

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**RELAÇÃO MICROESTRUTURA-
PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE
COMPÓSITOS CERÂMICOS À BASE DE
ZIRCÔNIA**

FABIO CORAL FONSECA

*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

FAPESP – 97/00727-3

SÃO PAULO

2001

Aos meus pais, Tiago e Vaita.

*“O objetivo mais elevado a que os seres humanos podem
almejar não é a busca de uma quimera, como a
eliminação do desconhecido; é simplesmente o esforço
incansável de mover os seus limites sempre um pouco
mais além de nossa pequena esfera de ação”*

Huxley

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço ao Dr. Reginaldo Muccillo pela orientação e constante apoio.

Gostaria de agradecer a todas as pessoas do IPEN que, cordialmente, se dispuseram a compartilhar sua experiência e conhecimento, colaborando para a realização deste trabalho; entre estas a Dra. Eliana N. S. Muccillo.

Aos colegas do Laboratório: obrigado pela ajuda na utilização dos laboratórios da MMC. Estendo este agradecimento a todos os colegas do Departamento de Engenharia de Materiais responsáveis por um ambiente de trabalho agradável.

Agradeço ao Dr. A. C. V. Coelho (Escola Politécnica – Depto. de Engenharia Química-USP) pelas análises de difratometria de raios X; ao Eng^o I. J. Sayeg (Instituto de Geociências-USP), ao LIEC-UFSCar e ao Dr. M. C. Steil (LCPS-ENSCL) pelas análises de microscopia eletrônica de varredura. Ao Grupo de Insumos Cerâmicos pelas análises de área de superfície específica e a M. A. Hortellani pelas análises de grau de pureza dos materiais.

À equipe do Laboratoire de Cristallographie e Physicochimie du Solide, especialmente ao Dr. M. C. Steil, pela gentil acolhida e pelas totais condições de trabalho disponibilizadas.

Agradeço aos membros da banca, Dr. J. A. Varela, Dr. E. R. Leite, Dr. J. A. Eiras e a Dra. I. C. Cosentino, pelas contribuições a este trabalho.

Não poderia deixar de agradecer a toda minha família —especialmente meus pais, irmã e avós— pelo exemplo, paciência, abrigo e apoio total e constante. Sem vocês nada disso aconteceria!

Carinhosamente, agradeço aos meus grandes amigos e amigas que compartilharam minha vida nesses quatro anos e que certamente contribuíram com a realização deste trabalho. Boa sorte e um beijo a todos!

À Rita, que se tornou também minha inspiração nos últimos meses.

Finalmente, agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo apoio financeiro e ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, fundamentais na execução deste trabalho.

Índice

RESUMO	1
ABSTRACT	3
1 INTRODUÇÃO	5
1.1- Considerações gerais e objetivos	6
1.2- ZrO ₂	8
1.2.1- Polimorfismo, Transformação de fase e estabilização.....	9
1.3- Alguns aspectos sobre a condutividade elétrica em eletrólitos sólidos	12
1.3.1- Equação Geral do Meio Efetivo.....	15
1.4- Espectroscopia de impedância	17
1.4.1- Teoria	18
1.4.2- Aspectos experimentais.....	25
1.5- Difusão.....	28
2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
2.1- Caracterização dos materiais e preparação de amostras	31
2.1.1- (ZrO ₂ : 8 mol% Y ₂ O ₃) + m mol% MgO	31
2.1.2- (ZrO ₂ : 8 mol% Y ₂ O ₃) + m mol% Y ₂ O ₃	32
2.1.3- ZrO ₂ + 8 mol% Y ₂ O ₃	33
2.2- Caracterização de amostras.....	34
2.3- Espectroscopia de impedância.....	35
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
3.1- (ZrO ₂ : 8 mol% Y ₂ O ₃) – m mol% MgO	42

3.1.1- Caracterização físico-química dos óxidos - Difractometria de raios X, espectrografia de emissão atômica, análise do tamanho de partículas	42
3.1.2- Análise térmica.....	46
3.1.3- Determinação do teor de magnésio por ativação neutrônica.....	47
3.1.4- Dilatometria.....	48
3.1.5- Difractometria de raios X.....	49
3.1.6- Microscopia eletrônica de varredura.....	53
3.1.7- Espectroscopia de impedância	60
3.2- (ZrO ₂ : 8 mol% Y ₂ O ₃) – m mol% Y ₂ O ₃	75
3.2.1- Caracterização físico-química dos óxidos - Análise do tamanho de partículas.....	75
3.2.2- Difractometria de raios X.....	76
3.2.3- Microscopia eletrônica de varredura.....	81
3.2.4- Espectroscopia de impedância	87
3.2.5- Estudo da influência da temperatura e tempo - Difractometria de raios X.....	111
3.2.6- Estudo da influência da temperatura e tempo - Espectroscopia de impedância.....	116
3.3- ZrO ₂ + 8 mol% Y ₂ O ₃	124
3.3.1- Caracterização físico-química dos óxidos - Análise do tamanho de partículas.....	124
3.3.2- Dilatometria.....	126
3.3.3- Difractometria de raios X.....	128
3.3.3- Espectroscopia de impedância	133
4 CONCLUSÕES.....	160
REFERÊNCIAS.....	162

Resumo

As propriedades elétricas de compósitos cerâmicos à base de zircônia foram estudadas por meio de espectroscopia de impedância. Três materiais foram preparados com diferentes composições relativas das fases condutor iônico e isolante: $(\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3) + \text{MgO}$, $(\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3) + \text{Y}_2\text{O}_3$ and $\text{ZrO}_2 + 8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$. As amostras foram analisadas por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura para caracterização microestrutural e para correlacionar as propriedades elétricas às características microestruturais. Para $(\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3) + \text{MgO}$, os principais resultados mostram que a dependência das contribuições elétricas dos diferentes constituintes microestruturais com o teor de magnésia têm dois estágios: para composições relativas abaixo do limite de solubilidade da magnésia na zircônia-ítria (abaixo de 10 mol%) e acima do limite de solubilidade. Esta dependência foi confirmada pela variação do parâmetro de rede determinado por difratometria de raios X. Os diagramas de impedância foram resolvidos considerando as contribuições dos diferentes constituintes microestruturais em ambos os estágios. A magnésia, como segunda fase, inibe o crescimento de grão da zircônia-ítria e sua solubilidade é de cerca de 10 mol% na zircônia-ítria. Para $(\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3) + \text{Y}_2\text{O}_3$, os principais resultados obtidos mostram que: a ítria encontra-se presente como uma segunda fase para a sinterização a 1350 °C / 0,1h; a adição de até cerca de 2 mol% não altera significativamente as propriedades elétricas da zircônia estabilizada; o limite de solubilidade da ítria, estimado a partir da variação dos parâmetros obtidos através da espectroscopia de impedância, está em torno de 2 mol%. De forma análoga à magnésia, a ítria também inibe o crescimento de grão da zircônia-ítria. A teoria geral do meio efetivo foi utilizada para se estudar a percolação da fase isolante; a fração volumétrica crítica é diferente para as diferentes contribuições da condutividade elétrica: 32,0; 38,5 e 27,8 vol% para as contribuições total, intra e intergranular, respectivamente. O aumento

observado na energia de ativação para a condução iônica com o teor de ítria é causado por um aumento da contribuição intergranular. Para $ZrO_2 + 8 \text{ mol\% } Y_2O_3$, a espectroscopia de impedância foi utilizada para se correlacionar a condutividade intragranular com a formação da fase cúbica. A energia de ativação para difusão do íon oxigênio foi determinada a partir de um parâmetro relacionado com a variação da resistividade elétrica com o tempo de sinterização. A partir das medidas de resistividade elétrica intragranular de amostras sinterizadas em diferentes temperaturas pode-se obter a energia de ativação para a difusão do zircônio na zircônia-ítria ($4,6 \pm 0,3 \text{ eV}$).

Abstract

The electrical properties of zirconia based ceramic composites were studied by impedance spectroscopy. Three materials were prepared with different relative compositions of the conducting and insulating phases: $(\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3) + \text{MgO}$, $(\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3) + \text{Y}_2\text{O}_3$ and $\text{ZrO}_2 + 8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$. All specimens were analyzed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy for microstructural characterization and for correlation of microstructural aspects with electrical properties. For $(\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3) + \text{MgO}$ the main results show that the dependence of the different (microstructural constituents) contributions to the electrical resistivity on the magnesia content follows two stages: one below and another above the solubility limit of magnesia in yttria-stabilized zirconia. The same dependence is found for the lattice parameter determined by X-ray diffraction measurements. The impedance diagrams of the composites have been resolved allowing the identification of contributions due to the presence of each microstructural constituent in both stages. Magnesia as a second phase is found to inhibit grain growth in yttria-stabilized zirconia and the solubility limit for magnesia in the zirconia matrix is around 10 mol%. For $(\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3) + \text{Y}_2\text{O}_3$ the main results show that: yttria is present as a second phase for 1350 °C / 0.1 h sintering; the addition of 2 mol% of yttria doesn't modify significantly the electrical properties; the solubility limit for yttria is around 2 mol% according to electrical measurements. Similarly to magnesia, yttria inhibits grain growth on yttria-stabilized zirconia. The general effective medium theory was used to analyze the percolation of the insulating phase; the percolation threshold is different if one considers separately the total, bulk and grain boundary contributions to the electrical conductivity: 32.0, 38.5 e 27.8 vol% for total, intra and intergranular contributions, respectively. The increase of the activation energy for ionic conduction with increasing yttria content is caused by the increase in the intergranular (low frequency) contribution. For $\text{ZrO}_2 + 8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$, impedance spectroscopy was used to correlate the bulk resistivity to the cubic phase

formation for different sintering temperatures and times. The activation energy for oxygen ion diffusion was obtained by a parameter related to the variation of the electrical resistivity with sintering time. The activation energy for the zirconium diffusion in the yttria-stabilized zirconia matrix ($4.6 \pm 0,3$ eV) was determined by the intragranular conductivity of specimens sintered at different temperatures.

1. Introdução

Neste capítulo serão introduzidos alguns conceitos referentes aos eletrólitos sólidos à base de zircônia e sobre a técnica de espectroscopia de impedância.

“A natureza para ser comandada precisa ser obedecida”

Paulo Mendes Campos

1.1- Considerações gerais e objetivos

A área interdisciplinar da ciência e engenharia de materiais que estuda os eletrólitos sólidos e condutores mistos* é frequentemente chamada de iônica de estado sólido. Ela compreende materiais que exibem rápido transporte de íons (com ou sem condução eletrônica) desde a ciência básica até o emprego tecnológico desses materiais. O interesse nestes materiais é crescente, principalmente nas últimas décadas, devido ao grande número de aplicações importantes e promissoras como, por exemplo, células de combustível, baterias, sensores e bombas eletroquímicas; mas as primeiras observações da condução iônica em sólido datam cerca de 150 anos atrás [1,2]†.

Um dos eletrólitos sólidos mais estudados é o óxido de zircônio estabilizado (ver seção 1.2.1) [3]. A alta condutividade iônica em grande faixa de temperaturas e pressões parciais de oxigênio determina seu uso como eletrólito sólido em várias aplicações eletroquímicas [1,4]. Sensores de oxigênio comerciais para controlar a combustão em motores de automóveis, controlar atmosfera em fornos e medir o teor de oxigênio em metais fundidos, bombas eletroquímicas e células de combustível de óxidos sólidos, são exemplos de aplicações da zircônia estabilizada. Materiais à base de zircônia são os principais componentes das células de combustível de óxidos sólidos (“*Solid Oxide Fuel Cells, SOFC's*”). As células de combustível são dispositivos que produzem eletroquimicamente energia elétrica, baseado nas propriedades dos eletrólitos sólidos utilizados, de maneira não poluidora e com alta eficiência [4].

A aplicação dos eletrólitos sólidos à base de zircônia em dispositivos depende da otimização de suas propriedades elétricas, estruturais e térmicas. O desempenho deste material e as propriedades citadas estão diretamente relacionados com mecanismos de transporte de matéria no sólido e portanto o estudo dos mecanismos de difusão são fundamentais para o conhecimento do comportamento de materiais em geral. Além

* Eletrólitos sólidos são materiais cristalinos ou amorfos possuindo estruturas que permitem o transporte de íons. Condutores mistos são aqueles que apresentam condutividade iônica e eletrônica.

† Faraday observou o transporte de íons prata em sulfeto de prata em 1839 [1]

disso, o emprego de técnicas de análises não destrutivas no estudo de materiais é essencial para o desenvolvimento de materiais cerâmicos com desempenho confiável em dispositivos [5].

Uma das maneiras para se conseguir materiais com propriedades específicas é a fabricação de compósitos. Para isto são utilizados materiais com propriedades complementares para se ter uma sinergia de propriedades —cerâmica frágil x metal dúctil, cerâmica condutora x inclusão isolante, por exemplo— para a obtenção de materiais com as propriedades elétricas e mecânicas necessárias para o desempenho específico exigido destes dispositivos.

Neste trabalho consideramos compósito cerâmico um material composto de pelo menos dois materiais cerâmicos com propriedades (elétricas) distintas.

Vários trabalhos recentes sobre eletrólitos sólidos à base de zircônia, motivados pelas muitas possibilidades de aplicação destes materiais, tratam de materiais compósitos e co-dopados (materiais com dois dopantes) [6-12]. A maioria destes trabalhos estuda as seguintes características interessantes sobre os mecanismos de condução elétrica dos materiais à base de zircônia que ainda permanecem controversas: o bloqueio de portadores de carga em contornos de grão e outros defeitos microestruturais (ou segundas fases) [13]; a degradação da condutividade elétrica em amostras com teores de dopantes acima dos teores de estabilizantes para máxima condutividade elétrica [14]; o fenômeno de condução nas camadas de carga espacial (“*space-charge layers*”) [15]; e o efeito de deslocamento do óxido de silício para os pontos triplos da zircônia pela adição de alumina (efeito “*scavenging*”) [7]. Estes fenômenos ainda não são completamente conhecidos e, conseqüentemente, a busca de eletrólitos à base de zircônia com melhores propriedades elétricas, mecânicas e térmicas continua sendo um desafio para trabalhos de pesquisa [15]. Estudos sistemáticos sobre a influência de impurezas, mudanças microestruturais e a função desempenhada por segundas fases isolantes nas propriedades de transporte inter e intragranulares estão em desenvolvimento para o *design* de eletrólitos com a finalidade de se obter melhores propriedades.

Neste presente estudo serão abordados alguns aspectos sobre a preparação e a caracterização elétrica e microestrutural de compósitos cerâmicos à base de zircônia estabilizada com ítria com o objetivo principal de se correlacionar suas propriedades elétricas (obtidas por espectroscopia de impedância) com o desenvolvimento microestrutural destes materiais, como por exemplo a solubilização e formação de solução sólida entre os óxidos componentes.

Neste documento, o trabalho de pesquisa é apresentado segundo a ordem cronológica do seu desenvolvimento. Inicialmente, foram estudados compósitos cerâmicos do tipo condutor iônico - isolante e foram abordados dois sistemas com diferentes limites de solubilidade da fase isolante (ítria e magnésia) na matriz condutora (zircônia-ítria) e na parte final foi escolhido um sistema clássico (zircônia-ítria) para o estudo da formação da solução sólida.

1.2- ZrO_2

As principais fontes minerais do óxido de zircônio são a zirconita ($ZrSiO_4$) e a badeleíta (ZrO_2) que são encontradas principalmente na África do Sul, Austrália, Estados Unidos, Índia e Brasil e se diferenciam principalmente pelos teores das impurezas [16].

O interesse no óxido de zircônio baseia-se na diversidade de propriedades que este material exibe e no grande número de possíveis aplicações. Desde a metade do século XX a zircônia tem atraído a atenção de um grande número de pesquisadores e, atualmente, o conhecimento desse material é substancial [3,17,18]. Entre as diversas possíveis aplicações das cerâmicas à base de óxido de zircônio destacam-se: as aplicações estruturais da zircônia tetragonal ou parcialmente estabilizada com ítria (“*Tetragonal Zirconia Polycrystalline, TZP*” ou “*Partially Stabilized Zirconia, PSZ*” — ZrO_2 : 3 a 7% mol Y_2O_3) e as aplicações da zircônia totalmente estabilizada com ítria (“*Fully Stabilized Zirconia, FSZ*” — ZrO_2 : 8 a 10% mol Y_2O_3) como eletrólito sólido em sensores de oxigênio e em células de combustível de óxidos sólidos. Devido a alta condutividade iônica, que chega mesmo a ser próxima da condutividade de eletrólitos

líquidos, a zircônia completamente estabilizada faz parte da categoria dos chamados condutores superiônicos.

1.2.1- Polimorfismo, Transformação de fase e Estabilização

O óxido de zircônio é polimórfico, possuindo três diferentes estruturas à pressão ambiente entre o seu ponto de fusão e a temperatura ambiente —de 2700 °C (PF) até ~ 2370 °C, estrutura cúbica, de ~ 2370 °C a ~ 1170 °C, estrutura tetragonal e de ~ 1170 °C até a temperatura ambiente, estrutura monoclinica. Em altas pressões e temperaturas ou após resfriamento rápido até temperaturas próximas ou inferiores à do nitrogênio líquido observa-se a estrutura ortorrômbica [19,20].

A transformação de fase reversível monoclinica-tetragonal da zircônia é a mais estudada. Ela é acompanhada de uma expansão volumétrica de até cerca de 5% no resfriamento; esta variação volumétrica provoca trincas e/ou fraturas dos corpos cerâmicos inviabilizando a utilização da zircônia pura em altas temperaturas. Esta transformação caracteriza-se por um movimento ordenado de átomos sem que ocorra difusão. 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. Esta transição da zircônia também apresenta outras características como a histerese térmica e o caráter atérmico, ou seja, a quantidade de fase transformada muda com a temperatura mas não com o tempo em uma temperatura fixa [19].

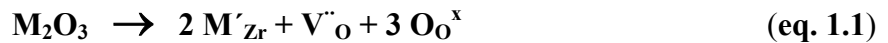
A transformação tetragonal-cúbica ainda foi muito pouco estudada; a alta temperatura dessa transformação (~2370 °C) dificulta a realização de experimentos, por isso essa transformação foi mais estudada em soluções sólidas do que na zircônia pura [19].

Através da adição de certos óxidos, como Y_2O_3 , MgO, CaO e óxidos de lantanídeos, pode-se formar soluções sólidas nas quais as fases cúbica e/ou tetragonal

são retidas à temperatura ambiente. Este processo é conhecido como estabilização da zircônia e ainda não foi completamente esclarecido. As propriedades e microestruturas destas soluções sólidas dependem da quantidade do óxido dopante, das matérias primas utilizadas e do método de preparação [19].

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. A estabilização da zircônia pode ser total ou parcial e depende da quantidade adicionada de estabilizante. A zircônia parcialmente estabilizada geralmente consiste em uma mistura das estruturas cúbica e monoclinica ou tetragonal. 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) [19].

A estabilização da zircônia através da formação de solução sólida com os óxidos aliovalentes é acompanhada da formação de defeitos. A solução sólida é do tipo substitucional e os cátions dopantes substituem posições normais da sub-rede catiônica causando a formação de vacâncias de oxigênio, na sub-rede aniônica, que preservam a neutralidade elétrica. A reação de formação de solução sólida para cátions trivalentes, usando-se a notação de Kröger-Vink [21], é escrita como:



Portanto, para cada dois cátions dopantes em solução sólida forma-se uma vacância de oxigênio e a presença destas vacâncias é responsável pelo aumento da mobilidade do íon oxigênio em relação ao óxido de zircônio puro. As propriedades das soluções sólidas dependem da carga, raio iônico e concentração do cátion dopante [19].

Entre os óxidos estabilizantes mais utilizados destaca-se o óxido de ítria. Os eletrólitos sólidos de $ZrO_2:Y_2O_3$ são amplamente estudados devido as boas propriedades mecânicas e elétricas e ao relativo baixo custo destes materiais. Vários diagramas de fase para este sistema foram propostos na literatura. As discrepâncias observadas são devidas principalmente aos baixos valores dos coeficientes de difusão dos cátions, especialmente abaixo de 1400 °C. Diferentes técnicas de preparação (reação de estado sólido e co-precipitação, por exemplo) podem gerar materiais com diferentes fases mesmo após longos tempos de tratamentos térmicos. A figura 1.1 mostra um diagrama de fases da zircônia-ítria [22].

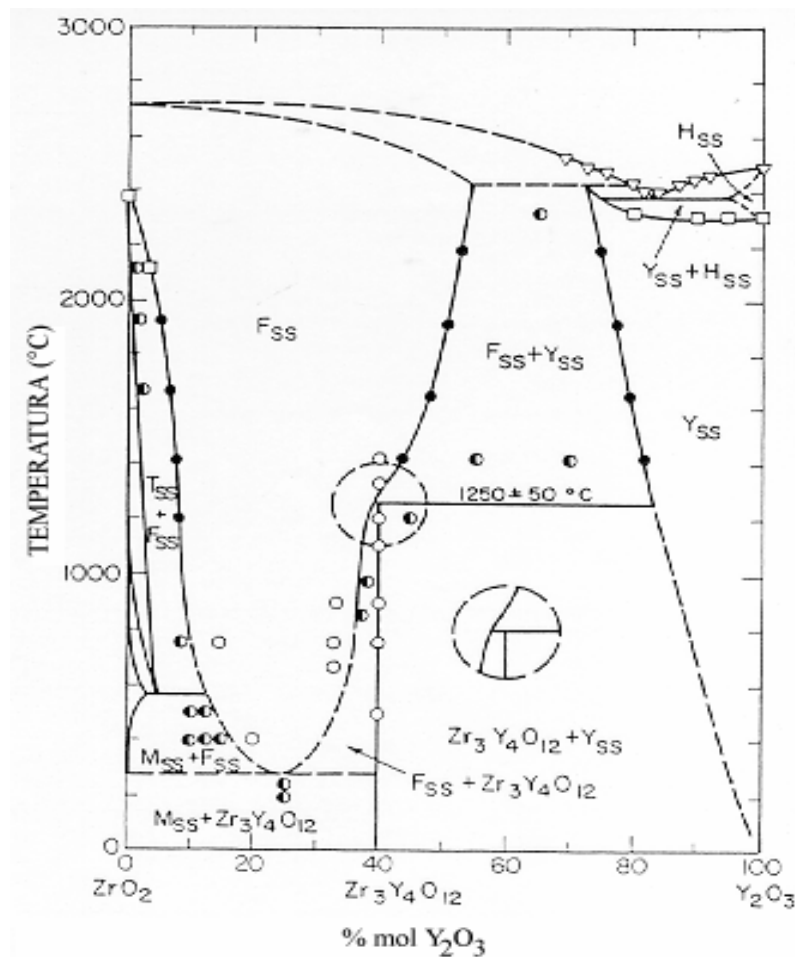


Figura 1.1: Diagrama de fases do sistema $ZrO_2:Y_2O_3$ [22].

Sistemas ternários ou co-dopados, com a adição de dois óxidos estabilizantes, também já foram estudados com o objetivo de se melhorar as propriedades elétricas e mecânicas da zircônia [11,22,23].

Estudos sobre o sistema ternário ZrO_2 - Y_2O_3 - MgO já foram reportados, especialmente sobre seu diagrama de fases e a migração de contornos de grão induzida por difusão. Este sistema tem interesse também do ponto de vista tecnológico pois estas soluções sólidas têm melhor estabilidade térmica para sensores de oxigênio e também para aplicações estruturais de sistemas parcialmente estabilizados [24-28]. Entretanto, investigações sobre as propriedades elétricas destas soluções sólidas são raramente encontradas na literatura científica. A figura 1.2 mostra dois cortes isotérmicos do diagrama de fases ternário do sistema ZrO_2 - Y_2O_3 - MgO .

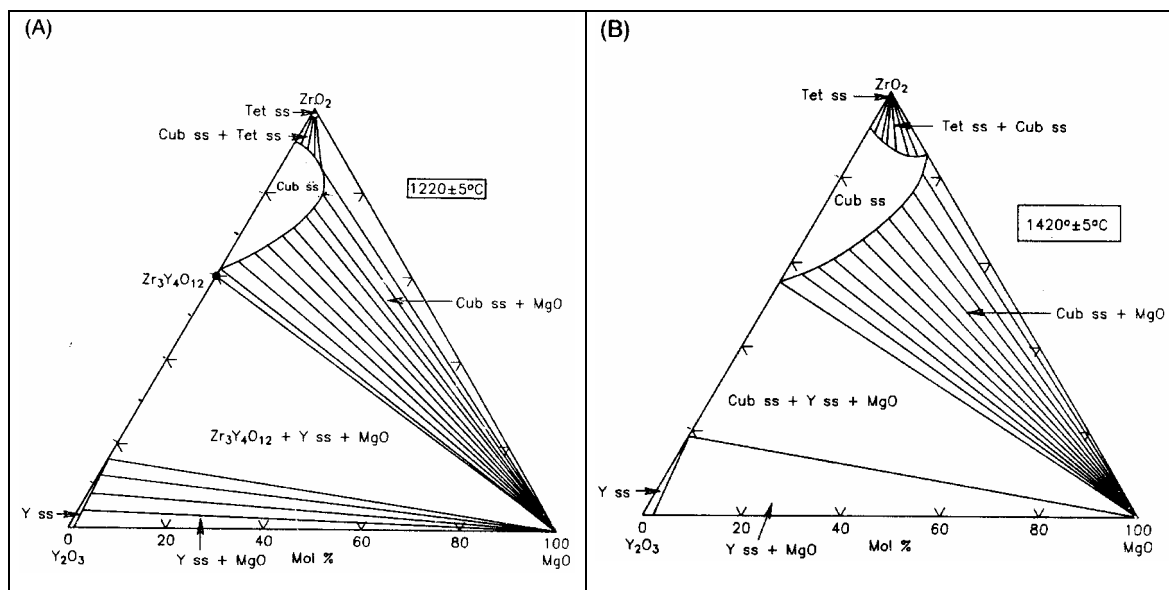


Figura 1.2: Diagrama de fases do sistema ZrO_2 - Y_2O_3 - MgO [24].

1.3- Alguns aspectos sobre a condutividade elétrica em eletrólitos sólidos

Sólidos iônicos contêm defeitos puntiformes em todas as temperaturas acima do zero absoluto. Estes defeitos são os principais responsáveis pela condutividade elétrica em eletrólitos sólidos. A formação de defeitos também pode ser devida a presença de impurezas aliovalentes e a sua concentração é determinada pela composição do sólido e, geralmente, independe da temperatura. Em óxidos a estequiometria exata também depende da pressão parcial de oxigênio. A condutividade elétrica total de um sólido é dada pela soma das contribuições de todos os portadores de carga presentes [29]:

$$\sigma = \sum_j n_j \cdot Z_j \cdot e \cdot \mu_j \quad (\text{eq. 1.2})$$

onde: n é a concentração do portador de carga, Z o número de cargas eletrônicas, μ a mobilidade do portador de carga no sólido e e a carga eletrônica.

Em um eletrólito sólido condutor iônico a contribuição eletrônica deve ser desprezível e a condutividade elétrica deve ser predominantemente devida à contribuição iônica.

O processo de condução iônica em um sólido é descrito, geralmente, como a difusão dos portadores de cargas, esta difusão ocorre devido à presença de defeitos. O coeficiente de difusão deste processo é dado por:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{kT}\right) \quad (\text{eq. 1.3})$$

onde D_0 é o fator pré-exponencial, ΔG_m a energia livre de ativação para a difusão da espécie, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. Para os eletrólitos à base de zircônia a energia de ativação ΔG_m concorda com a energia de ativação de migração da vacância de oxigênio, e a difusão catiônica é muitas ordens de grandeza inferior à do oxigênio.

A difusão de uma determinada espécie está relacionada com sua mobilidade, expressa por:

$$\mu = \mu_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_m}{kT}\right) \quad (\text{eq. 1.4})$$

onde ΔH_m é a energia de ativação para migração dos portadores de carga iônicos.

A difusão de uma determinada espécie está relacionada à sua mobilidade segundo a equação de Nernst-Einstein:

$$\mu = \left(\frac{ZeD}{kT}\right) \quad (\text{eq. 1.5})$$

onde Ze é a carga elétrica da espécie.

Desenvolvendo estas equações tem-se que a condutividade elétrica de um sólido iônico é dada por uma expressão do tipo:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \cdot \exp\left(\frac{H}{kT}\right) \quad (\text{eq. 1.6})$$

onde H é a energia de ativação térmica para a condução e σ_0 é o termo pré-exponencial; ambos os termos levam em conta a mobilidade do portador de carga em uma determinada estrutura e o termo pré-exponencial também considera a concentração de portadores de carga.

Esta expressão é válida para concentrações suficientemente baixas de defeitos puntiformes (regime diluído) para que não exista uma interação entre eles. Mesmo não sendo rigorosamente válida, esta expressão é adotada para as soluções sólidas à base de zircônia com altas concentrações de dopantes e, portanto, de defeitos; e de fato, não há atualmente um modelo teórico satisfatório capaz de descrever a condutividade elétrica para sistemas com altas concentrações de defeitos [30].

A condutividade elétrica em soluções sólidas à base de zircônia apresenta um máximo para uma determinada concentração de dopante. Na zircônia o máximo de condutividade elétrica coincide com o teor mínimo de dopante necessário para estabilizar a fase cúbica (em torno de 8 a 14 mol%) [14]. Este máximo da condutividade elétrica tem sido explicado considerando-se que em soluções sólidas com concentrações de dopantes acima do teor mínimo necessário para a estabilização da fase cúbica ocorrem interações entre os defeitos formados, diminuindo o número de vacâncias que contribuem para a condutividade elétrica[‡]. Nas soluções sólidas de zircônia a condutividade é iônica (a contribuição dos portadores de cargas eletrônicos é $\ll 1\%$)

[‡] Alguns modelos para explicar estas interações propõem a formação de complexos do tipo cátion dopante-vacância, interações a longa distância, interações eletrostáticas entre defeitos de cargas opostas e formação de microdomínios ordenados. Entretanto, ainda não há um consenso na explicação dos processos envolvidos [14].

em ampla faixa de temperatura e, portanto independe da pressão parcial de oxigênio. O comportamento da condutividade elétrica com a temperatura é do tipo Arrhenius com uma energia de ativação de cerca de 1 eV. Já foi observado, em alguns casos, que os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica de soluções sólidas de zircônia são constituídos por dois segmentos de reta, com uma diminuição da energia de ativação para temperaturas em torno de 600 °C. Considera-se que, acima de uma determinada temperatura, há uma mudança na concentração de defeitos (vacâncias) livres para o transporte de cargas; complexos de defeitos são dissociados e o número vacâncias de livres aumenta [31].

1.3.1- Equação Geral do Meio Efetivo

Devido à utilização de materiais compósitos em dispositivos eletrônicos, também é importante o conhecimento das propriedades elétricas, tais como resistividade e constante dielétrica destes materiais. Estas propriedades elétricas dos compósitos dependem sensivelmente das condutividades individuais das fases, da concentração relativa das fases, da forma e distribuição dos componentes. A previsão da condutividade elétrica de compósitos é um tema em evidência há várias décadas e até o presente não existe uma forma analítica para o cálculo da condutividade elétrica para estruturas reais de compósitos [32]. As teorias de percolação, a teoria do meio efetivo e a equação geral do meio efetivo, são utilizadas com sucesso na previsão das propriedades elétricas em vários sistemas compósitos [33].

A teoria da percolação trata dos efeitos da variação da quantidade de interconexões presentes em um sistema randômico. Quando uma interconexão de longo alcance se forma, há uma mudança brusca nas propriedades do sistema. Esta transição ocorre com a variação da composição (ou concentrações relativas dos componentes) do sistema e constitui o limite de percolação. A existência de um limite de percolação abrupto, em uma concentração bem definida, é o ponto central da teoria de percolação, e envolve a suposição de que $(L/a) \rightarrow \infty$ (limite termodinâmico), ou seja, que a escala de comprimento de interesse (L), por exemplo, a dimensão de um corpo de prova, seja muito maior que a escala de comprimento das interconexões (a) [34].

As teorias de meio efetivo de Bruggeman, para meios isotrópicos, abordam dois casos extremos da distribuição dos componentes: simétrico (equação 1.7) e assimétrico (equação 1.8). No caso simétrico as partículas elipsoidais orientadas (esferas) dos componentes estão distribuídas randomicamente e, no caso assimétrico, as partículas elipsoidais de um dos componentes (dispersão) estão todas totalmente envolvidas pelas partículas da matriz; estas características se mantêm em toda faixa de composição relativa do compósito [33].

$$\frac{f \cdot (\rho_M - \rho_1)}{\rho_M + \left(\frac{1-L}{L}\right) \cdot \rho_1} + \frac{(1-f) \cdot (\rho_M - \rho_2)}{\rho_M + \left(\frac{1-L}{L}\right) \cdot \rho_2} = 0 \quad (\text{eq. 1.7})$$

$$\frac{(\rho_1 - \rho_M)^{1/L}}{\rho_M} = (1-f)^{1/L} \cdot \frac{(\rho_1 - \rho_2)^{1/L}}{\rho_2} \quad (\text{eq. 1.8})$$

nas quais ρ_M , ρ_1 e ρ_2 são, respectivamente, a resistividade do compósito, a resistividade da fase condutora e a resistividade da fase resistiva; f e $\phi = 1 - f$ são, respectivamente, a fração volumétrica da fase condutora e a fração volumétrica da fase resistiva e L é o coeficiente de despolarização para elipsóides orientados do componente condutor. Um meio isotrópico é obtido quando $L = L_1 = L_2 = 1/3$, ou seja, para partículas esféricas. O termo $(1 - L) / L$ é escrito, freqüentemente, com $f_C / (1 - f_C)$ ou $(1 - \phi_C) / \phi_C$, onde f_C e ϕ_C são, respectivamente, a fração volumétrica crítica de percolação da fase condutora e da fase resistiva.

A chamada equação geral do meio efetivo foi postulada para a resistividade (ou condutividade) de compósitos (equação 1.9) [33,35,36], obtida pela interpolação das equações de meios efetivos simétrico e assimétrico de Bruggeman:

$$\frac{(1-f) \cdot (\rho_M^{1/t} - \rho_2^{1/t})}{\rho_M^{1/t} + A \cdot \rho_2^{1/t}} + \frac{f \cdot (\rho_M^{1/t} - \rho_1^{1/t})}{\rho_M^{1/t} + A \cdot \rho_1^{1/t}} = 0 \quad (\text{eq. 1.9})$$

na qual, além das grandezas já definidas, t é um expoente que depende de f_C e da geometria e orientação das partículas e $A = (1 - f_C) / f_C$.

A equação 1.9 fornece a resistividade (condutividade) de compósitos com razão finita de resistividade (condutividade) dos componentes, independente da forma e da distribuição das partículas, em toda a faixa de composição [33,35,36]. A equação geral do meio efetivo descreve com sucesso o comportamento elétrico de vários sistemas, como por exemplo Ge-Al a 4 K e 300 K e Al_2O_3 -W [33,35]. A equação 1.9 reduz-se, com os limites apropriados, às equações de meio efetivo simétrico e assimétrico de Bruggeman e também à equação da teoria de percolação.

1.4- Espectroscopia de impedância

Medidas de condutividade elétrica são técnicas sensíveis para obtenção de informações a respeito dos mecanismos de transporte em um material. Especificamente, a espectroscopia de impedância é uma técnica versátil e amplamente utilizada para a caracterização de sistemas eletroquímicos [37]. Essa técnica tem sido usada há muito tempo no estudo de eletrólitos líquidos [38-41]. Para sistemas eletroquímicos sólidos, a espectroscopia de impedância foi primeiramente utilizada por Bauerle em 1969 [42] para analisar a resposta de eletrólitos sólidos a base de zircônia a uma tensão senoidal. Desde então essa técnica tem sido utilizada na investigação de condutores iônicos (poliméricos, cerâmicos e vítreos) e hoje pode ser considerada uma técnica padrão para a caracterização de eletrólitos sólidos.

Normalmente, vários processos desde reações de eletrodo nas interfaces eletrólito/eletrodo (difusão, adsorção/dissociação, transferência de carga) até aquelas associadas com o transporte de massa no interior dos grãos e através dos contornos de grão nos eletrólitos sólidos têm diferentes constantes de tempo e podem ser separadas no domínio de frequência [43-45]. 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 [46]. 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 eletrólitos, 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 ao comportamento elétrico (em função da frequência) devidas aos diferentes elementos microestruturais constituintes dos materiais (grãos, contornos de grãos, segundas fases e poros). 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 estudados. 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 necessário uma argumentação física, baseada nas características da amostras estudadas, para análise e interpretação dos diagramas, pois é possível se encontrar mais de uma solução matemática para a interpretação de um diagrama.

1.4.1- Teoria

A técnica de espectroscopia de impedância envolve, em geral, a medida de uma corrente que atravessa um eletrólito quando uma voltagem senoidal de baixa amplitude é aplicada a este. Uma onda senoidal é utilizada nas medidas de impedância porque para um sinal senoidal aplicado, sua resposta tem a mesma forma e frequência angular. Dessa forma, o potencial aplicado em um determinado sistema é dado por:

$$V(t) = V_0 \cdot \exp(j \cdot \omega \cdot t) \quad (\text{eq. 1.10})$$

onde V_0 é a amplitude da voltagem aplicada, j a unidade imaginária, $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$ a frequência angular do sinal aplicado e t o tempo.

A corrente de resposta do sistema também é um sinal senoidal com a mesma frequência angular ω , mas com diferenças em amplitude e fase em relação ao sinal aplicado dependendo do elemento de circuito; essa corrente pode ser representada por:

$$I(t) = I_0 \cdot \exp[j \cdot (\omega \cdot t + \phi)] \quad (\text{eq. 1.11})$$

onde I_0 é a amplitude da corrente medida e ϕ o ângulo de fase. É importante ressaltar que para um resistor puro $\phi = 0$.

A lei de Ohm também é válida em um domínio temporal e a impedância de um circuito consistindo de resistores, capacitores e/ou indutores é definida pela razão entre a voltagem e a corrente que atravessa o circuito. A impedância de um circuito $Z^*(\omega)$ em uma frequência ω qualquer, pode ser representada pelas formas polares ou cartesianas e sempre terá magnitude Z_0 e ângulo de fase ϕ .

$$Z^*(\omega) = V(t) / I(t) = Z_0 \cdot \exp(-j \cdot \phi) \quad (\text{eq. 1.12})$$

$$Z_0 \cos \phi - j \cdot Z_0 \sin \phi = Z' + j \cdot Z'' \quad (\text{eq. 1.13})$$

onde Z' e Z'' são as partes real e imaginária da impedância. As relações entre os termos das equações acima são:

$$\phi = \tan^{-1}(Z' / Z'') \quad (\text{eq. 1.14})$$

$$|Z^*| = Z_0 = \sqrt{(Z'^2 + Z''^2)} \quad (\text{eq. 1.15})$$

Portanto, é possível representar a impedância como um vetor no plano complexo para cada frequência (figura 1.3).

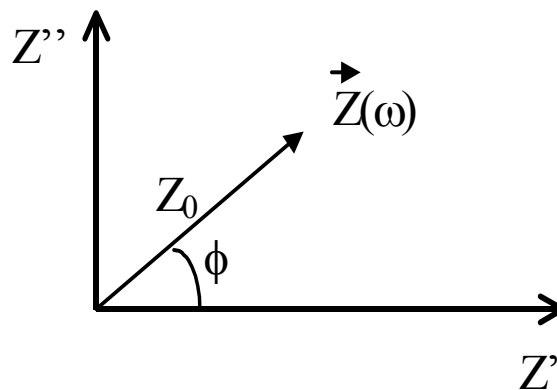


Figura 1.3: Diagrama representativo do vetor $Z^*(\omega)$, de módulo Z_0 , no plano complexo.

Para um resistor (R) puro, um capacitor (C) e um indutor (L), a impedância é dada pelas seguintes relações, respectivamente:

$$Z^*_R = R + 0 \cdot j \quad (\text{eq. 1.16})$$

$$Z^*_C = 0 - j/\omega \cdot C \quad (\text{eq. 1.17})$$

$$Z^*_L = 0 + j \cdot \omega \cdot L \quad (\text{eq. 1.18})$$

Além da impedância, outras três representações são utilizadas para expressar essas grandezas. Elas são admitância (Y), permissividade (ε) e módulo (M). Essas funções são chamadas admitância e as relações entre elas são:

$$Y = 1/Z^* = G + j \cdot B \quad (\text{eq. 1.19})$$

$$\text{com: } G = Z'/(Z'^2 + Z''^2) \text{ e} \quad (\text{eq. 1.20})$$

$$B = Z''/(Z'^2 + Z''^2) \quad (\text{eq. 1.21})$$

$$\varepsilon = \varepsilon_R - j \cdot \varepsilon_I = Y/(j \cdot \omega \cdot C_0) \quad (\text{eq. 1.22})$$

$$M = \varepsilon^{-1} = M_R + j \cdot M_I \quad (\text{eq. 1.23})$$

onde C_0 é a capacitância do vácuo, G é a condutância e B é a susceptância.

A escolha de uma representação é definida pelos objetivos do experimento. Por exemplo, a função ε é utilizada no estudo de materiais dielétricos e a função M pode ser usada para se estudar fenômenos em altas frequências associados a baixas capacitâncias. Apesar dessas quatro notações, a impedância e a admitância são as representações mais utilizadas na análise de eletrólitos sólidos e são as mais úteis para a separação das respostas de diversos sistemas.

A impedância segue as mesmas regras de associação de resistores e para um circuito contendo um resistor R em paralelo com um capacitor C, figura 1.4, é determinada da seguinte forma:

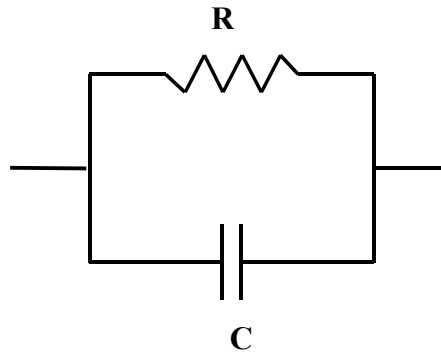


Figura 1.4: Representação de um circuito RC em paralelo.

$$G = 1/R \quad \text{e} \quad B = \omega \cdot C \quad (\text{eq. 1.24})$$

$$Z' = G / (G^2 + B^2) = R / (1 + \omega^2 \cdot R^2 \cdot C^2) \quad (\text{eq. 1.25})$$

$$Z'' = B / (G^2 + B^2) = \omega \cdot R^2 \cdot C / (1 + \omega^2 \cdot R^2 \cdot C^2) \quad (\text{eq. 1.26})$$

eliminando ω das equações (1.25) e (1.26) e rearranjando, temos:

$$(Z' - R/2)^2 + Z''^2 = R^2/4 \quad (\text{eq. 1.27})$$

que é a equação de um círculo de raio $R/2$ e coordenadas do centro $(R/2, 0)$. As coordenadas do topo do arco são $(R/2, R/2)$, então em uma frequência ω_0 , temos:

$$Z' = R/2 = R / (1 + \omega_0^2 \cdot R^2 \cdot C^2) \quad (\text{eq. 1.28})$$

$$Z'' = R/2 = \omega_0 \cdot R^2 \cdot C / (1 + \omega_0^2 \cdot R^2 \cdot C^2) \quad (\text{eq. 1.29})$$

e rearranjando as equações (1.28) e (1.29), temos:

$$\omega_0 \cdot R \cdot C = 1 \quad \text{ou} \quad \omega_0 = 1 / R \cdot C \quad (\text{eq. 1.30})$$

ou seja, a impedância de um resistor em paralelo com um capacitor é um perfeito semicírculo interceptando o eixo dos reais em R e 0 e a constante de tempo desse circuito ($\tau = R \cdot C$) é o inverso da frequência no topo desse semicírculo. Esta frequência ω_0 é chamada de frequência de máximo, frequência característica ou de relaxação de um determinado semicírculo.

A partir da equação 1.30 pode-se deduzir a constante dielétrica específica do material, ϵ :

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon / k \quad (\text{eq. 1.31})$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo e k a constante geométrica dada por: $k = l / S$, onde l é a espessura e S a área da amostra perpendicular ao campo elétrico.

Um diagrama de impedância, portanto, consiste na representação de Z'' em função de Z' tendo como parâmetro a frequência (figura 1.5).

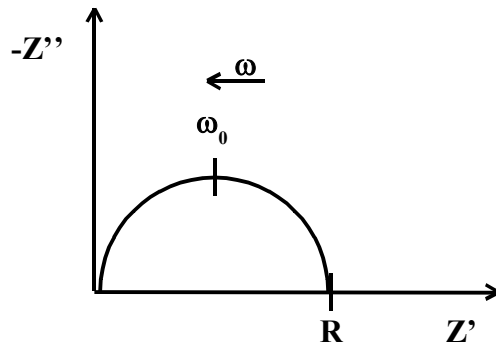


Figura 1.5: Representação no plano complexo da impedância ideal de um circuito RC em paralelo (figura 1.4).

Similarmente, pode-se mostrar que a resposta em admitância do mesmo circuito, apresentado na figura 1.4, será uma reta cujo intercepto com o eixo dos reais é $1/R$.

É bastante razoável admitir que existe uma conexão direta entre o comportamento real de um eletrólito e um circuito elétrico, consistindo de componentes discretos como resistores, capacitores e indutores. Dessa forma, vários processos em um eletrólito podem ser representados por circuitos elétricos equivalentes descrevendo basicamente como os elementos condutores do eletrólito estão conectados [47]. 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 extremamente complexos ou não são possíveis [48].

Utilizando essa representação simples, um eletrólito sólido pode ser estudado como uma série de circuitos RC em paralelo conectados em série. Cada ramo do circuito representa um diferente processo de eletrodo ou do eletrólito (figuras 1.6 e 1.7).

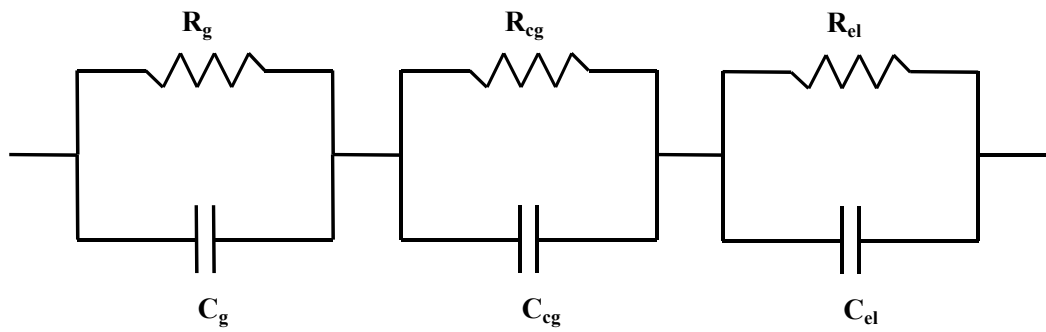


Figura 1.6: Circuito equivalente de um eletrólito sólido típico. R_g , C_g , R_{cg} , C_{cg} , R_{el} , C_{el} representam respectivamente as resistências e capacitâncias associadas ao grão do eletrólito (intragranular), o contorno de grão (intergranular) e às reações de eletrodo.

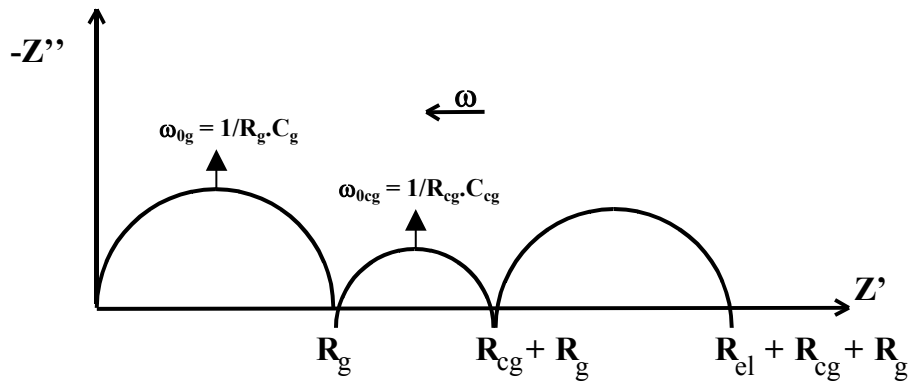


Figura 1.7: Resposta no plano de impedância do circuito da figura 1.6.

A expressão da impedância para a resposta relativa ao material, ou seja, apenas as contribuições intra e intergranulares, representadas na figura 1.6, é dada por:

$$Z^* = \frac{R_g}{[1 + (j \cdot \omega \cdot R_g \cdot C_g)]} + \frac{R_{cg}}{[1 + (j \cdot \omega \cdot R_{cg} \cdot C_{cg})]} \quad (\text{eq. 1.32})$$

Pode-se mostrar que cada ramo do circuito da figura 1.6 (ou seu respectivo processo eletroquímico) tem uma constante de tempo associada; dessa forma, cada processo eletroquímico é representado no plano de impedância como um semicírculo (figura 1.7). Se a diferença entre duas constantes de tempo de dois processos é menor que duas ordens de grandeza os semicírculos não são bem separados e uma significativa sobreposição entre eles pode ocorrer [49].

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 o ângulo formado entre o eixo real e o centro do semicírculo, chamado de ângulo de descentralização. Este tipo de comportamento é frequentemente associado à heterogeneidade do sistema [50]. Pode-se entender como heterogeneidades, por exemplo, uma larga distribuição de tamanhos de grão, a presença de poros ou defeitos microestruturais e segundas fases; e quanto maior o grau de heterogeneidade, maior é o desvio do eixo real (maior o valor do ângulo de descentralização). Para processos com uma distribuição aproximadamente simétrica de constantes de tempo, foram estabelecidas as seguintes relações matemáticas para as partes real e imaginária da impedância [51]:

$$Z_R = \frac{R \cdot [1 + (\omega \cdot \tau_0)^{1-\alpha} \text{sen}(\alpha \cdot \pi/2)]}{1 + 2(\omega \cdot \tau_0)^{1-\alpha} \text{sen}(\alpha \cdot \pi/2) + 1 + (\omega \cdot \tau_0)^{2(1-\alpha)}} \quad (\text{eq. 1.33})$$

$$Z_I = \frac{R \cdot (\omega \cdot \tau_0)^{1-\alpha} \text{cos}(\alpha \cdot \pi/2)}{1 + 2(\omega \cdot \tau_0)^{1-\alpha} \text{sen}(\alpha \cdot \pi/2) + 1 + (\omega \cdot \tau_0)^{2(1-\alpha)}} \quad (\text{eq. 1.34})$$

onde α é o parâmetro de distribuição e $\alpha \cdot \pi/2$ é o ângulo de descentralização do semicírculo. Usando as expressões acima, a expressão para um semicírculo pode ser escrita como:

$$Z^* = Z' + j \cdot Z'' = \frac{Z'_m - Z'_{m-1}}{\left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} \cdot j \right)^{1-\alpha} \right]} + Z'_m \quad (\text{eq. 1.35})$$

onde $Z'_{m, m-1}$ são os interceptos com o eixo real ($R = Z'_m - Z'_{m-1}$).

O parâmetro de distribuição α das frequências 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:

$$Z^*_{CPE} = A.(j.\omega)^{-\alpha} \quad (\text{eq. 1.36})$$

onde A é uma constante. Quando $\alpha = 1$ tem-se a expressão para a impedância de um capacitor.

1.4.2- Aspectos experimentais

A figura 1.8 mostra um exemplo de diagrama de impedância de uma amostra de zircônia: 8 mol% ítria, obtido neste trabalho. Um diagrama de impedância de uma amostra policristalina[§] de zircônia-ítria na região eletrolítica tem, geralmente, dois semicírculos. Bauerle associou o arco de semicírculo de alta frequência (HF, região de $10^4 - 10^6$ Hz, com valores de capacitância entre $10^{-12} - 10^{-11}$ F/cm) às propriedades intragranulares e o arco de semicírculo de baixa frequência (LF, região de $10^2 - 10^4$ Hz, com valores de capacitância entre $10^{-10} - 10^{-9}$ F/cm) às propriedades intergranulares [42]. A figura 1.8 também mostra os arcos de semicírculos ajustados; estes semicírculos foram gerados através da equação de Cole-Cole (equação 1.35) —a equação utilizada pelo programa de ajustes— a partir dos parâmetros ajustados [49]. O diagrama ajustado corresponde à soma, no domínio das frequências, das coordenadas dos semicírculos. O ajuste de diagramas de impedância é feito por resolução numérica pois, geralmente, os arcos de semicírculo de alta e de baixa frequência encontram-se superpostos. O ajuste de diagramas de impedância por resolução numérica também fornece uma determinação mais precisa dos parâmetros ajustados [49]. A superposição dos arcos de semicírculo pode dificultar a resolução de diagramas, caso a razão entre as frequências de máximo ($\omega_0 = 1/RC$) seja menor do que uma ordem de grandeza [52,53].

[§] Amostras de zircônia-ítria monocristalinas apresentam somente o semicírculo HF relativo às propriedades intragranulares.

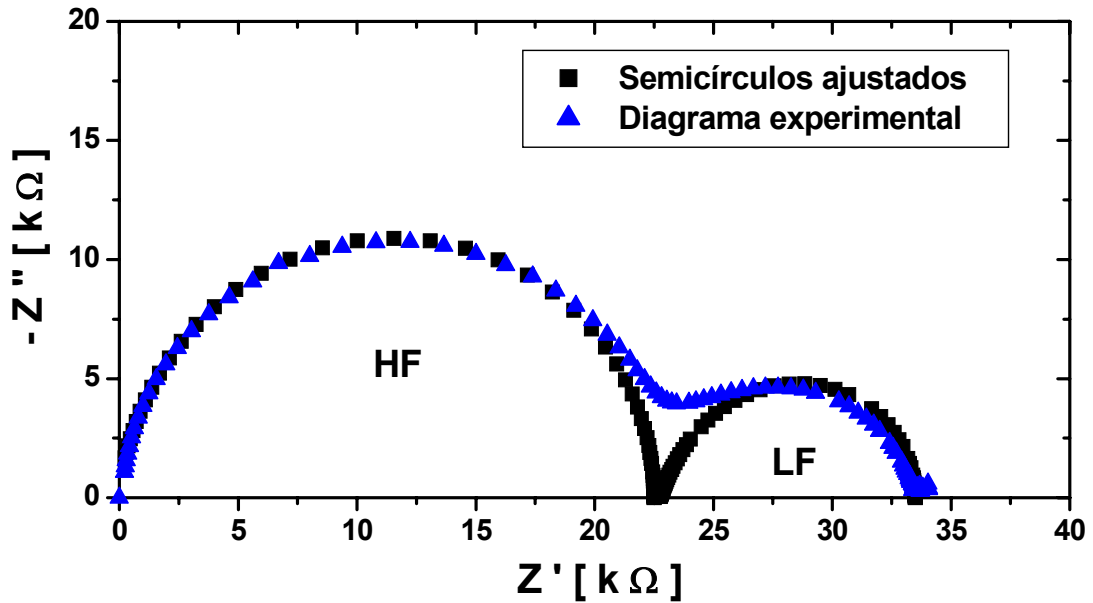


Figura 1.8: Diagrama de impedância e semicírculos ajustados para amostra de zircônia-íttria.

O semicírculo de baixas frequências (LF) observado nos eletrólitos sólidos à base de zircônia-íttria é geralmente atribuído às propriedades de uma região de bloqueio. Uma região de bloqueio consiste em 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 [54,55]. Estas regiões, chamadas bloqueadores, imobilizam uma fração dos portadores de carga devido ao bloqueio e à constrição das linhas de campo ao seu redor [56]. Este bloqueio causa um aumento da resistência elétrica total da amostra e sua presença se reflete em um diagrama de impedância como uma relaxação extra com um semicírculo associado (LF). Esta resposta adicional no diagrama de impedância é associada à baixa condutividade elétrica da matriz (zircônia-íttria, por exemplo) e não é observada em materiais com altos valores relativos de condutividade elétrica (metais por exemplo). Em sistemas puros de zircônia-íttria a contribuição intergranular diminui com o aumento da temperatura de medida ou seja, com o aumento da condutividade da matriz [57]. Diagramas de impedância de materiais que contêm dois tipos de bloqueadores (como poros e contornos de grão ou fases isolantes e contornos de grão) podem apresentar um semicírculo adicional em uma faixa de frequência intermediária entre as respostas inter e intragranular [54,58].

A resposta elétrica, em um diagrama de impedância de eletrólitos sólidos à base de zircônia-ítria, devida aos diferentes bloqueadores (regiões dos contornos de grão, defeitos microestruturais —poros, trincas, etc.— e segundas fases) é similar do ponto de vista matemático, com, aproximadamente, a mesma energia de ativação térmica [56]. É importante salientar que o semicírculo de bloqueio (LF) 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.

Pode-se separar os modelos usados em impedância em dois tipos básicos: os modelos microscópicos ou atomísticos, que descrevem detalhadamente o movimento individual dos portadores de carga no sistema e os modelos baseados na representação de circuitos equivalentes, nos quais circuitos hipotéticos, formados por elementos com propriedades elétricas bem definidas, são usados para descrever a resposta de um sistema [48]. Estes modelos são particularmente interessantes na espectroscopia de impedância pois a resposta em frequência de circuitos lineares é bem conhecida atualmente [48]. Basicamente, existem três modelos para a interpretação da resposta intergranular dos eletrólitos sólidos usando-se circuitos equivalentes. O primeiro modelo proposto, denominado modelo “em série”, considera um circuito RC em paralelo conectado em série com a resposta intragranular [42]. Outro modelo, conhecido como modelo “*brick layer*”, derivado do modelo “em série”, trata a microestrutura como um empilhamento de grãos cúbicos separados continuamente por contornos de grãos planos com uma condutividade microscópica associada aos contornos de grão [59,60]. O terceiro, chamado modelo “em paralelo” considera que os contornos de grão são essencialmente condutores e a resposta intergranular é devida ao bloqueio parcial dos portadores de carga em regiões não condutoras dos contornos (com a presença de poros, impurezas, microtrincas ou incoerências entre grãos) [57].

A partir do modelo “em paralelo” são derivados parâmetros, conhecidos como parâmetros de bloqueio; estes parâmetros adimensionais são importantes pois não dependem do fator geométrico e permitem uma associação entre as propriedades elétricas e as características microestruturais da amostra [55]. Vários estudos já foram reportados correlacionando-se as propriedades elétricas, determinadas por espectroscopia de impedância, de diferentes materiais com as características

microestruturais de amostras com diferentes tipos de bloqueadores, como contornos de grão e poros [61-65], microtrincas [66] e segundas fases [5,12,53,55,58,67]. O fator de bloqueio (α_R , eq. 1.37) 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 [55]. O fator de frequência (α_F , eq. 1.38), definido pela razão das frequências características, é proporcional à espessura dos bloqueadores [55]. Portanto, o produto do fator de bloqueio pelo fator de frequência ($\alpha_R \times \alpha_F$) é proporcional ao volume dos bloqueadores [55].

$$\alpha_R = \frac{R_{cg}}{R_{cg} + R_g} \quad (\text{eq. 1.37})$$

$$\alpha_F = \frac{\omega_{0cg}}{\omega_{0g}} \quad (\text{eq. 1.38})$$

Medidas de espectroscopia de impedância também são sujeitas a algumas fontes de erros experimentais [68,69]. Entre elas, as mais importantes são as respostas parasitas devidas à montagem experimental. No presente estudo, a principal fonte de erros é o efeito parasita indutivo que é observado usualmente em altas frequências para amostras com resistência elétrica menor que 1 k Ω , deslocando a resposta de altas frequências no sentido positivo do eixo imaginário. Este efeito indutivo pode ser modelado por um circuito RL em série com o eletrólito e pode-se corrigir este efeito dos diagramas experimentais conhecendo-se os valores de R e L [53].

1.5- Difusão

A difusão em sólidos tem um papel fundamental em quase todas as etapas, desde a preparação até a aplicação de materiais, e seu conhecimento é importante para a determinação das propriedades de materiais. A difusão determina e controla todos os mecanismos de transporte em um sólido em processos como por exemplo, sinterização,

crescimento de grão, transformação de fase e condução elétrica. Portanto, a difusão desperta interesse científico desde seus mecanismos básicos até seus aspectos tecnológicos. O estudo da difusão em estruturas cristalinas é uma área muito abrangente e não se pretende, nesta introdução, detalhar os aspectos envolvidos. Uma abordagem detalhada sobre a difusão pode ser encontrada em diversos textos [70-73].

As principais técnicas de medidas experimentais para o estudo da difusão são a técnica dos traçadores radioativos e a microanálise por sonda eletrônica. Ambas as técnicas envolvem seccionamentos consecutivos de amostras e a medida da concentração da espécie estudada em função da distância, temperatura e tempo dos tratamentos térmicos. Medidas de coeficientes de difusão são afetadas pela presença de impurezas e dependem da trajetória pela qual a espécie se difunde (volume ou contornos de grão). Medidas de condutividade elétrica também podem ser usadas para a determinação do transporte de espécies e a condutividade elétrica é relacionada com a difusão através da equação de Nernst-Einstein (equação 1.5).

Especificamente em óxidos, os processos de difusão são amplamente estudados devido a dois motivos principais: para se compreender a estrutura de defeitos e para se determinar as espécies químicas e os aspectos básicos de transporte que controlam a cinética de processos em altas temperaturas. Na zircônia estabilizada, a espécie de maior mobilidade é o oxigênio e seu coeficiente de difusão é cerca de seis ordens de grandeza maior do que os coeficientes de difusão dos cátions a 1000 °C. Vários estudos sobre a difusão do oxigênio na zircônia estabilizada foram realizados e, em relação aos cátions, poucos estudos são encontrados, mas sabe-se que a difusão da espécie mais lenta controla a taxa de processos importantes como por exemplo o rearranjo e homogeneização estrutural, cinética de sinterização, crescimento de grão e estabilização de fase [71,72].

2. Procedimento Experimental

Neste capítulo serão descritos os materiais utilizados, suas caracterizações e os procedimentos experimentais utilizados na preparação e caracterização elétrica e microestrutural dos materiais cerâmicos estudados.



The Far Side Gallery 2, by Gary Larson

2.1- Caracterização dos materiais e preparação de amostras

O pó de zircônia-ítria usado na preparação dos compósitos foi analisado por difratometria de raios X na faixa angular $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ em um difratômetro Philips PW3710, adicionando-se silício (na proporção $ZrO_2:Si = 2:1$ em peso) para calibração angular [74]. A determinação das impurezas metálicas na zircônia-ítria foi feita por análise semiquantitativa de espectrografia de emissão atômica.

Medidas da distribuição de tamanho de partículas/aglomerado de dispersões dos óxidos utilizados foram realizadas pela técnica de espalhamento LASER em um granulômetro CILAS 1064. As dispersões foram preparadas em ultra-som por cerca de 6 min com água deionizada e defloculante pirofosfato de sódio. A área de superfície específica dos pós foi determinada pela técnica de adsorção gasosa (BET) em um analisador Quantachrome NOVA-1200.

2.1.1- ($ZrO_2: 8 \text{ mol}\% Y_2O_3$) + m mol\% MgO

Os materiais utilizados na preparação do compósito ($ZrO_2: 8 \text{ mol}\% Y_2O_3$) + m mol% MgO foram: $ZrO_2: 8 \text{ mol}\% Y_2O_3$ ** e $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ (PA) ††. A preparação do compósito foi feita por um método no qual uma dispersão de zircônia-ítria em uma solução de nitrato de magnésio e álcool iso-propílico foi evaporada sob agitação e posteriormente calcinada para a transformação do nitrato em óxido de magnésio. Este método foi escolhido para possibilitar uma distribuição homogênea das fases do compósito, pois, devido a grande diferença das densidades dos compostos ($d_{ZY} = 6,01 \text{ g / cm}^3$ e $d_{MgO} = 3,58 \text{ g / cm}^3$), técnicas tradicionais de mistura simples dos óxidos em meio líquido resultariam em segregação das fases durante o processo de preparação.

Inicialmente, os compostos de partida foram tratados termicamente para eliminação de umidade, resfriados em um dessecador e pesados em uma balança analítica Mettler H315. O nitrato de magnésio foi dissolvido lentamente em cerca de 50

** Nissan, Japão.

†† Vetec Química Fina Ltda. - Lote: 940081

ml de álcool iso-propílico (PA) sob agitação à temperatura ambiente; em seguida, foi adicionado o pó de zircônia-íttria. Esta dispersão foi aquecida a aproximadamente 75 °C sob agitação até a evaporação do álcool iso-propílico. Este material foi analisado por ATG/ATD no analisador térmico Netzsch STA 409, com fluxo de nitrogênio, entre temperatura ambiente e 600 °C com taxa de aquecimento de 10 °C / min e massa de 151,4 mg. O pó (precursor) obtido foi desaglomerado em almofariz de ágata e calcinado a 500 °C / 1h para a transformação do nitrato de magnésio em óxido. Este pó foi novamente homogeneizado em almofariz de ágata, compactado uniaxialmente (100 MPa) e isostaticamente (200 MPa, prensa National Forge) na forma de pastilhas com diâmetro 10 mm e altura de cerca de 2 mm. Estas amostras cilíndricas de aproximadamente 700 mg foram sinterizadas a 1350 °C / 0,1 h ao ar, com taxa de aquecimento de 8 °C / min e resfriamento ao forno em um forno tubular Lindberg (modelo 899172). As amostras foram sinterizadas em navículas de alumina recobertas por pó de óxido de zircônio. Este procedimento foi repetido para amostras do compósito (ZrO_2 : 8mol% Y_2O_3) + m mol% MgO para valores de m = 0, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 70 mol %. Também foi preparada uma amostra de MgO, obtido a partir da calcinação do nitrato de magnésio, nas mesmas condições utilizadas para preparação das amostras do compósito, para a avaliação da distribuição do tamanho de partículas/aglomerados e das propriedades elétricas.

2.1.2- (ZrO_2 : 8 mol% Y_2O_3) + m mol% Y_2O_3

O segundo sistema compósito do tipo condutor iônico - isolante escolhido neste estudo foi o sistema obtido pela adição de ítria à zircônia estabilizada com ítria. Este sistema foi escolhido para comparação dos resultados em relação ao sistema anteriormente estudado (adição de magnésia à zircônia estabilizada com ítria), considerando-se as diferentes características destes óxidos isolantes, como por exemplo, sua solubilidade na estrutura da zircônia estabilizada.

Foram preparadas amostras do compósito cerâmico (ZrO_2 : 8mol% Y_2O_3) + m mol% Y_2O_3 nas composições relativas de m = 0/ 0,25/ 0,50/ 0,75/ 1/ 1,25/ 1,50/ 1,75/ 2/

5/ 10/ 20/ 30/ 40/ 50/ 60 e 70 mol%. Os materiais utilizados foram ZrO_2 : 8mol% Y_2O_3 ^{‡‡} e Y_2O_3 ^{§§}. Inicialmente, os compostos de partida foram tratados termicamente (100 °C / 0,5 h) para eliminação de umidade, resfriados em um dessecador e pesados em uma balança analítica digital Mettler AB204. Os pós foram misturados em frascos plásticos com tampa de rosca e foi adicionado cerca de 40% em volume de álcool iso-propílico. Estes frascos foram colocados no misturador mecânico Turbula T2C por 3h para homogeneização da mistura. Após a homogeneização, as misturas obtidas foram transferidas para bequers e, em seguida, submetidas ao ultra-som (Sonics & Materials) por 7 min. As misturas foram aquecidas a aproximadamente 75 °C sob agitação até a evaporação do álcool iso-propílico. Os pós resultantes foram desaglomerados em almofariz de ágata. Amostras cilíndricas foram compactadas e sinterizadas seguindo os mesmos procedimentos descritos para o compósito (ZrO_2 :8 mol% Y_2O_3) + m mol% MgO (seção 2.1.1).

2.1.3- ZrO_2 + 8 mol% Y_2O_3

Foram preparadas amostras de zircônia + 8 mol% ítria a partir do óxido de zircônio^{***} e do óxido de ítrio^{†††}. Primeiramente, os pós de partidas foram tratados termicamente a 100 °C por 1 h, resfriados em um dessecador para eliminação de umidade e em seguida pesados em uma balança analítica digital Mettler AB204. A mistura foi feita pelo processo de atrição em um moinho tipo atritor (Szegvasi Attritor System) em um recipiente de zircônia com meio de moagem de esferas de zircônia. As condições utilizadas foram, aproximadamente, 40 % de matéria seca em uma dispersão de álcool iso-propílico, 400 rpm por 3 h. Após a moagem, o pó obtido foi secado usando-se um roto-evaporador (T ~ 90 °C e 100 rpm). O pó resultante foi desaglomerado em um almofariz de ágata por cerca de 5 min. Amostras de aproximadamente 0,600 g foram compactadas uniaxialmente com uma carga aplicada de 100 MPa. As amostras foram sinterizadas em um forno resistivo tubular Lindberg

^{‡‡} Nissan Co., Japão

^{§§} Alfa Products (pureza 99,99%)

^{***} Fluka 99%

^{†††} USA 99%

(modelo 54433) em três diferentes temperaturas e vários tempos: 1350 °C por 0,1/ 0,2/ 0,3/ 0,5/ 1, 2/ 3,5/ 5 e 10 h, a 1400 °C e 1450 °C por 0,2/ 0,5/ 1/ 2 e 5 h, com taxa de aquecimento de 5 °C / min e resfriamento ao forno. As amostras foram sinterizadas em navículas de alumina recobertas por pó de óxido de zircônio.

2.2- Caracterização de amostras

No compósito (ZrO_2 : 8mol% Y_2O_3) + m mol% MgO, o teor de MgO foi determinado por ativação neutrônica. Cerca de 150 mg de amostra, juntamente com uma quantidade conhecida de óxido de magnésio de pureza espectroscópica, foram irradiados no reator IEAR-1 por dois minutos em um fluxo de nêutrons térmicos de $5 \times 10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. A determinação do magnésio foi feita por meio da medida da radiação γ resultante do decaimento radioativo do radioisótopo ^{27}Mg ($t_{1/2} = 9,45 \text{ min}$) em um espectrômetro de raios gama.

As análises de dilatométrica das amostras foram realizadas em um dilatômetro Netzsch DIL 402 E/7 com temperatura máxima de 1500 °C e taxa de aquecimento de 8 °C /min para o compósito (ZrO_2 : 8mol% Y_2O_3) + m mol% MgO e temperatura máxima de 1350 °C e taxa de aquecimento de 5 °C/min para a mistura $\text{ZrO}_2 + 8 \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3$. A preparação das amostras para dilatométrica consiste na compactação uniaxial e isostática do pó, obtendo-se amostras cilíndricas com dimensões finais compatíveis com a câmara porta-amostra do dilatômetro (diâmetro ~5 mm e altura ~10 mm).

A caracterização das fases dos compósitos foi feita por difratometria de raios X com radiação $K\alpha$ do Cu. Para o compósito (ZrO_2 : 8mol% Y_2O_3) + m mol% MgO foi utilizado um difratômetro Philips X'pert na faixa angular $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ com passo de 0,10 em $2\theta^\circ$ e com um tempo de contagem de 5 s. Para o compósito (ZrO_2 : 8 mol% Y_2O_3) + m mol% Y_2O_3 foi utilizado um difratômetro Bruker AXS modelo D8 Advance na faixa angular $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ com passo de 0,02 em $2\theta^\circ$ e tempo de contagem de 2 s. A mistura $\text{ZrO}_2 + 8 \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3$ foi analisada no mesmo equipamento na faixa angular $18^\circ \leq 2\theta \leq 86^\circ$ com passo de 0,05 em $2\theta^\circ$ e tempo de contagem de 10 s.

A caracterização microestrutural das amostras do compósito (ZrO_2 : 8mol% Y_2O_3) + m mol% MgO foi realizada através da observação de superfícies polidas em um microscópio eletrônico de varredura Philips XL30 e o tamanho médio de grão foi determinado pelo método de Saltikov usando-se o programa Quantikov [75]. A caracterização microestrutural das amostras do compósito (ZrO_2 :8 mol% Y_2O_3) + m mol% Y_2O_3 foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM5300. Para a preparação das superfícies, as amostras foram embutidas em resina epóxi e polidas sucessivamente em pasta de diamante com tamanho médio de partículas 15 μm , 6 μm , 3 μm e 1 μm . A definição dos contornos de grão das amostras foi realizada por um tratamento (ataque) térmico a 1300 °C por 20 min —compósito (ZrO_2 : 8mol% Y_2O_3) + m mol% MgO— e a 1250 °C por 30 min —compósito (ZrO_2 :8 mol% Y_2O_3) + m mol% Y_2O_3 —. O recobrimento com ouro das superfícies foi feito por “*sputtering*” em plasma de argônio. As amostras também foram analisadas por espectroscopia de energia dispersiva para a determinação das composições de regiões selecionadas.

A caracterização elétrica dos materiais estudados foi feita por meio de análises de espectroscopia de impedância utilizando-se um analisador de impedância HP 4192A LF na faixa de frequências de 5 Hz a 13 MHz e amplitude do sinal de 100 mV entre as temperaturas de 300 °C a 600 °C. Os eletrodos de prata foram depositados e curados a 400 °C por 15 min (ver seção 2.3 a seguir).

2.3- Espectroscopia de impedância

A caracterização elétrica das cerâmicas preparadas neste estudo foi feita por análises sistemáticas de espectroscopia de impedância (EI); neste item serão descritos os procedimentos gerais usados neste trabalho para estas medidas.

As medidas de espectroscopia de impedância foram feitas com um analisador de impedância HP 4192A LF conectado por uma interface HPIB a um controlador HP 362 [76]. Neste controlador é utilizado o sistema operacional WS-Basic HP e os programas de controle, coleta e análise dos diagramas. Este programa foi desenvolvido pelo Dr. M. Kleitz para *Hydro Quebec Research Center* [49] e gentilmente cedido pelo autor para o

Grupo de Cerâmicas Eletro-eletrônicas. O programa de coleta de dados permite controlar via interface HPIB o analisador de impedância, sendo possível ajustar vários parâmetros experimentais (como: amplitude do sinal, faixa de frequência, número de pontos por década de frequência). O programa de análise permite a correção de pontos experimentais por interpolação, correção do efeito indutivo por meio da subtração de uma indutância característica do sistema de medidas, operações aritméticas e o ajuste dos diagramas. Parte do trabalho de doutorado consistiu na modificação destes programas para a transferência dos espectros para microcomputadores tipo PC com sistema operacional DOS. A figura 2.1 mostra uma fotografia do sistema de medidas de EI.

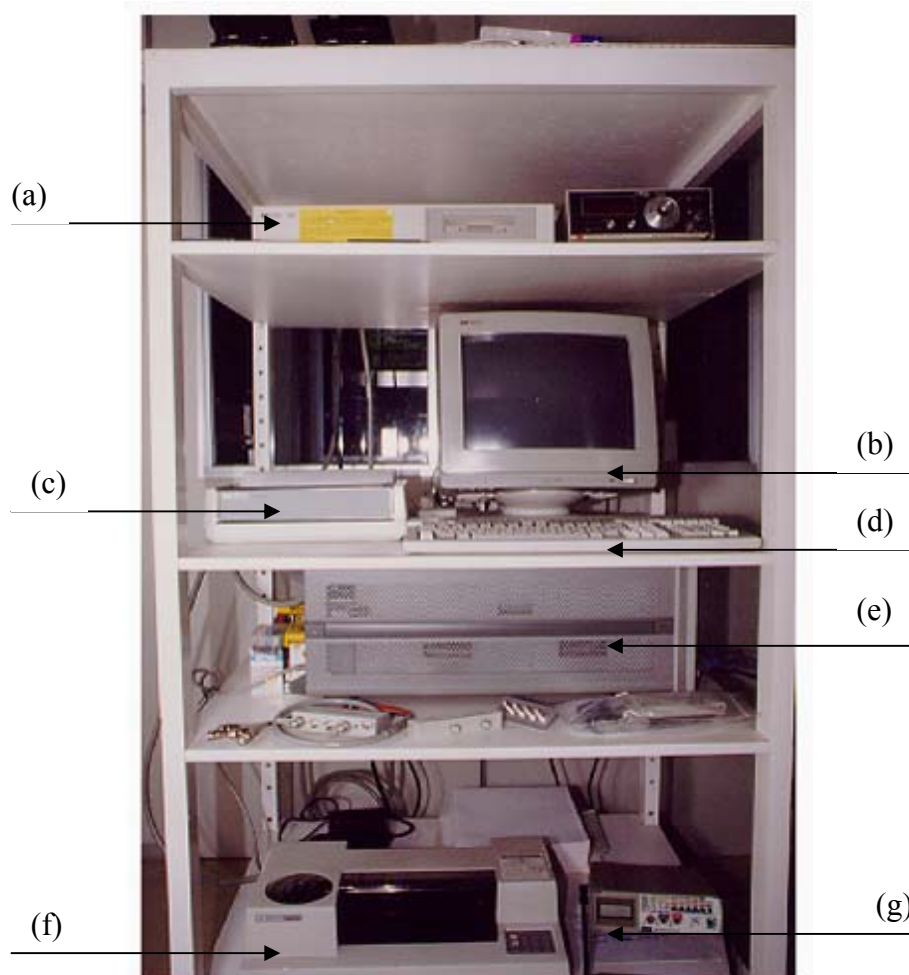


Figura 2.1: Sistema de medidas de espectroscopia de impedância: (a) controlador HP362, (b) monitor, (c) impressora, (d) teclado, (e) analisador de impedância HP4192A LF (vista lateral), (f) traçador gráfico e (g) multímetro digital FLUKE 8050A.

Para as medidas de espectroscopia de impedância, inicialmente, as amostras cilíndricas foram previamente retificadas com lixa (# 400) ou carvão de silício, limpadas em ultra-som com álcool iso-propílico e medidas para a determinação do fator geométrico com um micrômetro; em seguida foram aplicados eletrodos de prata coloidal nas superfícies paralelas. As amostras foram então tratadas termicamente a 400 °C por 15 min para a eliminação de resíduos orgânicos presentes no solvente da prata coloidal. Eletrodos de prata permitem uma melhor resolução dos espectros na faixa de temperatura utilizada neste trabalho, em relação aos eletrodos de platina que têm maior resistência associada à troca de elétrons, dificultando a resolução dos diagramas a baixas frequências [53,77]. A qualidade dos eletrodos foi estimada por uma verificação do contato elétrico entre dois pontos da superfície do eletrodo utilizando-se um ohmímetro.

As medidas de EI foram realizadas em uma câmara porta-amostra projetada para medidas sequenciais de três amostras. Esta câmara consiste basicamente de uma estrutura metálica em inonel 600, terminais e fiação de platina, coletor comum de platina, tubos de alumina e conectores do tipo bnc para conexão através de cabos coaxiais (comprimento 1 m) com o analisador de impedância. Através de um sistema de molas é possível aplicar uma pressão nas amostras garantindo-se um bom contato elétrico. As figuras 2.2 e 2.3 mostram uma foto e um detalhe esquemático da câmara porta-amostra, respectivamente.



Figura 2.2: Câmara porta-amostras para as medidas de espectroscopia de impedância.

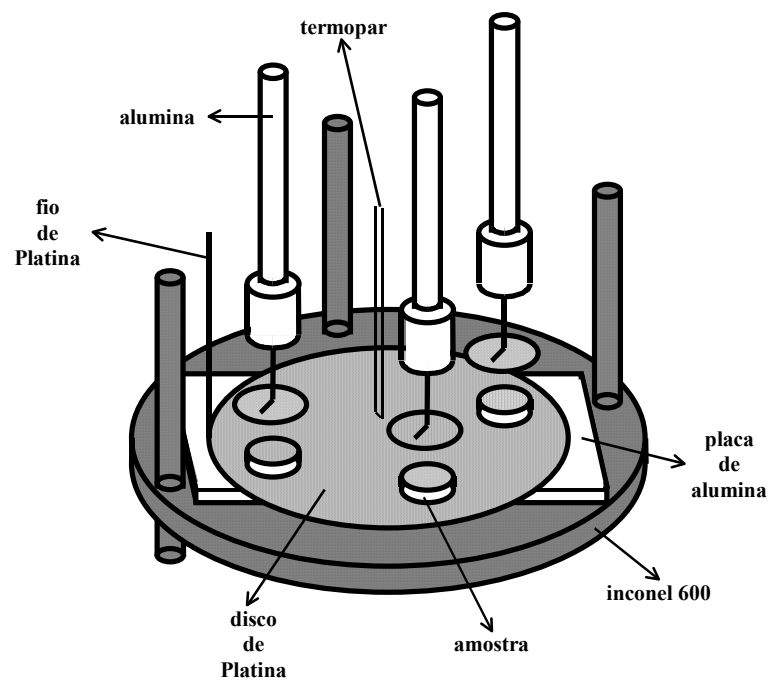


Figura 2.3: Detalhe esquemático da câmara porta-amostra para medidas de espectroscopia de impedância.

A temperatura das amostras foi monitorada por um termopar tipo K (Chromel-Alumel), posicionado próximo às três amostras, conectado a um multímetro Fluke 8050A, com resolução de 0,5 °C. A referência do termopar foi feita na temperatura de liquefação do nitrogênio. As medidas de EI foram feitas usando-se um forno resistivo tubular vertical EDG controlado por um microcomputador tipo PC na faixa de temperaturas de 300 °C a 600 °C. Nesta faixa de temperatura as componentes intra e intergranular dos eletrólitos estudados são obtidas quase que completamente em um diagrama na faixa de frequências utilizadas, permitindo sua análise e separação das componentes intra e intergranulares. A figura 2.4 mostra um exemplo de perfil de aquecimento usado para as medidas de EI.

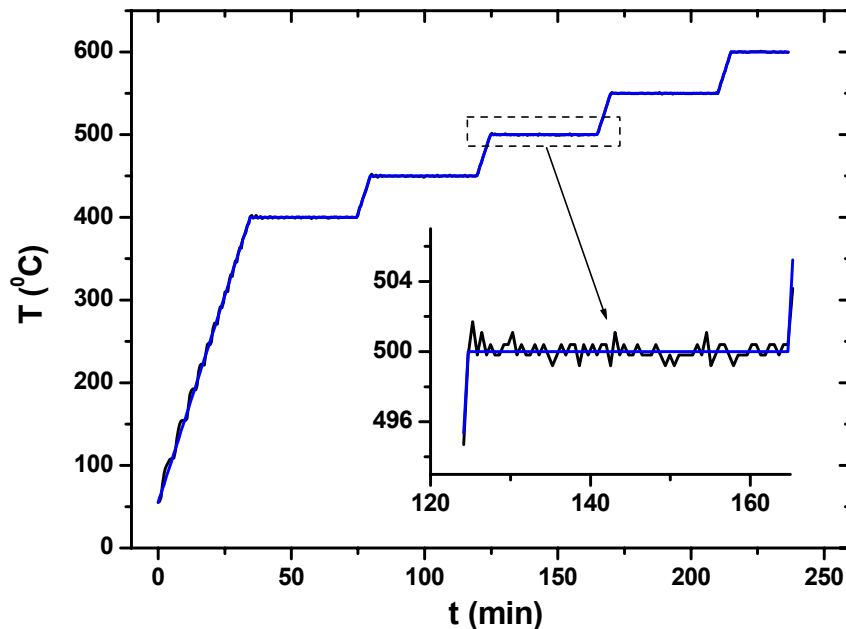


Figura 2.4: Perfil de aquecimento típico utilizado nas medidas de espectroscopia de impedância (programado e real).

Devido à estabilidade térmica dos eletrólitos à base de zircônia nesta faixa de temperatura, os diagramas são coletados durante o aquecimento, após cerca de 30 min de estabilização na temperatura de medida desejada. Para a comparação de medidas de diferentes amostras em uma mesma temperatura, uma amostra de resistividade conhecida é utilizada como referência de temperatura. Este procedimento permite uma maior precisão e melhor reprodutibilidade na medida de temperatura em relação aos valores de força eletromotriz fornecidos pelo termopar.

O analisador de impedância tem seu limite de frequência mínimo de 5 Hz e máximo de 13 MHz, e pode ser usado para medir resistências elétricas na faixa de 100 Ω a 1 M Ω com amplitude de sinal máxima de 1 V e precisão de 0,1%. Devido ao comportamento ôhmico dos eletrólitos estudados, as amplitudes de sinal usadas foram 100 mV e 500 mV.

Os ajustes dos diagramas foram feitos por deconvolução dos espectros experimentais usando-se o programa citado anteriormente. Os parâmetros ajustados fornecidos pelo programa são: interceptos reais (resistência), frequência de relaxação, capacitância e ângulo de descentragem. Os ajustes foram feitos segundo dois procedimentos: 1º) resolução direta de dois semicírculos e 2º) ajuste de um semicírculo seguido da subtração do espectro experimental e ajuste dos demais componentes (semicírculos resultantes). Em alguns casos foram coletados quatro espectros em uma mesma temperatura e os parâmetros foram obtidos pela média aritmética de cada ajuste.

3. Resultados e Discussão

Este capítulo é dividido em três seções principais, nas quais são apresentados os resultados dos estudos dos materiais $(\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3) + m \text{ mol\% MgO}$ (seção 3.1), $(\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3) + m \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ (seção 3.2) e $\text{ZrO}_2 + 8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ (seção 3.3). Inicialmente, para cada material estudado, são apresentados os resultados da caracterização química e física dos pós dos óxidos utilizados. Em seguida, são apresentados os resultados da caracterização microestrutural das amostras do compósito por meio de análise térmica, ativação neutrônica, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e a caracterização elétrica por meio de espectroscopia de impedância.

“There is a theory which states that if ever anyone discovers exactly what Universe is for and why it is here, it will instantly disappear and be replaced by something even more bizarre and inexplicable.

There is another which states that this has already happened.”

Douglas Adams

3.1- (ZrO₂: 8 mol% Y₂O₃) + m mol% MgO

3.1.1- Caracterização físico-química dos óxidos - Difratomia de raios X, espectrografia de emissão atômica, análise de tamanho de partículas.

A figura 3.1 mostra o difratograma de raios X da zircônia estabilizada Nissan (ZrO₂:8 mol% Y₂O₃) utilizada na preparação do compósito (ZrO₂:8 mol% Y₂O₃) + m mol% MgO. O difratograma mostra as raiais da zircônia cúbica, indicando que o óxido de zircônio foi totalmente estabilizado pela adição de 8 mol% de óxido de ítrio.

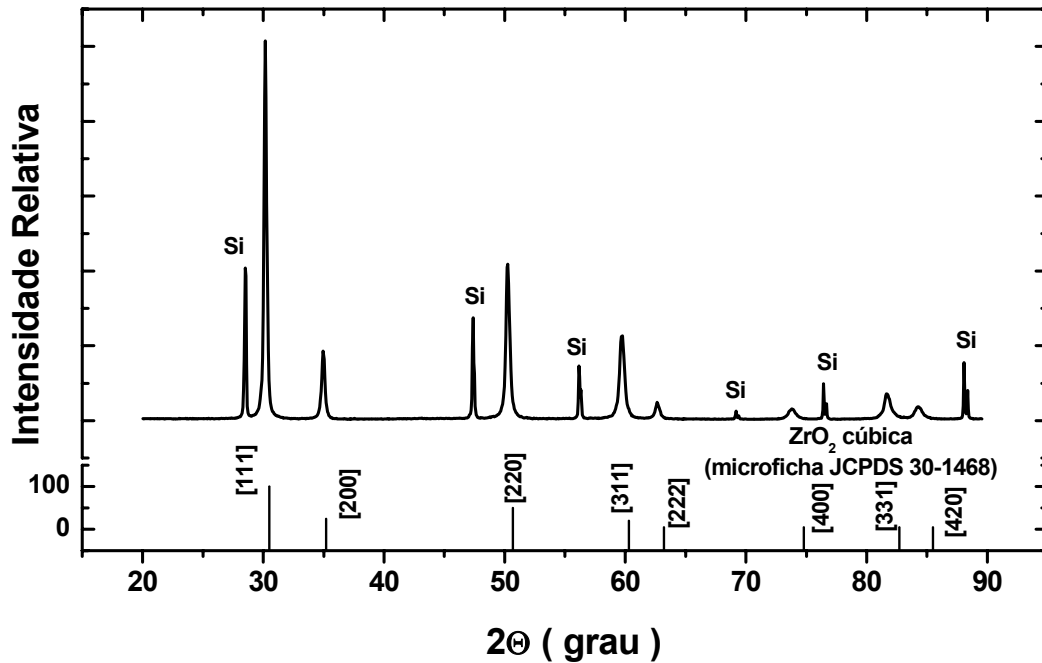


Figura 3.1.1: Difrátograma de raios X da zircônia estabilizada. Abaixo: representação da microficha do catálogo JCPDS 30-1468 para a ZrO₂ cúbica. As raiais marcadas com Si correspondem às raiais de difração do silício usadas para calibração em 2θ.

A tabela 3.1.1 mostra o resultado da determinação dos teores de impurezas determinados por espectrografia de emissão atômica.

Tabela 3.1.1: Teor de impurezas do pó de $ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3$.

elemento	teor (%)
Al	< 0,006
B	< 0,003
Ba	< 0,015
Bi	< 0,0015
Ca	< 0,0075
Co	< 0,0045
Cr	< 0,0045
Cu	< 0,0045
Fe	< 0,0075
Mg	< 0,0045
Mn	< 0,0015
Ni	< 0,0045
P	< 0,15
Pb	< 0,0045
Sb	< 0,0045
Si	0,006
Sn	< 0,003
V	< 0,003
Zn	< 0,15

Todos os teores de impurezas determinados são relativamente baixos. As principais impurezas nocivas às propriedades elétricas da zircônia-ítria são o Si e o Al que, geralmente, encontram-se segregados nos contornos de grão e podem formar fases isolantes (como Al_2O_3 , Mg_2SiO_4 e SiO_2) que aumentam o bloqueio dos portadores de carga [78,79]. Os teores determinados destas impurezas não são significativos.

A figura 3.1.2 mostra o resultado das análises de distribuição de tamanho de partículas/aglomerados obtidos pela técnica de espalhamento LASER para os pós de zircônia-ítria e óxido de magnésio.

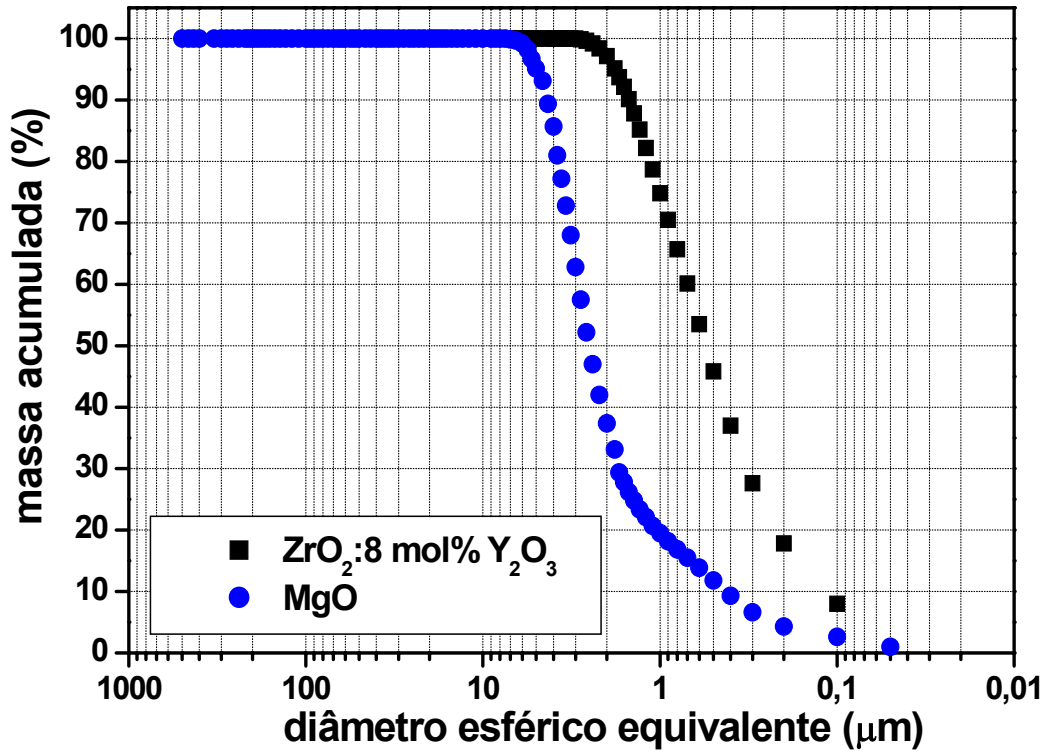


Figura 3.1.2: Distribuições de tamanho de partícula/aglomerado da zircônia-ítria e do óxido de magnésio.

Os valores dos diâmetros esféricos equivalentes D_{10} , D_{50} e D_{90} para o óxido de magnésio e zircônia-ítria, obtidos pela análise de espalhamento LASER, são mostrados na tabela 3.1.2:

Tabela 3.1.2: Valores de diâmetro esférico equivalente para os óxidos estudados.

Óxido	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
$\text{ZrO}_2: 8 \text{ mol}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$	0,12	0,55	1,5
MgO	0,43	2,6	4,4

Os valores encontrados mostram que a distribuição dos tamanhos é mais estreita e o tamanho médio de aglomerados/partículas é cerca de cinco vezes menor para o pó de zircônia estabilizada em relação ao óxido de magnésio. Considerando-se as partículas de forma esférica, podemos concluir, grosseiramente, que uma partícula de magnésia é envolvida por cerca de 90 partículas de zircônia estabilizada.

A área de superfície específica para a zircônia-ítria, determinada por BET, foi de 9,33 m²/g. O diâmetro esférico equivalente relaciona-se com a área específica através da expressão:

$$S = 6 / D \cdot \rho \quad (\text{eq. 3.1})$$

onde S é a área específica, D é o diâmetro esférico equivalente e ρ é a densidade do material (6,01 g / cm³) [80] . O diâmetro esférico equivalente calculado é: D = 0,10 μ m. Este valor sugere que o diâmetro equivalente esférico D₅₀ obtido por espalhamento LASER seja referente a aglomerados.

A micrografia da figura 3.1.3 mostra uma dispersão do pó de zircônia estabilizada. Pode-se observar que este pó é composto por partículas submicrométricas de forma arredondada e que os tamanhos de partícula observados na microscopia são concordantes com os valores determinados a partir dos resultados de BET.

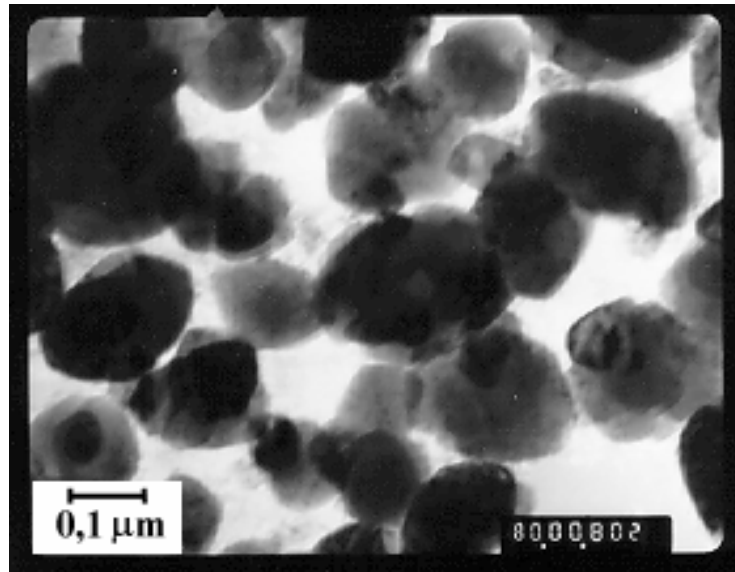


Figura 3.1.3: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão do pó de ZrO₂:8 mol% Y₂O₃ utilizado na preparação das amostras.

3.1.2- Análise térmica

A figura 3.1.4 mostra o resultado da análise térmica simultânea (ATG/ATD) do precursor da composição (ZrO₂:8 mol% Y₂O₃) + 30 mol% MgO. Os picos indicados correspondem à fusão do nitrato de magnésio (94,3 °C), a perda de água (184,0 °C) e a transformação do nitrato em óxido de magnésio (425,7 °C). A perda total de massa foi de 49,16 mg (32 %).

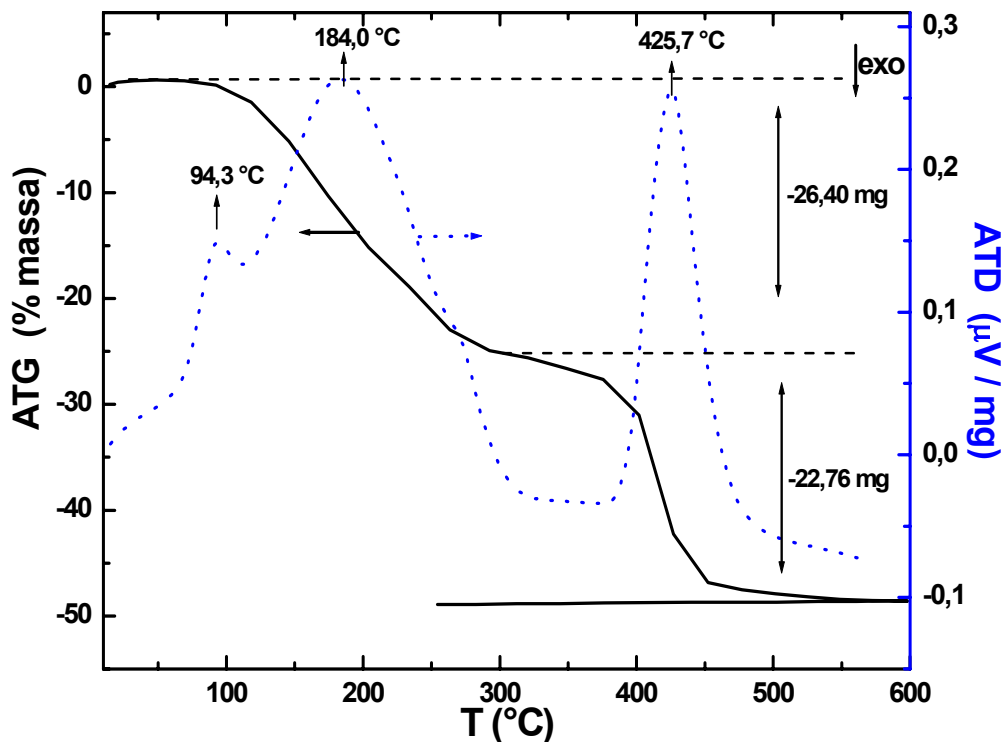
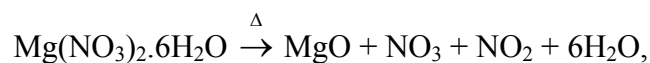


Figura 3.1.4: Análise térmica simultânea (ATG/ATD) do precursor (ZrO₂:8 mol% Y₂O₃) + 30 mol% MgO.

A composição 30 mol% foi preparada com as seguintes massas iniciais dos componentes: ZrO₂:8 mol% Y₂O₃ = 3,5344 g e Mg(NO₃)₂.6H₂O = 2,9647 g, ou seja, 45,62% em massa de nitrato de magnésio. Portanto, a massa de nitrato de magnésio hexa-hidratado presente em uma alíquota de 151,4 mg (massa utilizada na análise ATG/ATD) do lote é 68,88 mg. Considerando a reação de decomposição do nitrato:



pode-se calcular que a massa final de óxido de magnésio, obtida a partir de uma massa inicial de 68,88 mg de nitrato, é de 10,8 mg. Portanto, a massa total da alíquota após a

calcinação é 93 mg, considerando que o óxido de zircônio estabilizado não tem nenhuma transformação nesta faixa de temperatura. O valor da massa total final após o tratamento térmico obtido experimentalmente através dos cálculos de perda de massa do *software* de análise foi de: $151,4 - (22,76 + 26,40) = 102$ mg (figura 3.1.4). Os valores obtidos experimentalmente e através de cálculos estequiométricos estão em bom acordo.

3.1.3- Determinação do teor de magnésio por ativação neutrônica

A tabela 3.1.3 mostra os valores do teor molar de MgO calculados a partir dos valores do teor de Mg determinados por ativação neutrônica. Os valores obtidos estão próximos dos valores nominais, apresentando maiores desvios para as altas concentrações. Os valores do teor de magnésio, determinados por essa técnica, são sistematicamente maiores que os teores adicionados. Uma possível explicação é a presença de impurezas que são ativadas por neutrões térmicos e apresentam o decaimento gama com energia próxima da do radioisótopo de magnésio ativado (^{27}Mg). As análises posteriores não apresentaram diferenças significativas usando-se os valores obtidos experimentalmente e portanto foram feitas e são apresentadas usando-se os valores nominais.

Tabela 3.1.3: Valores do teor molar de MgO determinados por ativação neutrônica.

MgO nominal	Mg (ppm)	erro	MgO (mol%)	erro
0	-		-	
1	2423	88	1,29	0,05
2	5509	157	2,91	0,08
5	11467	284	5,93	0,15
10	25444	612	12,53	0,33
20	53957	965	24,21	0,52
30	96209	1613	38,16	0,86
40	134802	2260	48,34	1,21
50	179578	3010	57,96	1,60
70	352108	5902	82,01	3,11

3.1.4- Dilatometria

A figura 3.1.5 mostra a retração linear, obtida por dilatometria, em função da temperatura das amostras ($ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3$) + m mol% MgO, para m = 0, 2 e 30.

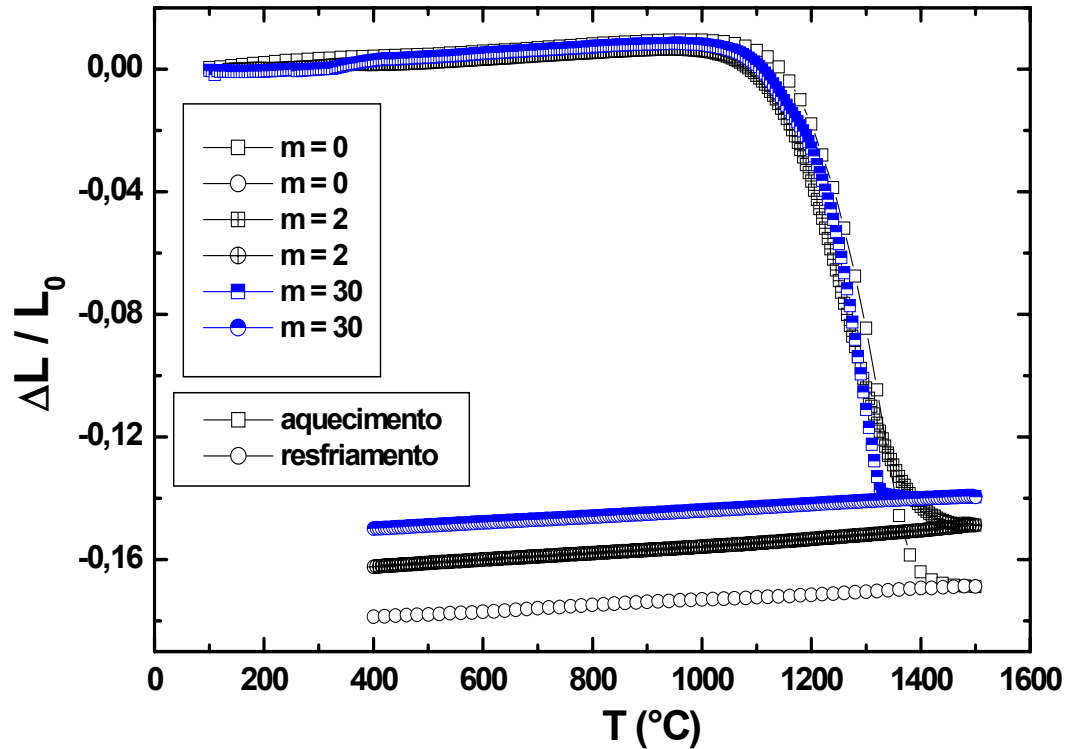


Figura 3.1.5: Análise de dilatometria das amostras ($ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3$) + m mol% MgO (m = 0, 2 e 30).

O início da densificação para todas amostras é em torno de 1100 °C. As amostras apresentaram retração máxima em torno de 1400 °C. As retrações totais das amostras m = 0, 2 e 30 são 17, 15 e 14 %, respectivamente. A figura 3.1.6 mostra a derivada da retração linear em função da temperatura. A temperatura de máxima taxa de densificação para as amostras é de, aproximadamente, 1300 °C e não depende significativamente do teor de magnésia. A temperatura e tempo de sinterização usados, 1350 °C / 0,1 h, foram adotados inicialmente para se evitar a formação de solução sólida entre o óxido de magnésio e o óxido de zircônio.

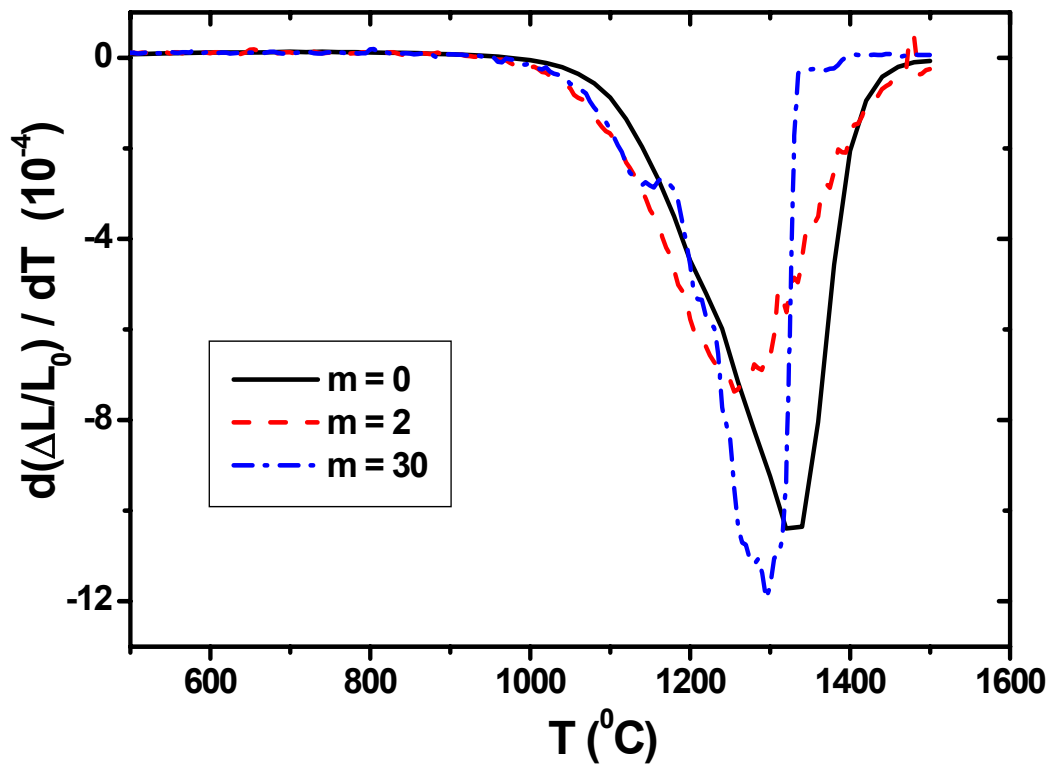


Figura 3.1.6: Derivada da retração linear das amostras ($ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3$) + $m \text{ mol\% } MgO$ ($m=0, 2 \text{ e } 30$).

3.1.5- Difractometria de raios X

A figura 3.1.7 mostra os difratogramas de raios X para as amostras do compósito cerâmico. Pode-se observar as raias de difração da zircônia estabilizada e do óxido de magnésio (para composições acima de 10 mol%) e o aumento da intensidade relativa das raias do óxido de magnésio com a adição deste isolante. Não foram detectadas raias relativas a outras fases do óxido de zircônio, resíduos de nitrato de magnésio ou mesmo de outra fase resultante da reação dos óxidos usados.

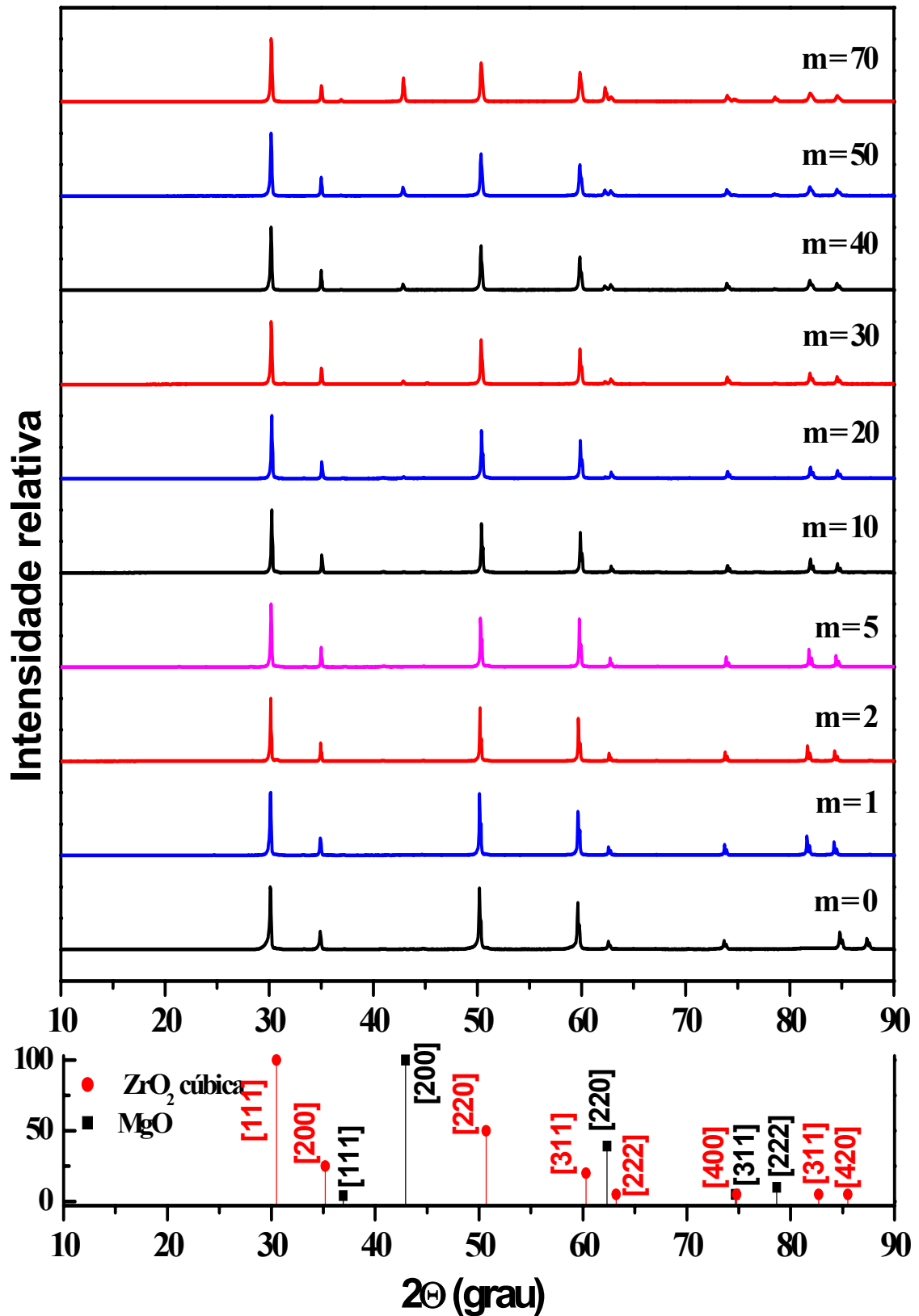


Figura 3.1.7: Difratomogramas de raios X das amostras $(\text{ZrO}_2:8 \text{ mol}\% \text{ Y}_2\text{O}_3) + m \text{ mol}\% \text{ MgO}$. Abaixo: representação das microfichas do catálogo JCPDS para os óxidos de zircônio (30-1468) e óxido de magnésio (45-0946).

O parâmetro de rede da estrutura cristalina (cúbica) da zircônia estabilizada foi calculado a partir de suas raiais de difração de raios X para todas as composições relativas estudadas. Utilizando-se a equação:

$$a = 0,5114 + 0,000283 \cdot x \quad (\text{eq. 3.2})$$

onde x é o teor em mol% de ítria e a é o parâmetro de rede da estrutura cúbica [81]; obteve-se o valor 5,1366 Å para a composição $\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$, concordando com o valor do parâmetro de rede calculado ($5,1378 \pm 0,0057 \text{ Å}$). A figura 3.1.8 mostra a variação do parâmetro de rede da zircônia estabilizada com ítria com a concentração relativa nominal de magnésia e o parâmetro de rede calculado para a solução sólida cúbica de ítria+magnésia e zircônia [82]. Os valores calculados estão em boa concordância com os valores experimentais. Pode ser verificado que o parâmetro de rede da zircônia estabilizada com ítria decai linearmente, atinge um mínimo em aproximadamente 10 mol% MgO, e é praticamente constante para valores mais altos de concentração da fase resistiva. **Este resultado sugere que o limite de solubilidade da magnésia na zircônia estabilizada com ítria é de, aproximadamente, 10 mol% MgO.** Resultados semelhantes já foram reportados, por exemplo, para zircônia estabilizada com ítria com adições de alumina [9,83] e manganês [10].

Esses resultados evidenciam o seguinte: para concentrações relativas de até 10 mol% MgO, uma solução sólida mista de ítria+magnésia estabiliza a estrutura cúbica da zircônia. Para concentrações relativas maiores que 10 mol% MgO o excesso de magnésia forma uma segunda fase caracterizando a formação de um compósito cerâmico de zircônia estabilizada com ítria+magnésia e magnésia. Estes resultados estão de acordo com o diagrama de fases do sistema ternário $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ [24], figura 1.2.

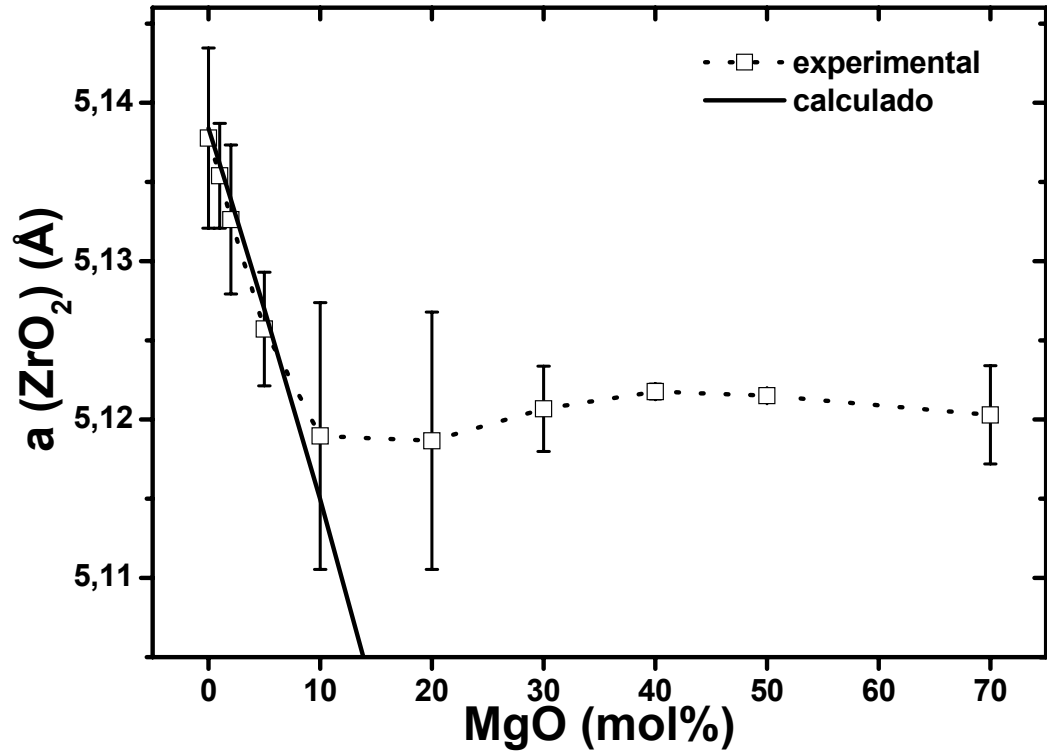


Figura 3.1.8: Valores do parâmetro de rede da zircônia cúbica em função da concentração molar de magnésia e valor calculado do parâmetro de rede para a solução sólida mista [82].

3.1.6- Microscopia eletrônica de varredura

A figura 3.1.9 mostra as micrografias das amostras do compósito ($ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3$) + m mol% MgO. Pode-se observar a alta densidade das amostras, a baixa porosidade intragranular e a maior porosidade intergranular para as altas concentrações relativas de magnésia. O tamanho médio de grão aumenta com a adição de até 10 mol% de magnésia e diminui para valores de concentração relativa acima do limite de solubilidade da magnésia. Os tamanhos médios de grão calculados para as amostras ($ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3$) + m mol% MgO para m = 0, 2, 10 e 30 são $0,46 (\pm 0,19) \mu\text{m}$, $0,69 (\pm 0,30) \mu\text{m}$, $1,6 (\pm 0,78)$ e $0,57 (\pm 0,22) \mu\text{m}$, respectivamente. **Pode-se verificar que a magnésia como segunda fase comporta-se similarmente à alumina inibindo o crescimento de grão da zircônia cúbica [79].**

A dependência da condutividade dos contornos de grão (intergranular) com o tamanho de grão já foi estudada e a principal conclusão é de que a condutividade aumenta com o aumento do tamanho de grão [84-87]. Quanto maior o tamanho de grão de uma cerâmica, menor é a densidade de contornos de grão deste material e, conseqüentemente, menor é a fração de regiões bloqueadoras nos contornos. Em termos da condutividade elétrica medida por meio da espectroscopia de impedância, o crescimento do tamanho de grãos se reflete como uma diminuição da resistência intergranular devido à diminuição da fração de bloqueadores presentes nos contornos de grão. Neste estudo, a variação do tamanho médio de grão não deve interferir significativamente nas propriedades elétricas do compósito pois uma variação de 100% do tamanho médio de grão (na região de $1 \mu\text{m}$) corresponde a uma variação de, aproximadamente, 25% na resistividade elétrica de um bloqueador [87]. Esta conclusão é importante, pois se houvesse uma dependência muito pronunciada da resistividade elétrica com o tamanho médio de grãos das amostras deste trabalho, não poderia ser feita uma correlação entre a resistividade elétrica e a solubilidade de íons Mg^{++} na matriz de zircônia-íttria (cf. seção 3.1.7 adiante).

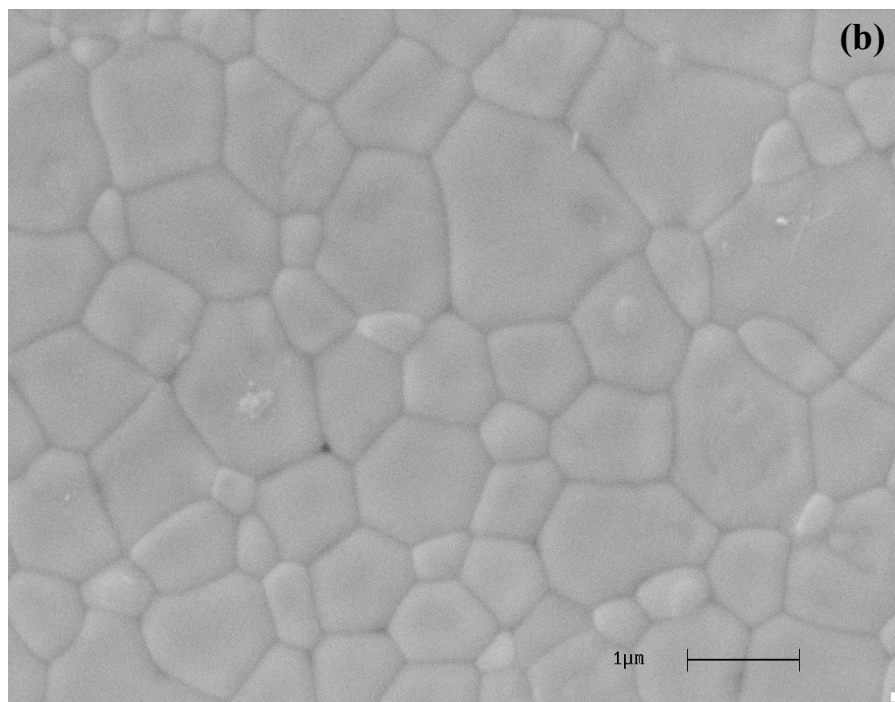
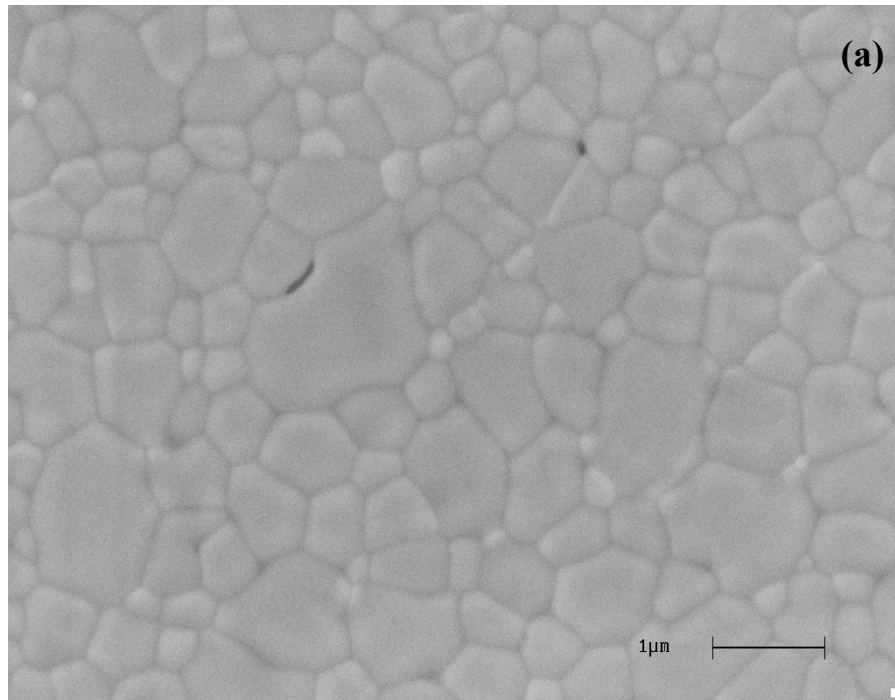


Figura 3.1.9: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras $(\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3) + m \text{ mol\% MgO}$, para $m = 0$ (a), 2 (b), 10 (c) e 30 (d).

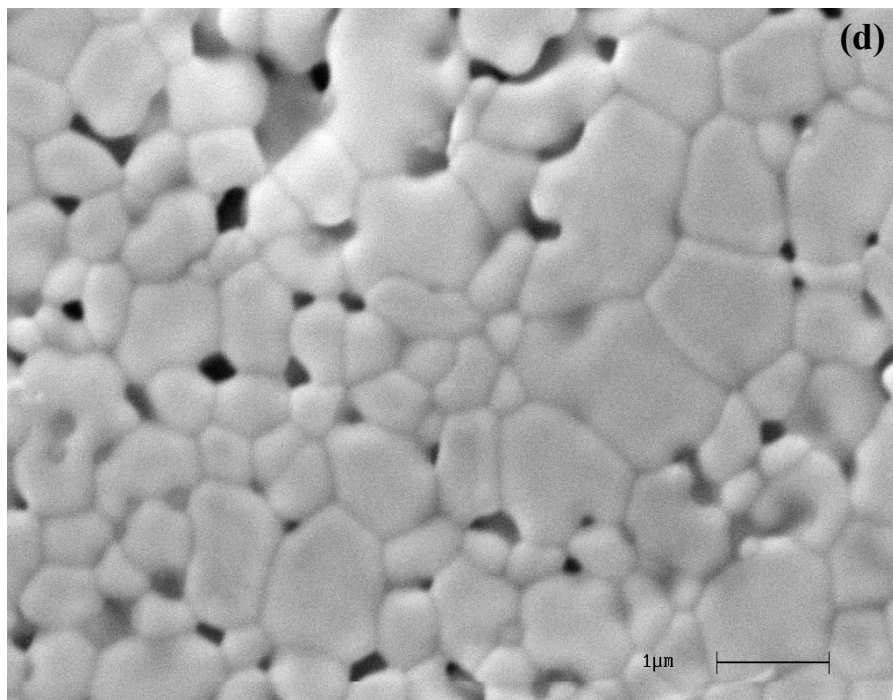
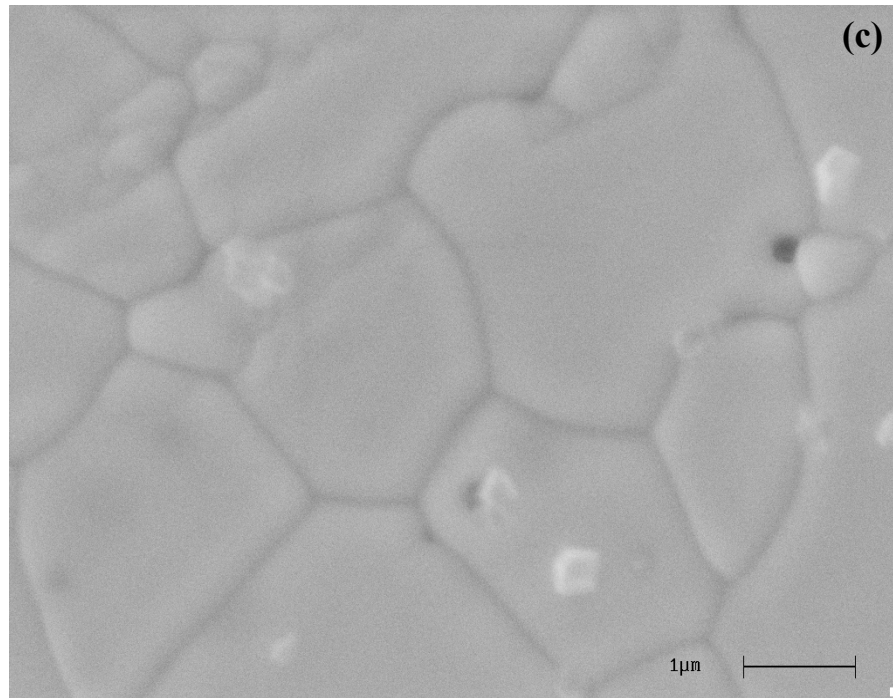
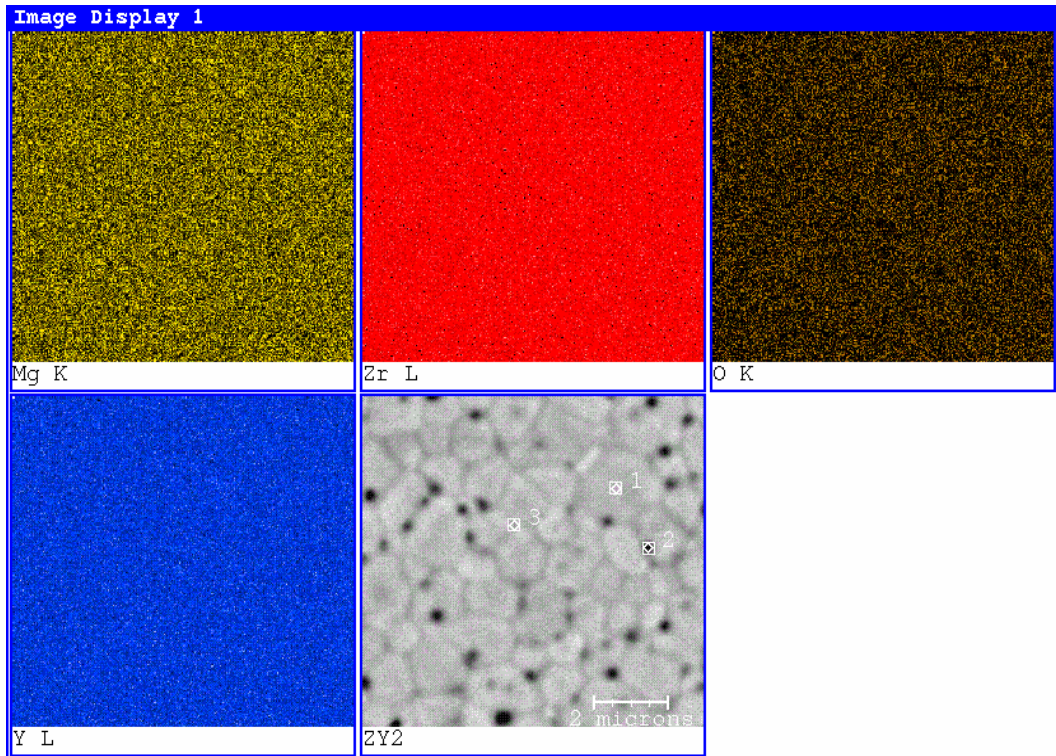


Figura 3.1.9 (cont.): Micrografias eletrônicas de varredura das amostras $(\text{ZrO}_2:8 \text{ mol}\% \text{ Y}_2\text{O}_3) + m \text{ mol}\% \text{ MgO}$, para $m = 0$ (a), 2 (b), 10 (c) e 30 (d).

As figuras 3.1.10 (a), (b) e (c) mostram os mapas de raios X para os elementos Zr, Y, Mg e O para as amostras do composto cerâmico e os respectivos espectros de energia dispersiva para diferentes regiões de cada micrografia. Observa-se que as

contagens obtidas nos mapas de raios X e nos espectros de energia dispersiva para o elemento Mg estão de acordo com o esperado. Para as concentrações relativas de 2 e 10 mol% MgO (próximas ao limite de solubilidade) não há clara distinção dos valores das contagens do elemento Mg para regiões intragranulares e intergranulares. Para a concentração relativa de 30 mol% MgO, acima do limite de solubilidade da magnésia, observa-se uma maior contagem do elemento Mg em regiões intergranulares, indicando a saturação da solubilidade da magnésia na zircônia-ítria.



324 FS

- zy2m1_point3 contorno de grão
- zy2m1_point2 poro
- zy2m1_point1 grão

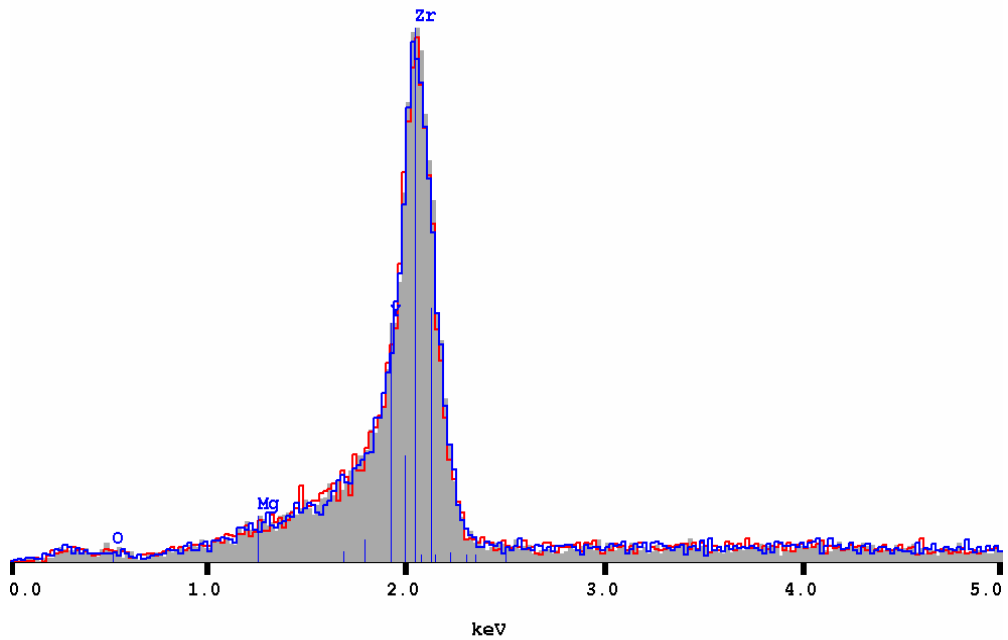
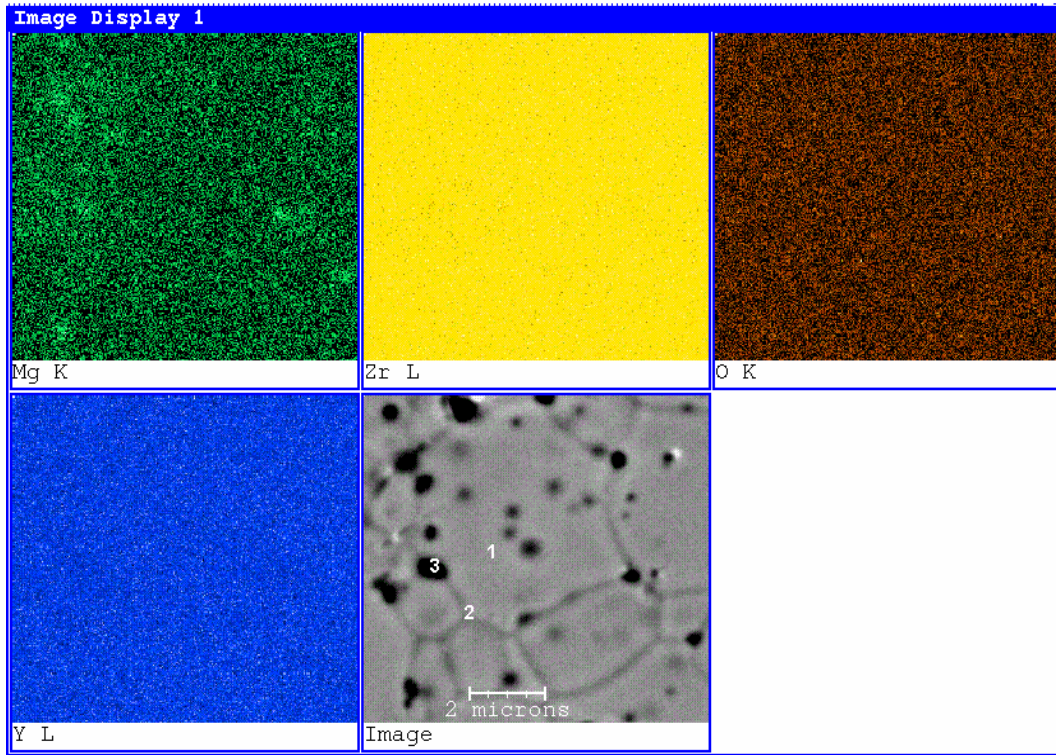


Figura 3.1.10 (a): Mapas de raios X e espectros de energia dispersiva para as amostras $(ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3) + m \text{ mol\% } MgO$, para $m = 2$.



331 FS

- zy10ml 1 Grao
- zy10ml 2 Contorno
- zy10ml 3 Poro

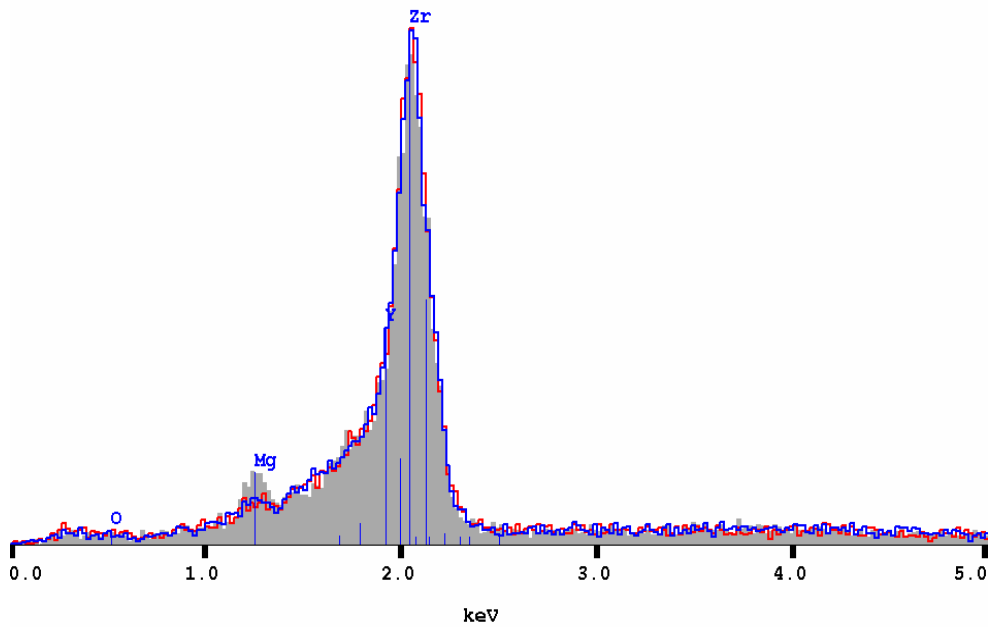
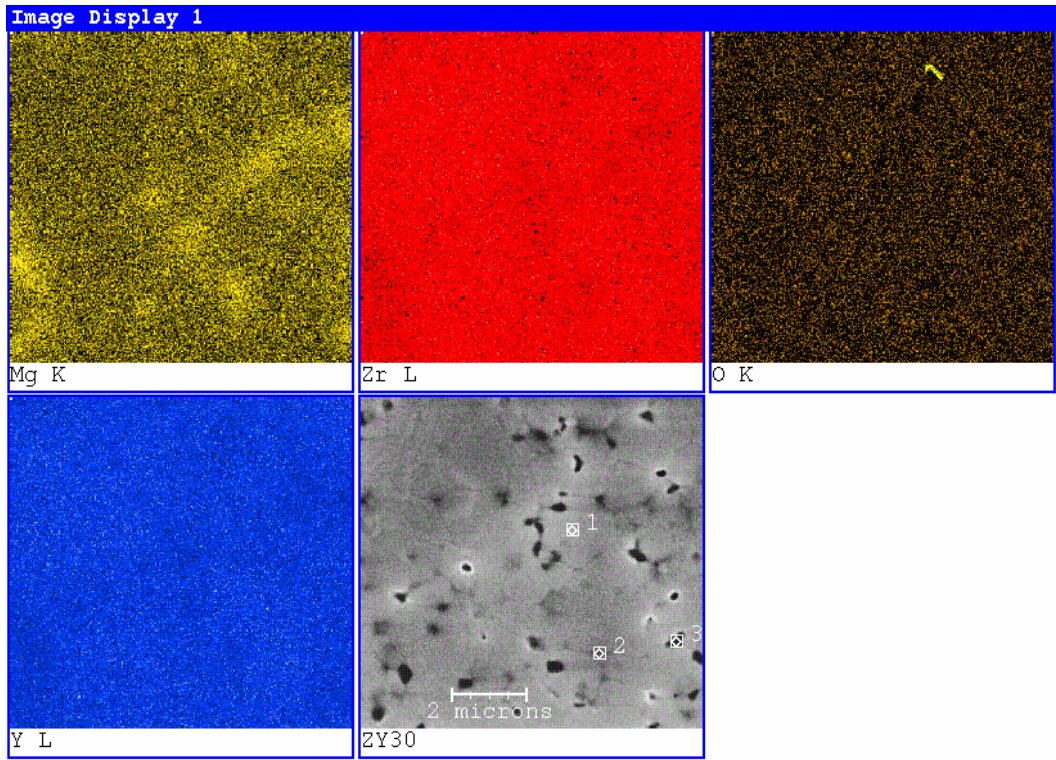


Figura 3.1.10 (b): Mapas de raios X e espectros de energia dispersiva para as amostras $(\text{ZrO}_2:8 \text{ mol}\% \text{ Y}_2\text{O}_3) + m \text{ mol}\% \text{ MgO}$, para $m = 10$.



305 FS

- zy30ml 2 Contorno
- zy30ml 1 Grao
- zy30ml 3 Poro

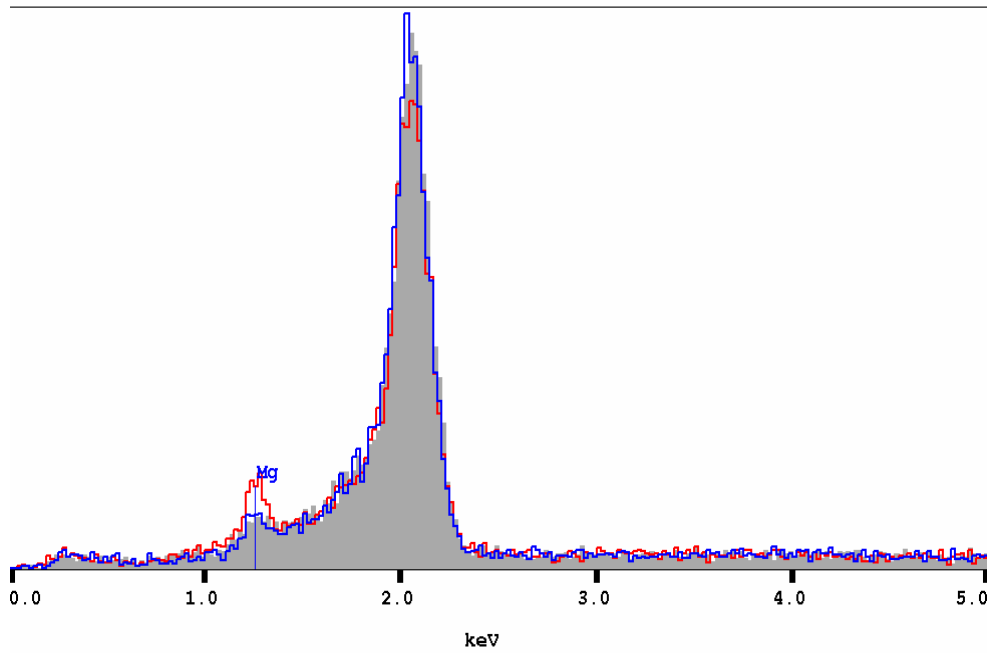


Figura 3.1.10 (c): Mapas de raios X e espectros de energia dispersiva para as amostras $(ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3) + m \text{ mol\% } MgO$, para $m = 30$.

3.1.7- Espectroscopia de impedância

A figura 3.1.11 mostra os diagramas de impedância para as amostras de $(\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3) + m \text{ mol\% MgO}$ medidos a $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Estes diagramas confirmam que a adição de magnésia pode ser analisada em termos de dois estágios. Os diagramas das amostras com concentração relativa de até 5 mol\% MgO —figuras 3.1.11 (a), (b) e (c)— mostram dois semicírculos bem definidos; um em altas frequências, relacionado às propriedades intragranulares, e outro em baixas frequências, relacionado às propriedades intergranulares [42]. Os diagramas de impedância das amostras com concentração relativa acima do limite de solubilidade da magnésia — 10 mol\% MgO e acima, figura 3.1.11 (d)-(g)— mostram uma variação da forma dos diagramas: observa-se um aumento mais acentuado no semicírculo de alta frequência e uma crescente superposição entre os semicírculos de baixa e alta frequência com a adição da fase isolante. A amostra com concentração relativa de 70 mol\% MgO —figura 3.1.11 (g)— mostra uma completa superposição entre os dois semicírculos observados e uma distorção na região de altas frequências; uma análise detalhada dos pontos experimentais de alta frequência do diagrama de impedância mostraram que este diagrama —figura 3.1.11 (g)— é melhor deconvoluído considerando-se a presença de dois semicírculos: um menor na região de altas frequências e um maior na região de baixas frequências.

Estes resultados não estão de acordo com os resultados usualmente obtidos em estudos dos efeitos de bloqueio da condução via vacâncias de oxigênio em eletrólitos sólidos de zircônia estabilizada com ítria [62]. Diagramas de impedância de amostras de zircônia-ítria com adições controladas de segundas fases isolantes (como alumina [88]) ou defeitos microestruturais (como poros [62]) mostram um aumento mais acentuado nos valores das componentes real e imaginária do semicírculo de baixas frequências em relação ao semicírculo na região de altas frequências. Este aumento do semicírculo de baixas frequências caracteriza o efeito de bloqueio dos portadores de carga, e é proporcional à concentração do bloqueador. Análises mais rigorosas dos dados de espectroscopia de impedância das cerâmicas estudadas levaram à deconvolução de três semicírculos nos diagramas das amostras com concentrações relativas da fase isolante de 10 mol\% e acima —um semicírculo de altas frequências (HF) relacionado à zircônia

estabilizada, um semicírculo de frequências intermediárias (IF) relacionado ao óxido de magnésio e um semicírculo de baixas frequências (LF) relacionado aos contornos de grão. Mesmo com a presença de poros em amostras com altas concentrações da fase resistiva, a contribuição destes nos diagramas de impedância não foi levada em consideração, pois podemos supor que o bloqueio devido a presença da magnésia deve ser predominante. Não foi possível resolver o semicírculo IF para concentrações abaixo de 10 mol% MgO. Também não foi possível resolver o semicírculo LF para a amostra de 70 mol% MgO.

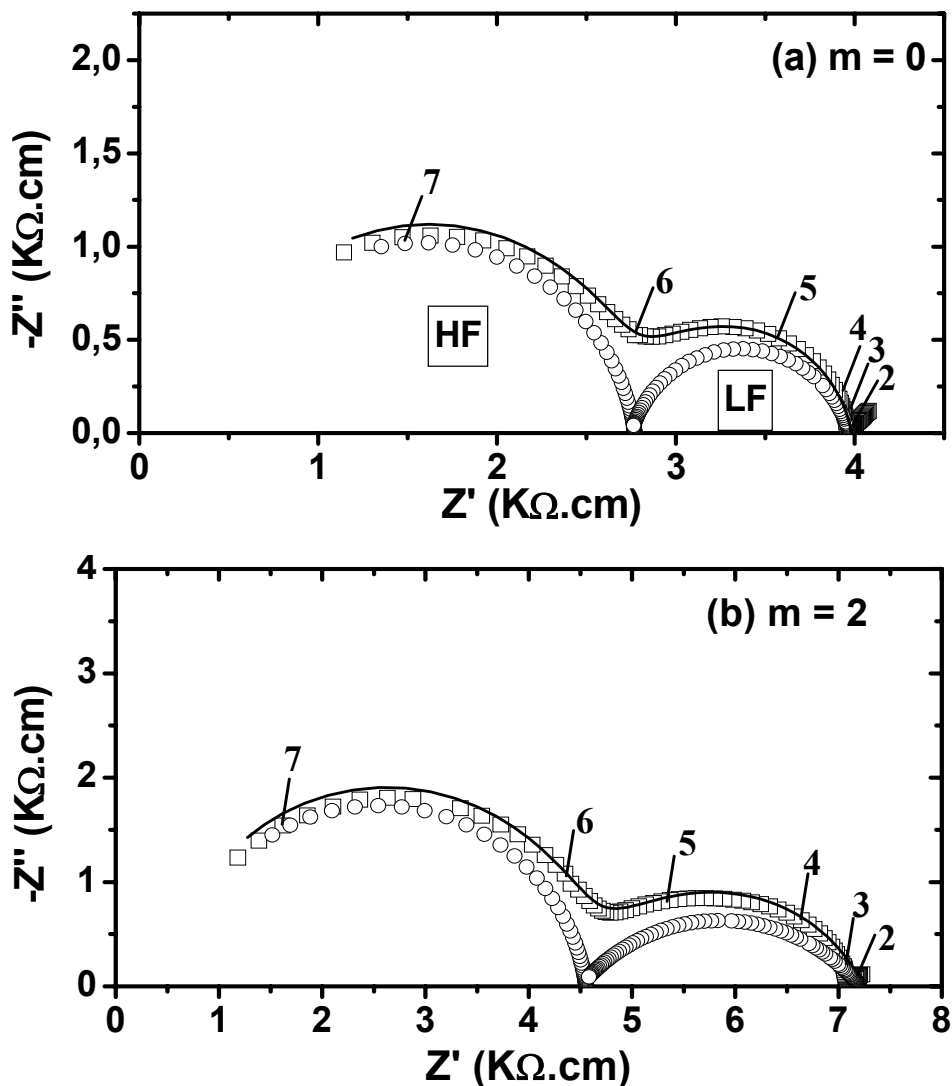


Figura 3.1.11: Diagramas de impedância das amostras de $(ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3) + m \text{ mol\% } MgO$, para $m = 0$ (a), 2 (b), 5 (c), 10 (d), 30 (e), 50 (f) e 70 (g) medidos a $450 \text{ }^\circ\text{C}$. \square representam os diagramas experimentais, $—$ os diagramas ajustados e \circ os semicírculos resolvidos.

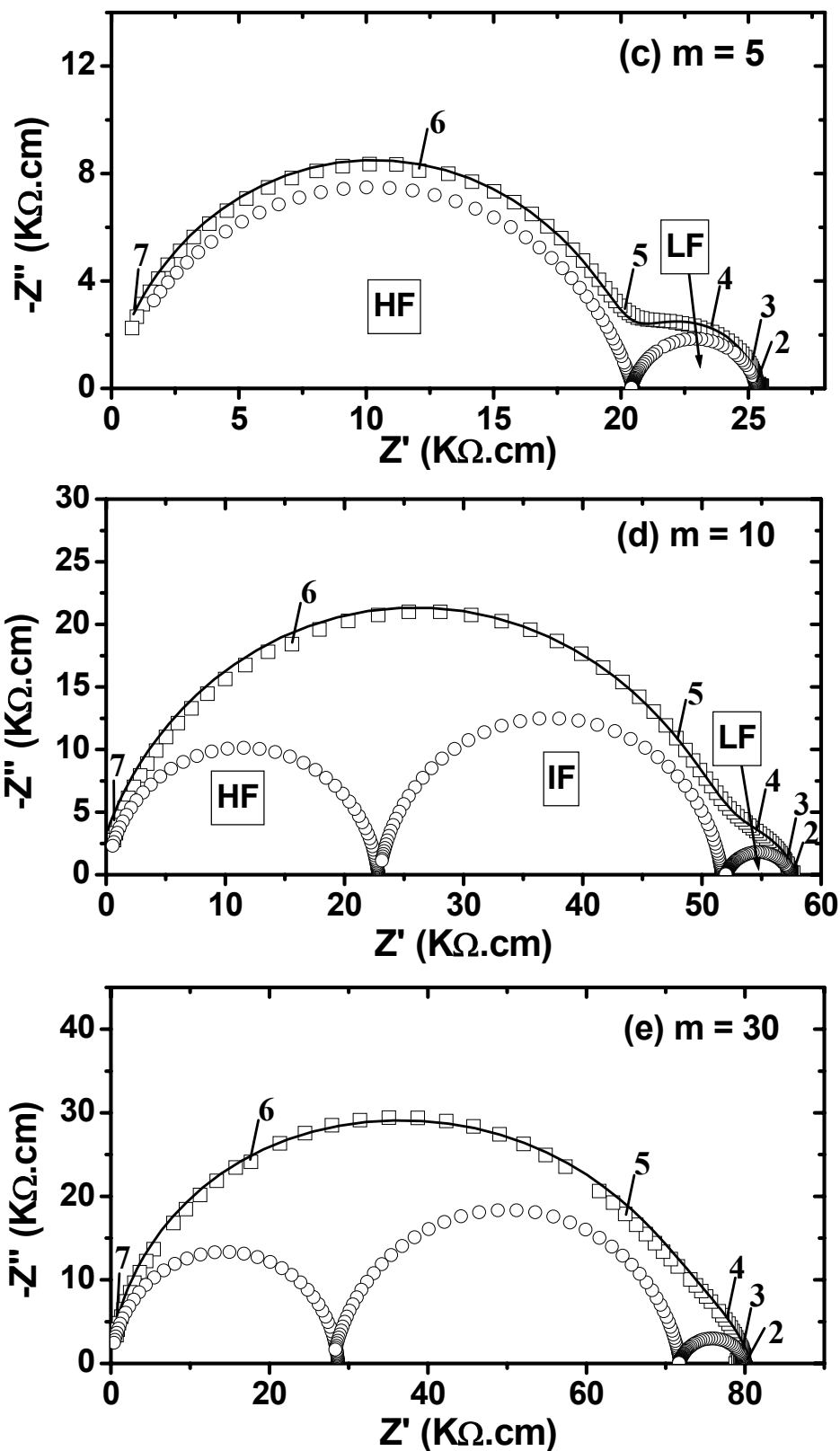


Figura 3.1.11 (cont.): Diagramas de impedância das amostras de $(\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3) + m \text{ mol\% MgO}$, para $m = 0$ (a), 2 (b), 5 (c), 10 (d), 30 (e), 50 (f) e 70 (g) medidos a 450 °C. \square representam os diagramas experimentais, — os diagramas ajustados e \circ os semicírculos resolvidos.

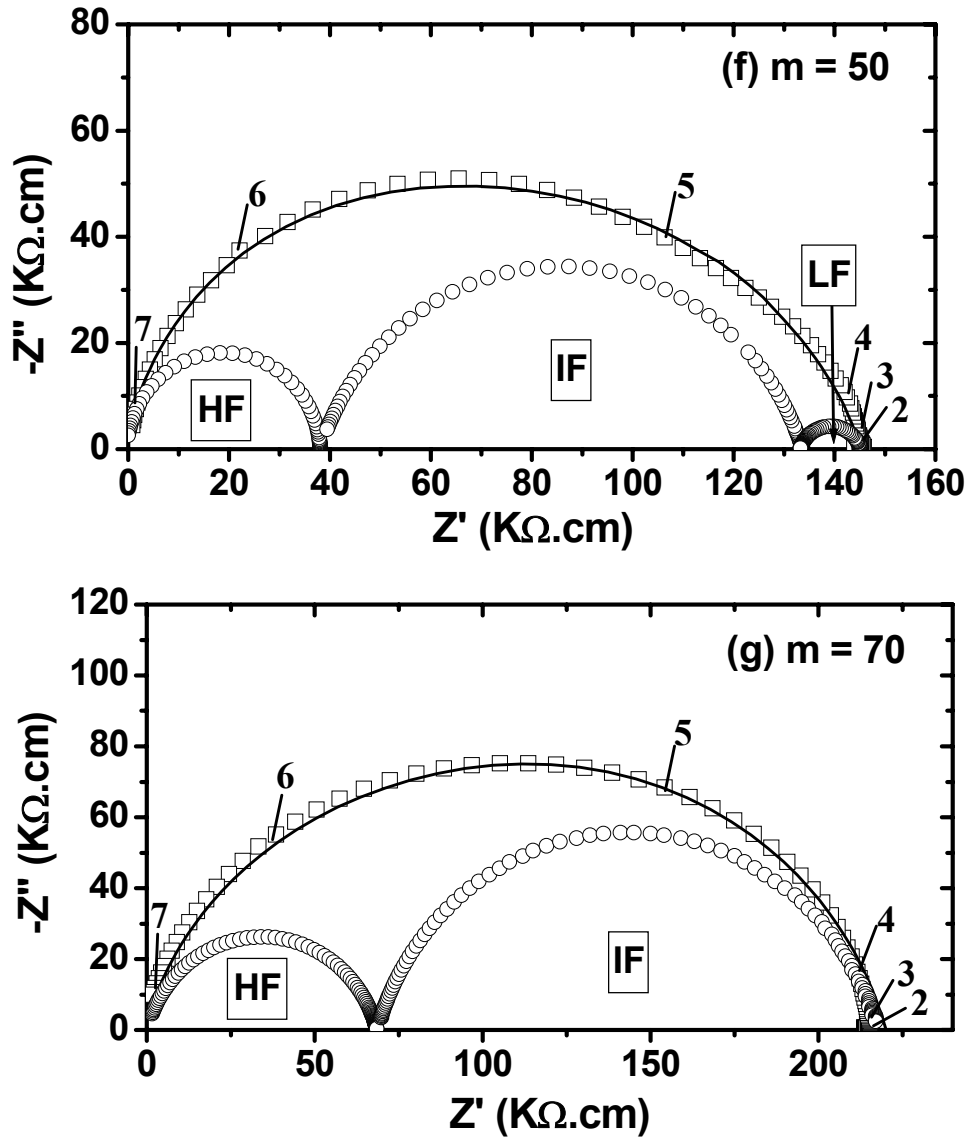


Figura 3.1.11(cont.): Diagramas de impedância das amostras de $(\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3) + m \text{ mol\% } \text{MgO}$, para $m = 0$ (a), 2 (b), 5 (c), 10 (d), 30 (e), 50 (f) e 70 (g) medidos a $450 \text{ }^\circ\text{C}$. \square representam os diagramas experimentais, — os diagramas ajustados e \circ os semicírculos resolvidos.

As figuras 3.1.12 (a) e (b) mostram a variação da diferença do módulo da impedância experimental e ajustada em função da frequência para os modelos considerando dois e três semicírculos para o diagrama da amostra de concentração 10 mol% MgO —figura 3.1.11 (d)— e um e dois semicírculos para o diagrama da amostras de concentração 70 mol% MgO —figura 3.1.11 (g), respectivamente. Pode-se observar que os ajustes considerando a presença de um semicírculo de frequências intermediárias (IF) têm menor dispersão em relação ao modelo considerando apenas dois semicírculos.

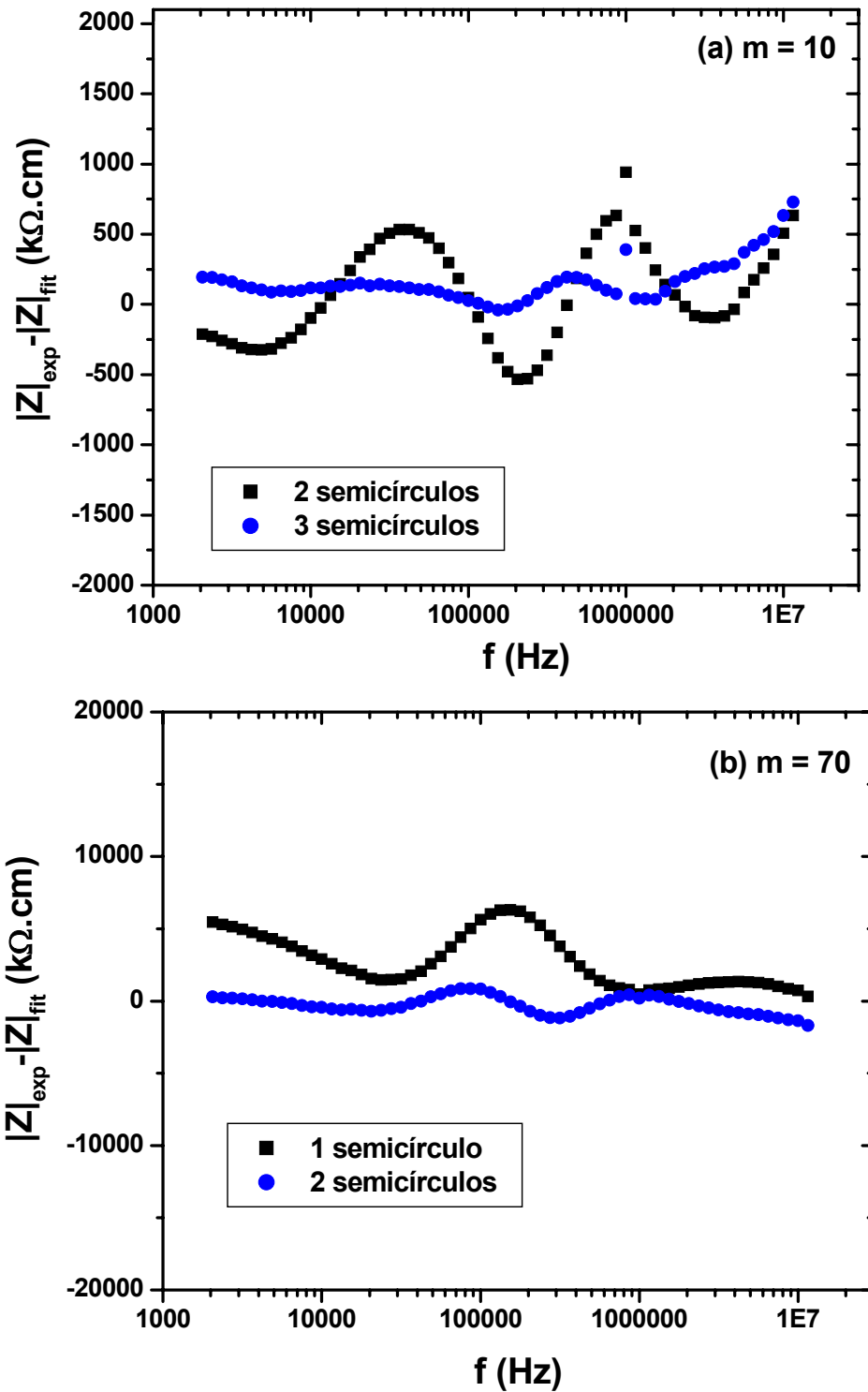


Figura 3.1.12: Diferença do módulo da impedância experimental e ajustada em função da frequência para as amostras de $(\text{ZrO}_2:8 \text{ mol}\% \text{ Y}_2\text{O}_3) + m \text{ mol}\% \text{ MgO}$, para $m = 10$ (a) e 70 (b), a $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

Além dos argumentos matemáticos apresentados anteriormente sobre os ajustes dos diagramas considerando-se três semicírculos, outra razão para se justificar o modelo

adotado é a coerência do comportamento dos parâmetros obtidos a partir dos ajustes dos diagramas (resistividade elétrica, frequência característica e constante dielétrica; cf. figuras 3.1.13-3.1.19 a seguir) com o teor da fase isolante. Mesmo não tendo sido identificada a raia de difração da magnésia para a concentração de 10 mol% foi possível detectar a presença dessa fase através da espectroscopia de impedância (cf. figura 3.1.7). **Portanto, através da resolução do semicírculo relativo ao bloqueio da magnésia (IF), para as concentrações acima do limite de solubilidade da magnésia na zircônia (10 mol%) foi possível determinar por meio da espectroscopia de impedância a presença da fase isolante não solubilizada na matriz. Estes resultados mostram que a espectroscopia de impedância pode ser usada como uma técnica complementar no estudo do limite de solubilidade em cerâmicas.**

A figura 3.1.13 mostra a variação das componentes da resistividade elétrica (semicírculos HF, IF, LF e total) das amostras ($\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$) + m mol% MgO com a adição da fase isolante, na temperatura de 450 °C. A adição de magnésia aumenta a resistividade elétrica total, intragranular e intergranular do compósito cerâmico e duas faixas de concentração relativa podem ser analisadas. Para concentrações de até 5 mol% MgO é observado um aumento acentuado na resistividade elétrica intragranular e intergranular com o aumento do teor de MgO. Este efeito pode ser explicado pela degradação da condutividade elétrica em amostras com concentrações mais altas dos óxidos estabilizantes do que a concentração otimizada (“*overdoping*”); a zircônia cúbica exibe um valor máximo de condutividade elétrica para concentrações de estabilizante na vizinhança da fronteira do diagrama de fases rica em zircônia da fase cúbica e, acima destas concentrações, a interação entre os defeitos causa um aumento na energia de ativação e uma respectiva diminuição da condutividade elétrica [14]. No presente estudo a composição inicial da zircônia cúbica ($\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$) tem suas propriedades elétricas otimizadas e a adição de óxido de magnésio causa uma rápida degradação de sua condutividade elétrica. O aumento da resistividade elétrica intergranular também pode ser devido à presença de pequenas quantidades da fase isolante nos contornos de grão.

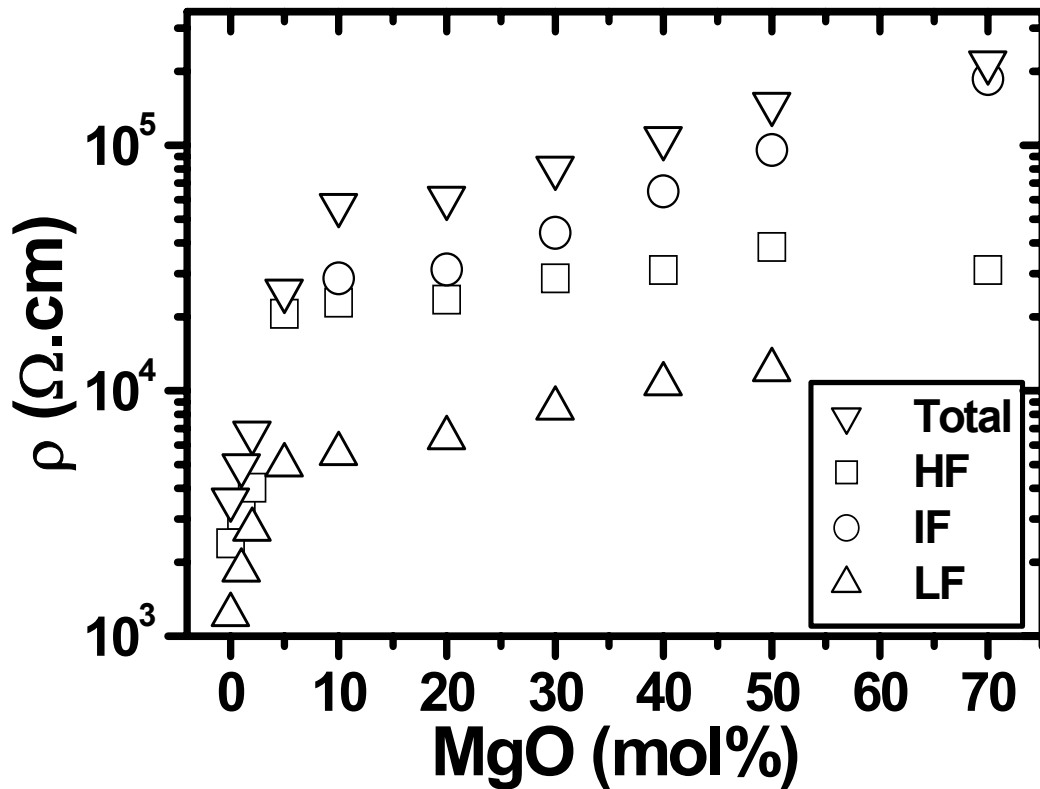


Figura 3.1.13: Resistividade elétrica das amostras de $(\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3) + m \text{ mol\% } \text{MgO}$ em função do teor molar de MgO a $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

O aumento da resistividade elétrica das amostras com concentração relativa nominal igual e maior que 10 mol% MgO é menos acentuado, e o semicírculo relacionado à magnésia (semicírculo IF) é o principal responsável pelo aumento da resistividade elétrica total. Os aumentos da resistividade da zircônia estabilizada (semicírculo HF) e do contorno de grão (semicírculo LF) são menos significativos. A variação da resistividade elétrica total para concentrações acima de 10 mol% MgO tem comportamento de um composto metal-isolante. A ausência de uma grande variação da resistividade elétrica, na região de concentrações relativas acima do limite de solubilidade da magnésia, indica que o sistema não atingiu o limite de percolação da magnésia nas concentrações estudadas.

A figura 3.1.14 mostra o logaritmo da condutividade elétrica da zircônia estabilizada (HF) e total em função da fração volumétrica da zircônia estabilizada para as concentrações acima do limite de solubilidade da magnésia. Tanto a condutividade total como a condutividade HF estão em bom acordo com as retas ajustadas pela lei de

Archie. Os valores obtidos dos expoentes críticos ($t = 1,5$ para condutividade HF e $1,9$ para a condutividade total) estão dentro da faixa de universalidade destes expoentes (entre $1,65$ e 2). A partir destes resultados, foi possível verificar que o aumento da resistividade intragranular da zircônia estabilizada (semicírculo HF) também está relacionado com a diminuição da fração volumétrica da fase condutora com a adição da fase resistiva; este efeito já foi observado na zircônia estabilizada com adição de alumina ou poros [55]. O aumento da concentração da fase resistiva aumenta o caminho médio dos íons de oxigênio aumentando a resistência ao transporte dos portadores de carga.

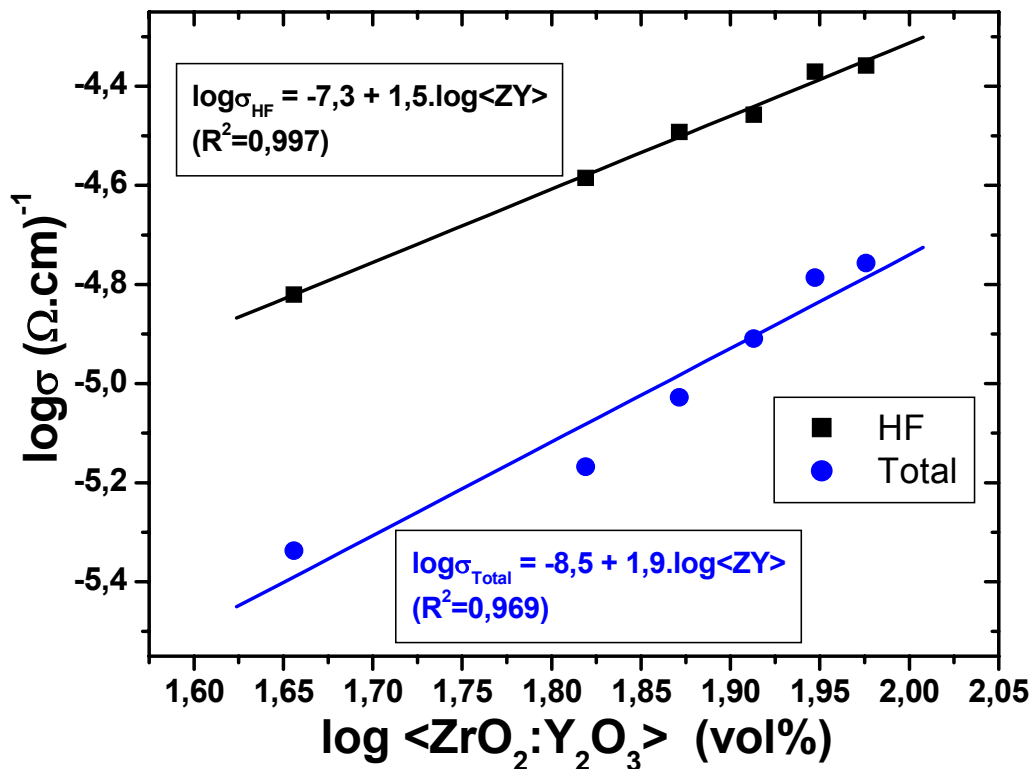


Figura 3.1.14: Condutividade elétrica em função da fração volumétrica de zircônia estabilizada e retas ajustadas.

A partir dos valores de condutividade inter e intragranular foi calculado o parâmetro α_R , denominado fator de bloqueio. O fator de bloqueio é definido pela razão da condutividade total em relação à condutividade intergranular e é proporcional ao número de portadores de carga bloqueados e à área de superfície dos bloqueadores [62,55]. Como argumento adicional ao modelo adotado, considerando a presença de

uma relaxação em frequências intermediárias correspondente ao bloqueio devido à presença da magnésia como segunda fase (acima de 10 mol% MgO) no compósito ($ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3$) + m mol% MgO, a figura 3.1.15 mostra a variação do fator de bloqueio (α_R) com o teor da fase resistiva para os modelos de dois e três semicírculos. Em ambos os modelos o fator de bloqueio aumenta inicialmente com a adição de magnésia. Para o modelo de 2 semicírculos, acima da solubilidade da magnésia (10 mol%), o fator de bloqueio decresce rapidamente e permanece constante para as demais concentrações. O modelo de três semicírculos mostra o aumento do fator de bloqueio com a adição da fase resistiva para as concentrações acima do limite de solubilidade do MgO; este comportamento é coerente com o aumento do bloqueio dos portadores de carga com o aumento da concentração de bloqueadores e está de acordo com os resultados já observados em compósitos zircônia estabilizada – alumina [54].

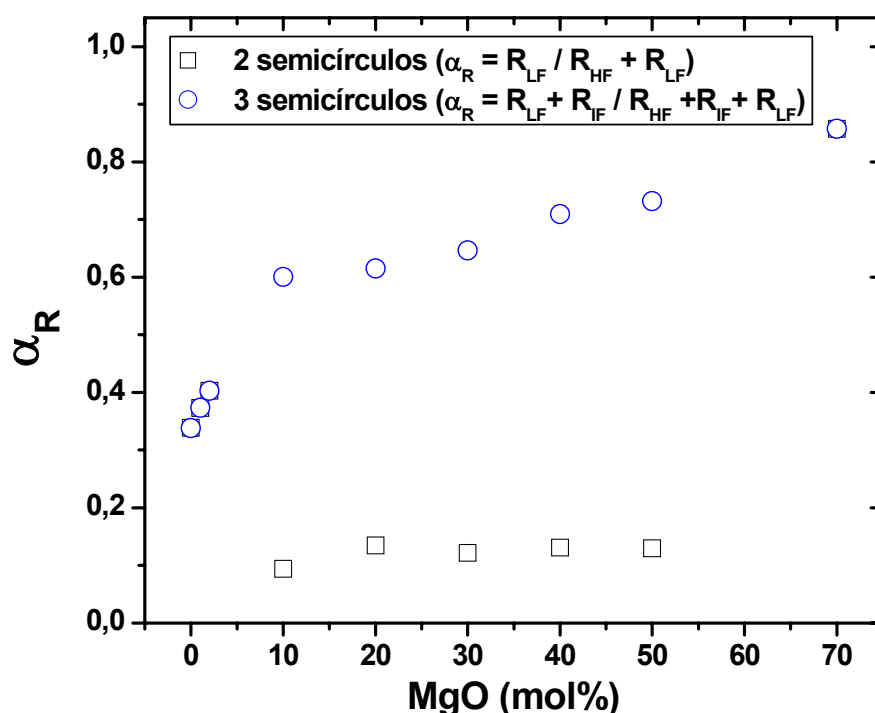


Figura 3.1.15: Fator de bloqueio em função do teor de MgO para os modelos de dois e três semicírculos.

As energias de ativação térmica para a condução elétrica foram calculadas por meio de gráficos tipo Arrhenius. A figura 3.1.16 mostra os gráficos tipo Arrhenius para a condutividade elétrica para quatro composições estudadas.

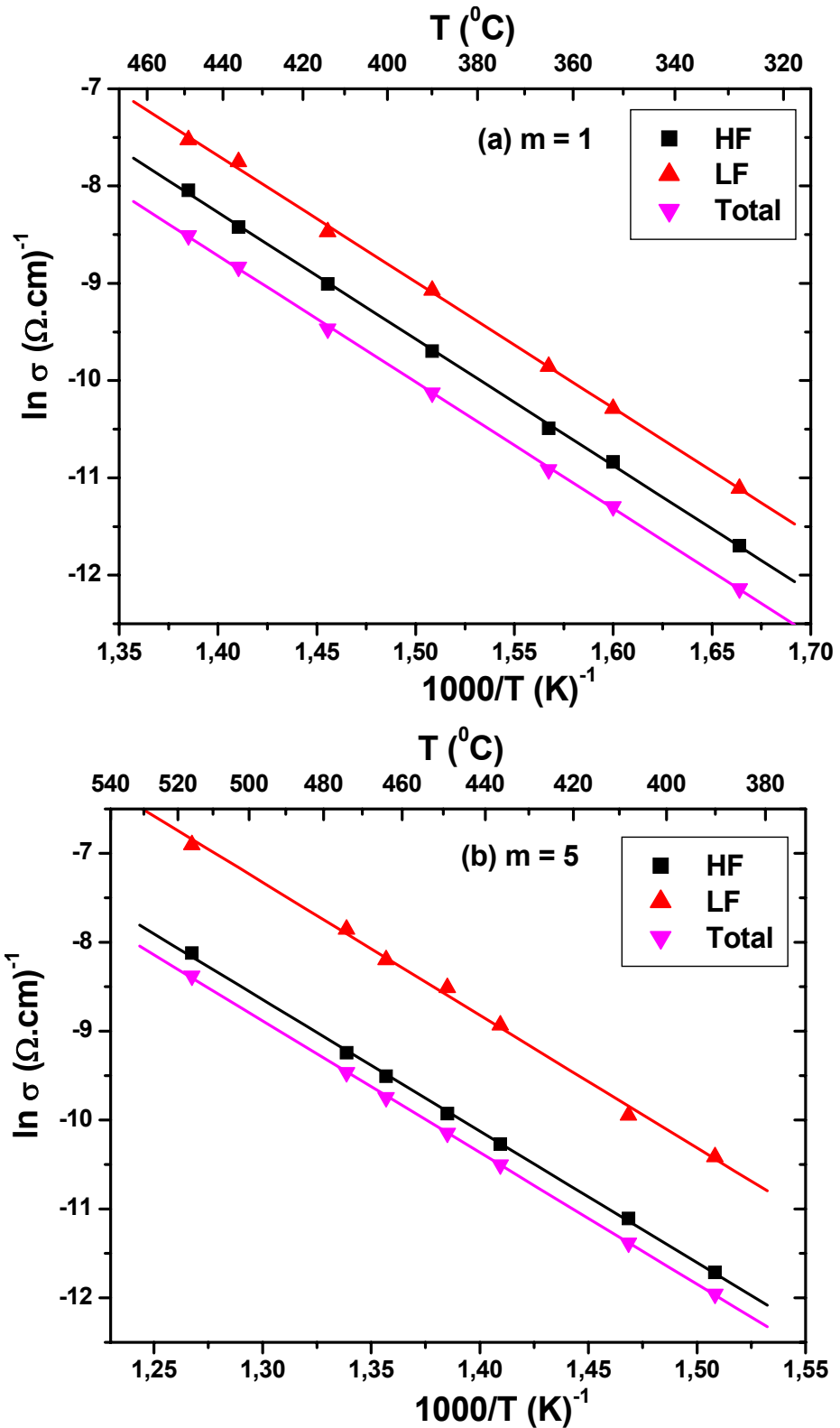


Figura 3.1.16: Gráficos de Arrhenius para as componentes da condutividade elétrica das amostras de $(\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3) + m \text{ mol\% } \text{MgO}$, $m = 1$ (a), 5 (b), 10 (c) e 40 (d).

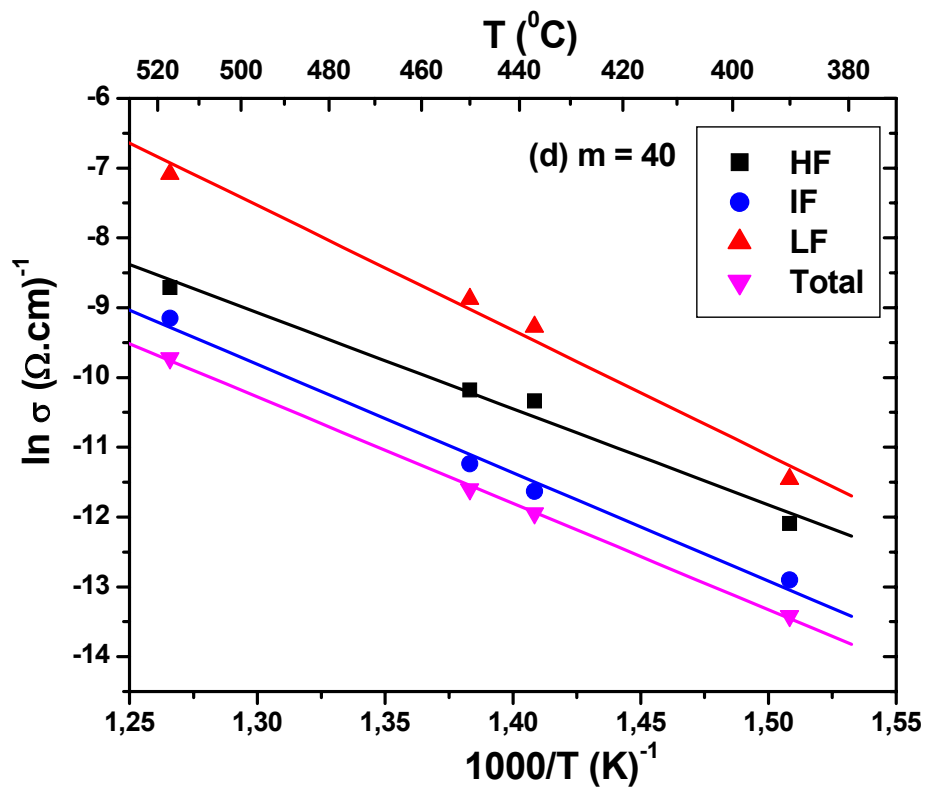
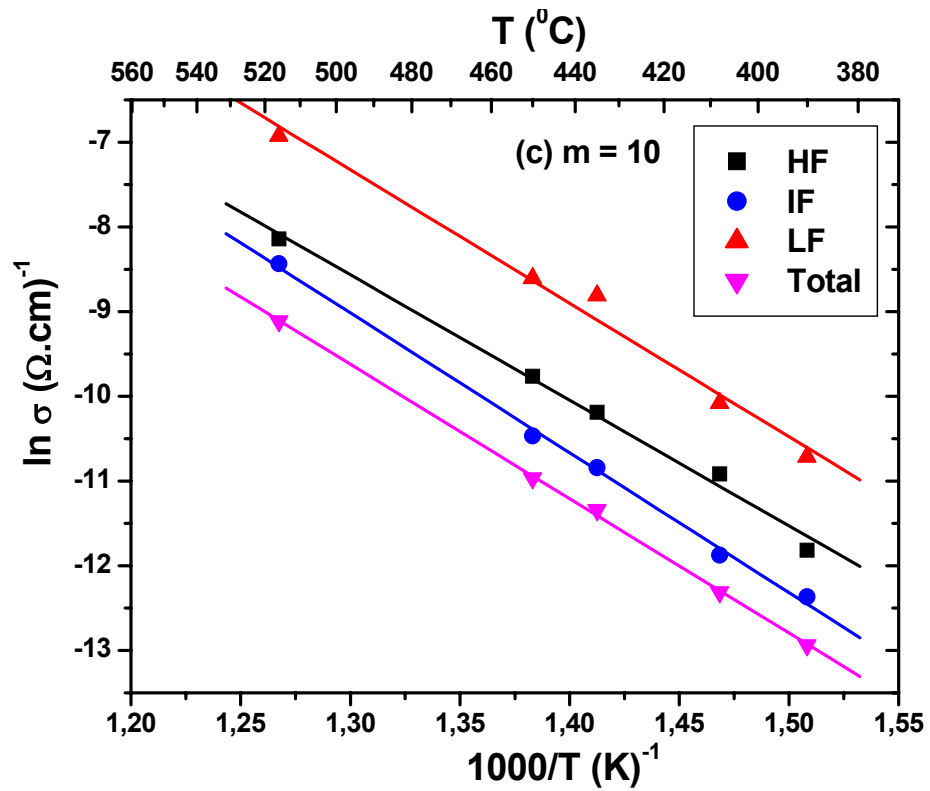


Figura 3.1.16 (cont.): Gráficos de Arrhenius para as componentes da condutividade elétrica das amostras de $(\text{ZrO}_2:8 \text{ mol}\% \text{ Y}_2\text{O}_3) + m \text{ mol}\% \text{ MgO}$, $m = 1$ (a), 5 (b), 10 (c) e 40 (d).

Os valores médios de energia de ativação, levando em conta todas as composições estudadas, para os semicírculos de altas frequências (relacionados à zircônia cúbica), de frequências intermediárias (relacionados à magnésia) e baixas frequências (relacionados aos contornos de grão) são: $E_{HF} = 1,15 (\pm 0,09)$ eV, $E_{IF} = 1,38 (\pm 0,10)$ eV e $E_{LF} = 1,28 (\pm 0,16)$ eV, respectivamente. Os valores obtidos para a zircônia cúbica estão de acordo com os valores estabelecidos [80]. Os valores da energia de ativação para o bloqueio devido à magnésia e aos contornos de grão (semicírculos IF e LF) são mais altos, mas dentro dos limites aceitos para condução iônica de íons oxigênio, e reforçam a suposição de que os diferentes bloqueadores (segundas fases ou defeitos microestruturais) têm comportamento elétrico similar [55]. O pequeno desvio dos valores de energia de ativação são também uma indicação de que o procedimento de deconvolução dos diagramas de impedância (modelo de três semicírculos) está correto.

A figura 3.1.17 mostra valores de energia de ativação para a condutividade elétrica total em função do teor da fase isolante. Mesmo considerando-se a média das energias de ativação para todas as composições, foi observado um aumento da energia de ativação para as composições abaixo do limite de solubilidade da magnésio ($m < 10$ mol%). Para as concentrações acima do limite de solubilidade, a incerteza dos valores calculados aumenta e os valores, aparentemente, não dependem da concentração da fase isolante. Este aumento da energia de ativação para adições de até 10 mol% MgO é coerente pois a solubilização da magnésia na matriz de zircônia ítria aumenta a concentração defeitos causando uma interação entre os defeitos formados. Esta interação entre os defeitos (e complexos de defeitos), causa um aumento da energia necessária para a ativação térmica do processo de transporte dos portadores de carga.

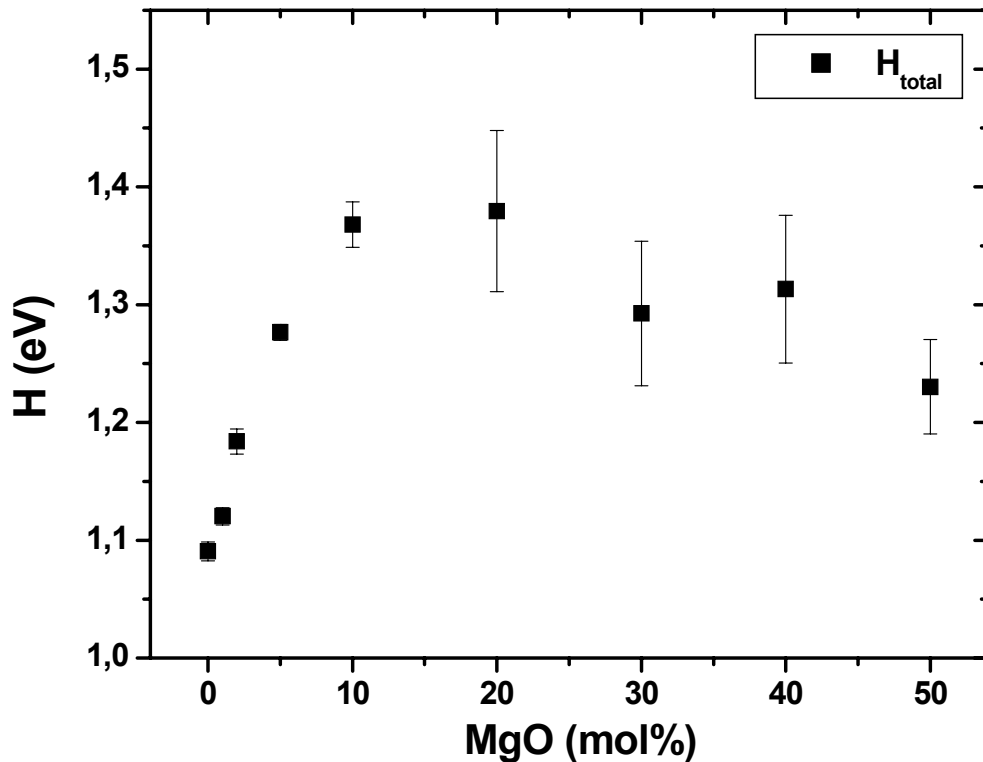


Figura 3.1.17: Energia de ativação para condutividade elétrica total em função do teor de magnésia das amostras de $(ZrO_2:8 \text{ mol}\% Y_2O_3) + m \text{ mol}\% MgO$.

Outro parâmetro importante em um diagrama de impedância é a frequência característica —a frequência de máximo de um semicírculo (f_0). Este parâmetro pode ser usado como um “identificador” do tipo de fenômeno de relaxação pois ele é proporcional ao inverso da constante de tempo associada ao fenômeno que está sendo detectado [58]. A figura 3.1.18 mostra os valores da frequência característica dos três semicírculos em função do teor de magnésia, medidos a 450 °C. Os valores da frequência de relaxação dos semicírculos HF e LF têm comportamento semelhante; inicialmente uma diminuição, e aproximadamente constante^{†††} para valores de concentração relativa acima do limite de solubilidade da magnésia no sistema estudado, exibindo um comportamento análogo ao observado no parâmetro de rede (figura 3.1.8). O valor da frequência de relaxação do semicírculo IF é aproximadamente constante na faixa de composição na qual foi detectado. Estes resultados reafirmam que os diferentes componentes do sistema composto zircônia estabilizada com ítria+magnésia e óxido de

^{†††} Como a dependência é logarítmica, este resultado sugere a possibilidade de análise, por espectroscopia de impedância, de segregação de segunda fase.

magnésio podem ser estudados separadamente, usando-se a espectroscopia de impedância, apesar da pequena diferença entre suas frequências características de relaxação.

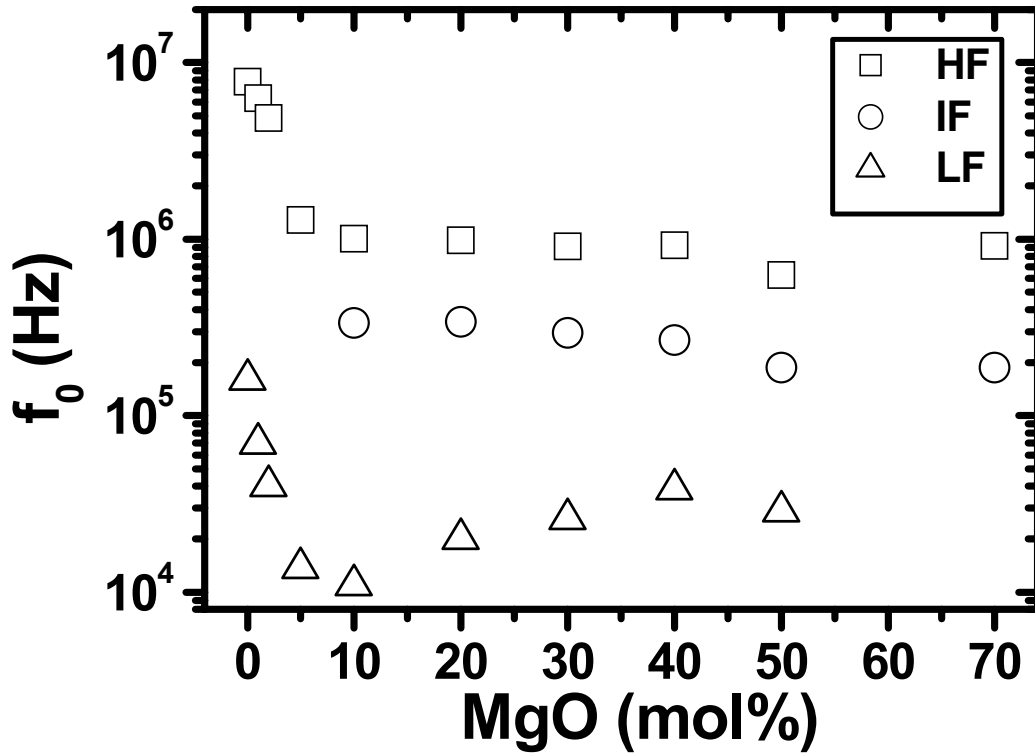


Figura 3.1.18: Frequências características das amostras de (ZrO₂:8 mol% Y₂O₃) + m mol% MgO em função do teor molar de MgO a 450 °C.

Os valores das constantes dielétricas foram determinados usando os parâmetros obtidos nos diagramas de impedância de acordo com as seguintes equações:

$$\omega_0 \cdot R \cdot C = 1 \quad (\text{eq. 3.3})$$

$$\varepsilon = (l/S) \cdot (C/\varepsilon_0) \quad (\text{eq. 3.4})$$

onde: ω_0 é a frequência angular de relaxação, R a resistividade elétrica, C a capacitância específica, ε a constante dielétrica, ε_0 a constante dielétrica do vácuo (8.8542×10^{-14} F.cm⁻¹), S a área do eletrodo e l a espessura da amostra. A figura 3.1.19 mostra a variação da constante dielétrica com a adição de magnésia para a zircônia cúbica (semicírculo HF), magnésia (semicírculo IF) e contorno de grão (semicírculo LF) a 450 °C. Os valores da constante dielétrica da zircônia estabilizada são praticamente constantes na faixa de composição estudada, com um valor médio de 78 (± 12) que está

em bom acordo com os valores usualmente obtidos para este material [89]. A magnésia tem um valor da constante dielétrica mais alto do que a zircônia estabilizada [90]^{§§§}. Os valores da constante dielétrica associados ao semicírculo correspondente à resposta do contorno de grão têm um máximo ao redor de 10 mol% MgO. Este comportamento pode ser devido à variação do tamanho médio de grão, já que tanto os valores de capacitância do contorno de grão e do tamanho médio de grão na composição de 10 mol% MgO têm um aumento de cerca de três vezes em relação à zircônia estabilizada com ítria [87]. Uma normalização dos valores da constante dielétrica usando-se o tamanho médio de grão de suas respectivas concentrações diminuem a amplitude da variação desta grandeza com o teor da fase isolante.

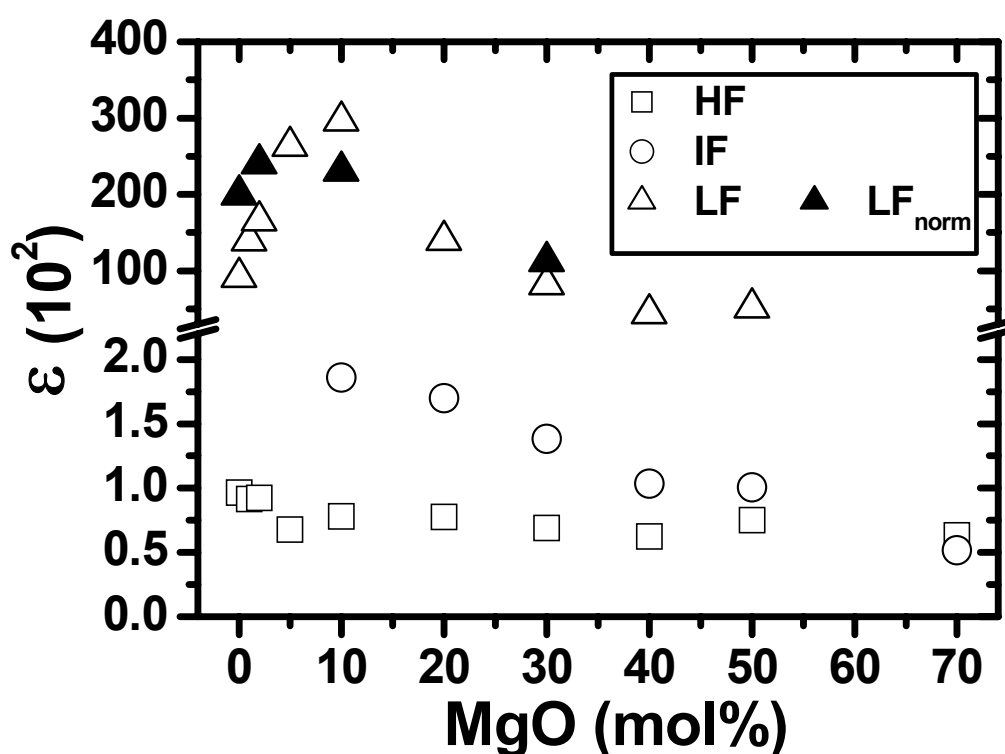


Figura 3.1.19: Valores da constante dielétrica das amostras de $(ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3) + m \text{ mol\% } MgO$ em função do teor molar de MgO a 450 °C. Os valores da constante dielétrica foram normalizados para as composições $m = 0; 2; 10$ e 30 (▲)

^{§§§} Os valores da constante dielétrica para zircônia e magnésia a temperatura ambiente e frequências de microondas são 8 e 10, respectivamente.

3.2- (ZrO_2 : 8 mol% Y_2O_3) + m mol% Y_2O_3

3.2.1- Caracterização física dos óxidos - Análise de tamanho de partículas

A figura 3.2.1 mostra o resultado das análises de distribuição de tamanho de partículas/aglomerados obtidos pela técnica de espalhamento LASER para os pós de zircônia-ítria e óxido de ítrio.

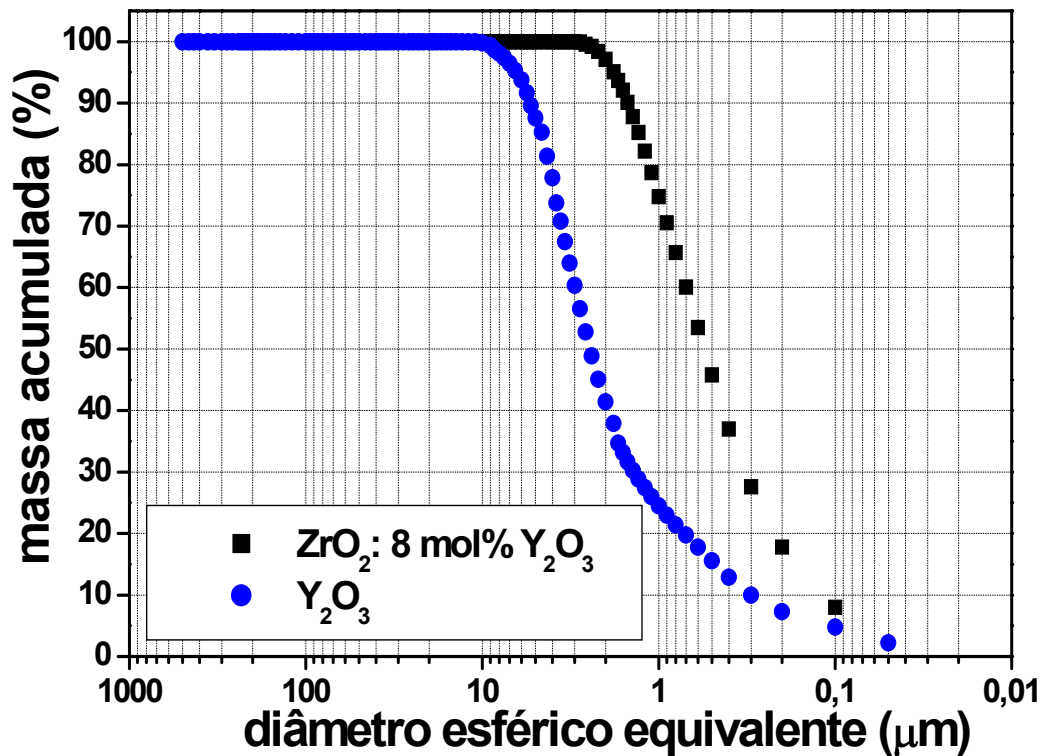


Figura 3.2.1: Distribuições de tamanho de partícula/aglomerado da zircônia-ítria e do óxido de ítrio.

Os valores dos diâmetros esféricos equivalentes D_{10} , D_{50} e D_{90} para os pós de óxido de ítrio e de zircônia-ítria, obtidos pela análise de espalhamento LASER, são mostrados na tabela a seguir:

Tabela 3.2.1: Valores de diâmetro esférico equivalente para os óxidos estudados.

Óxido	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)
ZrO ₂ :8 mol% Y ₂ O ₃	0,12	0,55	1,5
Y ₂ O ₃	0,30	2,6	5,4

O tamanho médio de partículas/aglomerados do óxido de ítrio é igual ao tamanho médio obtido para o óxido de magnésio (cf. tabela 3.1.1); isto garante que ambos os compósitos tenham a mesma relação geométrica entre as partículas da fase isolante e da condutora iônica.

A área de superfície específica para a zircônia-ítria, determinada por BET, foi de 9,33 m²/g e para o óxido de ítrio foi de 7,22 m²/g. Os diâmetros esféricos equivalentes calculados são: D = 0,10 µm para zircônia-ítria e D = 0,16 µm para o óxido de ítrio. Este valor sugere que os diâmetros equivalentes esféricos D₅₀ obtidos por espalhamento LASER sejam referentes a aglomerados em ambos os pós.

3.2.2- Difratomia de raios X

A figura 3.2.2 mostra o difratograma de raios X para as amostras do compósito cerâmico. Pode-se observar as raias de difração da zircônia estabilizada e do óxido de ítrio e o aumento da intensidade relativa das raias do óxido de ítrio com a adição deste isolante.

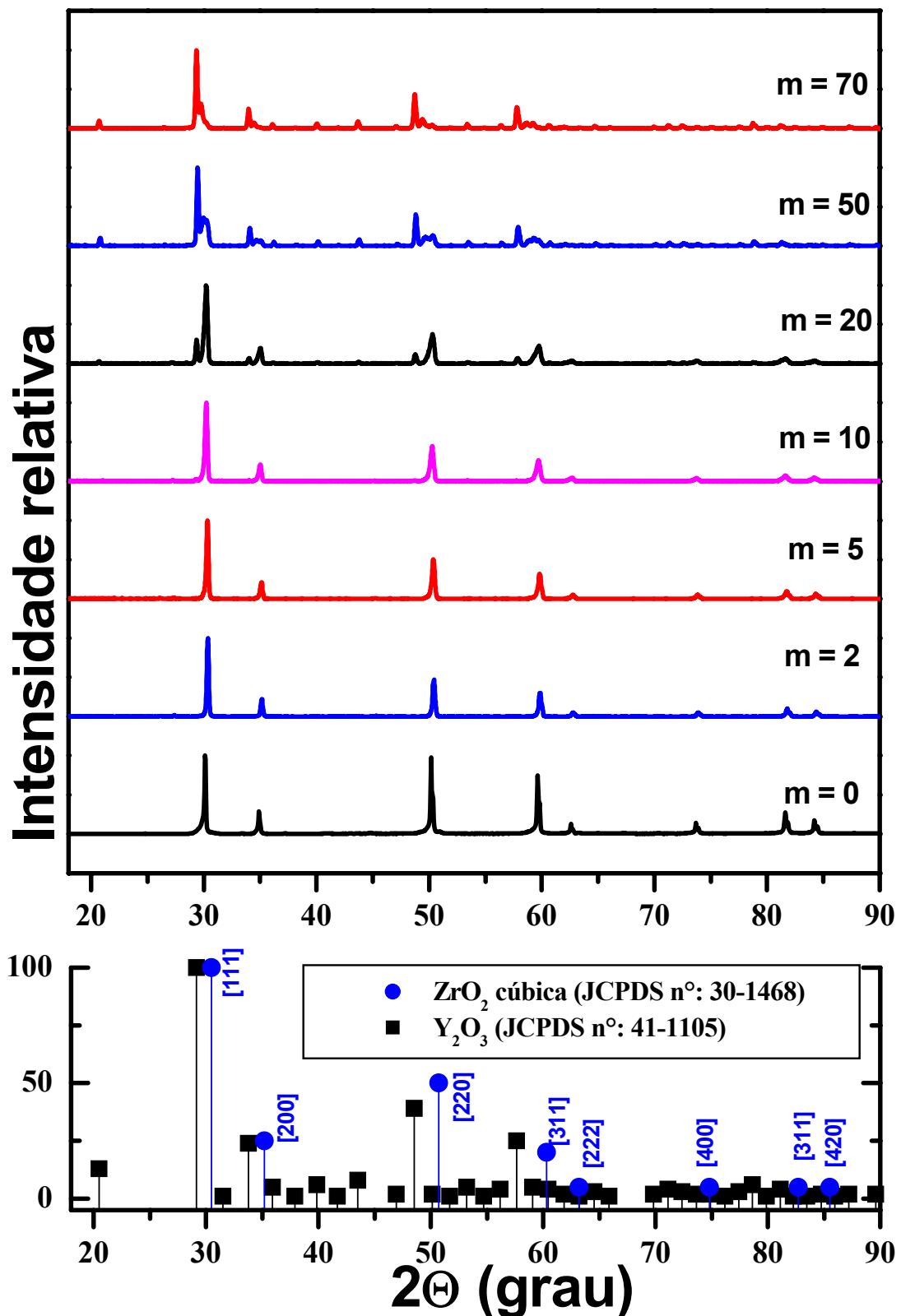


Figura 3.2.2: Difratoogramas de raios X das amostras ($ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3$) + m mol% Y_2O_3 para m = 0, 2, 5, 10, 20, 50 e 70. Abaixo: representação das microfichas do catálogo JCPDS para a zircônia estabilizada (30-1468) e óxido de ítrio (41-1105).

As figuras 3.2.3 (a) e (b) mostram os difratogramas das amostras do compósito cerâmico na região das raias de difração de intensidade relativa máxima da zircônia estabilizada e do óxido de ítrio.

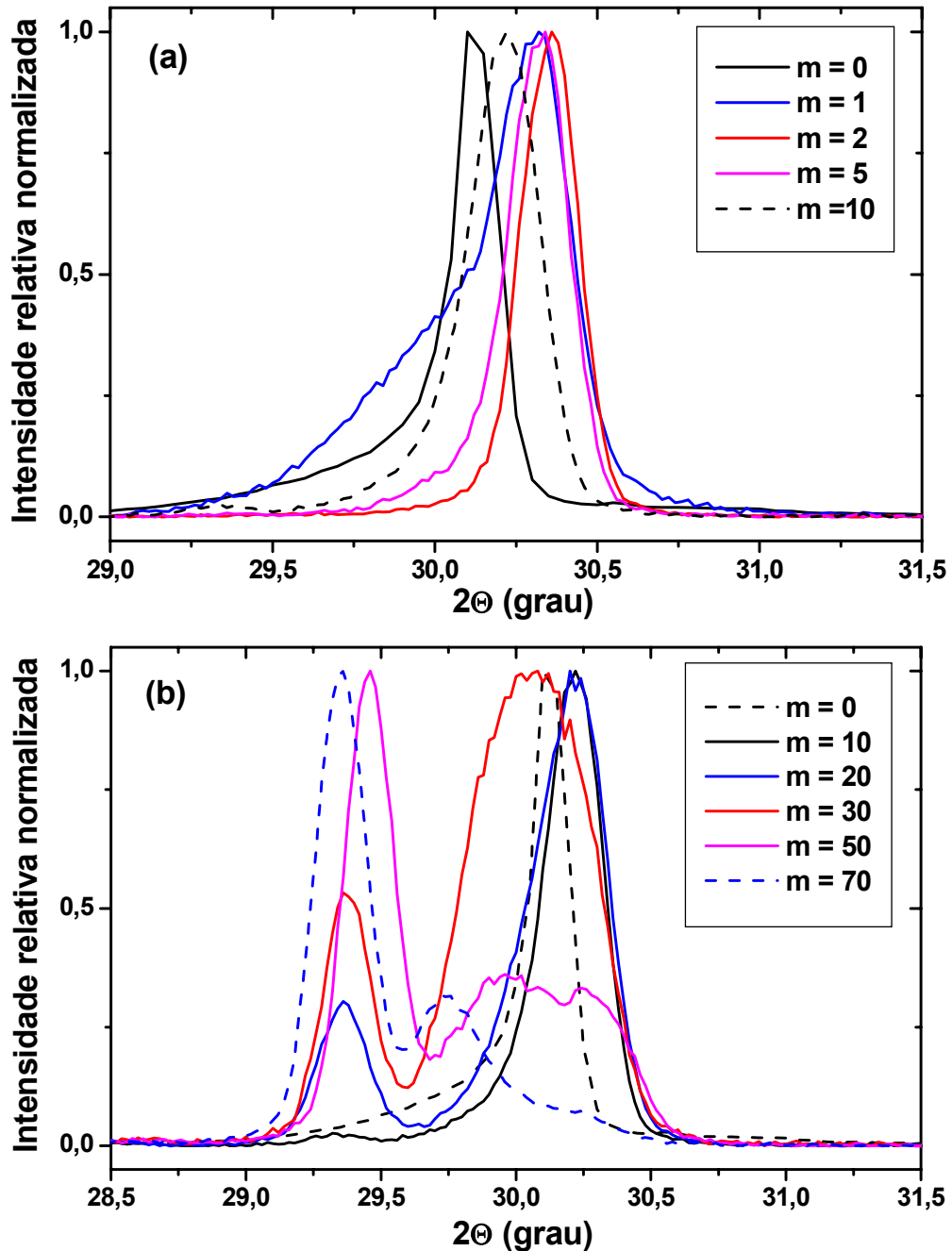


Figura 3.2.3: Difratogramas de raios X das amostras de $(ZrO_2:8 \text{ mol}\% Y_2O_3) + m \text{ mol}\% Y_2O_3$ para $m = 0, 1, 2, 5$ e 10 (a) e $m = 0, 10, 20, 30, 50$ e 70 (b).

A partir dos difratogramas das amostras $(ZrO_2:8 \text{ mol}\% Y_2O_3) + m \text{ mol}\% Y_2O_3$ é possível verificar que para as concentrações relativas de até 10 mol% não há uma

variação significativa na posição das raias de difração da zircônia estabilizada ($I/I_0 = 100\%$ em $2\Theta = 30,05^\circ$) em relação à amostra sem adição de ítria. As raias de difração correspondentes à ítria ($I/I_0 = 100\%$ em $2\Theta = 29,15^\circ$) são identificáveis apenas a partir da composição de 10 mol%. Na figura 3.2.3 (b) pode-se observar as raias de difração do óxido de ítria e da zircônia estabilizada na amostra de composição relativa de 20 mol%. Para as amostras com concentrações relativas de 30, 50 e 70 mol% pode-se observar um aumento relativo de intensidade da raia correspondente à ítria e um alargamento da raia correspondente à zircônia estabilizada. Esse alargamento da raia está, provavelmente, relacionado com a presença da fase $Zr_3Y_4O_{12}$ ($I/I_0 = 100\%$ em $2\Theta = 29,67^\circ$) para essas concentrações.

A presença deste composto ordenado é bem estabelecida desde os anos oitenta [22,91]. Segundo o diagrama de fases do sistema zircônia-ítria, a fase $Zr_3Y_4O_{12}$ forma-se entre as concentrações relativas de 40 mol% e 100 mol% de ítria em temperaturas inferiores a $1250^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$ (ver figura 1.1). A observação da fase ordenada, mesmo em temperaturas um pouco superiores às previstas pelo diagrama de fases, pode ser explicada pela dificuldade que os sistemas à base de zircônia possuem para atingir as composições de equilíbrio devido aos baixos coeficientes de difusão dos cátions, principalmente abaixo de 1400°C [92]. A fase $Zr_3Y_4O_{12}$ tem simetria romboédrica e é formada pelo ordenamento de longo alcance das vacâncias de oxigênio no sistema $ZrO_2\text{-}Y_2O_3$ [22]. As raias de difração deste composto são próximas às raias da zircônia cúbica dificultando a resolução dos difratogramas. O ordenamento de longo alcance das vacâncias de oxigênio também é responsável pela diminuição da condutividade elétrica no sistema zircônia-ítria. Como as amostras do compósito contêm, além das concentrações relativas adicionadas de ítria, 8 mol% de ítria em solução sólida, a concentração de 30 mol% encontra-se próxima do limite para formação da fase $Zr_3Y_4O_{12}$ (40 mol%).

A figura 3.2.4 mostra a variação do parâmetro de rede da zircônia estabilizada em função da concentração relativa de ítria, calculados a partir das raias de difração da zircônia.

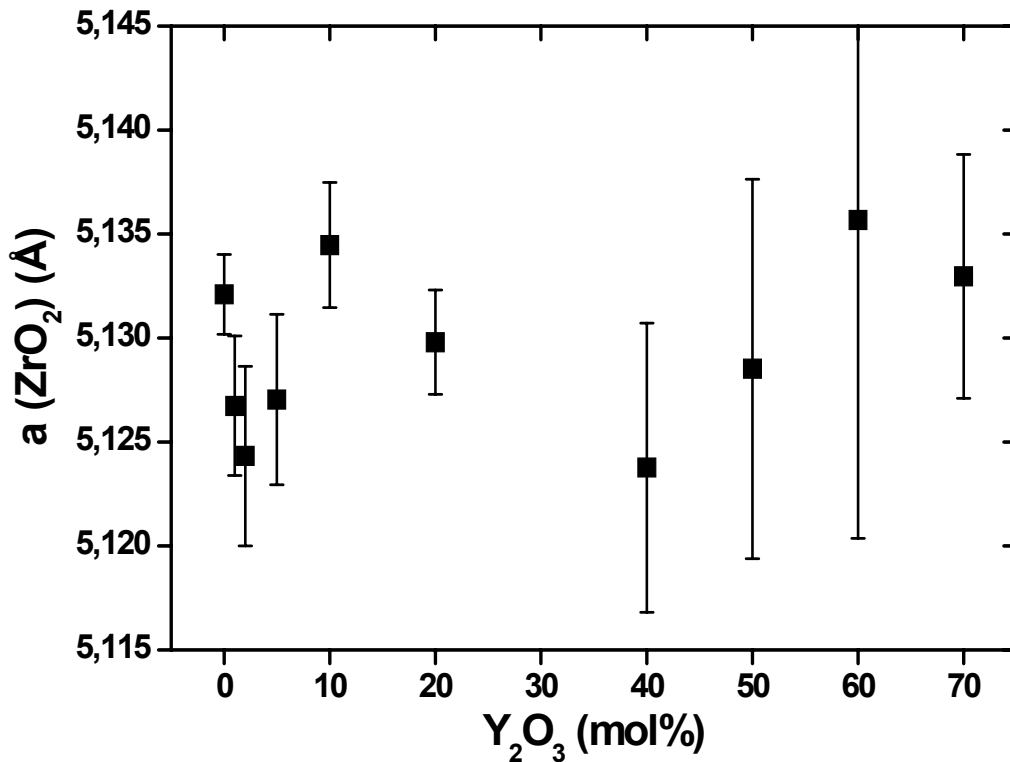


Figura 3.2.4: Valores do parâmetro de rede da zircônia cúbica em função da concentração molar de ítria.

Os valores calculados do parâmetro de rede da zircônia cúbica não apresentam uma dependência com o teor da fase isolante, que indicaria a formação de solução sólida entre as duas fases, apesar da incerteza dos cálculos. As amostras com concentrações acima de 40 mol% apresentam altos valores do desvio padrão devido às baixas intensidades relativas e ao alargamento das raias relativas à zircônia estabilizada para altas concentrações da fase isolante. Poderia se esperar um aumento do parâmetro de rede da estrutura cristalina cúbica da zircônia com a substituição do íon Zr^{4+} ($r = 0,081$ nm) pelo íon Y^{3+} com maior raio iônico ($r = 0,090$ nm), caracterizando a solubilização da ítria na zircônia. Portanto, o tratamento térmico para a formação do compósito não foi suficiente para solubilizar uma quantidade apreciável de ítria na matriz de zircônia-ítria observada através de uma variação dos valores do parâmetro de rede com o teor adicionado de ítria.

3.2.3- Microscopia de eletrônica de varredura

A figura 3.2.5 mostra as micrografias das amostras do compósito (ZrO_2 :8 mol% Y_2O_3) + m mol% Y_2O_3 com um aumento de 10.000 vezes. A partir das micrografias pode-se observar que as amostras com concentrações relativas de 1 e 2 mol% apresentam uma baixa porosidade intergranular e têm tamanho médio de grão menor que 1 μm . Os tamanhos médios de grão para as concentrações de 1 e 2 mol% foram determinados pelo método de Mendelson (ou método do intercepto): 0,70 (\pm 0,29) μm e 0,69 (\pm 0,27) μm , respectivamente [93]. As amostras com concentrações relativas de 20 e 30 mol% são relativamente menos densas e não foi possível definir o tamanho médio de grão para estas composições, provavelmente devido a seu tamanho reduzido. **Isto é uma indicação de que a ítria, como uma segunda fase, analogamente à magnésia, comporta-se similarmente à alumina inibindo o crescimento de grão da zircônia cúbica [79].**

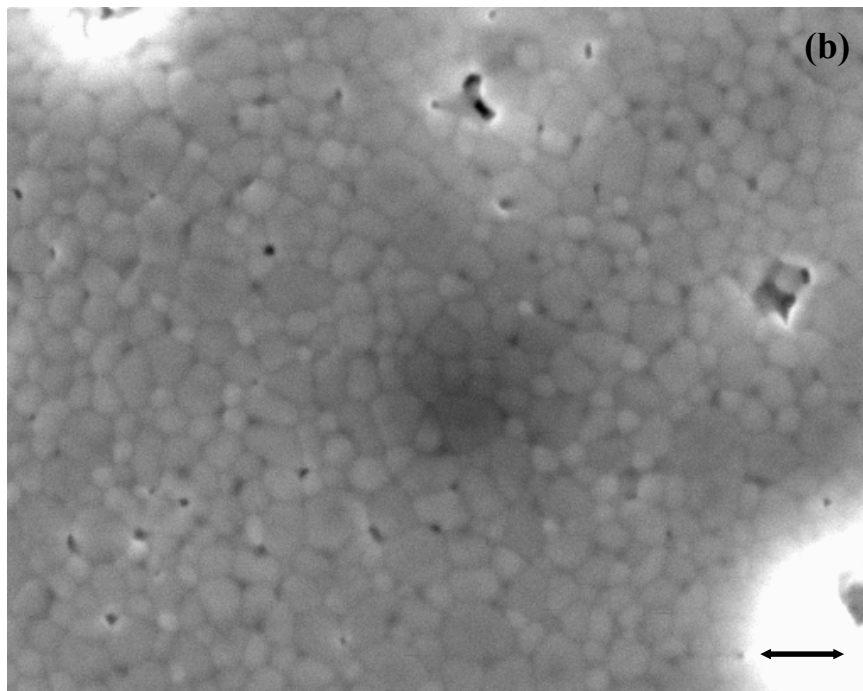
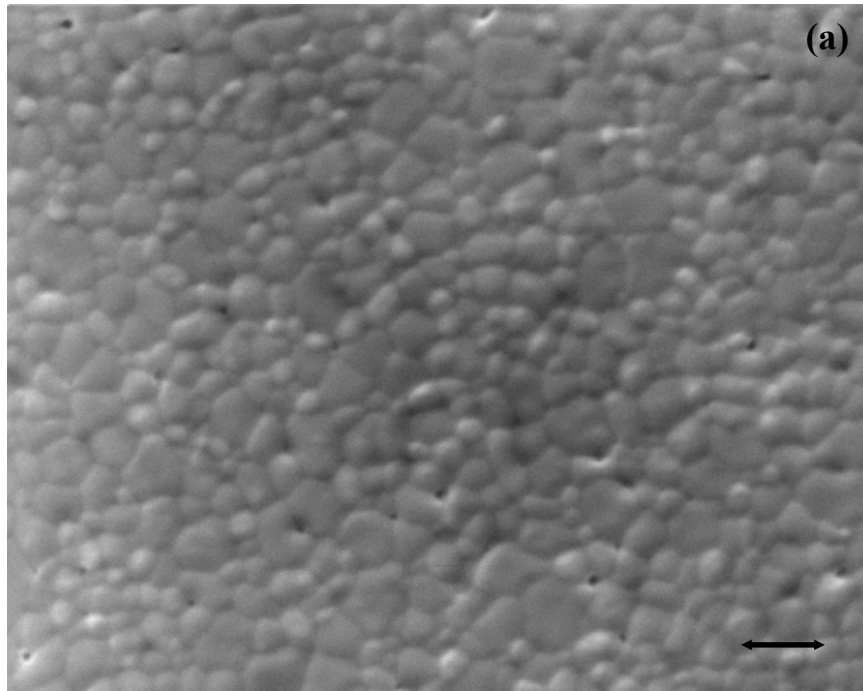


Figura 3.2.5: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras ($ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3$) + $m \text{ mol\% } Y_2O_3$, para $m = 1$ (a), 2 (b), 20 (c) e 30 (d). As setas representam a escala de $1 \mu\text{m}$.

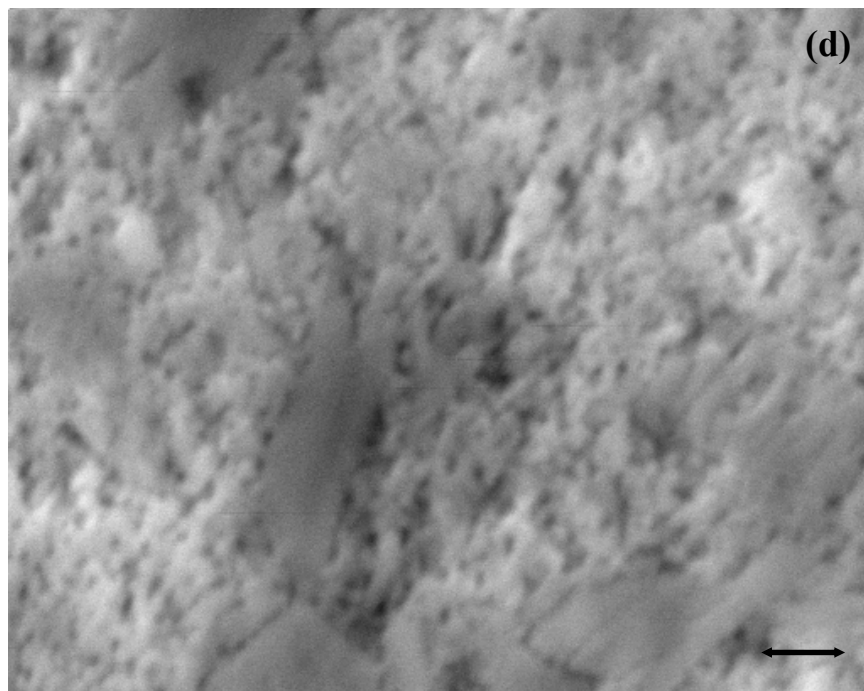
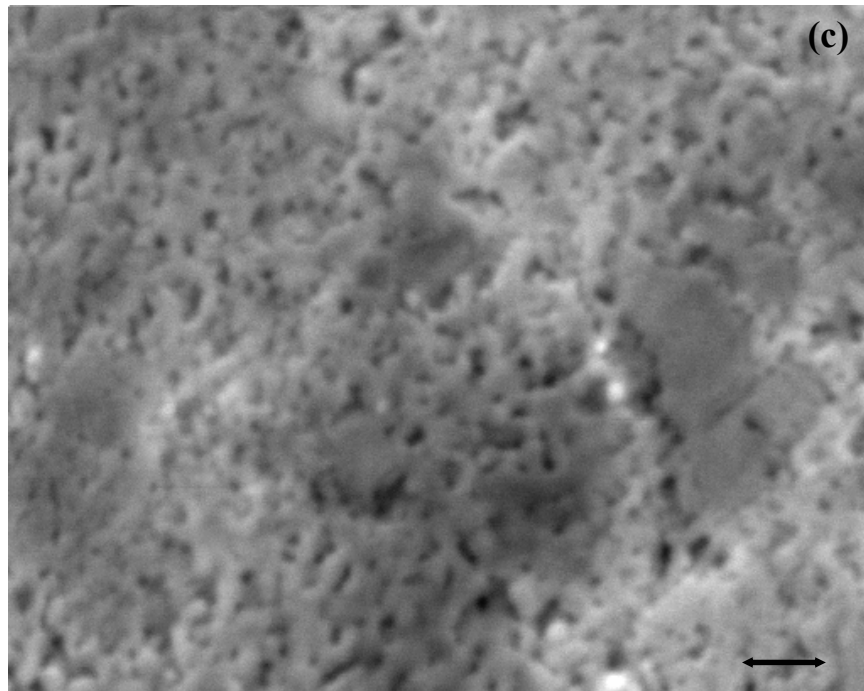


Figura 3.2.5 (cont.): Micrografias eletrônicas de varredura das amostras ($ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3$) + $m \text{ mol\% } Y_2O_3$, para $m = 1$ (a), 2 (b), 20 (c) e 30 (d). As setas representam a escala de $1 \mu\text{m}$.

A figura 3.2.6 mostra uma região da amostra com composição relativa de 2 mol% e seu respectivo mapa de raios X. Pode-se observar que mesmo para baixas composições foi possível identificar regiões correspondentes a aglomerados de ítria na matriz de zircônia, confirmando a presença da ítria como uma segunda fase para o tratamento térmico de 1350 °C / 0,1 h nesta concentração. Na análise da amostra com adição de 1 mol% de ítria não foram encontradas regiões com partículas de ítria na matriz de zircônia-ítria.

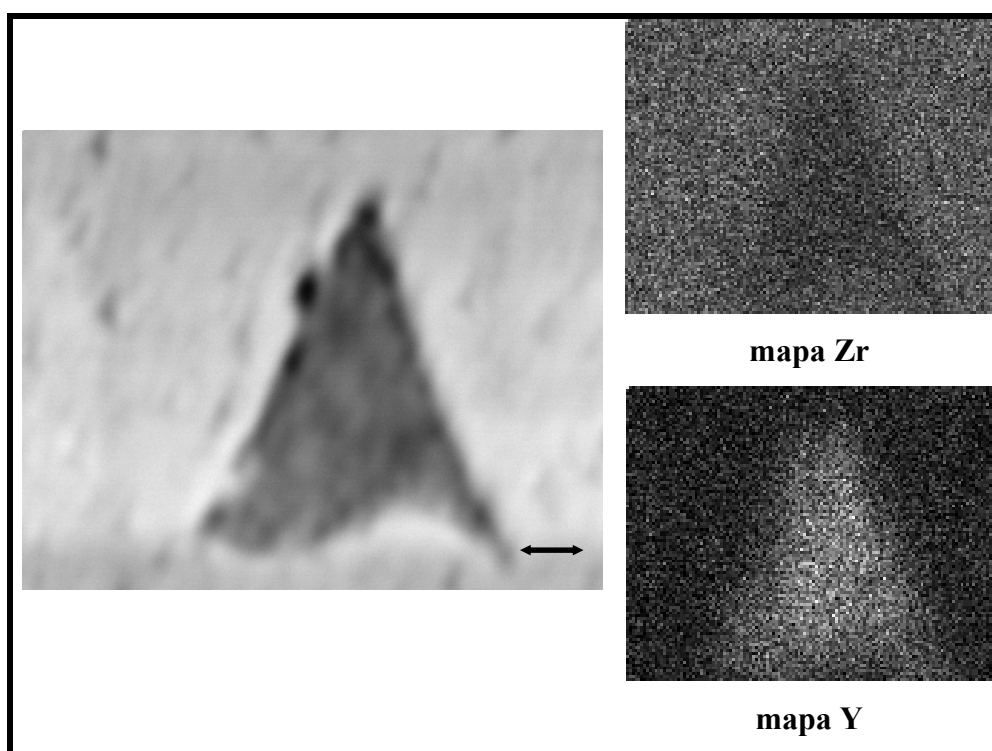


Figura 3.2.6: Micrografia eletrônica de varredura das amostras ($ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3$) + $m \text{ mol\% } Y_2O_3$, para $m = 2$ e mapa de raios X dos elementos Zr e Y. A seta representa a escala de $1 \mu\text{m}$.

A figura 3.2.7 mostra as micrografias obtidas com elétrons retroespalhados das composições relativas de 10 e 30 mol% e os espectros de energia dispersiva das regiões claras e escuras. As imagens mostram que a ítria (regiões claras) encontra-se dispersa na matriz de zircônia (regiões escuras) com partículas com tamanho relativamente maior do que os dos grãos da matriz e a presença de aglomerados de partículas de ítria.

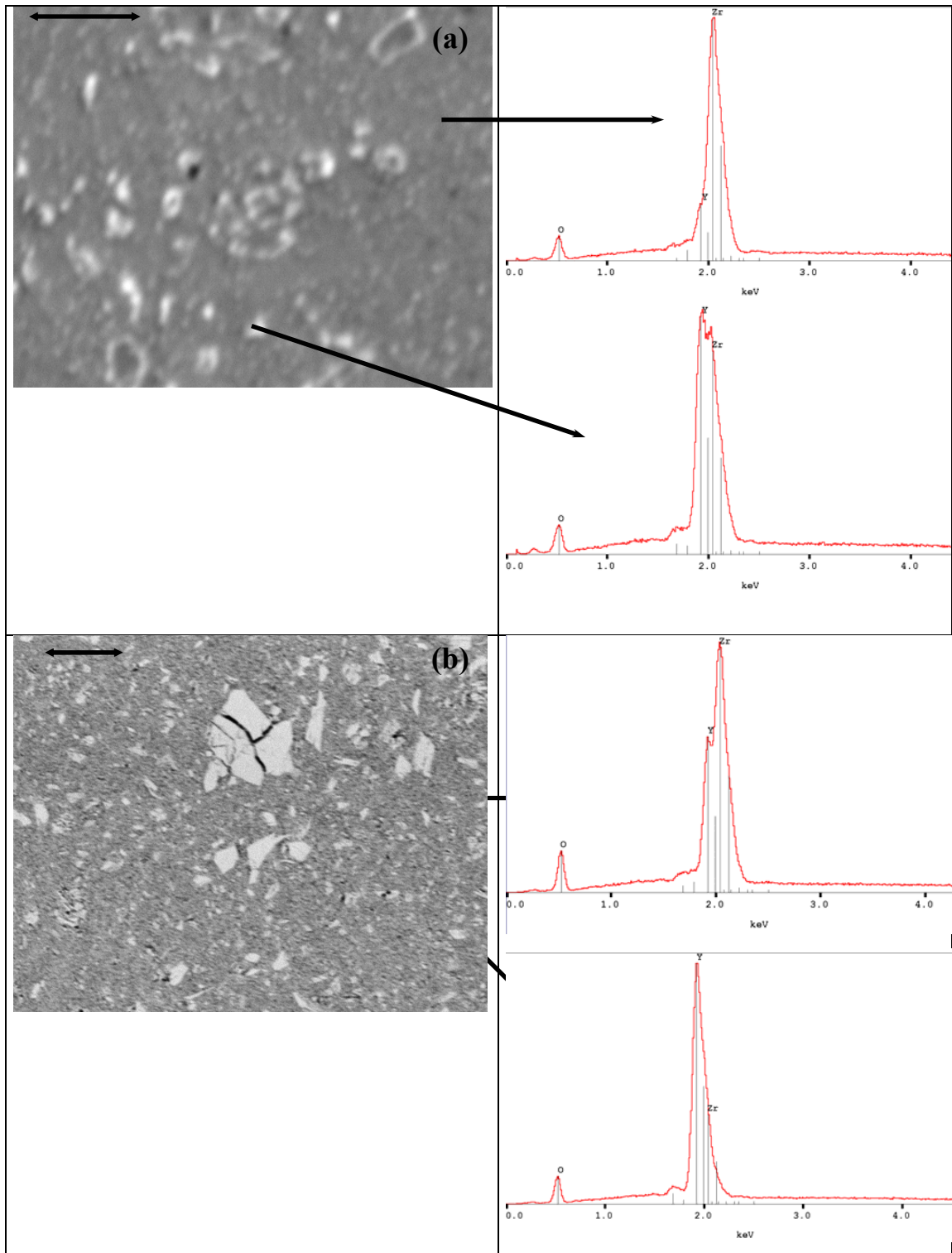


Figura 3.2.7: Micrografias eletrônicas de varredura e espectros de energia dispersiva das amostras $(\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3) + m \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3$, para $m = 10$ (a) e 30 (b). As setas no canto superior esquerdo das micrografias representam a escala de $5 \mu\text{m}$.

A caracterização por meio de microscopia eletrônica de varredura confirmou os resultados obtidos pela difração de raios X mostrando que as amostras do compósito ($\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$) + m mol% Y_2O_3 , sinterizadas a $1350 \text{ }^\circ\text{C} / 0,1 \text{ h}$ têm a fase isolante preferencialmente dispersa na matriz como uma segunda fase. A caracterização microestrutural (por meio da difração de raios X e de microscopia eletrônica de varredura) das amostras do compósito ($\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$) + m mol% Y_2O_3 mostra que a ítria, adicionada como uma segunda fase, comporta-se diferentemente da magnésia em relação aos resultados obtidos para o compósito ($\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$) + m mol% MgO preparado nas mesmas condições. De maneira geral, a formação de solução sólida entre a ítria e a zircônia é obtida mais facilmente em relação à solução sólida com a magnésia como observado nos diagramas de fase destes dois sistemas (cf. figuras 1.1 e 1.2). Este comportamento não foi observado neste estudo para a formação de solução sólida entre os óxidos de ítrio e magnésio com a zircônia previamente estabilizada com ítria. Possíveis explicações para este fato são a mudança do meio de difusão na zircônia pura em relação à zircônia-ítria e as diferentes características morfológicas dos pós da fase isolante utilizados nos dois compósitos.

3.2.4- Espectroscopia de impedância

As figuras 3.2.8 (a) - (f) mostram os diagramas de impedância das amostras $(\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3) + m \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$, medidos a 390°C .

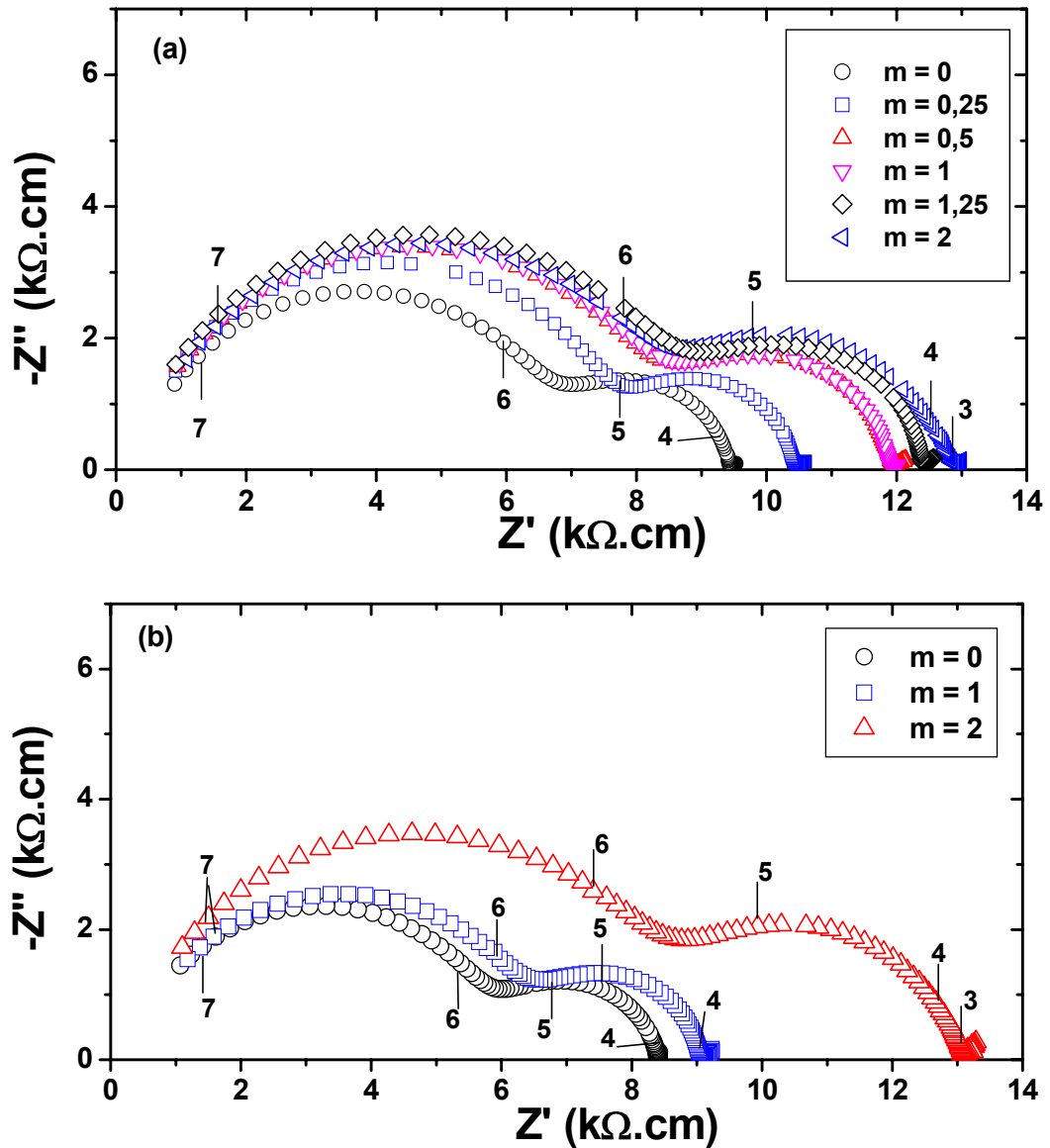


Figura 3.2.8: Diagramas de impedância das amostra do compósito $(\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3) + m \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ medidos a 390°C . Os números indicam o logaritmo da frequência.

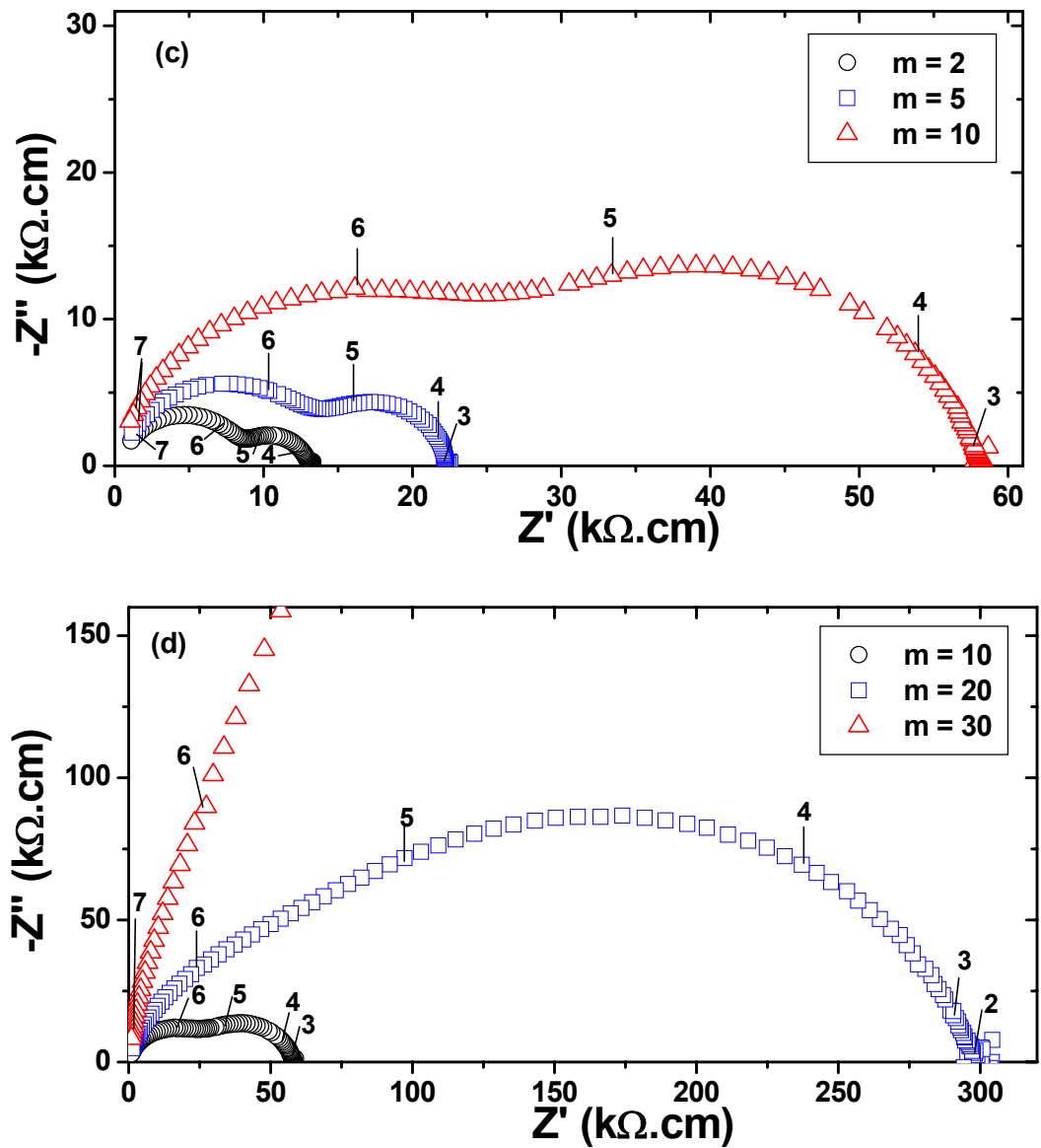


Figura 3.2.8 (cont.): Diagramas de impedância das amostra do compósito $(\text{ZrO}_2:8 \text{ mol}\% \text{ Y}_2\text{O}_3) + m \text{ mol}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ medidos a 390 °C. Os números indicam o logaritmo da frequência.

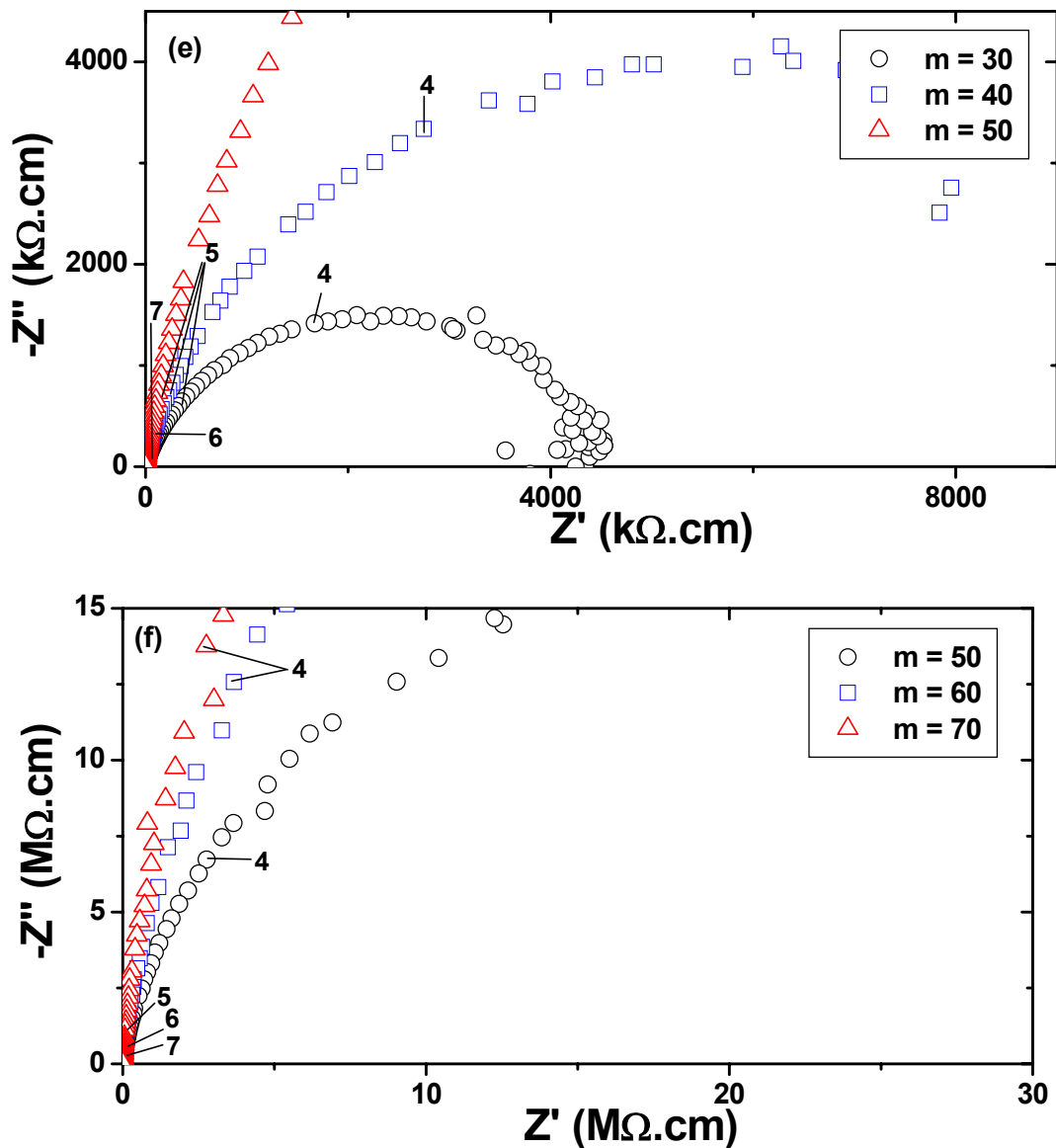


Figura 3.2.8 (cont.): Diagramas de impedância das amostra do compósito ($ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3$) + $m \text{ mol\% } Y_2O_3$ medidos a 390 °C. Os números indicam o logaritmo da frequência.

Os diagramas de impedância mostram que a adição da fase isolante modifica tanto o semicírculo de altas frequências (HF), relativo às propriedades intragranulares, quanto o de baixas frequências (LF), relativo às propriedades intergranulares. Para composições de até 20 mol% é possível separar dois semicírculos e o aumento relativo do semicírculo de baixa frequência em relação ao semicírculo de alta frequência mostra o efeito de bloqueio dos portadores de carga nos contornos de grão pela presença da fase isolante (íttria). As amostras de composição relativa igual e maior que 30 mol%

Y_2O_3 apresentam apenas um semicírculo e valores da componente real da impedância da ordem de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$. Este aumento da resistividade está relacionado às altas concentrações de ítria para as amostras com composição relativa acima de 30 mol%. Os altos valores de resistência associados ao bloqueio dos íons oxigênio pela fase resistiva, são responsáveis pela impossibilidade da separação das contribuições de alta e de baixa frequências nas amostras com concentrações relativas acima de 30 mol%. Os valores de resistência elétrica para as amostras com concentrações relativas acima de 50 mol% se encontram no limite de precisão do analisador de impedância e, portanto, não foram usados para as análises apresentadas a seguir. Nas análises dos diagramas, o semicírculo das amostras com concentrações acima de 20 mol% serão denominados semicírculos de resposta intragranular (HF).

As figuras 3.2.9 (a) e (b) mostram os valores da condutividade elétrica relativa ao semicírculo de altas frequências (intragranular, HF), relativa ao semicírculo de baixas frequências (intergranular, LF) e total das amostras do compósito cerâmico medidos a 390 °C.

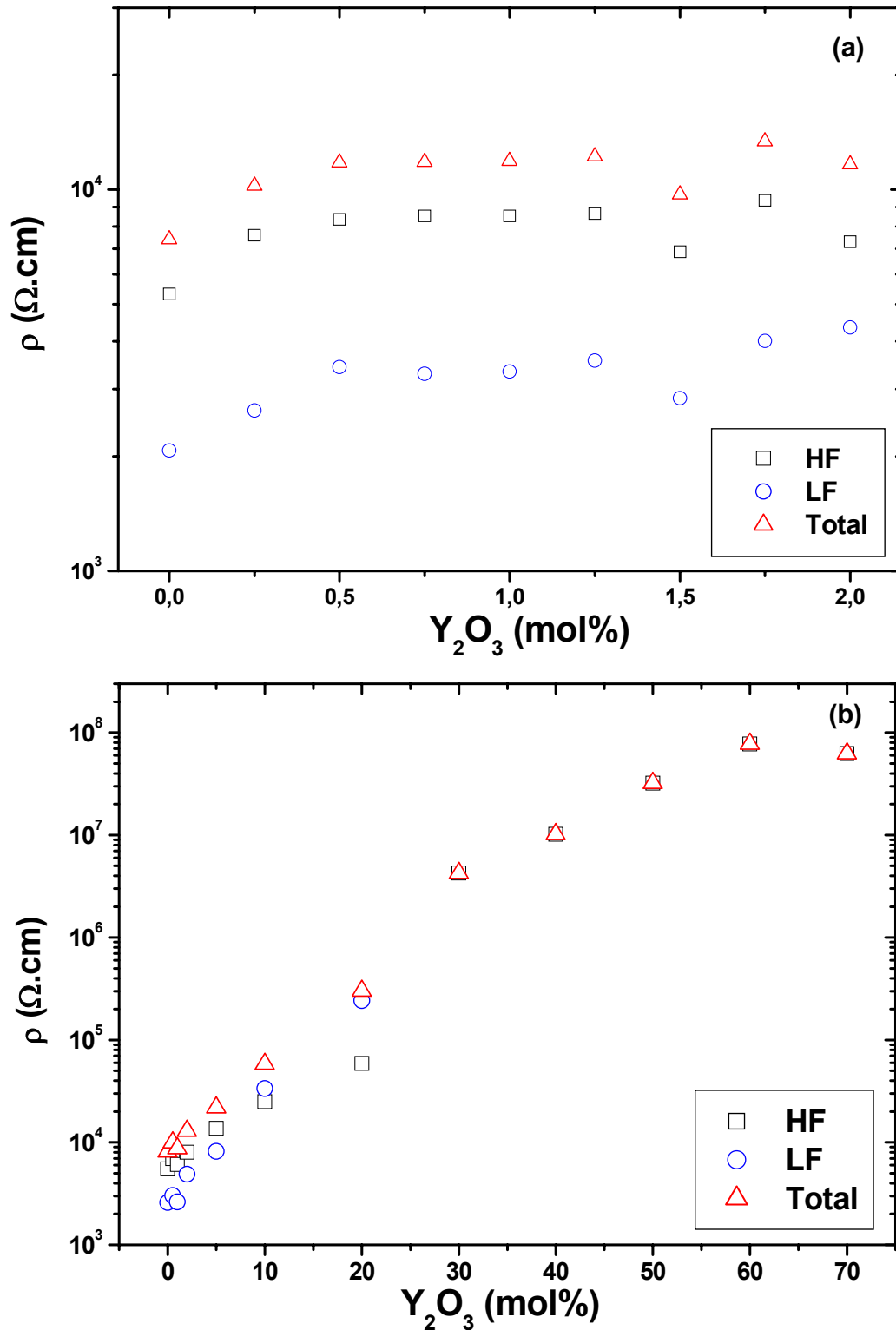


Figura 3.2.9: Valores de resistividade elétrica das amostras de $(\text{ZrO}_2:8 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3) + m \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$, medidos a 390 °C; (a) $0 \leq m \leq 2$ e (b) $0 \leq m \leq 70$.

Em baixas concentrações a adição da fase isolante causa, inicialmente, um decréscimo das condutividades elétricas inter, intragranular e total com a adição de 0,25

mol% e para concentrações de até 2 mol% a resistividade permanece, aproximadamente, constante com a adição da fase isolante.

Para as concentrações acima de 2 mol% a adição da fase isolante causa uma rápida diminuição da condutividade elétrica total do material, da ordem de 10^4 vezes entre a amostra de zircônia estabilizada e a amostra com adição de 70 mol% do óxido de ítrio. Pode-se observar o aumento relativo da contribuição intergranular, com o aumento da concentração relativa de ítria para as amostras até 20 mol%, em relação à componente intragranular. De maneira análoga ao compósito ($\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$) + MgO, o aumento da resistividade intragranular (relativa à zircônia estabilizada) está relacionado com a diminuição da fração volumétrica dos grãos da zircônia estabilizada, responsáveis pela condução dos íons oxigênio, com a adição da fase isolante. A diminuição, de cerca de uma ordem de grandeza, entre os valores da condutividade total das amostras de 20 e 30 mol% (34,1 e 47,0 vol%), sugere que o limite de percolação do sistema está entre estas composições.

A equação geral do meio efetivo (equação 1.9) foi utilizada para analisar a variação das componentes da condutividade elétrica com a fração volumétrica da fase isolante no compósito [33,35,36,94]. O ajuste da equação 1.9 aos dados experimentais foi realizado minimizando-se o parâmetro δ dado por:

$$\delta = [\chi^2 / (N - P)]^{1/2} \quad (\text{eq. 3.5})$$

onde N é o número de pontos experimentais, P é o número de parâmetros variáveis (t e f_C) e χ é dado por:

$$\chi^2 = \sum_N \left[\left(\sigma_{\text{Fit}} - \sigma_{\text{Exp}} \right) / \lambda_{\text{Exp}} \right]^2 \quad (\text{eq. 3.6})$$

onde σ_{Fit} foi obtido pela equação 1.9 usando-se os valores nominais do teor de ítria das amostras do compósito e as resistividades da zircônia estabilizada e da ítria [95]; λ_{Exp} foi determinado considerando-se uma precisão de 10% nos valores de resistividade

elétrica [94,36]. As figuras 3.2.10 (a), (b) e (c) mostram as variações das condutividade total, intra e intergranular elétrica com a fração volumétrica da fase isolante e os ajustes da equação 1.9, respectivamente.

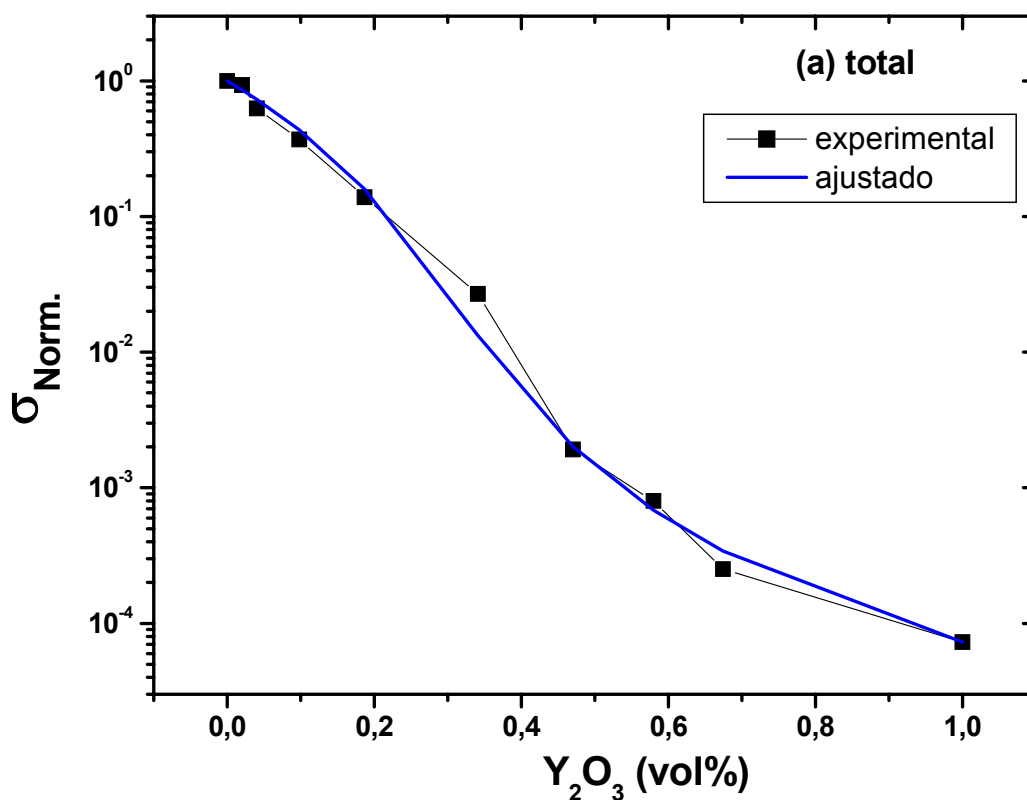


Figura 3.2.10: Valores da condutividade elétrica normalizada total (a), intra (b) e intergranular (c), medidas a 390 °C, em função da fração volumétrica de ítria. As curvas traçadas correspondem ao ajuste da equação geral do meio efetivo (eq. 1.9).

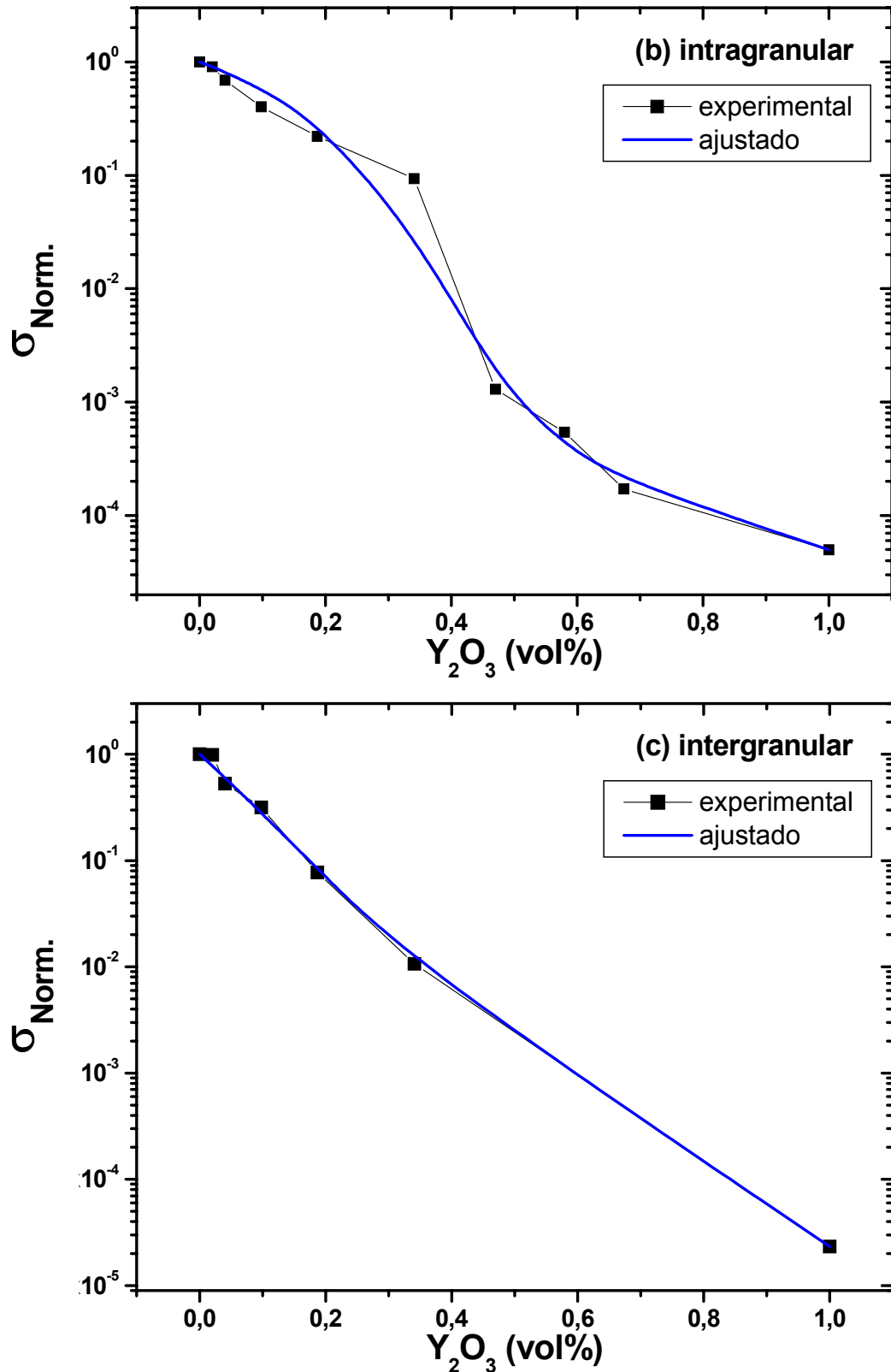


Figura 3.2.10 (cont.): Valores da condutividade elétrica normalizada total (a), intra (b) e intergranular (c), medidas a 390 °C, em função da fração volumétrica de ítria. As curvas traçadas correspondem ao ajuste da equação geral do meio efetivo (eq. 1.9).

A tabela abaixo mostra os parâmetros ajustados pela equação 1.9 para duas temperaturas de medida.

Tabela 3.2.2: Valores dos parâmetros ajustados (fração volumétrica crítica f_c e expoente crítico t) e do parâmetro de ajuste (δ) da equação geral do meio efetivo para medidas de condutividade elétrica a 390 °C e 445 °C.

T (°C)		f_c (vol%) [mol%]	t	δ
390	<i>Total</i>	32,0 [18,5]	2,52	2,2
	<i>Intragranular</i>	38,5 [23,2]	1,90	3,0
	<i>Intergranular</i>	27,8 [15,7]	5,50	1,3
445	<i>Total</i>	35,5 [21,0]	2,60	2,0
	<i>Intragranular</i>	40,9 [25,1]	1,87	2,6
	<i>Intergranular</i>	30,0 [17,1]	5,44	1,3

Os valores dos parâmetros t e f_c obtidos a partir dos ajustes da equação 1.9 para as duas temperaturas de medidas são próximos. A 445 °C, os valores são sistematicamente maiores, cerca de 10%, em relação aos parâmetros obtidos a 390 °C e estão, portanto, dentro da precisão estabelecida para o ajuste. Os valores encontrados para a fração volumétrica crítica (f_c) refletem a variação acentuada dos valores de condutividade/resistividade entre as concentrações de 20 e 30 mol% (34,1 e 47,0 vol%, respectivamente) observada e são mais altos do que o valor esperado para a percolação em materiais compósitos (16 vol%) [33,96]. Valores de fração volumétrica crítica consideravelmente mais altos que 16 vol% são observados frequentemente devido à má conectividade elétrica entre grãos vizinhos devida à presença de poros e de impurezas, por exemplo [33].

Os valores de f_c obtidos para a percolação total, intra e intergranular permitem se estabelecer algumas considerações em relação aos estudos de percolação em compósitos que normalmente se utilizam de técnicas dc de medidas elétricas. Os valores de f_c mostram que, para a condutividade total, a percolação da fase isolante acontece em concentrações inferiores (cerca de 20% a 390 °C e 15% a 445 °C) em relação à condutividade intragranular. Este fato é devido ao fenômeno de bloqueio intergranular

dos portadores de carga nos condutores iônicos à base de zircônia (devido à baixa condutividade intragranular desses materiais em relação à materiais com altos valores de condutividade —como condutores metálicos, por exemplo) que é somada à contribuição intragranular. O bloqueio intergranular pode ser considerado como uma fração volumétrica de fase isolante intrínseca à zircônia estabilizada; esta contribuição soma-se à diminuição da condutividade da zircônia devida a diminuição da sua fração volumétrica (ou o aumento do caminho médio dos portadores de carga com a adição da fase isolante) diminuindo os valores da fração volumétrica crítica da condutividade total em relação à intragranular. Portanto, a percolação da fase isolante, considerando o limite de percolação como sendo a fração volumétrica na qual o compósito passa a se comportar eletricamente como um isolante, desloca-se para valores mais baixos para o limite de percolação da condutividade total. **Este fato mostra que é importante se estudar a percolação de materiais que apresentam bloqueio de portadores de cargas por espectroscopia de impedância ao invés de técnicas de medidas elétricas dc.** Estas técnicas dc não permitem a separação das contribuições intra e intergranular relativas ao bloqueio da condutividade elétrica total e, conseqüentemente, não permitem se aferir as contribuições reais para a percolação. A separação da condutividade total em suas componentes intra e intergranular, através de medidas de espectroscopia de impedância, permite que seja aferido um valor para o limite de percolação intragranular maior que o valor obtido para a condutividade total, pois pode-se imaginar que o compósito, ao considerarmos apenas o efeito de bloqueio pela fase isolante (desprezando o efeito de bloqueio de regiões não condutoras dos contornos de grão), pode ser dopado com uma quantidade maior da fase isolante sem atingir o limite de percolação. **A possibilidade de separação da contribuição intragranular, através da espectroscopia de impedância, mostra que a percolação em compósitos (condutor iônico - isolante) têm valores de limite de percolação dependente do bloqueio devido à presença de bloqueadores (regiões não condutoras dos contornos de grão e também outros defeitos microestruturais como poros e trincas).** De fato, a partir da diferença dos limites de percolação total e intragranular, pode-se especular que o compósito, considerando-se toda a faixa de composições estudada, tem uma fração volumétrica de bloqueio intrínseco (ou seja, não devido à fase isolante) entre cerca de 20 e 15 vol%. Esta diferença observada entre as frações volumétricas críticas pode ser interessante para se estudar, por exemplo, a percolação em compósitos com adições de

uma terceira fase isolante ou a presença de outros defeitos bloqueadores (como trincas e poros) caso seja possível separar a contribuição elétrica devida a estes constituintes microestruturais nos diagramas de impedância. Além disso, o estudo da percolação por meio da espectroscopia impedância pode ser importante no design de microestruturas com propriedades elétricas bem controladas.

O limite de percolação para a resposta intergranular deve ser interpretado com certo cuidado devido ao reduzido número de valores experimentais, mas os valores obtidos indicam que a percolação da fase isolante nos contornos de grão pode ser analisada como sendo a fração volumétrica na qual os contornos assumem um caráter totalmente bloqueador, ao invés de parcialmente bloqueador (o modelo “em paralelo” considera que os contornos de grão são não condutores apenas em regiões específicas de fraco contato elétrico entre os grãos como regiões com a presença de poros e impurezas, por exemplo). Os resultados para a fração volumétrica crítica da condutividade intergranular são inferiores (em torno de 30 vol%) em relação às condutividades total e intragranular, provavelmente devido à geometria dos contornos, e concordam com as concentrações a partir das quais a contribuição intergranular não pode ser mais separada (a partir de 20 mol%) nos diagramas de impedância.

Além dos valores de fração volumétrica crítica, os valores obtidos para o expoente crítico t também apoiam as considerações acerca do comportamento elétrico do compósito. Os valores de t para a percolação em redes tridimensionais se encontram, geralmente, entre 1,65 e 2,0, que é a faixa de universalidade [33]. Valores maiores de t são encontrados com frequência e são associados à partículas com geometrias de menor grau de simetria. Os valores de t para a contribuição intergranular são em torno de 5 e são próximos de valores encontrados para compósitos que possuem partículas condutoras na forma de cilindros alongados —fibras por exemplo [33]—, confirmando a influência da geometria dos contornos de grão nos resultados obtidos na análise de percolação. Os valores de t para a condutividade total são maiores que os valores para a condutividade intragranular cerca de 35 %. Considerando-se apenas a condutividade intragranular, os valores de t estão dentro da faixa de universalidade (em torno de 1,9); já os valores de t para a condutividade total são maiores (em torno de 2,5) devido, provavelmente, a influência dos contornos de grão. Este resultado reafirma a maior

precisão, em termos dos parâmetros críticos obtidos para a percolação para esse compósito, quando são considerados separadamente os fenômenos inter e intragranulares.

A partir dos valores de condutividade inter e intragranular foi calculado o parâmetro α_R , denominado fator de bloqueio [55,62]. As figuras 3.2.11 (a) e (b) mostram os valores calculados do fator de bloqueio em função da concentração da fase isolante. Para baixas concentrações da fase isolante o fator de bloqueio é, aproximadamente, constante até a concentração de 1,75 mol% e para concentração de 2 mol% é observado um aumento desse parâmetro. É importante salientar que a partir de 2 mol% foram detectadas, nas análises de microscopia eletrônica, partículas de ítria dispersas na matriz de zircônia-ítria (cf. figura 3.2.6). Portanto, o aumento do fator de bloqueio para a concentração de 2 mol% está, provavelmente, relacionado com o limite de solubilidade da ítria neste estudo. A figura 3.2.11 (b) também mostra uma reta ajustada, obtida por regressão linear e pode-se observar a proporcionalidade entre a concentração da fase isolante e o número de portadores de carga bloqueados e o alto fator de bloqueio (aproximadamente 80%) para a amostra de 20 mol%.

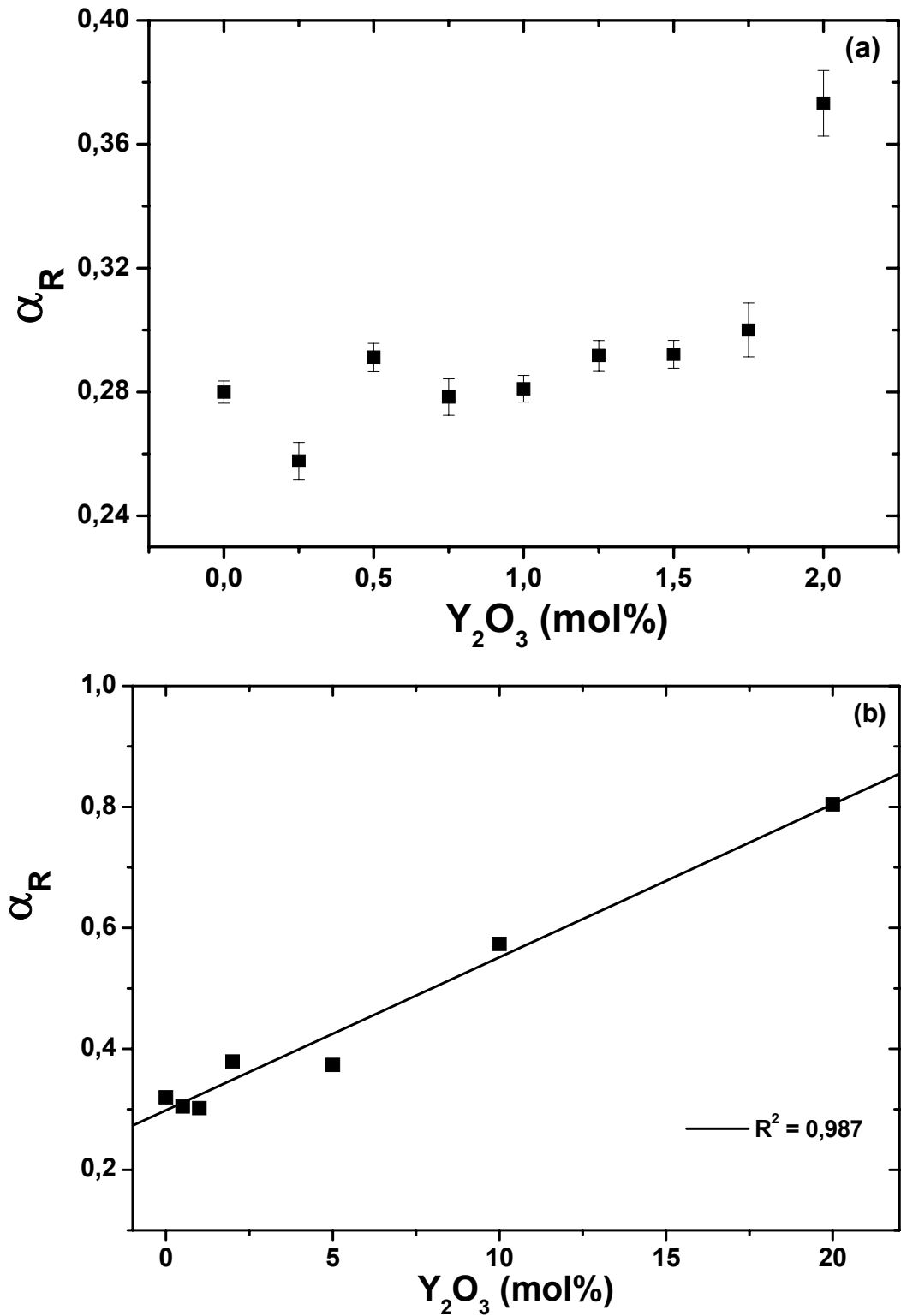


Figura 3.2.11: Valores do fator de bloqueio das amostras de $(ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3) + m \text{ mol\% } Y_2O_3$, calculados a partir das condutividades elétricas medidas a $390 \text{ }^\circ\text{C}$; (a) $0 \leq m \leq 2$ e (b) $0 \leq m \leq 20$.

Os valores da frequência característica dos semicírculos intragranular (HF) e intergranular (LF), obtidos através dos ajustes dos espectros de impedância, são mostrados nas figuras 3.2.12 (a) e (b) para baixas e altas concentrações, respectivamente.

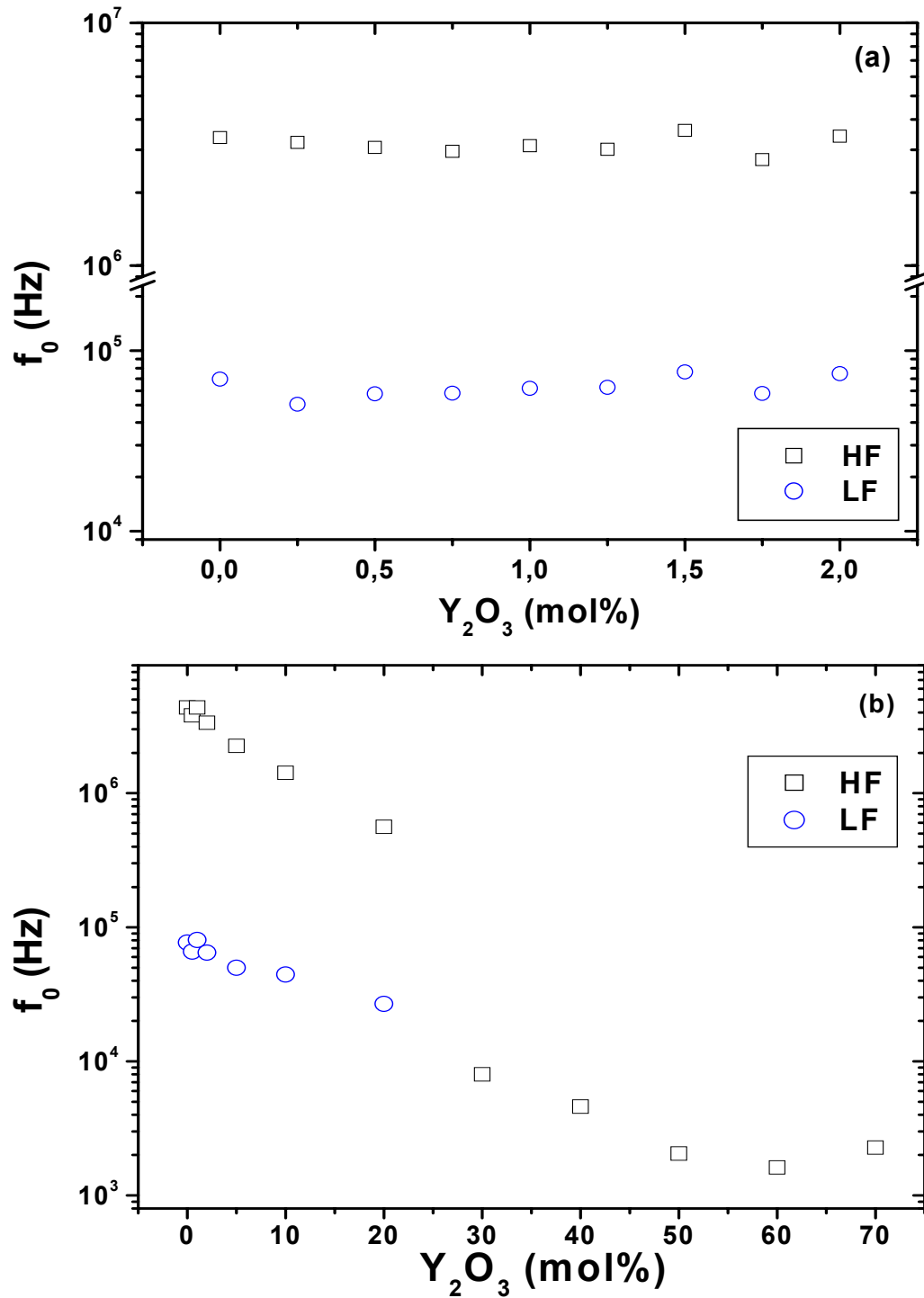


Figura 3.2.12: Valores de frequência característica das amostras de $(ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3) + m \text{ mol\% } Y_2O_3$, medidas a $390 \text{ }^\circ\text{C}$; (a) $0 \leq m \leq 2$ e (b) $0 \leq m \leq 70$.

Os valores das frequências características dos semicírculos de alta frequência (correspondentes à resposta intragranular, HF) e de baixa frequência (correspondentes à resposta intergranular, LF) são, aproximadamente, constantes para baixas concentrações (até 2 mol%) e diminuem com a adição de mais altas concentrações da fase isolante. O único semicírculo observado para as concentrações superiores a 20 mol%, apresenta valores da frequência característica da mesma ordem de grandeza dos semicírculos de baixa frequência (LF). A variação dos valores de frequência característica para o semicírculo HF mostra de maneira mais evidente a percolação da ítria entre 20 e 30 mol% em relação à condutividade elétrica. Este fato é uma verificação experimental de que, em compósitos cerâmicos do tipo condutor iônico-isolante, a frequência característica dos portadores de carga, obtida por meio de espectroscopia de impedância, pode ser usada como um parâmetro de percolação.

A partir dos valores das frequências características intra e intergranular foi calculado o parâmetro α_F , denominado fator de frequência. O fator de frequência é definido pela razão da frequência característica intergranular pela intragranular; sendo proporcional à espessura dos bloqueadores perpendiculares às linhas de corrente [55]. As figuras 3.2.13 (a) e (b) mostram os valores calculados do fator de frequência em função da concentração da fase isolante. Para baixas concentrações da fase isolante o fator de frequência é, aproximadamente, constante. A figura 3.2.13 (b) mostra a variação linear do fator de frequência com a concentração da fase isolante e uma reta ajustada, obtida por regressão linear. Pode-se observar a proporcionalidade entre a concentração da fase isolante e o fator de frequência mostrando que com a adição da fase isolante aumenta a distância entre os grãos de zircônia-ítria devido ao aumento da espessura dos bloqueadores (partículas de ítria).

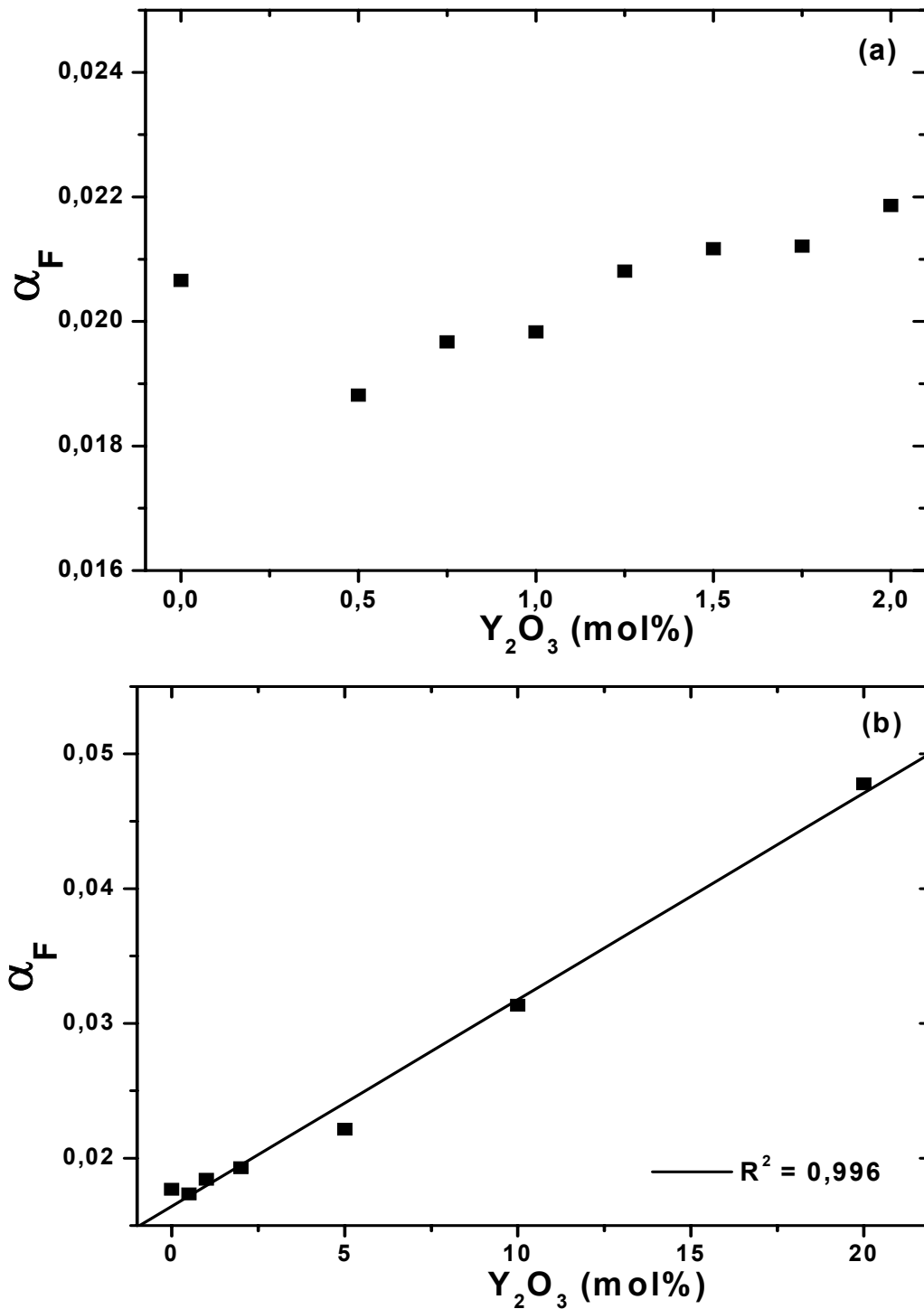


Figura 3.2.13: Valores do fator de frequência das amostras de $(ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3) + m \text{ mol\% } Y_2O_3$; (a) $0 \leq m \leq 2$ e (b) $0 \leq m \leq 20$.

O produto dos parâmetros de bloqueio (α_R e α_F) em função da concentração da fase isolante é mostrado na figura 3.2.14. O fator de bloqueio relaciona-se com a área dos bloqueadores perpendicular às linhas de corrente, e o fator de frequência com a

espessura desses bloqueadores; portanto, o produto $\alpha_R \times \alpha_F$ é proporcional ao volume de bloqueadores [55].

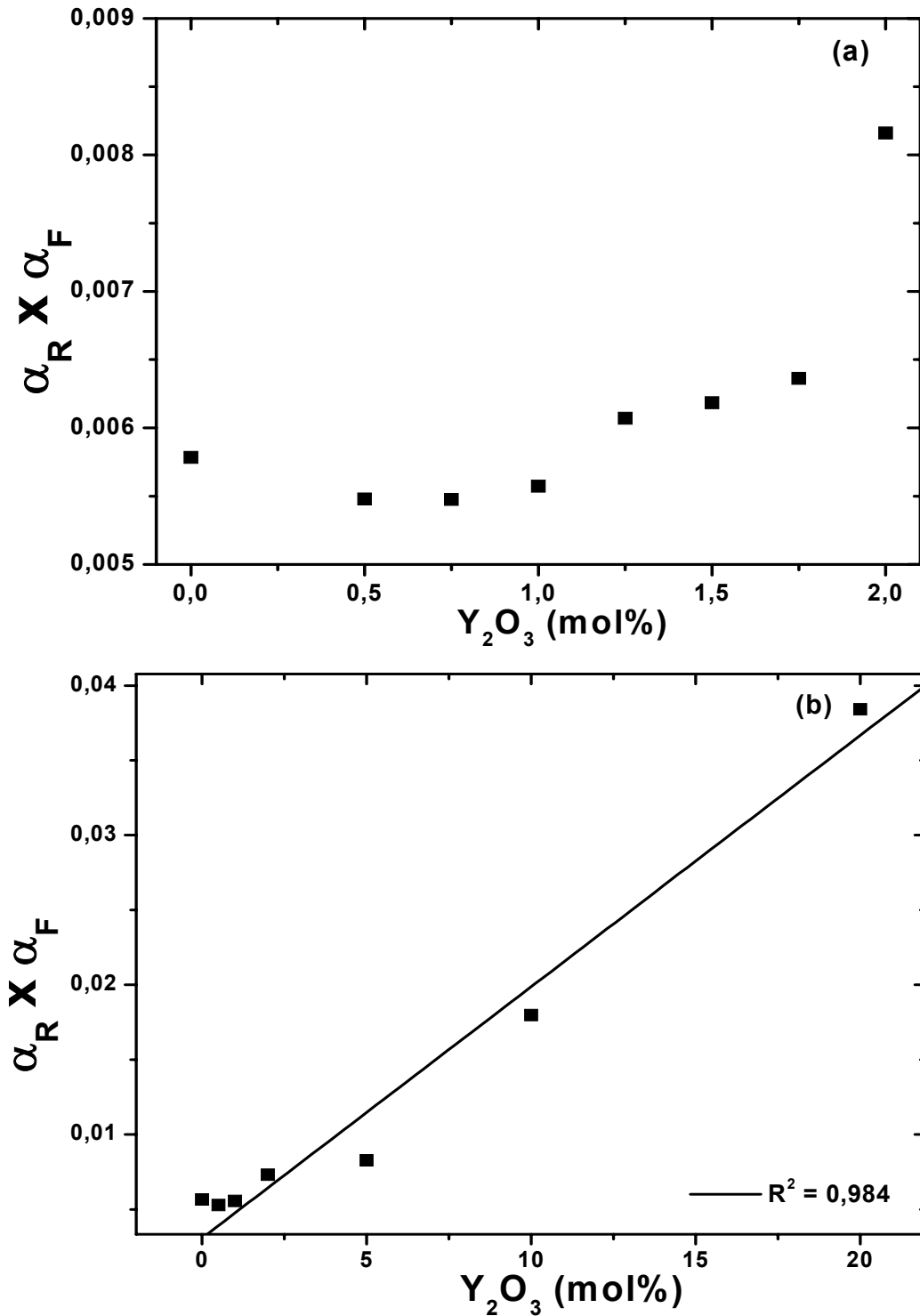


Figura 3.2.14: Valores do produto do fator de bloqueio pelo fator frequência das amostras de $(ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3) + m \text{ mol\% } Y_2O_3$; (a) $0 \leq m \leq 2$ e (b) $0 \leq m \leq 20$.

A partir da figura 3.2.14 observa-se que o produto $\alpha_R \times \alpha_F$ têm uma fraca dependência com a concentração da fase isolante, sendo aproximadamente constante até cerca de 1,75 mol% e, a partir de 2 mol%, o produto aumenta linearmente com o teor da fase isolante. Pode-se então afirmar que até 2 mol% de ítria na matriz de zircônia-ítria, o volume de bloqueadores é constante. Isto indica que o óxido de ítrio se ajusta ou geometricamente nos contornos de grão da matriz ou se solubiliza na zircônia-ítria ou ambos os fenômenos ocorrem simultaneamente.

A partir da análise de microscopia eletrônica de varredura e de espectroscopia de impedância, pode-se sugerir que o limite de solubilidade da ítria nas amostras preparadas neste estudo, está em torno de 2 mol%, pois a partir dessa concentração as propriedades elétricas passam a depender da concentração da fase isolante.

A análise por espectroscopia de impedância fornece, como mostrado na Introdução, vários parâmetros úteis para análise de fenômenos inter e intragranulares. A seguir são apresentados os valores da capacitância associada aos semicírculos obtidos nos diagramas de impedância. As figuras 3.2.15 (a) e (b) mostram os valores calculados da capacitância inter (LF) e intragranular (HF) das amostras do compósito cerâmico para baixas e altas concentrações, respectivamente.

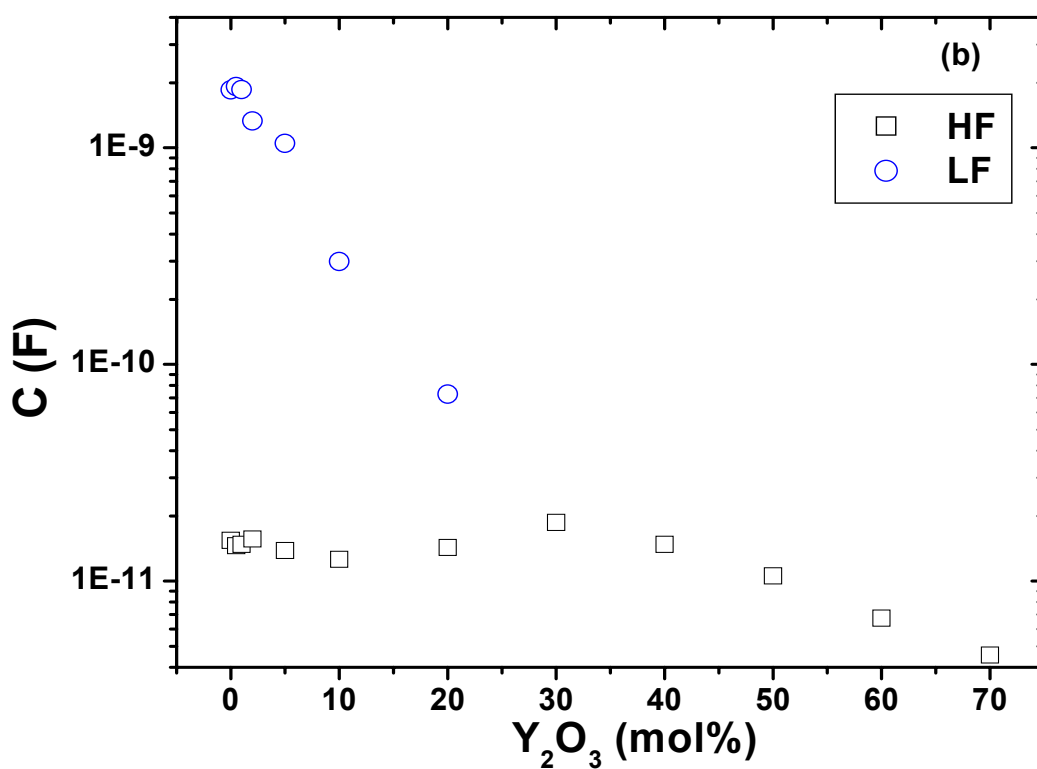
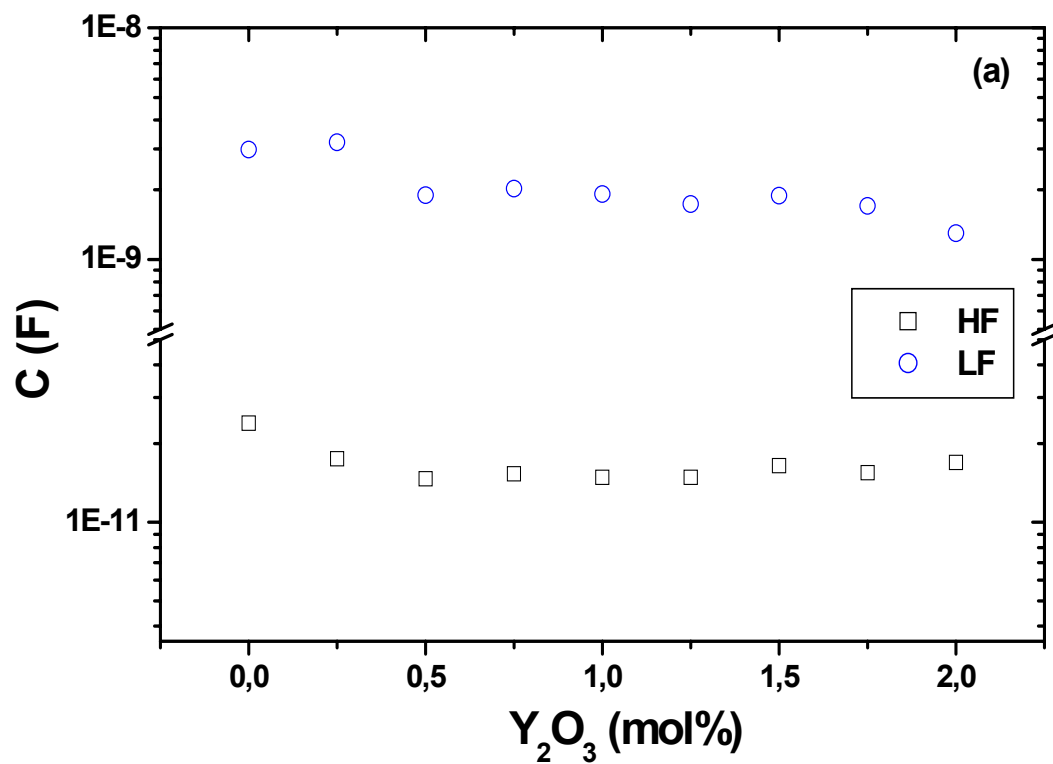


Figura 3.2.15: Valores da capacitância das amostras de $(ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3) + m \text{ mol\% } Y_2O_3$, medidas a $390 \text{ }^\circ\text{C}$; (a) $0 \leq m \leq 2$ e (b) $0 \leq m \leq 20$.

Para concentrações de até 2 mol% os valores de capacitância não apresentam uma dependência significativa com a concentração da fase isolante. Os valores da

capacitância intergranular (LF), para concentrações acima de 2 mol%, diminuem com a concentração da fase isolante; este fato mostra o aumento da distância média intergrãos da zircônia-ítria. Os valores da capacitância intragranular (HF) são, aproximadamente, constantes até a concentração relativa de 30 mol% e têm ordem de grandeza característica de respostas intragranulares (10^{-11} F). Este resultado é mais uma indicação de que a ítria não se solubiliza na matriz de zircônia-ítria pois a capacitância intragranular é diretamente proporcional à constante dielétrica (eq. 3.4) —e portanto à natureza química dos grãos do material— e reflete as propriedades intragranulares que independem do teor de isolante. Para valores acima de 30 mol%, a capacitância decresce com a adição da fase isolante, provavelmente devido à percolação da fase isolante para estas composições; e também reflete o aumento da distância média intergrãos com o aumento do teor do isolante. Os valores da capacitância calculados para as concentrações acima de 20 mol%, onde apenas um semicírculo é observado, são da mesma ordem de grandeza (10^{-11} F) dos valores obtidos para a capacitância intragranular das amostras com concentrações inferiores caracterizando a resposta deste único semicírculo como sendo relativa a uma resposta intragranular.

A seguir são apresentados os resultados de energia de ativação térmica para a condutividade elétrica inter e intragranular para as amostras do compósito cerâmico ($\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$) + m mol% Y_2O_3 . As figuras 3.2.16 (a) e (b) mostram os gráficos do tipo Arrhenius das componentes intra e intergranular, respectivamente, para as amostras do compósito cerâmico e os segmentos de reta ajustados por regressão linear.

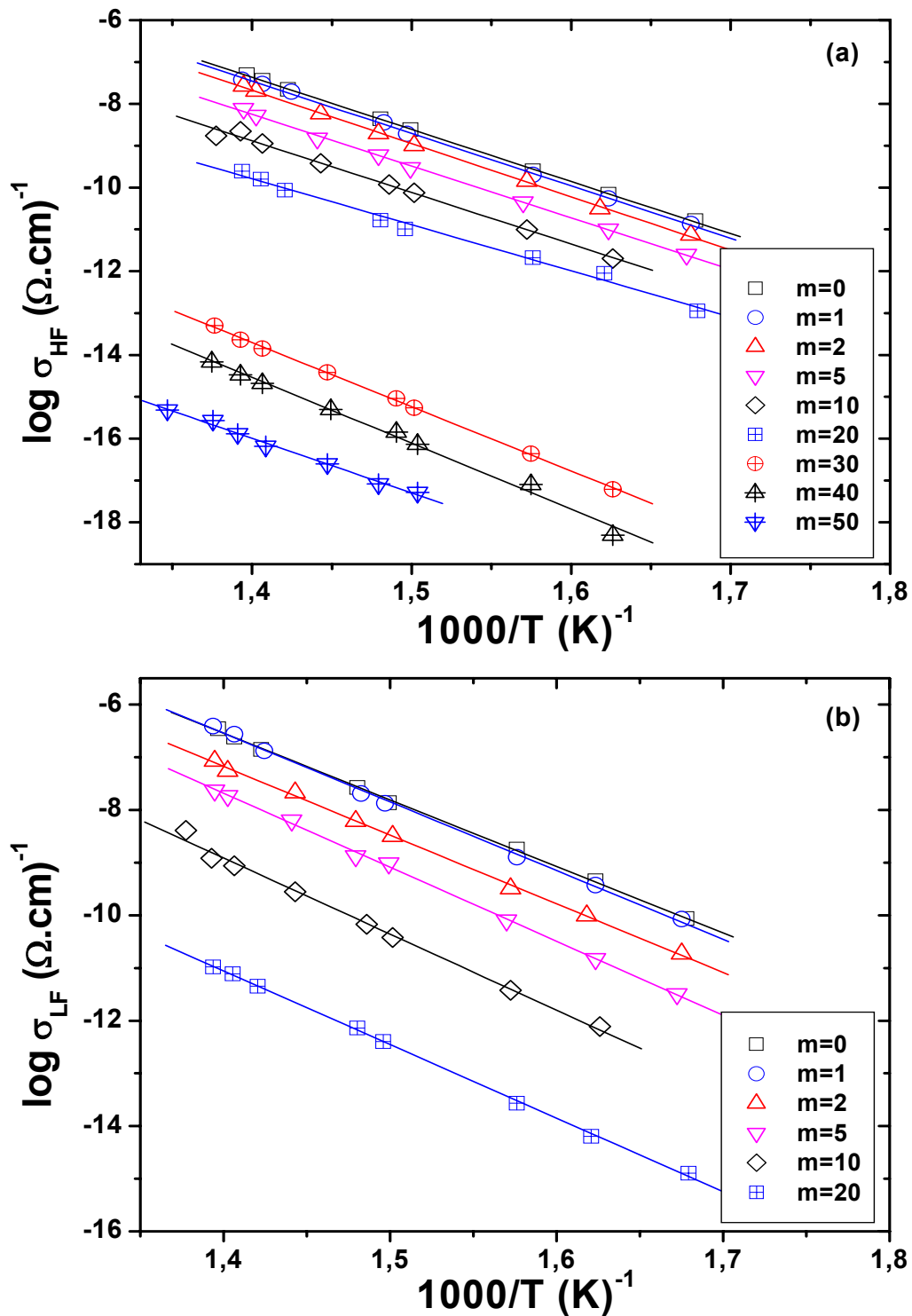


Figura 3.2.16: Gráficos tipo Arrhenius da condutividade elétrica HF —intragranular— (a) e LF —intergranular— (b) das amostras de (ZrO₂:8 mol% Y₂O₃) + m mol% Y₂O₃.

Todas as amostras têm um comportamento tipo Arrhenius. Os segmentos de reta ajustados são aproximadamente paralelos, confirmando que trata-se de um mesmo

processo termicamente ativado, sem variações acentuadas da energia de ativação (ver figura 3.2.17 a seguir). Os segmentos de reta ajustados diferenciam-se quanto ao termo pré-exponencial, que é relacionado neste caso principalmente à mobilidade dos íons portadores de carga, já que a concentração de portadores não deve variar para $m \geq 2$ mol% (eq. 1.6). Quanto maior o teor da fase isolante, menor é o valor do termo pré-exponencial e, portanto, menor a mobilidade dos íons de oxigênio. A mobilidade iônica é menor pois o caminho médio dos portadores de carga aumenta com o aumento do teor da fase isolante. Pode-se visualizar fenomenologicamente este fato pois as linhas de campo devem circundar a superfície externa das partículas isolantes na matriz condutora tornando a trajetória dos portadores de carga mais tortuosas.

As figuras 3.2.17 mostram os valores de energia de ativação determinados a partir dos gráficos tipo Arrhenius para as contribuições intra (H_{HF}), intergranular (H_{LF}) e total da condutividade elétrica das amostras do compósito cerâmico.

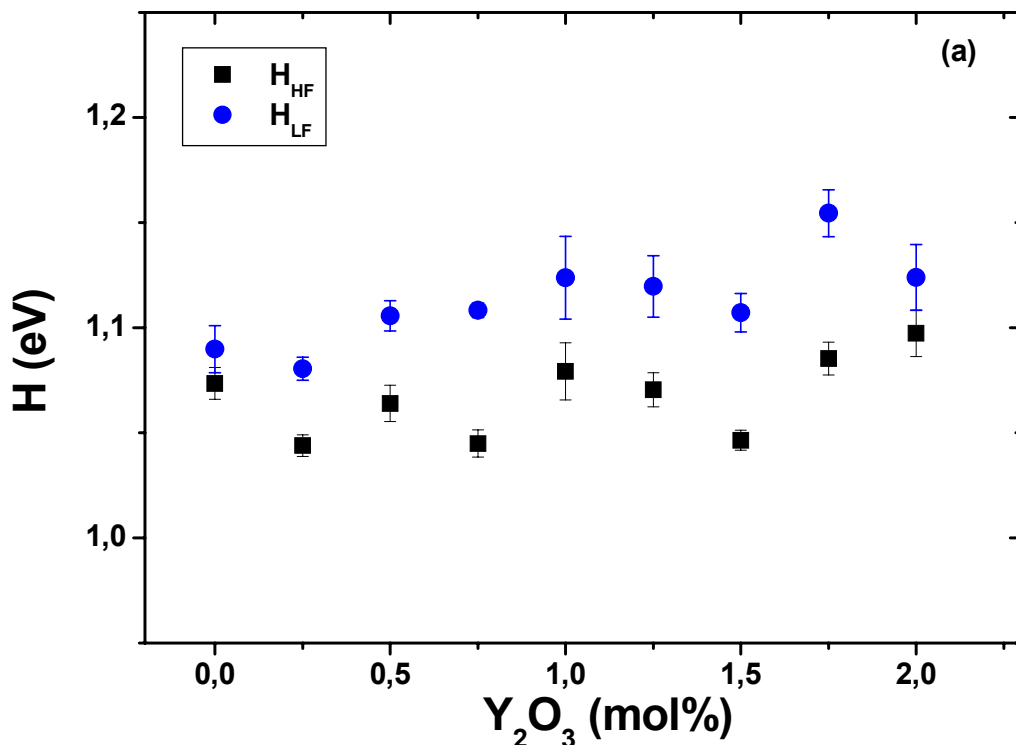


Figura 3.2.17: Valores de energia de ativação para as condutividades intragranular (H_{HF}) e intergranular (H_{LF}) —(a) e (b)— e total (H_{Total}) —(c)— para as amostras de $(ZrO_2:8 \text{ mol}\% Y_2O_3) + m \text{ mol}\% Y_2O_3$.

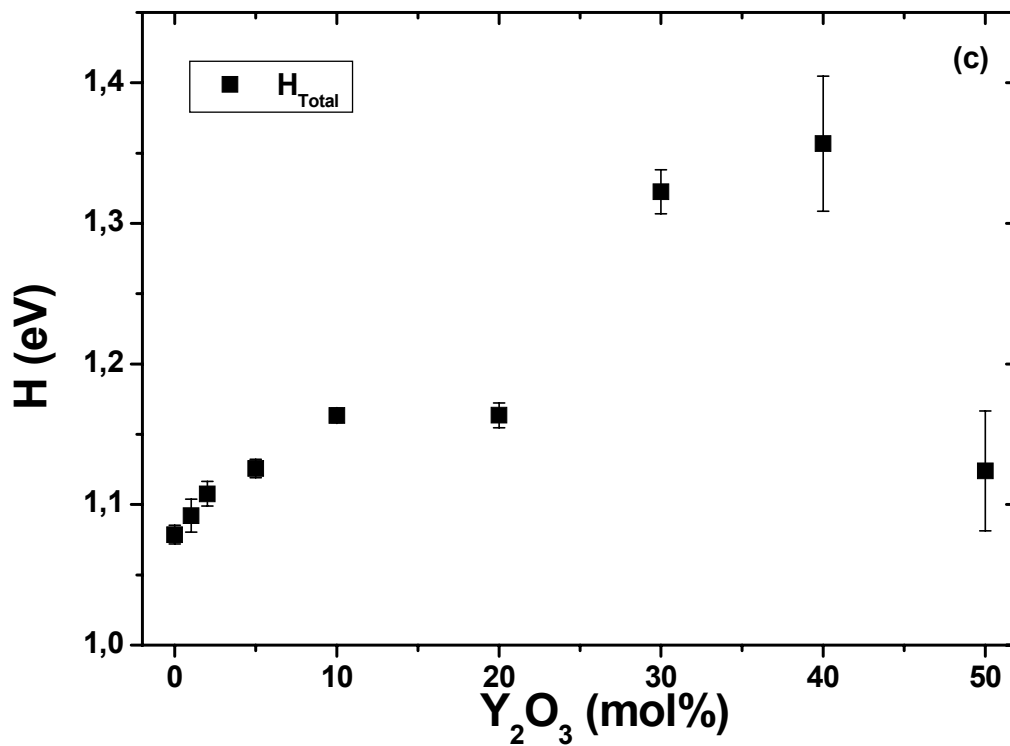
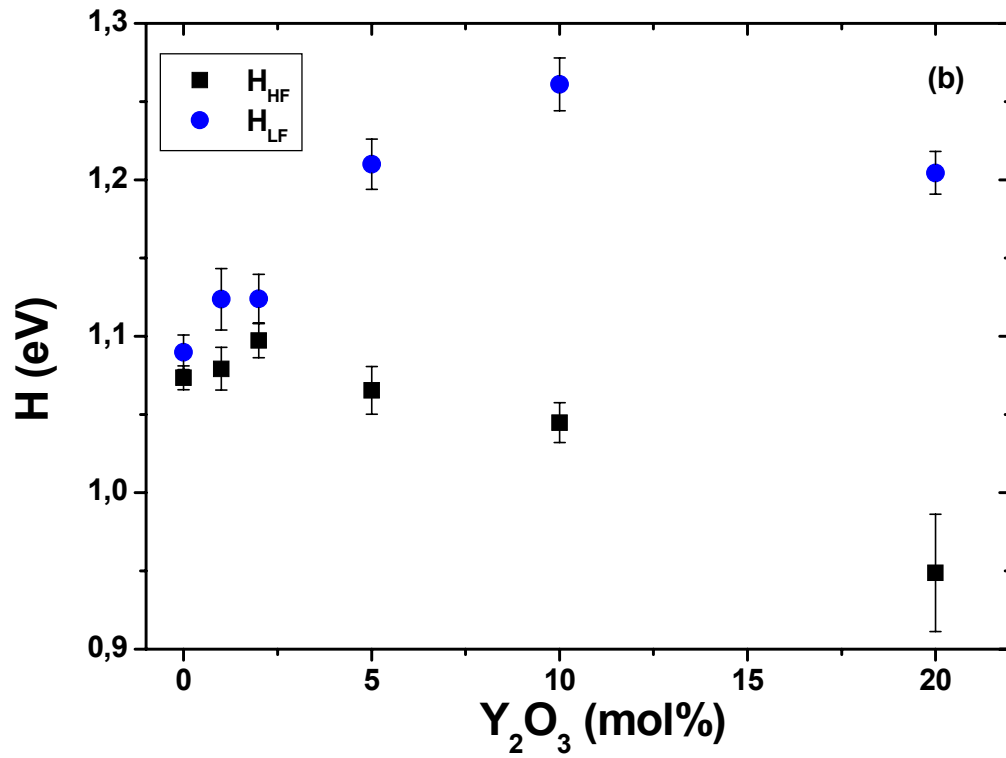


Figura 3.2.17 (cont.): Valores de energia de ativação para as condutividades intragranular (H_{HF}) e intergranular (H_{LF}) —(a) e (b)— e total (H_{Total}) —(c)— para as amostras de $(ZrO_2:8 \text{ mol}\% Y_2O_3) + m \text{ mol}\% Y_2O_3$.

Os valores de energia de ativação obtidos estão de acordo com os valores esperados para cerâmicas à base de zircônia estabilizada (em torno de 1 eV) com os valores relativos à condutividade intergranular relativamente maiores do que os da condução intragranular [80]. Para as concentrações de até 2 mol% não há uma variação significativa da energia de ativação. Os valores de energia de ativação intragranular são aproximadamente constantes para as concentrações até 20 mol%. **Pode-se observar um aumento na energia de ativação total das amostras do compósito em função da concentração da fase isolante (figura 3.2.17 c). Este aumento deve-se, principalmente, a um aumento da energia de ativação intergranular (fig. 3.2.17 b).** Estes resultados são mais uma evidência de que o óxido de ítrio encontra-se distribuído como segunda fase nos contornos de grão, aumentando o bloqueio dos portadores de carga nestas regiões.

3.2.5- Estudo da influência da temperatura e tempo - Difratometria de raios X

Com objetivo de se estudar a solubilização da ítria na matriz de zircônia-ítria algumas composições do compósito ($ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3$) + $m \text{ mol\% } Y_2O_3$ foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos. As composições $m = 0/ 0,5/ 1/ 2/ 5/ 10/ 20/ 30$ e 50 mol\% foram tratadas termicamente a $1350 \text{ }^\circ\text{C} / 2 \text{ h}$, $1450 \text{ }^\circ\text{C} / 0,1 \text{ h}$ e $1450 \text{ }^\circ\text{C} / 1 \text{ h}$. Para cada tratamento térmico, as amostras do compósito foram analisadas por difração de raios X e espectroscopia de impedância.

A figura 3.2.18 mostra os difratogramas de raios X na região das raias de intensidade relativa máxima para os diferentes tratamentos térmicos.

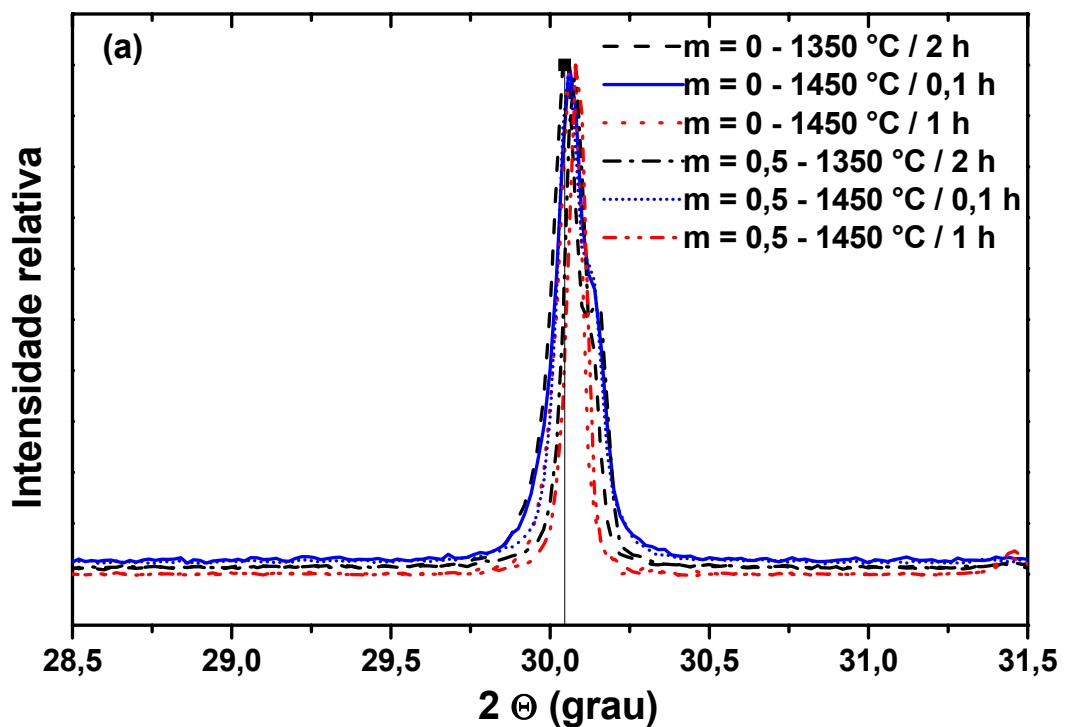


Figura 3.2.18: Difratogramas de raios X, normalizados em intensidade, das amostras de ($ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3$) + $m \text{ mol\% } Y_2O_3$ para $m = 0$ (a); 0,5 (a); 5 (b); 10 (c); 20 (d); 30 (e) e 50 (f), obtidos após os diferentes tratamentos térmicos. Representação gráfica das microfichas JCPDS n°: 30-1468 (zircônia estabilizada, ■).

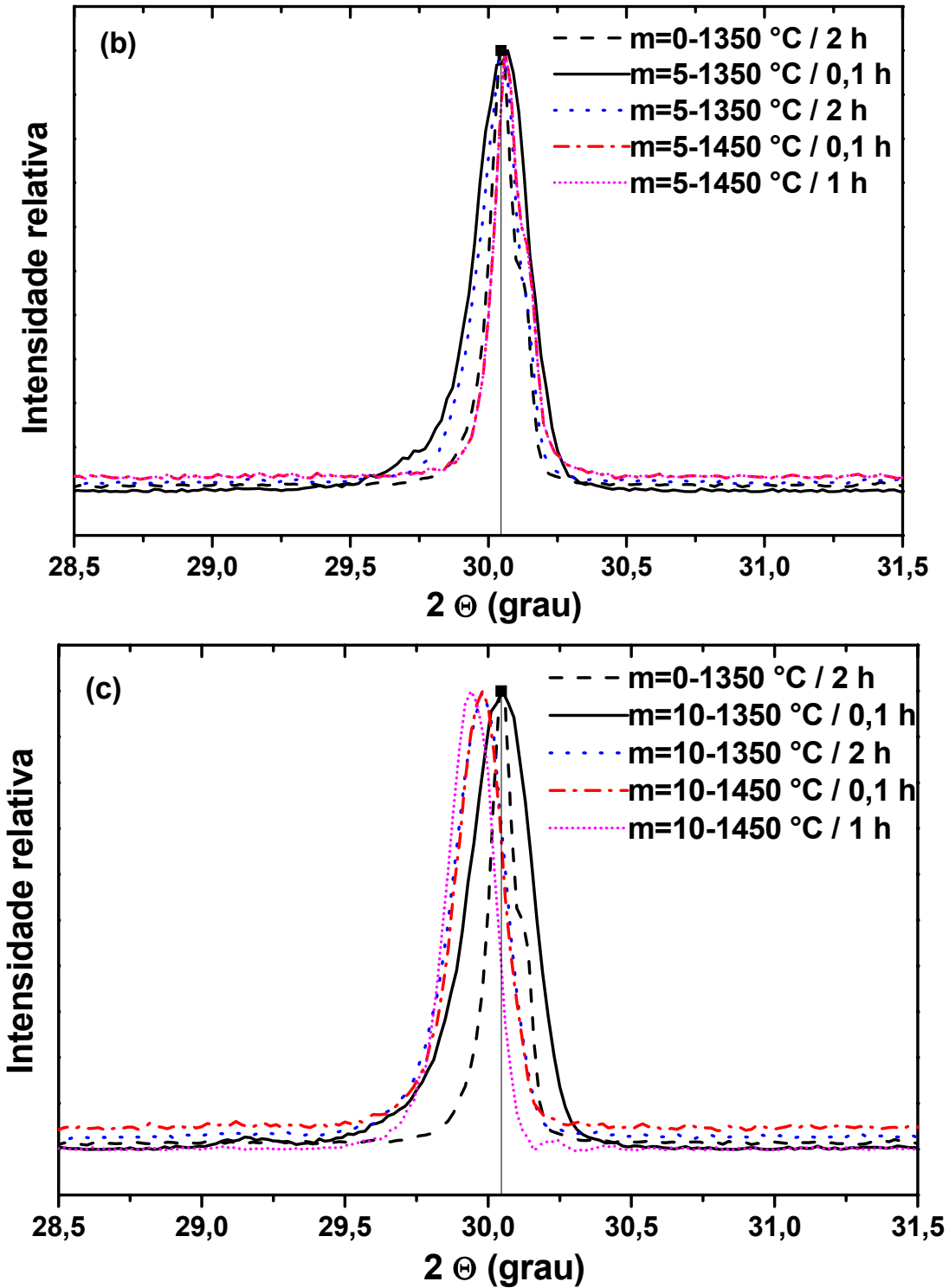


Figura 3.2.18 (cont.): Difratogramas de raios X, normalizados em intensidade, das amostras de $(\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3) + m \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3$ para $m = 0$ (a); 0,5 (a); 5 (b); 10 (c); 20 (d); 30 (e) e 50 (f), obtidos após os diferentes tratamentos térmicos. Representação gráfica das microfichas JCPDS n°: 30-1468 (zircônia estabilizada, ■).

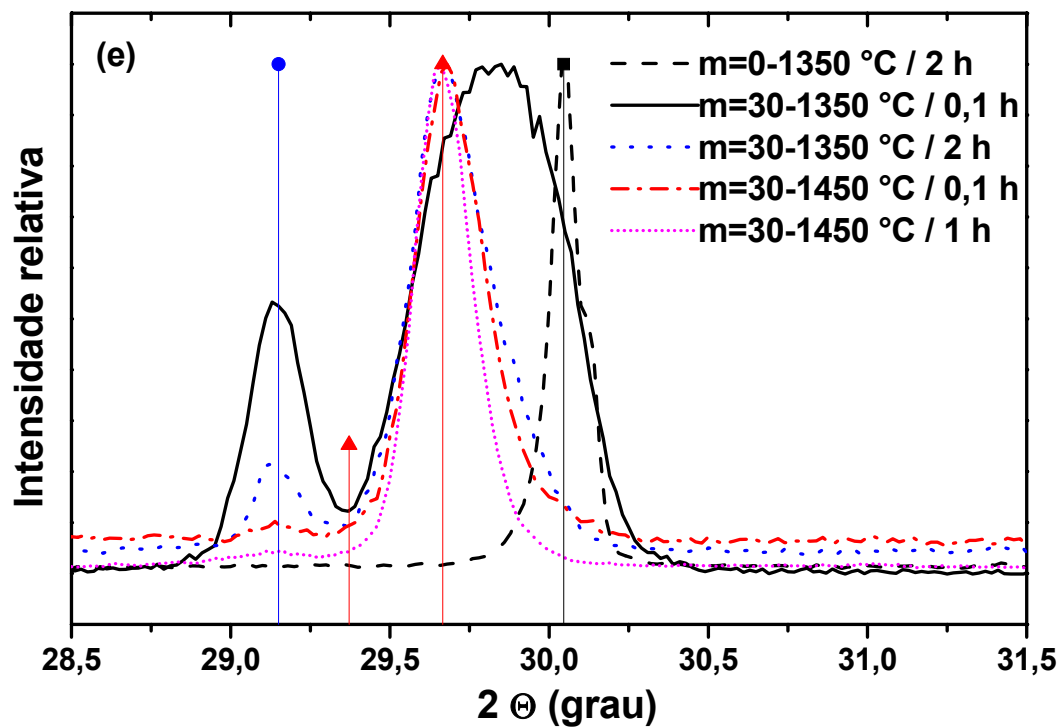
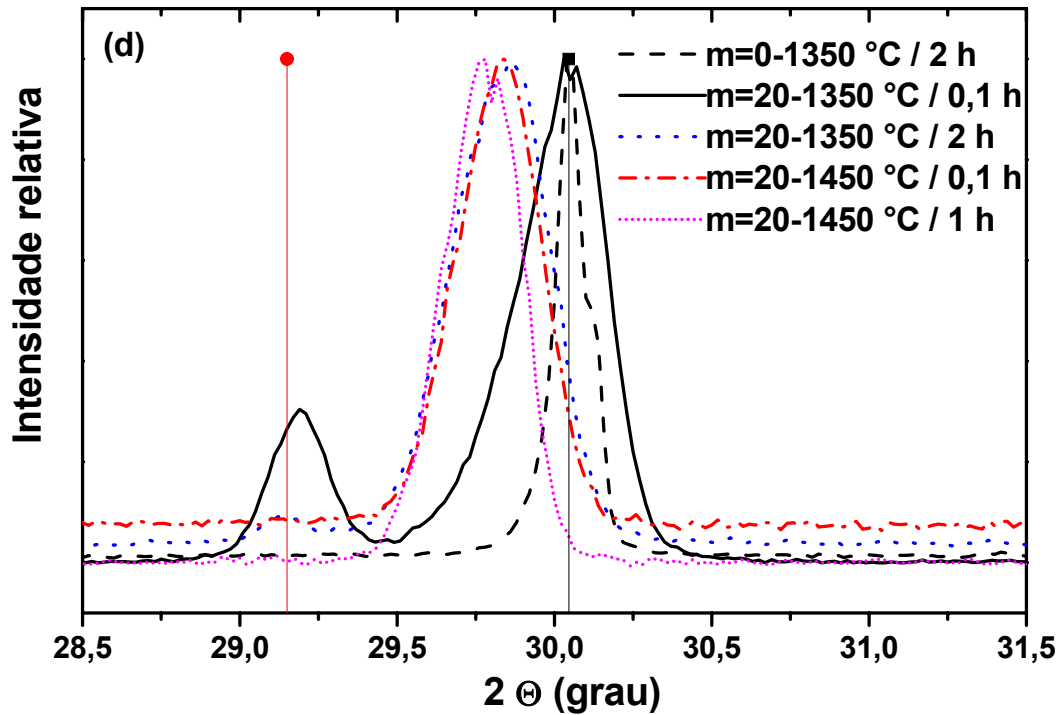


Figura 3.2.18 (cont.): Difratogramas de raios X, normalizados em intensidade, das amostras de $(\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3) + m \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3$ para $m = 0$ (a), 0,5 (a), 5 (b), 10 (c), 20 (d), 30 (e) e 50 (f), obtidos após os diferentes tratamentos térmicos. Representação gráfica das microfichas JCPDS n°: 30-1468 (zircônia estabilizada, ■), 41-1105 (íttria, ●) e 77-0743 ($\text{Zr}_3\text{Y}_4\text{O}_{12}$, ▲).

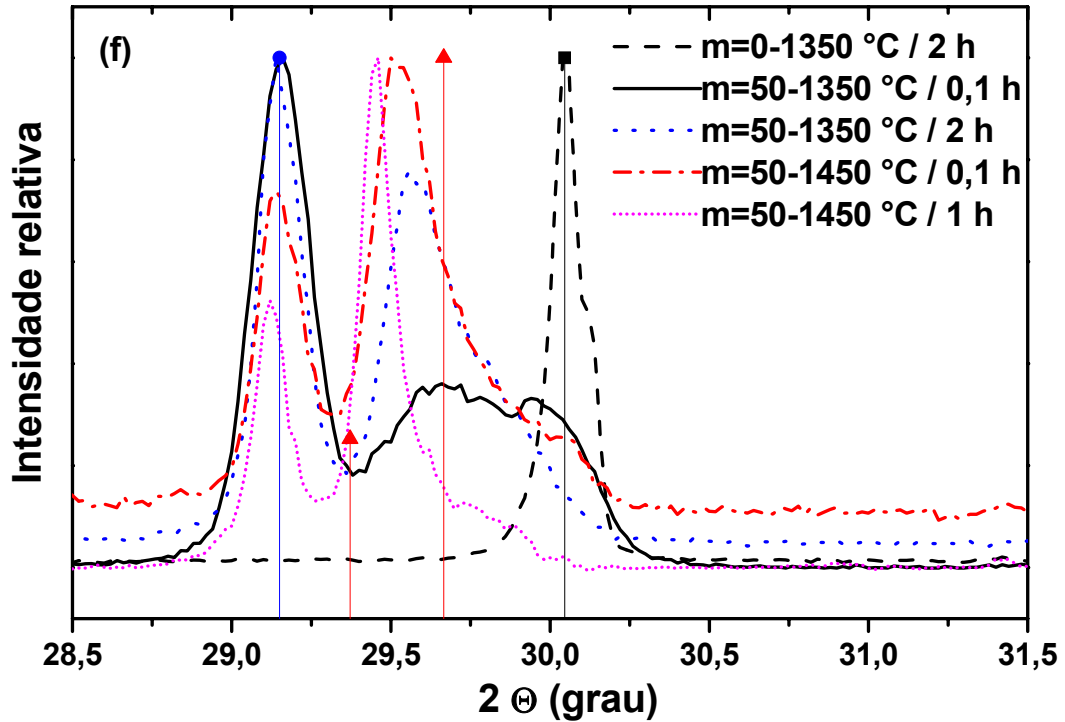


Figura 3.2.18 (cont.): Difratogramas de raios X, normalizados em intensidade, das amostras de $(\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3) + m \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ para $m = 0$ (a); 0,5 (a); 5 (b); 10 (c); 20 (d); 30 (e) e 50 (f), obtidos após os diferentes tratamentos térmicos. Representação gráfica das microfichas JCPDS n°: 30-1468 (zircônia estabilizada, ■), 41-1105 (íttria, ●) e 77-0743 ($\text{Zr}_3\text{Y}_4\text{O}_{12}$, ▲).

As amostras com concentrações relativas de até 5 mol% não apresentam variações nos difratogramas para os diferentes tratamentos térmicos. A amostra de 10 mol% apresenta um pequeno deslocamento da raia relativa à zircônia estabilizada para ângulos menores. A amostra de 20 mol% apresenta um deslocamento da raia relativa à zircônia estabilizada para ângulos menores e a raia relativa à ítria não foi identificada a partir do tratamento a 1450 °C / 0,1 h. As amostras de concentração relativa de 30 e 50 mol% apresentam comportamento semelhante. A intensidade relativa da raia de difração relativa à ítria diminui com o aumento do tempo e da temperatura de tratamento térmico e as raia relativas à zircônia estabilizada se deslocam para ângulos menores. Este deslocamento para ângulos menores é relacionado com o aumento do parâmetro de rede pela formação de solução sólida (ver figura 3.2.29 a seguir). A presença da fase $\text{Zr}_3\text{Y}_4\text{O}_{12}$ para estas composições é esperada, segundo os diagramas de fase do sistema zircônia-íttria, como discutido anteriormente. Com o aumento da temperatura dos tratamentos térmicos, a fase $\text{Zr}_3\text{Y}_4\text{O}_{12}$ desaparece pois o composto passa, com o aumento da temperatura e tempo, para o campo $F_{\text{SS}} + Y_{\text{SS}}$ do diagrama de fases (ver diagrama de fases apresentado na introdução, figura 1.1); não foi possível, portanto, determinar a presença desta fase a partir do tratamento a 1450 °C / 0,1 h. Para as concentrações de 30 e 50 mol% é possível identificar as raia relativas à ítria, indicando que a solubilização da ítria —prevista no diagrama de fases para esta temperatura até a concentração de cerca de 80 mol%— não foi completa após o tratamento térmico a 1450 °C / 1 h.

A partir das raia de difração da zircônia estabilizada, foram calculados os parâmetros de rede da estrutura cristalina cúbica da zircônia. A figura 3.2.19 mostra os valores do parâmetro de rede da estrutura cristalina cúbica da zircônia em função da concentração relativa de ítria para os diferentes tratamentos térmicos realizados.

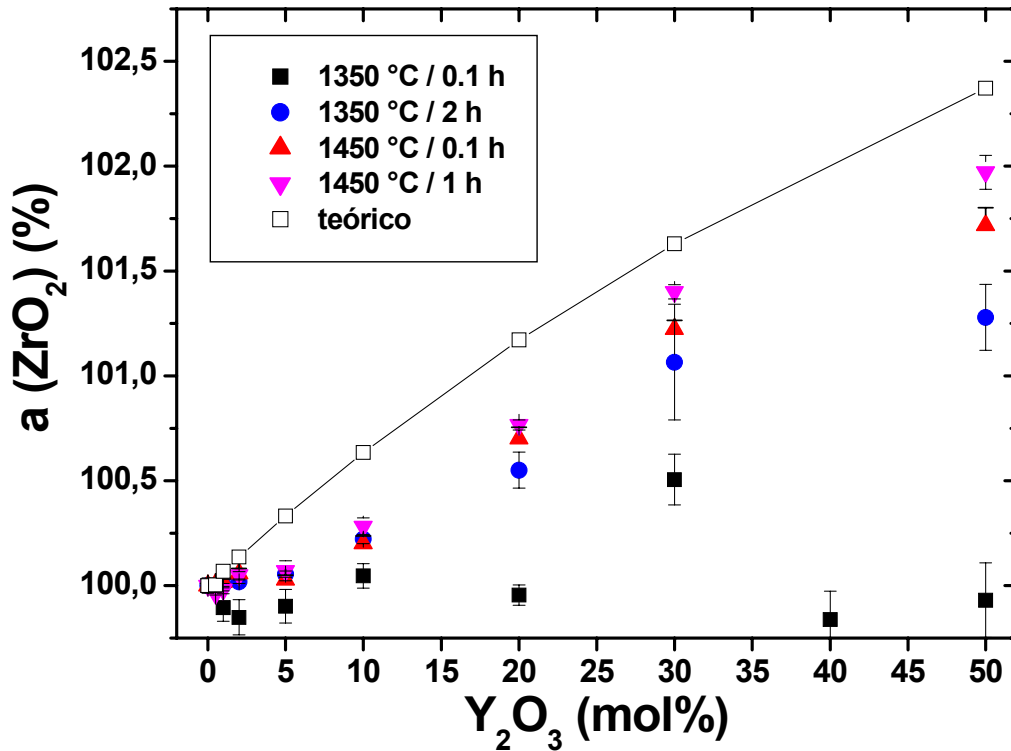


Figura 3.2.19: Valores do parâmetro de rede normalizado da estrutura cristalina cúbica da zircônia das amostras de $(\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3) + m \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3$ para os diferentes tratamentos térmicos e previsão teórica [81].

A solubilização da ítria na zircônia causa um aumento do parâmetro de rede da estrutura cristalina cúbica da zircônia devido a substituição do íon Zr^{4+} ($r = 0,081 \text{ nm}$) pelo íon Y^{3+} com maior raio iônico ($r = 0,090 \text{ nm}$). No primeiro tratamento térmico ($1350 \text{ °C} / 0,1 \text{ h}$) não foi possível verificar a variação do parâmetro de rede com a adição da ítria; este resultado indica que para este tratamento a ítria encontra-se preferencialmente dispersa pela matriz como uma segunda fase, e não foi possível observar um limite de solubilidade da ítria através da variação do parâmetro de rede como discutido nas seções anteriores. O aumento do parâmetro de rede com a adição do óxido de ítrio indica a solubilização da ítria na zircônia para os tratamentos a $1350 \text{ °C} / 2 \text{ h}$, $1450 \text{ °C} / 0,1 \text{ h}$ e $1450 \text{ °C} / 1 \text{ h}$. Os valores do parâmetro de rede para concentrações de até 2 mol% estão próximos dos valores previstos pela teoria e para concentrações acima de 2 mol% o composto ainda tem valores dos parâmetros de rede menores do que os previstos pela curva teórica, indicando que parte da ítria adicionada ainda se encontra dispersa na matriz cerâmica como uma segunda fase para as altas concentrações (principalmente acima de 5 mol%), mesmo após o tratamento a $1450 \text{ °C} / 1 \text{ h}$.

3.2.6- Estudo da influência da temperatura - Espectroscopia de impedância

As figuras 3.2.20 (a)-(i) mostram a variação dos diagramas de impedância para amostras do compósito cerâmico em função dos diferentes tratamentos térmicos.

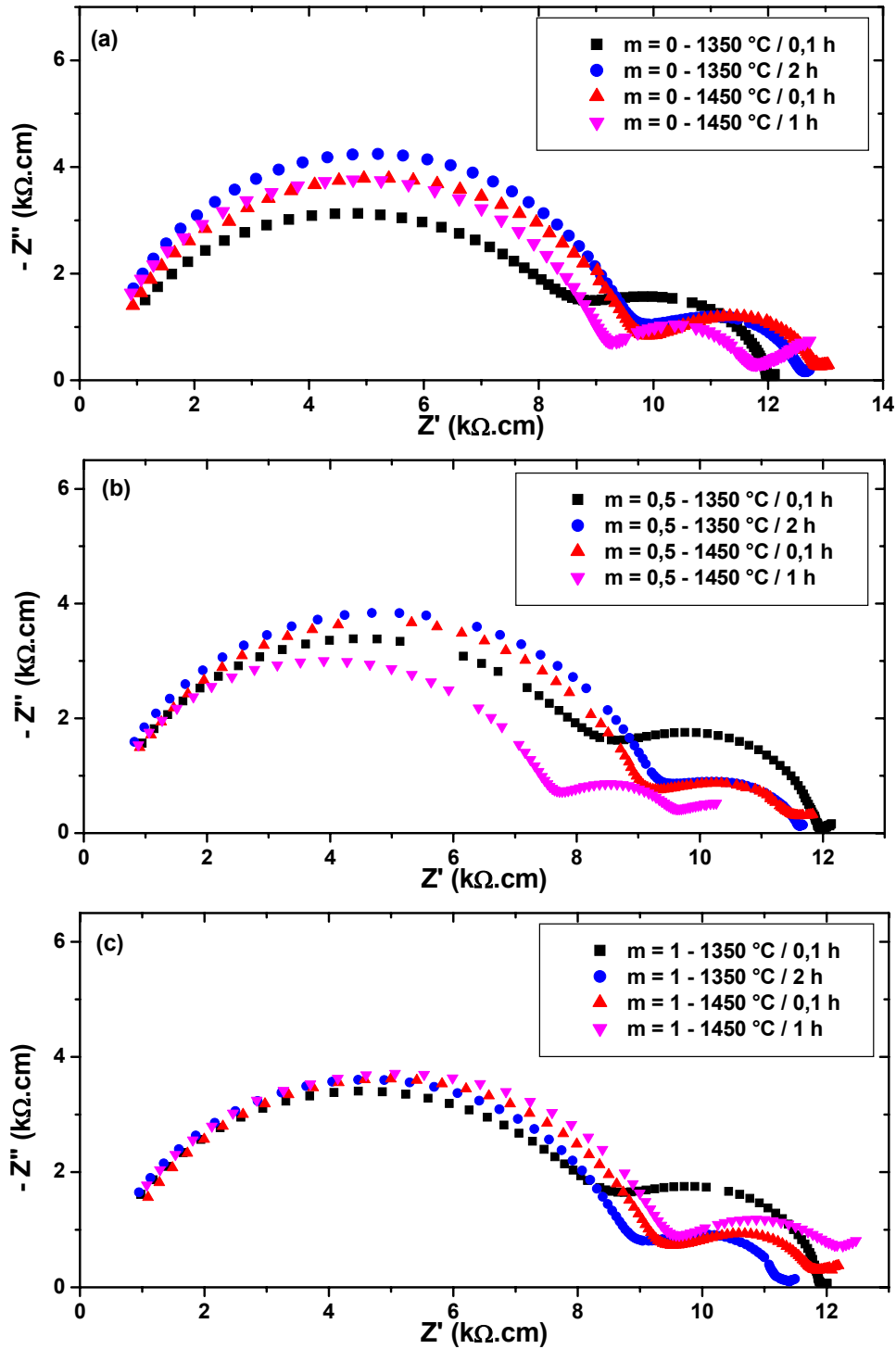


Figura 3.2.20: Diagramas de impedância das amostras do compósito ($ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3$) + $m \text{ mol\% } Y_2O_3$ para $m = 0$ (a), 0,5 (b), 1 (c), 2 (d), 5 (e), 10 (f), 20 (g), 30 (h) e 50 (i) medidos a 390 °C.

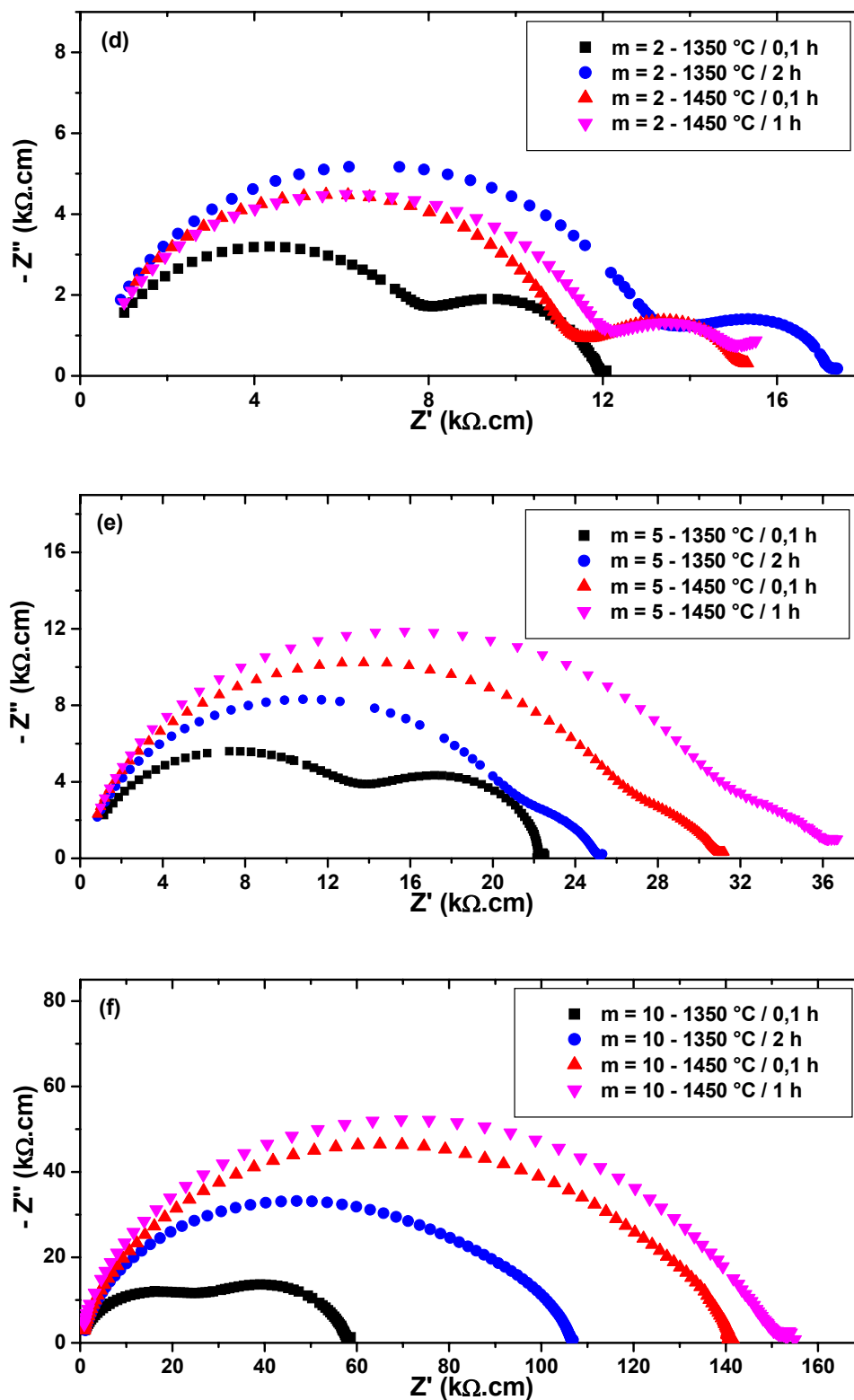


Figura 3.2.20 (cont.): Diagramas de impedância das amostra do compósito ($\text{ZrO}_2:8\text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$) + $m\text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ para $m = 0$ (a), 0,5 (b), 1 (c), 2 (d), 5 (e), 10 (f), 20 (g), 30 (h) e 50 (i) medidos a 390 °C .

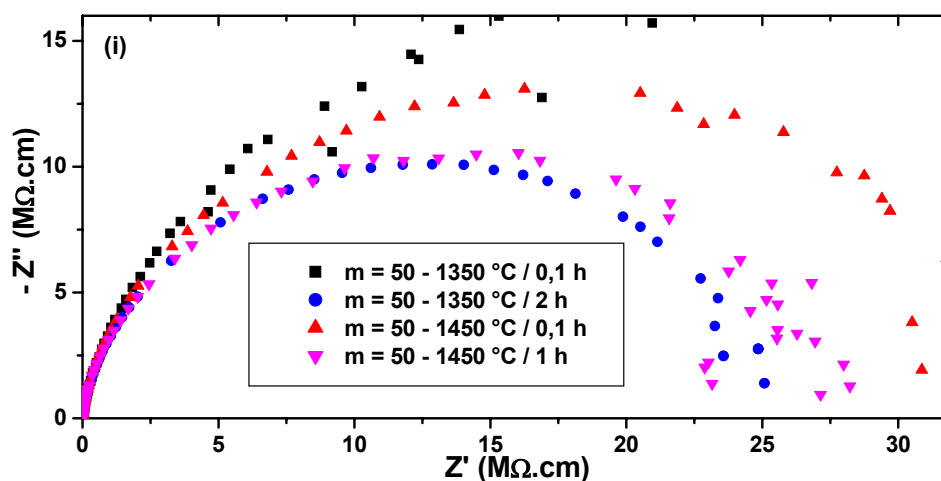
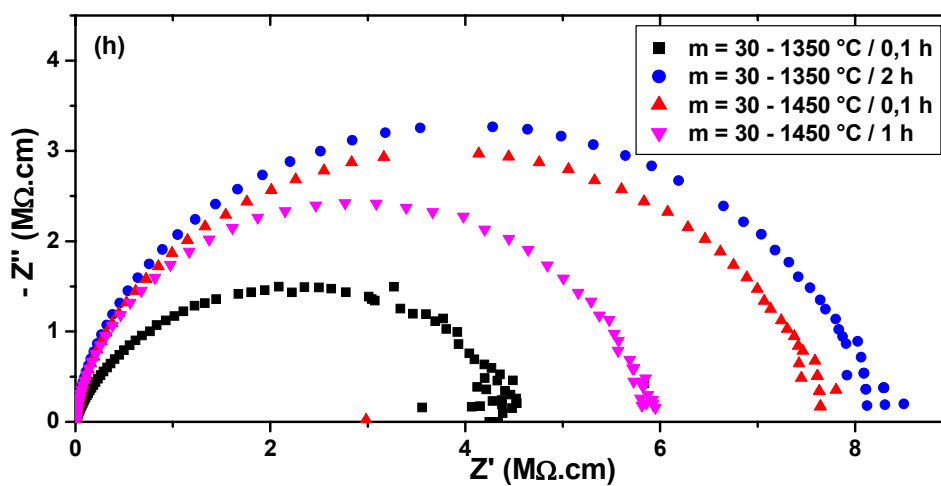
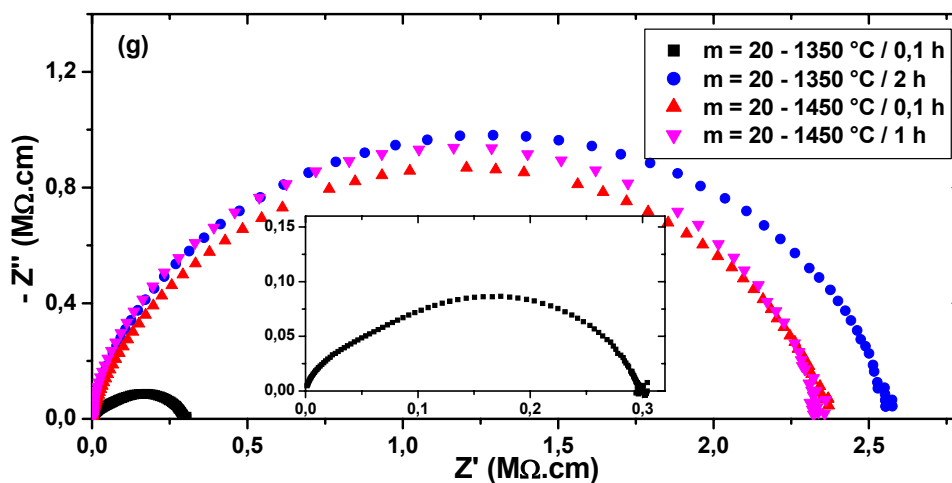


Figura 3.2.20 (cont.): Diagramas de impedância das amostra do compósito ($ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3$) + $m \text{ mol\% } Y_2O_3$ para $m = 0$ (a), 0,5 (b), 1 (c), 2 (d), 5 (e), 10 (f), 20 (g), 30 (h) e 50 (i) medidos a $390 \text{ }^\circ\text{C}$.

A partir dos diagramas de impedância pode-se observar que as composições de 0/ 0,5/ 1 e 2 mol% mostram uma diminuição da componente imaginária da impedância relativa ao bloqueio de

portadores de carga, e não há mudanças significativas na resistividade total das amostras. Dois efeitos ocorrem simultaneamente em relação às mudanças das componentes inter e intragranular da resistividade elétrica com os tratamentos térmicos: 1) a densificação e o aumento do tamanho médio de grão com o aumento da temperatura e tempo dos tratamentos térmicos devem causar uma diminuição do semicírculo associado ao bloqueio dos portadores de carga, diminuindo a resistência total do material [55]; e 2) a solubilização da ítria nos grãos de zircônia-ítria causa um aumento na resistividade intragranular — devido a interação defeito-defeito para altas concentrações de dopante— e uma diminuição da resistividade intergranular. Entre os dois efeitos citados a solubilização da ítria é o mais pronunciado.

A evolução dos diagramas de impedância com os diferentes tratamentos térmicos confirma que para as amostras tratadas a 1350 °C / 0,1 h a ítria encontra-se, preferencialmente, dispersa nos contornos de grão e não dissolvida na matriz. E a dissolução de até 1 mol% de ítria, em tempos e temperaturas maiores, não afeta significativamente a condutividade elétrica da zircônia estabilizada. As amostras com concentrações de 2, 5, 10 e 20 mol% apresentam um aumento da resistividade total, causado principalmente por um aumento da componente intragranular, com o aumento do tempo e da temperatura dos tratamentos térmicos. Observa-se uma diminuição do semicírculo relativo ao bloqueio de portadores de carga em comparação ao semicírculo relativo ao grão, sendo que para a amostra de 20 mol% não é mais possível a separação dos dois semicírculos após o tratamento a 1350 °C / 2 h. Este fato está relacionado com a solubilização da ítria na matriz e, conseqüentemente, com o aumento da resistividade em amostras de zircônia estabilizada com altos teores de dopantes devido à interação defeito-defeito. Esta interação entre os defeitos (e complexos de defeitos) faz com que, mesmo havendo uma fração maior de defeitos criados, a condutividade do material diminua pois os defeitos criados não contribuem para a condução elétrica [14]. A amostra de concentração relativa de 30 mol% apresenta um aumento da resistividade após o tratamento a 1350 °C / 2 h, provavelmente relacionado com um aumento da fração da fase ordenada, e uma pequena diminuição após o tratamento a 1450 °C / 0,1 h, provavelmente relacionada com o desaparecimento da fase ordenada. A amostra de 50 mol% apresenta um decréscimo da resistividade total após o tratamento a 1350 °C / 2h e um aumento da resistividade após o tratamento a 1450 °C / 0,1 h. Para estas composições, além dos fenômenos descritos para as amostras de menor concentração relativa da fase isolante —crescimento de grãos e solubilização da ítria—, há também a transformação da fase ordenada $Zr_3Y_4O_{12}$ na solução sólida cúbica de (zircônia-ítria)+ítria. É importante salientar que os valores determinados de resistência elétrica medidos para as amostras de concentração de 30 e 50 mol% encontram-se próximos ao limite de precisão do analisador de impedância e portanto as variações observadas podem estar relacionadas a uma limitação do sistema experimental.

A figura 3.2.21 mostra a variação das componentes intragranular (a), intergranular (b) e total (c) da resistividade elétrica das amostras do composto cerâmico para os diferentes tratamentos térmicos.

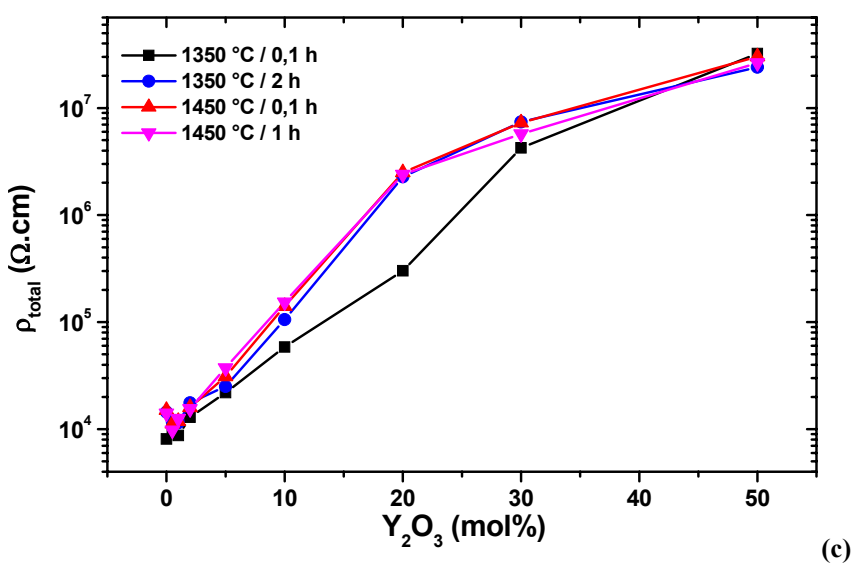
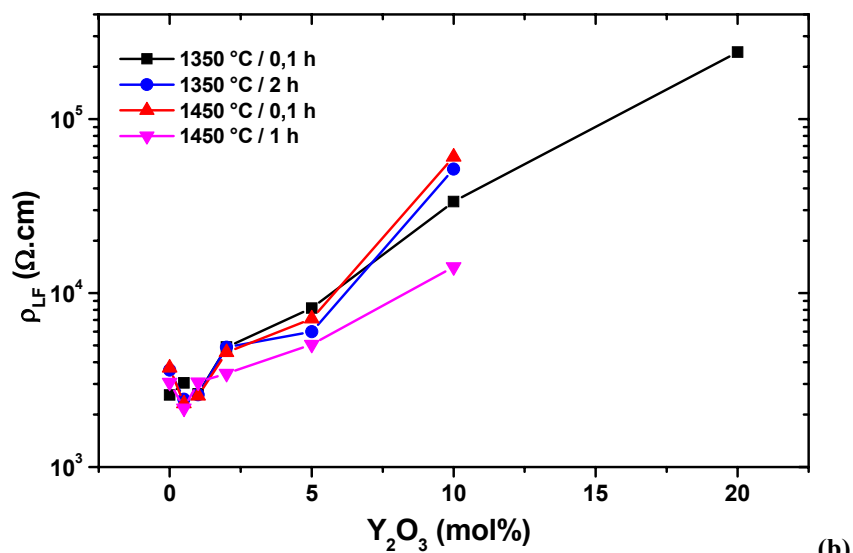
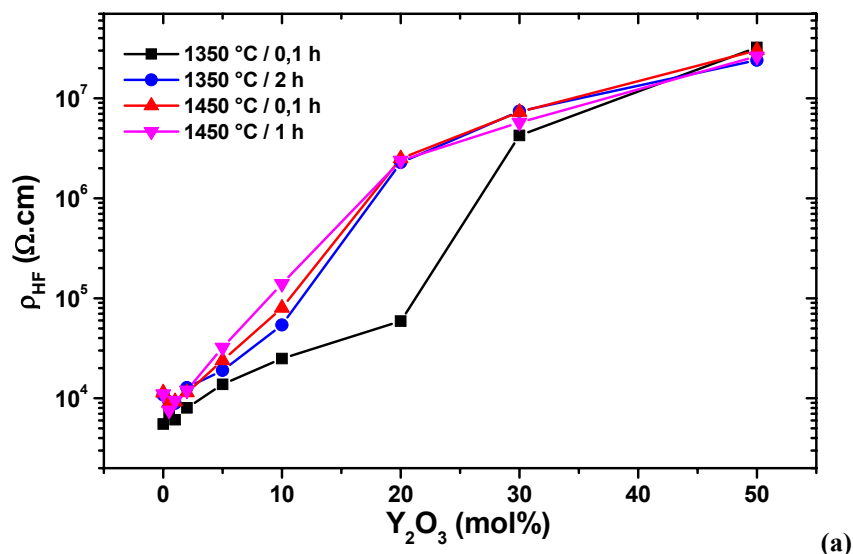


Figura 3.2.21: Resistividade elétrica intragranular, g, (a), intergranular, cg, (b) e total (c) das amostras ($\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3$) + $m \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3$ para os diferentes tratamentos térmicos; medidas a 390 °C.

Pode-se observar que o comportamento da resistividade elétrica total é dominado pela resistividade intragranular refletindo o efeito de solubilização da ítria na zircônia. O comportamento das componentes da resistividade elétrica varia significativamente somente após o tratamento a 1350 °C / 2 h e o principal efeito observado é o aumento da resistividade intragranular da composição de 20 mol%. Os tratamentos a 1350 °C / 2 h, 1450 °C / 0,1 h e 1450 °C / 1 h não levam a variações significativas dos valores de resistividade elétrica para as demais composições. Pode-se observar também uma diminuição da resistividade elétrica total entre as composições relativas de 0 mol% e 2 mol% após tratamentos térmicos de 1350 °C / 2 h e 1450 °C / 0,1 h. A diminuição da resistividade elétrica intergranular (figura 3.2.21 b) para as composições até 2 mol% está, provavelmente, relacionada a três efeitos: a solubilização total da ítria (retirando a fase resistiva dos contornos de grão), maior densificação e o crescimento de grão (que diminui a densidade de contornos de grão) que acontece nos tratamentos térmicos. Uma outra possível explicação para este fato é a formação de cargas espaciais nos contornos de grão que aumentam a quantidade de portadores de carga nestas regiões [7]. A diminuição da resistividade intragranular pode ser explicada pela maior densificação ou mesmo pelo aumento de número de vacâncias de oxigênio devido à formação de solução sólida em concentrações ainda próximas da concentração otimizada (8 mol%).

Diferentemente do compósito (ZrO_2 :8 mol% Y_2O_3) + m mol% MgO, no qual foi observada uma rápida degradação da condutividade intragranular com a solubilização da magnésia a partir de 1 mol%, a solubilização de ítria, até, aproximadamente 1 mol%, diminui a resistividade intra e intergranular da zircônia-ítria. Este fato evidencia a dependência da condutividade elétrica da zircônia estabilizada com o raio iônico e valência do cátion dopante.

Para o tratamento a 1350 °C / 0,1 h, no qual a ítria encontra-se preferencialmente distribuída como uma segunda fase, o limite de percolação está entre 10 mol% e 30 mol% (em torno de 20 mol% — 34 vol%). O aumento da resistência total da composição 20 mol% para os tratamentos de 1350 °C / 2 h e 1450 °C / 0,1 h está relacionado com a solubilização da ítria na matriz de zircônia. As composições de 30 mol% e 50 mol% não apresentam um aumento tão grande da resistência elétrica, em comparação à composição de 20 mol%, pois além do aumento de resistividade intragranular esperado pela solubilização da ítria (verificada pela diminuição da intensidade relativa das raias de difração da ítria e também pelo aumento do parâmetro de rede da zircônia) o processo de eliminação das fases isolantes (Y_2O_3 e $\text{Zr}_3\text{Y}_4\text{O}_{12}$, pela sua solubilização e transformação em ZrO_2 : Y_2O_3 + Y_2O_3) poderia reduzir a fração volumétrica da fase isolante para valores abaixo do limite de percolação da ítria na matriz de zircônia, o que causaria uma diminuição da resistência elétrica total nestas composições.

Além da resistividade elétrica podemos obter informações importantes sobre a evolução microestrutural do compósito através da análise das frequências características dos diagramas de impedância. A figura 3.2.22 mostra os valores da frequência característica intra e intergranular das amostras do compósito cerâmico para os diferentes tratamentos térmicos.

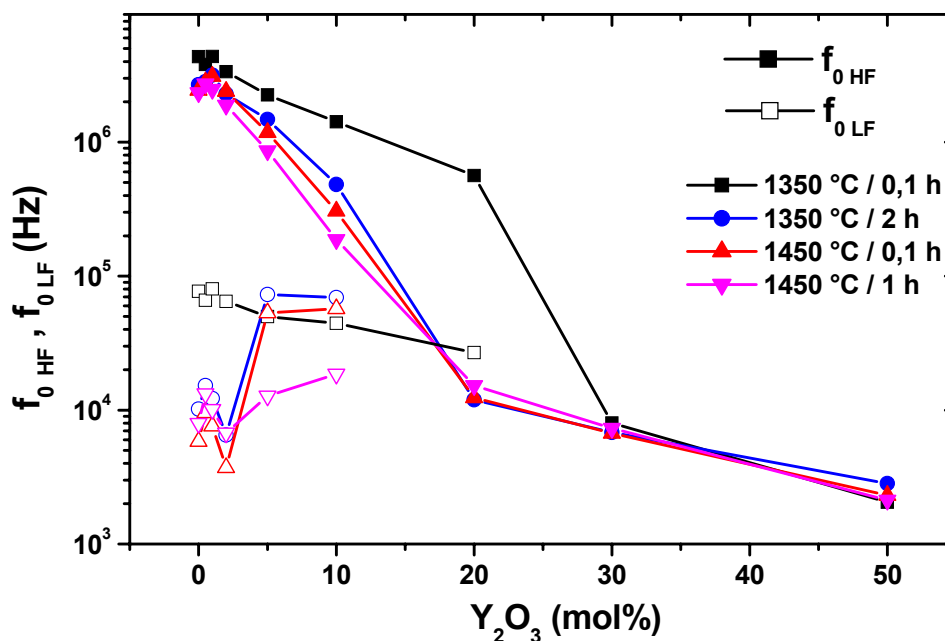


Figura 3.2.22: Valores das frequência características intra (HF) e intergranular (LF) das amostras ($ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3$) + $m \text{ mol\% } Y_2O_3$ para os tratamentos térmicos medidas a 390 °C.

A variação dos valores da frequência característica dos semicírculos de alta frequência mostra o mesmo comportamento da resistência elétrica, ou seja, a principal alteração dos valores ocorre para a concentração de 20 mol% para os tratamentos de 1350 °C / 2 h e 1450 °C / 0,1 h; ao contrário da resistência elétrica, a frequência característica diminui após o aumento do tempo e temperatura dos tratamentos térmicos. As composições relativas de 2, 5 e 10 mol% também apresentam uma diminuição dos valores da frequência característica.

A partir dos valores de resistividade elétrica e frequência de relaxação foram calculados os fatores de bloqueio e de frequência para as diferentes composições e tratamentos térmicos. O produto destes fatores já foi demonstrado como sendo proporcional ao volume de bloqueadores [55,65]. A figura 3.2.23 mostra a variação dos valores do produto do fator de bloqueio pelo fator de frequência com a composição relativa.

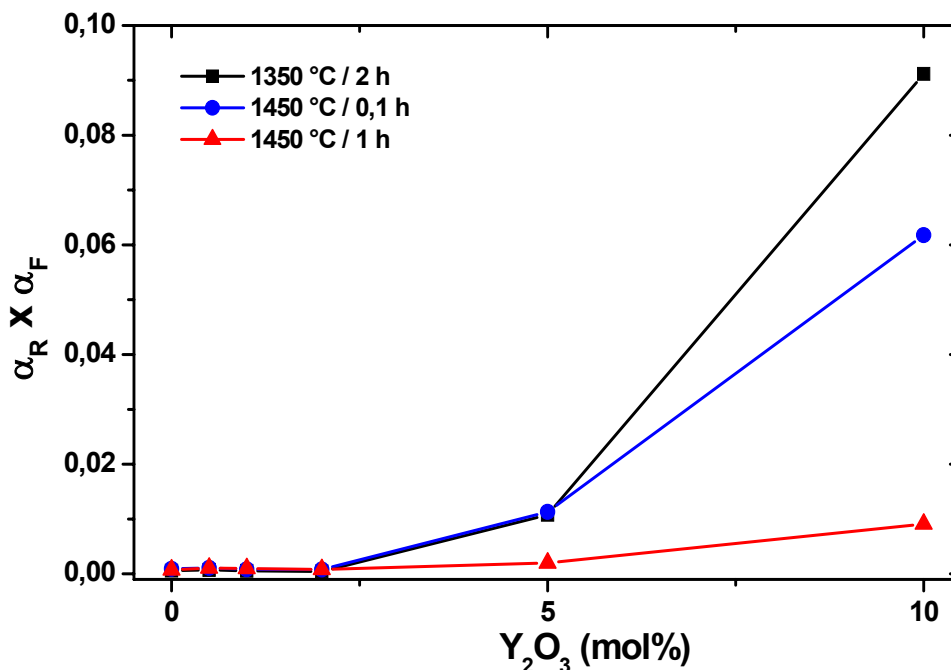


Figura 3.2.23: Valores do produto do fator de frequência pelo fator de bloqueio para as amostras (ZrO₂:8 mol% Y₂O₃) + m mol% Y₂O₃.

A variação do produto dos fatores de bloqueio e de frequência mostra a solubilização progressiva da ítria com o aumento do tempo e temperatura dos tratamentos térmicos. Os valores são constantes até 2 mol% e o aumento do valor do produto com o teor de ítria se dá entre as concentrações acima de 2 e 5 mol%. Este fato confirma a solubilização no primeiro tratamento (1350 °C / 0,1 h) de 2 mol% de ítria. Para o tratamento a 1450 °C / 1 h, é possível observar a diminuição do valor do produto dos fatores de bloqueio e frequência para as composições de 5 e 10 mol% em relação aos demais tratamentos térmicos, sugerindo que mesmo a concentração de 5 mol% ainda não foi completamente solubilizada. A diminuição dos valores do produto dos fatores de bloqueio e de frequência com o aumento do tempo e temperatura dos tratamentos térmicos, observados para as concentrações de 5 e 10 mol%, mostra o progressivo desaparecimento da ítria como segunda fase (bloqueadora), que pode ser relacionado com a solubilização da ítria na matriz de zircônia.

Este resultado está em acordo com os resultados do cálculo do parâmetro de rede da estrutura cúbica (figura 3.2.19) no qual os parâmetros de rede da zircônia-ítria para as amostras do compósito são inferiores à previsão teórica para concentrações acima de 2 mol%. **Este resultado mostra que é possível estudar a solubilização do óxido de ítria na matriz de zircônia-ítria através dos parâmetros de bloqueio obtidos através das análises dos diagramas de impedância.** De forma geral, devido à alta sensibilidade das técnicas de medidas elétricas, aliada à separação das componentes intra e intergranular por meio da espectroscopia de impedância, estes resultados sugerem que o estudo da cinética de formação de solução sólida e a determinação de limites de solubilidade em eletrólitos sólidos podem ser estudados por meio de espectroscopia de impedância.

Os resultados mostrados nas seções anteriores, relativos aos compósitos zircônia-íttria com magnésia e ítria, evidenciam a possibilidade de se monitorar, por meio de espectroscopia de impedância, a solubilização e, conseqüentemente, a formação de solução sólida entre dois óxidos. Esse tipo de estudo é relevante, por exemplo, para a elaboração de diagramas de fases binários. A partir desta idéia foi escolhido um sistema mais básico, de fato a solução sólida mais estudada nos últimos vinte anos na área de óxidos condutores iônicos, para se estudar por meio de espectroscopia de impedância a formação da solução sólida. A seguir são apresentados os resultados obtidos neste estudo de formação de solução sólida no sistema zircônia-íttria.

3.3- $ZrO_2 + 8 \text{ mol\% } Y_2O_3$

3.3.1- Caracterização física dos óxidos - Análise de tamanho de partículas

A figura 3.3.1 mostra o resultado das análises de distribuição de tamanho de partículas/aglomerados obtidos pela técnica de espalhamento LASER para os pós de óxido de zircônio, óxido de ítria e da mistura $ZrO_2 + 8 \text{ mol\% } Y_2O_3$ após a moagem por atrição.

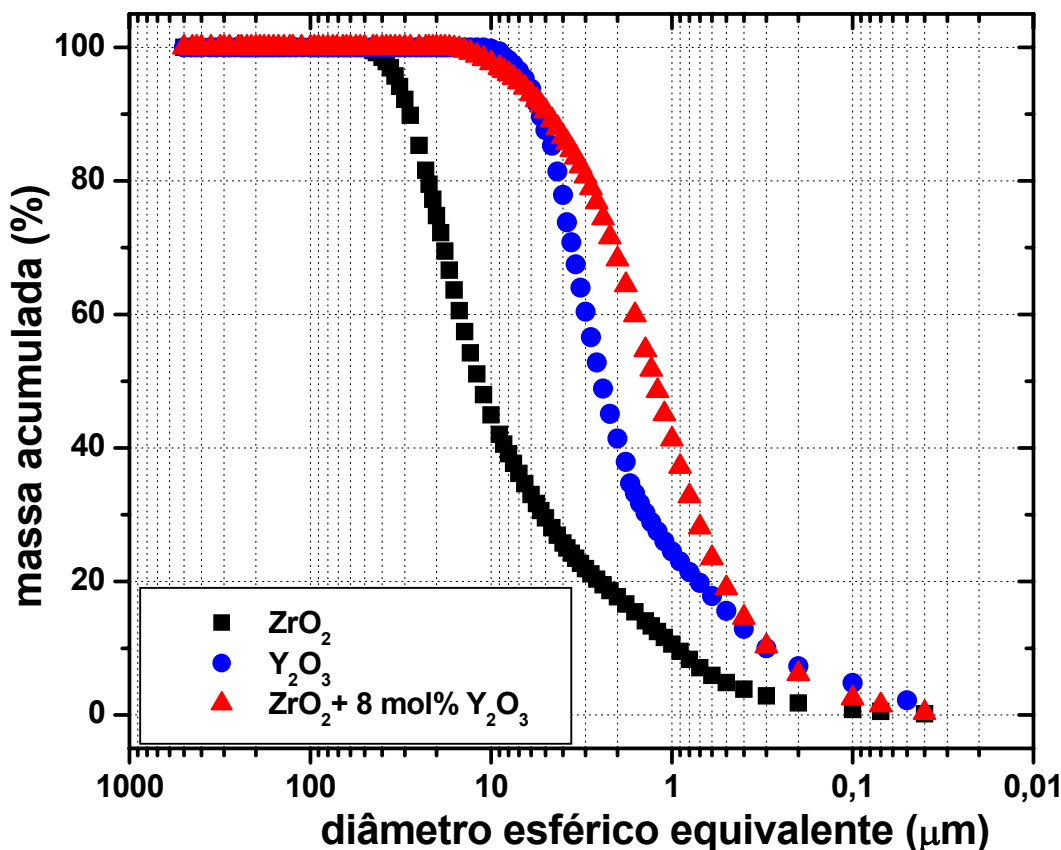


Figura 3.3.1: Distribuições de tamanho de partícula/aglomerado dos óxidos de zircônio, ítria e da mistura $ZrO_2 + 8 \text{ mol\% } Y_2O_3$ moída por atrição.

Os valores dos diâmetros esféricos equivalentes D_{10} , D_{50} e D_{90} para a zircônia, ítria e da mistura zircônia-ítria após a etapa de moagem por atrição obtidos pela análise de espalhamento LASER, são mostrados na tabela abaixo:

Tabela 3.3.1: Valores de diâmetro esférico equivalente para os óxidos de zircônio, ítria e da mistura $ZrO_2 + 8 \text{ mol\% } Y_2O_3$ atritada.

Óxido	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
ZrO_2	0,94	11,64	28,14
Y_2O_3	0,42	2,44	5,39
$ZrO_2 + 8 \text{ mol\% } Y_2O_3$	0,29	1,24	4,87

O procedimento de mistura e moagem dos óxidos por atrição resultou em uma redução significativa do tamanho médio (cerca de dez vezes para o valor de D_{50} em relação à zircônia) e também no estreitamento da distribuição de tamanhos de

partícula/aglomerados da zircônia, observado pela diminuição dos valores de D_{10} e D_{90} . Este estreitamento é importante para a obtenção de compósitos homogêneos.

3.3.2- Dilatometria

A figura 3.3.2 mostra a variação dimensional linear, obtida por dilatometria, em função da temperatura das amostras $ZrO_2 + 8 \text{ mol } \% Y_2O_3$, para dois tempos de sinterização ($t_{\text{Sint}} = 2,5$ e 4 h).

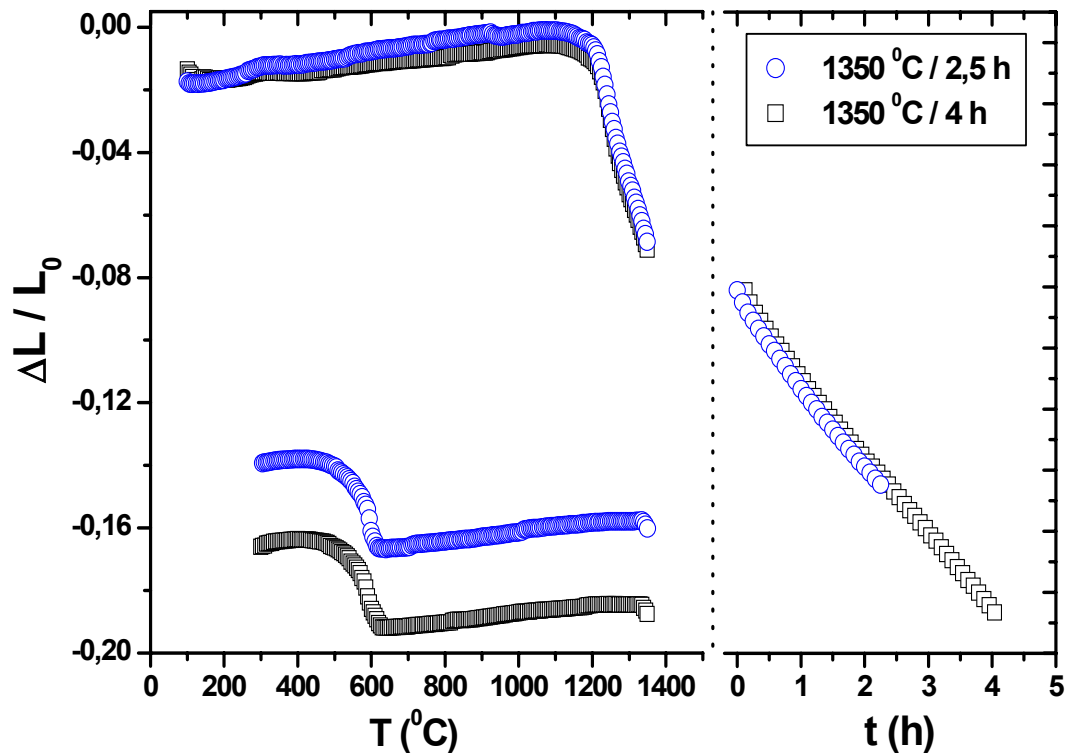


Figura 3.3.2: Análise de dilatometria das amostras $ZrO_2 + 8 \text{ mol } \% Y_2O_3$, com taxa de aquecimento de 5 $^{\circ}C / \text{min}$ e temperatura de patamar de 1350 $^{\circ}C$, tempo de patamar (t_{Sint}) 2,5 e 4 h e taxa de resfriamento de 15 $^{\circ}C / \text{min}$.

O comportamento da mistura zircônia+íttria observado na análise dilatométrica mostra a retração e expansão devidas às transformações de fase da zircônia e a retração pela sinterização. No aquecimento, ambas amostras têm uma expansão, de cerca de 1%, e a partir de 1200 $^{\circ}C$ inicia-se a retração. Inicialmente podem ser observados uma taxa de retração maior, até aproximadamente 1300 $^{\circ}C$, e um decréscimo desta taxa para temperaturas mais altas (até 1350 $^{\circ}C$). Estas duas taxas de retração estão relacionadas,

provavelmente, aos diferentes processos que ocorrem a esta temperatura: a transformação de fase monoclinica-tetragonal da zircônia, a estabilização da zircônia cúbica pela formação da solução sólida $ZrO_2:Y_2O_3$ e a sinterização do material. Durante os patamares a 1350 °C e o resfriamento, as amostras têm uma retração. A retração é proporcional ao tempo de sinterização a 1350 °C indicando que o processo de sinterização não foi completado nestas condições experimentais. No resfriamento, a aproximadamente 600 °C, pode-se observar uma nova expansão das amostras. Esta expansão está relacionada com a transformação da fase cúbica/tetragonal para monoclinica da fração remanescente de zircônia que não foi estabilizada durante a sinterização. Esta histerese na transformação cúbica/tetragonal para monoclinica para a zircônia já foi observada em temperaturas próximas à observada neste estudo [19]. A retração final depende do tempo de sinterização e para as amostras com $t_{Sint} = 2,5$ e 4h foram de aproximadamente 14 e 16 %, respectivamente.

A figura 3.3.3 mostra a variação do diâmetro das amostras com o tempo de sinterização para as três temperaturas (1350, 1400 e 1450 °C). A diminuição do diâmetro das amostras está relacionada com a densificação das amostras e é maior para maiores tempos e temperaturas de sinterização. Pode-se observar que existem dois estágios de retração diametral: para $t_{Sint} > 1$ h e para $t_{Sint} < 1$ h, onde a taxa de retração é relativamente maior. As taxas de retração também são claramente maiores para maiores temperaturas de sinterização. Este resultado indica que este material apresenta uma mudança na cinética de sinterização que, possivelmente, está relacionada com a passagem dos estados inicial e intermediário de sinterização —nos quais há o rearranjo das partículas e eliminação de poros, respectivamente— para o estágio final de sinterização —no qual o processo mais importante é o de crescimento de grãos— [97]. Esta mudança de estágios, a partir de $t_{Sint} = 1$ h, também pode ser visualizada na variação dos diagramas de impedância e dos valores de resistividade elétrica total das amostras (ver figuras 3.3.7 a 3.3.9, a seguir), e coincide com a clara resolução de dois semicírculos nos diagramas de impedância para as amostras sinterizadas a 1350 e 1400 °C.

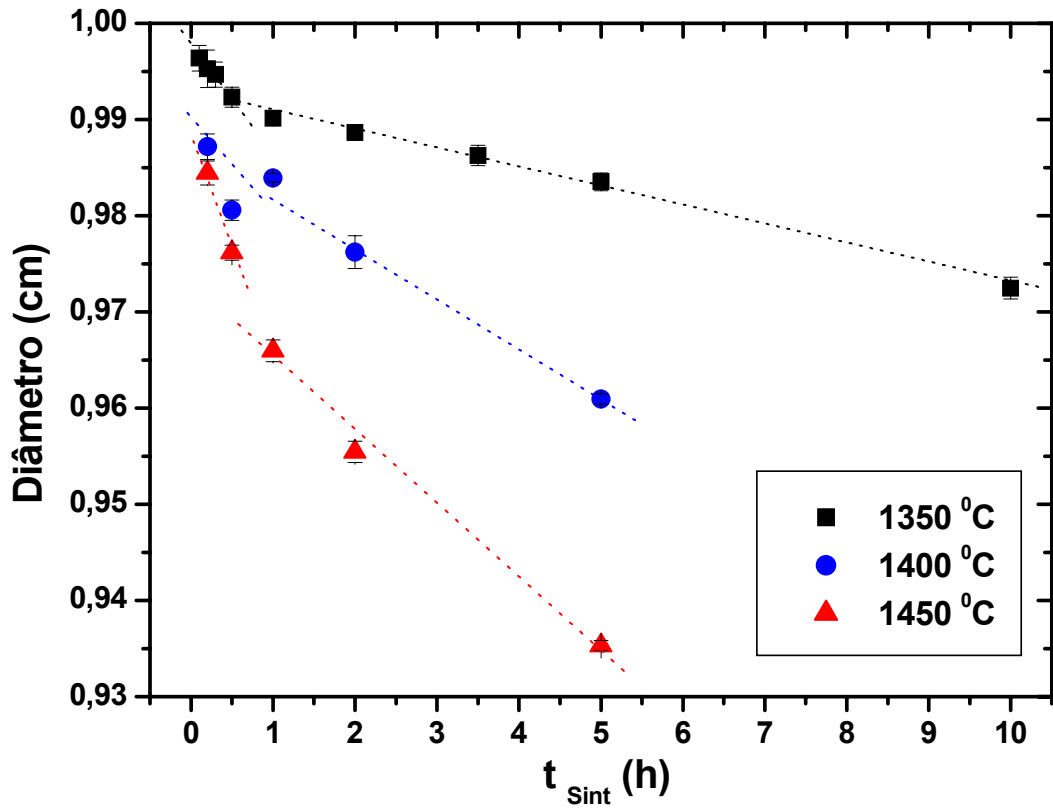


Figura 3.3.3: Variação do diâmetro com o tempo de sinterização das amostras $ZrO_2 + 8 \text{ mol } \% Y_2O_3$.

3.3.3- Difratomia de raios X

A figura 3.3.4 mostra os difratogramas de raios X das amostras de $ZrO_2 + 8 \text{ mol } \% Y_2O_3$ sinterizadas a 1350 °C em função do tempo de sinterização.

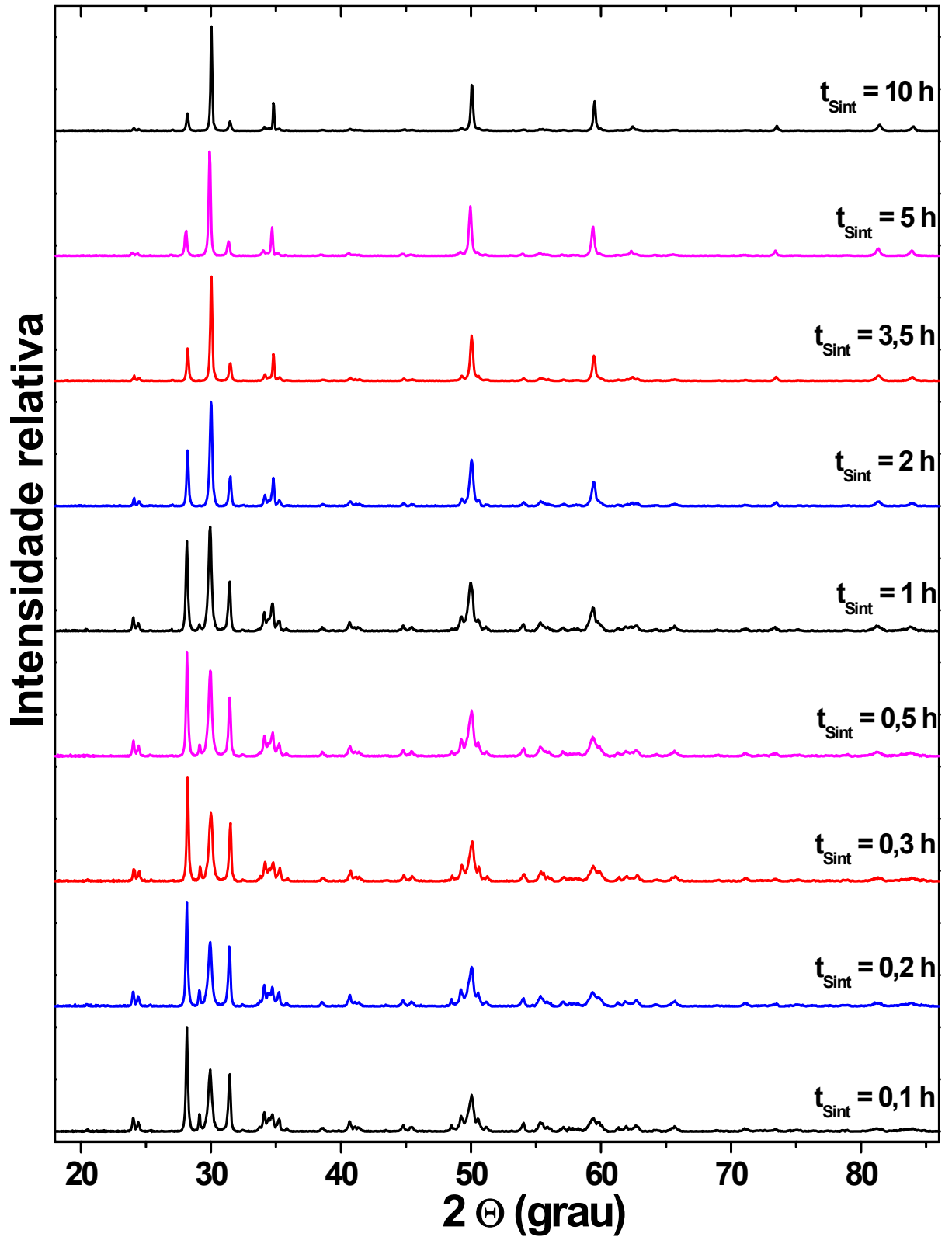


Figura 3.3.4: Difratomogramas de raios X das amostras $ZrO_2 + 8 \text{ mol\% } Y_2O_3$ sinterizadas a 1350°C , por t_{Sint} (h) = 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1; 2; 3,5; 5 e 10.

A figura 3.3.5 mostra os difratogramas na região das raias de difração de intensidade relativa máxima para as amostras $ZrO_2 + 8 \text{ mol\% } Y_2O_3$.

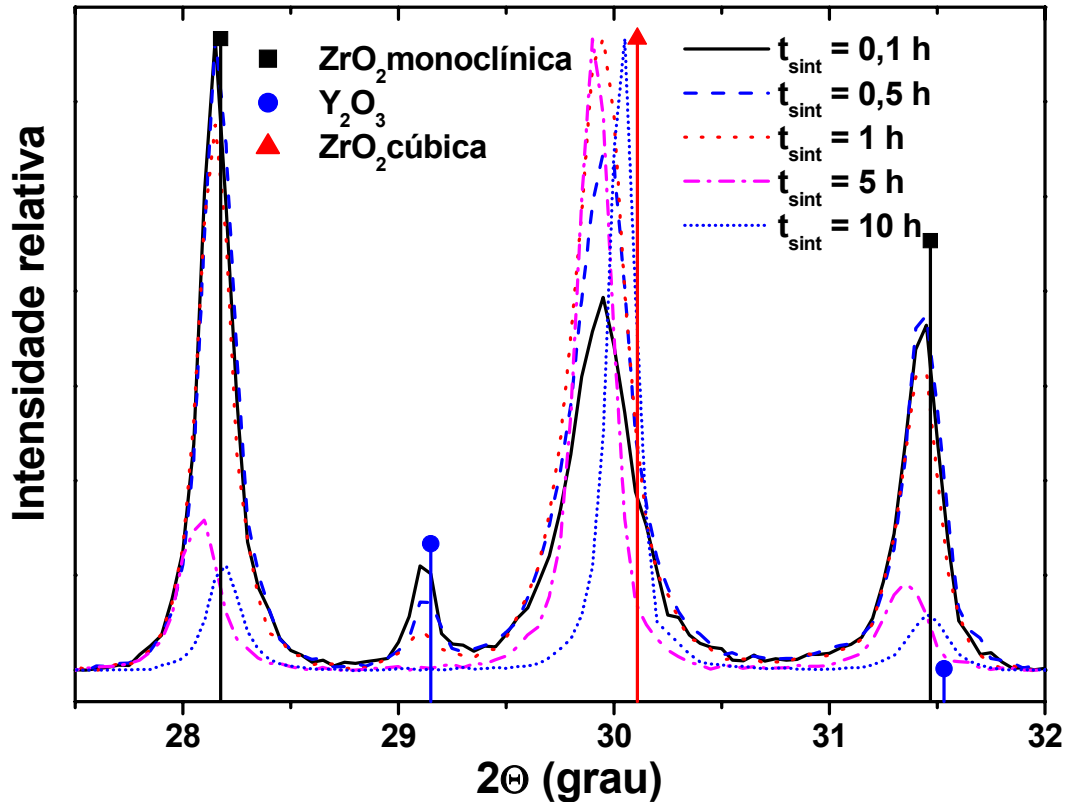


Figura 3.3.5: Difratogramas de raios X das amostras $ZrO_2 + 8 \text{ mol\% } Y_2O_3$ sinterizadas a $1350 \text{ }^\circ\text{C}$, por $t_{\text{sint}} \text{ (h)} = 0,1; 0,5; 1; 5$ e 10 . Representação gráfica das microfichas JCPDS n°: 37-1484 (zircônia monoclinica, ■), 30-1468 (zircônia cúbica, ▲) e 41-1105 (íttria, ●).

A partir dos difratogramas de raios X das amostras de $ZrO_2 + 8 \text{ mol\% } Y_2O_3$ pode-se confirmar a presença de três fases para as amostras sinterizadas durante até $t_{\text{sint}} = 2 \text{ h}$: zircônia monoclinica, zircônia cúbica e óxido de ítrio. Com o aumento do tempo de sinterização, observa-se o aumento da intensidade relativa das raias de difração relativas à zircônia cúbica e a diminuição das raias relativas ao óxido de ítrio e da zircônia monoclinica, correspondendo ao processo de estabilização da zircônia pela formação de solução sólida. Para tempos de sinterização maiores que $t_{\text{sint}} = 2 \text{ h}$ não foram detectadas as raias relativas ao óxido de ítrio, mas o aumento da intensidade relativa das raias de difração relativas à zircônia estabilizada indica que o óxido de ítrio deve estar presente para os tempos de sinterização acima de 2 h , mesmo não sendo

identificado pelas análises de difração de raios X. Também pode-se afirmar, que para as condições experimentais e para os materiais utilizados neste estudo, não foi possível a estabilização total da zircônia, pois mesmo para tempos de sinterização $t_{\text{Sint}} = 10$ h ainda foi possível identificar as raiais de difração da zircônia monoclinica.

A partir das relações entre as intensidades relativas das raiais de difração das fases cúbica e monoclinica, calculou-se a fração volumétrica relativa de fase cúbica presente para cada tempo de sinterização.

$$X_m = \frac{I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}{I_m(\bar{1}11) + I_m(111) + I_c(111)} \quad (\text{eq. 3.7})$$

$$v_m = \frac{P \cdot X_m}{1 + (P-1)X_m} \quad (\text{eq. 3.8})$$

onde X_m é uma relação entre as intensidades das raiais de difração, $I_{m,c}(hkl)$ são as intensidades determinadas diretamente dos difratogramas de raios X da fase monoclinica e estabilizada, v_m a fração volumétrica da fase monoclinica ($v_c = 1 - v_m$ a fração volumétrica da fase estabilizada) e $P = 1,306$ [98]. A figura 3.3.6 mostra a fração volumétrica da fase estabilizada em função do tempo de sinterização das amostras de $\text{ZrO}_2 + 8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ sinterizadas a $1350 \text{ }^\circ\text{C}$.

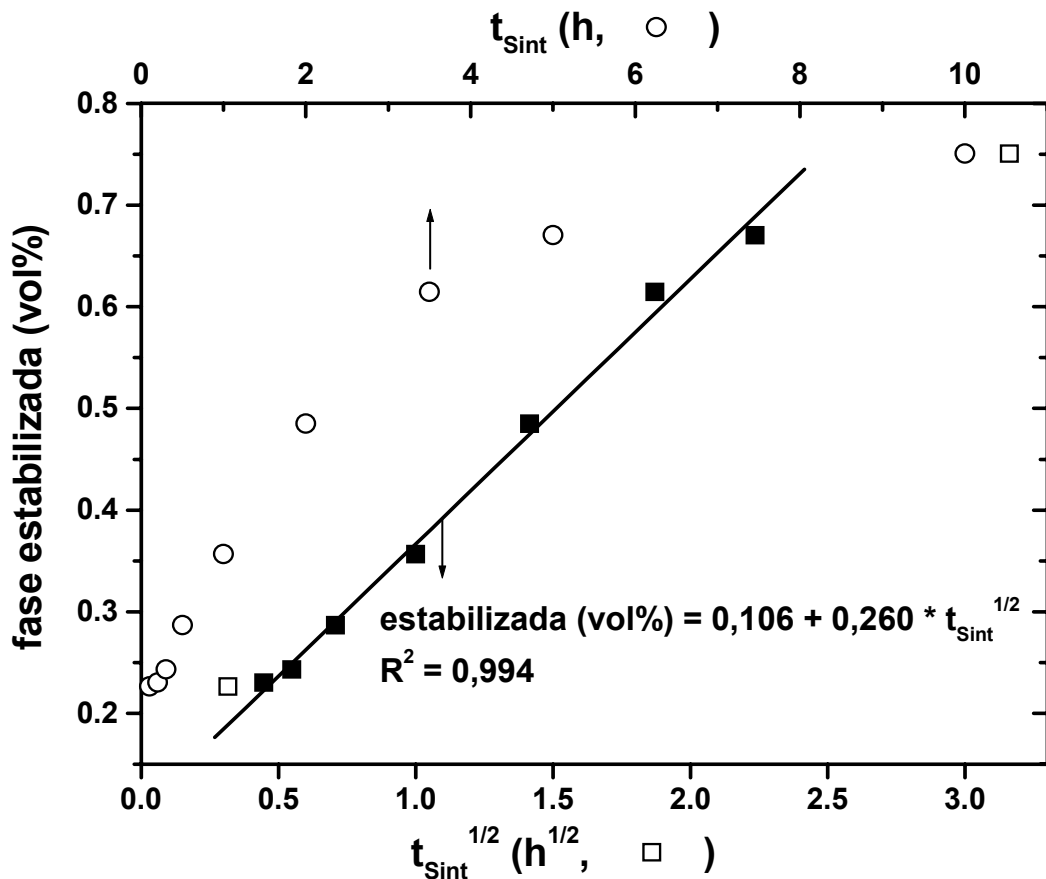


Figura 3.3.6: Valores calculados da fração volumétrica relativa da fase estabilizada $ZrO_2 + 8 \text{ mol\% } Y_2O_3$ sinterizadas a $1350 \text{ }^\circ\text{C}$, em função da raiz quadrada do tempo de sinterização, e reta ajustada. Os pontos vazios (\square , $t_{Sint} = 0,1$ e 10 h) não foram considerados no ajuste linear.

A partir da figura 3.3.6, pode-se identificar uma relação linear entre a fração volumétrica da fase cúbica e a raiz quadrada do tempo de sinterização para o intervalo de tempos de sinterização $0,2 < t_{Sint} (h) < 5$. O coeficiente de regressão linear indica o bom ajuste dos pontos experimentais e este resultado confirma a dependência do tempo na estabilização da fase cúbica para a temperatura de $1350 \text{ }^\circ\text{C}$. O desvio do comportamento linear da fração volumétrica da fase estabilizada para o tempo de sinterização $t_{Sint} = 0,1 \text{ h}$ pode ser justificado pois, mesmo para $t_{Sint} = 0 \text{ h}$, pode-se esperar a estabilização de uma determinada fração da fase cúbica durante o aquecimento a $1350 \text{ }^\circ\text{C}$. Por meio da equação da reta ajustada encontra-se a formação de cerca de 93 vol% de fase cúbica para o tempo de sinterização $t_{Sint} = 10 \text{ h}$, entretanto, experimentalmente verificou-se a formação de 75 vol%; este desvio do comportamento linear deve estar, provavelmente, relacionado com alguns fatores que impedem a

estabilização total da fase cúbica como a baixa temperatura para a completa reação de estabilização, o limite de solubilidade a esta temperatura, heterogeneidade dos tamanhos de partículas dos óxidos ou da distribuição do estabilizante na matriz, por exemplo. O parâmetro de rede da estrutura cúbica foi calculado para os tempos de sinterização $t_{\text{Sint}} > 0,5$ h e os valores estão de acordo com o estabelecido na literatura ($\sim 5,14$ Å) e não apresentam nenhuma dependência com o tempo de sinterização.

3.3.4- Espectroscopia de impedância

A figura 3.3.7 mostra os diagramas de impedância para as amostras $\text{ZrO}_2 + 8$ mol % Y_2O_3 a medidos a 470 °C.

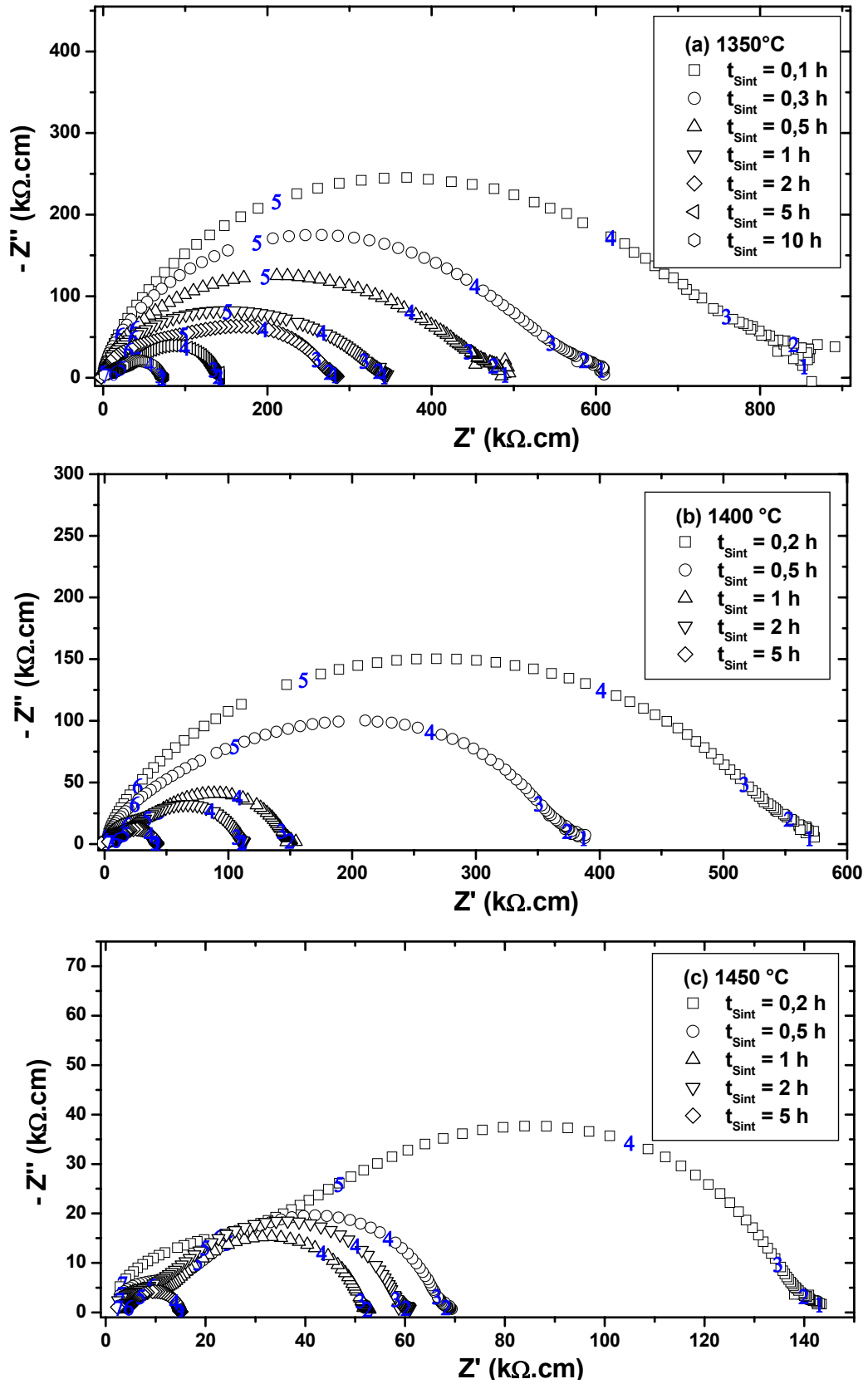


Figura 3.3.7: Diagramas de impedância das amostras $\text{ZrO}_2 + 8 \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3$ sinterizadas a 1350 °C (a), 1400 °C (b) e 1450 °C (c), medidos a 470 °C. Os números indicam o logaritmo da frequência.

A figura 3.3.8 mostra a evolução dos diagramas de impedância para as amostras $ZrO_2 + 8 \text{ mol \% } Y_2O_3$ sinterizadas em diferentes temperaturas para os tempos de sinterização de 0,2; 0,5; 1 e 5 h medidos a 470 °C.

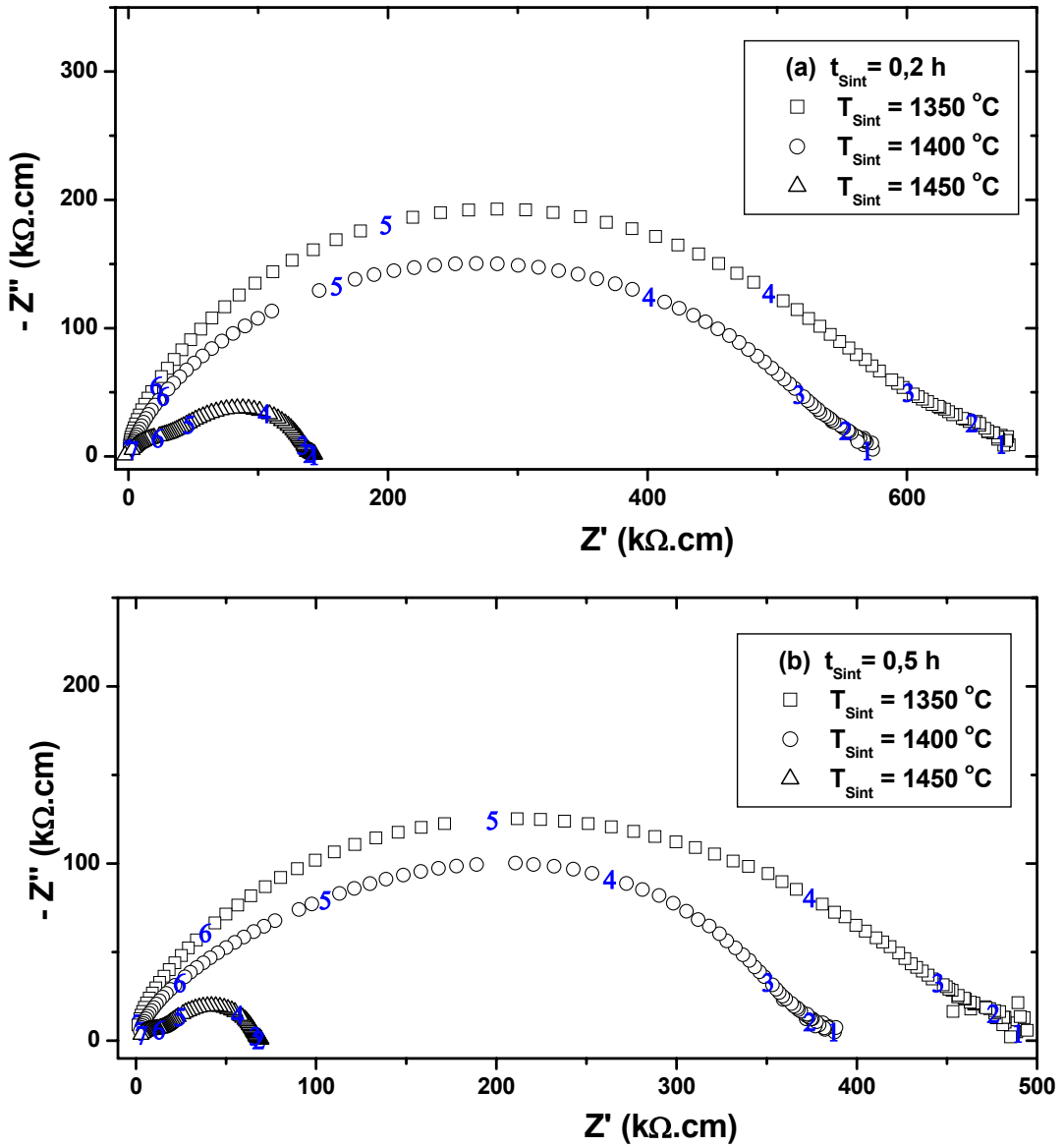


Figura 3.3.8: Diagramas de impedância das amostras $ZrO_2 + 8 \text{ mol\% } Y_2O_3$ sinterizadas por $t_{\text{Sint}} = 0,2 \text{ h}$ (a), $0,5 \text{ h}$ (b), 1 h (c) e 05 h (d), medidos a 470 °C. Os números indicam o logaritmo da frequência.

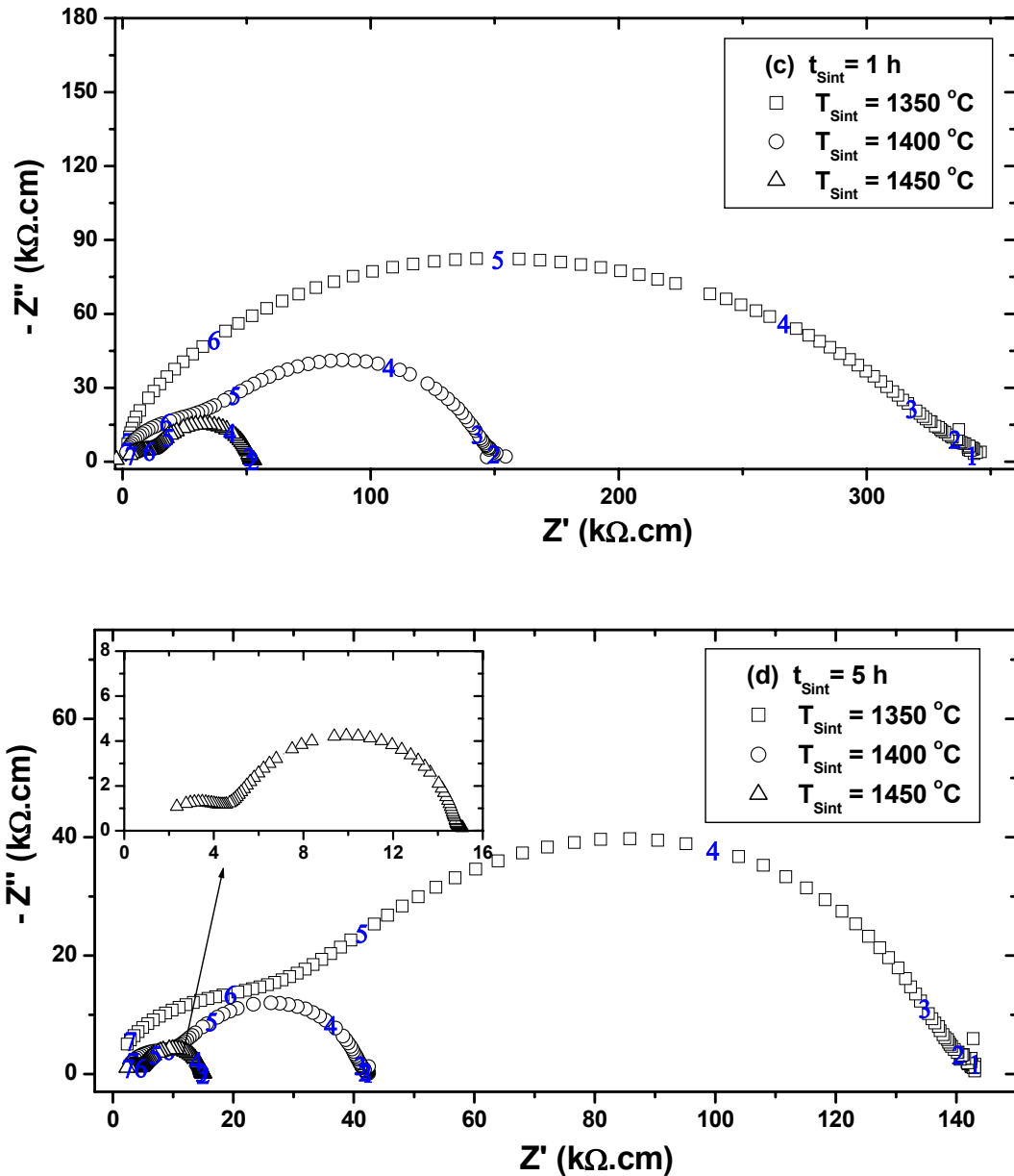


Figura 3.3.8 (cont.): Diagramas de impedância das amostras $ZrO_2 + 8 \text{ mol\% } Y_2O_3$ sinterizadas por $t_{\text{Sint}} = 0,2 \text{ h}$ (a), $0,5 \text{ h}$ (b), 1 h (c) e 05 h (d), medidos a $470 \text{ }^\circ\text{C}$. Os números indicam o logaritmo da frequência.

A partir dos diagramas de impedância pode-se observar a diminuição das componentes real e imaginária com o aumento da temperatura e do tempo de sinterização. A diminuição da resistência elétrica total está diretamente relacionada com a estabilização da zircônia cúbica e o aumento da fração volumétrica da fase condutora, com o aumento da temperatura e do tempo de sinterização. Para as amostras sinterizadas a $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ durante até $t_{\text{Sint}} = 0,3 \text{ h}$, pode-se identificar apenas um semicírculo nos

diagramas de impedância e para as amostras sinterizadas por $t_{\text{Sint}} \geq 0,5$ h foi possível resolver dois semicírculos. Para as amostras sinterizadas a 1400 °C também foi possível resolver dois semicírculos para as amostras sinterizadas por $t_{\text{Sint}} \geq 0,5$ h e as amostras sinterizadas a 1450 °C apresentam uma clara separação entre as contribuições intra e intergranulares e é possível ajustar dois semicírculos mesmo para $t_{\text{Sint}} = 0,2$ h. O semicírculo de alta frequência está relacionado com a condução iônica intragranular da fase cúbica estabilizada, pois esta é a única fase condutora presente no material (a resistividade da zircônia monoclinica a 700 °C é da ordem de 10^{10} $\Omega\cdot\text{cm}$), e o semicírculo de baixas frequências está relacionado com os fenômenos de bloqueio. Estes bloqueios são devidos às regiões não condutoras dos contornos de grão, poros e às fases isolantes: ítria e zircônia monoclinica. Este sistema pode ser considerado como um compósito no qual a fase condutora é a zircônia estabilizada com ítria e a fração volumétrica das fases é proporcional à temperatura e ao tempo de sinterização. Portanto através da análise da condutividade intragranular das amostras sinterizadas por diferentes tempos pode-se avaliar a formação da fase cúbica.

A figura 3.3.9 mostra a variação da resistividade elétrica das amostras de $\text{ZrO}_2 + 8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$.

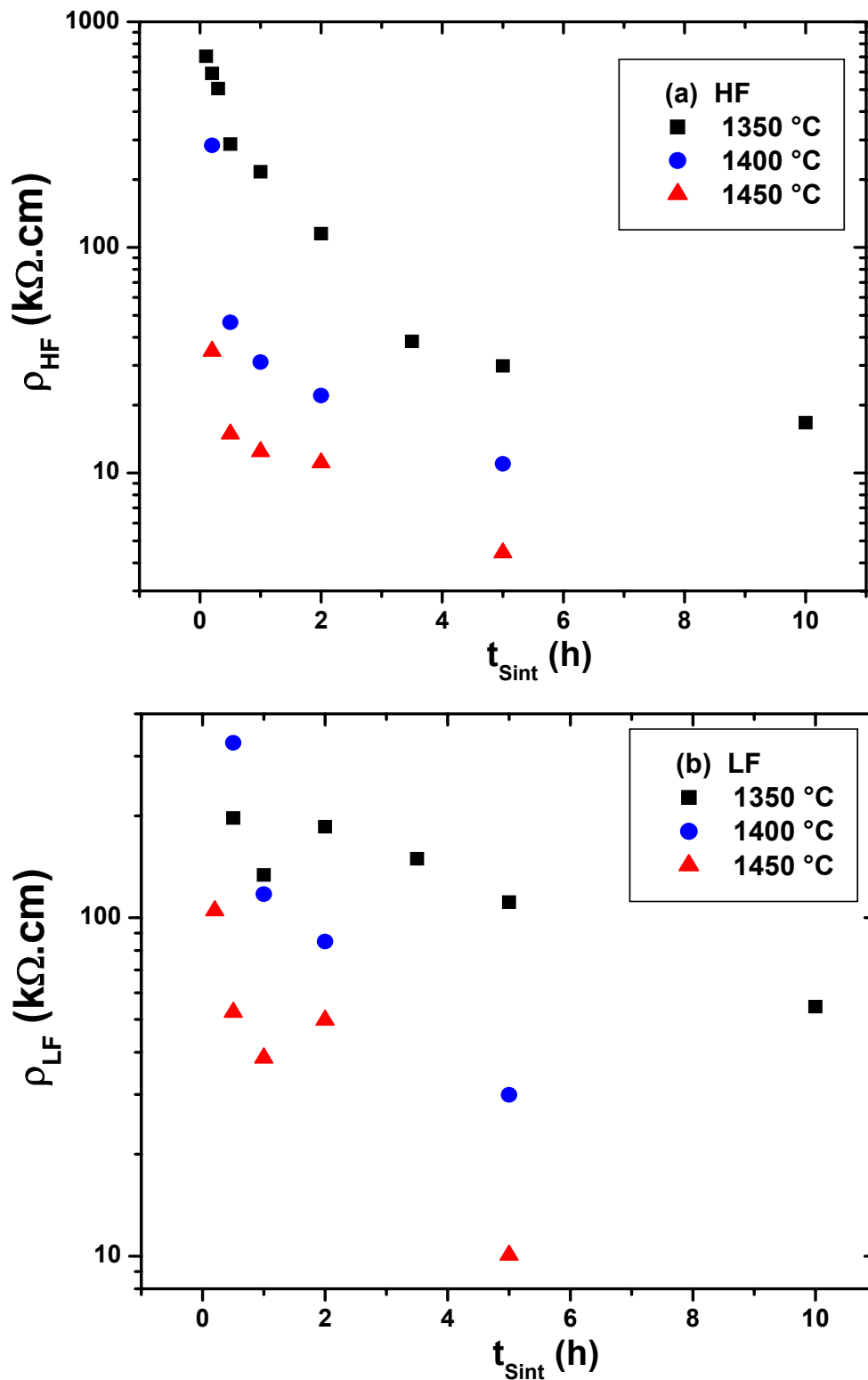


Figura 3.3.9: Valores das componentes da resistividade elétrica (a) HF intragranular, (b) LF intergranular e (c) Total, das amostras de $ZrO_2 + 8 \text{ mol } \% Y_2O_3$, medidos a $470 \text{ }^\circ\text{C}$, em função do tempo de sinterização.

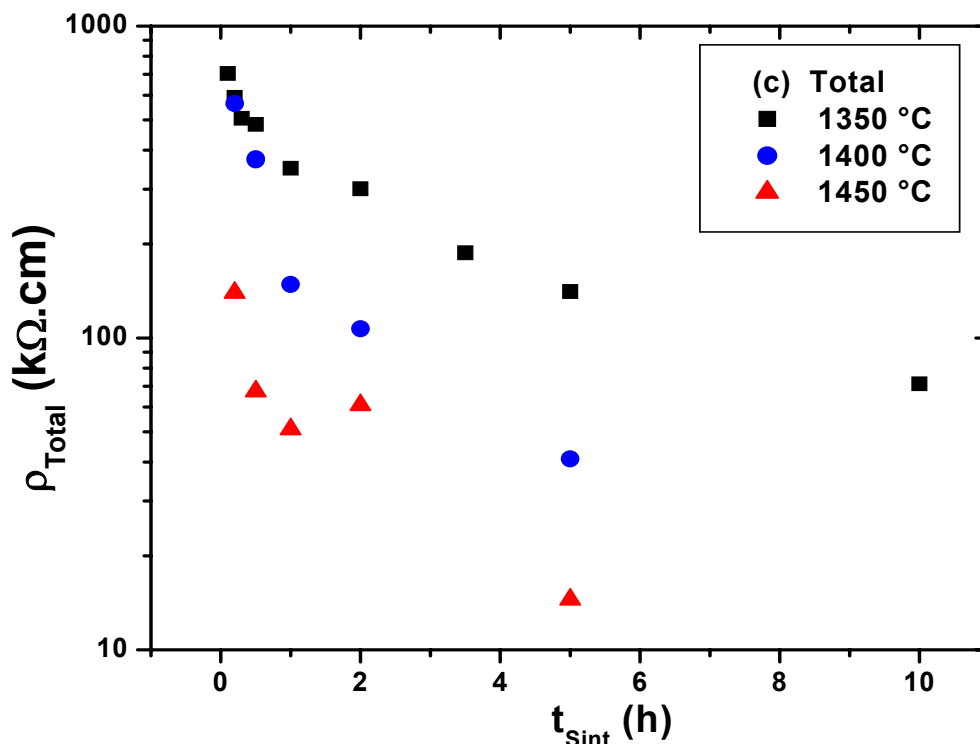


Figura 3.3.9 (cont.): Valores das componentes da resistividade elétrica (a) HF intragranular, (b) LF intergranular e (c) Total, das amostras de $ZrO_2 + 8 \text{ mol } \% Y_2O_3$, medidos a $470 \text{ }^\circ\text{C}$, em função do tempo de sinterização.

Os valores de resistividade elétrica, para uma determinada temperatura de sinterização, decrescem mais de uma ordem de grandeza com o aumento do tempo de sinterização de até 10 h e a resistividade total é dominada pela componente de baixa frequência (relacionada ao bloqueio dos portadores de carga). A diminuição das componentes da resistividade elétrica está diretamente relacionada à estabilização da zircônia pela formação da solução sólida com a ítria. Alguns trabalhos publicados envolvendo o estudo da sinterização da $ZrO_2:Y_2O_3$ utilizando espectroscopia de impedância foram feitos em função da temperatura de sinterização [61,62,84,87,99-103]. Geralmente os estudos sobre teorias de sinterização, principalmente nos estágios finais deste processo, se fazem com sinterização isotérmica em vários intervalos de tempo. A sinterização isotérmica favorece a eliminação dos poros do material, um requisito importante para a maioria das aplicações desses materiais em dispositivos elétricos [99]. Na sinterização isotérmica de zircônia estabilizada com ítria já foi reportado que a resistividade intragranular não varia com o tempo de sinterização [65]; também é estabelecido que a presença de poros não deve influenciar fortemente a

condutividade intragranular. Portanto, estes resultados confirmam que a variação da condutividade intragranular no presente estudo é causada pela estabilização da zircônia na sua forma cúbica através da formação de solução sólida com a ítria.

A partir dos valores das componentes da resistividade elétrica foram calculados os valores do fator de bloqueio. A figura 3.3.10 mostra a variação do fator de bloqueio (α_R) das amostras de $ZrO_2 + 8 \text{ mol \% } Y_2O_3$ em função do tempo de sinterização. A variação do fator de bloqueio com o tempo de sinterização, para amostras sinterizadas a $1350 \text{ }^\circ\text{C}$, mostra um rápido aumento do fator de bloqueio com o tempo de sinterização até $t_{\text{Sint}} = 3,5 \text{ h}$ e uma diminuição dos valores para tempos de sinterização maiores. Esta inversão do comportamento do fator de bloqueio em $t_{\text{Sint}} = 3,5 \text{ h}$ coincide com o tempo de sinterização a partir do qual a fração volumétrica da fase cúbica se torna majoritária no material (figura 3.3.5). As amostras sinterizadas a 1400 e $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentam uma diminuição dos valores do fator de bloqueio com o tempo de sinterização, sendo que os valores são relativamente menores para as amostras sinterizadas a $1450 \text{ }^\circ\text{C}$, mostrando a diminuição da área dos bloqueadores perpendicular às linhas de campo com a temperatura e o tempo de sinterização.

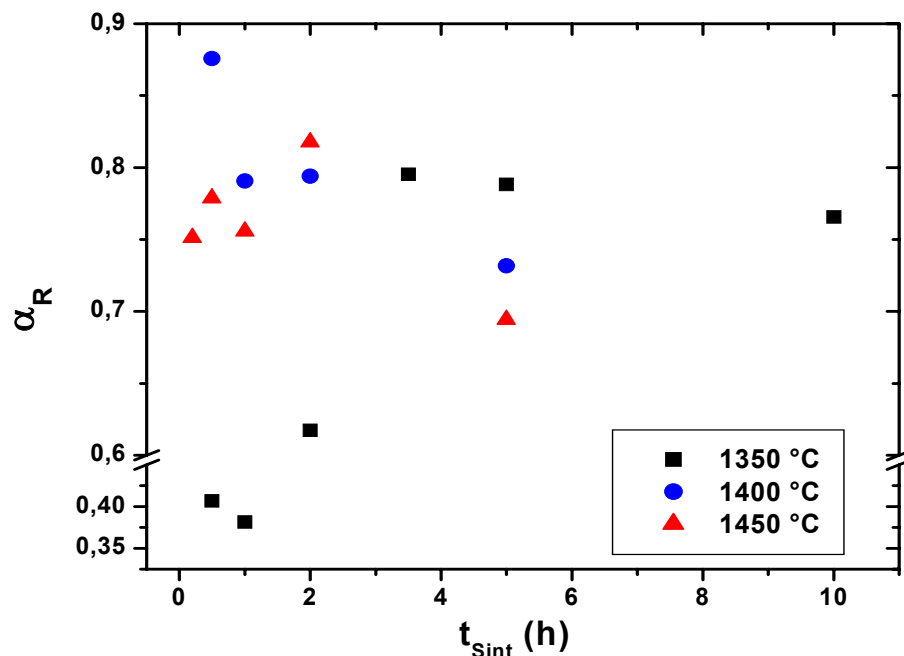


Figura 3.3.10: Valores do fator de bloqueio das amostras $ZrO_2 + 8 \text{ mol \% } Y_2O_3$, sinterizadas a 1350 , 1400 e $1450 \text{ }^\circ\text{C}$, calculados a partir das resistividades elétricas medidas a $470 \text{ }^\circ\text{C}$, em função do tempo de sinterização.

A figura 3.3.11 mostra os valores da frequência característica das amostras $ZrO_2 + 8 \text{ mol\% } Y_2O_3$ em função do tempo de sinterização.

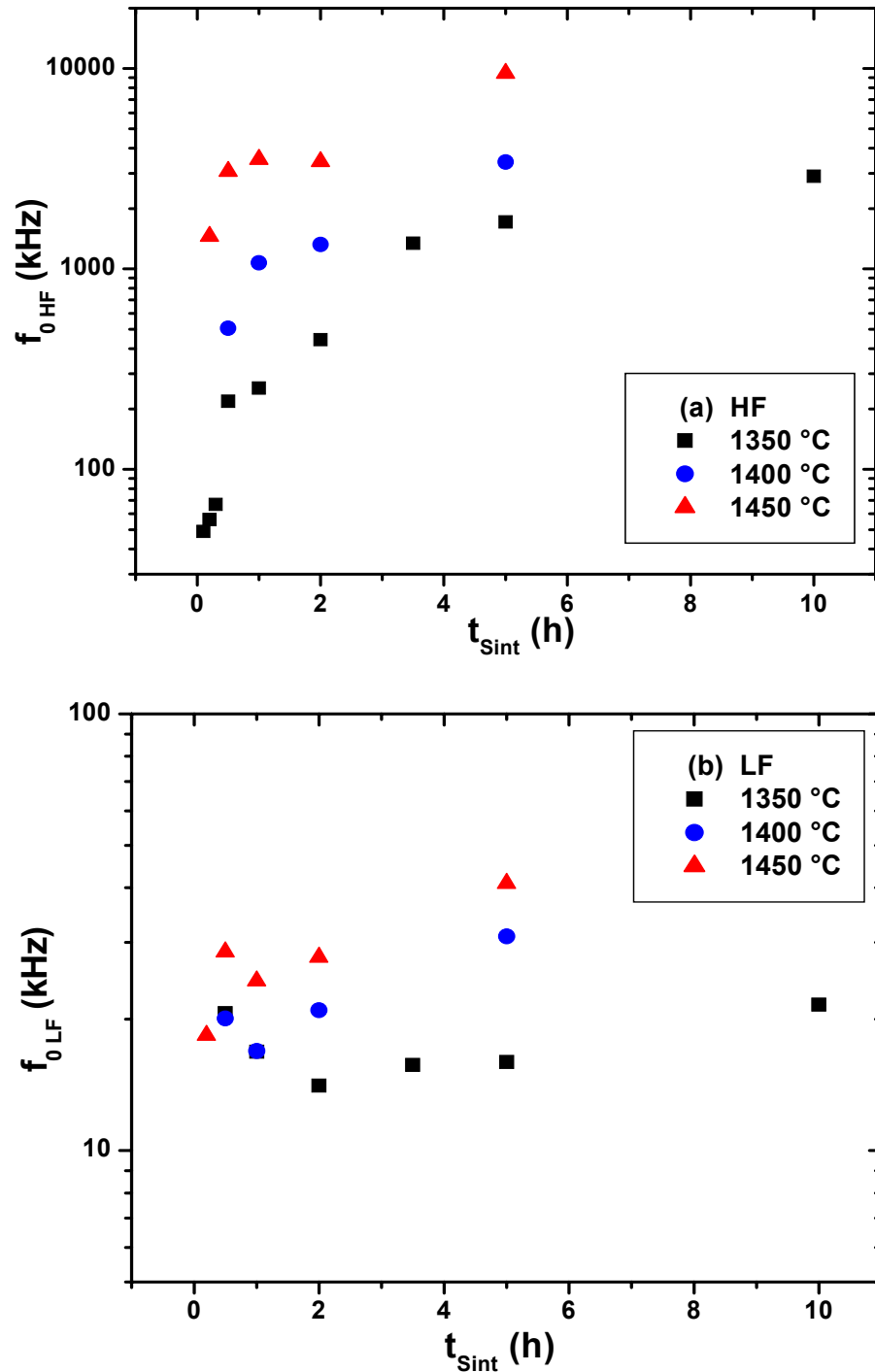


Figura 3.3.11: Valores de frequência característica das componentes (a) HF intragranular e (b) LF intergranular das amostras $ZrO_2 + 8 \text{ mol\% } Y_2O_3$ em função do tempo de sinterização.

Os valores de frequência característica para o semicírculo de baixas frequências (LF) são aproximadamente constantes com o tempo de sinterização; para o semicírculo de altas frequências (HF) os valores aumentam com o tempo de sinterização e tendem a uma estabilização para tempos longos de sinterização ($t_{\text{sint}} \geq 5 \text{ h}$). Considerando-se a relação $\omega_0.R.C = 1$, pode-se esperar um aumento dos valores da frequência característica do semicírculo HF, associado à diminuição da resistividade intragranular já que os valores de capacitância devem permanecer, aproximadamente, constantes pois estão relacionados às propriedades específicas da fase cúbica estabilizada. Ao contrário, para o semicírculos de baixas frequências, esta relação não permanece constante e os valores de capacitância associados à resposta intergranular devem variar com o tempo de sinterização pois há uma diminuição da resistividade mas as frequências de relaxação são, aproximadamente, constantes. Esta variação da capacitância é esperada pois as características geométricas e químicas dos contornos (a forma e o tipo de bloqueadores) mudam com o tempo de sinterização. Com o aumento do tempo de sinterização, através da densificação e da formação de solução sólida, os bloqueadores iniciais (poros, zircônia monoclinica e ítria) mudam de características e frações volumétricas relativas.

A partir dos valores de frequência de relaxação dos semicírculos HF e LF ajustados, foram calculados os valores do fator de frequência (α_F) e também do produto dos fatores de bloqueio ($\alpha_R \times \alpha_F$). A figura 3.3.12 mostra a variação de α_F e do produto $\alpha_R \times \alpha_F$ com o tempo de sinterização. Pode-se observar que, mesmo com o aumento inicial do fator de bloqueio para tempos de sinterização menores que 3,5 h para amostras sinterizadas a 1350 °C, o volume de bloqueadores ($\alpha_R \times \alpha_F$) decresce com o aumento do tempo de sinterização devido ao comportamento dominante do fator de frequência na variação do produto dos fatores para todas as temperaturas de sinterização.

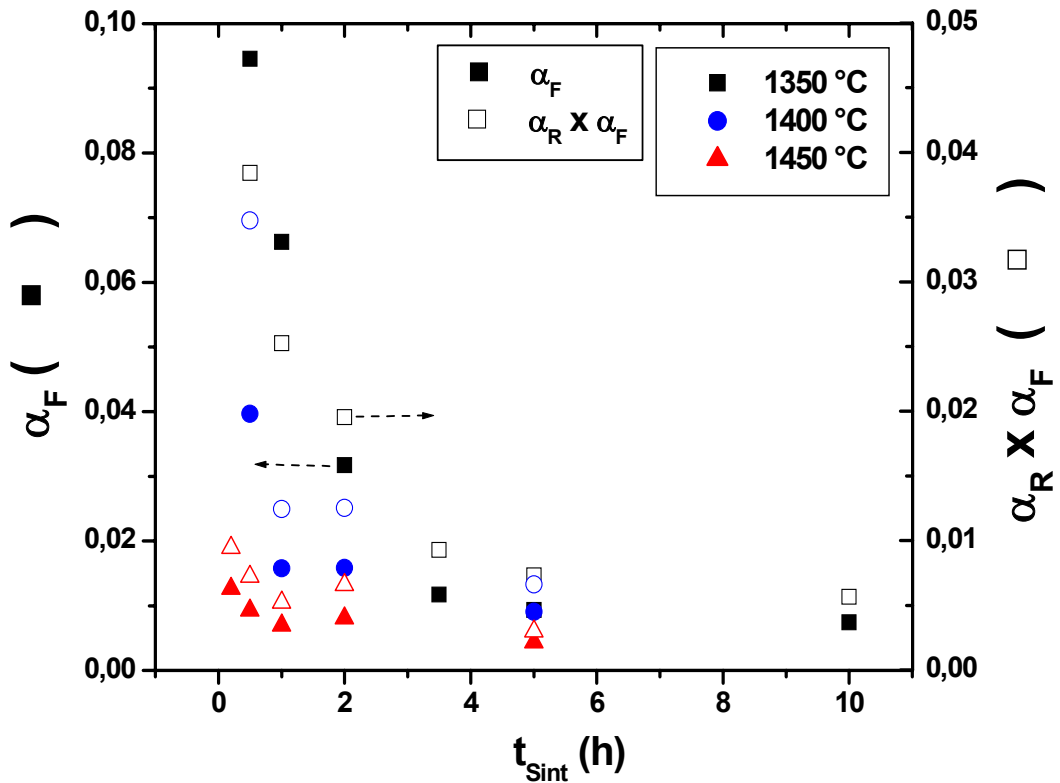


Figura 3.3.12: Valores do fator de frequência (pontos sólidos) e do produto dos fatores de bloqueio e de frequência (pontos vazios) das amostras $ZrO_2 + 8 \text{ mol\% } Y_2O_3$ em função do tempo de sinterização.

A partir dos valores do produto dos fatores de bloqueio e de frequência foi estabelecida uma relação linear com (e somente com) a componente intragranular da resistividade. **Esta relação, mostrada na figura 3.3.13, indica claramente a estreita relação entre a diminuição da resistividade intragranular e a eliminação dos bloqueadores, ou seja, a formação da solução sólida com o aumento do tempo de sinterização, obtida a partir das propriedades elétricas.** De fato, como perspectiva futura deste trabalho, poderia-se quantificar as frações de bloqueadores —de poros (por porosimetria de mercúrio, por exemplo) e de ítria (através do método de Rietveld, por exemplo)— e a fração da fase estabilizada (também através do método de Rietveld) para se estabelecer quantitativamente a cinética da formação de solução sólida através dos parâmetros obtidos por espectroscopia de impedância.

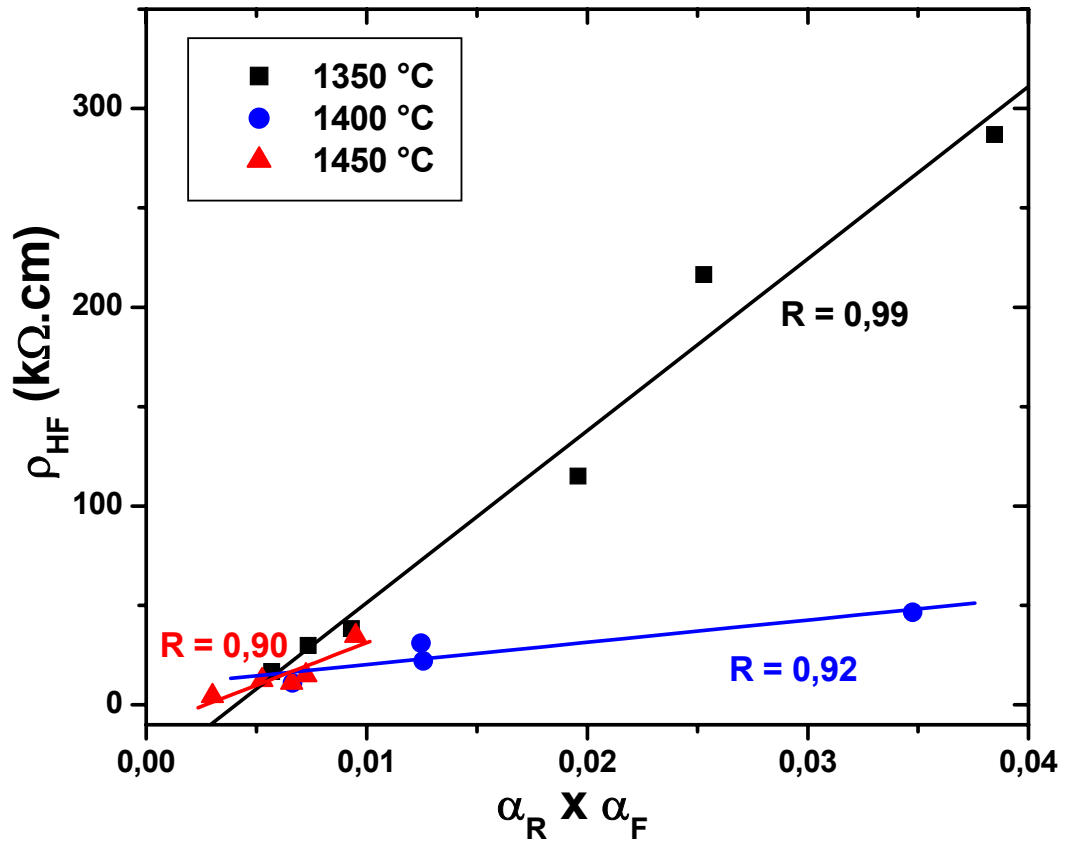


Figura 3.3.13: Variação dos valores de resistividade intragranular com os valores do produto dos fatores de bloqueio e de frequência das amostras $ZrO_2 + 8 \text{ mol\% } Y_2O_3$, medidos a 470 °C, e coeficientes de regressão linear dos ajustes.

As energias de ativação térmica para a condutividade elétrica das amostras $ZrO_2 + 8 \text{ mol\% } Y_2O_3$ foram calculadas a partir de gráficos do tipo Arrhenius. A figura 3.3.14 mostra os gráficos Arrhenius para as componentes de alta frequência (HF) e de baixa frequência (LF).

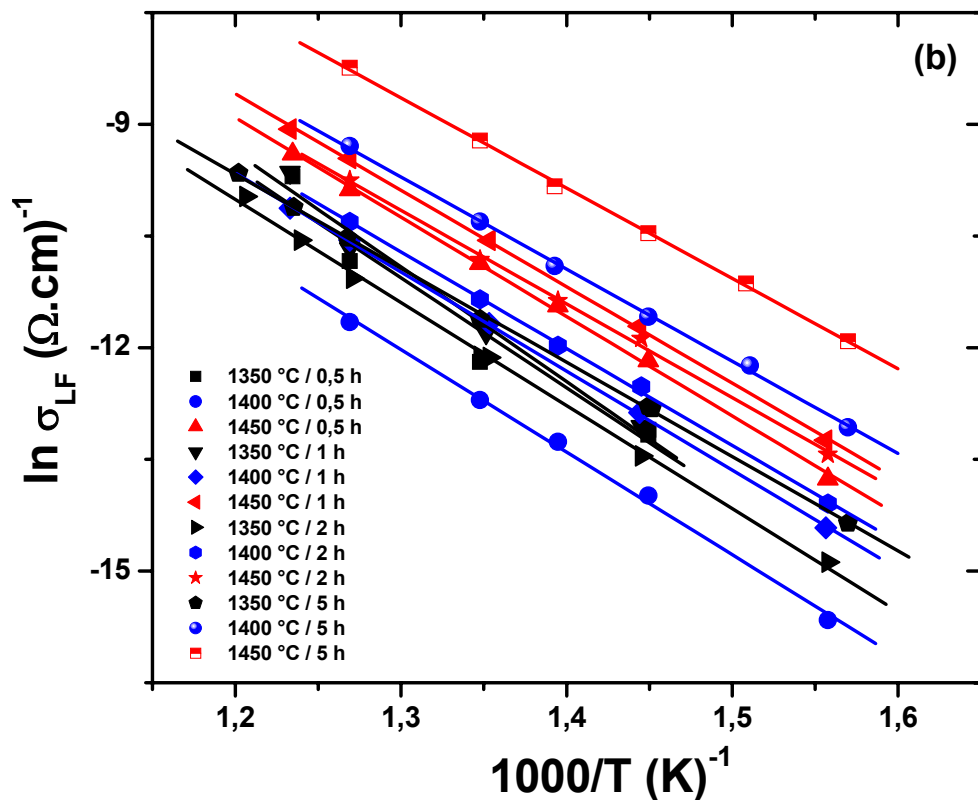
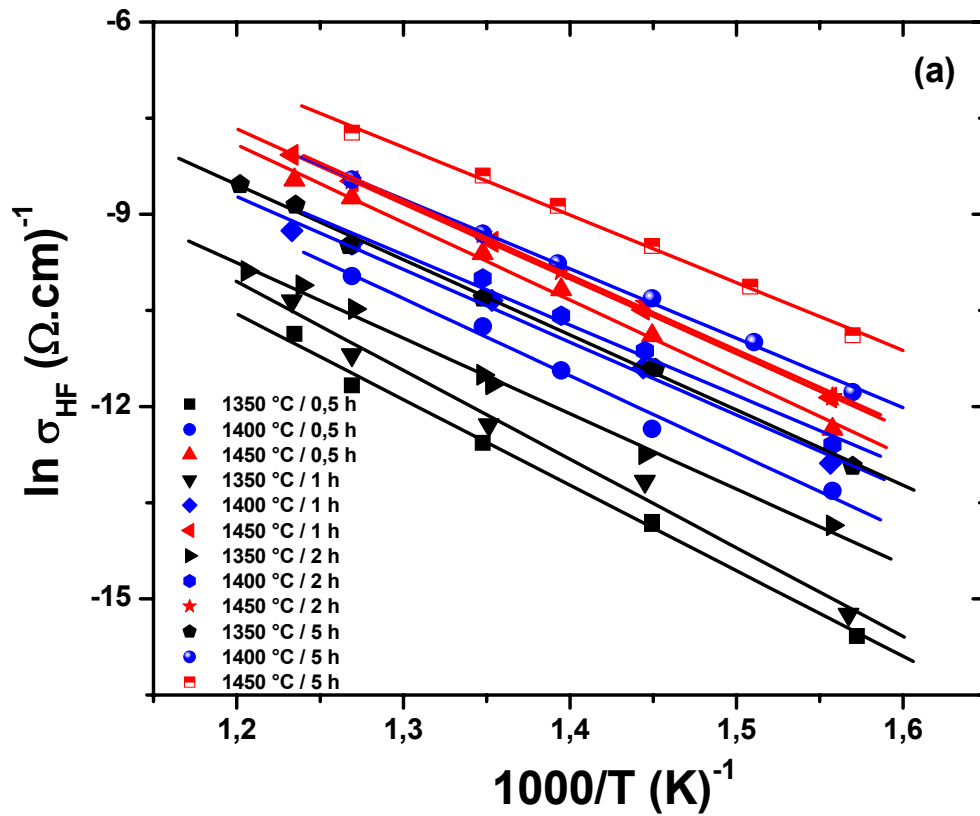


Figura 3.3.14: Gráficos de Arrhenius para as componentes de (a) HF intragranular e (b) LF intergranular da condutividade elétrica das amostras de $\text{ZrO}_2 + 8 \text{ mol } \% \text{ Y}_2\text{O}_3$.

As retas obtidas são aproximadamente paralelas, indicando que não há uma variação acentuada da energia de ativação para este processo termicamente ativado, e apresentam uma diferença quanto ao termo pré-exponencial. Esta variação é devida à maior mobilidade dos portadores de carga com a diminuição da fração volumétrica dos portadores e, principalmente, ao aumento da concentração dos portadores de carga com a temperatura e o tempo de sinterização. A diferença dos fatores pré-exponenciais é mais pronunciada na componente intragranular evidenciando a formação de vacâncias livres para a condução elétrica através da formação da solução sólida.

Os valores da energia de ativação, calculados a partir dos gráficos de Arrhenius, são mostrados na figura 3.3.15 em função do tempo de sinterização para as três temperaturas estudadas. Os valores obtidos da energia de ativação encontram-se em torno de 1 eV, caracterizando o processo de condução por íons oxigênio na zircônia estabilizada, e estão de acordo com os valores usualmente obtidos para eletrólitos sólidos à base de zircônia [80]. Os valores associados à componente de baixa frequências (LF, relacionada ao bloqueio de portadores) são cerca de 10% maiores em relação à componente de alta frequência como já observado em outros estudos [55]. Pode-se observar, entretanto, que existe uma dependência com a temperatura e tempo de sinterização para os valores das componentes intra e intergranular. Os valores da energia de ativação para condução iônica diminuem com a temperatura e o tempo de sinterização e tendem a uma estabilização (para $t_{\text{Sint}} \sim 5$ h) em torno de 0,95 eV e 1,05 eV para as componentes intra e intergranular, respectivamente. Este resultado sugere que a formação da fase cúbica depende do tempo de sinterização para as temperaturas estudadas devido aos baixos coeficientes de difusão para o transporte de massa na zircônia-ítria.

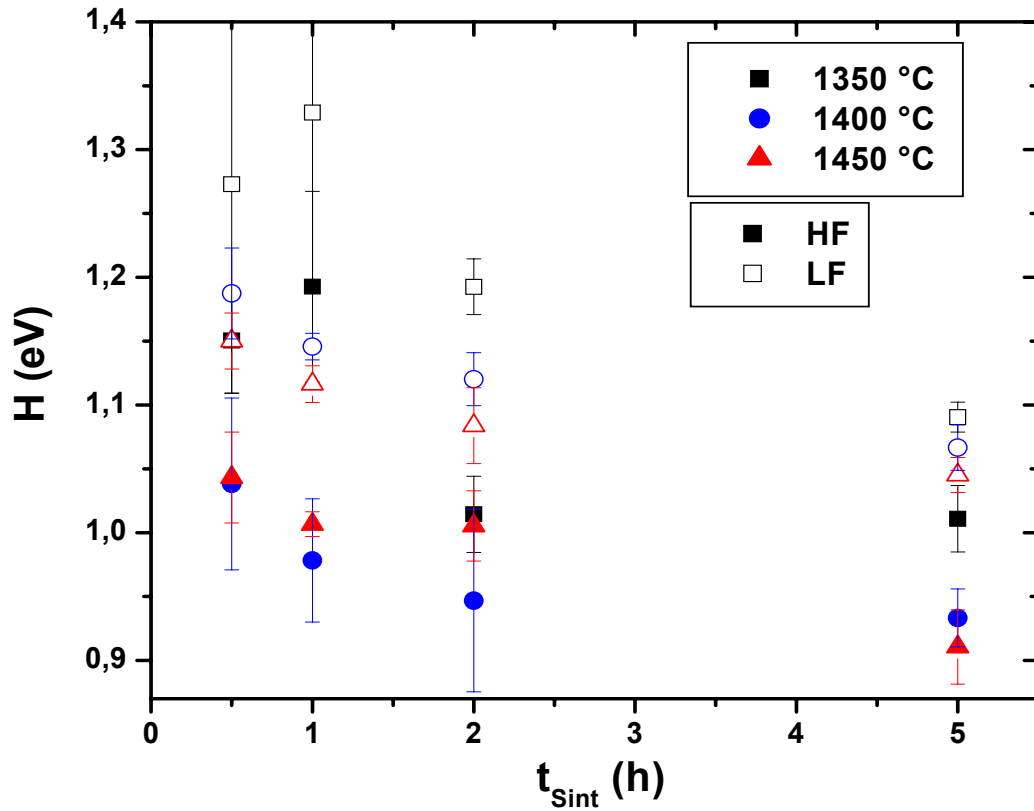


Figura 3.3.15: Valores da energia de ativação das componentes HF (intragranular, pontos sólidos) e LF (intergranular, pontos vazios) em função do tempo de sinterização das amostras de $ZrO_2 + 8 \text{ mol } \% Y_2O_3$.

Com o objetivo de se estudar os aspectos da difusão envolvida na formação da solução sólida de estabilização da fase cúbica da zircônia deste estudo, relacionou-se a condutividade intragranular (HF), relativa à zircônia cúbica com o tempo de sinterização. A figura 3.3.16 mostra a variação da resistividade elétrica em função do inverso da raiz quadrada do tempo de sinterização.

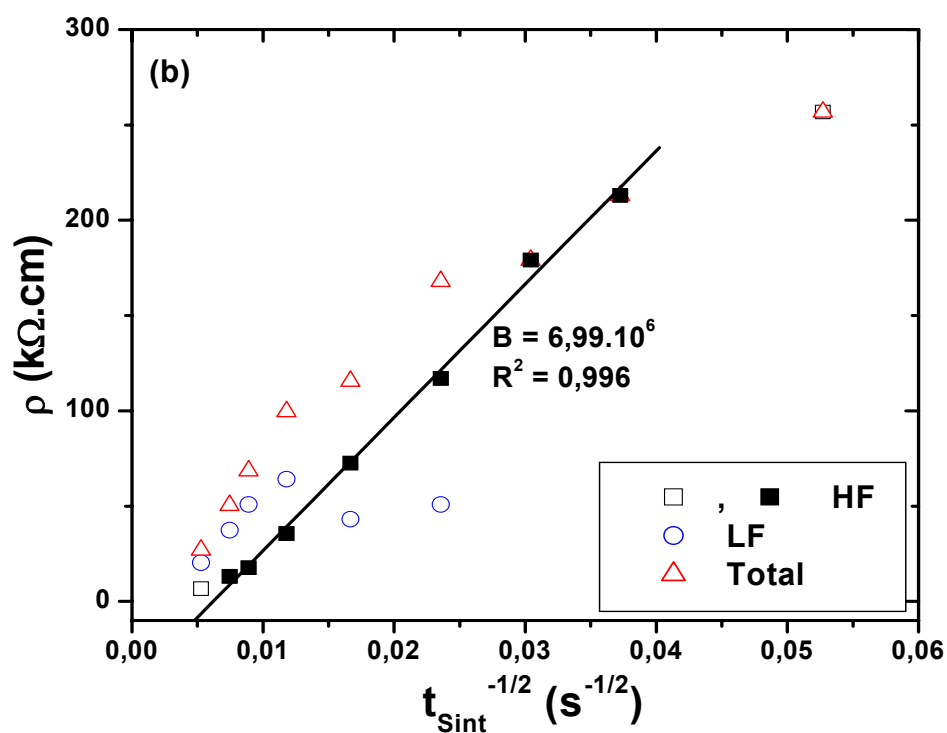
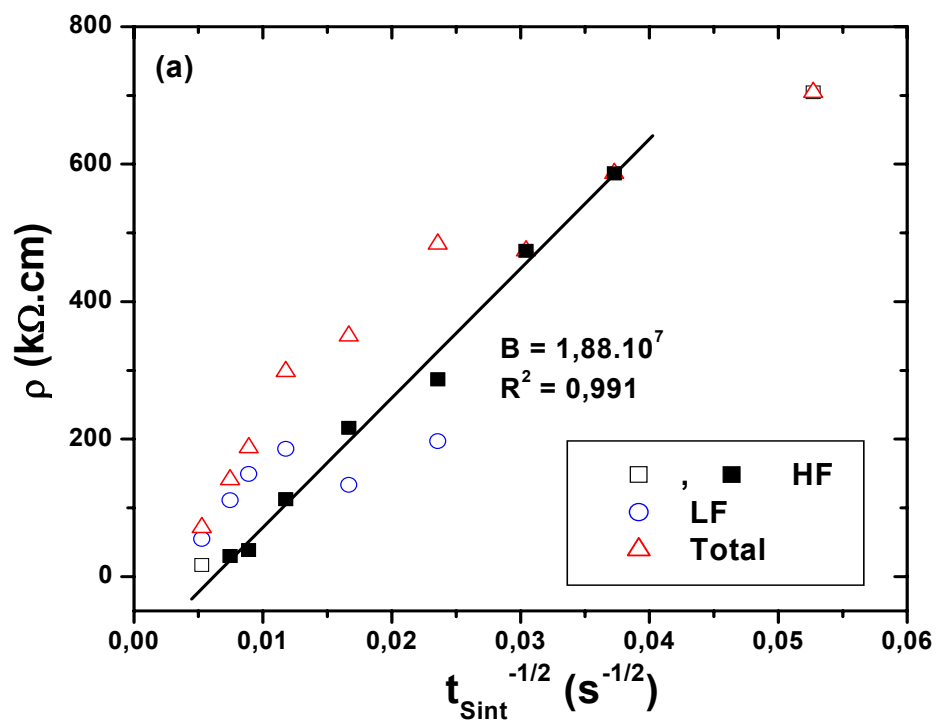


Figura 3.3.16: Valores da resistividade elétrica intragranular em função do inverso da raiz quadrada do tempo de sinterização das amostras de $ZrO_2 + 8$ mol % Y_2O_3 para amostras sinterizadas a 1350 °C —medidas a $T = 470$ °C (a), 515 °C (b) e 560 °C (c)—, 1400 °C —medida a $T = 470$ °C (d)— e 1450 °C —medida a $T = 470$ °C (e)—. Retas ajustadas da condutividade intragranular (HF), considerando os pontos sólidos (\blacksquare ; $0,1 < t_{Sint} < 10$ para $T_{Sint} = 1350$ °C).

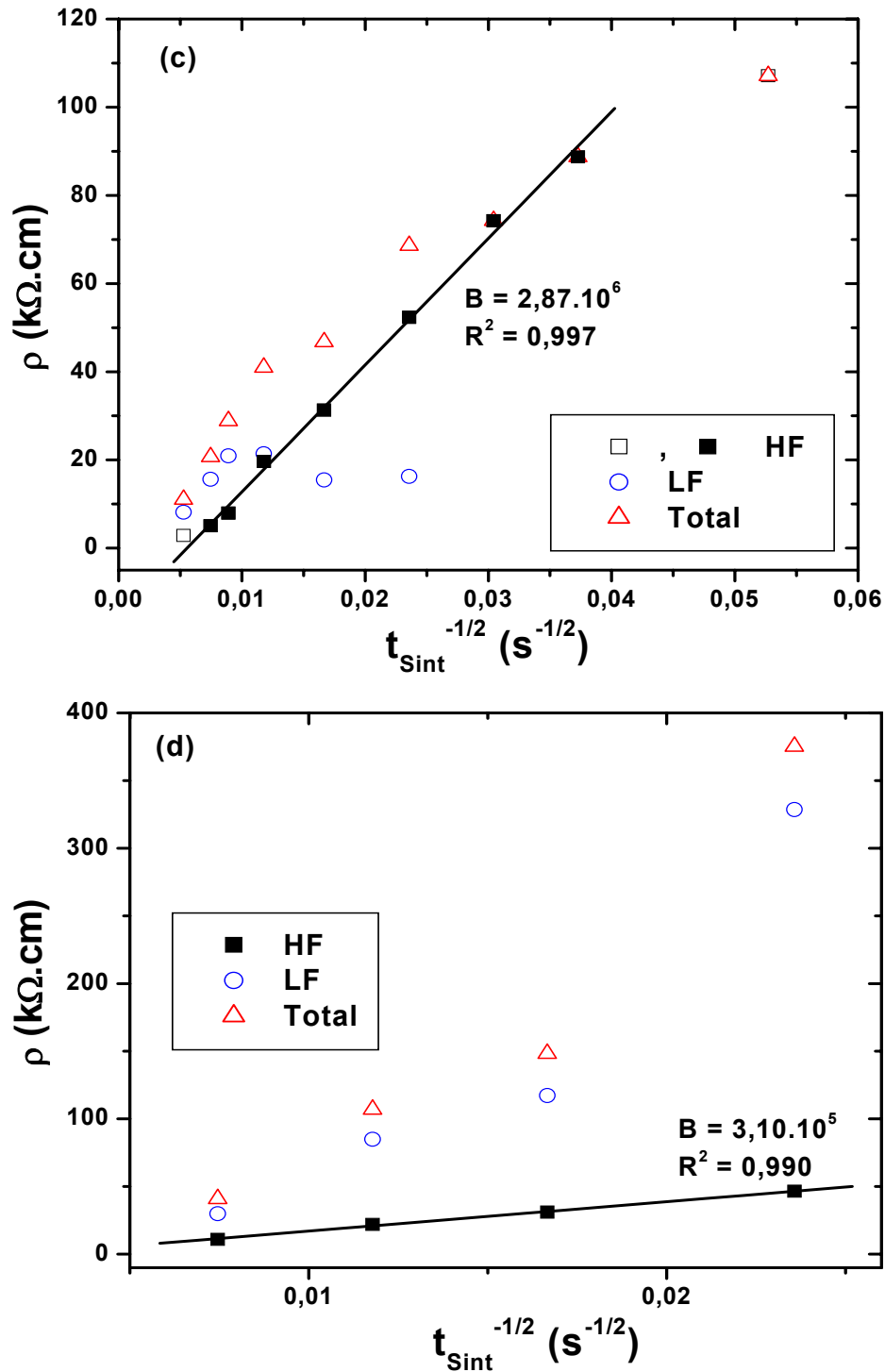


Figura 3.3.16 (cont.): Valores da resistividade elétrica intragranular em função do inverso da raiz quadrada do tempo de sinterização das amostras de $ZrO_2 + 8$ mol % Y_2O_3 para amostras sinterizadas a 1350 °C—medidas a $T = 470$ °C (a), 515 °C (b) e 560 °C (c)—, 1400 °C—medida a $T = 470$ °C (d)— e 1450 °C—medida a $T = 470$ °C (e)—. Retas ajustadas da condutividade intragranular (HF), considerando os pontos sólidos (\blacksquare ; $0,1 < t_{Sint} < 10$ para $T_{Sint} = 1350$ °C).

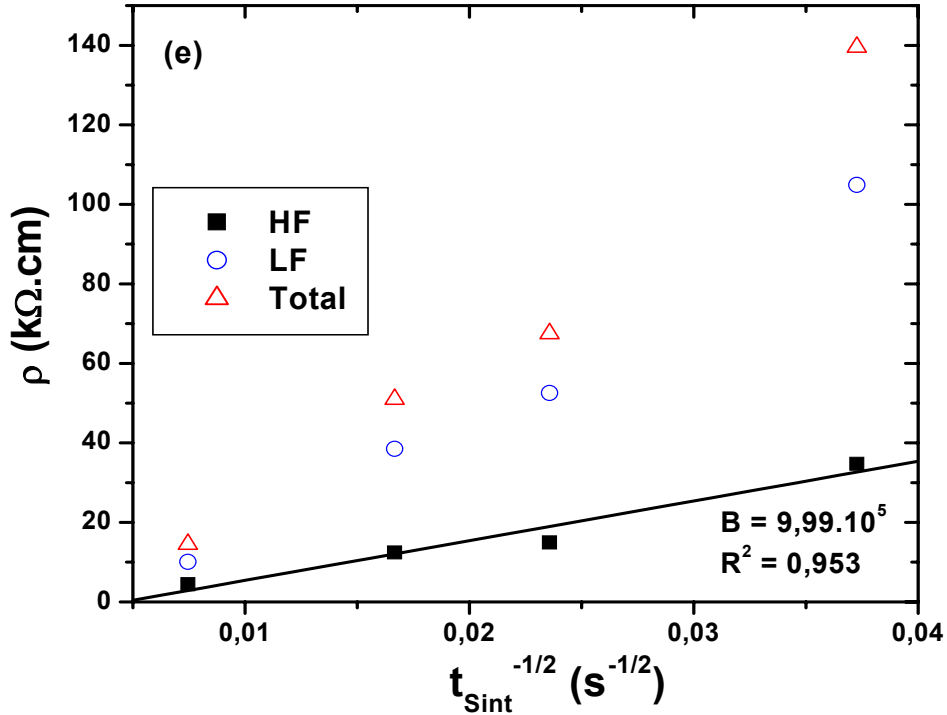


Figura 3.3.16 (cont.): Valores da resistividade elétrica intragranular em função do inverso da raiz quadrada do tempo de sinterização das amostras de $ZrO_2 + 8$ mol % Y_2O_3 para amostras sinterizadas a 1350 °C —medidas a $T = 470$ °C (a), 515 °C (b) e 560 °C (c)—, 1400 °C —medida a $T = 470$ °C (d)— e 1450 °C —medida a $T = 470$ °C (e)—. Retas ajustadas da condutividade intragranular (HF), considerando os pontos sólidos (■; $0,1 < t_{Sint} < 10$ para $T_{Sint} = 1350$ °C).

A variação linear da resistividade intragranular com o inverso da raiz quadrada do tempo de sinterização permite que se estabeleça uma analogia entre os processo de difusão das espécies químicas e a resistividade elétrica da fase condutora (cúbica). Sabe-se que o mecanismo de estabilização da zircônia se dá por meio da formação de solução sólida substitucional com o estabilizante. No caso do ítrio (e demais dopantes trivalentes) como estabilizante, tem-se a formação de uma vacância de oxigênio para cada dois átomos de ítrio em solução sólida (substituindo o átomo de zircônio na estrutura cristalina). Esta reação é descrita pela seguinte equação, usando-se a notação de Kröger-Vink [21]



Na zircônia estabilizada, a condução elétrica se dá pelo transporte de íons oxigênio através das vacâncias criadas pela solução sólida de estabilização. Portanto, considerando-se a composição de 8 mol% Y_2O_3 , pode-se afirmar que a condutividade elétrica é proporcional ao número de vacâncias e por sua vez ao teor molar de ítria em solução sólida. A solução sólida se forma através da difusão das espécies químicas presentes na reação. Este processo de difusão em óxidos é complexo e envolve diferentes aspectos como, por exemplo, o tipo de difusão (de volume ou via contornos de grão). Geralmente, cátions e ânions se difundem em trajetórias de transporte diferentes e suas mobilidades são devidas à presença de defeitos pontuais nas respectivas sub-redes. No processo de condução elétrica, a difusão é dominada pela difusão da espécie química de maior mobilidade e nos óxidos os coeficientes de difusão diferem de várias ordens de grandeza. No caso da zircônia estabilizada com ítria, a espécie móvel é o oxigênio; diversos trabalhos apresentam os aspectos da difusão do oxigênio mas poucos estudos são encontrados sobre a difusão dos cátions Zr^{4+} e Y^{3+} . Os coeficientes de difusão dos cátions são da ordem de 10^{-16} cm^2/s e do oxigênio de 10^{-6} cm^2/s [104-106]. Entretanto, para muitos processos em óxidos é a difusão da espécie mais lenta que controla a taxa de transporte de matéria, pois para que ocorra o transporte de massa é necessário que ambas as espécies se movam [72]. Estes processos incluem homogeneização e rearranjo estrutural, cinética de sinterização, crescimento de grão e os mecanismos envolvidos na formação de zircônia parcialmente estabilizada [29]. Na zircônia, estes processos são controlados pela difusão do zircônio [107].

A concentração de uma determinada espécie química pode ser calculada através da segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{eq. 3.10})$$

onde $c \equiv c(x, t)$ é a concentração, x a coordenada espacial, t o tempo e D o coeficiente de difusão. Esta equação pode ser resolvida aplicando-se as devidas condições iniciais e de contorno de acordo com o sistema estudado. Várias soluções da segunda lei de Fick geram perfis de concentração proporcionais ao inverso da raiz quadrada do tempo [70,71]. Como exemplo, um modelo simples para a solução da segunda lei de Fick pode ser calculado usando-se as seguintes condições iniciais:

$$c(x, t = 0) = c_0 \text{ para } -\infty < x < 0$$

$$c(x, t = 0) = 0 \text{ para } \infty > x > 0$$

Estas condições iniciais de meio infinito representam o caso de amostras preparadas na forma de dois blocos soldados e fornecem como solução a seguinte função:

$$\frac{c(x, t)}{c_0} = \frac{1}{2} \left[1 - \Theta \left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \right], \quad (\text{eq. 3.11})$$

onde a função Θ é dada pela integral ****:

$$\Theta(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u \exp(-v^2) dv \quad (\text{eq. 3.12})$$

A partir da solução numérica da equação 3.12, pode-se determinar o perfil de concentração em função do tempo e da coordenada espacial. Construindo-se um gráfico de $c(x, t)$ em função de $x / t^{1/2}$, obtêm-se uma reta e pode-se determinar o coeficiente de difusão, que é proporcional ao coeficiente angular [70].

Portanto, sabendo-se que a condutividade (resistividade) elétrica intragranular da $\text{ZrO}_2 + 8 \text{ mol \% Y}_2\text{O}_3$ é (inversamente) proporcional à concentração de vacâncias de oxigênio que, por sua vez, é proporcional à concentração de ítrio em solução sólida, pode-se supor, de maneira fenomenológica e qualitativa, que o coeficiente angular das retas apresentadas na figura 3.3.14 são proporcionais ao coeficiente de difusão do oxigênio.

Com os valores do coeficiente angular das retas ajustadas (B) foi construído um gráfico do tipo Arrhenius para as temperaturas de medida dos diagramas de impedância.

**** A resolução da integral (eq. 3.12) pode ser feita numericamente e sua solução é facilmente encontrada em tabelas.

A figura 3.3.17 mostra o gráfico Arrhenius dos coeficientes lineares das retas ajustadas e a energia de ativação calculada.

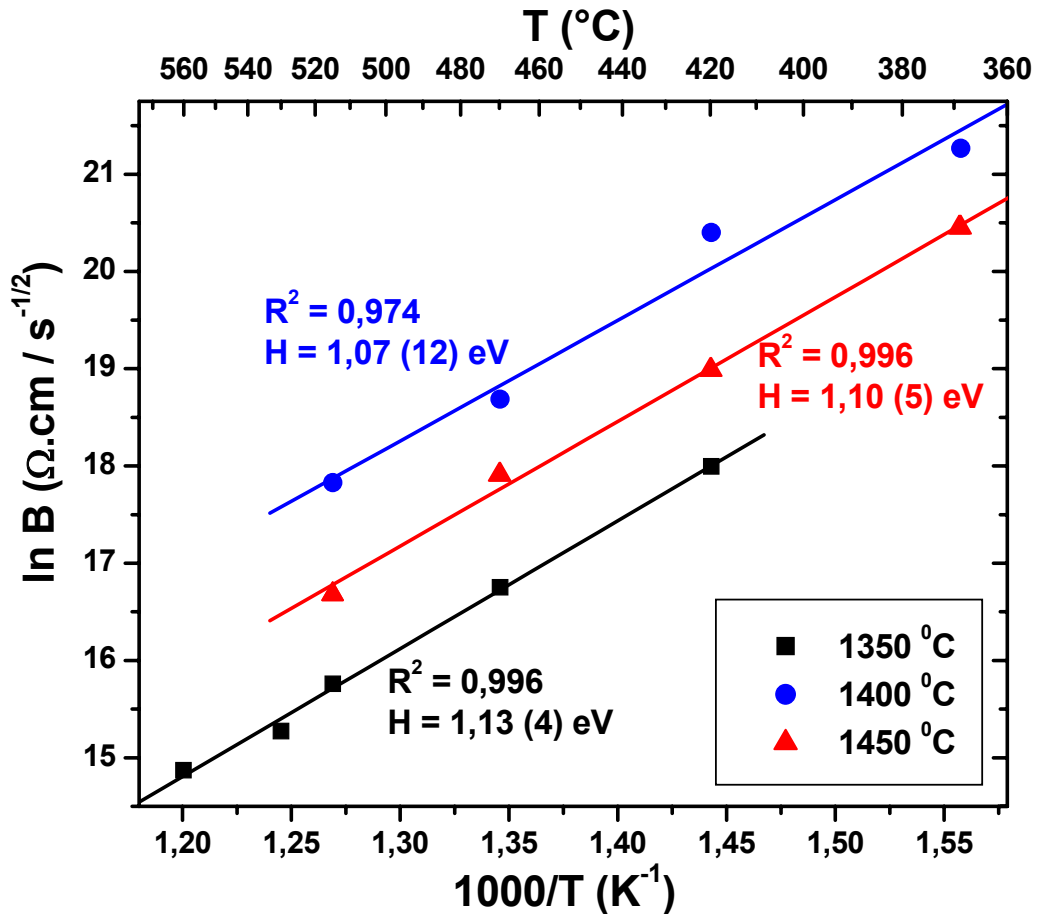


Figura 3.3.17: Gráfico Arrhenius dos coeficientes angulares B e retas ajustadas.

Os valores do coeficiente angular B apresentam um comportamento linear com o inverso da temperatura, caracterizando um processo termicamente ativado. Os valores da energia de ativação calculada para esse processo são: $(1,13 \pm 0,04)$, $(1,07 \pm 0,12)$ e $(1,10 \pm 0,05)$ eV para as temperaturas de sinterização de 1350, 1400 e 1450 °C, respectivamente, e estão de acordo com os valores da energia de ativação encontrados para a difusão do oxigênio em eletrólitos sólidos à base de zircônia estabilizada. Portanto, mesmo não sendo diretamente determinado o coeficiente de difusão, foi possível calcular-se a energia de ativação para a difusão do íon oxigênio a partir de um parâmetro relacionado à variação da resistividade intragranular com o tempo de sinterização de amostras sinterizadas a uma determinada temperatura.

A partir do produto dos fatores de bloqueio ($\alpha_R \times \alpha_F$) também foi estabelecida uma relação linear com o inverso da raiz quadrada do tempo de sinterização. A figura 3.3.18 mostra a variação do produto dos fatores de bloqueio e de frequência com o inverso da raiz quadrada do tempo.

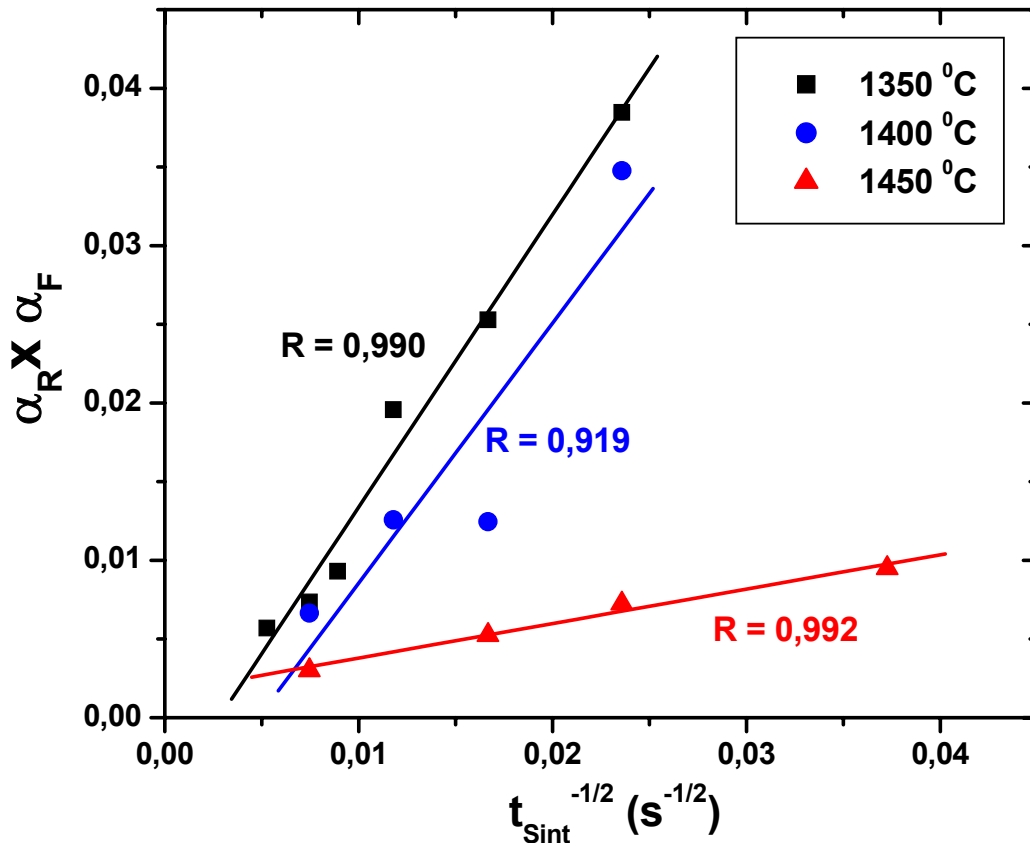


Figura 3.3.18: Produto dos fatores de bloqueio e de frequência em função do inverso da raiz quadrada do tempo de sinterização e retas ajustadas.

Os valores do produto dos fatores de bloqueio e portanto, a fração volumétrica de bloqueadores (poros e fases isolantes), diminuem com o aumento do tempo de sinterização e apresentam uma variação linear com o inverso da raiz quadrada do tempo de sinterização analogamente à resistividade intragranular, sugerindo que os parâmetros de bloqueio também refletem o processo de formação de solução sólida nos eletrólitos de zircônia-ítria. Diferentemente da resistividade, este parâmetro leva em consideração ambas as componentes intra e intergranular (altas e baixas frequências, respectivamente) e é independente de qualquer correção geométrica das amostras [55].

Estes resultados sugerem a possibilidade do estudo da formação de solução sólida em eletrólitos sólidos por meio da técnica de espectroscopia de impedância, correlacionando-se as propriedades elétricas às propriedades microestruturais destes materiais.

Para se estudar o processo de formação da solução sólida nas diferentes temperaturas de sinterização foram construídos gráficos tipo Arrhenius das componentes da condutividade para diversas temperaturas de medida em função das temperaturas de sinterização para amostras sinterizadas em diferentes tempos. A figura 3.3.19 mostra os Arrhenius da condutividade elétrica em função da temperatura de sinterização para as amostras sinterizadas por $t_{Sint} = 1, 2$ e 5 h.

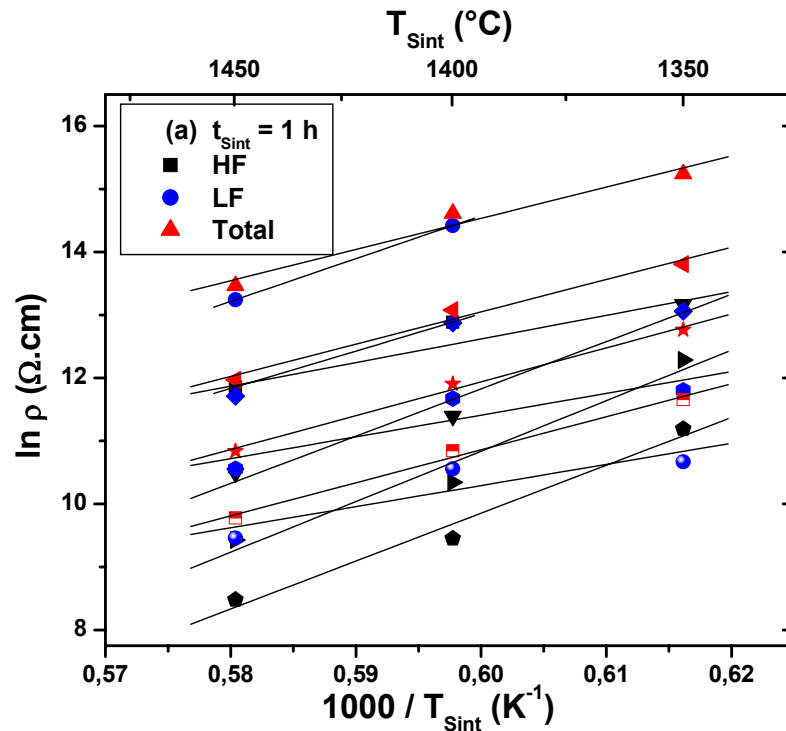


Figura 3.3.19: Gráfico Arrhenius dos valores das componentes HF (intragranular), LF (intergranular) e total da condutividade intragranular, medidas em $T = 370, 420, 470$ e 515 $^{\circ}\text{C}$, em função do inverso da temperatura de sinterização e retas ajustadas para as amostras sinterizadas por $t_{Sint} = 1$ (a); 2 (b) e 5h (c).

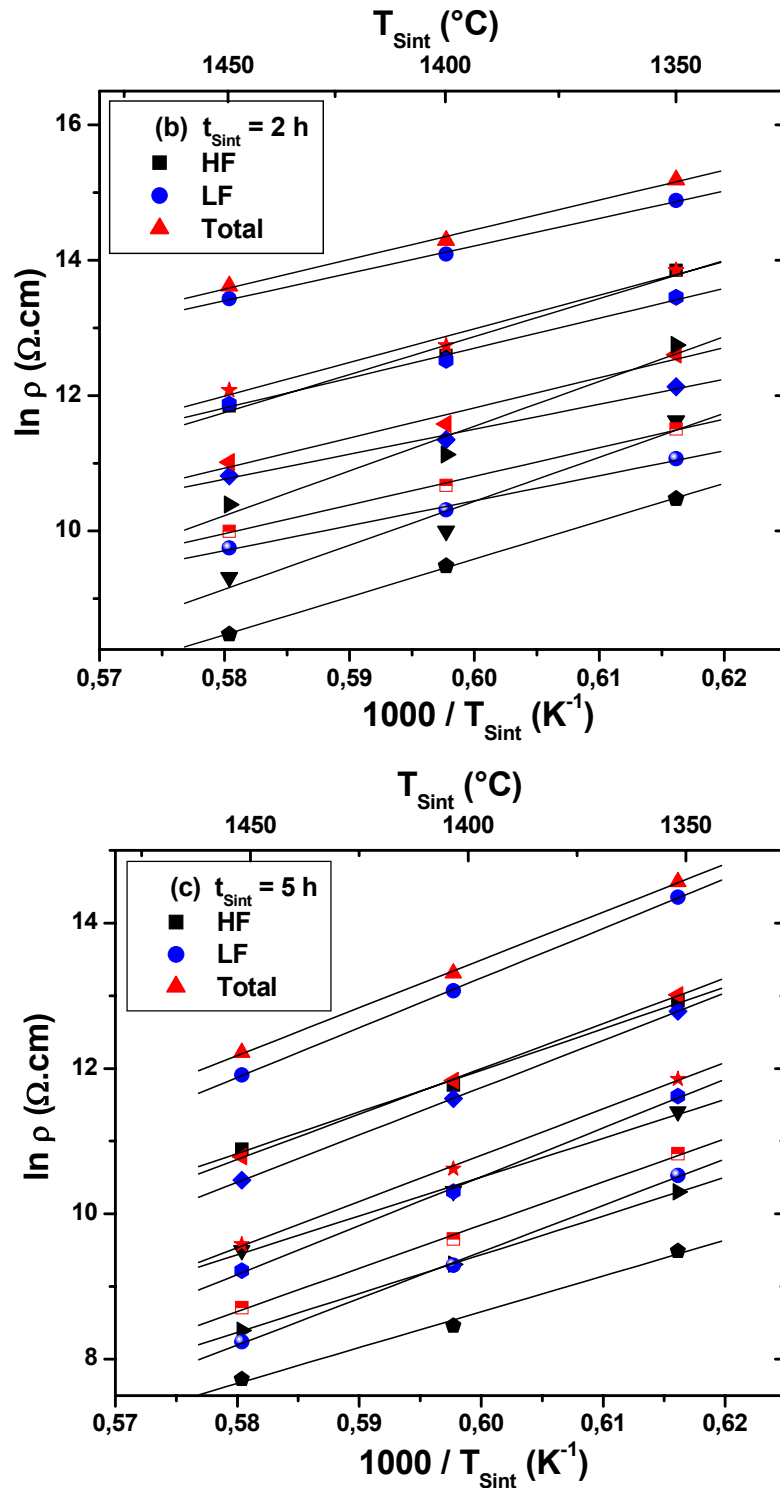


Figura 3.3.19 (cont.): Gráfico Arrhenius dos valores das componentes HF (intragranular), LF (intergranular) e total da condutividade intragranular, medidas em $T = 370, 420, 470$ e $515 \text{ }^\circ\text{C}$, em função do inverso da temperatura de sinterização e retas ajustadas para as amostras sinterizadas por $t_{\text{Sint}} = 1$ (a); 2 (b) e 5h (c).

Apesar desta análise ser feita com apenas três temperaturas de sinterização, a condutividade elétrica apresenta claramente uma variação linear com o inverso da temperatura de sinterização mostrando que existe um processo termicamente ativado na sinterização/formação de solução sólida. Esta variação linear é confirmada pelos bons valores do coeficiente de regressão linear (R) obtidos nos ajustes das retas ($R > 0,90$, para todos os ajustes). Pode-se verificar também que existem diferentes inclinações das retas ajustadas para as componentes HF, de altas frequências ou intragranular, e LF, de baixas frequências ou intergranular. A partir dos gráficos de Arrhenius foram calculados os valores da energia de ativação das componentes intra, intergranular e total para cada temperatura de medida dos diagramas de impedância para as amostras sinterizadas em diferentes tempos ($t_{\text{Sint}} = 0,5; 1; 2$ e 5 h). A figura 3.3.20 mostra a variação do valor médio e desvio padrão da energia de ativação para as várias temperaturas de medida dos diagramas de impedância para cada tempo de sinterização.

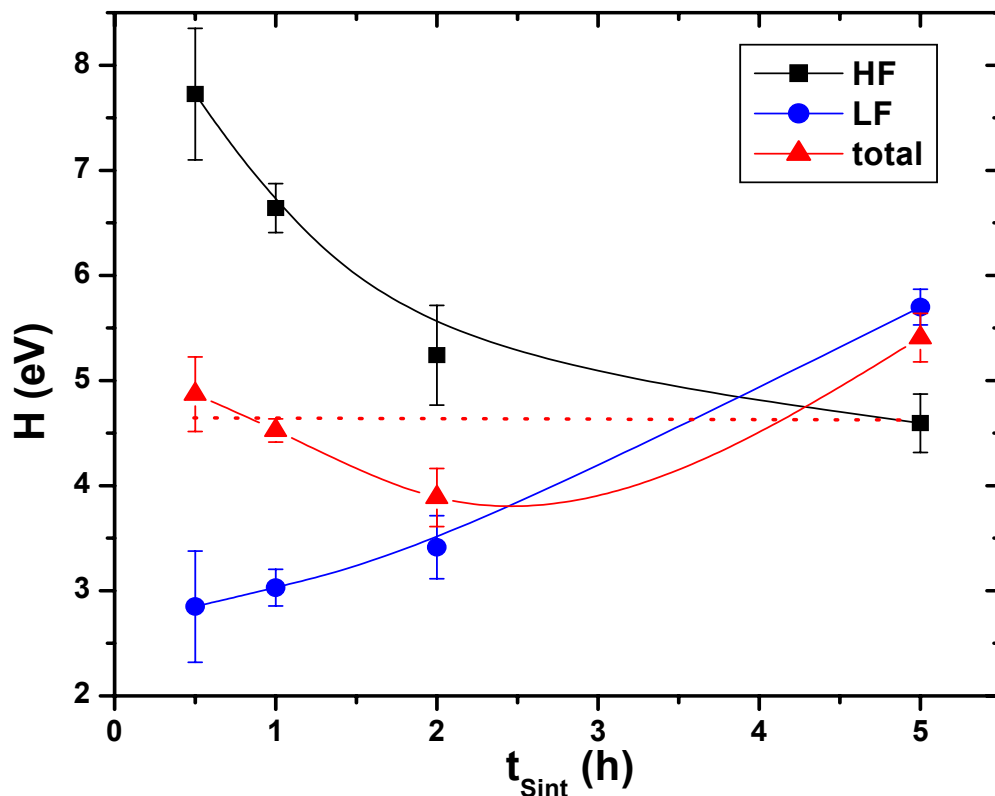


Figura 3.3.20: Valores médios da energia de ativação das componentes HF (intragranular), LF (intergranular) e total em função do tempo de sinterização.

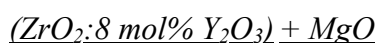
A variação dos valores médios da energia de ativação da componente intragranular com o tempo de sinterização mostra uma diminuição para $t_{\text{Sint}} < 2\text{ h}$ e uma estabilização para tempos maiores em torno de 5 eV. **O valor da energia de ativação intragranular para $t_{\text{Sint}} = 5\text{ h}$ é de $4,6 \pm 0,3\text{ eV}$. Este valor está de acordo com os valores obtidos recentemente para a difusão do zircônio em monocristais [106] e policristais [108] de zircônia estabilizada com 8 mol% ítria ($4,5 \pm 0,2$ e $4,8\text{ eV}$, respectivamente) através da técnica de traçadores radioativos e também dos valores já obtidos em outros estudos (cf. tabela 1 em [106]).** Os altos valores obtidos para tempos de sinterização menores que $t_{\text{Sint}} = 1\text{ h}$ mostram que o tempo de sinterização também é um parâmetro importante além da temperatura. Devido aos baixos coeficientes de difusão do zircônio para estas temperaturas ($\sim 10^{-16}\text{ cm}^2/\text{s}$) são necessários tratamentos relativamente longos (t_{Sint} em torno de 5 h) para que haja tempo suficiente para as espécies se difundirem através de uma distância apreciável. O oxigênio é a espécie de maior mobilidade e controla os processos eletrolíticos neste material mas, para haver um transporte efetivo de massa, necessário para densificação e formação da solução sólida, é necessário que todas as espécies se difundam. Devido a este fato, as taxas de processos de sinterização e formação de solução sólida são controladas pela difusão da espécie menor mobilidade, no caso o zircônio [107]. Os valores mais elevados da energia de ativação para baixos tempos de sinterização são devidos, provavelmente, ao fato de que a estabilização ocorre simultaneamente à sinterização do compacto; portanto estes valores refletem a necessidade de uma maior energia para difusão das espécies quando as distâncias entre as partículas são maiores em relação à um corpo denso. Também é necessário considerar que os valores obtidos na literatura referem-se a difusão do zircônio na estrutura previamente estabilizada (na qual a difusão das espécies é mais rápida em relação à fase monoclínica) e densificada. Estas condições são atingidas neste presente estudo para altos tempos de sinterização, onde a fase cúbica estabilizada é majoritária e a densificação é máxima, portanto pode-se esperar que os valores da energia de ativação para $t_{\text{Sint}} = 5\text{ h}$ sejam próximos aos valores obtidos para amostras densas e previamente estabilizadas. As medidas de resistividade intragranular de amostras sinterizadas em diferentes temperaturas e tempos fornecem a energia de ativação da difusão do zircônio pois, de fato, esta difusão é a mais lenta e define a taxa do processo de formação de solução sólida. **Portanto, foi possível neste estudo, através das medidas de resistividade intragranular, se**

determinar a energia de ativação para a difusão do zircônio na zircônia estabilizada com ítria.

Os valores da componente intergranular são menores (em torno de 3 eV) para baixos tempos de sinterização indicando que para baixos tempos a difusão das espécies é energeticamente mais favorável através das superfícies internas do material. Os valores da componente intergranular tendem a valores próximos aos valores da componente intragranular (em torno de 5 eV) para altos tempos de sinterização indicando que, para amostras mais densas, não há uma diferença energética acentuada para a difusão intra e intergranular das espécies. Esta variação dos valores da energia de ativação das componentes intra e intergranular pode ser relacionada com a variação da retração diametral das amostras com o tempo de sinterização (figura 3.3.3), que mostra a passagem do estado intermediário para o final da sinterização das amostras para $t_{\text{Sint}} > 1$ h. Os valores da componente total permanecem aproximadamente constantes, em torno de 4,6 eV, e refletem o fato de que a difusão efetiva das espécies no processo de densificação e de estabilização das amostras de zircônia+ítria é controlada pela difusão da espécie mais lenta para todos os tempos de sinterização, a qual é representada neste estudo pela componente intragranular.

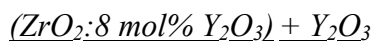
Conclusões

No capítulo 3 (Resultados e discussão) as conclusões originais deste trabalho de pesquisa foram destacadas em negrito. Nesta seção, estes trechos destacados são transcritos.



Verificou-se que a magnésia como segunda fase comporta-se similarmente à alumina inibindo o crescimento de grão da zircônia cúbica.

Através da resolução do semicírculo relativo ao bloqueio da magnésia (IF), para as concentrações acima do limite de solubilidade da magnésia na zircônia (10 mol%) foi possível se determinar através da espectroscopia de impedância a presença da fase isolante não solubilizada na matriz. Estes resultados mostram que a espectroscopia de impedância pode ser usada como uma técnica complementar no estudo do limite de solubilidade em cerâmicas.



A ítria, como uma segunda fase, analogamente à magnésia, comporta-se similarmente à alumina inibindo o crescimento de grão da zircônia cúbica.

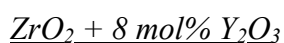
A diferença entre as frações volumétricas críticas de percolação das contribuições total intra e intergranular mostrou que é importante se estudar a percolação de materiais que apresentam bloqueio de portadores de cargas por espectroscopia de impedância ao invés de técnicas de medidas elétricas dc. A

possibilidade de separação da contribuição intragranular, através da espectroscopia de impedância, mostrou que a percolação em compósitos (condutores iônico - isolante) têm valores de limite de percolação dependente do bloqueio devido à presença de regiões não condutoras nos contornos de grão (bloqueadores).

A partir da análise de microscopia eletrônica de varredura e de espectroscopia de impedância, verificou-se que o limite de solubilidade da ítria nas amostras preparadas neste estudo, está em torno de 2 mol%; e a partir dessa concentração as propriedades elétricas passam a depender da concentração da fase isolante.

Observou-se um aumento na energia de ativação total das amostras do compósito em função da concentração da fase isolante. Este aumento deve-se, principalmente, a um aumento da energia de ativação intergranular.

Mostrou-se que é possível estudar a solubilização do óxido de ítrio na matriz de zircônia-ítria através dos parâmetros de bloqueio obtidos através das análises dos diagramas de impedância.



Foi evidenciada a estreita relação entre a diminuição da resistividade intragranular e a eliminação dos bloqueadores, ou seja, a formação da solução sólida com o aumento do tempo e da temperatura de sinterização, obtida a partir das propriedades elétricas.

Verificou-se a possibilidade do estudo da formação de solução sólida em eletrólitos sólidos por meio da técnica de espectroscopia de impedância, correlacionando-se as propriedades elétricas às propriedades microestruturais destes materiais.

O valor da energia de ativação da difusão do zircônio obtido é de $4,6 \pm 0,3$ eV. Este valor está de acordo com os valores obtidos recentemente na literatura para a difusão do zircônio em monocristais e policristais de zircônia estabilizada com 8 mol% ítria através da técnica de traçadores radioativos. Portanto, foi possível neste estudo, através das medidas de resistividade intragranular, se determinar a energia de ativação para a difusão do zircônio na zircônia estabilizada com ítria.

Referências

- [1] H. Jain, J. O. Thomas, M. S. Whittingham, *MRS Bulltein* **25** (2000) 11.
- [2] B. B. Owens, *Journal of Power Sources* **90** (2000) 2.
- [3]- R. M. Dell, A. Hooper, in: *Solid Electrolytes*, eds. P. Hagenmuller, W. Van Gool, Academic Press, N. York, (1978) 291;
- “Solid Electrolytes and their applications”, ed. E. C. Subbarao, Plenum Press, N. York, (1980);
 - “Science and Technology of Zirconia I”, in *Advances in Ceramics*, vol. 3, eds. A. H. Heuer, L. W. Hobbs, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, (1981);
 - “Science and Technology of Zirconia II”, in *Adv. Ceram.*, vol. 12, eds. N. Claussen, M. Rühle, A. H. Heuer, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, (1984);
 - “Science and Technology of Zirconia III”, in *Adv. Ceram.*, vol. 24, eds. S. Somiya, N. Yamamoto, H. Yanagida, Am. Ceram. Soc., Westerville, Ohio, (1988);
 - “Science and Technology of Zirconia V”, eds. S. P. S. Badwal, M. J. Bannister, R. H. J. Hanninck, Technomic, Lancaster, UK, (1993).
- [4] S. C. Singhal, *MRS Bulltein* **25** (2000) 16.
- [5] X. Wang, P. Xiao, *J. European Ceram. Soc.* **20** (2000) 2591.
- [6] H. Yamamura, N. Utsunomiya, T. Mori, T. Atake, *Solid State Ionics* **107** (1998) 185.
- [7] X. Guo, *Solid State Ionics* **96** (1997) 247.
- [8] M. T. Colomer, P. Durán, A. Caballero, J. R. Jurado, *Mater. Sci. Eng.* **A229** (1997) 114.
- [9] L. M. Navarro, P. Recio, J. R. Jurado, P. Duran, *J. Mat. Sci.* **30** (1995) 1949.
- [10] J. H. Kim, G. M. Choi, *Solid State Ionics* **130** (2000) 157.
- [11] J. Gong, Y. Li, Z. Tang, Z. Zhang, *Mater. Lett.* **46** (2000) 115.
- [12] J.-H. Lee, T. Mori, J.-G. Li, T. Ikegami, S. Takenouchi, *J. European Ceram. Soc.* **21** (2001) 13.

- [13] L. Dessemond, R. Muccillo, M. Hénault, M. Kleitz, *Appl. Phys. A* **57** (1993) 57.
- [14] J. F. Baumard, P. Abelard, *Science and Technology of Zirconia II*, *Advances in Ceramics*, vol. 12, eds. N. Claussen, M. Rühle, A. H. Heuer, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, USA (1983) 555.
- [15] M. Filal, C. Petot, M. Mokchah, C. Chateau, J. L. Carpentier, *Solid State Ionics* **80** (1995) 27.
- [16] R. Stevens, *Magnesium Elektron*, publicação n° 113, 2° ed., Manchester (1986).
- [17] E. N. S. Muccillo, Tese de Doutorado, IPEN-USP, (1993).
- [18] A. P. Santos, Tese de Doutorado, UFMG, Belo Horizonte, MG (1998).
- [19] E. C. Subbarao, *Advances In Ceramics*, vol. 3, *Science and Technology of Zirconia*, eds. A. H. Heuer, L. W. Hobbs, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1981) 1.
- [20] R. C. Garvie, *High Temperature Oxides Part II*, ed. A. M. Alper, Academic Press, N. York (1970) 117.
- [21] F. A. Kröger, H. J. Vink, *Solid State Physics*, vol. 3, eds. F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, N. York, (1956) 307.
- [22] V. S. Stubican, J. R. Hellmann, *Advances In Ceramics*, vol. 3, *Science and Technology of Zirconia*, eds.: A. H. Heuer, L. W. Hobbs, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1981) 25.
- [23] S.P.S. Badwal, F. T. Ciacchi, S. Rajendran, J. Drennan, *Solid State Ionics* **109** (1998) 167.
- [24] J. R. Hellmann, V. S. Stubican, *J. Am. Ceram. Soc.* **66** (1983) 265.
- [25] R. K. Slotwinski, N. Bonanos, E. P. Butler, *J. Mater. Sci. Lett.* **4** (1985) 641.
- [26] J.-W. Jeong, D.-Y. Yoon, J.-Y. Lee, D.-Y. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 2659.
- [27] O. T. Sørensen, M. E. S. Ali, *Solid State Ionics* **49** (1991) 155.
- [28] Z. Jin, Y. Du, *Ceram. Int.* **20** (1994) 17.
- [29] J. A. Kilner, B. C. H. Steele, in *Nonstoichiometric Oxides*, ed. O. T. Sørensen, Academic Press, N. York - NY (1981).
- [30] A. S. Nowick, in *Diffusion in crystalline solids*, eds. G. E. Murch, A. S. Nowick, Academic Press, Orlando - Florida (1984).

- [31] R. M. Dell, A. Hooper in Solid Electrolytes, General Principles, Characterization, Materials, Applications, eds. P. Hagenmuller, W. van Gool, Academic Press, N. York (1978) 300.
- [32] N. F. Uvarov, Solid State Ionics **136** (2000) 1267.
- [33] D. S. McLachlan, M. Blaszkiewicz, R. E. Newnham, J. Am. Ceram. Soc. **73** (1990) 2187.
- [34] R. Zallen, The Physics of Amorphous Solids, John Wiley & Sons, N. York (1983).
- [35] D. S. McLachlan, J. Phys. C: Solid State Phys. **21** (1988)1521.
- [36] D. S. McLachlan, Jap. J. Appl. Phys. **26** Suppl.3 (1987) 901.
- [37] S. P. Jiang, J. G. Love, S. P. S. Badwal, Key Engineering Materials, **125-126** (1997) 81.
- [38] M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, Electroanalytical Chemistry, vol. 4, ed. A. J. Bard, Marcel Dekker, N. York, (1970) 1.
- [39] W. I. Archer, R. D. Armstrong, Electrochemistry, **7** (1980) 157.
- [40] C. Gabrielli, Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis, Monograph Reference 004/83, Solartron Instrumentation Group, Farnborough, England (1981).
- [41] I. Epelboin, M Keddou, J. Electrochem. Soc. **117** (1970) 1052.
- [42] J. E. Bauerle, J. Phys. Chem. Solids, **30** (1969) 2657.
- [43] S. P. S. Badwal, J. Drennan, A. E. Hughes, The Science of Ceramic Interfaces, ed. J. Nowotny, Elsevier Science Publishing, Amsterdam, (1990) 227.
- [44] A. E. Hughes, S. P. S. Badwal, Solid State Ionics, **40-41** (1990) 312.
- [45] S. P. S. Badwal, J. Drennan, The Science of Ceramic Interfaces II, ed. J. Nowotny, Elsevier Science Publishing, Amsterdam, (1994) 71.
- [46] J. G. Fletcher, A. R. West, J. T. S. Irvine, J. Electrochem. Soc. **142** (1995) 2650.
- [47] J. E. B. Randles, Faraday Disc. Soc. **1** (1941) 11.
- [48] J. R. Macdonald, W. B. Johnson, Impedance Spectroscopy - Emphasizing Solid Material and Systems, ed. J. R. Macdonald, Wiley Interscience, N. York (1987).
- [49] M. Kleitz, J. H. Kennedy, Fast Ion Transport in Solids, eds. P. Vashishta, J. N. Mundy, G. K. Shenoy, Elsevier North Holland, (1979) 185.
- [50] L. Dessemond, M. Kleitz, J. European Ceram. Soc. **9** (1992) 35.
- [51] K. S. Cole, J. Cole, Chem. Phys. **9** (1941) 341.

- [52] L. Dessemond, Tese de Doutorado, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble - França (1992).
- [53] M. C. Steil, Tese de Doutorado, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Saint-Etienne - França (1996).
- [54] 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.
- [55] M. Kleitz, L. Dessemond, M. C. Steil, Solid State Ionics **75** (1995) 107.
- [56] M. Kleitz, M. C. Steil, J. European Ceram. Soc. **17** (1997) 819.
- [57] M. Kleitz, H. Bernard, E. Fernandez, E. Schouler, Advances in Ceramics, vol. 3, Science and Technology of Zirconia, eds. A. H. Heuer, L. W. Hoods, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, USA (1983) 310.
- [58] E. N. S. Muccillo, M. Kleitz, J. Eur. Ceram. Soc. **16** (1996) 453.
- [59] T. Van Dijk, A. J. Burggraaf, Phys. Status Solidi A **63** (1981) 229.
- [60] J. Fleig, Solid State Ionics **131** (2000) 117.
- [61] S. P. S. Badwal, Solid State Ionics **76** (1995) 67.
- [62] M. C. Steil, F. Thévenot, M. Kleitz, J. Electrochem. Soc. **144** (1997) 390.
- [63] A. P. Santos, R. Z. Domingues, M. Kleitz, J. European Ceram. Soc. **18** (1998) 1571.
- [64] M. C. Steil, J. Fouletier, M. Kleitz, P. Labrune, J. European Ceram. Soc. **19** (1999) 815.
- [65] D. Z. de Florio, R. Muccillo, Solid State Ionics **123** (1999) 301.
- [66] 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.
- [67] P. Knauth, J.-M. Debierre, G. Albinet, Solid State Ionics **121** (1999) 101.
- [68] D. D. Edwards, J. H. Hwang, S. J. Ford, T. O. Mason, Solid State Ionics **99** (1997) 85.
- [69] J. H. Hwang, K. S. Kirkpatrick, T. O. Mason, E. J. Garboczi, Solid State Ionics **98** (1997) 93.
- [70] Y. Adda, J. Philibert, La diffusion dans les solides, Presses Universitaires de France, Paris (1966).
- [71] S. J. Rothman, in Diffusion in crystalline solids, eds. G. E. Murch, A. S. Nowick, Academic Press, Orlando - Florida (1984).

- [72] Hj. Matzke, in *Nonstoichiometric Oxides*, ed. O. T. Sørensen, Academic Press, N. York - NY (1981).
- [73] *Transport in Nonstoichiometric Compounds*, eds. G. Simkovich, V. Stubican, Plenum Press, N. York (1984).
- [74] H. Toraya, *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1989) 662.
- [75] L. S. Martins Pinto, Tese de Doutorado, IPEN-USP, S. Paulo (1996).
- [76] R. Muccillo, J. A. Cerri, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, *Mat. Lett.* **30** (1997) 125.
- [77] D. Z. Florio, Dissertação de Mestrado, IPEN-USP (1998).
- [78] E. P. Butler, R. K. Slotwinski, N. Bonanos, J. Drennan, B. C. H. Steele, *Science and Technology of Zirconia II, Advances in Ceramics*, vol. 12, eds. N. Claussen, M. Rühle, A. H. Heuer, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio, USA (1983) 572.
- [79] S. Rajendran, J. Drennan, S. P. S. Badwal, *J. Mater. Sci. Lett.* **6** (1987) 1431.
- [80] F. T. Ciacchi, K. M. Crane, S. P. S. Badwal, *Solid State Ionics* **73** (1994) 49.
- [81] R. P. Ingel, D. Lewis III, *J. Am. Ceram. Soc.* **69** (1986) 325.
- [82] J.-W. Jeong, D. N. Yoon, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1990) 2063.
- [83] A. J. Feighery, J. T. S. Irvine, *Solid State Ionics* **121** (1999) 209.
- [84] A. I. Ioffe, M. V. Inozemtzev, A. S. Lipilin, M. V. Perfilev, S. V. Karpachov, *Phys. Stat. Sol. A* **30** (1975) 87.
- [85] H. Bernard, Tese de Doutorado, Grenoble-França (1980).
- [86] S. H. Chu, M. A. Seitz, *J. Sol. St. Chem.* **23** (1978) 287.
- [87] M. J. Verkerk, B. J. Middelhuis, A. J. Burggraaf, *Solid State Ionics* **6** (1982) 159.
- [88] M. C. Steil, F. Thévenot, L. Dessemond, M. Kleitz, *Third Euro-Ceramics*, Madrid, Spain, vol. 2, (1993) 271.
- [89] E. N. S. Muccillo, M. Kleitz, *J. European Ceram. Soc.* **15** (1995) 51.
- [90] A. R. Von Hippel, *Dielectric materials and applications*, 2^o ed., Artech House, Boston (1954).
- [91] V. S. Stubican, R. C. Hink, S. P. Ray, *J. Amer. Ceram. Soc.* **61** (1978) 17.
- [92] M. Yashima, M. Kakihama, M. Yoshimura, *Solid State Ionics* **86-88** (1996) 1131.
- [93] M. I. Mendelson, *J. Am. Ceram. Soc.* **52** (1969) 443.
- [94] D. S. McLachlan, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19** (1986) 1339.

- [95] A. F. Andreeva, A. G. Sisonyuk, E. G. Himich, *Physica Status Solidi A – Applied Research* **145** (1994) 441.
- [96] D. Stauffer, *Phys. Rep.* **54** (1979) 1.
- [97] R. M. German, *Powder Metallurgy Science*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey (1984) 145.
- [98] Veja por exemplo:
- R. C. Garvie, P. S. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.* **55** (1972) 303.
 - H. Toraya, M. Yoshimura, S. Sömiya, *J. Am. Ceram. Soc.* **67** (1984) C-119.
 - H. Toraya, M. Yoshimura, S. Sömiya, *J. Am. Ceram. Soc.* **67** (1984) C-183.
 - P. A. Evans, R. Stevens, J. G. P. Binner, *Br. Ceram. Trans. J.* **83** (1984) 39.
 - A. Paterson, R. Stevens, *J. Mater. Res.* **1** (1986) 295.
 - C. A. Leach, *J. Mater. Sci. Lett.* **6** (1987) 303.
 - H. K. Schmid, *J. Am. Ceram. Soc.* **70** (1987) 367.
 - Y. Mori, Y. Kitano, A. Ishitani, T. Masaki, *J. Am. Ceram. Soc.* **71** (1988) C-322.
 - F. Sánchez-Bajo, F. L. Cumbreira, F. Guiberteau, A. Dominguez-Rodriguez, *Mater. Lett.* **15** (1992) 39.
- [99] M. J. Verkerk, A. J. A. Winnubst, A. J. Burggraaf, *J. Mater. Sci.* **17** (1982) 3113.
- [100] E. J. L. Schouler, M Mesbahi, G. Vitter, *Solid State Ionics* **9 - 10** (1983) 989.
- [101] S. P. S. Badwal, J. Drennan, *J. Mater. Sci.* **22** (1987) 3231.
- [102] 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** (1994) 1228.
- [103] M. Aoki, Y. -M. Chiang, I. Kosacki, L. J. -R. Lee, H. Tuller, Y. Lu, *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (1996) 1169.
- [104] D. Monceau, M. Filal, M. Tebtoub, C. Petot, G. Petot-Ervas, *Solid State Ionics* **73** (1994) 221.
- [105] H. W. Brinkman, W. J. Briels, H. Verweij, *Chemical Physical Letters* **247** (1995) 386.
- [106] M. Kilo, G. Borchardt, B. Lesage, O. Kaitasov, S. Weber, S. Scherrer, *J. European Ceram. Soc.* **20** (2000) 2069.
- [107] F. R. Chien, A. H. Heuer, *Phil. Mag. A* **73** (1996) 681.
- [108] A. Lakki, R. Herzog, M. Weller, H. Schubert, C. Reetz, O. Görke, M. Kilo, G. Borchardt, *J. European Ceram. Soc.* **20** (2000) 285.