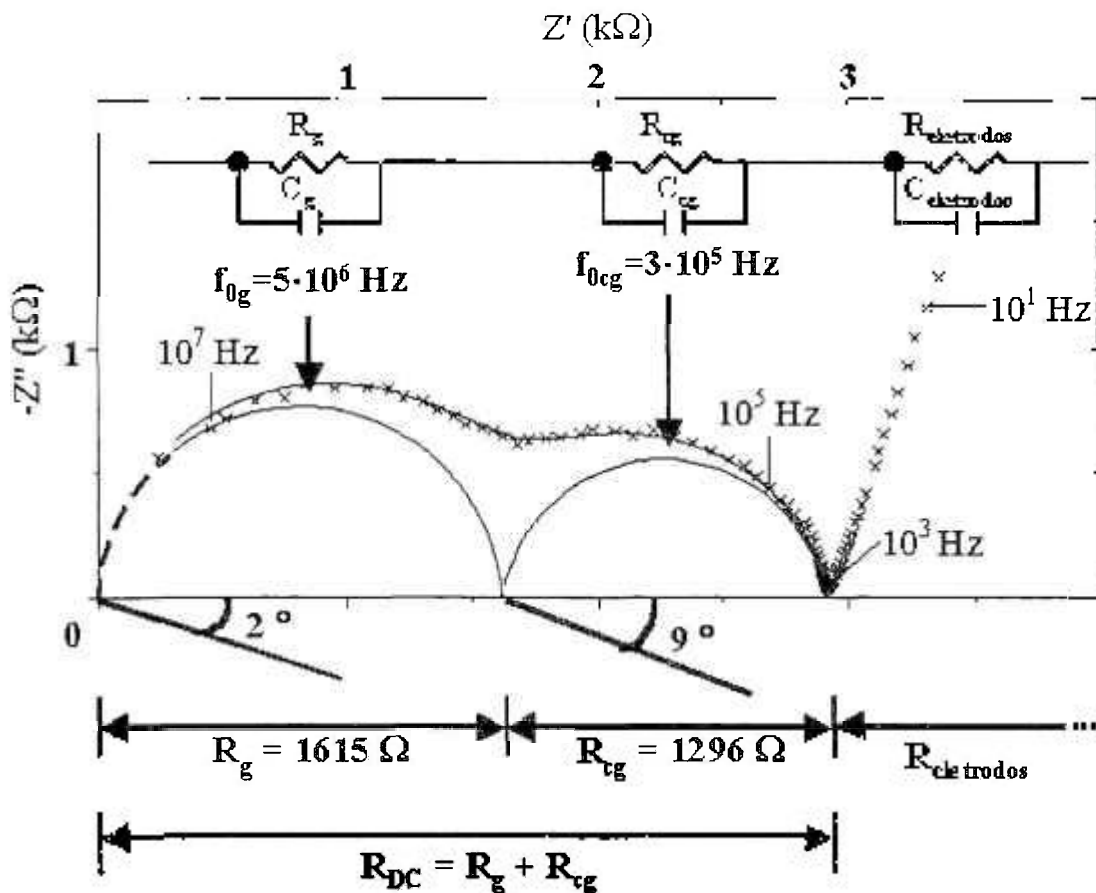


Figura 2.7: Diagrama de impedância de $\text{ZrO}_2:8\% \text{ mol Y}_2\text{O}_3$, mostrando os dados experimentais, os ajustes efetuados e os valores determinados a partir destes ajustes.

O semicírculo de frequências intermediárias observado nos eletrólitos sólidos à base de $\text{ZrO}_2:8\% \text{ mol Y}_2\text{O}_3$ é geralmente atribuído às propriedades de uma região de bloqueio. Uma região de bloqueio consiste em um componente do material com uma trajetória não condutora ou de baixa condutividade para os portadores de carga como, por exemplo, regiões não condutoras dos contornos de grão, segundas fases isolantes e outros defeitos microestruturais como poros ou trincas [77,78]. Estas regiões, chamadas bloqueadores, imobilizam uma fração dos portadores de carga devido ao bloqueio e à constrição das linhas de campo ao seu redor [79]. Este bloqueio causa um aumento da resistência elétrica total e sua presença se reflete em um diagrama de impedância como uma relaxação extra com um semicírculo associado. Esta resposta adicional no diagrama de impedância é associada à baixa condutividade elétrica da matriz e não é observada em materiais com altos valores relativos de condutividade elétrica

(metais, por exemplo). Em sistemas puros de $ZrO_2:Y_2O_3$ a contribuição intergranular diminui com o aumento da temperatura de medida ou seja, com o aumento da condutividade da matriz [80]. É importante salientar que o semicírculo associado aos fenômenos de bloqueio não fornece as propriedades específicas do “bloqueador” (condutividade, constante dielétrica, etc.), mas sim a mudança das propriedades elétricas da matriz causadas pela presença do “bloqueador”. A partir do exposto acima, podemos definir os parâmetros de bloqueio; estes parâmetros adimensionais são importantes, pois não dependem da geometria da amostra e permitem uma associação entre as propriedades elétricas e as características microestruturais da amostra [78]. Vários estudos já foram feitos correlacionando as propriedades elétricas, determinadas por espectroscopia de impedância de diferentes materiais, com as características microestruturais de materiais com diferentes tipos de bloqueadores, como contornos de grão e poros [30,32,81,82], microtrincas [83] e segundas fases [78,84-88]. O fator de bloqueio denominado α_R (equação 2.10) quantifica a porção de portadores bloqueados por um “bloqueador” em relação ao número de portadores móveis. Pode-se admitir que quanto maior a área do “bloqueador” normal ao campo elétrico, maior será a fração de portadores bloqueados; portanto, o fator de bloqueio é proporcional à área dos “bloqueadores” [78]. No caso de uma amostra policristalina, de $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 , por exemplo, esse parâmetro é uma espécie de parâmetro característico de contato entre os grãos e está relacionado com a densidade de contornos de grão. Analogamente, podemos definir os fatores de bloqueio em frequência e capacitância (equações 2.11 e 2.12, respectivamente) [78].

$$\alpha_R = \frac{R_{cg}}{R_g + R_{cg}} \quad (2.10)$$

$$\alpha_f = \frac{f_{0cg}}{f_{0g}} \quad (2.11)$$

e

$$\alpha_c = \frac{C_{cg}}{C_g} \quad (2.12)$$

Foram feitas medidas de espectroscopia de impedância em amostras de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ com e sem a adição de 5% em massa (10% em mol) de óxido de boro, conformadas por compactação uniaxial a 100 MPa, utilizando-se matriz de aço inoxidável, após sucessivos tratamentos térmicos em temperaturas entre 400 °C e 1350 °C. Para a realização das medidas de impedância, as faces paralelas das amostras foram pintadas com platina coloidal (Demetron A308), e tratadas termicamente a 400 °C por 15 min para a eliminação dos resíduos orgânicos da pasta de platina; as amostras foram montadas em câmara de medidas elétricas feita em alumina (figura 2.8) e introduzidas em forno tubular Lindberg. As medidas de espectroscopia de impedância foram feitas utilizando-se analisador de impedância HP4192A LF conectado a controlador HP362 para coleta, armazenamento e processamento dos dados, executando um programa desenvolvido pelo Dr. M. Kleitz [89]. Essas medidas foram feitas na faixa de freqüências de 5 Hz a 13 MHz, na temperatura de 400 °C. Foram efetuadas, no mínimo, 3 medidas para cada temperatura de tratamento térmico, para cada amostra. Pelo menos uma das medidas, em cada temperatura de tratamento térmico, foi feita com a coleta de 16 pontos experimentais por década de freqüência, sendo as demais medidas efetuadas tomando-se 10 pontos experimentais para cada década de freqüência. A tensão aplicada na amostra foi 100 mV. A temperatura da amostra foi monitorada por um termopar tipo S conectado a um multímetro digital Fluke 8050A. O ciclo de sinterização seguiu o roteiro: o sistema, câmara de medidas elétricas e amostra, foi aquecido a $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até a temperatura de medida, a qual foi mantida por 12 min, tempo suficiente para minimizar o gradiente térmico na amostra e realizar as medidas de espectroscopia de impedância; após isso, o sistema era novamente aquecido, com a mesma taxa, até uma temperatura entre 400 °C e 1350 °C; a seguir, o

sistema era resfriado, seguindo a inércia térmica do forno até a temperatura ambiente, quando o ciclo era reiniciado (figura 2.9).

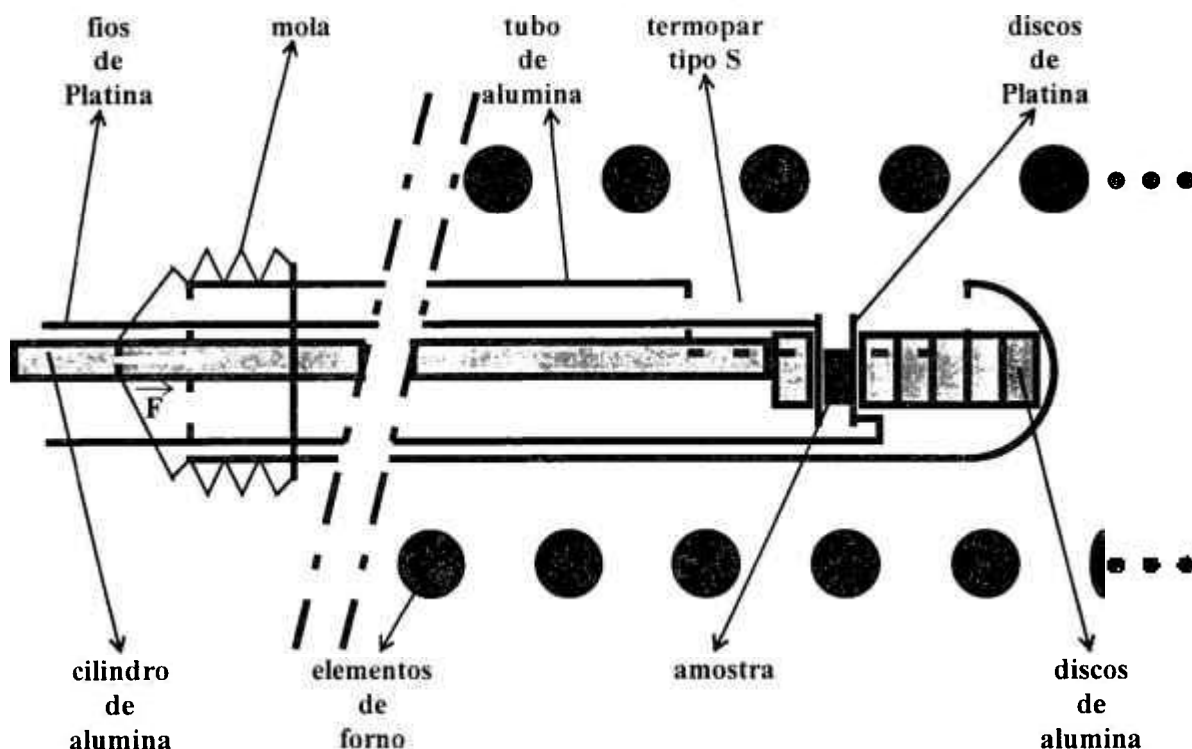


Figura 2.8: Câmara de alumina.

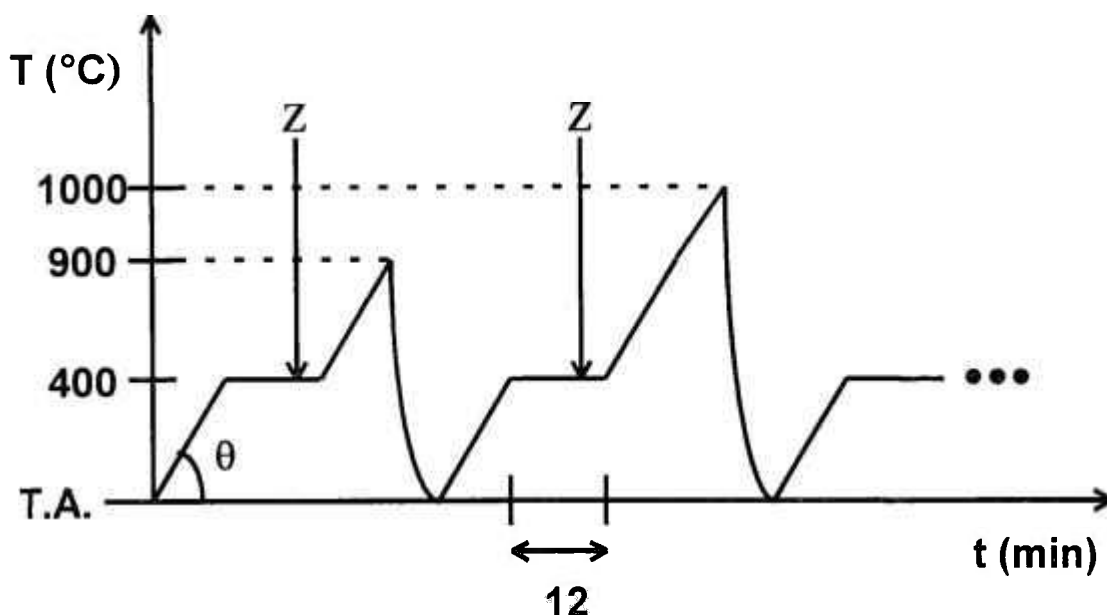


Figura 2.9: Perfil de tratamentos térmicos.

Foram feitas medidas de espectroscopia de impedância nos filmes de LSCF/ZY/LSCF, com um analisador de resposta em frequência (Solartron 1255) conectado à interface dielétrica (Solartron 1296) e computador pessoal via placa

GP-IB. A amostra foi montada em câmara de quartzo e posicionada dentro de um forno tubular. Foram utilizados fios de ouro para conectar as superfícies da amostra aos cabos do analisador de resposta em frequência. As medidas foram feitas em fluxo de ar sintético em temperaturas entre 200 e 600 °C, em faixa de frequências de 10 MHz a 10 mHz. Também foram feitas medidas de espectroscopia de impedância em função da pressão parcial de oxigênio nessas mesmas amostras. Essas medidas foram feitas a 600 °C em pressões parciais de oxigênio entre 1 atm e 10^{-5} atm, na faixa de frequências de 10 MHz a 10 mHz. Os dados foram coletados por um analisador de resposta em frequência (Solartron 1260) conectado via GP-IB a computador pessoal. Os dados foram armazenados pelo programa ZPlot versão 2.1b (Scribner Associates, EUA).

Os resultados das medidas de espectroscopia de impedância foram analisados utilizando-se o programa Zview versão 2.1b (Scribner Associates, EUA) [90].

O sistema de medida de impedância em função da temperatura e pressão parcial de oxigênio utiliza as propriedades eletroquímicas dos eletrólitos sólidos à base de ZrO_2 estabilizado, para produzir e detectar pressões parciais de oxigênio com grande precisão.

A figura 2.10 apresenta um esquema da montagem experimental construída. O sistema consiste essencialmente de: sensor de oxigênio, responsável pela determinação da pressão parcial de O_2 (pO_2) presente no gás vetor, bomba de oxigênio, responsável pelo enriquecimento ou empobrecimento em oxigênio do gás vetor (argônio ou nitrogênio), câmara de medidas estanque, impermeável aos gases, com porta amostras para medidas seqüenciais em até três amostras.

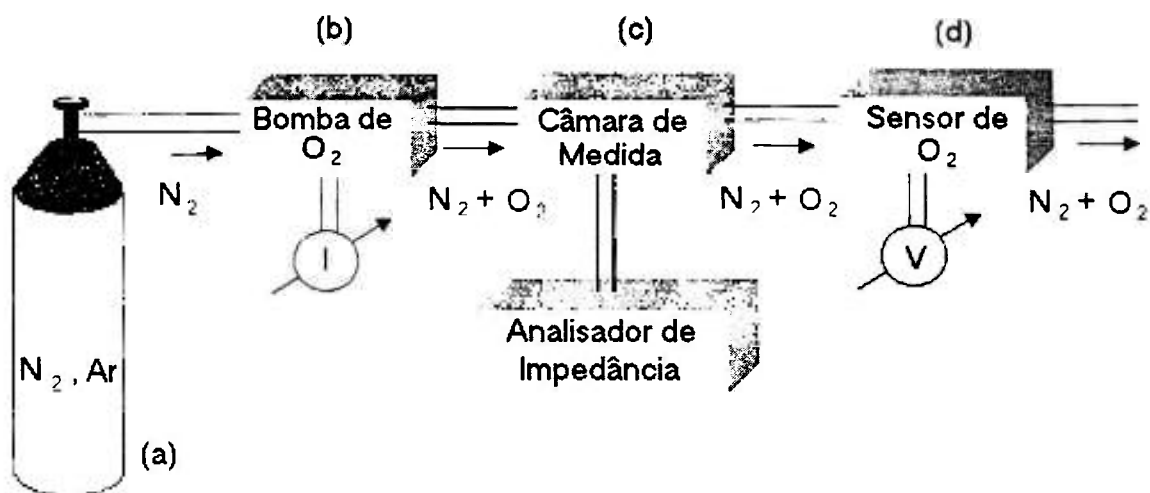


Figura 2.10: Diagrama esquemático do sistema de medidas: (a) cilindro do gás vetor, (b) bomba de oxigênio e fonte de corrente, (c) célula de medidas e o analisador de impedância, e (d) sensor de oxigênio e milivoltímetro.

Além dos componentes principais citados, também fazem parte do sistema os fornos do sensor, bomba e da câmara de medidas, milivoltímetro, fonte de corrente e conexões e tubulações estanques em aço inox.

Este sistema, em conjunto com o analisador de impedância (ou analisador de resposta em frequência), permite a realização de medidas elétricas em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio. Com esta montagem, a temperatura pode ser variada entre a temperatura ambiente e $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e a pressão parcial de oxigênio pode ser variada de forma controlada e continuamente entre 10^{-6} (1 ppm) e 1 atm.

O sensor de oxigênio é composto de um tubo de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$, com uma de suas extremidades fechada (figura 2.11). Este tubo de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ é o eletrólito sólido do sensor. Na extremidade fechada do tubo foram depositados eletrodos de platina nas faces interna e externa. No interior do tubo circula o gás que será monitorado pelo sensor, enquanto a face externa do tubo fica em contato com o ar ambiente. Neste caso, o eletrodo interno será o eletrodo de trabalho (atmosfera de medida) e o eletrodo externo o eletrodo de referência (atmosfera conhecida). O sensor é inserido em um forno tubular com o intuito de garantir a temperatura adequada de operação (entre $800\text{ }^\circ\text{C}$ e $900\text{ }^\circ\text{C}$).

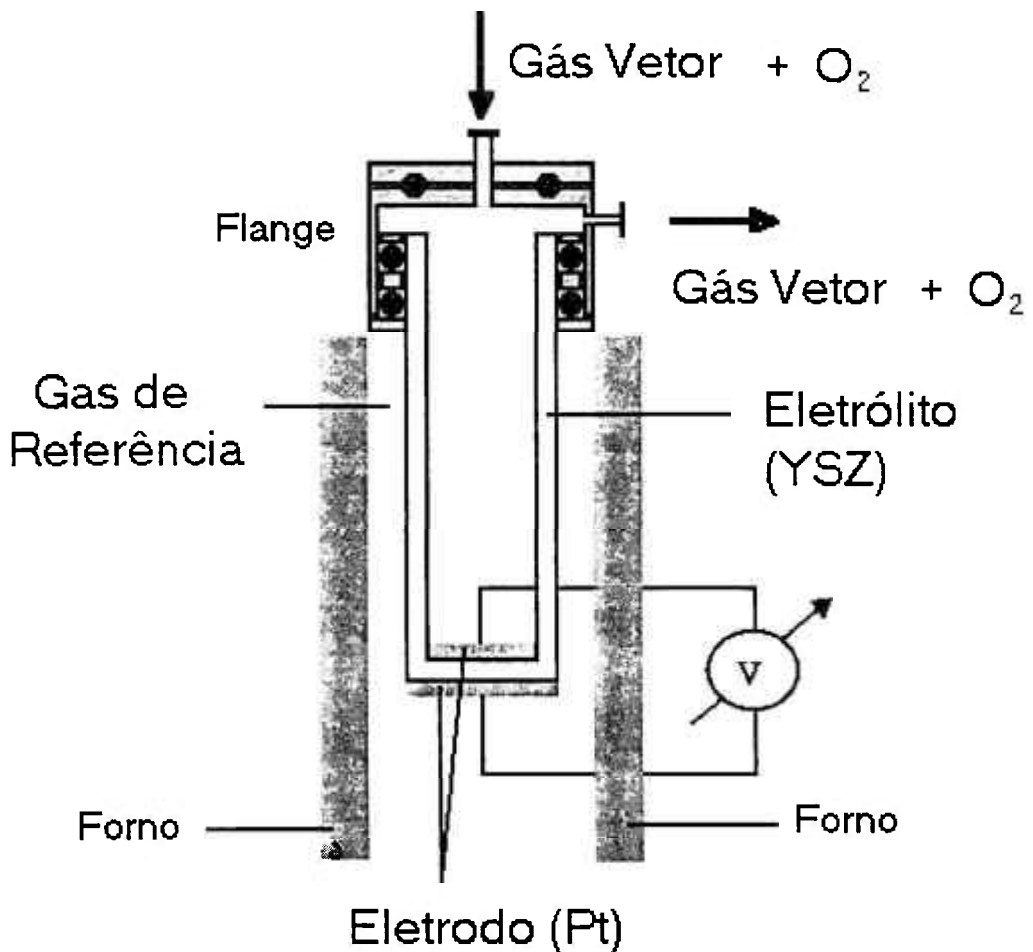


Figura 2.11: Diagrama esquemático do sensor de oxigênio.

O princípio de funcionamento de um sensor eletroquímico de oxigênio é baseado na lei de Nernst. Quando um eletrólito sólido é colocado entre duas atmosferas, contendo diferentes teores de oxigênio, uma força eletromotriz (fem) é gerada entre as faces do eletrólito. A relação entre a fem e o gradiente de pressão de oxigênio é dada pela lei de Nernst:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{ref}}} \quad (2.13)$$

onde E [V] é a força eletromotriz do sensor, T [K] a temperatura absoluta do sensor; p_{ref} é a pressão parcial de oxigênio na atmosfera de referência (no caso, a atmosfera de referência é o ar exterior ao tubo, $p_{\text{ref}} = 0,21 \text{ atm}$), p_{O_2} é a pressão parcial de oxigênio a ser determinada na atmosfera de medida, R é a constante

dos gases perfeitos ($8,3145 \text{ J g}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e F é a constante de Faraday ($96485,31 \text{ C g}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Portanto, por meio desta lei, conhecendo-se T e p_{ref} e medindo-se E , pode-se determinar a pressão parcial de oxigênio no gás vetor que circula no interior do tubo.

A bomba eletroquímica de oxigênio é um dispositivo que permite a introdução ou a extração de oxigênio em um gás ou uma atmosfera [91]. O dispositivo é constituído de um tubo de $\text{ZrO}_2:8\% \text{ mol Y}_2\text{O}_3$, no qual foram depositadas camadas de platina nas superfícies interna e externa (figura 2.12). O gás vetor (N_2 ou Ar) circula no interior do tubo e o eletrodo exterior está em contato com o ar ambiente. O tubo se encontra no interior de um forno para garantir a temperatura de funcionamento da bomba (entre $700 \text{ }^\circ\text{C}$ e $900 \text{ }^\circ\text{C}$). Este dispositivo é empregado para controlar a pressão parcial de oxigênio no gás em circulação, ou seja, na realização de misturas gás vetor (inerte) com oxigênio.

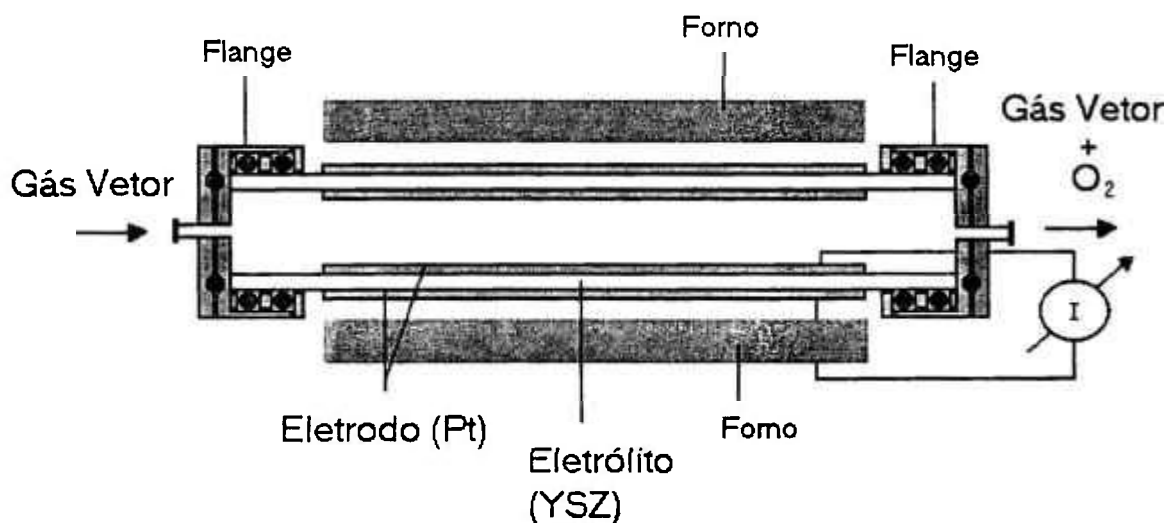


Figura 2.12: Diagrama esquemático da bomba eletroquímica de oxigênio. I: fonte de corrente para a bomba.

Analogamente ao sensor de oxigênio, o funcionamento de uma bomba eletroquímica de oxigênio é baseado nas propriedades de condução iônica do ZrO_2 estabilizado. A lei de Faraday relaciona a corrente elétrica I aplicada nas faces do eletrólito ao fluxo de oxigênio (J_{O_2}) que atravessa o eletrólito:

$$J_{\text{O}_2} = \frac{I}{4F} \quad (2.14)$$

Desta forma, o fluxo de O₂ tem uma dependência linear com a intensidade da corrente aplicada. Para intensidades de corrente elétrica de até ~ 1 A, a equação acima pode ser convertida para expressar diretamente a dependência da pressão parcial de oxigênio no gás vetor, circulando no interior da bomba, com a intensidade da corrente aplicada através da seguinte expressão [92]:

$$pO_2 = C + \frac{0,209}{D} I \quad (2.15)$$

onde pO₂ [atm], D [L h⁻¹] e I [A], correspondem à pressão parcial de oxigênio, ao fluxo do gás vetor e à intensidade da corrente aplicada, respectivamente. A pressão parcial de oxigênio na mistura de gases resultante, saindo da bomba, varia linearmente com a intensidade de corrente. Portanto, utilizando-se esta relação é possível controlar continuamente e com precisão a quantidade de oxigênio que é injetada no gás vetor.

A câmara de medidas é composta por um tubo de alumina (Degussa), estanque aos gases, e por duas flanges de aço inox colocadas nas extremidades do tubo. Essas flanges, refrigeradas a água, servem de suporte para o porta-amostras e possibilitam a circulação de gás no interior do tubo de alumina. A junção entre as peças metálicas e o tubo cerâmico é feita através de anéis elásticos, que garantem a estanqueidade da câmara.

A câmara de medidas é colocada no interior de um forno tubular vertical e as flanges metálicas permanecem fora da zona quente do forno. O porta-amostras é introduzido no interior do tubo de alumina através da flange superior. Esta câmara de medidas (feita em Inconel, figura 2.13), usada em conjunto com um analisador de impedância e o forno, possibilita que sejam realizadas medidas elétricas em temperaturas entre a temperatura ambiente e aproximadamente 1000 °C.

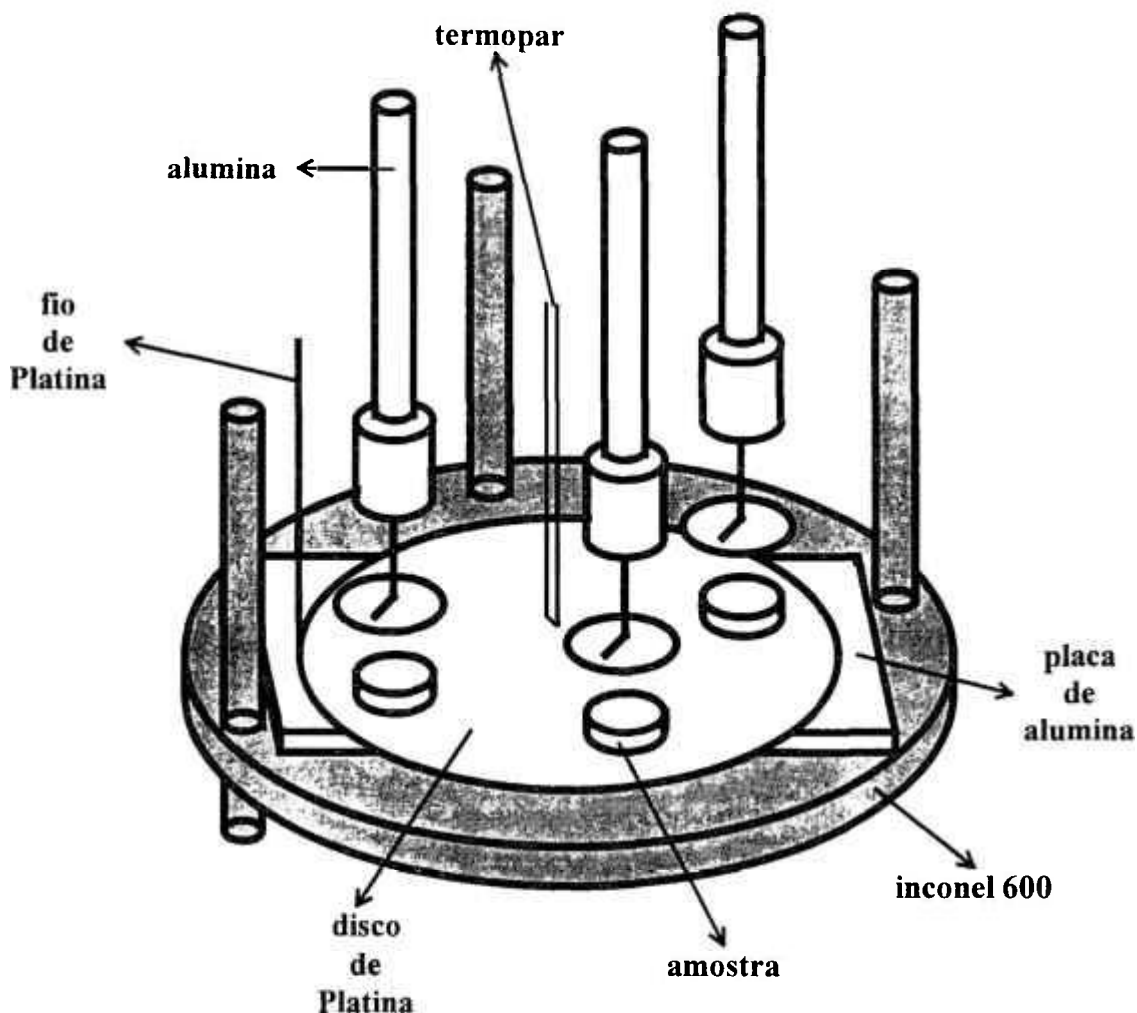


Figura 2.13: Detalhe da câmara de medidas feita em Inconel.

Foram preparadas amostras cilíndricas, de 7 mm de diâmetro e 10 mm de espessura, a partir de dos pós de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ sem a adição de B_2O_3 e com a adição de 5% em massa (10% em mol) de B_2O_3 . Essas amostras foram conformadas por compactação uniaxial a 100 MPa, utilizando-se matriz de aço inoxidável e, a seguir, utilizadas em medidas de retração linear até a temperatura de 1500 °C, com taxas de aquecimento e resfriamento de $10 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$, em dilatômetro Netzsch DIL402E/7.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ELETRÓLITOS DE $ZrO_2:Y_2O_3+B_2O_3$

A figura 3.1 mostra o difratograma de raios X de uma pastilha de $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 sinterizada a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h com taxas de aquecimento e resfriamento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Neste resultado podem ser observadas as duas reflexões da fase cúbica do tipo fluorita do $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 presentes na faixa angular $20^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$, sendo a reflexão em aproximadamente 30° (2θ) a mais intensa com índices de Miller (111). Além disso, pode-se notar que os picos de difração apresentam uma pequena largura à meia altura, indicando o crescimento do tamanho de cristalito.

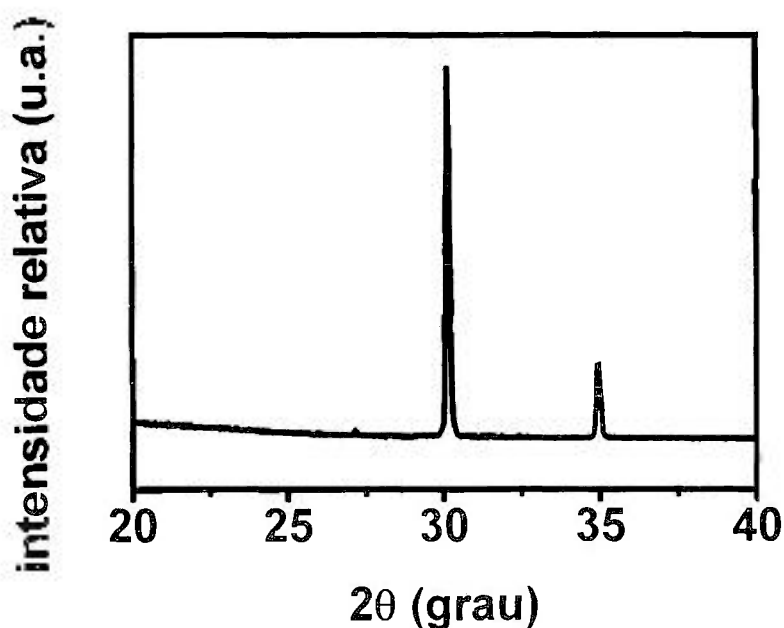


Figura 3.1: Difratograma de raios X de uma pastilha de $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 sinterizada a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h com taxas de aquecimento e resfriamento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

A figura 3.2 mostra o difratograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, do óxido de boro (Aldrich). O pico principal, em aproximadamente $27,5^\circ$ (2θ) concorda com resultados apresentados na literatura [45]. Os picos de difração

apresentam uma pequena largura à meia altura, confirmando a aparência cristalina desse pó.

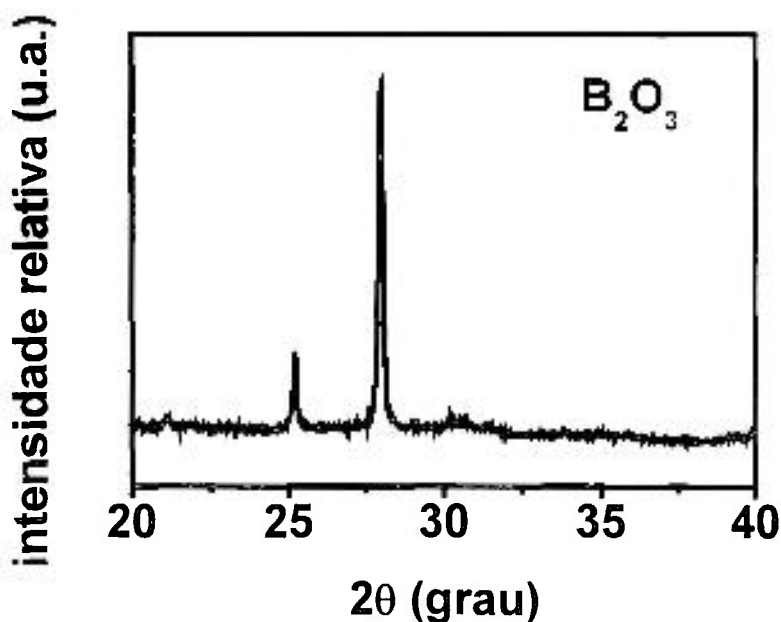


Figura 3.2: Difratograma de raios X de B_2O_3 (Aldrich, EUA) na forma de pó.

A figura 3.3 mostra uma imagem neutrográfica, do detetor de traços nucleares de estado sólido, ampliada 300X, correspondente a uma pastilha de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ com a adição de 2,5% em massa (5% em mol) de óxido de boro, à verde, preparada por mistura a seco. Nesta imagem os pontos mais escuros são os traços nucleares produzidos pela incidência das partículas α no detetor, provenientes das reações nucleares (n,α) que se dão através da interação de nêutrons com o núcleo dos elementos B presentes na amostra.

Os pontos de maior contraste são associados à presença do elemento B na pastilha e, conseqüentemente, com a quantidade e distribuição do óxido de boro na amostra. Além da informação sobre a quantidade de óxido de boro presente na amostra, a radiografia neutrônica também fornece uma idéia qualitativa do estado de aglomeração do óxido de boro na matriz de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$.

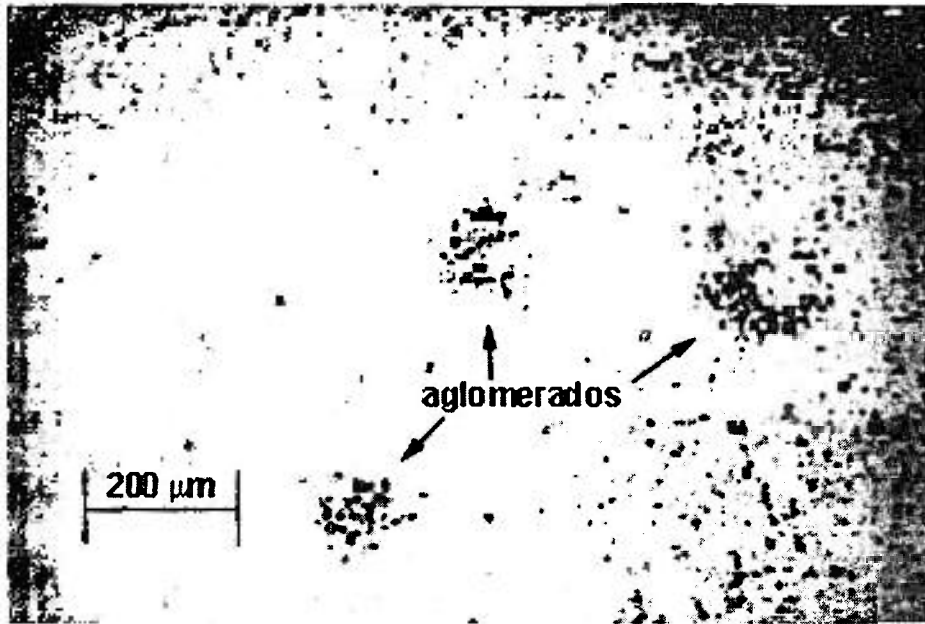


Figura 3.3: Neutronografia (ampliação de 300X) de uma pastilha de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3 + 2,5\% \text{ massa } B_2O_3$, à verde, preparada por mistura a seco.

A figura 3.4 mostra uma imagem neutrográfica, ampliada 1500X, correspondente a uma pastilha de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3 + 2,5\% \text{ massa } B_2O_3$, à verde, preparada por mistura em meio líquido.

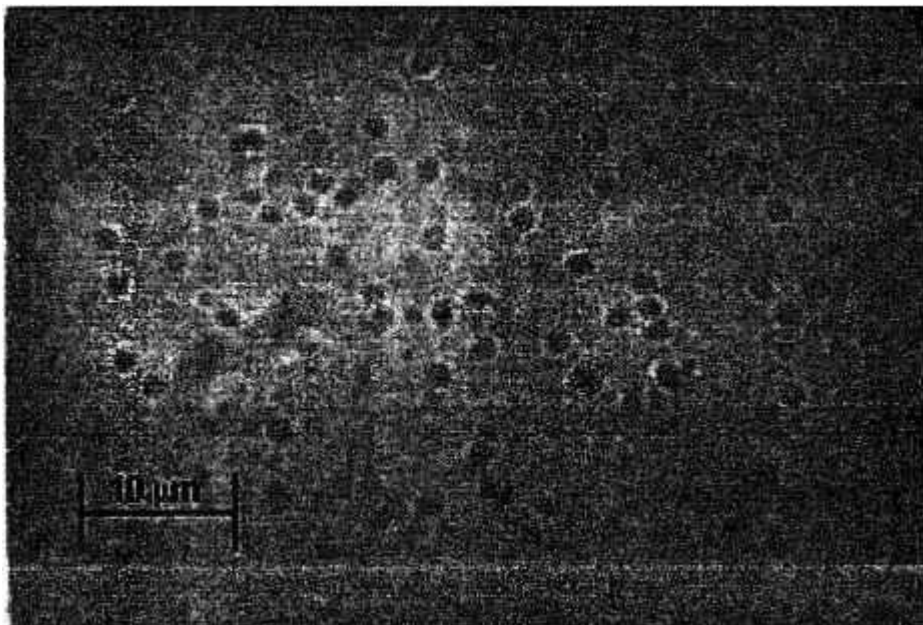


Figura 3.4: Neutronografia (ampliação 1500X) de uma pastilha de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3 + 2,5\% \text{ massa } B_2O_3$, à verde, preparada por mistura em meio líquido.

Na figura 3.5 é mostrada a curva de calibração construída para determinação dos teores de óxido de boro em matrizes de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$. Esses dados foram obtidos a partir de pastilhas de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ com a adição de 0 / 1,5 / 2,5 / 5% em massa (0 / 3 / 5 / 10% em mol) de óxido de boro, por mistura a seco, preparadas individualmente para se assegurar a quantidade de óxido de boro adicionada.

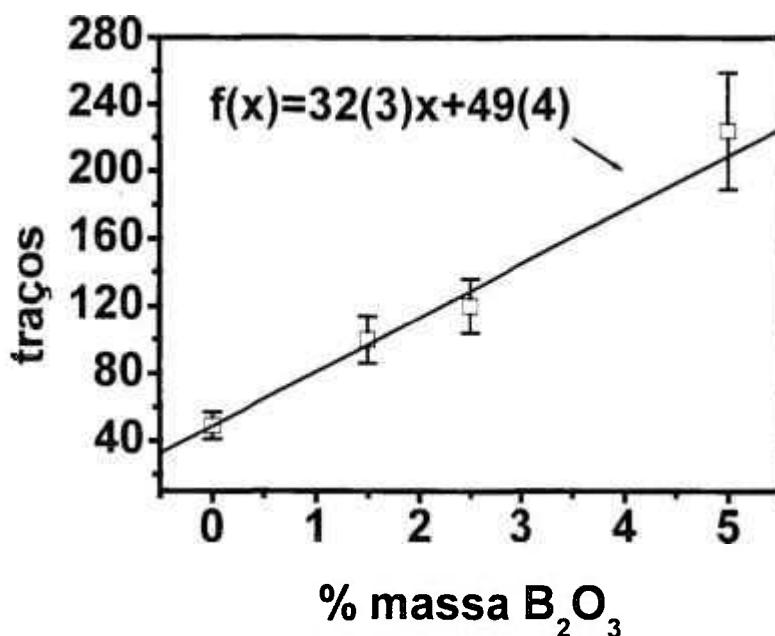


Figura 3.5: Curva de calibração para a determinação, por neutrografia, do teor de B_2O_3 em matrizes de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$.

A partir dos dados experimentais apresentados na figura 3.5 foi determinada, por regressão linear, a função (equação 3.1) que relaciona o número de traços em uma imagem de neutrografia com a quantidade de óxido de boro presente na amostra.

$$f(x) = 32(3)x + 49(4) \quad (3.1)$$

onde $f(x)$ é o número de traços e x é a porcentagem em massa de óxido de boro.

A partir da equação 3.1 foi calculado o teor de óxido de boro em pastilhas de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ com a adição de óxido de boro, preparadas em lotes por mistura em meio líquido (tabela 3.1).

Tabela 3.1: Teores (% em massa) nominais e calculados pela equação 3.1, de B_2O_3 em pastilhas de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3 + B_2O_3$ preparadas por mistura em meio líquido.

Amostra	teor nominal	teor determinado
ZY0,25B	0,25	0,2 (3)
ZY0,5B	0,5	0,5 (3)
ZY1,5B	1,5	1,1 (4)
ZY2,5B	2,5	1,8 (3)

Estes resultados mostram a possibilidade do uso da neutronografia na determinação das concentrações de óxido de boro em matrizes de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$, mesmo em baixas concentrações de óxido de boro. A incerteza na determinação desses teores pode ser reduzida, tomando-se uma maior quantidade de áreas para análise.

As figuras de 3.6 até 3.14 mostram os difratogramas de raios X de pós de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ com a adição de 50% em massa (80% em mol) de óxido de boro à temperatura ambiente e tratados sucessivamente nas temperaturas de 700, 800, 950, 1000, 1050, 1100, e 1200 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C min^{-1} .

Podemos notar que da temperatura ambiente até a temperatura de 1000 °C, figuras 3.6 a 3.11, o pico mais intenso da estrutura cúbica do tipo fluorita de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ predomina (índices de Miller (111) em $2\theta \approx 30^\circ$ e (200) em $2\theta \approx 35^\circ$). O difratograma de raios X da amostra tratada a 1000 °C (figura 3.11) mostra o aparecimento dos picos de difração relativos à estrutura monoclinica do óxido de zircônio com suas principais reflexões se encontrando em $2\theta \approx 28^\circ$ e $2\theta \approx 31^\circ$ (índices de Miller (-111) e (111), respectivamente); já na figura 3.12, amostra tratada a 1050 °C, o difratograma de raios X revela uma grande diminuição na amplitude do pico principal do $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ cúbico, com a predominância das reflexões monoclinicas. A transformação cúbica \rightarrow monoclinica é completa na temperatura de 1100 °C (figura 3.13). Além dos máximos de difração dos picos das fases cúbica e monoclinica, outras reflexões são detectáveis e atribuídas [54] à formação do composto YBO_3 ; estas reflexões

se encontram em $2\theta \approx 27,5^\circ$ e 35° com índices de Miller (100) e (102), respectivamente. A desestabilização da fase cúbica do tipo fluorita do $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 em favor da fase monoclinica, com a formação do composto YBO_3 é evidente, concordando com os estudos de desestabilização realizados por Guo em cerâmicas de $ZrO_2:9\%$ mol Y_2O_3 com adição de 3% em massa de H_2BO_3 [54].

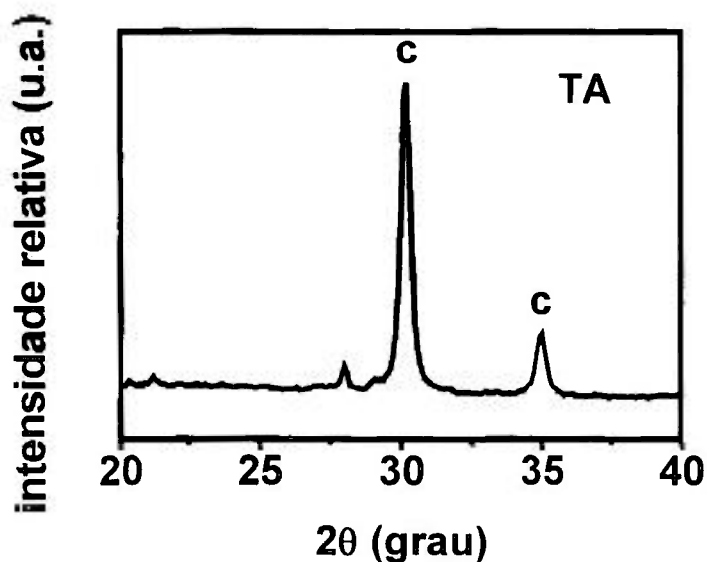


Figura 3.6: Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de $ZrO_2:8\%$ mol $Y_2O_3 + 50\%$ massa B_2O_3 .

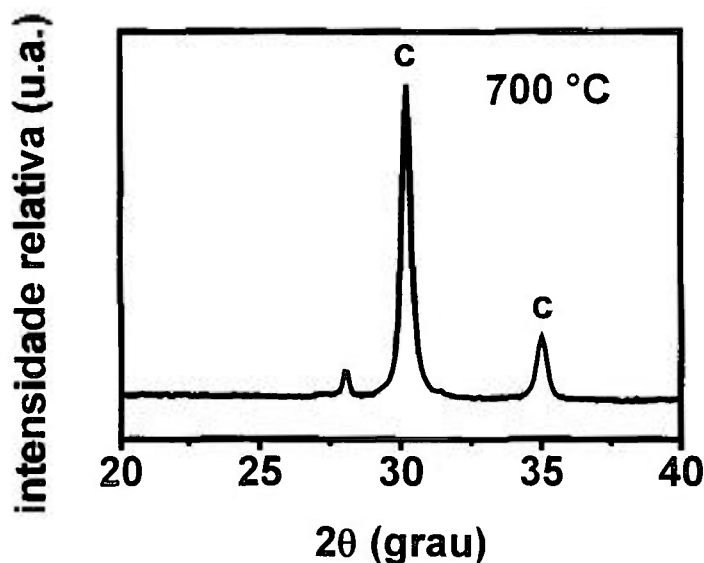


Figura 3.7: Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de $ZrO_2:8\%$ mol $Y_2O_3 + 50\%$ massa B_2O_3 tratada termicamente a $700^\circ C$ com taxas de aquecimento e resfriamento de $20^\circ C \text{ min}^{-1}$.

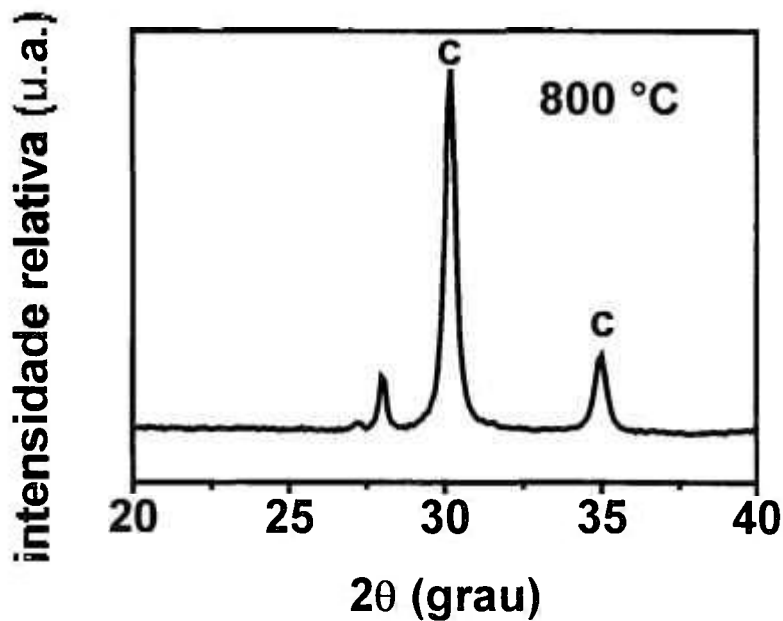


Figura 3.8: Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de ZrO_2 :8% mol Y_2O_3 + 50% massa B_2O_3 tratada termicamente a 800 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C min^{-1} .

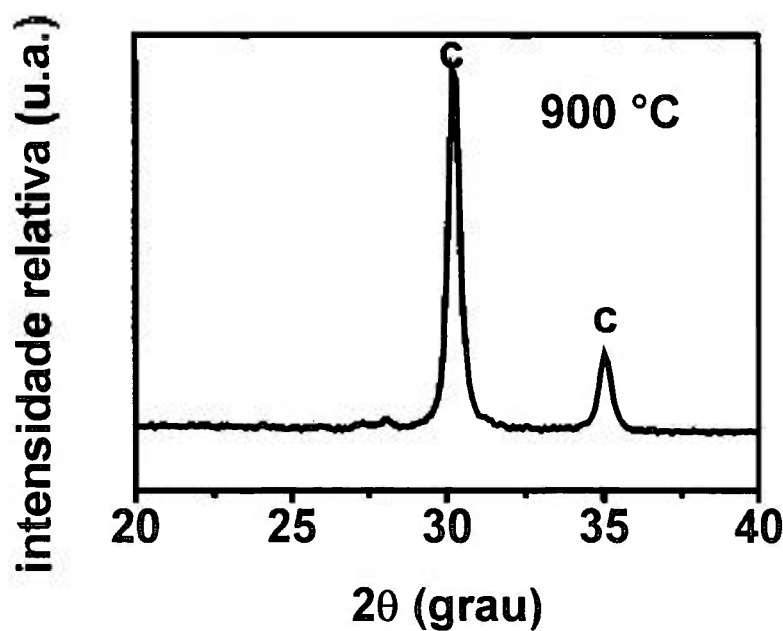


Figura 3.9: Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de ZrO_2 :8% mol Y_2O_3 + 50% massa B_2O_3 tratada termicamente a 900 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C min^{-1} .

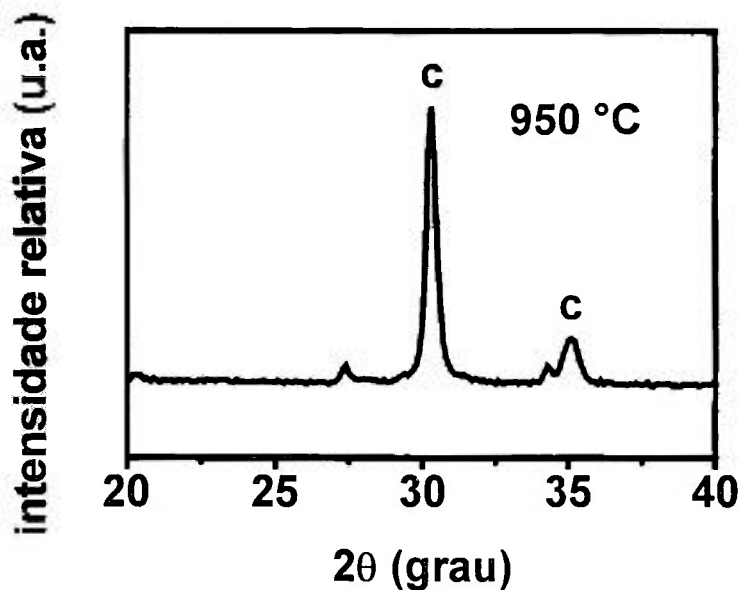


Figura 3.10: Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3 + 50\% \text{ massa } B_2O_3$ tratada termicamente a 950 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C min^{-1} .

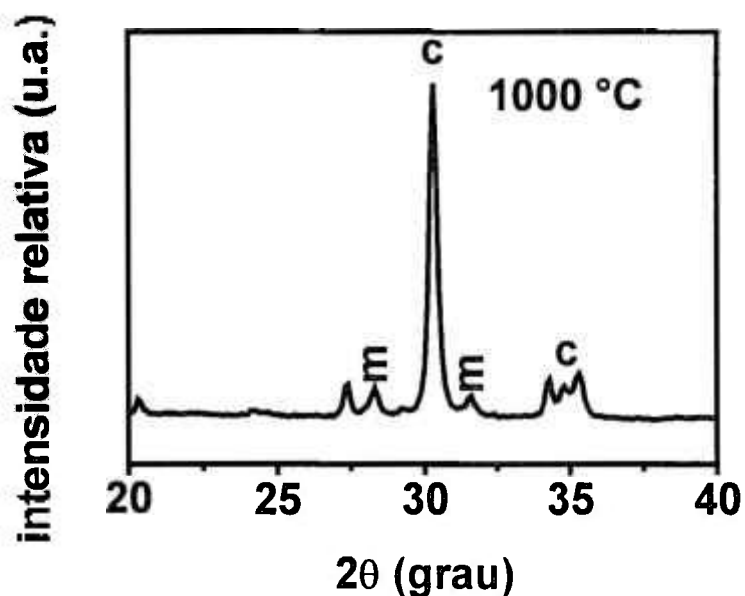


Figura 3.11: Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3 + 50\% \text{ massa } B_2O_3$ tratada termicamente a 1000 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C min^{-1} .

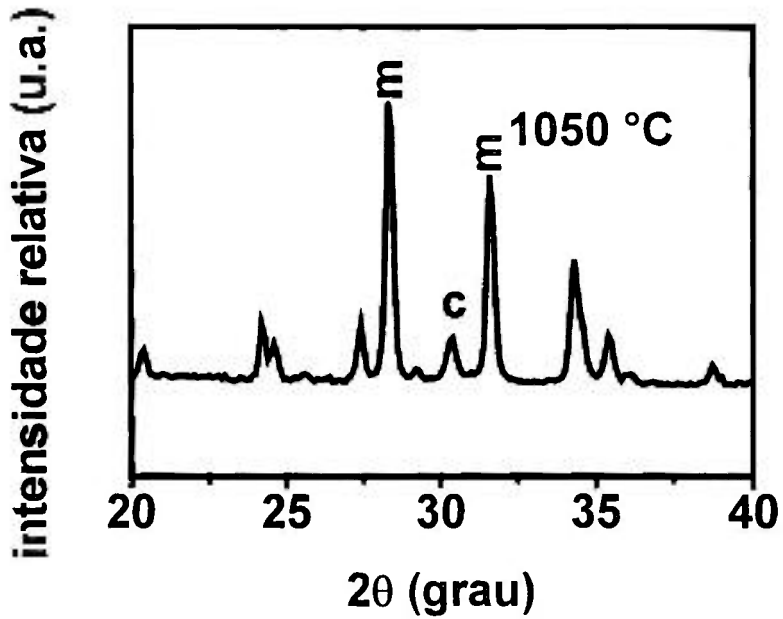


Figura 3.12: Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de ZrO_2 :8% mol Y_2O_3 + 50% massa B_2O_3 tratada termicamente a 1050 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C min^{-1} .

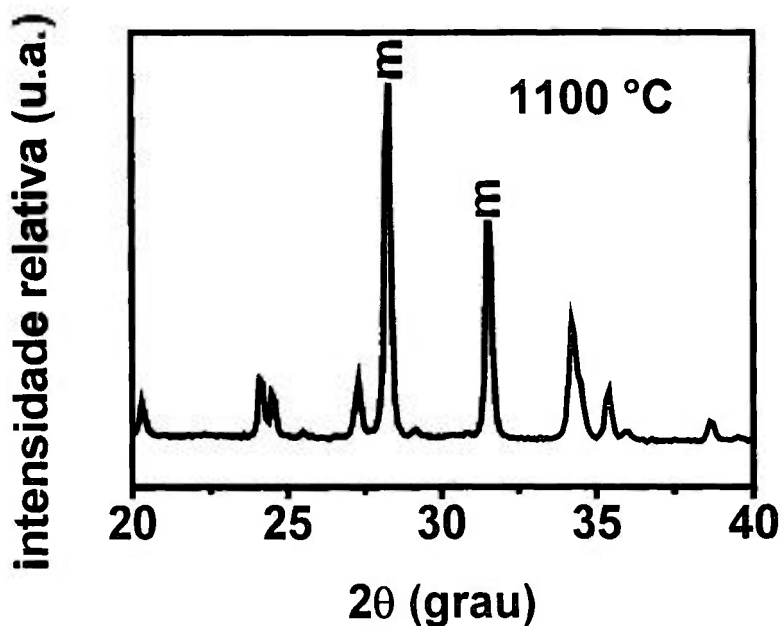


Figura 3.13: Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de ZrO_2 :8% mol Y_2O_3 + 50% massa B_2O_3 tratada termicamente a 1100 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C min^{-1} .

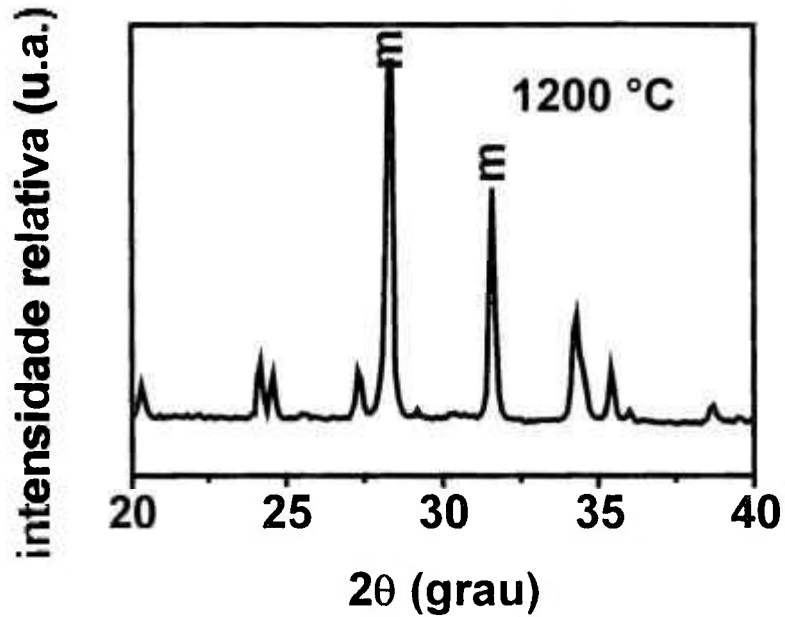


Figura 3.14: Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de ZrO_2 :8% mol Y_2O_3 + 50% massa B_2O_3 tratada termicamente a 1200 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C min^{-1} .

A partir das picos de difração apresentadas nas figuras de 3.6 a 3.14 foram calculadas as frações volumétricas relativas das fases cúbica e monoclinica após cada tratamento térmico, segundo as equações [93]:

$$v_m = \frac{PX_m}{1 + (P - 1)X_m} \quad (3.2)$$

onde $P = 1,3$ é um coeficiente que leva em consideração a concentração de óxido de ítrio na amostra e o raio iônico do Y^{3+} [93], e X_m é dado por [93-96]:

$$X_m = \frac{I_m(-111) + I_m(111)}{I_m(-111) + I_m(111) + I_c(111)} \quad (3.3)$$

onde $I_m(hkl)$ e $I_c(hkl)$ são as intensidades relativas dos máximos de difração correspondentes aos índices hkl das fases monoclinica e cúbica, respectivamente.

A figura 3.15 mostra a dependência das frações volumétricas das fases cúbica e monoclinica com a temperatura de tratamento térmico. A desestabilização da fase cúbica de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ em prol da fase monoclinica é, provavelmente, devida à natureza ácida do óxido de boro. O óxido de boro reage com o óxido de ítrio, removendo-o da solução sólida com o óxido de zircônio e formando o composto YBO_3 .

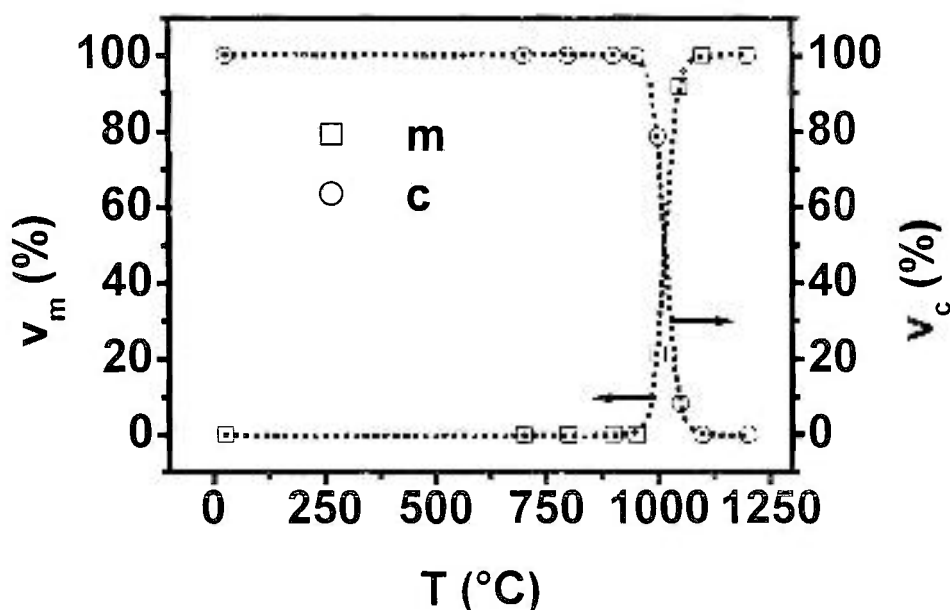


Figura 3.15: Variação das frações volumétricas das fases monoclinica (v_m) e cúbica (v_c) com a temperatura de tratamento térmico do pó de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ + 50% massa B_2O_3 , com taxas de aquecimento e resfriamento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

A desestabilização da fase cúbica do tipo fluorita do $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ também foi estudada em função da quantidade de óxido de boro adicionado. As figuras de 3.16 até 3.23 apresentam os difratogramas de raios X obtidos a partir de pós de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ com a adição de 0 / 5 / 10 / 15 / 20 / 30 / 40 / 50% em massa (0 / 10 / 20 / 30 / 40 / 55 / 65 / 80% em mol) de óxido de boro, tratados termicamente a temperatura de $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, com taxas de aquecimento e resfriamento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

A adição de 5% em massa (10% em mol) de óxido de boro (figura 3.17) já provoca uma pequena desestabilização da fase cúbica tipo fluorita do ZrO_2 :8% mol Y_2O_3 em favor da fase monoclinica, como pode ser observado na figura 3.17 pelos máximos de difração em 28° , 30° e 31° (2θ). A figura 3.21 mostra que a adição de 30% em massa (55% em mol) de óxido de boro é suficiente para transformar completamente a fase cúbica tipo fluorita do ZrO_2 :8% mol Y_2O_3 em monoclinica. Pode-se notar também que a quantidade de fase monoclinica formada é crescente com o aumento do teor de óxido de boro (figuras 3.16 a 3.21) nas amostras, com o tratamento térmico de 1200°C com taxas de aquecimento e resfriamento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$.

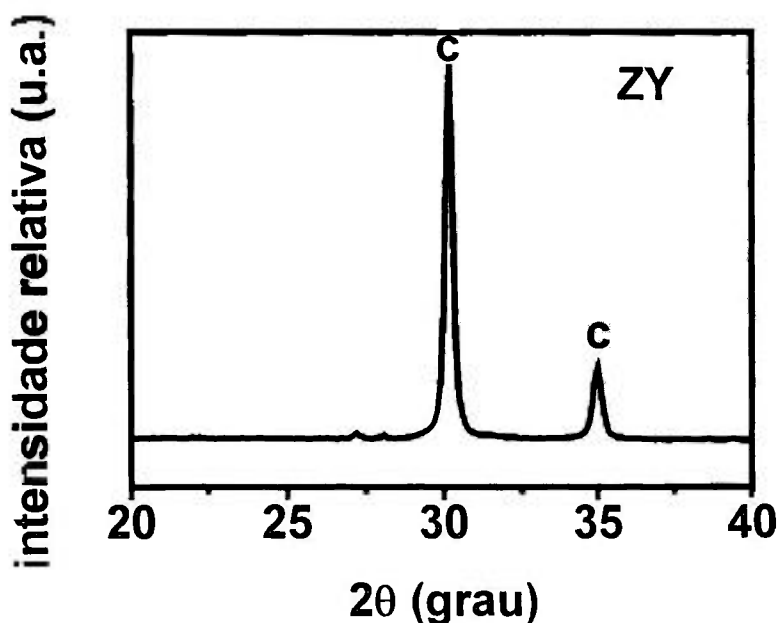


Figura 3.16: Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de ZrO_2 :8% mol Y_2O_3 tratado termicamente a 1200°C com taxas de aquecimento e resfriamento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$.

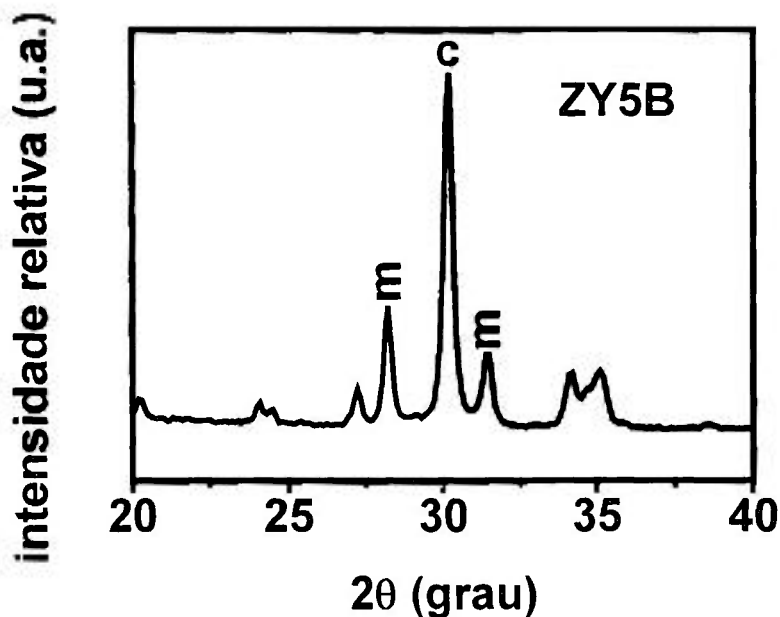


Figura 3.17: Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de ZrO_2 :8% mol Y_2O_3 + 5% massa B_2O_3 tratada termicamente a 1200 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C min^{-1} .

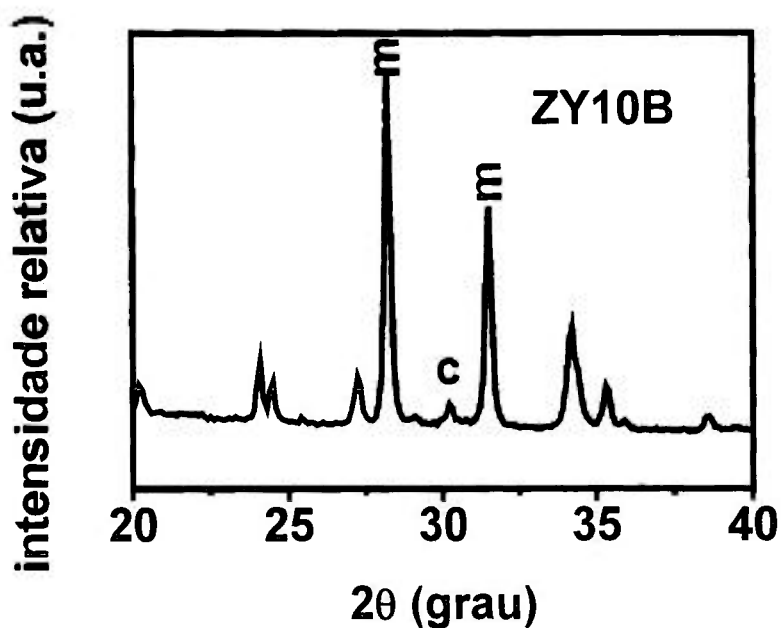


Figura 3.18: Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de ZrO_2 :8% mol Y_2O_3 + 10% massa B_2O_3 tratada termicamente a 1200 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C min^{-1} .

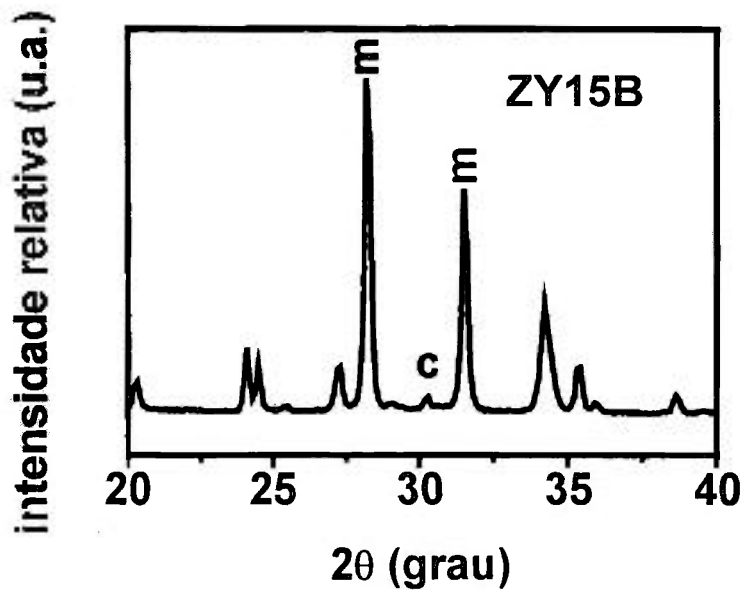


Figura 3.19: Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3 + 15\% \text{ massa } B_2O_3$ tratada termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ com taxas de aquecimento e resfriamento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

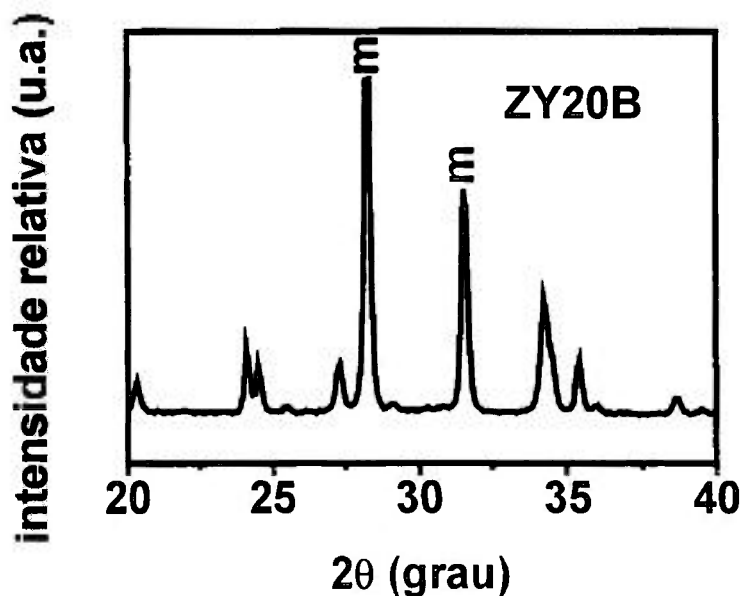


Figura 3.20: Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3 + 20\% \text{ massa } B_2O_3$ tratada termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ com taxas de aquecimento e resfriamento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

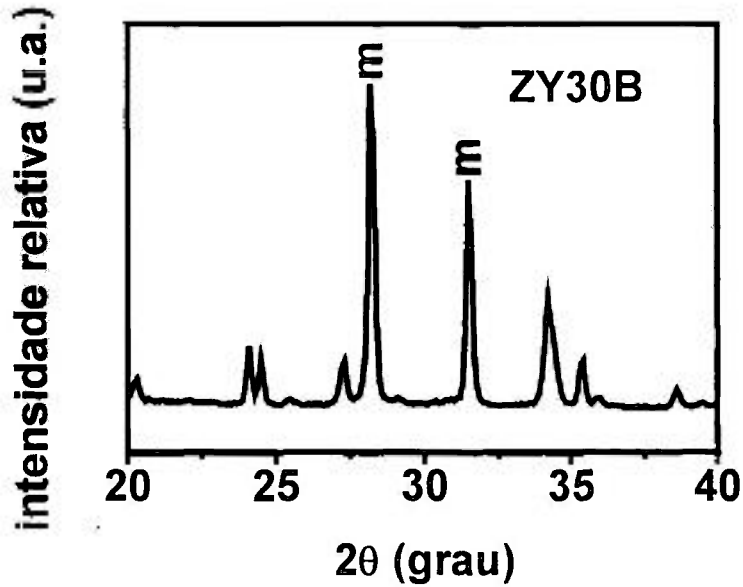


Figura 3.21: Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de ZrO_2 :8% mol Y_2O_3 + 30% massa B_2O_3 tratada termicamente a 1200 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C min^{-1} .

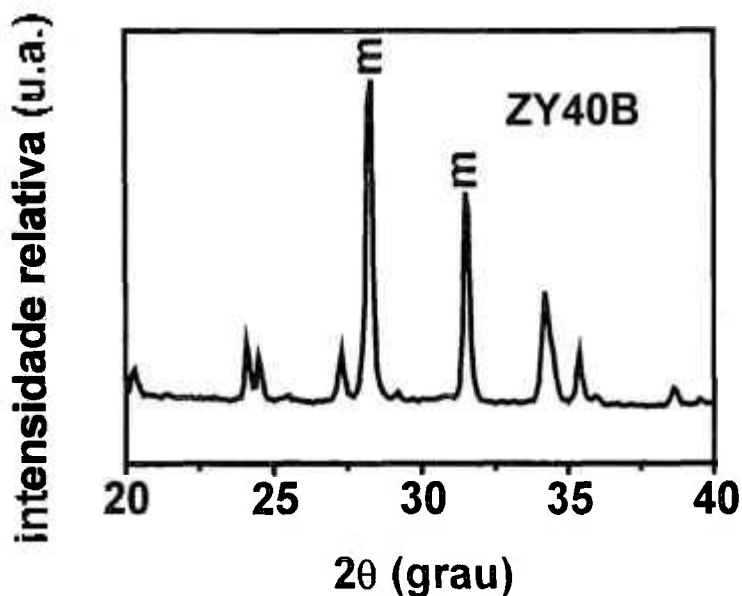


Figura 3.22: Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de ZrO_2 :8% mol Y_2O_3 + 40% massa B_2O_3 tratada termicamente a 1200 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C min^{-1} .

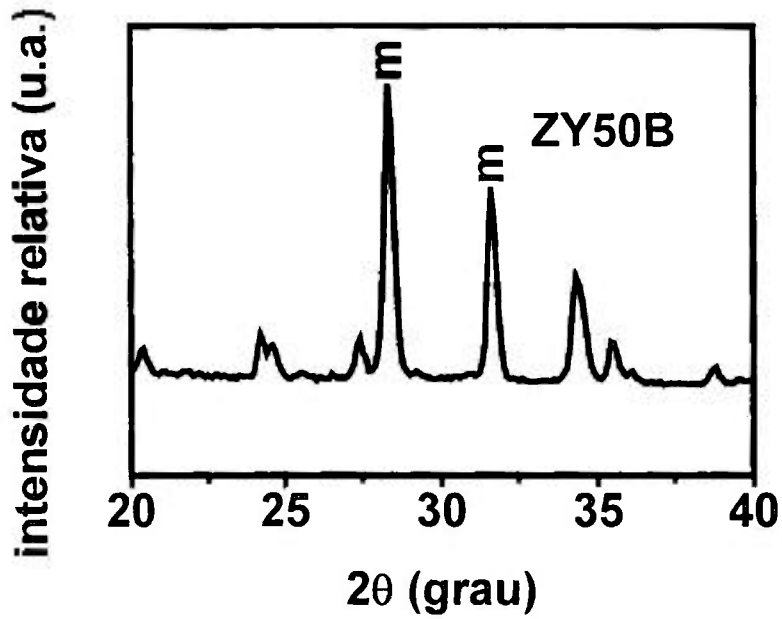


Figura 3.23: Difratoograma de raios X de uma amostra, na forma de pó, de $\text{ZrO}_2:8\% \text{ mol Y}_2\text{O}_3 + 50\% \text{ massa B}_2\text{O}_3$ tratada termicamente a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ com taxas de aquecimento e resfriamento de $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Utilizando-se as equações 3.2 e 3.3, foram determinadas as frações volumétricas das fases monoclinica e cúbica para cada concentração de óxido de boro adicionada à $\text{ZrO}_2:8\% \text{ mol Y}_2\text{O}_3$. Esses resultados são mostrados na figura 3.24.

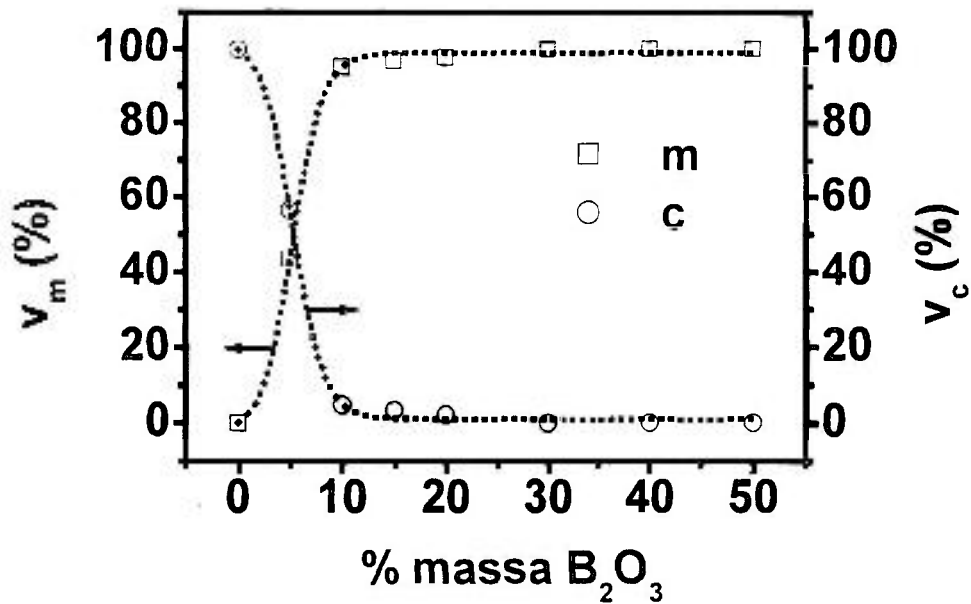


Figura 3.24: Frações volumétricas das fases monoclinica (v_m) e cúbica (v_c) em função da porcentagem em massa de B_2O_3 adicionado à $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$, após tratamento térmico a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ com taxas de aquecimento e resfriamento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

A transição de fase cúbica \rightarrow monoclinica acontece em um amplo campo de concentrações de óxido de boro, de 0 até 20% em massa (de 0 até 40% em mol). Esse resultado é extremamente interessante, pois mostra a possibilidade de se ajustar as frações volumétricas das fases cúbica e monoclinica pela adição de óxido de boro.

Sabendo que a $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ cúbica apresenta uma condutividade iônica maior que a dos seus polimorfos (tetragonal e monoclinico) e que, por outro lado, as zircônias parcialmente estabilizadas (onde coexistem as fases cúbica e monoclinica, por exemplo) apresentam maior resistência mecânica e maior resistência ao choque térmico, é possível, em princípio, com a adição de óxido de boro, controlar a razão entre as quantidades das fases cúbica e monoclinica melhorando as propriedades mecânicas e a resistência ao choque térmico de eletrólitos sólidos à base de zircônia, utilizados em sensores, sem o comprometimento da condutividade iônica desses eletrólitos, já que a alta

condutividade iônica é um dos requisitos para a aplicação desses eletrólitos sólidos como sensores de oxigênio em aço líquido, por exemplo.

Com o intuito de se verificar a dependência com a temperatura e com taxa de aquecimento da transformação cúbica \rightarrow monoclinica em pós de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ com a adição de óxido de boro, foram feitas medidas de difração de raios X em altas temperaturas com taxas de aquecimento de 1, 2, 3 e 4 $^\circ\text{C s}^{-1}$ (figuras 3.25 a 3.28, respectivamente). Podemos observar a partir das figuras 3.25, 3.26, 3.27 e 3.28 que a temperatura onde se inicia a transformação cúbica \rightarrow monoclinica é aproximadamente 1000 $^\circ\text{C}$, concordando com os resultados observados em tratamentos térmicos sucessivos de amostras idênticas.

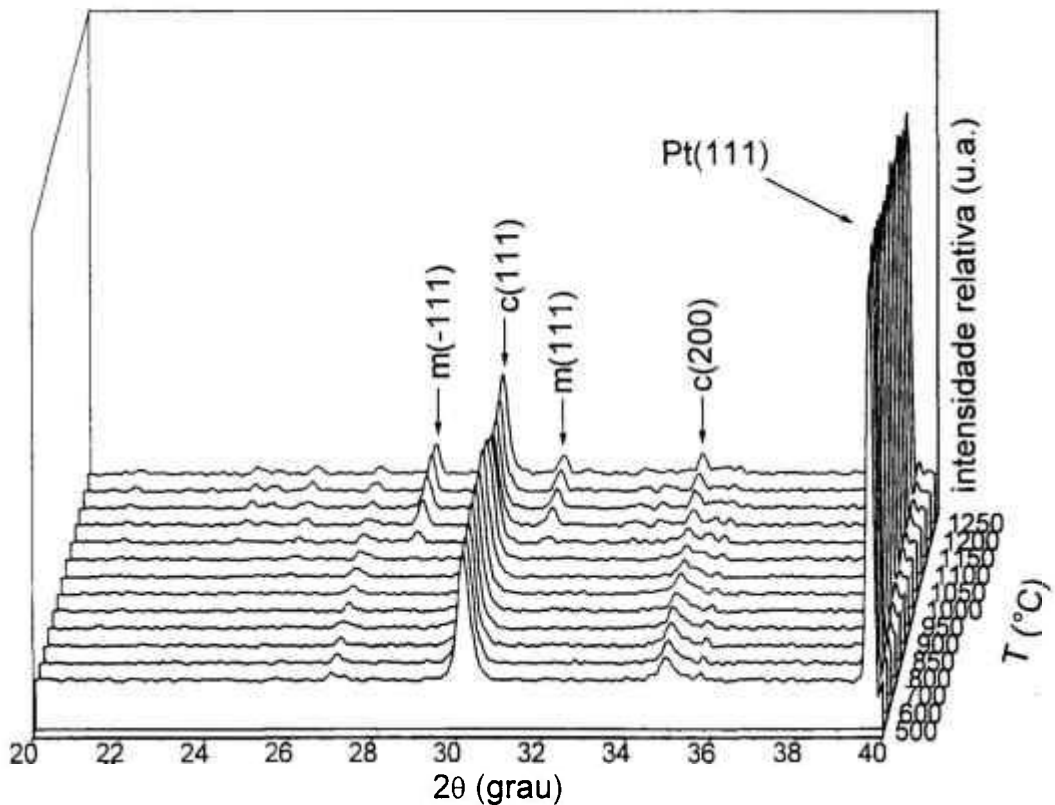


Figura 3.25: Difrátogramas de raios X a altas temperaturas de pós de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3 + 50\% \text{ massa } B_2O_3$, utilizando-se taxa de aquecimento de 1°C s^{-1} . A reflexão em $2\theta \approx 40^\circ$ se deve ao porta-amostra de platina.

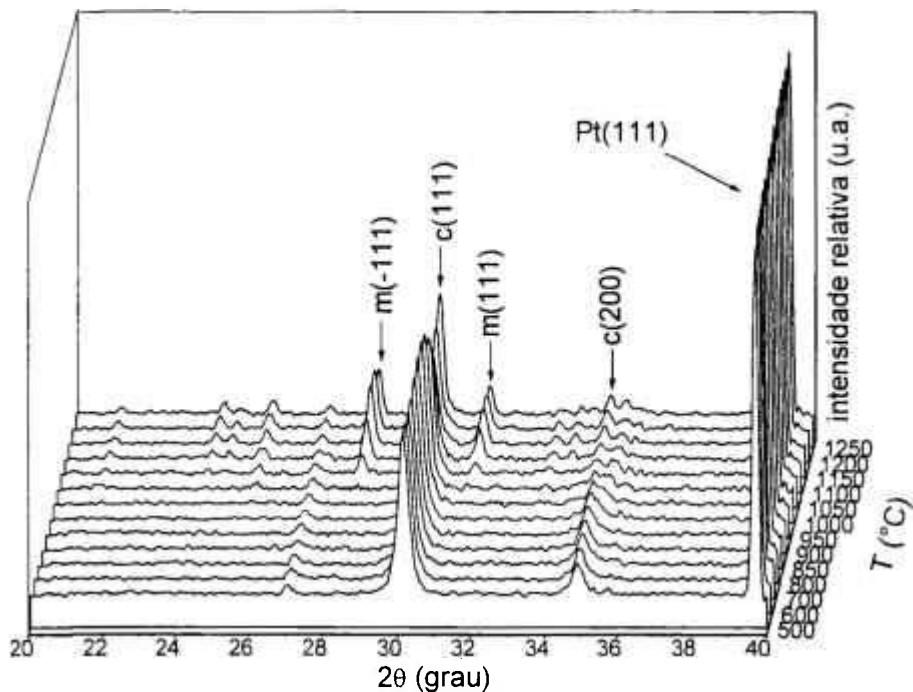


Figura 3.26: Difratogramas de raios X a altas temperaturas de pós de ZrO_2 :8% mol Y_2O_3 + 50% massa B_2O_3 , utilizando-se taxa de aquecimento de 2°C s^{-1} . A reflexão em $2\theta \approx 40^\circ$ se deve ao porta-amostra de platina.

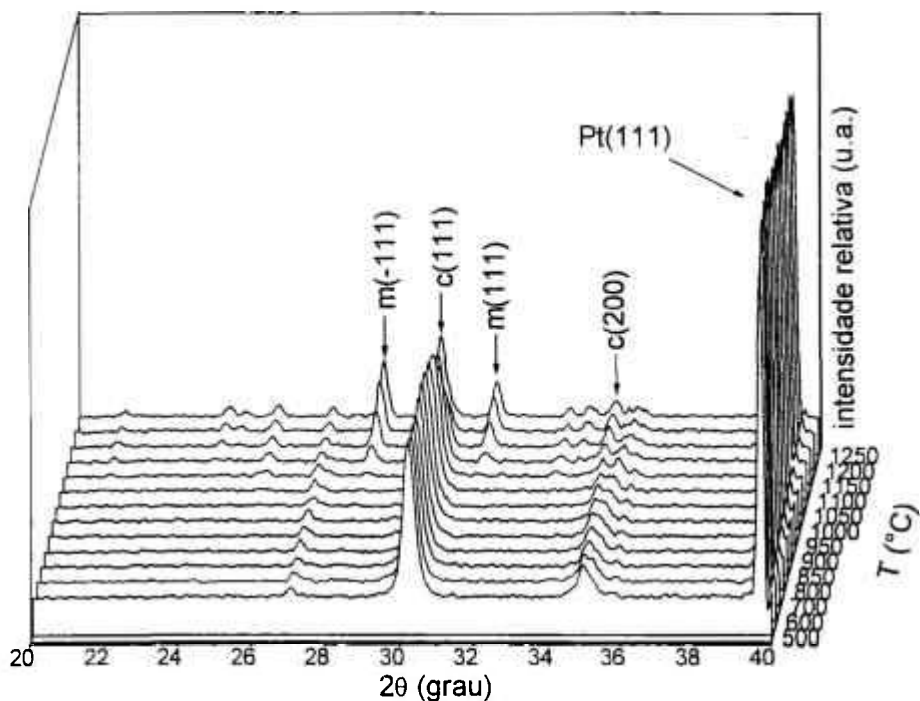


Figura 3.27: Difratogramas de raios X a altas temperaturas de pós de ZrO_2 :8% mol Y_2O_3 + 50% massa B_2O_3 , utilizando-se taxa de aquecimento de 3°C s^{-1} . A reflexão em $2\theta \approx 40^\circ$ se deve ao porta-amostra de platina.

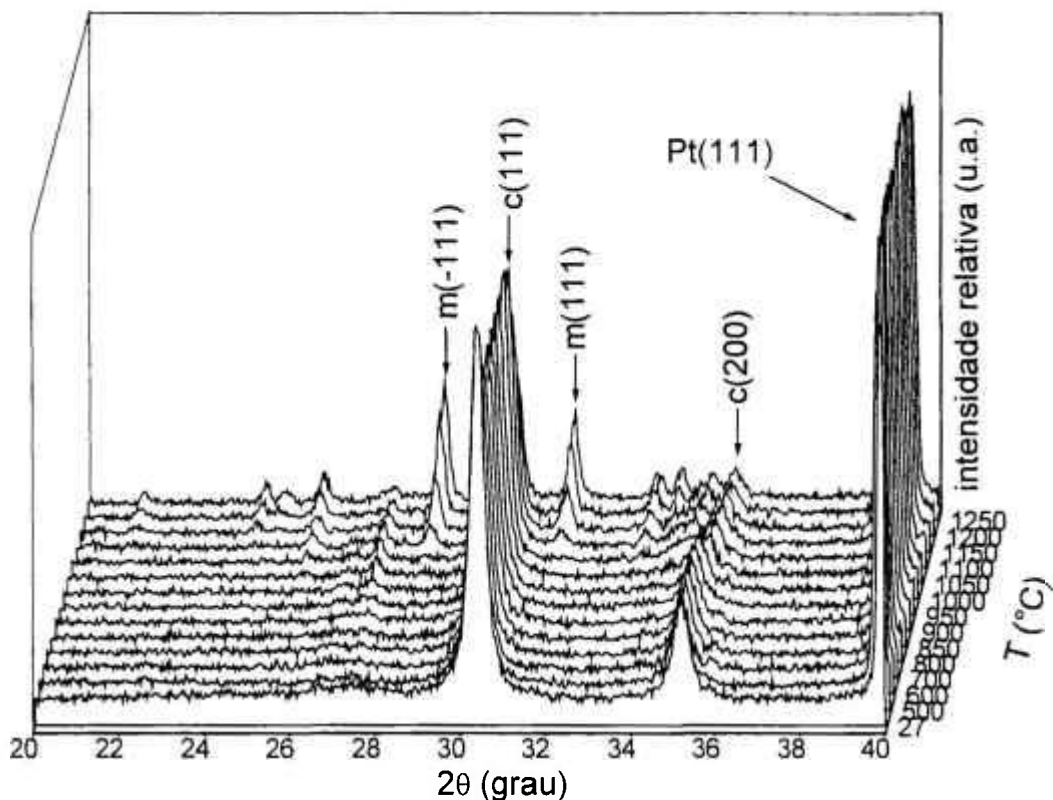


Figura 3.28: Difratogramas de raios X a altas temperaturas de pós de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3 + 50\% \text{ massa } B_2O_3$, utilizando-se taxa de aquecimento de $4^\circ C s^{-1}$. A reflexão em $2\theta \approx 40^\circ$ se deve ao porta-amostra de platina.

Analogamente ao que foi feito anteriormente, foram calculadas as frações volumétricas das fases cúbica e monoclinica em função da temperatura, utilizando-se novamente as equações 3.2 e 3.3 (figura 3.29).

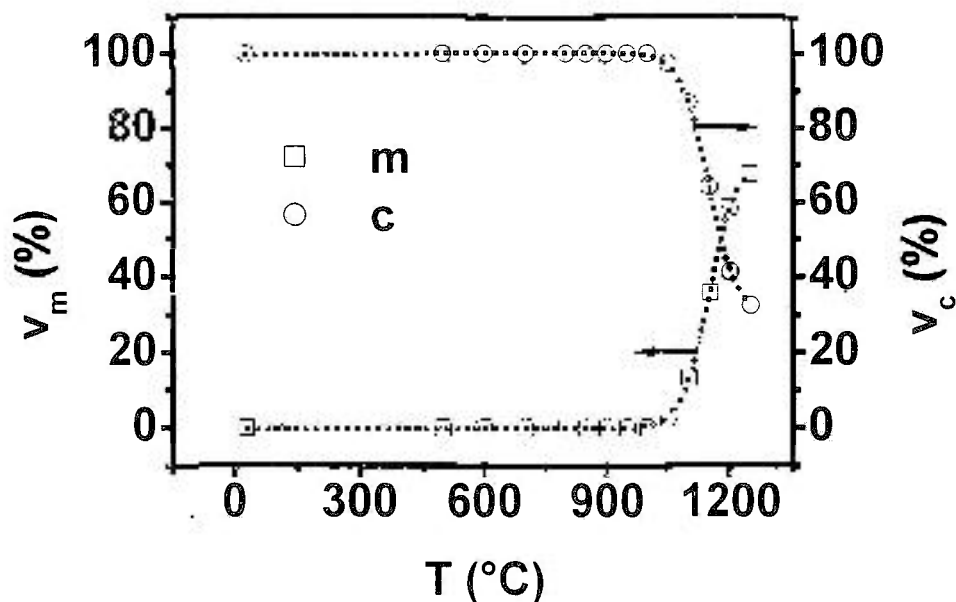


Figura 3.29: Variação das frações volumétricas das fases monoclinica (v_m) e cúbica (v_c) com a temperatura das medidas de difração de raios X com estágio à quente, com taxa de aquecimento de $4\text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$, de pós $\text{ZrO}_2:8\% \text{ mol Y}_2\text{O}_3 + 50\% \text{ massa B}_2\text{O}_3$.

Podemos notar que com essa taxa de aquecimento, diferentemente dos resultados anteriores, a transformação cúbica \rightarrow monoclinica não é completa até a temperatura de $1250\text{ }^\circ\text{C}$. Esse resultado evidencia que a desestabilização da fase cúbica do tipo fluorita da $\text{ZrO}_2:8\% \text{ mol Y}_2\text{O}_3$, devida a adição de óxido de boro, é dependente não só da temperatura de tratamento térmico e da concentração de óxido de boro, como também da taxa de aquecimento à qual o material é submetido. Todos esses parâmetros experimentais (temperatura de tratamento térmico, concentração de óxido de boro e taxa de aquecimento) devem ser controlados para a obtenção de materiais à base de óxido de zircônio com relações de fase cúbica – monoclinica desejadas.

Com o intuito de se confirmar se a desestabilização cúbica \rightarrow monoclinica é realmente devida a adição de óxido de boro à $\text{ZrO}_2:8\% \text{ mol Y}_2\text{O}_3$, foi realizado também um experimento de difração de raios X em altas temperaturas em pós de $\text{ZrO}_2:8\% \text{ mol Y}_2\text{O}_3$ sem a adição de óxido de boro. Como podemos observar na figura 3.30, a amostra sem a adição de óxido de boro apresenta somente os

máximos de difração relativos a estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita da $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$.

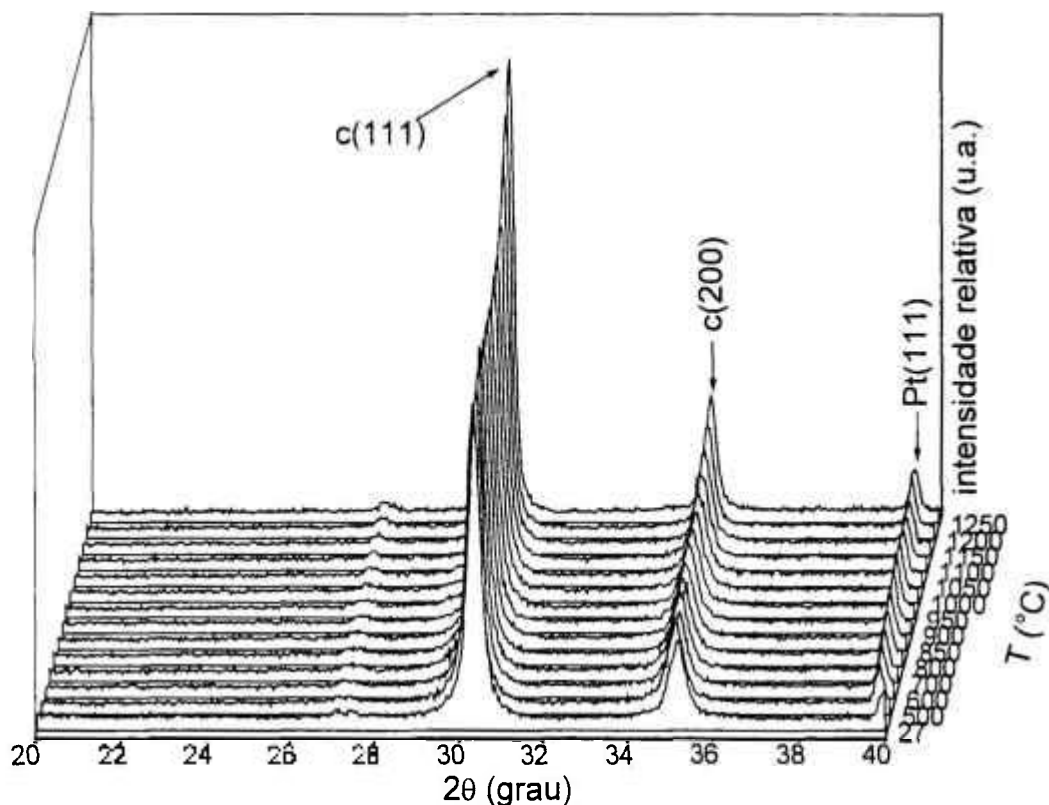


Figura 3.30: Difractogramas de raios X a altas temperaturas de pós de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ sem adição de B_2O_3 , utilizando-se taxa de aquecimento de 4°C s^{-1} . A reflexão em $2\theta \approx 40^\circ$ se deve ao porta-amostra de platina.

Outro resultado interessante extraído das medidas de difração de raios X com estágio a quente (figuras 3.28 e 3.30) é a variação do parâmetro de rede da estrutura cúbica da $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ com e sem a adição de óxido de boro. A figura 3.31 mostra essa variação com a temperatura.

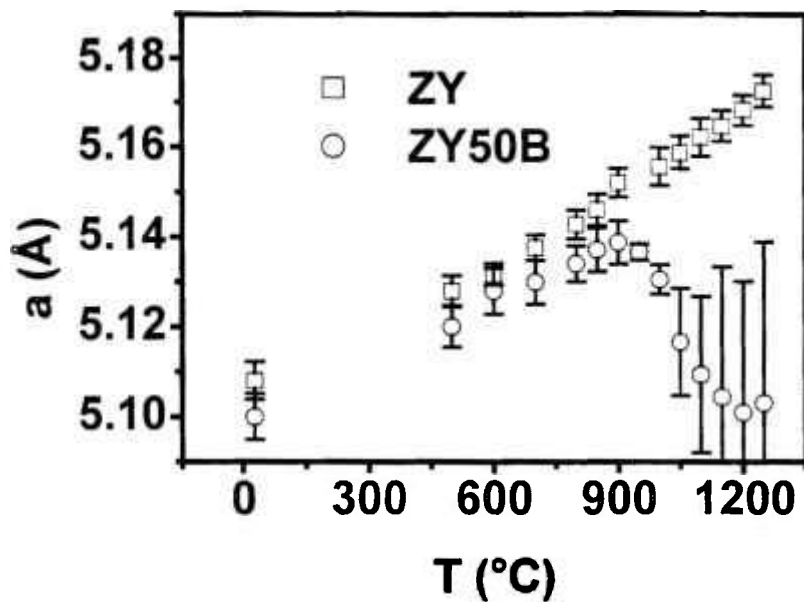


Figura 3.31: Variação do parâmetro de rede da estrutura cúbica tipo fluorita com a temperatura da $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ sem (ZY) e com (ZY50B) a adição de 50% em massa de B_2O_3 .

Podemos notar a redução no parâmetro de rede da estrutura cúbica da $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ com a adição de óxido de boro a partir da temperatura de 950 °C. Essa redução pode ser explicada pela diminuição da quantidade de Y_2O_3 em solução sólida no ZrO_2 [97,98]. Como foi mostrado anteriormente, o óxido de boro reage com o óxido de ítrio para formar o composto YBO_3 , retirando o óxido de ítrio da solução sólida com o óxido de zircônio.

A partir dos resultados apresentados na figura 3.31, foi calculado o coeficiente de expansão térmica (CET) das amostras de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ com e sem a adição de óxido de boro (tabela 3.2). Observa-se que o valor do CET da $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ sem a adição de óxido de boro concorda com os valores apresentados no *site* do fabricante [99] ($10 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), enquanto que, para a amostra com adição de óxido de boro esse valor apresenta uma redução de aproximadamente 10%. Esse resultado é muito interessante, pois pode ser utilizado na adequação do CET da $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ a outros materiais, permitindo, por exemplo, a sinterização simultânea da $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ com outros materiais.

Tabela 3.2: Coeficiente de expansão térmica das amostras de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ com (ZY50B) e sem (ZY) a adição de B_2O_3 .

Amostra	CET ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)
ZY	9,4 (2)
ZY50B	8,5 (1)

A figura 3.32 mostra a variação da intensidade do máximo de difração principal da $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ cúbica com a temperatura para as amostras de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ com (ZY50B) e sem a adição (ZY) de óxido de boro. Esses valores foram normalizados pelo valor da intensidade do máximo de difração à temperatura ambiente. Também é mostrada a variação, com a temperatura, da diferença entre esses valores. Esse resultado mostra que com o aumento da temperatura, maiores quantidades de solução sólida entre o óxido de zircônio e o óxido de ítrio vão se formando. Esse aumento na quantidade de solução sólida demonstra que existe uma certa quantidade de óxido de ítrio residual nas amostras, de acordo com a literatura [54]. É interessante notar, porém, que na amostra de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ com a adição de óxido de boro ocorre uma diminuição nos valores de intensidade dos máximos de difração principais da $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ cúbica devida à formação do composto YBO_3 . Dessa forma, podemos inferir que primeiramente o óxido de boro reage com o óxido de ítrio residual, formando o composto YBO_3 e, posteriormente, retira o óxido de ítrio da solução sólida com o óxido de zircônio para a formação do composto YBO_3 . Ou seja, existe uma competição entre a formação de solução sólida entre o óxido de ítrio residual e o óxido de zircônio e a formação do composto YBO_3 ; posteriormente ocorre a desestabilização cúbica \rightarrow monoclinica para a formação do composto YBO_3 .

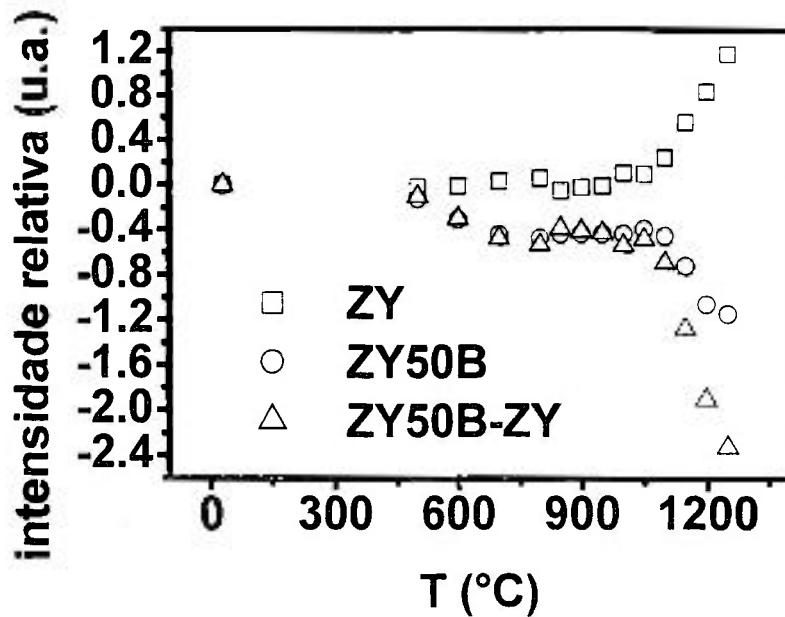


Figura 3.32: Variação da intensidade do máximo de difração principal de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ cúbica com a temperatura para as amostras de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ com (ZY50B) e sem a adição (ZY) de B_2O_3 .

Na figura 3.33 é apresentado um diagrama de impedância, obtido a $300\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se eletrodos de prata, de uma pastilha de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$, sinterizada a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h com taxas de aquecimento e resfriamento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Dois semicírculos podem ser claramente observados. O semicírculo de freqüências mais altas ($> 10^5\text{ Hz}$) está associado às contribuições dos grãos da amostra à resistividade elétrica total, e o semicírculo de freqüências mais baixas ($< 10^5\text{ Hz}$) está associado às contribuições dos contornos de grão da amostra à resistividade elétrica total. O valor da resistividade elétrica total, também chamada de resistividade dc, é determinado pela interseção, em mais baixa freqüência, do semicírculo relativo ao contorno grão e o eixo das abscissas no diagrama de impedância [71].

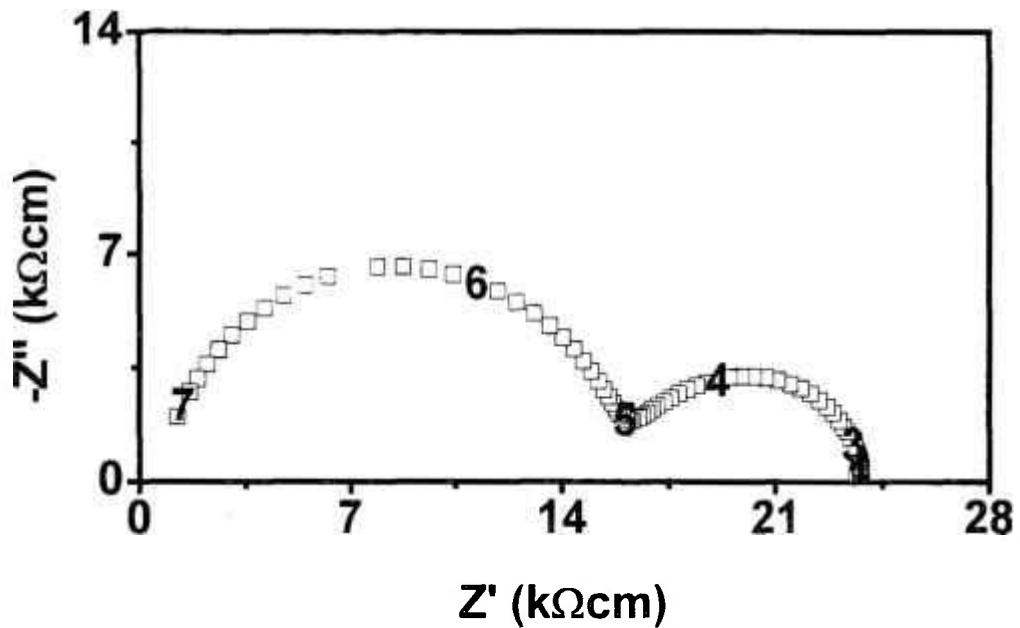


Figura 3.33: Diagrama de impedância, obtido a 350 °C, de uma amostra de $\text{ZrO}_2\text{:}8\% \text{ mol Y}_2\text{O}_3$ sinterizada a 1350 °C por 1 h com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C min^{-1} . Os números de 7 a 1 substituem os pontos experimentais em 10^7 , 10^6 , 10^5 , 10^4 , 10^3 , 10^2 e 10 Hz, respectivamente.

Nas figuras de 3.34 até 3.42 são apresentados os diagramas de impedância, obtidos a 400 °C, para pastilhas de $\text{ZrO}_2\text{:}8\% \text{ mol Y}_2\text{O}_3$ com (○) e sem (□) a adição de 5% em massa (10% em mol) de óxido de boro, após sucessivos tratamentos térmicos entre 400 e 1350 °C. Esses resultados mostram que, da temperatura de 400 °C até a temperatura de 900 °C, a amostra com a adição de óxido de boro apresenta valores de resistividade elétrica maiores que o da amostra sem adição de óxido de boro. A partir de 900 °C e até 1200 °C a amostra com adição de óxido de boro apresenta valores de resistividade elétrica (ρ) menores que o da amostra sem adição de óxido de boro. Esse fato está associado à presença da fase líquida do óxido de boro durante a sinterização da amostra, molhando os grãos da $\text{ZrO}_2\text{:}8\% \text{ mol Y}_2\text{O}_3$ e, conseqüentemente, facilitando a sua difusão na amostra. A partir da temperatura de 1250 °C, a amostra com adição de óxido de boro volta a ser mais resistiva que a amostra sem a adição de óxido de boro, indicando formação de uma fase resistiva. Dessa

forma, esse aumento nos valores de resistência elétrica da amostra com adição de óxido de boro deve estar relacionado com a formação da fase monoclínica do óxido de zircônio, já que $\rho_m \gg \rho_c$ e/ou com a formação do composto YBO_3 .

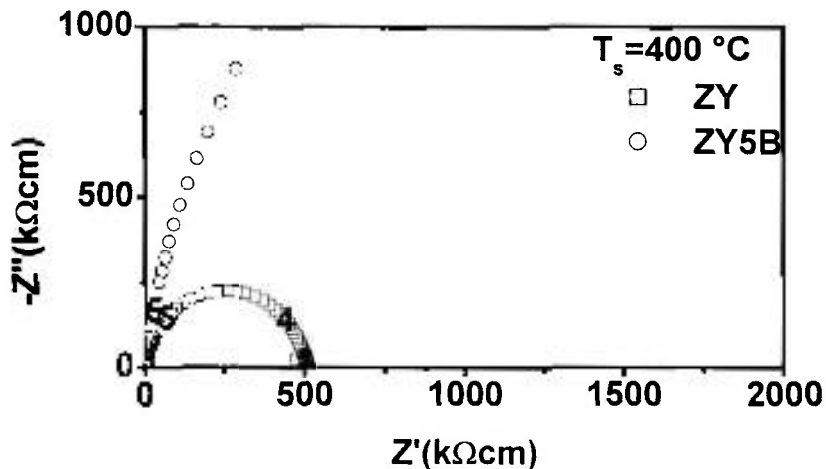


Figura 3.34: Diagramas de impedância, obtidos a 400 °C, de pastilhas de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa de óxido de boro (ZY5B) após tratamento térmico a 400 °C. Os números representam o logaritmo da frequência.

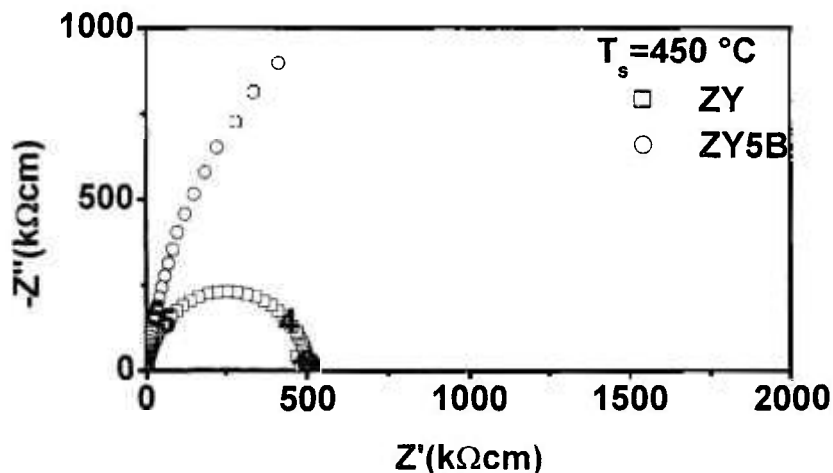


Figura 3.35: Diagramas de impedância, obtidos a 400 °C, de pastilhas de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa de óxido de boro (ZY5B) após tratamento térmico a 450 °C. Os números representam o logaritmo da frequência.

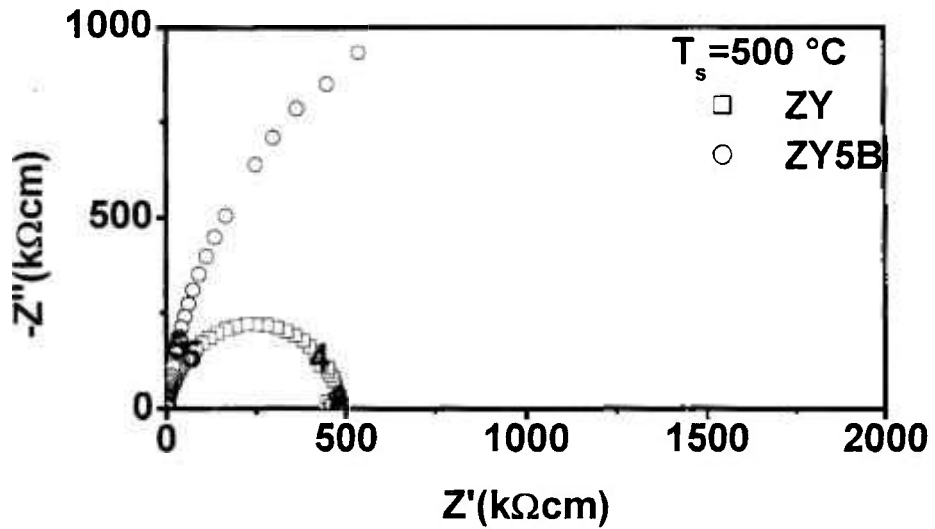


Figura 3.36: Diagramas de impedância, obtidos a 400 °C, de pastilhas de $\text{ZrO}_2:8\% \text{ mol Y}_2\text{O}_3$ sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa de óxido de boro (ZY5B) após tratamento térmico a 500 °C. Os números representam o logaritmo da frequência.

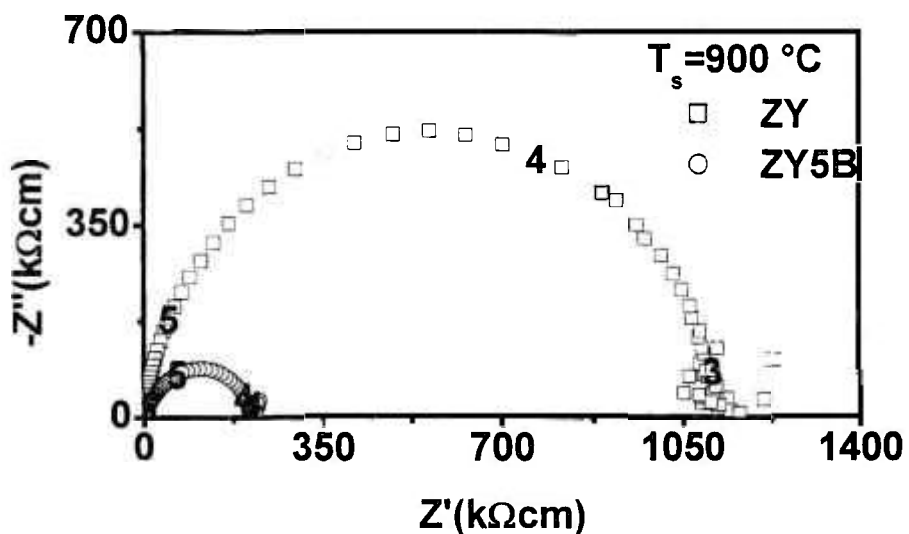


Figura 3.37: Diagramas de impedância, obtidos a 400 °C, de pastilhas de $\text{ZrO}_2:8\% \text{ mol Y}_2\text{O}_3$ sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa de óxido de boro (ZY5B) após tratamento térmico a 900 °C. Os números representam o logaritmo da frequência.

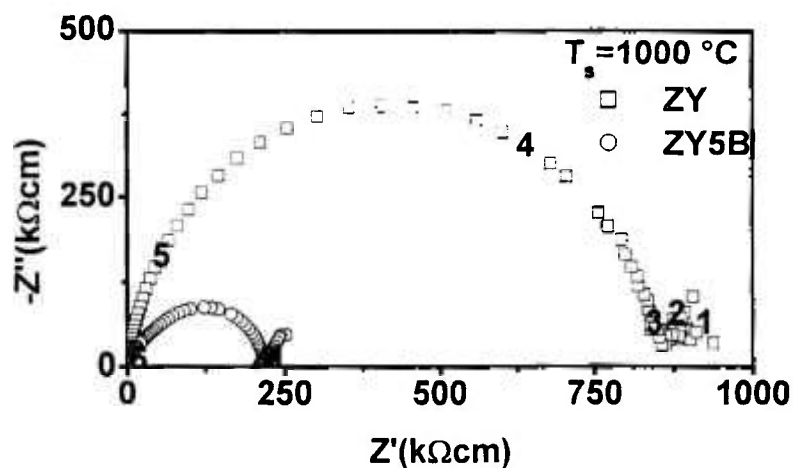


Figura 3.38: Diagramas de impedância, obtidos a 400 °C, de pastilhas de $\text{ZrO}_2:8\% \text{ mol Y}_2\text{O}_3$ sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa de óxido de boro (ZY5B) após tratamento térmico a 1000 °C. Os números representam o logaritmo da frequência².

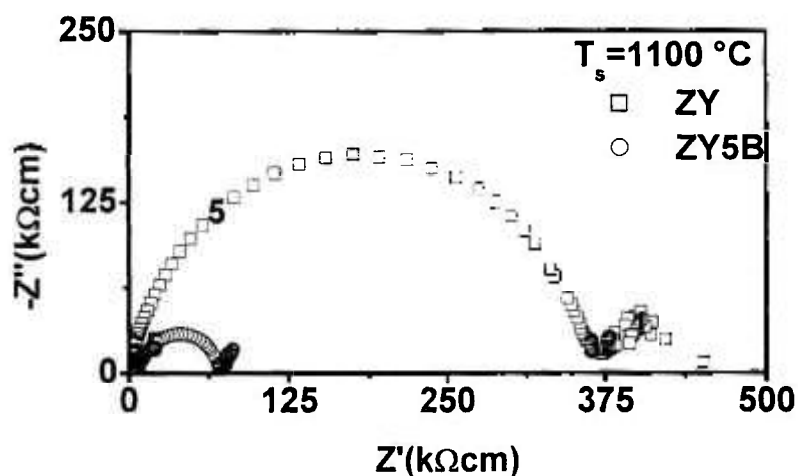


Figura 3.39: Diagramas de impedância, obtidos a 400 °C, de pastilhas de $\text{ZrO}_2:8\% \text{ mol Y}_2\text{O}_3$ sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa de óxido de boro (ZY5B) após tratamento térmico a 1100 °C. Os números representam o logaritmo da frequência.

² A partir da figura 3.38 nota-se a resposta devida à polarização dos eletrodos em frequências menores 1 kHz.

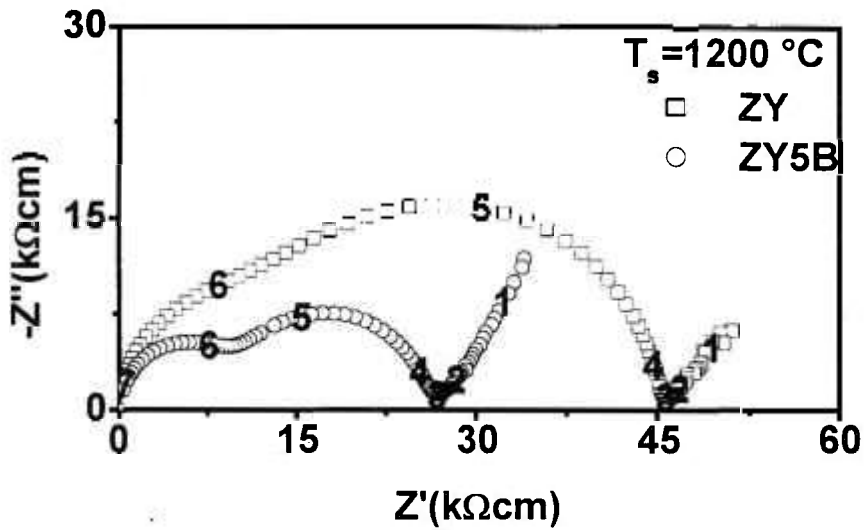


Figura 3.40: Diagramas de impedância, obtidos a 400 °C, de pastilhas de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa de óxido de boro (ZY5B) após tratamento térmico a 1200 °C. Os números representam o logaritmo da frequência.

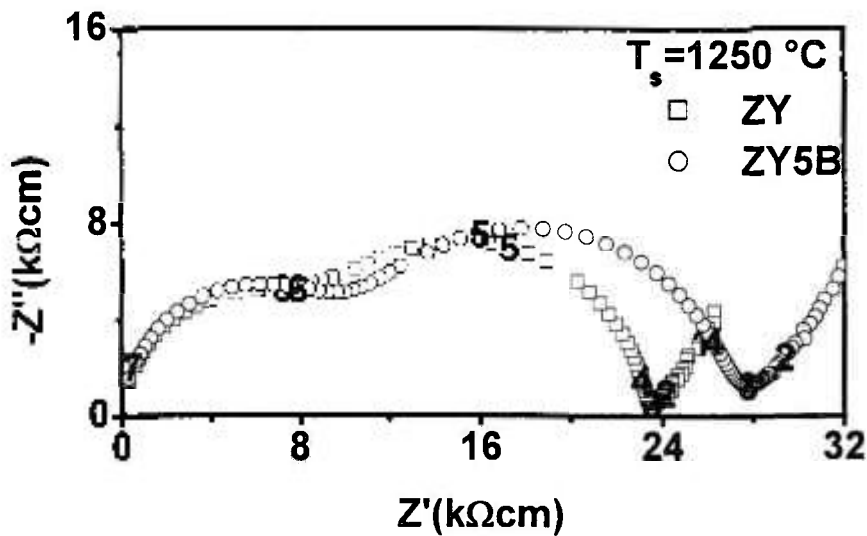


Figura 3.41: Diagramas de impedância, obtidos a 400 °C, de pastilhas de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa de óxido de boro (ZY5B) após tratamento térmico a 1250 °C. Os números representam o logaritmo da frequência.

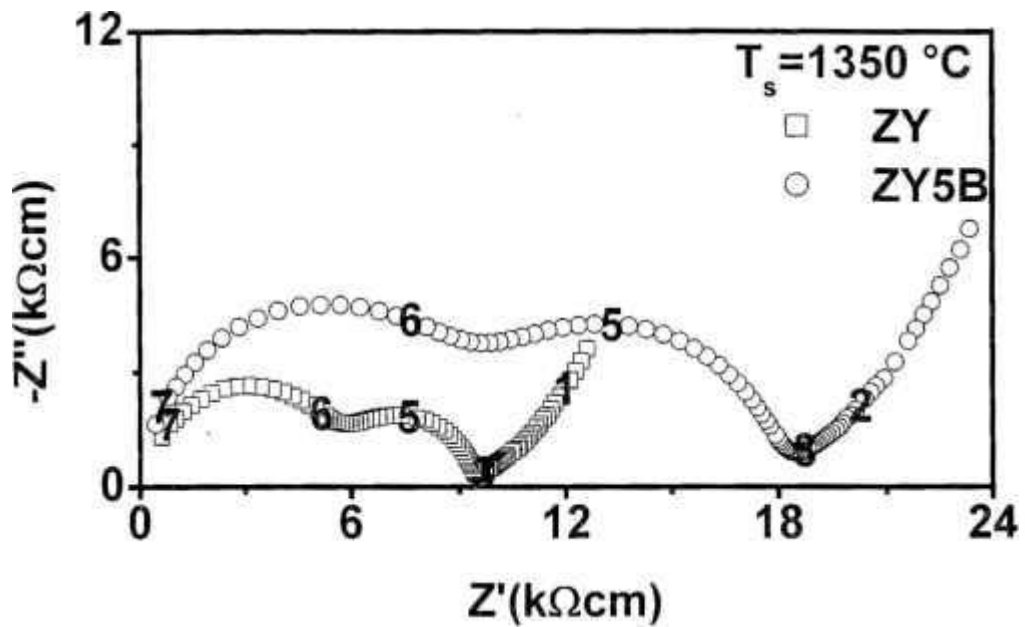


Figura 3.42: Diagramas de impedância, obtidos a 400 °C, de pastilhas de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa de óxido de boro (ZY5B) após tratamento térmico a 1350 °C. Os números representam o logaritmo da frequência.

A partir dos resultados das medidas de espectroscopia de impedância, foram calculados os valores de resistividade dc, dos grãos e dos contornos de grão para cada amostra e temperatura de tratamento térmico. Esses resultados são apresentados nas figuras 3.43, 3.44 e 3.45 na forma de um gráfico de Arrhenius com a variável independente sendo a temperatura de sinterização.

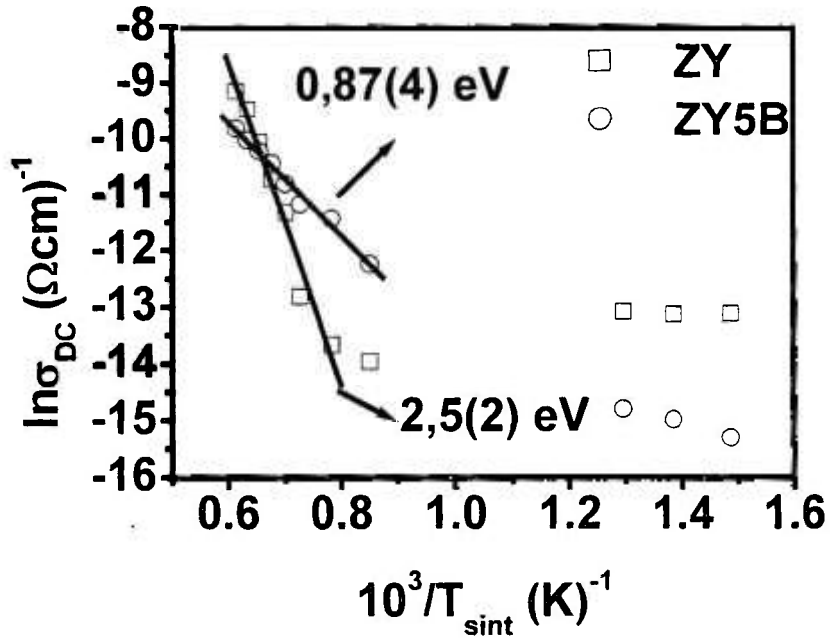


Figura 3.43: Gráfico de Arrhenius para a condutividade total das amostras de $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa de óxido de boro (ZY5B).

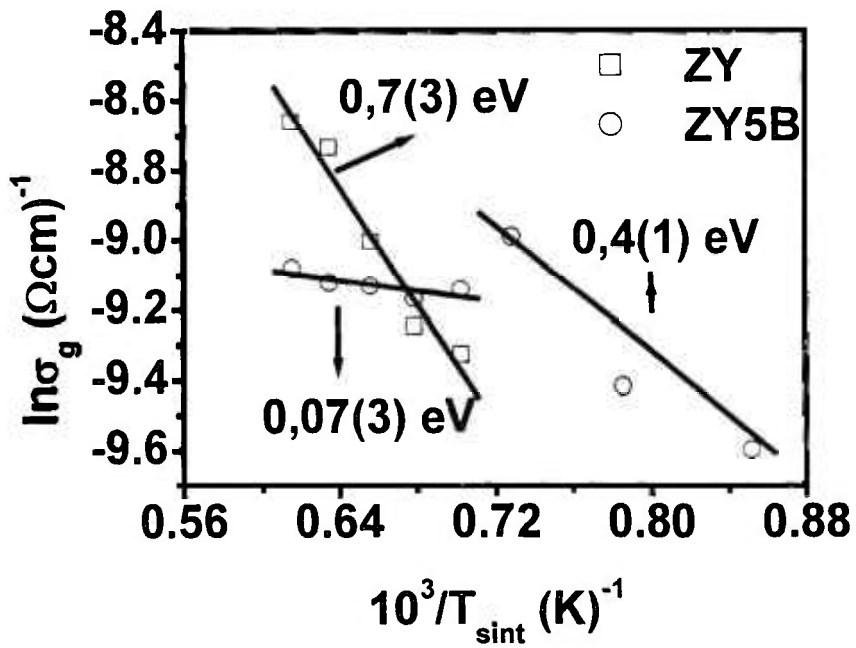


Figura 3.44: Gráfico de Arrhenius para a condutividade intragranular das amostras de $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa de óxido de boro (ZY5B).

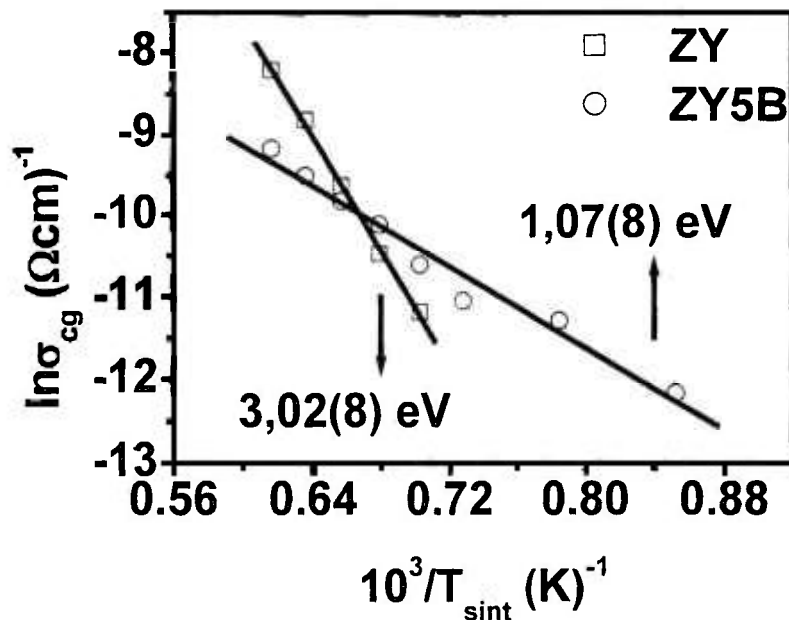


Figura 3.45: Gráfico de Arrhenius para a condutividade intergranular das amostras de $\text{ZrO}_2:8\% \text{ mol Y}_2\text{O}_3$ sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa de óxido de boro (ZY5B).

Novamente podemos notar que para temperaturas acima de $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ($10^3/T_{\text{sint}} \approx 0,7 \text{ K}^{-1}$) a amostra com a adição de óxido de boro é menos condutora que a amostra sem a adição de óxido de boro. Podemos notar também que as energias determinadas a partir dos gráficos das figuras 3.43, 3.44 e 3.45, são menores para a amostra com a adição de óxido de boro. Esse fato pode ser explicado pela formação da fase líquida durante a sinterização dessa amostra. O líquido provê uma trajetória adequada para o transporte de massa durante a sinterização, e tal fato é refletido na diminuição dessa energia. Além disso, confrontando as figuras 3.43 e 3.45 podemos inferir que a taxa de sinterização nesses materiais é controlada por um mecanismo de contorno de grão, já que as energias determinadas a partir dos valores de condutividade intergranular são aproximadamente iguais às energias determinadas a partir dos valores de condutividade total das amostras.

A partir dos ajustes dos diagramas de impedância, também foram determinados para cada amostra e temperatura de tratamento térmico os valores

dos parâmetros adimensionais α_R , α_f , figuras 3.46 e 3.47, respectivamente, bem como o produto $\alpha_R\alpha_f$ (figuras 3.48) que é proporcional ao volume dos “bloqueadores” nas amostras.

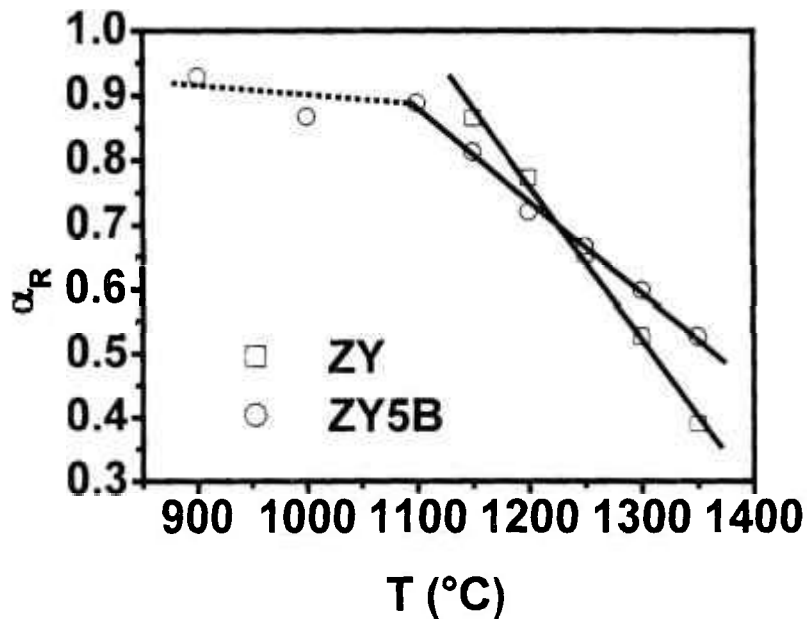


Figura 3.46: Variação do parâmetro adimensional α_R de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa de óxido de boro (ZY5B) com a temperatura de tratamento térmico.

A figura 3.46 mostra que ocorre um decréscimo no valor do parâmetro α_R com o aumento da temperatura de sinterização. Esse resultado concorda com resultados apresentados na literatura [30,80,81], já que, segundo estes, o parâmetro α_R é inversamente proporcional ao tamanho médio de grão e durante a sinterização de cerâmicas de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ espera-se que ocorra crescimento de grão, na ausência de qualquer agente inibidor desse processo.

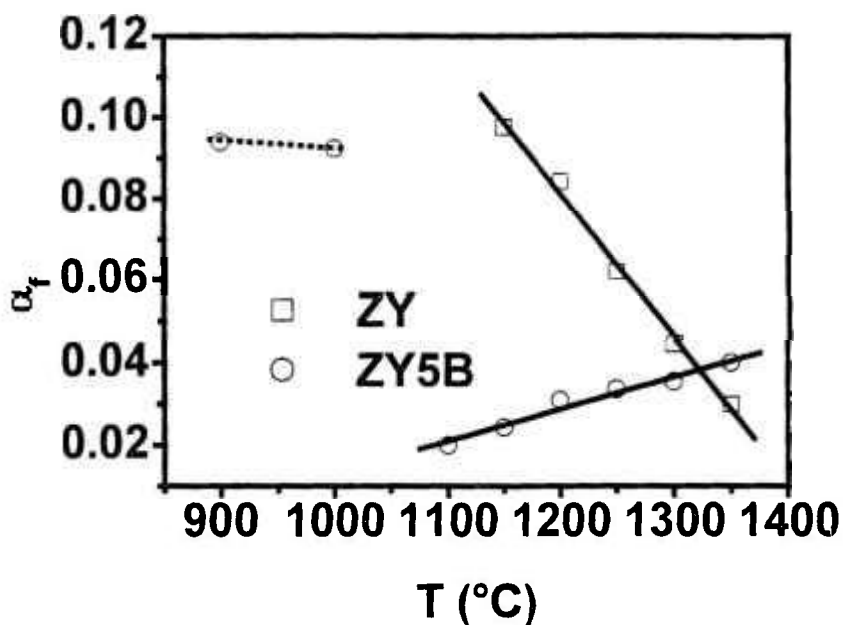


Figura 3.47: Variação do parâmetro adimensional α_f de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa de óxido de boro (ZY5B) com a temperatura de tratamento térmico.

A figura 3.47 mostra a variação do parâmetro α_f com a temperatura de sinterização. O parâmetro α_f é proporcional à espessura dos “bloqueadores” [30]. Dessa forma podemos observar, a partir da figura 3.47, que a amostra sem a adição de óxido de boro apresenta uma diminuição da espessura dos “bloqueadores”. Essa diminuição está relacionada à diminuição da porosidade intergranular da amostra durante a sinterização. Inversamente, a amostra com a adição de óxido de boro apresenta um aumento no valor do parâmetro α_f . Esse aumento pode ser explicado pela formação de fase(s) resistiva(s) nos contornos de grão da amostra, como o composto YBO_3 .

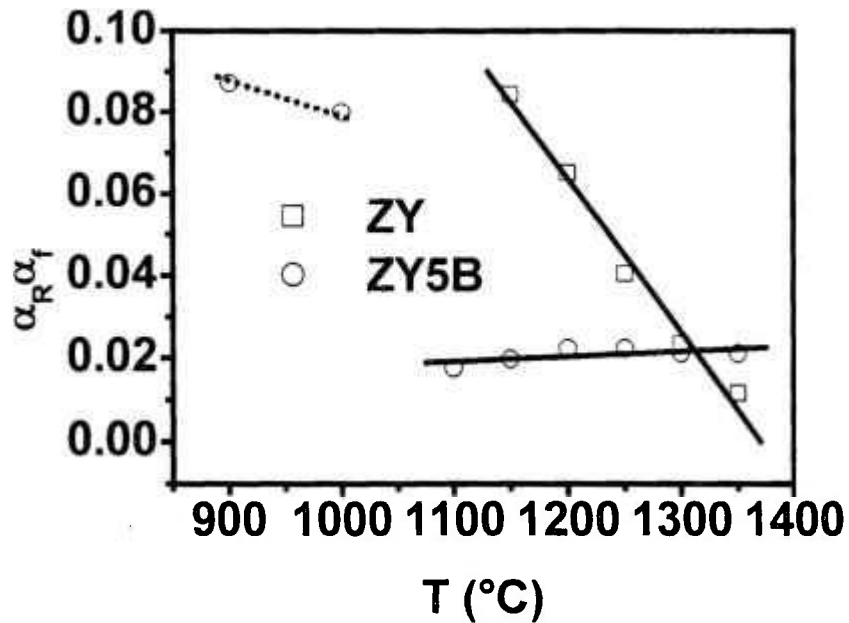


Figura 3.48: Variação do produto $\alpha_R\alpha_f$ de $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa de óxido de boro (ZY5B) com a temperatura de tratamento térmico.

Na figura 3.48 podemos observar o decréscimo do produto $\alpha_R\alpha_f$, proporcional ao volume de “bloqueadores” [30] presentes na amostra sem a adição de óxido de boro. Esse resultado é esperado, já que durante a densificação de cerâmicas ocorre a diminuição da densidade de contornos de grão (crescimento de grão) e a eliminação de poros. Por outro lado, para a amostra com a adição de óxido de boro, os fenômenos de eliminação de poros e crescimento de grão também ocorrem, porém o volume de “bloqueadores” permanece constante devido à formação de fases isolantes YBO_3 e monoclinica do óxido de zircônio. A figura 3.48 revela a existência de uma competição entre os fenômenos de sinterização (crescimento de grão, eliminação de poros) e de desestabilização de fase cúbica.

A figura 3.49 apresenta a curva de retração linear em função da temperatura das amostras de $ZrO_2:8\%$ mol Y_2O_3 sem a adição de óxido de boro (ZY) e com a adição de 5% em massa (10% em mol) de óxido de boro (ZY5B). Para a amostra com adição de óxido de boro, a densificação do material começa em temperaturas inferiores e termina em temperaturas superiores em relação à

amostra sem adição de óxido de boro. Na figura 3.50 são mostradas as derivadas, com relação à temperatura, das curvas apresentadas na figura 3.49. A temperatura na qual a taxa de densificação da amostra de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ sem a adição de óxido de boro é máxima é aproximadamente $1350 \text{ }^\circ\text{C}$. Já para a amostra de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ com a adição de 5% em massa (10% em mol) de óxido de boro, a curva da figura 3.50 apresenta um primeiro mínimo em $1170 \text{ }^\circ\text{C}$, representando uma redução na temperatura para a qual a taxa de densificação é máxima em relação ao material sem adição de óxido de boro. Esse resultado indica que a sinterização da $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ é acelerada com a adição de óxido de boro devido a formação de uma fase líquida, em concordância com os resultados das medidas de espectroscopia de impedância.

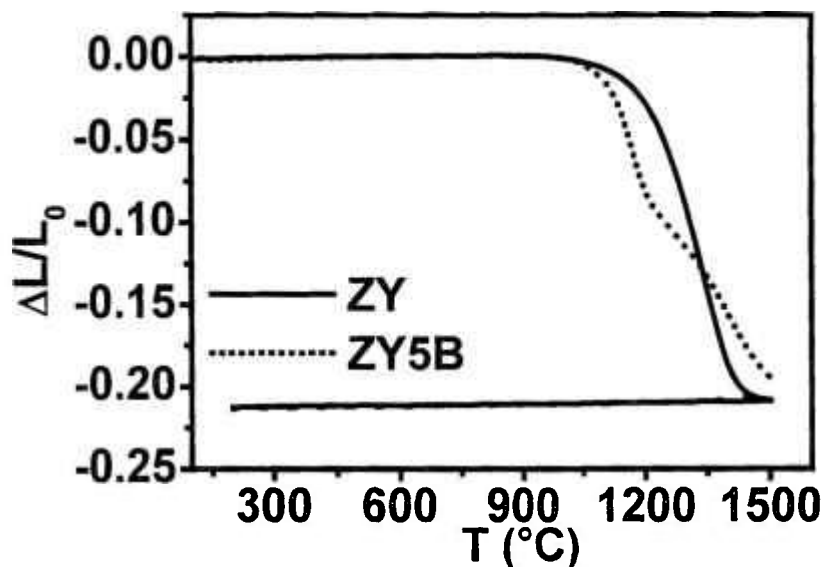


Figura 3.49: Retração linear por dilatometria de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ (ZY) e $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ com a adição de 5% em massa de B_2O_3 (ZY5B).

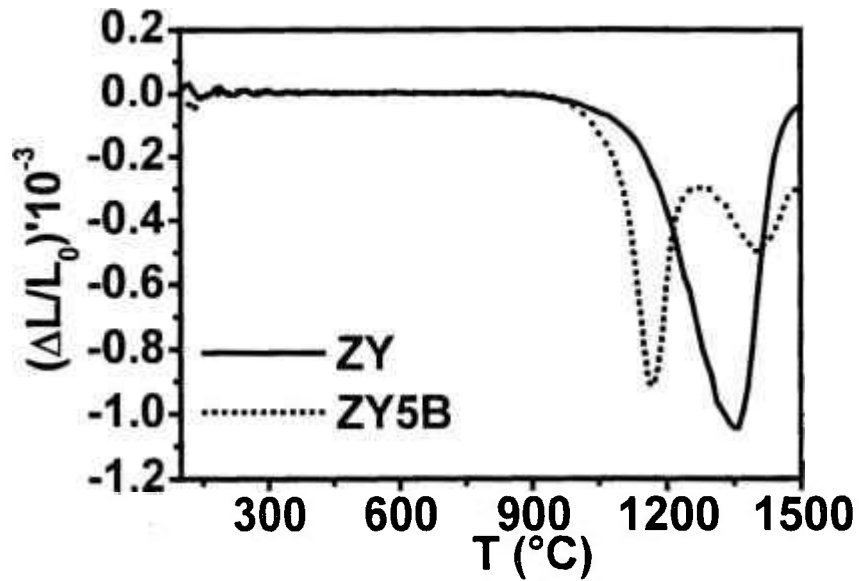


Figura 3.50: Derivada, em relação à temperatura, da retração linear apresentada na figura 3.49 acima, para ZrO_2 :8% mol Y_2O_3 (ZY) e ZrO_2 :8% mol Y_2O_3 com a adição de 5% em massa de B_2O_3 (ZY5B).

3.2 ELETRODOS DE $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$

A figura 3.51 mostra uma imagem, obtida por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo, do filme de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) sinterizado a 800 °C durante 1 h.

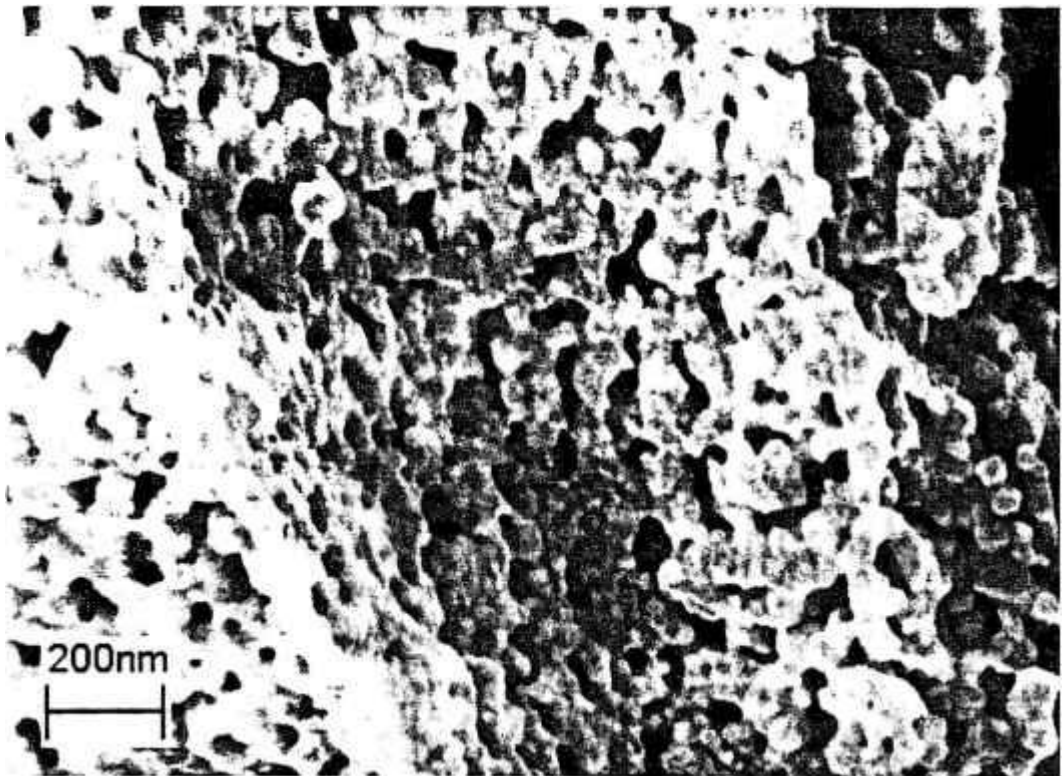


Figura 3.51: Imagem do filme de LSCF, obtida por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo.

Podemos observar na figura acima que o filme é composto de partículas nanométricas, indicando um alto valor de área de superfície específica; além disso, podemos observar que as partículas apresentam uma conexão entre as mesmas e os poros presentes no material. Essa microestrutura é extremamente desejável em materiais utilizados como catodos em células a combustível [100].

A figura 3.52 mostra um diagrama de impedância típico obtido para uma célula simétrica do tipo LSCF/ZY/LSCF na temperatura de 600 °C, ao ar.

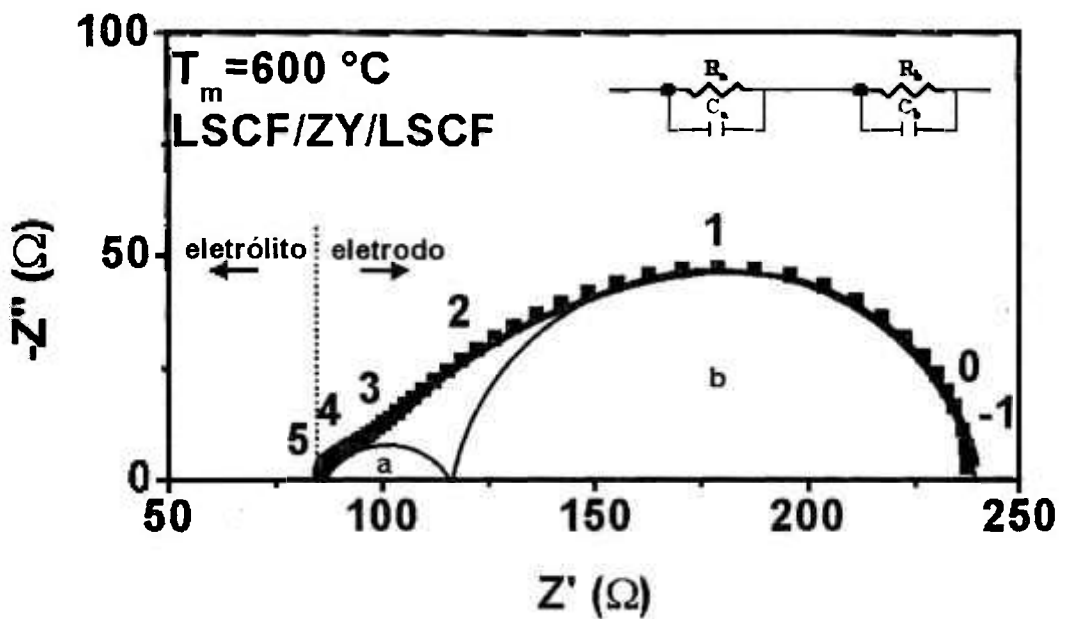


Figura 3.52: Digrama de impedância típico de uma célula do tipo LSCF/ZY/LSCF mostrando os pontos experimentais e o ajuste efetuado. Os números indicam o logaritmo da frequência.

Podemos observar que dois arcos de semicírculo podem ser ajustados e relacionados com dois circuitos R//C em série [13]. Esses dois arcos de semicírculo estão relacionados com os diferentes processos que determinam a resistência de polarização dos eletrodos em uma célula a combustível. A dependência com a temperatura do inverso da resistência específica superficial (ASR) e as energias de ativação para cada processo são mostradas na figura 3.53.

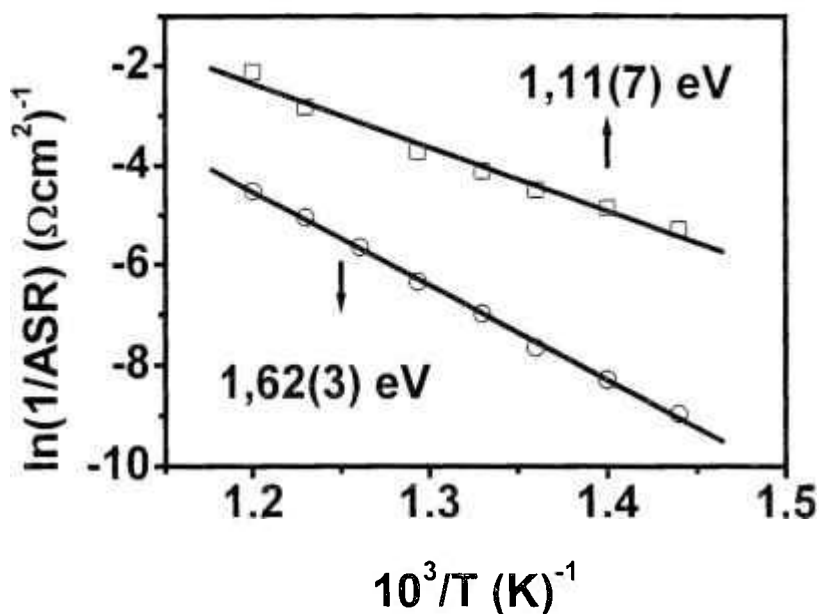


Figura 3.53: Dependência, com a temperatura, do inverso da resistência específica superficial e energias de ativação para cada arco de semicírculo mostrado na figura 3.52; (□) altas frequências, (○) baixas frequências.

O valor encontrado, 1,62 eV, indica que o fenômeno de mais baixa frequência (cf. figura 3.52) é a reação limitante para o transporte nesse eletrodos.

Na figura 3.54 são mostrados os diagramas de impedância em função da pressão parcial de oxigênio, na temperatura de 600 °C, para a célula simétrica de LSCF/ZY/LSCF.

A partir dos ajustes efetuados para os diagramas mostrados na figura 3.54, foram calculados os valores de resistência para polarização dos eletrodos para a célula simétrica LSCF/ZY/LSCF. A figura 3.55 mostra o gráfico log-log do inverso da resistência específica superficial em função da pressão parcial de oxigênio. A inclinação da curva ajustada na figura 3.55 indica que o mecanismo de adsorção/dessorção é a reação limitante nos processos de transferência de carga nos eletrodos de LSCF [101,102].

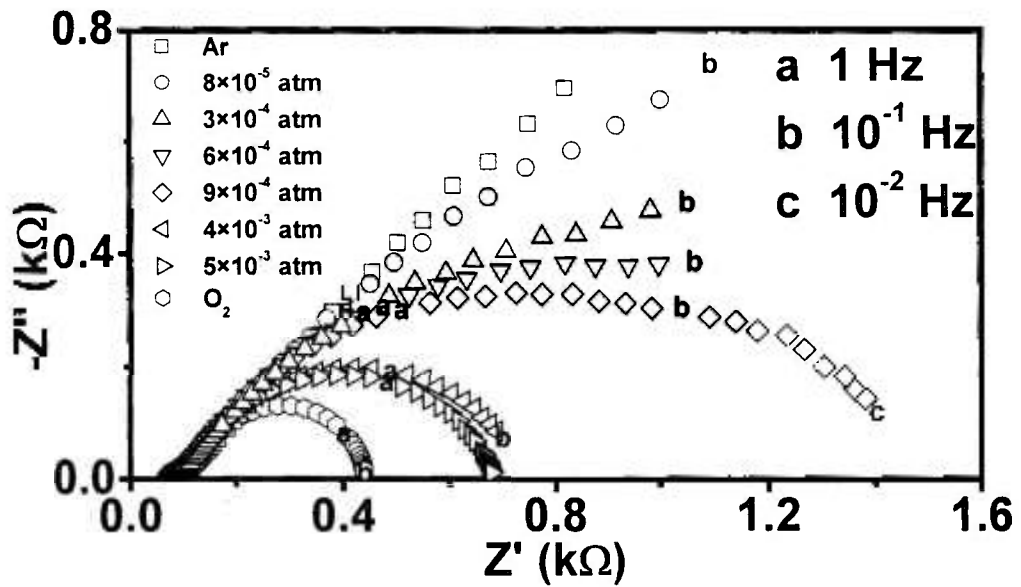


Figura 3.54: Diagramas de impedância, obtidos a 600 °C, para a célula simétrica LSCF/ZY/LSCF sob várias pressões parciais de oxigênio. As letras “a”, “b” e “c” substituem os pontos medidos a 1 Hz, 10^{-1} Hz e 10^{-2} Hz, respectivamente.

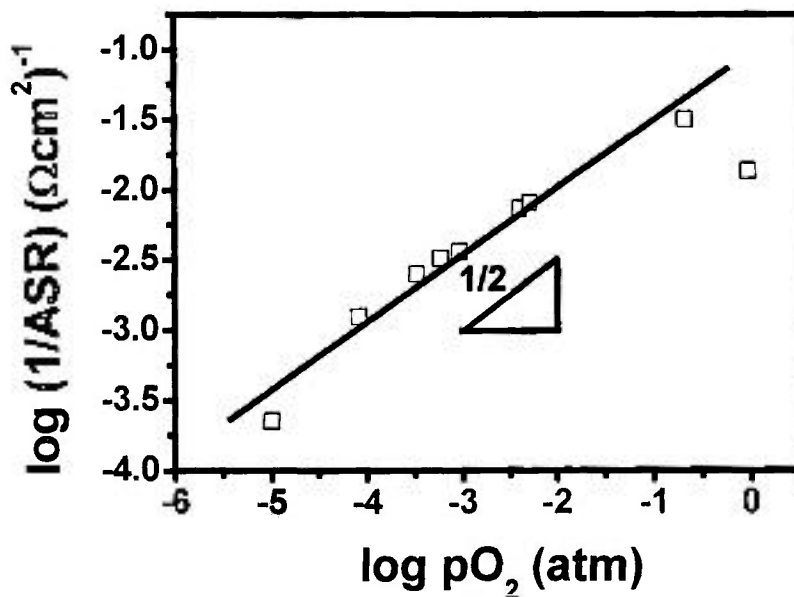


Figura 3.55: Variação do logaritmo da condutividade específica superficial com o logaritmo da pressão parcial de oxigênio, para a célula simétrica LSCF/ZY/LSCF.

4 CONCLUSÕES

O estudo sistemático do uso de óxido de boro no processo de preparação de eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia-ítria mostra que:

- a adição de óxido de boro à zircônia-ítria promove a sinterização via fase líquida deste material, sem efeitos prejudiciais à condutividade iônica até a temperatura de 1200 °C.
- a adição de óxido de boro à zircônia-ítria promove a desestabilização da fase cúbica tipo fluorita da zircônia-ítria. Esse fenômeno de desestabilização pode ser usado na melhoria das propriedades mecânicas e térmicas de dispositivos sensores que utilizam cerâmicas de zircônia-ítria como transdutores eletroquímicos em altas temperaturas.

O estudo sistemático, por espectroscopia de impedância, de eletrodos de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ sob diferentes temperaturas e pressões parciais de oxigênio mostra que:

- as propriedades elétricas de eletrodos $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, depositados pela técnica de *wet spray* sobre substratos densos de zircônia-ítria, são adequadas para a utilização destes eletrodos em células a combustível de óxidos sólidos.
- a reação limitante para o fenômeno de transporte nesse material apresenta uma energia associada de aproximadamente 1,62 eV, confirmando que o mecanismo de transporte preponderante é de carga, associado à reação de adsorção/dessorção.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar a resistência ao choque térmico da zircônia-magnésia com adição de óxido de boro com relação de fases monoclinica / cúbica $\approx 30 / 70$ (relação encontrada em vários eletrólitos sólidos comerciais).
- Estudar a desestabilização de fase por espectroscopia de impedância, variando-se a cinética e o teor de óxido de boro adicionado na matriz de zircônia-ítria.
- Observar por microscopia eletrônica de transmissão a presença de fases amorfas intergranulares em zircônia-ítria com adição de óxido de boro.
- Estudar a possibilidade de determinar, por espectroscopia de impedância, a espessura de fase amorfa intergranular em zircônia-ítria com adição de óxido de boro.

REFERÊNCIAS

- [1] E. C. Subbarao, *Advances In Ceramics*, volume 3, Science and Technology of Zirconia, eds.: A. H. Heuer, L. W. Hobbs, The American Ceramic Society, Columbus (1981) 1.
- [2] V. S. Stubican, J. R. Hellmann, *Advances In Ceramics*, volume 3, Science and Technology of Zirconia, eds.: A. H. Heuer, L. W. Hobbs, The American Ceramic Society, Columbus (1981) 25.
- [3] T. A. Lee, A. Navrotsky, I. Molodetsky, *J. Mater. Res.* **18** [4] (2003) 908.
- [4] O. Ostanin, E. Salamatov, A. J. Craven, D. W. McComb, D. Vlachos, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 132105.
- [5] N. Shibata, J. Katamura, A. Kuwabara, Y. Ikuhara, T. Sakuma, *Mat. Sci. Eng. A* **312** (2001) 90.
- [6] R. P. Ingel, P. A. Willging, B. A. Bender, T. W. Coyle, *Advances In Ceramics*, volume 24 B, eds.: S. Somiya, N. Yamamoto, H. Yanagida, The American Ceramic Society, Westerville, (1988) 459.
- [7] N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** [3] (1993) 563.
- [8] B. A. Boukamp, *Nature Mater.* **2** [5] (2003) 294.
- [9] S. Park, J. M. Vohs, R. J. Gorte, *Nature* **404** (2000) 265.
- [10] J. McEvoy, *Solid State Ionics* **132** (2000) 159.
- [11] J. B. Goodenough, *Nature* **404** (1999) 821.
- [12] N. P. Brandon, S. Skinner, B. C. H. Steele, *Ann. Rev. Mater. Res.* **33** (2003) 183.
- [13] S. P. Jiang, *Solid State Ionics* **146** (2002) 1.
- [14] A. Ringuedé, J. Fouletier, *Solid State Ionics* **139** (2001) 167.
- [15] K. Sasaki, Y. Hori, R. Kikuchi, K. Eguchi, A. Ueno, H. Takeuchi, M. Aizawa, K. Tsujimoto, H. Tajiri, H. Nishikawa, Y. Uchida, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) A227.
- [16] M. Liu, P. He, J. L. Luo, A. R. Sanger, K. T. Chuang, *J. Power Sources* **94** (2001) 20.
- [17] N. T. Hart, N. P. Brandon, M. J. Day, J. E. Shemilt, *J. Mater. Sci.* **36** (2001) 1077.
- [18] M. Mamak, N. Coombs, G. A. Ozin, *Adv. Func. Mater.* **11** (2001) 59.

- [19] J. G. Fletcher, A. R. West, J. T. S. Irvine, *J. Electrochem. Soc.* **142** [8] (1995) 2650.
- [20] F. Wakai, F. Aldinger, *Acta Mater.* **51** (2003) 641.
- [21] R. M. German, *Sintering Theory and Practice*, John Wiley & Sons, Inc., USA (1996).
- [22] H. Su, L. Johnson, *J. Am. Ceram. Soc.* **79** [12] (1996) 3211.
- [23] W. A. Kaysser, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. A 22, VCH Publishers, Weinheim (1993) 118.
- [24] N. J Shaw, *Powder Metallurgy International* **21** [3] (1989) 16.
- [25] R. M. German, *Powder Metallurgy Science*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey (1984) 145.
- [26] A. Koller, *Materials Science Monographs*, volume 80, *Structure and Properties of Ceramics*, Elsevier, Czech Republic (1994) 114.
- [27] C. D. Sagel-Ransijn, A. J. A. Winnubst, A. J. Burggraaf, H. Verweij, *J. Eur. Ceram. Soc.* **17** (1997) 1133.
- [28] N. J Shaw, *Powder Metallurgy International* **21** [5] (1989) 31.
- [29] D. Z. de Florio, R. Muccillo, *Solid State Ionics* **123** (1999) 301.
- [30] M. C. Steil, F. Thevenot, M. Kleitz, *J. Electrochem. Soc.* **144** [1] (1997) 390.
- [31] M. Aoki, Y. -M. Chiang, I. Kosacki, L. J. -R. Lee, H. Tuller, Y. Lu, *J. Am. Ceram. Soc.* **79** [5] (1996) 1169.
- [32] S. P. S. Badwal, *Solid State Ionics* **76** (1995) 67.
- [33] M. Gödickemeier, B. Michel, A. Orliukas, P. Bohac, K. Sasaki, L. Gauckler, H. Heinrich, P. Schwander, G. Kostorz, H. Hofmann, O. Frei, *J. Mater. Res.* **9** [5] (1994) 1228.
- [34] J. R. Macdonald, W. B. Johnson, *Impedance Spectroscopy - Emphasizing Solid Material and Systems*, ed.: J. R. Macdonald, Wiley Interscience, New York (1987) 1.
- [35] S. P. S. Badwal, J. Drennan, *J. Mater. Sci.* **22** (1987) 3231.
- [36] E. J. L. Schouler, M. Mesbahi, G. Vitter, *Solid State Ionics* **9-10** (1983) 989.
- [37] M. J. Verkerk, A. J. A. Winnubst, A. J. Burggraaf, *J. Mater. Sci.* **17** (1982) 3113.
- [38] M. J. Verkerk, B. J. Middelhuis, A. J. Burggraaf, *Solid State Ionics* **6** (1982) 159.

- [39] A. I. Ioffe, M. V. Inozemtsev, A. S. Lipilin, M. V. Perfilov, S. V. Karpachov, *Phys. Stat. Sol. (a)* **30** (1975) 87.
- [40] R. J. Brook, *Advances In Ceramics*, volume 3, Science and Technology of Zirconia, eds.: A. H. Heuer, L. W. Hobbs, The American Ceramic Society, Ohio (1981) 272.
- [41] O. C. Standard, C. C. Sorrell, *Key Engineering Materials* **153-154** (1998) 251.
- [42] W. D. Kingery, *J. Appl. Phys.* **21** (1959) 301.
- [43] M. Vijayakumar, G. Hirankumar, M. S. Bhuvanewari, S. Selvasekarapandian, *J. Power Sources* **117** (2003) 143.
- [44] Y. -h. Sun, Y. -f. Zhang, J. -k. Guo, *Ceram. Int.* **29** (2003) 229.
- [45] S. Indris, P. Heitjans, H. E. Roman, A. Bunde, *Phys. Rev Lett.* **84** [13] (2000) 2889.
- [46] H. T. Kim, S. H. Kim, S. Nahm, J. D. Byun, *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (1999) 3043.
- [47] S. Tamura, *Adv. Mater.* **11** (1999) 64.
- [48] R. C. Buchanan, A. Sircar, *J. Am. Ceram. Soc.* **66** (1983) C-20.
- [49] W. Y. Liu, H. Y. Li, Y. J. Xin, *J. Mater Sci.* **32** (1997) 2151.
- [50] J. -J. Shyu, Y. -C. Chen, *J. Mater. Res.* **10** (1995) 2592.
- [51] T. H. Nielsen, M. H. Leipold, *J. Am. Ceram. Soc.* **48** [3] (1965) 163.
- [52] M. A. Rigdon, L. L. Fehrenbacher, J. M. Wimmer, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **51** [5] (1972) 336.
- [53] H. H. Wilson, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **57** [4] (1978) 455-456.
- [54] X. Guo, *J. Mater. Sci. Lett.* **15** (1996) 38.
- [55] F. C. Fonseca, E. N. S. Muccillo, R. Muccillo, *Solid State Ionics* **149** (2002) 309.
- [56] A. A. Nemodruk, Z. K. Karalova, *Analytical Chemistry of Boron*, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem (1965) 7.
- [57] A. D'Epifanio, F. Croce, F. Ronci, V. R. Albertini, E. Traversa, B. Scrosati, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** [19] (2001) 4399.
- [58] M. T. Weller, *Inorganic Materials Chemistry*, Oxford University Press, New York (1999) 1.

- [59] R. Jenkins, R. L. Snyder, Chemical analysis, vol. 138, Introduction to X-ray powder diffractometry, ed.: J. D. Winefordner, John Wiley & Sons, New York (1996) 130.
- [60] HTK 2000 High Temperature Camera - Detailed Info, http://www.anton-paar.com/en/_xr/products/htk2000b.htm, 30/06/03.
- [61] http://www.anton-paar.com/a_media/_xr/htk2000/htk2000.pdf, 30/06/03.
- [62] http://www.anton-paar.com/a_media/_xr/htk2000/htk16.jpg, 30/06/03.
- [63] V. R. Crispim, J. J. G. Silva, Revista de Física Aplicada e Instrumentação **11** [1] (1996) 1.
- [64] R. Pugliesi, M. A. S. Pereira, Radiat. Meas. **37** (2003) 109.
- [65] R. Pugliesi, M. A. S. Pereira, M. A. P. V. de Moraes, Mário O. de Menezes, Appl. Radiat. Isot. **50** (1999) 375.
- [66] S. P. Jiang, J. G. Love, S. P. S. Badwal, Key Engineering Materials **125-126** (1997) 81.
- [67] C. Gabrielli, Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis, Monograph Reference 004/83, Solartron Instrumentation Group, Farnborough, England (1981).
- [68] W. I. Archer, R. D. Armstrong, Electrochemistry **7** (1980) 157.
- [69] M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, Electroanalytical Chemistry, vol. 4, ed.: A. J. Bard, M. Dekker, New York (1970) 1.
- [70] I. Epelboin, M. Keddam, J. Electrochem. Soc. **117** (1970) 1052.
- [71] J. E. Bauerle, J. Phys. Chem. Solids **30** (1969) 2657.
- [72] S. P. S. Badwal, J. Drennan, The Science of Ceramic Interfaces II, ed.: J. Nowotny, Elsevier Science Publishing, Amsterdam, (1994) 71.
- [73] S. P. S. Badwal, J. Drennan, A. E. Hughes, The Science of Ceramic Interfaces, ed.: J. Nowotny, Elsevier Science Publishing, Amsterdam, (1990) 227.
- [74] A. E. Hughes, S. P. S. Badwal, Solid State Ionics **40-41** (1990) 312.
- [75] J. E. B. Randles, Faraday Disc. Soc. **1** (1941) 11.
- [76] L. Dessemond, M. Kleitz, J. Eur. Ceram. Soc. **9** (1992) 35.
- [77] M. Kleitz, L. Dessemond, M. C. Steil, F. Thévenot, Mat. Res. Symp. Proc., vol. 411, eds.: R. A. Gerhardt, S. R. Taylor, E. J. Garboczi (1996) 269.
- [78] M. Kleitz, L. Dessemond, M. C. Steil, Solid State Ionics **75** (1995) 107.
- [79] M. Kleitz, M. C. Steil, J. Eur. Ceram. Soc. **17** (1997) 819.

- [80] M. Kleitz, H. Bernard, E. Fernandez, E. Schouler, *Advances in Ceramics*, vol. 3, *Science and Technology of Zirconia*, eds.: A. H. Heuer, L. W. Hobbs, The American Ceramic Society, Columbus (1983) 310.
- [81] M. C. Steil, J. Fouletier, M. Kleitz, P. Labrune, *J. Eur. Ceram. Soc.* **19** (1999) 815.
- [82] A. P. Santos, R. Z. Domingues, M. Kleitz, *J. Eur. Ceram. Soc.* **18** (1998) 1571.
- [83] M. Kleitz, C. Pescher, L. Dessemond, *Science and Technology of Zirconia V*, eds.: S. P. S. Badwal, M. J. Bannister, R. H. J. Hannink, Lancaster-Basel: Technomic Publishing Co. (1993) 593.
- [84] J.-H. Lee, T. Mori, J.-G. Li, T. Ikegami, S. Takenouchi, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 13.
- [85] X. Wang, P. Xiao, *J. Eur. Ceram. Soc.* **20** (2000) 2591.
- [86] P. Knauth, J.-M. Debierre, G. Albinet, *Solid State Ionics* **121** (1999) 101.
- [87] M. C. Steil, Tese de Doutorado, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Saint-Etienne, França (1996).
- [88] E. N. S. Muccillo, M. Kleitz, *J. Eur. Ceram. Soc.* **16** (1996) 453.
- [89] M. Kleitz, J. H. Kennedy, *Fast Ion Transport in Solids*, eds.: P. Vashishta, J. N. Mundy, G. K. Shenoy, Elsevier, North-Holland (1979) 185.
- [90] Scribner Associates, Inc. - ZPlot for Windows – Demos, <http://www.scribner.com/zdemos.html> 21/01/02.
- [91] J. Fouletier, G. Vitter, M. Kleitz, *J. Appl. Electrochem.* **5** (1975) 111.
- [92] C. Deportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J. Souquet, *Electrochimie des Solides*, Presses Universitaires de Grenoble, Grenoble (1994).
- [93] H. Toraya, M. Yoshimura, S. Somiya, *J. Am. Ceram. Soc.* **67** [9] (1984) C-183.
- [94] H. Toraya, M. Yoshimura, S. Sömiya, *J. Am. Ceram. Soc.* **67** [6] (1984) C-119.
- [95] P. A. Evans, R. Stevens, J. G. P. Binner, *Br. Ceram. Trans. J.* **83** (1984) 39.
- [96] R. C. Garvie, P. S. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.* **55** [3] (1972) 303.
- [97] F. C. Fonseca, R. Muccillo, *Solid State Ionics* (2003) submetido.
- [98] H. Toraya, *J. Am. Ceram. Soc.* **72** [4] (1989) 662.

- [99] Tosoh's Advanced Ceramics: Partially stabilized zirconia powders and YTZ grinding media <http://www.tosoh.com/EnglishHomePage/tcdiv/tcdadcer.htm#A207/05/03>.
- [100] V. Dusastre, J. A. Kilner, *Solid State Ionics* **126** (1999) 163.
- [101] F. Mauvy, J. -M. Bassat, E. Boehm, J. -P. Manaud, P. Dordor, J. -C. Grenier, *Solid State Ionics* **158** (2003) 17.
- [102] M. Koyama, C-ju. Wen, T. Masuyama, J. Otomo, H. Fukunaga, K. Yamada, K. Eguchi, H. Takahashi, *J. Electrochem. Soc.* **148** [7] (2001) A795.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS

- 47° Congresso Brasileiro de Cerâmica (ABC), 2003, João Pessoa – PB apresentação do trabalho “Desestabilização de cerâmicas de zircônia-ítria pela adição de óxido de boro”.
- Material Research Society Fall Meeting, 2002, Boston – EUA apresentação do trabalho “Cubic-to-monoclinic phase transformation in zirconia-yttria with boron oxide addition”.
- 8° International Conference on Electronic Ceramics and their Applications (ElectroCeramics VIII), 2002, Roma – Itália apresentação do trabalho “Effect of boron oxide addition on sintering zirconia-yttria ceramics”.
- 45° Congresso Brasileiro de Cerâmica (ABC), 2001, Florianópolis – SC apresentação do trabalho “Determinação de parâmetros microestruturais por microscopia de força atômica em cerâmicas policristalinas de zircônia-ítria”.
- 14° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECMAT)/7° Congresso Brasileiro de Microscopia de Materias (MICROMAT), 2000, São Pedro – SP apresentação do trabalho "Atomic Force Microscopy Study of Zirconia-Yttria Ceramics" publicado em Acta Microscopica 9 [A] (2000) 99.

ARTIGOS SUBMETIDOS A PERIÓDICOS INTERNACIONAIS INDEXADOS

- D. Z. Florio, R. Muccillo, “Effect of boron oxide on the cubic-to-monoclinic phase transition in yttria-stabilized zirconia”, Mater. Res. Bull., submetido em 2003.
- D. Z. de Florio, E. N. S. Muccillo, M. C. Salvadori, A. M. Pizzo, R. Muccillo, “Atomic Force Microscopy Study of Zirconia-Yttria Ceramics”, Mater. Charact., submetido em 2003.