



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA-LANTÂNIA
PROCESSADAS PELA TÉCNICA DOS CITRATOS**

YONE VIDOTTO FRANÇA

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

Orientador:
Dr. Reginaldo Muccillo

**São Paulo
1999**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**“CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA-LANTÂNIA
PROCESSADAS PELA TÉCNICA DOS CITRATOS”**

YONE VIDOTTO FRANÇA

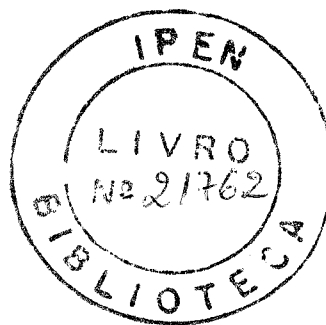
**DISSERTAÇÃO APRESENTADA COMO
PARTE DOS REQUISITOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS NA ÁREA DE TECNOLOGIA
NUCLEAR - MATERIAIS**

ORIENTADOR:

Dr. REGINALDO MUCCILLO

SÃO PAULO

1999



AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Reginaldo Muccillo, pela orientação e colaboração na execução deste trabalho.

À Dra. Eliana N. S. Muccillo, pelas discussões e sugestões.

À Dra. Noêmia M. P. de Moraes, pela colaboração nas análises por HPLC.

À Dra. Ana Maria G. Figueiredo, pelas análises por ativação de nêutrons.

Ao Dr. Kleber F. Portella, LAC-COPEL, Curitiba, PR, e ao Dr. Antônio Carlos V. Coelho, Escola Politécnica da USP, pelas medidas de difração de raios X.

À M.Sc Helena M. Shihomatsu, pela execução das análises por HPLC.

Ao M.Sc Luiz C. P. Reino, pela orientação na preparação de amostras para análises por HPLC.

Ao Celso V. de Moraes, pelas micrografias no microscópio eletrônico de varredura.

Ao Nildemar A. M. Ferreira, pelas micrografias no microscópio eletrônico de transmissão.

Ao Sr. Donis, Daniela, Daniel, Fabio, Luis, Newton, Rosa e Vanderlei, pelo constante apoio.

Aos colegas da Divisão de Materiais Cerâmicos.

À Dra. Ivana C. Cosentino, pela amizade e incentivo.

À todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Caracterização de cerâmicas de zircônia-lantânia processadas pela técnica dos citratos.

Yone Vidotto França

RESUMO

A técnica dos citratos foi usada para a produção de pós cerâmicos reativos de zircônia-lantânia (ZrO_2 : m mol% La_2O_3 , m = 5, 10, 15, 20 e 33). Eletrólitos sólidos cerâmicos densos foram obtidos de acordo com o seguinte procedimento: calcinação dos pós a 750 °C, prensagem uniaxial a 147 MPa, prensagem isostática a 300 MPa, e sinterização a 1650 °C. Os pós foram estudados por análises de cromatografia líquida de alta resolução e ativação neutrônica para determinação do teor de lantânio, análise térmica para determinação da perda de massa, adsorção gasosa (BET) para avaliação da área de superfície específica, difração de raios-X (DRX) para análise de fases, sedimentação por espalhamento de laser para determinação do tamanho médio das partículas e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliação de morfologia e tamanho médio de partícula. Amostras cerâmicas compactadas foram analisadas por dilatometria para avaliação da taxa de densificação. Eletrólitos sólidos sinterizados foram estudados por DRX para determinação da mudança de fase após sinterização, análises por MEV para avaliação do tamanho médio dos grãos e morfologia, e análises por espectroscopia de impedância para caracterização elétrica. Os resultados mostram que soluções sólidas de zircônia-lantânia foram obtidas por meio da técnica dos citratos e o teor de lantânio foi determinado com êxito pela técnica de HPLC. Além disso, as cerâmicas foram caracterizadas pela técnica de espectroscopia de impedância.

Characterization of zirconia-lanthania ceramics processed by the citrate technique.

Yone Vidotto França

ABSTRACT

The citrate technique has been used to produce reactive zirconia-lanthania ceramic powders (ZrO_2 : m mol% La_2O_3 , m = 5, 10, 15, 20 and 33). Dense solid electrolyte pellets were obtained according to the following procedure: powder calcination at 750 °C, uniaxial pressing at 147 MPa, isostatic pressing at 300 MPa, and sintering at 1650 °C. The powders were studied by High Performance Liquid Chromatography and Neutron Activation analysis for determination of lanthanum content, Thermal Analysis for determination of mass loss, gas adsorption (BET) for evaluation of specific surface area, X-ray Diffraction (XRD) for phase analysis, sedimentation by laser scattering for determination of average particle size distribution, and Scanning Electron Microscopy (SEM) for evaluation of morphology and average particle size. Cold-pressed pellets were analysed by dilatometry for evaluation of the densification rate. The sintered pellets were studied by XRD for determination of phase changes upon sintering, SEM analysis for evaluation of average grain size and morphology, and Impedance Spectroscopy analysis for the electrical behavior. The main results show that zirconia-lanthania solid solutions have been obtained by the citrate technique and the lanthanum content has been successfully determined by the HPLC technique. Moreover, the specimens were characterized by the impedance spectroscopy technique.

ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO.....	1
Cerâmicas à base de zircônia.....	1
Aplicações de cerâmicas à base de zircônia.....	1
Técnicas de processamento de cerâmicas à base de zircônia.....	2
II. EXPERIMENTAL.....	8
Produtos de partida.....	8
Preparação dos pós.....	8
Cromatografia líquida de alta resolução.....	11
Análise de ativação neutrônica.....	12
Análise térmica.....	13
Área de superfície específica.....	14
Difração de raios X.....	15
Sedimentação.....	15
Microscopia eletrônica de varredura e transmissão.....	15
Conformação.....	15
Dilatometria.....	15
Densidade aparente.....	16
Sinterização: tratamentos térmicos.....	17
Difração de raios X.....	17
Espectroscopia de impedância.....	17
Microscopia eletrônica de varredura.....	18
III. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	19
Caracterização dos produtos de partida.....	19

Teor de pureza.....	19
Caracterização da resina polimérica.....	21
Análise térmica.....	21
Caracterização dos pós de $ZrO_2:La_2O_3$	21
Análise térmica.....	21
Teor de dopante.....	21
Área de superfície específica.....	25
Teor de fases.....	27
Tamanho médio de partículas.....	27
Morfologia e tamanho de partículas.....	29
Caracterização das pastilhas.....	31
Dilatometria.....	31
Densidade aparente.....	33
Teor de fases.....	33
Morfologia e tamanho de partículas.....	35
Espectroscopia de impedância.....	35
IV. CONCLUSÕES.....	49
REFERÊNCIAS.....	50

FIGURAS

Figura	Legenda	Página
I.1	Sequência experimental para a obtenção de $ZrO_2:La_2O_3$ pela técnica dos citratos.	9
III.1.a	Análise termogravimétrica das resinas de ZrO_2 : m mol % La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33) obtidas pela técnica dos citratos; taxa de aquecimento: 10 °C/min.	22
III.1.b	Análise térmica diferencial das resinas de ZrO_2 : m mol % La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33) obtidas pela técnica dos citratos; taxa de aquecimento: 10 °C/min.	23
III.2	Análise termogravimétrica das resinas de ZrO_2 : m mol % La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33) obtidas pela técnica dos citratos; taxa de aquecimento: 10 °C/min.	24
III.3	Difratogramas de raios X de pós cerâmicos de composição ZrO_2 : m mol % La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33) obtidos pela técnica dos citratos e calcinados a 450 °C/4 h.	28
III.4	Valores de massa acumulada em função do diâmetro médio equivalente de pós cerâmicos de ZrO_2 : m mol % La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33) obtidos pela técnica dos citratos.	29
III.5	Micrografia obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós de composição ZrO_2 : m mol % La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33) obtidos pela técnica dos citratos.	30
III.6	Retração linear de cerâmicas de ZrO_2 : m mol % La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33) em função da temperatura; taxa de aquecimento: 10 °C/min.	32
III.7	Difratogramas de raios X de cerâmicas de ZrO_2 : m mol % La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33) sinterizadas a 1650 °C/1 h.	34
III.8	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de	36

	superfícies fraturadas de cerâmicas de ZrO_2 : m mol % La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33) obtidas pela técnica dos citratos.	
III.9	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de superfícies polidas e atacadas de cerâmicas de ZrO_2 : m mol % La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33) obtidas pela técnica dos citratos.	37
III.10	Diagramas de impedância de cerâmicas de ZrO_2 : m mol % La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33) obtidos pela técnica dos citratos; temperaturas de medida: 412 °C, 431 °C e 446 °C, os algarismos 1 a 6 representam o logaritmo da frequência.	39
III.11	Diagramas de impedância de cerâmicas de ZrO_2 : m mol % La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33) obtidos pela técnica dos citratos; temperaturas de medida: 460 °C, 477 °C e 488 °C, os algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.	40
III.12	Diagramas de impedância de cerâmicas de ZrO_2 : m mol % La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33) obtidos pela técnica dos citratos; temperaturas de medida: 499 °C, 508 °C e 520 °C, os algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.	41
III.13	Diagramas de impedância de cerâmicas de ZrO_2 : m mol % La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33) obtidos pela técnica dos citratos; temperaturas de medida: 528 °C, 544 °C e 556 °C, os algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.	42
III.14	Diagramas de impedância de cerâmicas de ZrO_2 : m mol % La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33) obtidos pela técnica dos citratos; temperaturas de medida: 560 °C, 565 °C e 577 °C, os algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.	43
III.15	Diagramas de impedância de cerâmicas de ZrO_2 : m mol % La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33) obtidos pela técnica dos citratos; temperatura de medida: 412 °C, os algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.	44
III.16	Diagramas de impedância de cerâmicas de ZrO_2 : m mol % La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33) obtidos pela técnica dos citratos; temperatura de medida:	45

- 499 °C, os algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.
- III.17 Diagramas de impedância de cerâmicas de ZrO_2 : m mol % La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33) obtidos pela técnica dos citratos; temperatura de medida: 577 °C, os algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência. 46
- III.18 Gráficos de Arrhenius da resistividade para cerâmicas de ZrO_2 : m mol% La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33). 47
- III.19 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica total obtidos em diferentes eletrólitos sólidos cerâmicos [90]. 48

TABELAS

Tabela	Título	Página
I.1	Materiais preparados por polimerização em meio orgânico.	6
II.1	Técnicas utilizadas para análise dos pós cerâmicos obtidos pela técnica dos citratos.	10
II.2	Técnicas utilizadas para análise de compactos cerâmicos sinterizados.	16
III.1	Materiais para o processamento dos pós de $ZrO_2:La_2O_3$.	19
III.2	Valores de teor de impurezas obtidos por meio de análise espectrográfica semiquantitativa em óxido de zircônio B.D.H.	20
III.3	Valores de teor de impurezas obtidos por meio de análise espectrográfica semiquantitativa em óxido de lantânio Sigma.	20
III.4	Teores de óxido de lantânio em $ZrO_2:La_2O_3$ determinados por cromatografia líquida de alta resolução e por análise de ativação neutrônica; Δ representa o desvio relativo ao valor nominal.	25
III.5	Valores de área de superfície específica e de diâmetro médio de partícula dos pós de $ZrO_2: m \text{ mol } \% La_2O_3$ ($m = 5, 10, 15, 20$ e 33) obtidos pela técnica dos citratos.	26
III.6	Valores de densidade aparente de cerâmicas de $ZrO_2: m \text{ mol } \% La_2O_3$ ($m = 5, 10, 15, 20$ e 33) a verde e após tratamento térmico durante 1 h a $1650^\circ C$; última coluna: densidade hidrostática final / densidade teórica.	33
III.7	Valores de energia de ativação, calculados a partir das inclinações das retas dos gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica total de cerâmicas de $ZrO_2:La_2O_3$.	48

I. INTRODUÇÃO

Cerâmicas à base de zircônia

O óxido de zircônio (ZrO_2 , zircônia) exibe 3 fases cristalográficas: cúbica de face centrada desde o ponto de fusão ($\sim 2680\text{ }^\circ\text{C}$) até $\sim 2370\text{ }^\circ\text{C}$, tetragonal desta temperatura até $\sim 1150\text{ }^\circ\text{C}$ e monoclinica para temperaturas inferiores a $\sim 1150\text{ }^\circ\text{C}$. A formação de solução sólida substitucional com a introdução de cátions aliovalentes M^{2+} ou M^{3+} no lugar de Zr^{4+} (conhecida como estabilização da zircônia) promove a formação da fase cúbica à temperatura ambiente [1]. Óxidos com estrutura cúbica, tais como Y_2O_3 , MgO , CaO , Sc_2O_3 , permitem a estabilização total ou parcial da zircônia na forma cristalográfica cúbica desde a temperatura ambiente até próximo de seu ponto de fusão. Em uma faixa de temperaturas acima da ambiente, a zircônia estabilizada se comporta como eletrólito. Eletrólitos sólidos são materiais cristalinos ou amorfos com estruturas que permitem o transporte de íons.

Aplicações de cerâmicas à base de zircônia

Eletrólitos sólidos cerâmicos à base de zircônia são usados principalmente em sensores para o controle do teor de oxigênio na fabricação de aços e no controle e otimização de processos de combustão. São também usados em menor escala, em células de combustíveis a altas temperaturas (SOFC, “solid oxide fuel cells”).

O eletrólito sólido de zircônia estabilizada é o principal componente de células combustíveis para a produção de energia elétrica, e também de sensores para a determinação de concentração de oxigênio em vários ambientes. O portador de carga é o íon O^{2-} . Já se dispõe mesmo comercialmente de sensores de oxigênio, utilizando

eletrólitos sólidos cerâmicos à base de óxido de zircônio, para determinação de teor de oxigênio em aço líquido, em gases industriais, em caldeiras, em canos de escapamento de gases em veículos com motores a combustão, etc.. O mecanismo básico responsável pelo uso de eletrólitos sólidos em sensores de oxigênio é o transporte de carga via vacâncias de oxigênio em uma região de temperaturas chamada faixa eletrolítica, resultando em um valor de condutividade iônica relativamente alto em se tratando de um óxido cerâmico. A operação desses sensores de oxigênio envolve a passagem de oxigênio molecular através de um primeiro eletrodo poroso reativo (Pt), a quebra da molécula de oxigênio e a captura de quatro elétrons, a condução dos íons de oxigênio via vacâncias até um segundo eletrodo, e a cessão dos quatro elétrons ao circuito externo, gerando uma força eletromotriz que é expressa pela equação de Nernst-Einstein [2].

$$E = (RT/4F) \cdot \ln(P_I/P_{II})$$

na qual:

R = constante dos gases (8,314 J/mol.K),

F = constante de Faraday ($9,65 \times 10^4$ C/mol),

T = temperatura absoluta (K),

P_I e P_{II} = pressões parciais de oxigênio nos dois meios.

Compostos que exibem predominantemente condução de íons de oxigênio são encontrados principalmente entre os óxidos de cátions tetravalentes que cristalizam em estrutura do tipo fluorita distorcida, como por exemplo ZrO_2 . Eletrólitos sólidos à base de ZrO_2 possuem valores de condutividade iônica maiores que os da maioria de outros óxidos [3].

Um dos requisitos para a preparação de eletrólitos sólidos à base de zircônia para a fabricação de sensores de oxigênio é a densidade ser maior que 92 %DT, para impedir a difusão de oxigênio molecular, que evitaria a determinação correta da força eletromotriz do sensor e, conseqüentemente, da concentração de oxigênio. O eletrólito sólido deve ter boa resistência ao choque térmico, homogeneidade e alta condutividade iônica na temperatura de operação.

Técnicas de processamento de cerâmicas à base de zircônia

Os métodos de fase sólida constituem as rotas convencionais baseadas em reações de estado sólido. Eles envolvem múltiplas etapas de preparação tais como mistura, moagem, sinterização, etc., e quase sempre não são obtidas homogeneidade e totalização das reações. Além disso, reações no estado sólido normalmente necessitam de altas temperaturas para seu processamento. Por outro lado, as rotas por fase vapor, como por exemplo a deposição química por vapor (CVD), são capazes de formar deposições seletivas e de alta pureza de nanopartículas. Os principais problemas são o alto custo dos equipamentos e a escassez de materiais de partida voláteis apropriados. Com as vantagens na produção de materiais homogêneos em formas complexas com baixas temperaturas de calcinação, e fornecendo fácil controle da estequiometria dos metais, as rotas de fase líquida podem oferecer alternativas práticas às técnicas convencionais na síntese de pós [4].

As técnicas químicas mais comuns que envolvem fase líquida são precipitação simultânea, sol-gel, síntese hidrotérmica, decomposição evaporativa de soluções e polimerização em meio orgânico. Estas técnicas permitem o controle da composição química, da distribuição granulométrica e da homogeneidade química da mistura. O

domínio dessas variáveis possibilita o controle da microestrutura da cerâmica sinterizada, levando a um corpo com propriedades físicas reprodutíveis [5].

A coprecipitação consiste na precipitação na forma de hidróxido ou sal de um dos cátions em solução, o qual arrasta outros íons, coprecipitando-os; sol-gel é o método de sintetizar estruturas poliméricas ou de partículas por meio de soluções. Pode ser diferenciado de outros processos, como precipitação, pela sua propriedade específica de estabilizar uma fase finamente dispersa em solução através da química de superfície; a síntese hidrotérmica é um método baseado numa técnica de solução química para a formação direta de óxidos complexos. A grande diferença entre o processo hidrotérmico e outras técnicas de preparação de pós é que esta técnica não necessita de calcinações a altas temperaturas; o processo de decomposição evaporativa de soluções baseia-se na atomização de uma solução aquosa de sais no interior de um forno vertical. Ao longo do forno as gotículas são rapidamente desidratadas, o sal é precipitado e a seguir decomposto a óxido, sendo que para isto é necessário um controle cuidadoso das condições da solução, de atomização e do forno.

Dentre os vários processos de síntese utilizados, a polimerização em meio orgânico tem se mostrado um dos mais promissores.

A técnica dos citratos consiste na preparação de complexos entre cátions metálicos com ácidos carboxílicos (como por exemplo ácido cítrico) em um meio de um poliálcool (etileno glicol), seguida de polimerização e eliminação de água por meio de aquecimento da solução e eliminação da parte orgânica e formação dos óxidos por meio de calcinação. Uma das vantagens é a obtenção de pós homogêneos e altamente reativos [6].

A polimerização em meio orgânico baseia-se no processo originalmente desenvolvido por Pechini [7] na década de 60 para preparação de titanatos e niobatos. Partindo-se de uma solução aquosa de citratos de cátions metálicos, quando se adiciona um álcool polihidroxílico a esta solução e se eleva a temperatura para aproximadamente 90 °C, ocorre uma reação de condensação formando um éster e liberando água.

Com a elevação da temperatura para 110 - 140 °C ocorre a poliesterificação, fixando e distribuindo homogeneamente os cátions ao longo da cadeia orgânica. Com eliminação do excesso de solvente, forma-se uma resina com alta viscosidade e aspecto vítreo que impede a segregação dos cátions durante a decomposição térmica. A oxidação ocorre simultaneamente à saída da matéria orgânica, gerando uma fase cristalina com homogeneidade química e estrutural.

A técnica se tornou conhecida a partir dos estudos feitos para preparação de perovskitas [8].

Um amplo trabalho de pesquisa tem sido desenvolvido nos últimos anos no Brasil para obtenção de vários materiais como por exemplo SnO₂, ZnO, PZT, PMN, PSZ, PLZT e ThO₂ [9 - 79]. Na tabela I.1 são apresentados os materiais, métodos e referências.

Uma variação do processo Pechini foi estudada substituindo o ácido cítrico, que tem 4 sítios ativos, pelo ácido poliacrílico, que tem 28 sítios reativos. O grande número de sítios favorece as ligações cruzadas, dificultando a segregação de cátions na decomposição térmica e também diminui a concentração de etileno glicol necessária, baixando o custo [80].

Tabela I.I: Materiais preparados por polimerização em meio orgânico.

Material	Método	Referências
	A = citrato	
	B = citrato + sementação	
Ag-YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	A	67, 69
BaTiO ₃	A	14
Bi ₃ Zn _(2-x) Me _x Sb ₃ O ₁₄	A	58, 60, 64
LiNbO ₃	A	65, 76
PLZT	A	53, 74, 75
PMN	A, B	12, 15, 27, 33, 34, 54, 59, 62
PZN	A, B	35, 42, 51, 52
PZT	A, B	10, 23, 26, 28, 29, 36, 43, 47, 48, 49, 55, 56, 71, 77, 78
SnO ₂	A	13, 31, 32, 46, 50, 72
SrTiO ₃	A	11, 16
ThO ₂	A	66, 68, 79
ZnFe ₂ O ₄	A	30
Zn _{0,995} Co _{0,005} O	A	25
ZnO	A	9, 17, 20, 21, 22, 37, 61
ZrO ₂ :La ₂ O ₃	A	38, 40, 63, 68
ZrO ₂ :MgO	A	18, 19, 24, 39, 45, 68
ZT	A	41, 44

A razão entre as massas de ácido cítrico e de etileno glicol, assim como a quantidade de água presente, influenciam na morfologia de aglomerados. Constatou-se que 60:40 é a razão que permite a formação de uma massa expandida altamente porosa de fácil desagregação [80] . A quantidade de água também é importante pois sua saída na forma de vapor provoca expansão da resina.

Durante a decomposição forma-se inicialmente o poliéster expandido, depois ocorre a carbonização e a decomposição do material orgânico

O objetivo principal deste trabalho é a preparação de ZrO_2 estabilizado com La_2O_3 por meio da técnica dos citratos. O teor de estabilizante foi avaliado por meio de diferentes técnicas e os eletrólitos sólidos de zircônia-lantânia foram caracterizados elétrica e microestruturalmente.

II. EXPERIMENTAL

Produtos de partida

Para a obtenção de pós de $ZrO_2:La_2O_3$ pela técnica dos citratos foram utilizados oxiclureto de zircônio BDH, óxido de lantânio Sigma e ácido cítrico Merck de pureza analítica, e etileno glicol Real Química de pureza comercial. Análises espectrográficas semiquantitativas foram feitas para determinação de impurezas em oxiclureto de zircônio e óxido de lantânio.

Preparação dos pós

Foram preparadas amostras de ZrO_2 : m mol% La_2O_3 (m= 5, 10, 15, 20 e 33) pela técnica dos citratos. Esses valores foram escolhidos para permitir a estabilização da zircônia pela lantânia sob diferentes formas cristalográficas (monoclínica, tetragonal e pirocloro) [81- 83]. A figura II.1. apresenta o fluxograma da sequência experimental, descrito a seguir:

Ácido cítrico e oxiclureto de zircônio nas proporções desejadas são misturados em um bequer. Ácido cítrico e cloreto de lantânio são misturados em um segundo bequer. Ambos são mantidos sob agitação constante sob aquecimento a 100 °C. Em um terceiro bequer, ácido cítrico e etileno glicol são misturados e mantidos sob agitação constante sob aquecimento a 60 °C. Após 30 minutos, o conteúdo dos três bequers é misturado e a temperatura é elevada para 120 °C, continuando agitação e aquecimento até formar-se a resina. O tratamento térmico dessa resina a 750 °C/4 h produz o pó cerâmico de $ZrO_2:La_2O_3$.

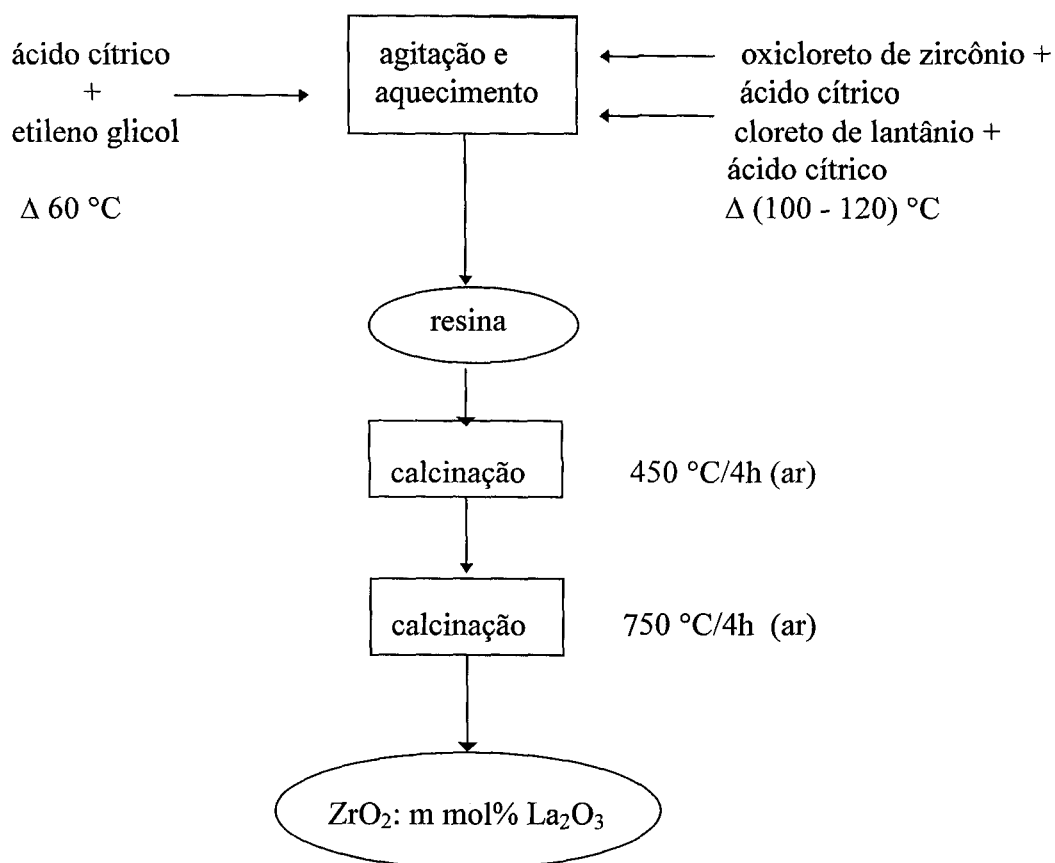


Figura II.1: Sequência experimental para a obtenção de ZrO_2 : m mol% La_2O_3 ($m = 5, 10, 15, 20$ e 33) pela técnica dos citratos.

As técnicas utilizadas para análise dos pós cerâmicos encontram-se na tabela II.1.

Tabela II.1: Técnicas utilizadas para análise dos pós cerâmicos obtidos pela técnica dos citratos.

Técnicas de análises	Equipamento (marca/modelo)
Cromatografia líquida de alta resolução (HPLC)	Waters 625 LC System
Análise de ativação neutrônica (AAN)	Reator IEAR1 (IPEN)/Analisador Multicanal com detetor de Ge puro
Análise térmica (ATG/ATD)	Netzsch STA 409 C/7/E
Área de superfície específica (BET)	Quantachrome Nova 1000
Difração de raios X (DRX)	Philips X'Pert MPD
Tamanho de partícula	Cilas 1064
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	Philips XL30
Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	Jeol JEM 200C

Para a determinação quantitativa do teor de lantânio na matriz de ZrO_2 , os pós cerâmicos foram dissolvidos em cadinho de platina, para Análise de Ativação Neutrônica (AAN) e Cromatografia Líquida de Alta Resolução (HPLC). Em 100 mg de amostra foi adicionado 1 mL de solução de ácido fluorídrico 40% até evaporação completa a aproximadamente 60 °C (duas vezes), seguida de evaporação com 1 mL de ácido sulfúrico concentrado a aproximadamente 150 °C e diluição final em 100 mL de ácido sulfúrico 8%.

Cromatografia Líquida de Alta Resolução

A cromatografia líquida de alta resolução é uma técnica que baseia-se na separação química de componentes de uma amostra em coluna, na qual a fase estacionária é um enchimento sólido constituído de micro partículas e sistema de detecção contínua do eluato.

Foram realizadas separações cromatográficas por troca iônica dinâmica, em coluna de fase reversa. Essa técnica permite determinação de diversos elementos ao nível de traços.

As separações cromatográficas foram obtidas em coluna Nova Pak C-18 Waters (150 x 3,9 mm de diâmetro interno) e pré-coluna Guard-Pak Waters (5,0 x 6,0 mm de diâmetro interno).

As análises foram realizadas num cromatógrafo líquido Waters modelo 625 equipado com programador de gradiente, válvula de injeção Reodyne 9125, bomba peristáltica de fluxo constante, detector espectrofotométrico Waters modelo 490 e módulo de reação pós-coluna (RDM) Waters, usado para transferir a solução de agente colorimétrico (PAR). A saída do detector está acoplada a um sistema de aquisição de dados, CLASSIC LC 10 Shimadzu.

Para determinação de lantânio, alíquotas de 20 μL das soluções diluídas de ZrO_2 em 8% H_2SO_4 foram injetadas numa coluna de fase reversa Nova Pak C-18. O lantânio eluído foi detectado, depois de uma reação pós-coluna, num tempo de retenção de 13,5 min [84]. A quantificação de lantânio nas amostras foi feita com programa de regressão

linear no sistema LC-10, cujas equações foram obtidas por meio das áreas dos picos de alguns padrões, abrangendo o intervalo de concentração esperada para as amostras.

Análise de Ativação Neutrônica

A análise de ativação neutrônica é uma técnica de análise química quantitativa baseada na ativação nuclear dos elementos presentes na amostra. Análise de ativação baseia-se na reação nuclear entre o núcleo alvo e o projétil. A amostra pode ser ativada por bombardeamento com nêutrons térmicos, nêutrons rápidos e outros tipos de radiação. Ativação com nêutrons térmicos é a forma mais usada de análise de ativação. O nêutron interage com o núcleo alvo, convertendo-o em um núcleo radioativo. A medida que os núcleos radioativos decaem para um estado estável, os raios gama de decaimento são emitidos. A quantidade de radiação emitida depende do número de átomos da amostra alvo. Cada nuclídeo radioativo, que é formado durante a irradiação, decai com uma meia vida específica, emitindo raios gama de energia característica. Medidas de radiação gama podem ser usadas para identificar e quantificar precisamente os nuclídeos presentes na amostra. Após irradiação, a radiação gama é medida em um detetor de germânio de alta resolução. Análises de ativação podem ser usadas para determinar vários elementos a nível de traços.

A análise de ativação neutrônica tem sido usada extensamente na caracterização e controle de qualidade de materiais de alta pureza devido a sua alta sensibilidade, boa precisão e exatidão [85, 86].

Uma solução padrão foi preparada por dissolução de óxido de lantânio em ácido nítrico diluído. A irradiação foi realizada no reator nuclear IEA-R1 neste Instituto.

Amostras e padrões foram irradiados por 30 min em fluxo térmico de $5 \times 10^{11} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. As medidas de atividade de raios gama induzidos foram realizadas em detetor de Ge hiper puro conectado a um analisador multicanal (ACE 8K ORTEC) e a um computador. O tempo de contagem foi de aproximadamente 40 min. A determinação de lantânio foi efetuada com o radioisótopo ^{140}La ($t_{1/2} = 40,27 \text{ h}$; $E_{\gamma} 328,6 \text{ keV}, 1595,4 \text{ keV}$) produzido pela reação nuclear $^{139}\text{La} (n,\gamma) ^{140}\text{La}$. Os termos $t_{1/2}$ e E_{γ} representam a meia-vida e a energia de decaimento, respectivamente.

Análise Térmica

A análise termogravimétrica (ATG) é uma técnica em que a variação de massa de uma substância é registrada como função da temperatura ou do tempo. A análise térmica diferencial (ATD) é uma técnica para a avaliação da diferença de temperatura entre a substância e um material de referência inerte, em função da temperatura ou do tempo. Se não houver qualquer mudança química ou física na amostra e no material de referência, a diferença de temperatura entre eles será nula; se qualquer reação química ocorrer, a diferença de temperatura será diferente de zero.

Análises termogravimétrica e térmica diferencial foram feitas nas resinas. ATG foi feita para verificar a perda de massa da resina na faixa de temperatura entre ambiente e $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. No pó calcinado foram feitas medidas de ATG/ATD na faixa de temperaturas entre ambiente e $1500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Todas análises foram feitas em atmosfera dinâmica de ar sintético.

Área de Superfície Específica

As determinações dos valores de área de superfície específica das partículas foram feitas pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller), que é aplicado para substâncias sólidas, as quais possuem a característica de adsorver moléculas de gás em sua superfície. A partir de isotermas de adsorção pode ser calculado o número de moléculas de gás que pode formar uma camada monomolecular completa sobre a superfície dos pós. Este número, multiplicado pelo espaço ocupado por uma única molécula resulta na área total de superfície da substância sólida. Os pós foram previamente aquecidos a 100 °C para eliminar umidade, sendo nitrogênio usado como gás a ser adsorvido.

Difração de raios X

Análises de difração de raios X foram feitas com radiação $\text{CuK}\alpha$, para determinação do teor de fases, com 2θ variando de 10° a 90°. Esta técnica consiste na incidência de um feixe de raios X sobre a amostra, segundo um ângulo θ , sendo que o feixe difratado pelos átomos da estrutura, localizados nos planos cristalográficos, deve satisfazer a Lei de Bragg.

Tamanho de partícula

A determinação do tamanho médio de partículas na faixa de 0,1 μm a 500 μm foi feita por espalhamento laser. A luz coerente de um laser de baixa potência, emitindo em um comprimento de onda de 830 nm, atravessa a célula contendo uma amostra do pó a ser analisado, em suspensão em um líquido apropriado; como resultado, o feixe de luz é difratado. A distribuição da energia da luz na figura de difração depende do tamanho das

partículas; quanto menor a partícula, maior o ângulo de difração. A dispersão dos pós foi feita em água destilada utilizando 0,05% de hexametáfosfato de sódio em ultrassom.

Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão

Análises por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão foram feitas para avaliação do tamanho médio e da morfologia das partículas. A dispersão dos pós foi feita em água destilada utilizando 0,05% de hexametáfosfato de sódio em ultrassom; a dispersão é pulverizada sobre o porta-amostras e recoberta com ouro por meio da técnica de sputtering em plasma de argônio com o aparelho SCD 040-Balzers.

Conformação

Os pós cerâmicos foram conformados por prensagens uniaxial a 80 MPa (diâmetro 6,5 mm e espessura 20 mm) e por prensagem isostática a frio a 300 MPa, para análises de dilatométrica.

Os pós cerâmicos foram conformados por prensagens uniaxial a 147 MPa (diâmetro 10 mm e espessura 2 mm) e por prensagem isostática a frio a 300 MPa, para tratamento térmico de sinterização e análises de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância.

Dilatometria

As determinações da temperatura de retração máxima na densificação, na faixa de temperaturas entre ambiente e 1650 °C com taxa de aquecimento 10 °C/min, foram feitas em Dilatômetro Netzsch DIL 402/E/7. Neste equipamento a amostra é aquecida em uma

zona de temperatura constante, com taxas de aquecimento e temperatura final pré determinadas. A variação no comprimento da amostra (ΔL) é medida com um transdutor. A análise foi realizada no sistema de alumina (porta amostras, tubo e haste de contato) em atmosfera dinâmica de argônio.

As técnicas de caracterização dos corpos cerâmicos sinterizados encontram-se na tabela II.2.

Tabela II.2 Técnicas utilizadas para análise de compactos cerâmicos sinterizados.

Técnicas de análises	Equipamento (marca/modelo)
Densidade hidrostática	Balança Mettler modelo H315
Difração de raios X (DRX)	Philips X'Pert MPD
Espectroscopia de impedância	Hewlett Packard 4192A
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	Philips XL30

Densidade aparente

A determinação de valores de densidade aparente foi feita em balança analítica com precisão de 10^{-4} g, após deixar as amostras em água destilada fervente durante duas horas a fim de que os poros abertos sejam totalmente preenchidos. A determinação da densidade hidrostática baseia-se no princípio de Arquimedes: um corpo total ou parcialmente imerso num fluido recebe do fluido um empuxo igual e contrário ao peso da porção de fluido deslocada e aplicado no centro de gravidade da mesma. A densidade ρ da amostra é determinada pela equação:

$$\rho = m_s \cdot \rho_a / (m_u - m_i) \quad (\text{II.1})$$

m_s = massa seca da amostra

m_i = massa da amostra imersa em água

m_u = massa úmida da amostra

ρ_a = densidade da água na temperatura em que foi feita a medida.

Tratamentos Térmicos

As amostras foram tratadas termicamente ao ar em forno Lindberg tipo caixa a 1650 °C/1 h com taxa de aquecimento 10 °C/min.

Difração de Raios X

Análises de difração de raios X foram feitas em uma das faces planas nas amostras sinterizadas, com 2θ variando de 20° a 80°, para determinação do teor de fases e de parâmetros de rede.

Espectroscopia de Impedância

Medidas de espectroscopia de impedância foram feitas na faixa de frequências 5 Hz – 13 MHz entre temperatura ambiente e 580 °C. As medidas foram feitas em uma câmara (de inonel 600 e alumina) para três amostras. As amostras foram recobertas nas faces paralelas com prata coloidal Degussa e tratadas termicamente a 400 °C/30 min para eliminação dos componentes orgânicos.

Microscopia Eletrônica de Varredura

Observações por microscopia eletrônica de varredura foram feitas para avaliação de tamanho médio dos grãos, homogeneidade e porosidade. As amostras foram embutidas em resina, desbastadas em carbetos de silício e polidas sucessivamente com pastas de diamante de 15, 6, 3 e 1 μm . em uma politriz APL-4 Arotec. Para revelar os contornos de grão foi feito ataque químico nas amostras polidas, com uma solução de 15 mL de ácido nítrico, 30 mL de ácido clorídrico e 20 mL de ácido fluorídrico a frio durante 15 minutos, após retirada da matriz de embutimento. As amostras foram recobertas com ouro por meio da técnica de sputtering em plasma de argônio com o aparelho SCD 040-Balzers.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE PARTIDA

Teor de pureza

Na tabela III.1 são apresentados os fornecedores e o grau de pureza dos materiais utilizados na preparação dos pós para a confecção dos eletrólitos sólidos à base de zircônia.

Tabela III.1: Materiais para o processamento dos pós de $ZrO_2:La_2O_3$.

Reagente	Fornecedor	Grau de pureza
Oxicloreto de zircônio	B.D.H.	99,9%
Óxido de lantânio	Sigma	99,9%

Os materiais foram enviados para análise espectrográfica semiquantitativa para a determinação de impurezas. Os teores de impureza dos principais produtos de partida, óxido de zircônio e óxido de lantânio, são apresentados nas tabelas III.2 e III.3.

As principais impurezas detetadas tanto no óxido de zircônio quanto no óxido de lantânio apresentam teores baixos relativamente ao teor de lantânio e, em princípio, não interferem no comportamento elétrico do eletrólito sólido de zircônia-lantânia. O teor de silício não foi determinado quantitativamente. Os teores de impureza determinados são comuns nestes produtos de partida.

Tabela III.2: Valores de teor de impurezas obtidos por meio de análise espectrográfica semiquantitativa em óxido de zircônio B.D.H.

Impureza	ppm
Si	> 400
Na	400
Al	60
P	< 40
Mg	35
Cu	35
Zn	< 20
Fe	< 10
Cr	10
Mn	3
Pb	3
Sn	< 3
Bi	< 3
B	2
Ni	< 2

Tabela III.3: Valores de teor de impurezas obtidos por meio de análise espectrográfica semiquantitativa em óxido de lantânio Sigma.

Impureza	ppm
P	< 1500
Zn	< 1500
Si	300
Ba	< 150
Fe	< 75
Ca	< 75
Al	< 60
Cr	< 45
Ni	< 45
Mg	< 45
Pb	< 45
Cu	< 45
Co	< 45
Sb	< 45
B	< 30
Sn	< 30
V	30
Mn	< 15
Bi	< 15

CARACTERIZAÇÃO DA RESINA POLIMÉRICA

Análise Térmica

A resina polimérica obtida a 120 °C foi caracterizada por análise termogravimétrica e análise térmica diferencial. A maior perda de massa ocorre entre 200 °C e 450 °C, indicando a eliminação da parte orgânica. A perda de massa foi de 80% para todas as composições.

Os resultados são apresentados nas figuras III.1 a e b, respectivamente. A maior perda de massa ocorre entre 200 °C e 450 °C, com eliminação de água e demais substâncias orgânicas.

CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE $ZrO_2:La_2O_3$

Análise térmica

A figura III.2 mostra a perda de massa dos pós calcinados a 750 °C/4 h. Observa-se perda de massa de 3 a 8%.

Teor de dopante

A determinação quantitativa do teor de lantânio na matriz de ZrO_2 foi feita por meio de análise de ativação neutrônica e por cromatografia líquida de alta resolução. Os resultados encontram-se na tabela III.4. Os valores determinados por HPLC concordam com os valores adicionados para teores até 20 mol%. Os valores determinados por ativação neutrônica também concordam, mas apresentam valores sistematicamente maiores que os adicionados. Para 33 mol% de adição de óxido de lantânio, os valores são

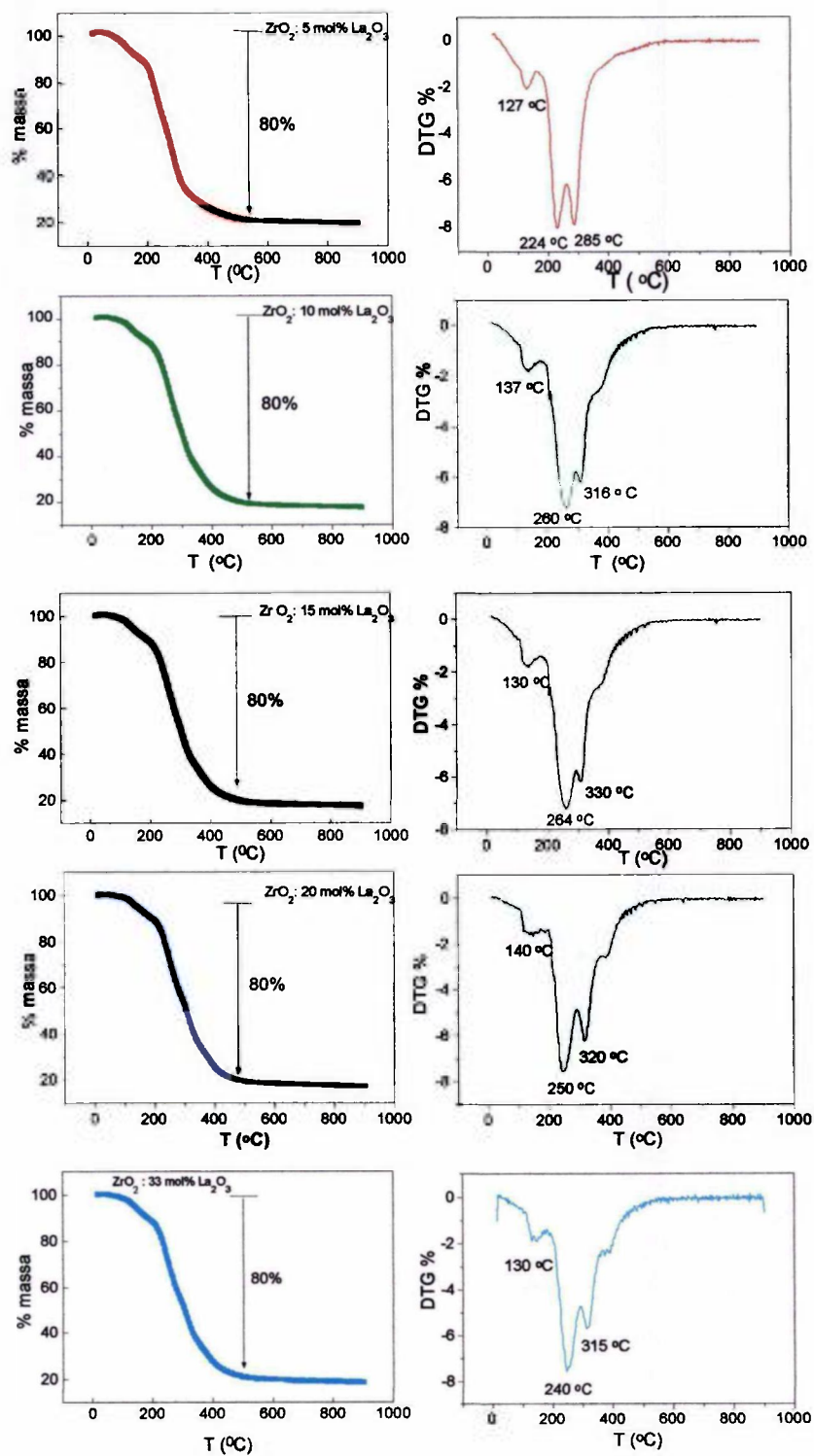


Figura III.1.a: Análise termogravimétrica das resinas de ZrO_2 : m mol % La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33) obtidas pela técnica do citratos; taxa de aquecimento: 10 °C/min.

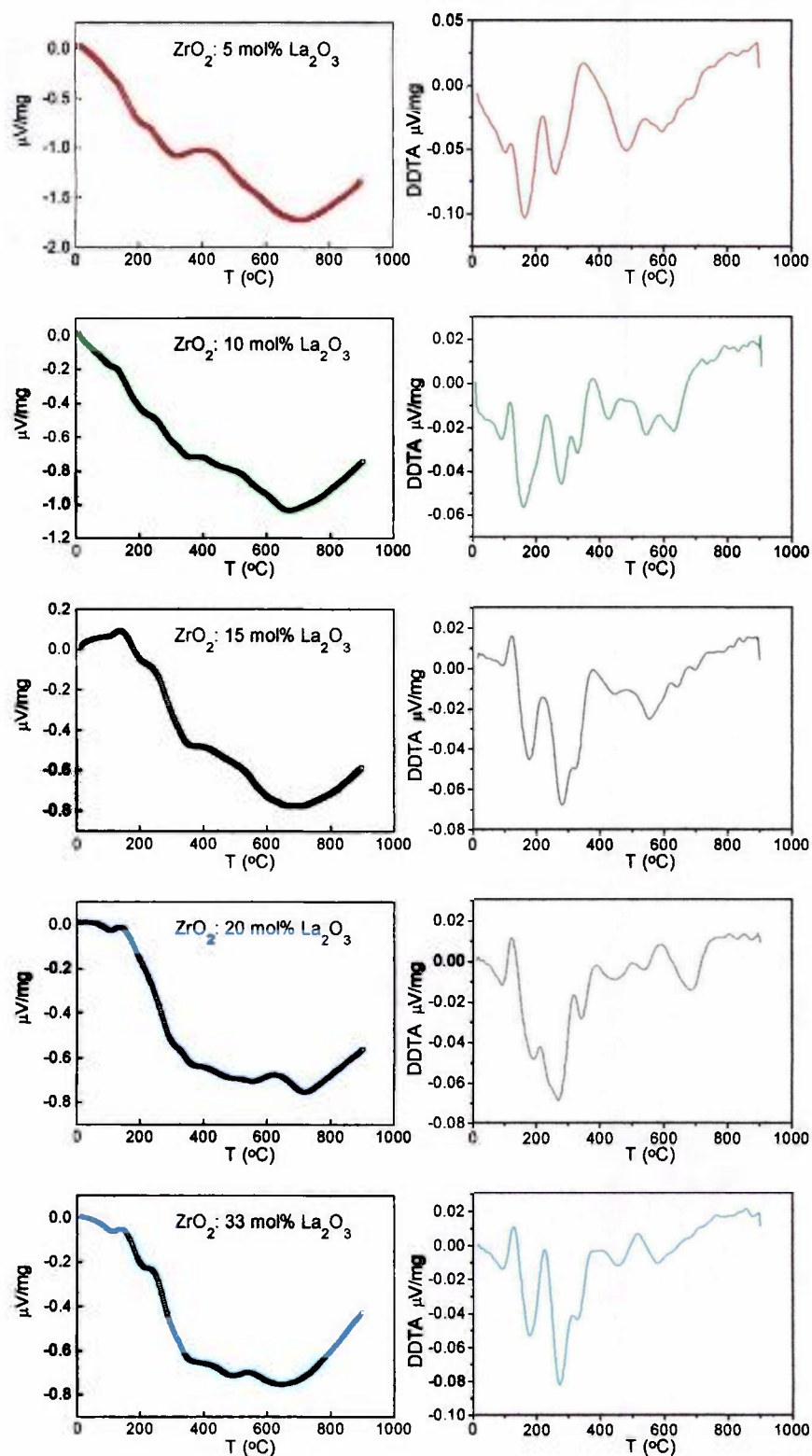


Figura III.1.b: Análise térmica diferencial das resinas de ZrO₂: m mol % La₂O₃ (m = 5, 10, 15, 20 e 33) obtidas pela técnica do citratos; taxa de aquecimento: 10 °C/min.

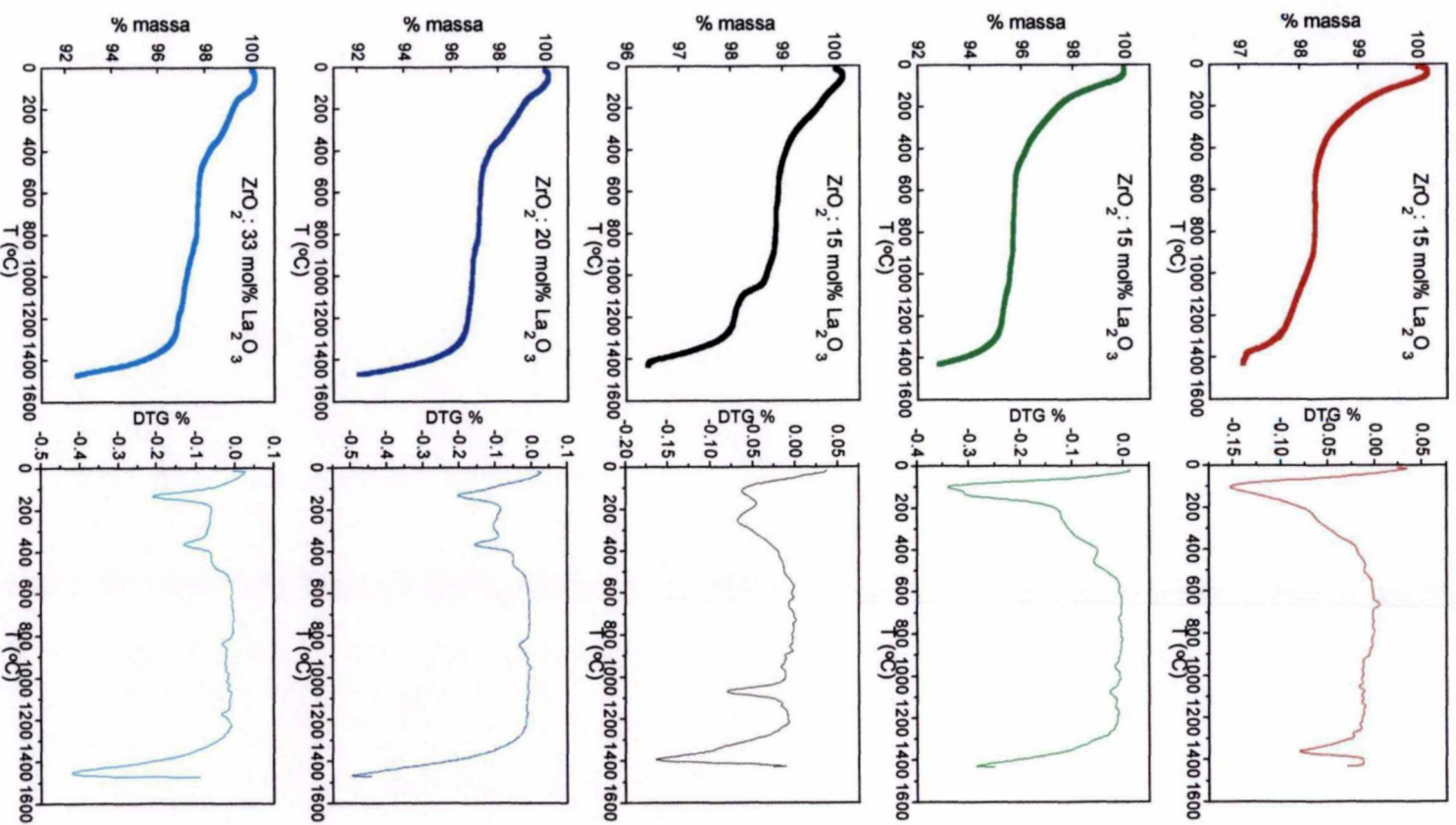


Figura III.2: Análise Termogravimétrica dos pós cerâmicos de ZrO₂: m mol% La₂O₃ (m = 5, 10, 15, 20 e 33), obtidos pela técnica dos citratos, taxa de aquecimento: 10 °C/min.

menores para ambos métodos, provavelmente devido a perdas maiores no processo de diluição. Esses resultados mostram que o teor de lantânio nas cerâmicas de $ZrO_2:La_2O_3$, com exceção para o teor nominal de 33%, não diferem do valor adicionado no processamento dos pós pela técnica dos citratos.

Tabela III.4: Teores de óxido de lantânio em $ZrO_2:La_2O_3$ determinados por cromatografia líquida de alta resolução e por análise de ativação neutrônica; Δ representa o desvio relativo ao valor nominal.

La ₂ O ₃ nominal (mol%)	La ₂ O ₃ HPLC (mol%)	Δ (%)	La ₂ O ₃ NA (mol%)	Δ (%)
5	5,09 ± 0.14	+1,8	5,14 ± 0,26	+2,8
10	9,78 ± 0.35	-2	10,32 ± 0,19	+3,2
15	14,98 ± 0.51	-0,1	17,25 ± 0,37	+15
20	19,81 ± 0.51	-1	21,08 ± 0,41	+5,4
33	25,94 ± 0.17	-21	27,97 ± 1,34	-15,2

Área de superfície específica

Foram feitas análises pelo método BET para determinação de área de superfície específica dos pós das diferentes composições obtidos pela técnica dos citratos. A tabela III.5 apresenta os valores de área de superfície específica e diâmetro médio de partícula para cada uma das composições de $ZrO_2:La_2O_3$. O tamanho médio foi determinado a

partir dos valores de área de superfície específica e de densidade teórica por meio da equação III.1:

$$D = 6/(\rho.S) \quad (\text{III.1})$$

na qual D = diâmetro médio de partícula (m),

ρ = densidade teórica (g/m^3) e

S = área de superfície específica (m^2/g)

Tabela III.5: Valores de área de superfície específica e de diâmetro médio de partícula dos pós calcinados a 750 °C/4 h de ZrO_2 : m mol % La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33) obtidos pela técnica do citratos.

Composição	S (m^2/g)	D (nm)
ZrO_2 : 5 mol% La_2O_3	25,8	37,5
ZrO_2 : 10 mol% La_2O_3	38,8	24,2
ZrO_2 : 15 mol% La_2O_3	14,8	63,5
ZrO_2 : 20 mol% La_2O_3	12,9	72,0
ZrO_2 : 33 mol% La_2O_3	5,1	181,1

Os valores equivalentes de tamanho médio de partícula encontram-se entre 24 e 181 nm; estes valores confirmam que os valores determinados pelo método de sedimentação, avaliado por espalhamento laser, são de aglomerados de partículas. Maior o teor de La_2O_3 adicionado ao ZrO_2 , maior o tamanho médio de partícula. Isso é uma indicação preliminar de que, maior o número de cátions aliovalentes disponíveis na solução ZrO_2 : La_2O_3 , maior é a tendência de crescimento das partículas de zircônia-

lantânica. Aumentando o teor de lantânica, o espaçamento entre as partículas da solução sólida diminui, facilitando a interação e o crescimento da partícula.

Teor de fases

Foram feitas análises por difração de raios X para os pós das diferentes composições.

Na figura III.3 são mostrados difratogramas de raios X de pós de ZrO_2 : m mol % La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33) obtidos pela técnica dos citratos e calcinados a 450 °C. A principal raia de difração de maior amplitude detetada em $2\theta \approx 30,1$ é a raia principal de intensidade relativa 100% da fase tetragonal. As raias da fase tetragonal são melhor definidas nas amostras com menor teor de óxido de lantânica. Além disso, verifica-se um alargamento na principal raia de difração da fase tetragonal, evidenciando que maior o teor de lantânica, menor o tamanho médio de cristalito.

Tamanho médio de partículas

A distribuição de tamanho médio de partículas foi determinada pelo método de sedimentação avaliado por espalhamento laser. Maior o teor de lantânica, maior o tamanho médio de partícula, menor o de aglomerados e o tamanho de cristalito. Para pouco teor de lantânica, o tamanho médio de partícula é menor, o aglomerado é grande, assim como o tamanho de cristalito.

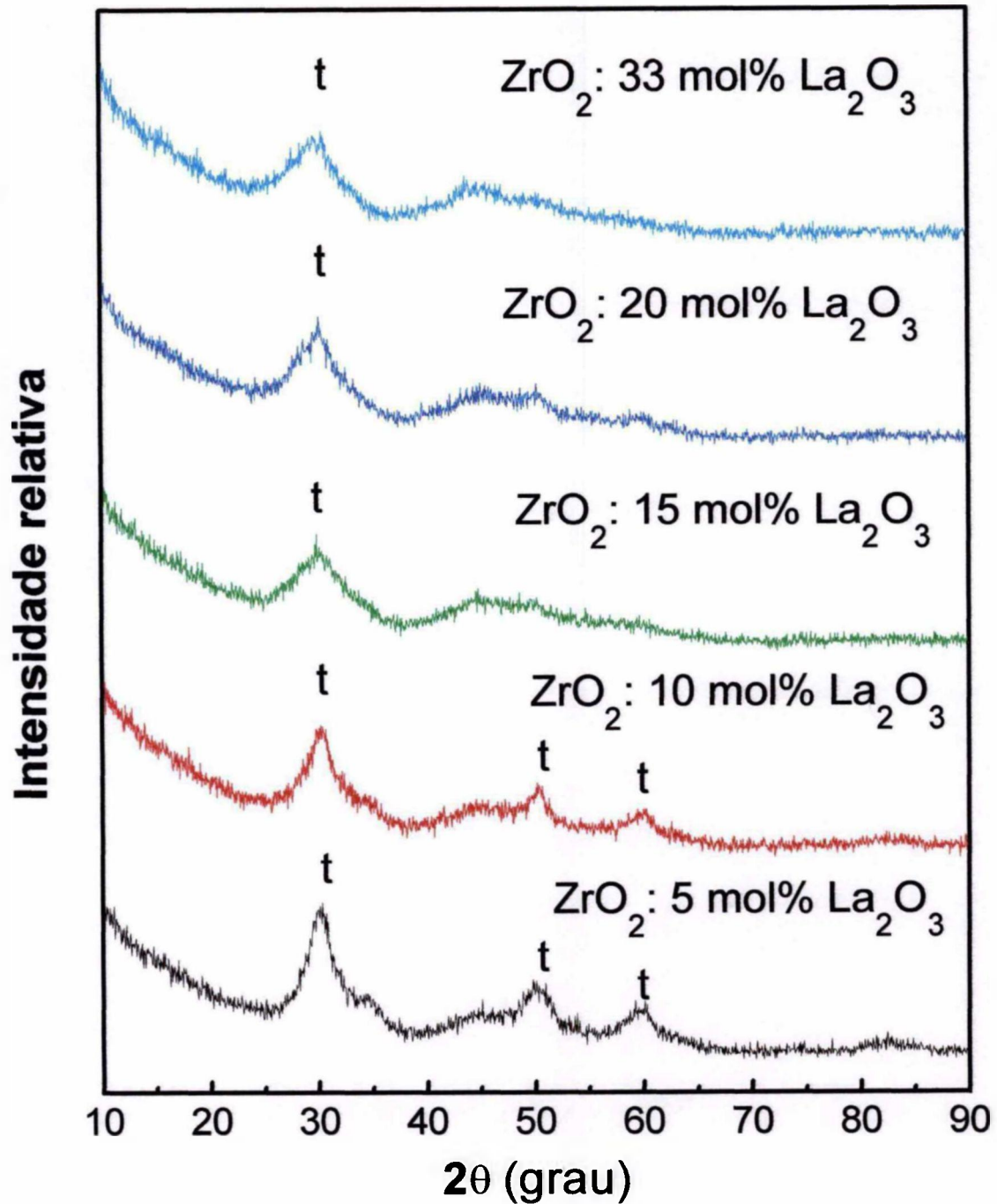


Figura III.3: Difractogramas de raios X de pós cerâmicos de composição ZrO_2 : m mol % La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33), obtidos pela técnica dos citratos e calcinados a 450 °C/4 h.

Os diâmetros médios equivalentes dos pós com 5 e 10 mol% La_2O_3 estão entre 20 e 40 μm . Com o aumento do teor de La_2O_3 , esse parâmetro diminui para 10 μm (15 mol%) e entre 1 e 2 μm (20 e 33 mol%). Análises posteriores por meio de MEV mostraram que esses resultados referem-se a aglomerados.

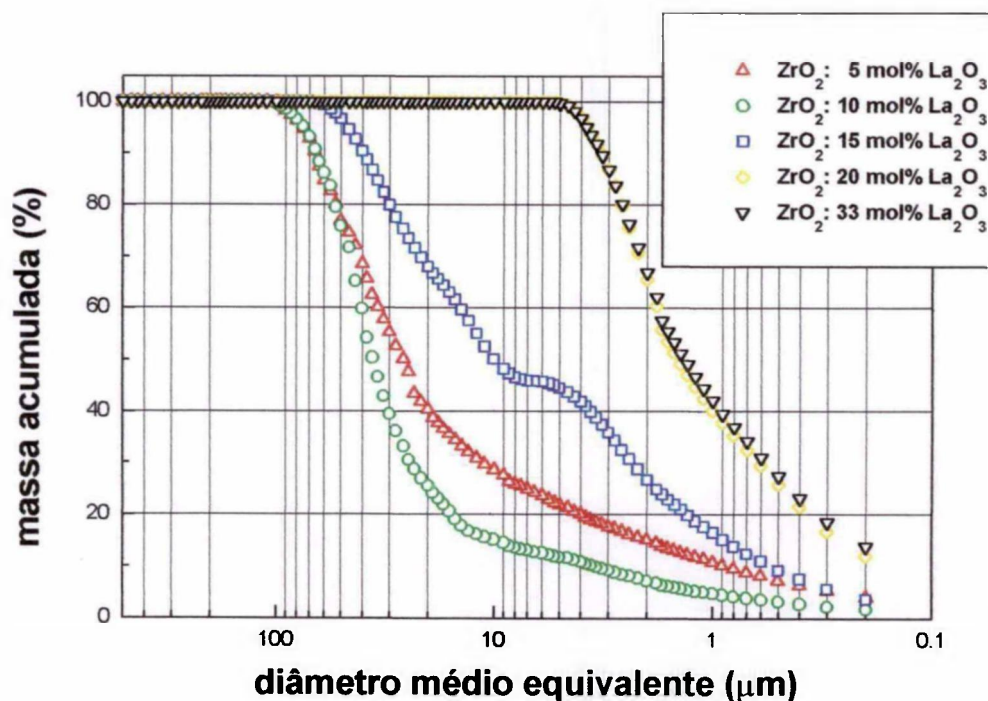


Figura III.4: Valores de massa acumulada em função do diâmetro médio equivalente de pós cerâmicos de ZrO_2 : m mol% La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33) obtidos pela técnica dos citratos.

Morfologia e tamanho de partículas

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras preparadas na forma de dispersão encontram-se na figura III.5. Pode-se verificar que os pós de zircônia lantânia são finos, sendo que o pó com menor teor de lantânio apresenta

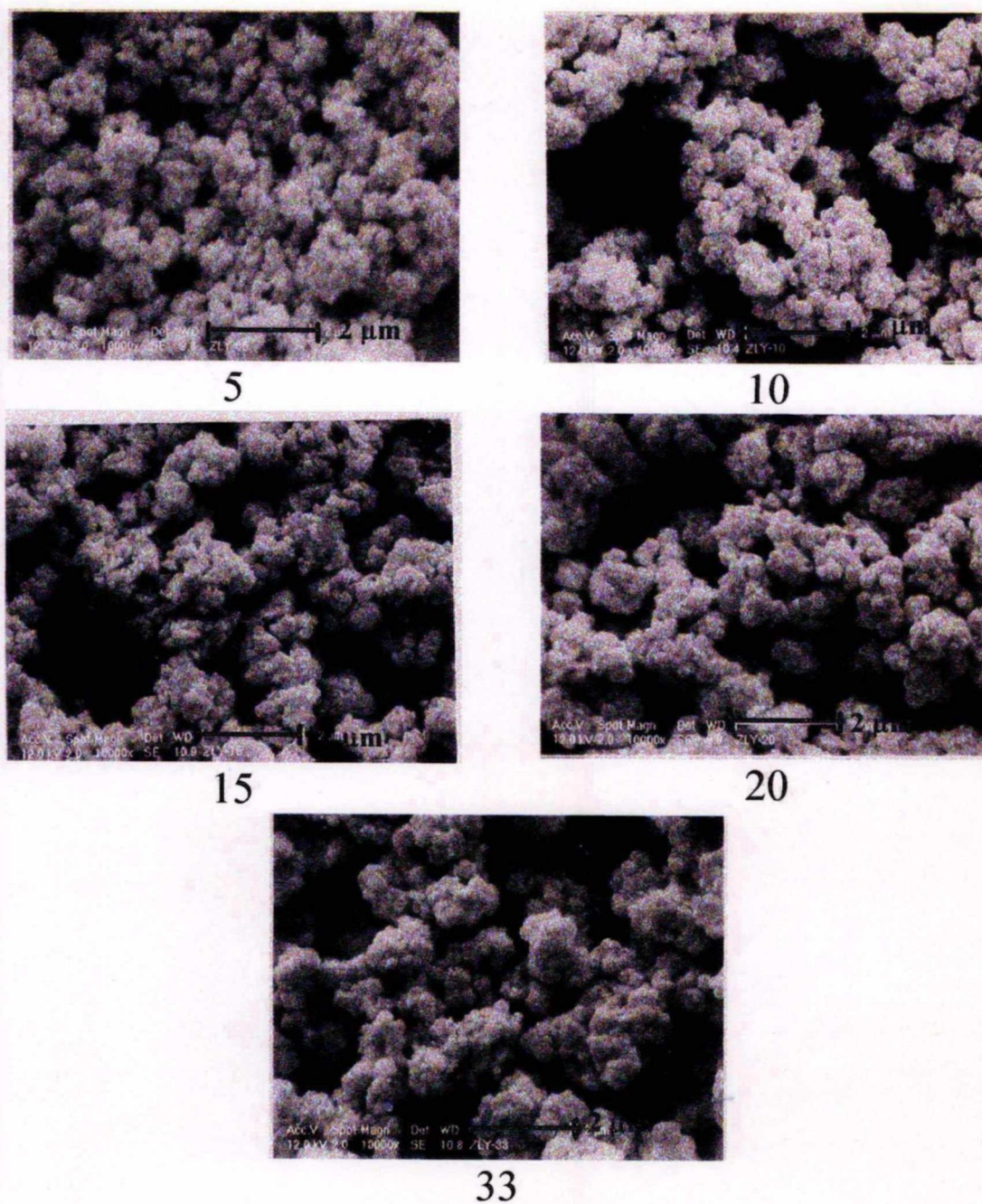


Figura III.5: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós de composição ZrO_2 : m mol% La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33), obtidos pela técnica dos citratos.

um alto grau de aglomeração, que diminui com o aumento do teor de La_2O_3 , em concordância com os resultados de determinação de distribuição de tamanho de partícula por laser.

CARACTERIZAÇÃO DAS PASTILHAS

Os pós cerâmicos foram conformados para análise de dilatometria e sinterizados para análises de densidade aparente, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância.

Dilatometria

Na figura III.6 são apresentados gráficos de densificação em função da temperatura das cerâmicas de ZrO_2 : m mol % La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33), durante aquecimento a uma taxa constante de 10 °C/ min até 1650 °C com pelo menos dois estágios: retração menor que ~ 5% e retração entre 20 e 25%. A densificação máxima não é atingida mesmo na temperatura de 1650 °C. Aparentemente a amostra com 15 mol% de La_2O_3 tem retração maior que as demais. O gráfico da derivada apresenta a temperatura de 1400 °C que corresponde ao ponto de máxima taxa de densificação para a amostra com 5 mol% de La_2O_3 , a temperatura de 1565 °C para a amostra com 15 mol% de La_2O_3 e a temperatura de 1630 °C para a amostra com 33 mol% de La_2O_3 . Para as amostras com 10 e 20 mol% pode-se verificar que a densificação máxima não é atingida. Portanto maior o teor de La_2O_3 , maior é a temperatura necessária para densificação máxima.

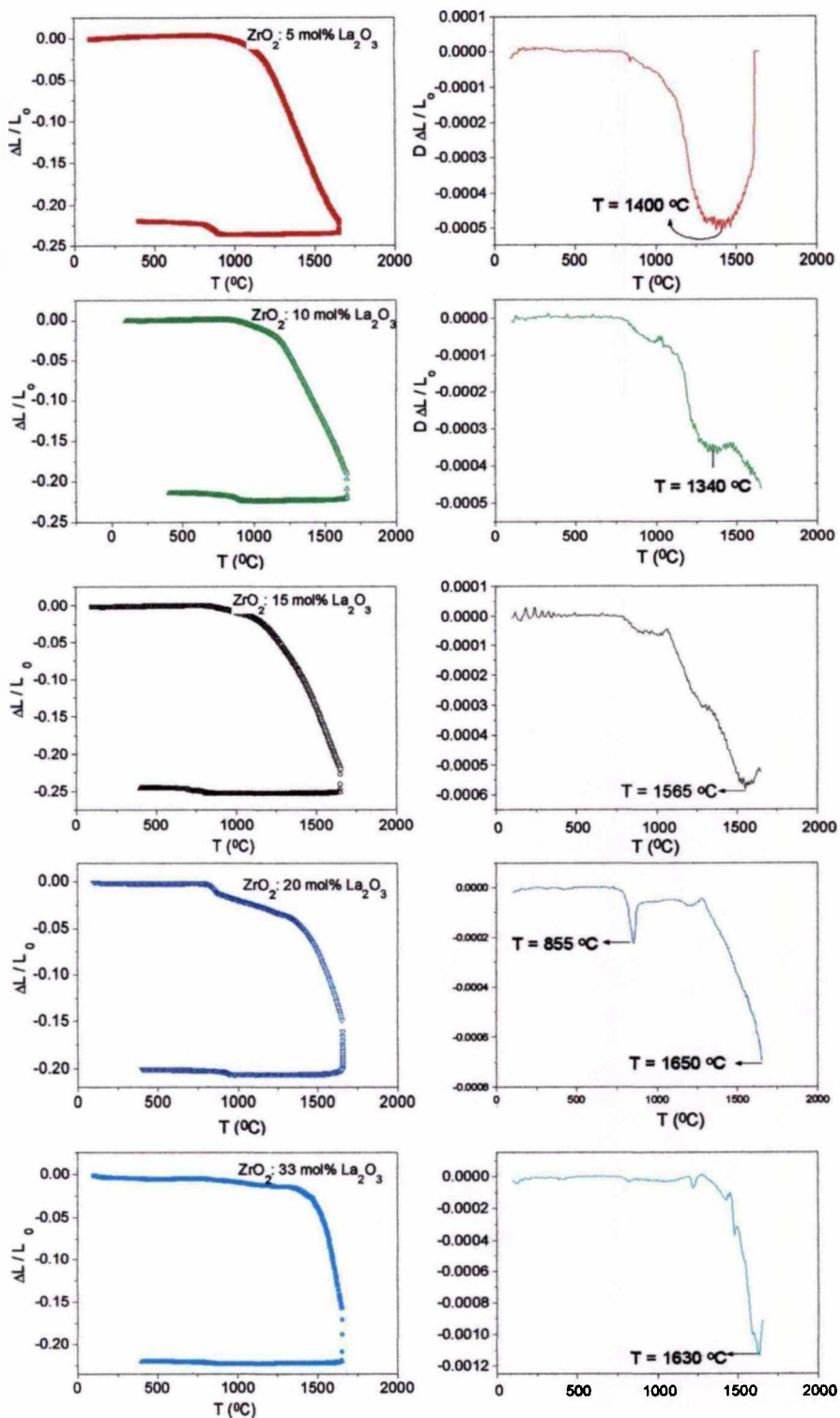


Figura III.6: Retração linear de cerâmicas de ZrO_2 : m mol% La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33) em função da temperatura; taxa de aquecimento: 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Densidade aparente

Na tabela III.6 são apresentados os resultados de medidas de densidade, pelo método de Arquimedes, das cerâmicas sinterizadas.

Tabela III.6: Valores de densidade aparente de cerâmicas de ZrO_2 : m mol% La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33) a verde e após tratamento térmico durante 1 h a 1650 °C; última coluna: densidade hidrostática final / densidade teórica.

Mol % La_2O_3	%DT verde (geométrica)	%DT 1650 °C/1 h (geométrica)	%DT (hidrostática)
5	42,0	80,5	95,0
10	43,5	80,3	89,9
15	38,5	83,4	90,9
20	41,8	76,9	91,3
33	42,9	76,1	90,6

Os valores de densidade hidrostática obtidos estão entre 90 e 95% dos valores de densidade teórica. A densidade teórica foi calculada com os parâmetros de rede para cada composição [87].

Teor de fases

Os resultados das análises de cerâmicas de $ZrO_2:La_2O_3$ por meio de difração de raios X são mostrados na figura III.7. As principais raias de difração são marcadas com **M** para a estrutura monoclinica e **P** para a estrutura pirocloro. Pode-se observar que a quantidade relativa da fase pirocloro aumenta com o aumento do teor de óxido de lantânio.

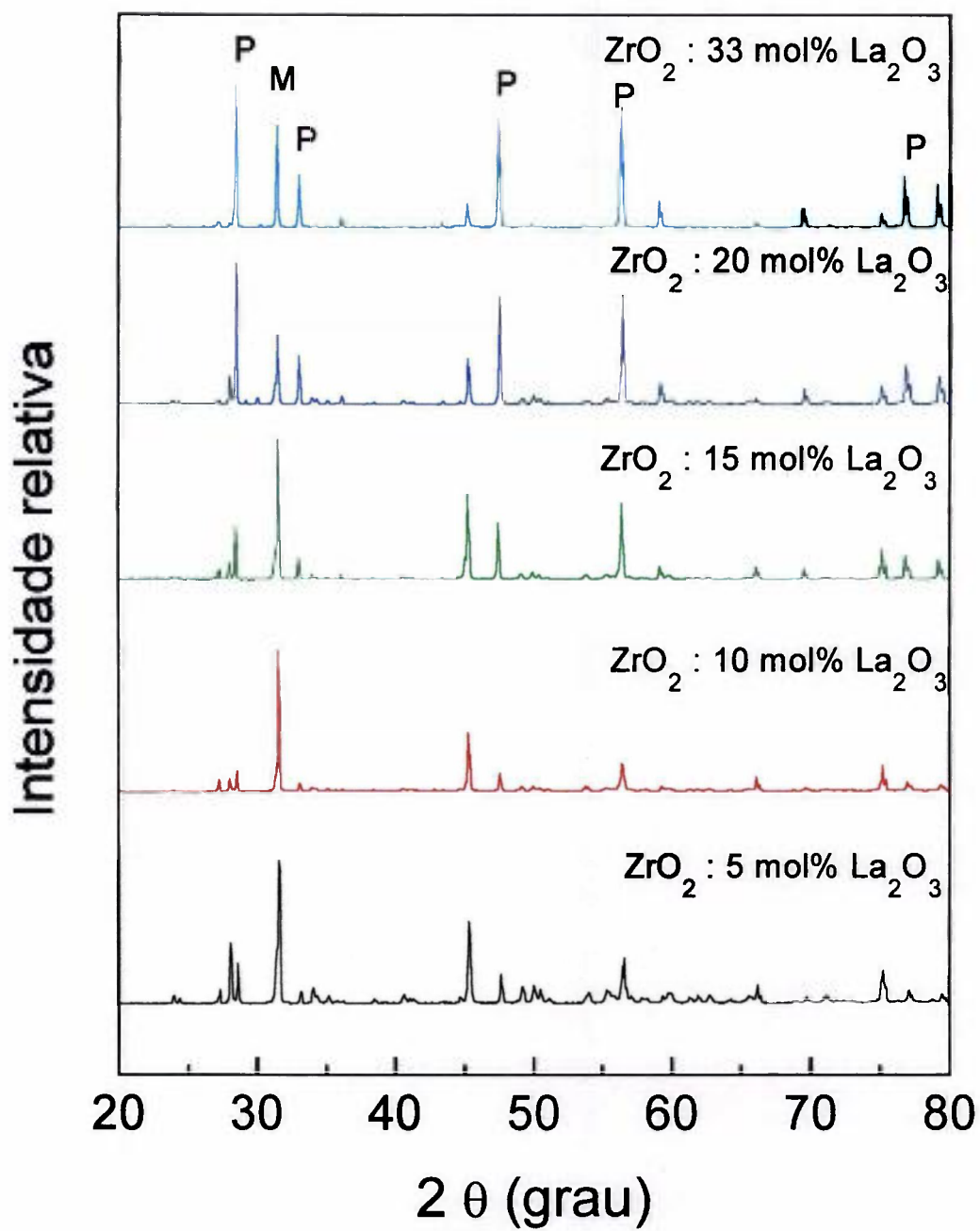


Figura III.7: Difratoigramas de raios X de cerâmicas de ZrO₂: m mol % La₂O₃ (m = 5, 10, 15, 20 e 33) sinterizadas a 1650 °C/1 h.

Morfologia e tamanho de partículas

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram feitas em cerâmicas fraturadas e cerâmicas polidas. Os principais resultados são apresentados nas figuras III.8 e III.9 para amostras fraturadas e polidas, respectivamente.

Nas micrografias pode-se observar que, para todas as amostras, os grãos apresentam formas similares. As amostras são densas e apresentam porosidade intergranular. Os tamanhos médios de grãos são menores que 5 μm . A amostra com 15 mol% de La_2O_3 apresenta, aparentemente, menor valor de tamanho médio de grão.

Espectroscopia de impedância

Nas figuras III.10 a III.14 são apresentados os resultados de medidas de espectroscopia de impedância de 412 °C a 577 °C em amostras cerâmicas de ZrO_2 : m mol % La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33) na faixa de frequências de 5 Hz a 13 MHz. Na abscissa tem-se a parte real e na ordenada tem-se o negativo da parte imaginária. Os resultados são semelhantes, sendo os diagramas de impedância compostos de pelo menos dois semicírculos devidos a fenômenos granulares (altas frequências) e a fenômenos intergranulares (baixas frequências). O aumento da temperatura de 412 °C a 577 °C promove uma diminuição da resistência elétrica das amostras cerâmicas.

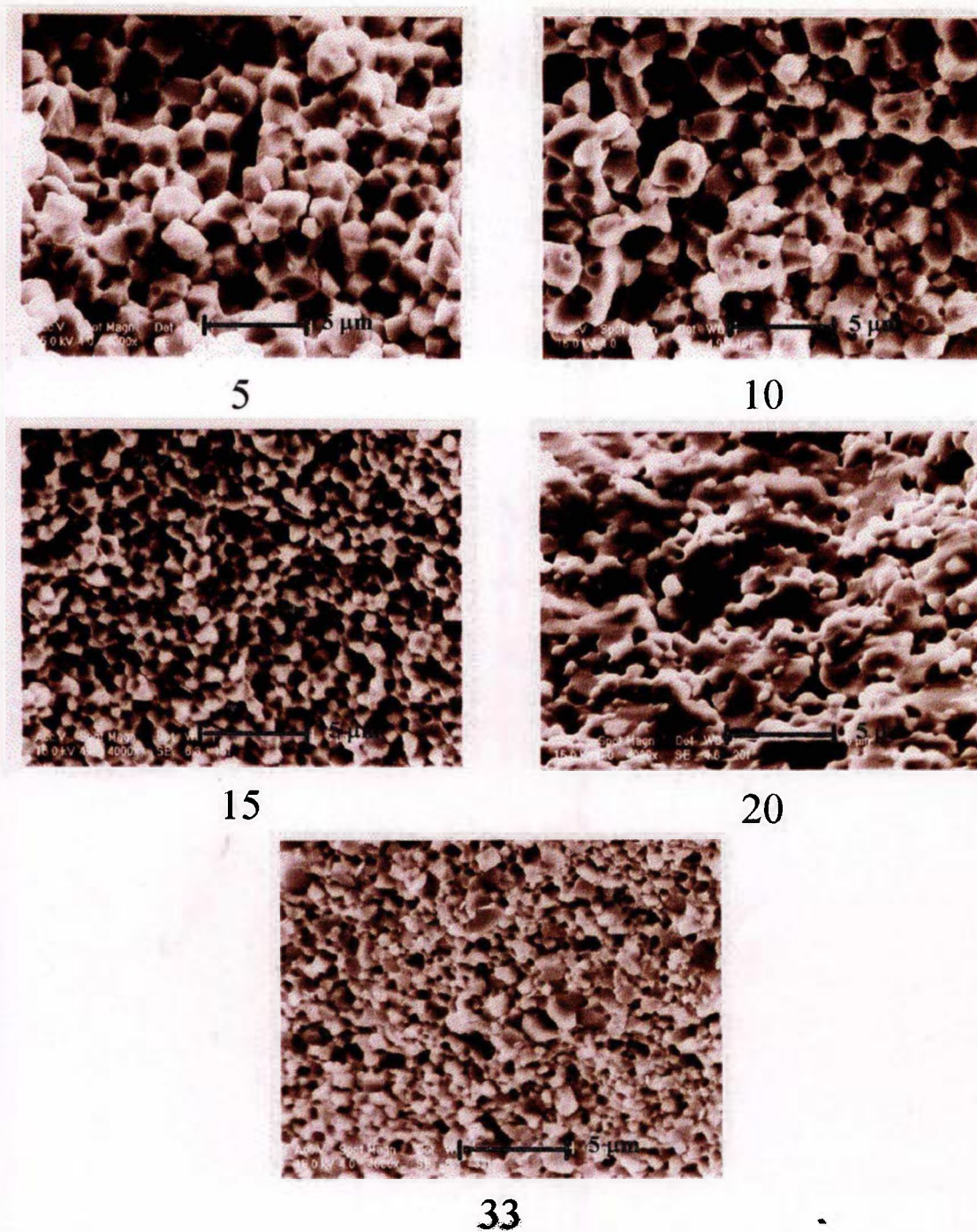


Figura III.8: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de superfícies fraturadas de cerâmicas de ZrO_2 : m mol% La_2O_3 ($m = 5, 10, 15, 20$ e 33), obtidas pela técnica dos citratos.

Nas figuras III.15, III.16 e III.17 são apresentados diagramas de impedância das amostras de zircônia com os cinco teores de lantânia, medidos nas temperaturas de 412 °C, 499 °C e 577 °C. Pode-se observar que aumentando o teor de lantânio aumenta o valor da resistência das amostras cerâmicas. A fase pirocloro é mais resistiva e portanto contribui menos para a condutividade elétrica e é de se esperar um aumento na resistividade com o aumento da fase pirocloro.

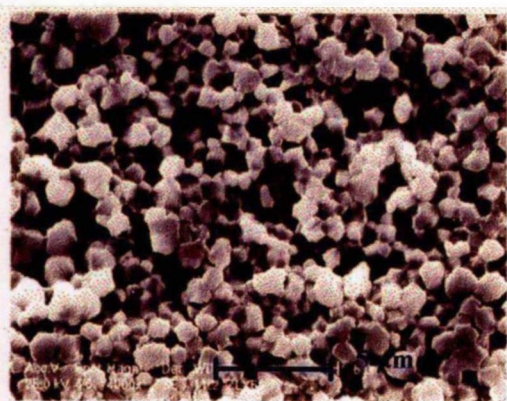
Os seguintes comentários podem ser feitos:

- a) amostras com 5 e 10 mol% de La_2O_3 apresentam 2 semicírculos bem definidos devidos às contribuições inter e intragranulares.
- b) a amostra com 33 mol% La_2O_3 apresenta semicírculo relativamente grande na região de 10^4 a 10^2 Hz devido provavelmente à presença de La_2O_3 não em solução sólida na matriz de ZrO_2 . Resultados semelhantes foram verificados em eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia magnésia [88, 89].

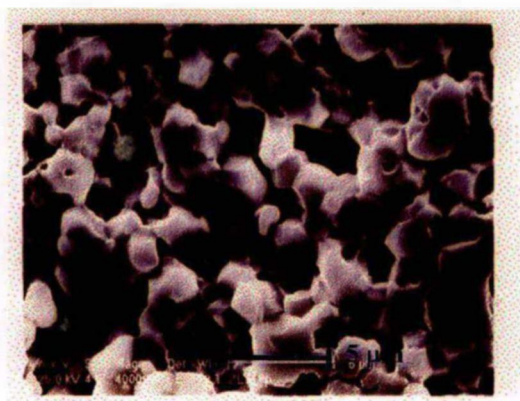
Os valores de resistência total ($R_g + R_{gb}$) mostram que houve formação de solução sólida pois cerâmicas de zircônia não estabilizadas (isto é, sem formação de solução sólida com óxidos de cátions aliovalentes) não apresentam, nessa temperatura, valores de resistividade da ordem de grandeza aqui obtidos. Esse era um dos objetivos deste trabalho: obter solução sólida zircônia-lantânia.

Na figura III.18 são apresentados gráficos de Arrhenius da resistividade para cerâmicas de ZrO_2 : m mol% La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33).

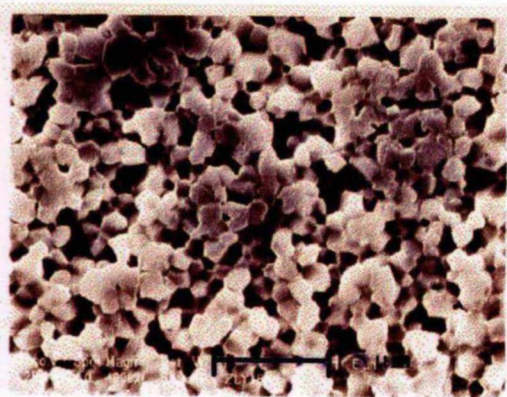
A partir dos valores de coeficiente angular das retas foram calculados os valores de energia de ativação, os resultados são apresentados na tabela III.7.



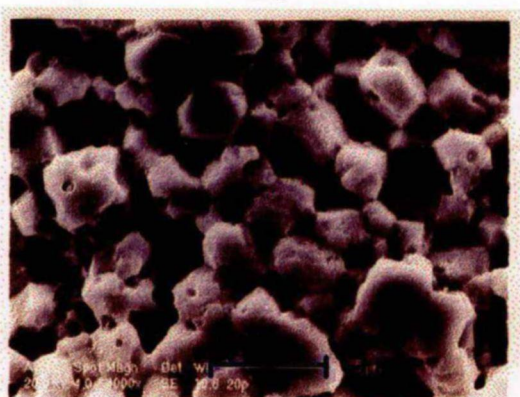
5



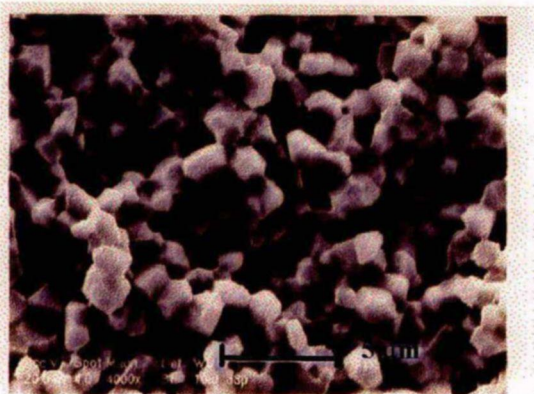
10



15



20



33

Figura III.9: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de superfícies polidas e atacadas de cerâmicas de ZrO_2 : m mol% La_2O_3 ($m = 5, 10, 15, 20$ e 33), obtidas pela técnica dos citratos.

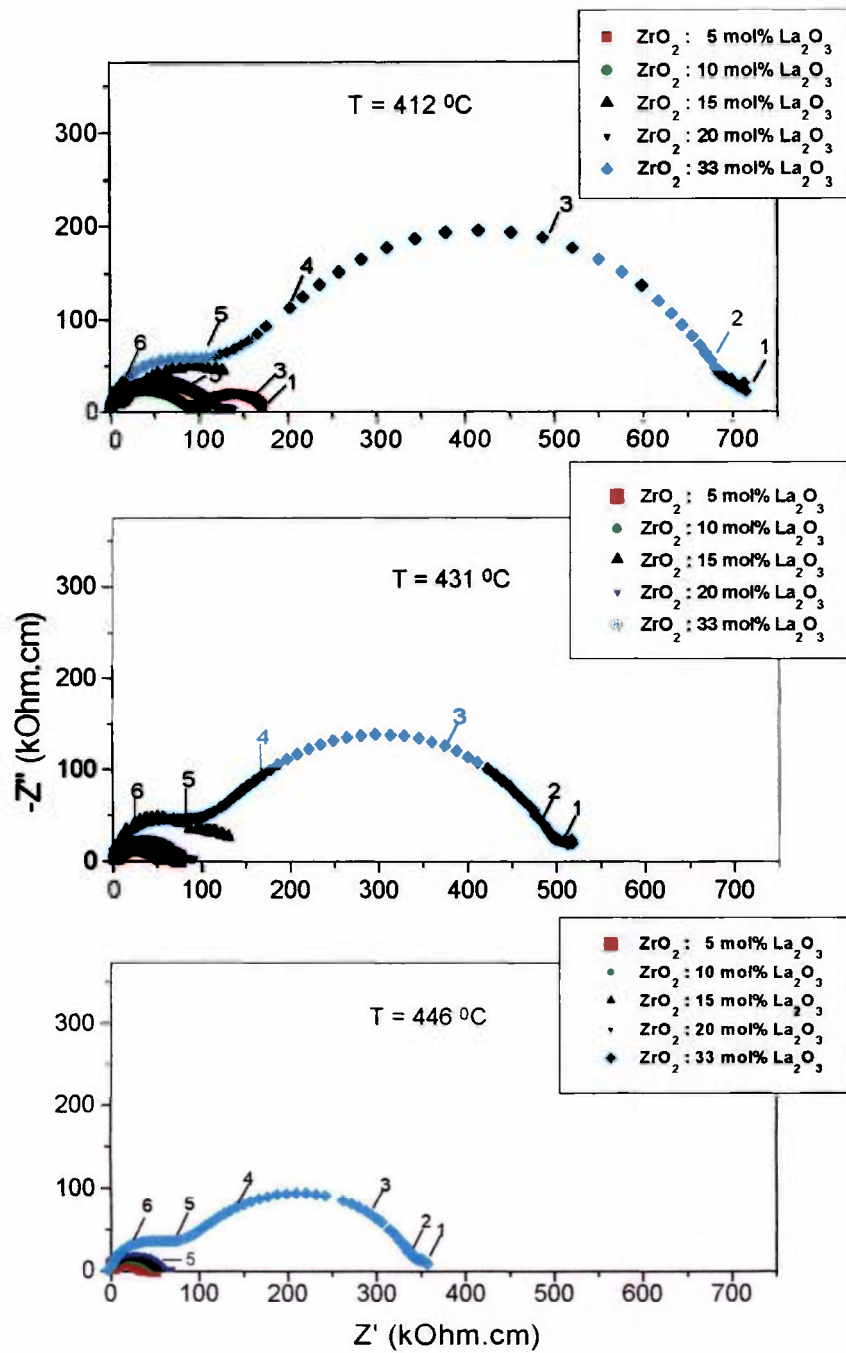


Figura III.10: Diagramas de impedância de cerâmicas de ZrO_2 : m mol % La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33) obtidos pela técnica dos citratos; temperaturas de medida: 412 °C, 431 °C e 446 °C, os algarismos 1 a 6 representam o logaritmo da frequência.

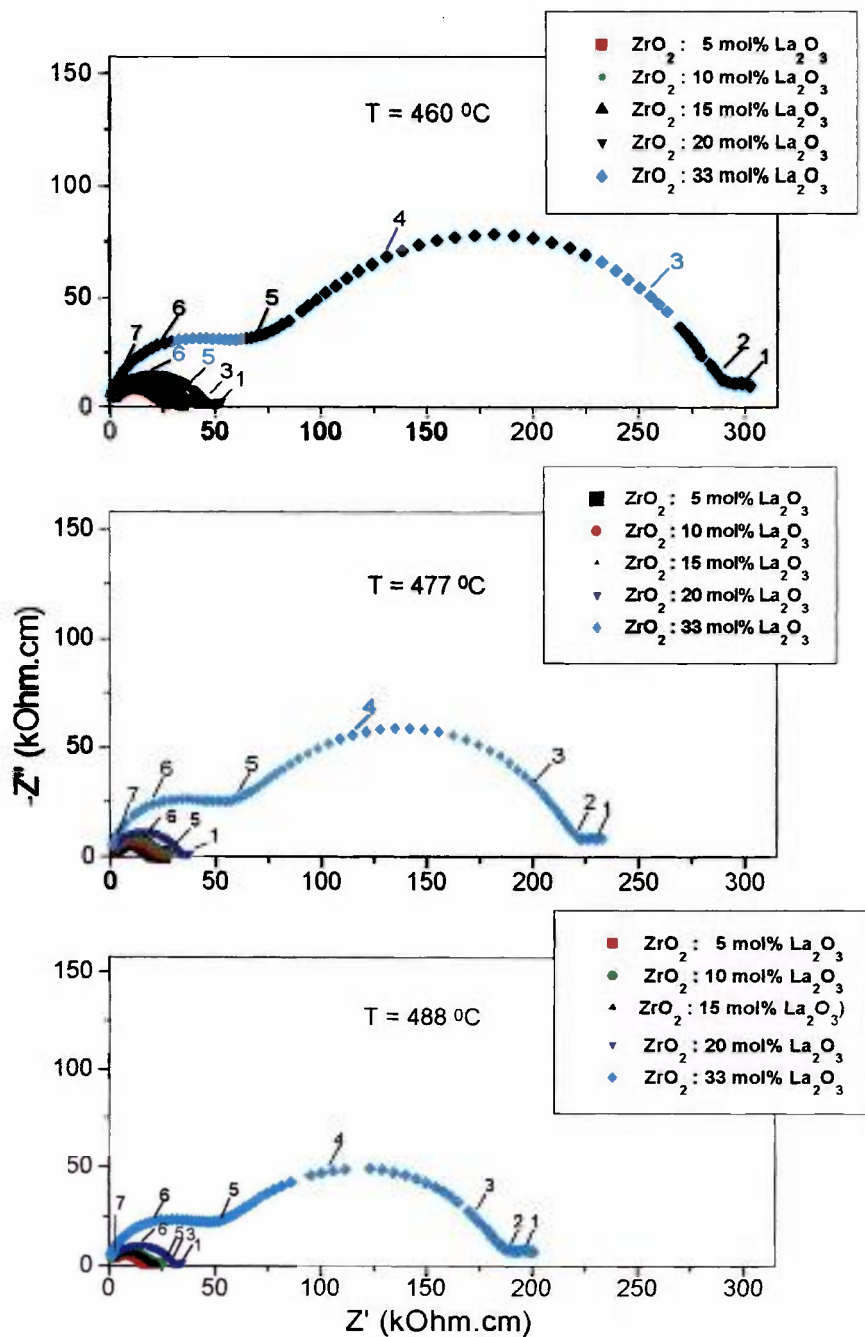


Figura III.11: Diagramas de impedância de cerâmicas de ZrO_2 : m mol % La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33) obtidos pela técnica dos citratos; temperaturas de medida: $460\text{ }^\circ\text{C}$, $477\text{ }^\circ\text{C}$ e $488\text{ }^\circ\text{C}$, os algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.

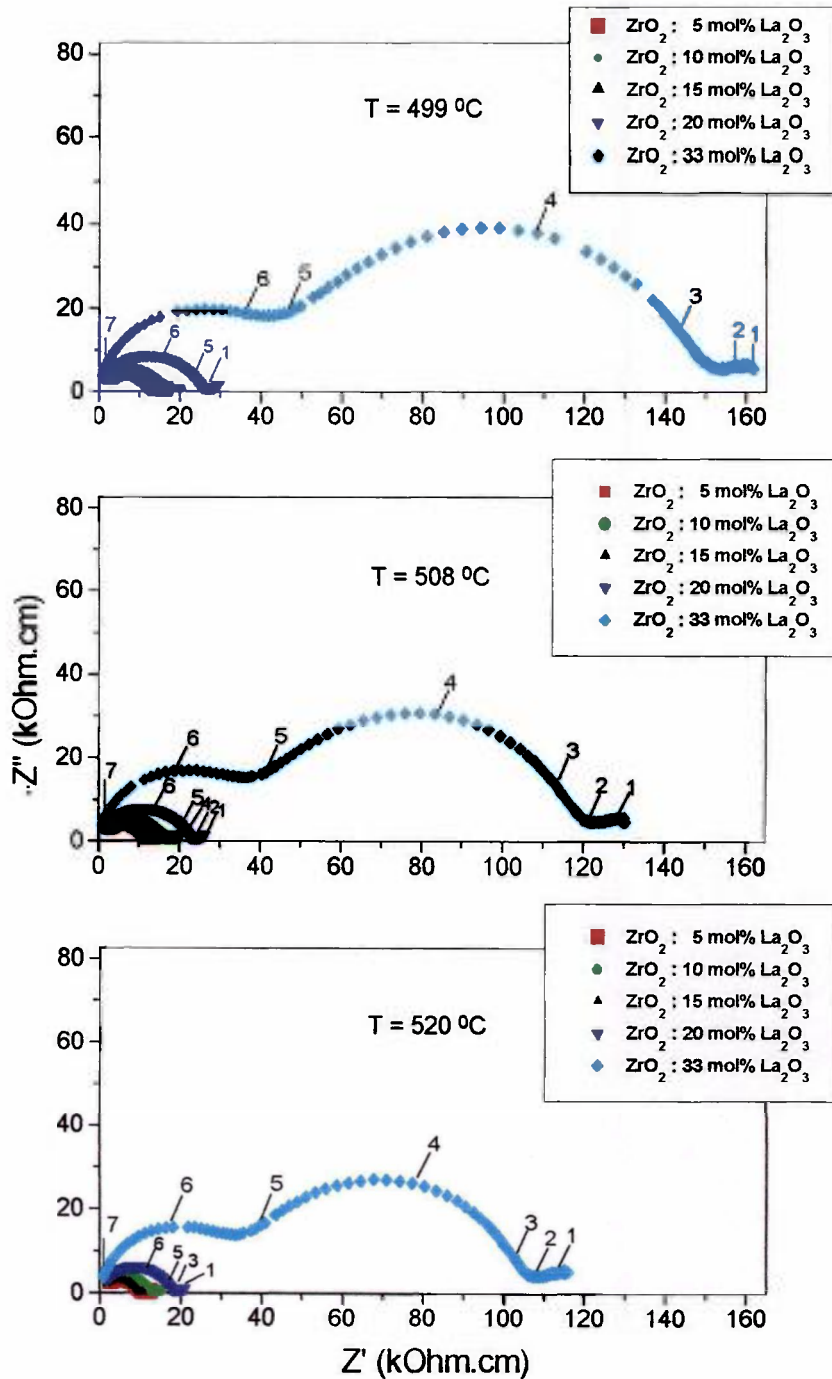


Figura III.12: Diagramas de impedância de cerâmicas de ZrO_2 : m mol % La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33) obtidos pela técnica dos citratos; temperaturas de medida: $499\text{ }^\circ\text{C}$, $508\text{ }^\circ\text{C}$ e $520\text{ }^\circ\text{C}$, os algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.

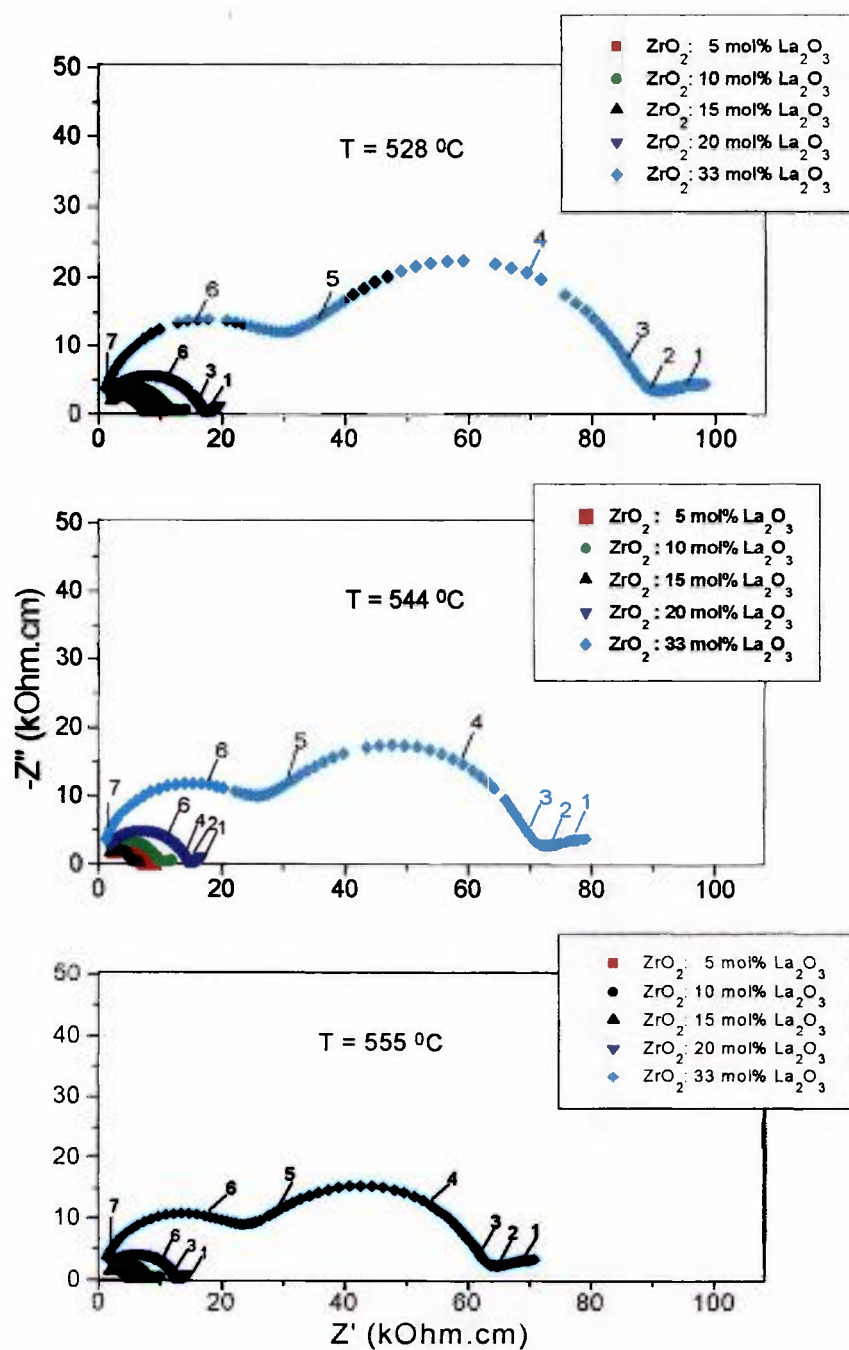


Figura III.13: Diagramas de impedância de cerâmicas de ZrO_2 : m mol % La_2O_3 ($m = 5, 10, 15, 20$ e 33) obtidos pela técnica dos citratos; temperaturas de medida: $528\text{ }^\circ\text{C}$, $544\text{ }^\circ\text{C}$ e $556\text{ }^\circ\text{C}$, os algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.

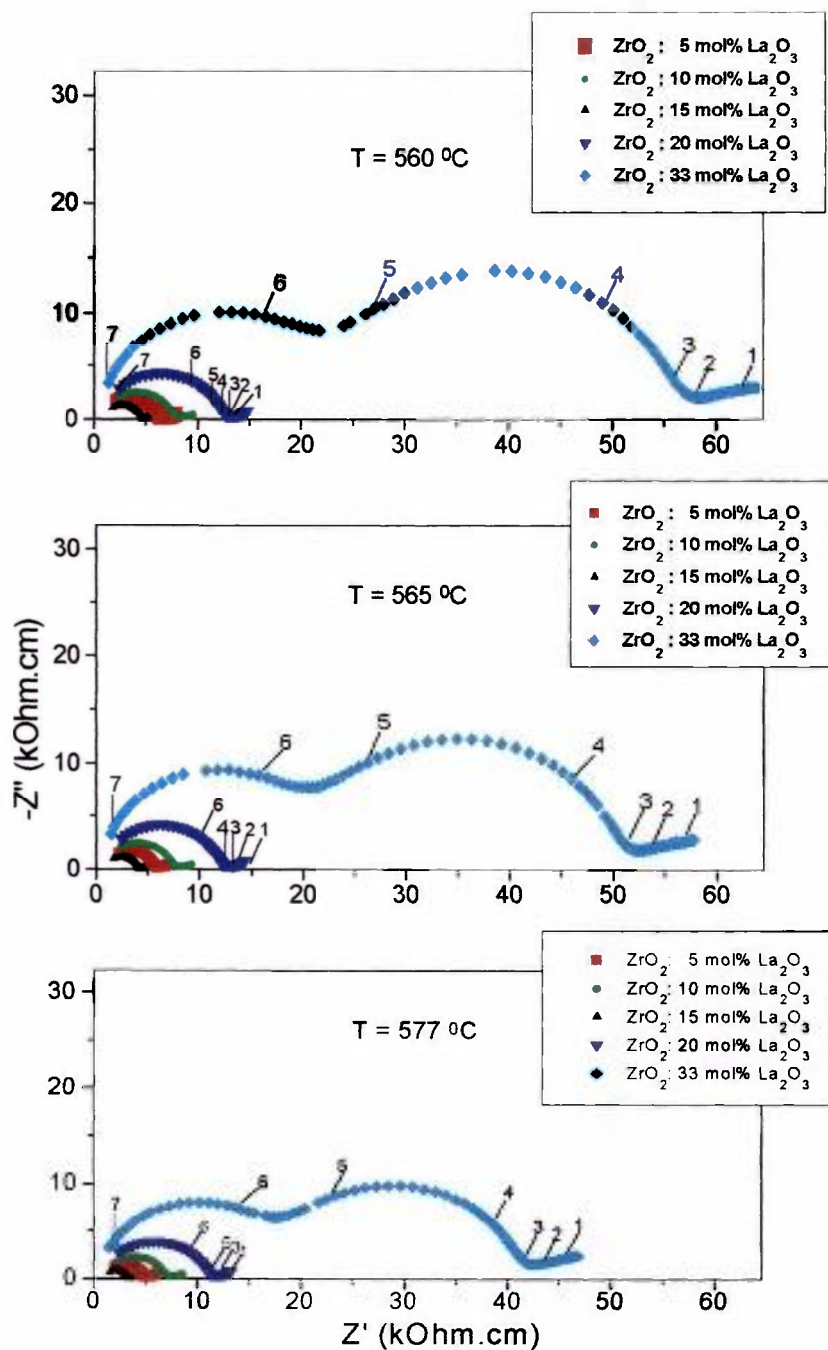


Figura III.14: Diagramas de impedância de cerâmicas de ZrO_2 : m mol % La_2O_3 ($m = 5, 10, 15, 20$ e 33) obtidos pela técnica dos citratos; temperaturas de medida: $560\text{ }^\circ\text{C}$, $565\text{ }^\circ\text{C}$ e $577\text{ }^\circ\text{C}$, os algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.

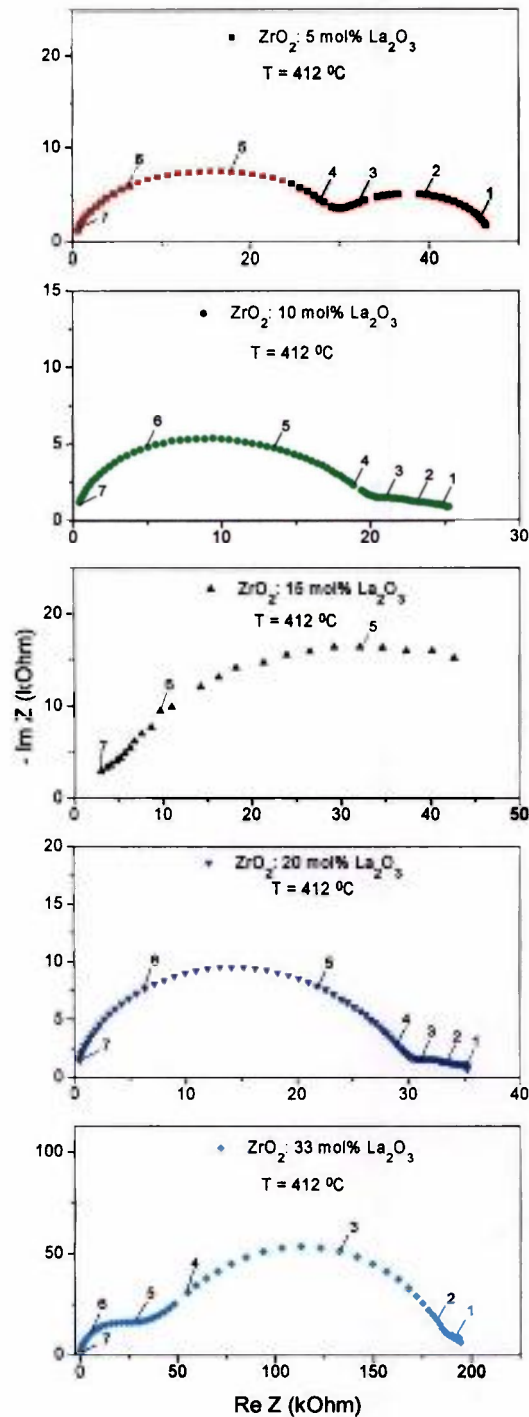


Figura III.15: Diagramas de impedância de cerâmicas de ZrO_2 : m mol% La_2O_3 ($m = 5, 10, 15, 20$ e 33) obtidos pela técnica dos citratos; temperatura de medida: $412 \text{ }^\circ\text{C}$, os algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.

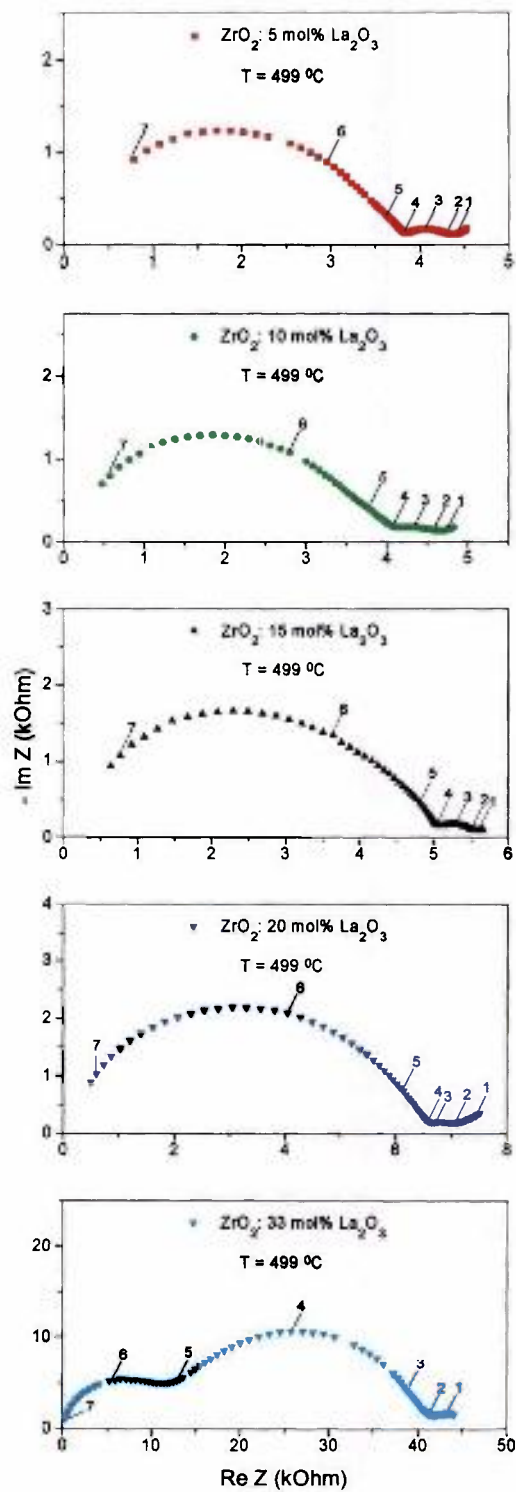


Figura III.16: Diagramas de impedância de cerâmicas de ZrO_2 : m mol% La_2O_3 ($m = 5, 10, 15, 20$ e 33) obtidos pela técnica dos citratos; temperatura de medida: $499 \text{ }^\circ\text{C}$, os algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.

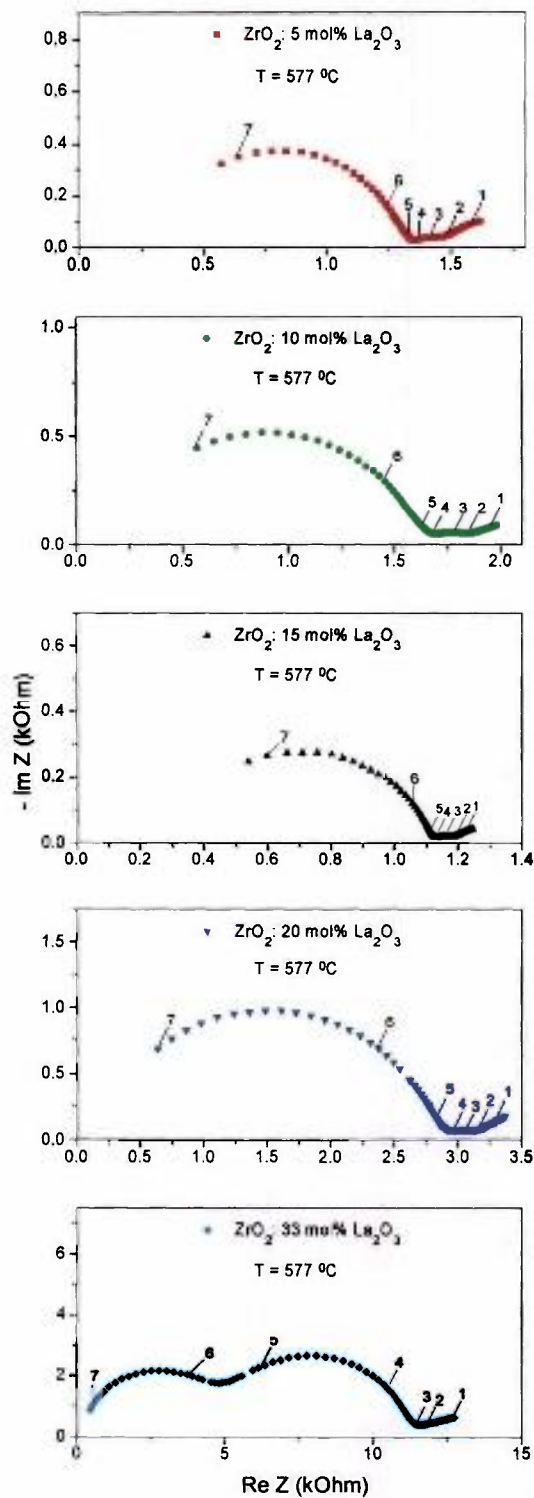


Figura III.17: Diagramas de impedância de cerâmicas de ZrO₂: m mol% La₂O₃ (m = 5, 10, 15, 20 e 33) obtidos pela técnica dos citratos; temperatura de medida: 577 °C, os algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.

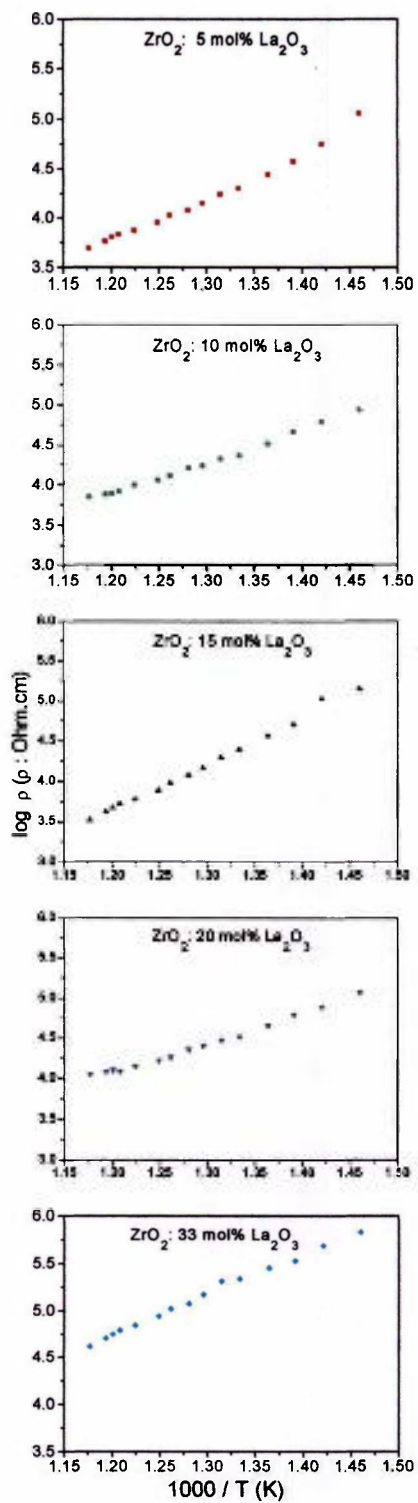


Figura III.18: Gráficos de Arrhenius da resistividade para cerâmicas de ZrO_2 : m mol% La_2O_3 (m = 5, 10, 15, 20 e 33).

Tabela III.7 Valores de energia de ativação, calculados a partir das inclinações das retas dos gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica total de cerâmicas de $\text{ZrO}_2\text{:La}_2\text{O}_3$.

Composição	Energia de ativação (eV)
ZrO_2 : 5 mol% La_2O_3	0,88
ZrO_2 : 10 mol% La_2O_3	0,78
ZrO_2 : 15 mol% La_2O_3	1,15
ZrO_2 : 20 mol% La_2O_3	0,72
ZrO_2 : 33 mol% La_2O_3	0,85

Na figura III.19 são mostrados os valores da condutividade total de vários eletrólitos sólidos cerâmicos [90, 91] incluindo alguns resultados deste trabalho. Pode-se verificar que cerâmicas de ZrO_2 : 15 mol% La_2O_3 apresentam valores de condutividade elétrica total da mesma ordem de grandeza que os de ThO_2 : 9 mol% Y_2O_3 . Extrapolando-se a reta sobre os pontos experimentais obtidos neste trabalho, uma boa concordância é encontrada com os valores publicados para ZrO_2 : 13 mol% CaO , que é um eletrólito sólido usado em dispositivos sensores comerciais.

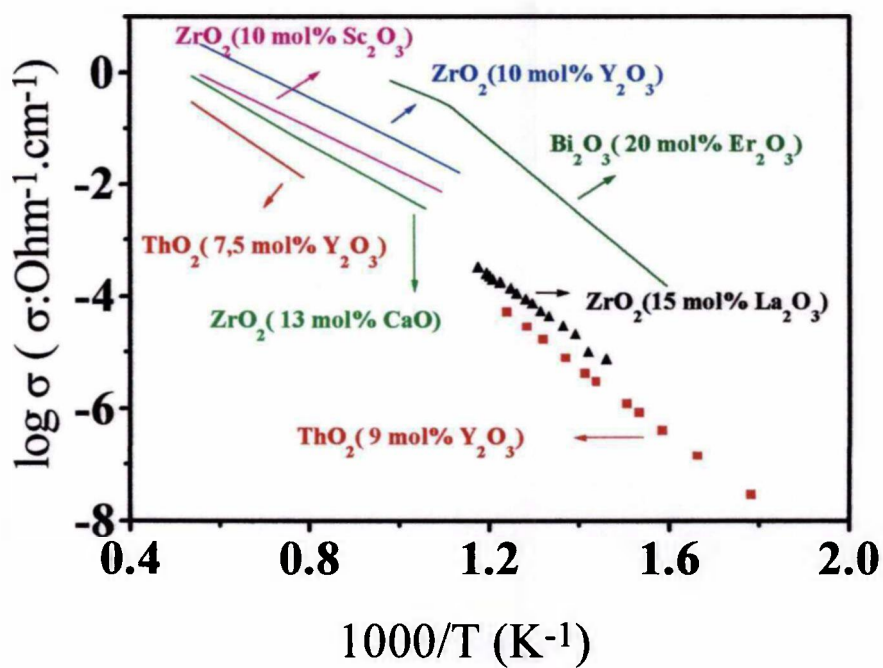


Figura III.19: Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica total obtidos em diferentes eletrólitos sólidos cerâmicos [90].

IV. CONCLUSÕES

Foram obtidas, pela técnica dos citratos, pós cerâmicos reativos de zircônia-lantânia.

Foi estabelecido um procedimento para a determinação de teor de lantânio em zircônia, por meio da técnica de cromatografia líquida de alta resolução. Os resultados foram confirmados por meio de análise de ativação de nêutrons.

Foram obtidos eletrólitos sólidos cerâmicos densos de zircônia-lantânia após sinterização a 1650 °C. A formação de solução sólida foi verificada por meio de espectroscopia de impedância, sendo que os valores de condutividade elétrica total são compatíveis com os obtidos para eletrólitos sólidos de zircônia estabilizados com outros óxidos.

REFERÊNCIAS

- [1] R. Stevens, "An introduction to zirconia" Magnesium El. Publ. 113 (1986).
- [2] "Solid Electrolytes", Eds. P. Hagenmuller e W. Van Gool, Academic Press, New York (1978).
- [3] C. B. Chowdary, H. S. Maiti, E. C. Subbarao, in "Solid Electrolytes and their applications", Ed. E. C. Subbarao, Plenum Press, (1980) 35.
- [4] L. M. Gan, L. H. Zhang, H. S. O. Chan, C. H. Chew, B. H. Loo, "A novel method for the synthesis of perovskite-type mixed metal oxides by the inverse microemulsion technique", J. Mat. Sci., **31** (1996) 1071.
- [5] J. A. Varela, E. Longo, in apostila de mini curso "Síntese de pós cerâmicos por soluções químicas", realizado durante 36º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Caxambu, M.G., (1992).
- [6] P. A. Lessing, Am. Ceram. Soc. Bull. **68** (1989) 1002-1007.
- [7] M. P. Pechini, US Patent n. 3.330.657 (1967).
- [8] H. U. Anderson, M. J. Pennell, J. P. Guha, "Polymeric synthesis of lead magnesium niobate powders", in Advances in Ceramics, **21** (1987) 91.
- [9] M. A. L. Noble, D. Gouvêa, M. C. Steil, S. A. Pianaro, E. Longo, J. A. Varela, "Citratos como precursor de varistores", 35º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Belo Horizonte, M. G., **1** (1991) 24.
- [10] M. A. Zaghete, J. A. Varela, C. M. R. Bastos, C. O. P. Santos, E. Longo, "Obtenção e caracterização de PZT a partir de solução orgânica de citratos", 35º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Belo Horizonte, M.G., **1** (1991) 93.
- [11] E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, C. Paskocimas, "Síntese de titanato de estrôncio (SrTiO₃) via precursores poliméricos", 35º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Belo Horizonte, M. G., **1** (1991) 137.
- [12] J. C. Carvalho, M. A. Zaghete, J. A. Varela, E. Longo, "Síntese do Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ por solução orgânica dos citratos", 35º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Belo Horizonte, M. G., **1** (1991) 144.

- [13] D. Gouvêa, J. A. Varela, E. Longo, M. Onillon, “Influência do Processo na preparação de óxidos através do método de solução orgânica dos citratos”, 35^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Belo Horizonte, M. G., 1 (1991) 233.
- [14] J. A. Varela, O. L. Alves, J. M. Siqueira, G. L. Messing, “Fases intermediárias durante a síntese de BaTiO₃ a partir de citratos”, 35^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Belo Horizonte, M. G., 1 (1991) 432.
- [15] J. C. Carvalho, M. A. Zaghete, J. A. Varela, E. Longo, “Efeito da sementação na preparação da fase Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃”, 36^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Caxambu , M. G., 1 (1992) 157.
- [16] E. R. Leite, C. A. Paskocimas, E. Longo, J. A. Varela, “Estudo da formação da fase SrTiO₃ sintetizado via precursores poliméricos”, 36^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Caxambu , M. G., 1 (1992) 165.
- [17] M. A. L. Nobre, J. A. Cerri, E. Longo, J. A. Varela, “Evolução térmica e caracterização elétrica em varistores de ZnO obtidos por método polimérico”, 36^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Caxambu , M. G., 1 (1992) 196.
- [18] C. A. Paskocimas, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, “Obtenção de zircônia com MgO e dopada com óxido de ferro pelo processo Pechini”, 36^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Caxambu , M.G., 1 (1992) 226.
- [19] V. M. Longo, C. A. Paskocimas, E. Longo, J. A. Varela, “Óxido de níquel como dopante auxiliar da estabilização da zircônia”, 36^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Caxambu , M. G., 1 (1992) 233.
- [20] J. A. Cerri, E. R. Leite, M. A. L. Nobre, E. Longo, J. A. Varela, M. Cilense, “Varistores à base de ZnO : um novo processamento”, 36^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Caxambu , M. G., 2 (1992) 625.
- [21] A. C. Antunes, A.C. Lindino, A. Riane, S. R. M. Antunes, E. Longo, J. A. Varela, “Influência dos métodos de preparação na sinterização do óxido de zinco”, 37^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, PR, 1 (1993) 329.
- [22] A. C. Antunes, J. A. Cerri, A. Reane, E. Longo, J. A. Varela, “Sensores à base de ZnO dopado com óxido de ferro”, 37^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, PR, 1 (1993) 383.

- [23] R. Veronese, M. A. Zaghete, J. A. Varela, M. Cilense, E. Longo, “Influência do nióbio na microestrutura e propriedades do PZT”, 37^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, PR, 2 (1993) 710.
- [24] V. Longo, C. A. Paskocimas, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, “Diferenças entre os métodos Pechini e tradicional para o sistema $ZrO_2MgONiO$ ”, 38^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, S.C., 2 (1994) 604.
- [25] M. A. L. Nobre, E. C. Pereira, E. Longo, J. A. Varela, E. R. Leite, “Efeito da temperatura de sinterização sobre a condutividade elétrica da solução sólida $Zn_{0,995}Co_{0,005}O$ ”, 38^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, S.C., 2 (1994) 803.
- [26] M. A. Zaghete, J. A. Varela, M. Cilense, W. C. Las, E. Longo, “Efeito de sementes na microestrutura e propriedades piezoelétricas de cerâmicas PZT”, 38^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, S.C., 2 (1994) 809.
- [27] J. C. de Carvalho, C. F. de Oliveira, C. O. P. Santos, M. A. Zaghete, J. A. Varela, E. Longo, “Influência de dopantes e sementes na proporção das fases perovskita e pirocloro durante a síntese do PMN por solução orgânica de citratos”, 38^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, S.C., 2 (1994) 849.
- [28] M. C. Cerqueira, R. S. Nasar, F. R. Sensato, A. Reane, E. Longo, J. A. Varela, “Preparação de PZT via precursores poliméricos”, 38^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, S.C., 2 (1994) 891.
- [29] M. C. S. Cavaco, M. A. P. Santos, E. R. Leite, J. Avena, E. Longo, J. A. Varela, “Síntese de PZT dopado com Nb e Sr por rotas mistas de oxalato-citrato”, 38^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, S.C., 2 (1994) 927.
- [30] A. C. Antunes, A. Reane, S. R. M. Antunes, J. Jankanskis Jr., P. R. Bueno, E. Longo, S. A. Pianaro, J. A. Varela, “Síntese e caracterização da fase espinélio $ZnFe_2O_4$ via solução orgânica de citratos”, 38^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, S.C., 2 (1994) 933.
- [31] H. Gouveia, W. C. Las, L. Perazolli, J. A. Varela, D. Gouvêa, “Sinterização do dióxido de estanho dopado com manganês”, 38^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, S.C., 3 (1994) 1032.

- [32] H. Gouveia, W. C. Las, M. Cilense, J. A. Varela, “Propriedades varistoras do dióxido de estanho dopado com manganês, antimônio e zinco”, XI CBECIMAT, Águas de São Pedro, S. P., 1 (1994) 773.
- [33] A. A. Cavalheiro, M. A. Zaghete, J. A. Varela, E. Longo, “Síntese de PMN via combinação dos métodos Pechini e coprecipitação de oxalatos”, XI CBECIMAT, Águas de São Pedro, S. P., 2 (1994) 857.
- [34] J. C. Carvalho, M. A. Zaghete, C. O. P. Santos, J. A. Varela, L. Perazolli, W. C. Las, M. Cilense, “Efeito de dopantes e sementes com estrutura perovskita na formação de fases, microestrutura e propriedades elétricas da cerâmica $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ”, XI CBECIMAT, Águas de São Pedro, S. P. 2 (1994) 861.
- [35] T. Mazon, J. A. Varela, M. A. Zaghete, L. Perazolli, J. C. Carvalho, C. O. P. Santos, “Influência de sementes e dopantes na obtenção da fase perovskita por solução orgânica de citratos”, XI CBECIMAT, Águas de São Pedro, S. P. 2 (1994) 865.
- [36] M. A. Zaghete, J. A. Varela, L. Perazolli, W. C. Las, E. Longo, “Influência de núcleos no processo de sinterização do PZT”, XI CBECIMAT, Águas de São Pedro, S. P. 2 (1994) 909.
- [37] L. Perazolli, M. Cilense, J. A. Varela, E. Longo, “Efeito da atmosfera de CO_2 na sinterização de ZnO ”, XI CBECIMAT, Águas de São Pedro, S. P. 2 (1994) 913.
- [38] Y. V. França, R. Muccillo, “Eletrólitos sólidos cerâmicos de $\text{ZrO}_2\text{:La}_2\text{O}_3$ ”, XI CBECIMAT, Águas de São Pedro, S. P. 2 (1994) 985.
- [39] R. Muccillo, N. H. Saito, E. N. S. Muccillo, “Eletrólitos cerâmicos de $\text{ZrO}_2\text{:8 mol\% MgO}$ para sensores de oxigênio”, 39^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia, S. P., (1995).
- [40] Y. V. França, R. Muccillo, “Espectroscopia de impedância de cerâmicas de zircônia estabilizada com lantânia”, 39^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia, S. P., (1995).
- [41] C. R. Ferrari, L. Perazolli, E. R. Leite, M. C. Nasar, J. A. Varela, E. Longo, “Análise térmica do zirconato de titânio (ZT)”, 39^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia, S. P., 1 (1995) 15.

- [42] T. Mazon, J. A. Varela, M. A. Zaghete, J. C. Carvalho, C. O. P. Santos, “Estudo da estabilidade da fase perovskita PZN”, 39^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia, S. P., 1 (1995) 283.
- [43] D. F. Almeida, M. A. Zaghete, J. A. Varela, M. Cilense, E. Longo, “Importância do estudo de calcinação sobre a sinterização do PZT”, 39^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia, S. P., 1 (1995) 294.
- [44] M. Cerqueira, R. S. Nasar, E. Longo, E. R. Leite, J. A. Varela, “Síntese do pó $Zr_xTi_{1-x}O_4$ pelo método dos precursores poliméricos”, 39^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia, S. P., 1 (1995) 370.
- [45] R. Muccillo, N. H. Saito e E. N. S. Muccillo, “Properties of zirconia-magnesia solid electrolytes prepared by the citrate method”, *Mat. Lett.*, **25** (1995) 165.
- [46] S. A. Pianaro, P. R. Bueno, E. Longo, J. A. Varela, “A new SnO_2 based varistor system” *J. Mat. Sci. Lett.*, **14** (1995) 692.
- [47] A. Z. Simões, R. D’Alkimin, M. A. Zaghete, J. A. Varela, R. Gimenes, “Efeito da atmosfera do PZT puro ou dopado com íons bário e estrôncio”, 40^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Criciúma, S.C., *Cerâmica*, **42**, 275 (1996) 130.
- [48] E. C. Paris, C. R. Foschini, P. Olivi, J. A. Varela, M. A. Zaghete, E. Longo, “Obtenção de filmes finos de PZT dopados com nióbio por decomposição de precursores poliméricos”, 40^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Criciúma, S.C., *Cerâmica*, **42**, 275 (1996) 154.
- [49] C. R. Foschini, P. Olivi, E. Longo, J. A. Varela, M. A. Zaghete, “Síntese de filmes de PZT pela decomposição de precursores orgânicos”, 40^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Criciúma, S.C., *Cerâmica*, **42**, 275 (1996) 158.
- [50] D. Gouvêa, J. A. Varela, A. Smith, J. P. Bonnet, “Efeito da segregação do Mn na estabilidade da superfície e na densificação dos pós de SnO_2 preparados pelo método Pechini”, 40^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Criciúma, S.C., *Cerâmica*, **42**, 276 (1996) 439.
- [51] D. A. Matai, S. Weigert, M. A. Zaghete, M. Cilense, W. C. Las, J. A. Varela, “Estudo de estabilidade da fase perovskita PZN, dopado com titanato de chumbo e

titanato de bário”, 40^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Criciúma, S.C., Cerâmica, **42**, 276 (1996) 443.

[52] T. Mazon, M. A. Zaghete, J. A. Varela, C. O. P. Santos, “Influência na adição simultânea de sementes e dopantes na estabilização da fase PZN”, 40^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Criciúma, S.C., Cerâmica, **42**, 276 (1996) 448.

[53] M. Braga, M. A. Zaghete, J. A. Varela, M. Cilense, “Influência da distribuição granulométrica no processo de sinterização do PLZT”, 40^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Criciúma, S.C., Cerâmica, **42**, 276 (1996) 451.

[54] S. Weigert, J. C. Carvalho, M. A. Zaghete, J. A. Varela, “Influência do excesso de chumbo e de titanato de chumbo na obtenção da fase PMN”, 40^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Criciúma, S.C., Cerâmica, **42**, 276 (1996) 454.

[55] D. F. de Almeida, M. A. Zaghete, P. D. Spagnol, J. A. Varela, W. C. Las, “Influência do uso de sementes e da atmosfera de sinterização na microestrutura e propriedades do PZT”, 40^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Criciúma, S.C., Cerâmica, **42**, 276 (1996) 457.

[56] L. C. Rimolchi, M. A. Zaghete, J. A. Varela, M. Cilense, C. O. P. Santos, “Síntese e caracterização de PZT dopado com nióbio”, 40^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Criciúma, S.C., Cerâmica, **42**, 276 (1996) 483.

[57] P. D. Spagnol, W. C. Las, M. A. Zaghete, M. Cilense, J. A. Varela, D. F. Almeida, “Efeito da preparação do pó e da sinterização na constante dielétrica do titanato zirconato de chumbo”. 40^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Criciúma, S.C., Cerâmica, **42**, 277 (1996) 530.

[58] M. Flores Jr., E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, M. A. L. Nobre, “Efeito da substituição de cátions Zn^{2+} por cátions de metais de transição (Me^+ , Co^{2+} , Cr^{3+} e Mn^{2+}) na formação da fase tipo piroclore de bismuto $Bi_3Zn_{(2-x)}Me_xSb_3O_{14}$ com $x = 0,25$ ”, 40^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Criciúma, S.C., Cerâmica, **42**, 277 (1996) 534.

[59] J. C. Carvalho, J. A. Varela, M. A. Zaghete, M. Cilense, L. Perazolli, W. C. Las, “Influência de aditivos na obtenção da fase PMN”, 40^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Criciúma, S.C., Cerâmica, **42**, 277 (1996) 553.

- [60] M. Flores Jr., E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, M. A. L. Nobre, “Nova rota de síntese da fase tipo pirocloro de $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ a partir da fase ZnSb_2O_6 ”, 40^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Criciúma, S.C., Cerâmica, **42**, 277 (1996) 565.
- [61] M. A. L. Nobre, M. Flores Jr., R. M. Moraes, E. Leite, E. Longo, J. A. Varela, “Obtenção de varistores à base de ZnO com substituição de Sb_2O_3 por ZnSb_2O_6 ”, 40^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Criciúma, S.C., Cerâmica, **42**, 277 (1996) 581.
- [62] S. A. Juiz, E. Longo, J. A. Varela, “Obtenção do $\text{Pb}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$ por precursores orgânicos”, 40^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Criciúma, S.C., Cerâmica, **42**, 277 (1996) 585.
- [63] R. Muccillo, Y. V. França, “Phase transitions in $\text{ZrO}_2\text{:La}_2\text{O}_3$ solid electrolytes”, 40^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Criciúma, S.C., Cerâmica, **42**, 277 (1996) 588.
- [64] M. Flores Jr., E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, M. A. L. Nobre, “Síntese da fase tipo pirocloro de bismuto $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ tendo como um dos precursores a fase $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ ”, 40^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Criciúma, S.C., Cerâmica, **42**, 277 (1996) 607.
- [65] M. D. Ribeiro, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, M. A. L. Nobre, “Síntese química do metaniobato de lítio LiNbO_3 pelo método dos precursores poliméricos”, 40^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Criciúma, S.C., Cerâmica, **42**, 277 (1996) 614.
- [66] I. C. Cosentino, R. Muccillo, “Propriedades de cerâmicas de tória-ítria preparadas pelo método dos citratos”, 40^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Criciúma, S. C., (1996).
- [67] F. C. Fonseca, R. Muccillo, “Properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}\text{-Ag}$ superconductors prepared by the citrate method”, Physica C, **267** (1996) 87.
- [68] R. Muccillo, I. C. Cosentino, D. Z. Florio, Y. V. França, “Espectroscopia de impedância de eletrólitos sólidos cerâmicos”, XII CBECIMAT, Águas de Lindóia, S. P., **1** (1996) 113.
- [69] F. C. Fonseca, R. Muccillo, “Properties of $\text{Ag-Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ composite superconductors prepared by the citrate method”, XII CBECIMAT, Águas de Lindóia, S. P., **1** (1996) 121.

- [70] C. O. P. Santos, A. V. C. Andrade, M. A. Zaghete, J. A. Varela, “Análise quantitativa de fases utilizando o método de Rietveld em amostras de $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/2})\text{O}_3$ pura e dopada com bário”, XII CBECIMAT, Águas de Lindóia, S. P., **1** (1996)137.
- [71] C. F. Oliveira, C. O. P. Santos, M. A. Zaghete, W. C. Las, J. A. Varela, “Influência do nióbio na estrutura cristalina e características elétricas do PZT”, XII CBECIMAT, Águas de Lindóia, S. P., **1** (1996) 141.
- [72] J. O. Mazoli, M. Cilense, J. A. Varela, W. C. Las, “Comparação de métodos de preparação e de agentes densificantes na obtenção de cerâmicas densas de SnO_2 ”, XII CBECIMAT, Águas de Lindóia, S. P., **1** (1996) 149.
- [73] V. Bouquet, C. R. Faschini, S. M. Zanetti, E. R. Leite, J. A. Varela, “Obtenção de filmes finos ferroelétricos pelo método de precursores poliméricos”, XII CBECIMAT, Águas de Lindóia, S. P., **1** (1996) 450.
- [74] M. Cerqueira, R. S. Nasar, E. R. Leite, J. A. Varela, “Síntese e caracterização de PLZT(9/65/35) via processos pechini e oxalato parcial”, XII CBECIMAT, Águas de Lindóia, S. P., **1** (1996) 476.
- [75] R. S. Nasar, M. Cerqueira, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, “Sinterização e caracterização de PLZT(9/65/35)”, XII CBECIMAT, Águas de Lindóia, S. P., **1** (1996) 480.
- [76] V. Bouquet, E. R. Leite, E. Longo, “Filmes finos de LiNbO_3 preparados pelo método de precursores poliméricos”, 41^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, S. P., **1** (1997) 74.
- [77] C. R. Foschini, A. Senapeschi Neto, E. Longo, J. A. Varela, “Preparação de filmes finos de PZT por “spin coating” a partir de precursores poliméricos”, 41^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, S. P., **1** (1997) 101.
- [78] A. Z. Simões, M. A. Zaghete, L. Perazolli, J. A. Varela, “Estudo dilatométrico em amostras de PZT dopado com os íons bário e estrôncio”, 41^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, S. P., **1** (1997) 383.
- [79] I. C. Cosentino, R. Muccillo, “Properties of thoria-yttria solid electrolytes prepared by the citrate technique”, *Mat. Lett.*, **32** (1997) 295.

- [80] P. A. Lessing, "Mixed cation oxide powders via polymeric precursors", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68** (1989) 1002.
- [81] B. Bastide, P. Odier, J. P. Coutures, "Phase equilibrium and martensitic transformation in lanthana-doped zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 6 (1988) 449.
- [82] P. Singh, S. R. Sainkar, M. V. Kuber, V. G. Gunjekar, R. F. Shinde, S. K. Date, "La-stabilized zirconia: synthesis and characterization", *Mat. Lett.* **9**, 2-3 (1990) 65.
- [83] A. M. George, N. C. Mishra, N. C. Javadevan, "Synthesis of La_2O_3 -stabilized cubic zirconia ($\text{La}_{2/3}\text{ZrO}_3$)", *J. Mat. Sci. Lett.*, **11** (1992) 404.
- [84] Y. V. França, F. Leitão, H. M. Shihomatsu, W. S. Scapin Jr., N. M. P. de Moraes, V. L. Salvador, A. M. G. Figueiredo, E. N. S. Muccillo, R. Muccillo, "Determination of yttrium and lanthanum in zirconium dioxide by HPLC, X-ray fluorescence and neutron activation analyses", *Chromatographia*, **48**, 856 (1998) 1.
- [85] I. P. Alimarin, A. Z. Miklishanskii, Yu. V. Yakovlev, "Neutron activation analysis of rare earth impurities in europium oxide", *J. Radioanal. Chem.* **4** (1970) 75.
- [86] M. L. Verheijke, H. J. J. Jaspers, J. M. G. Hanssen, M. J. J. Theunissen, "Application of neutron-activation analysis in the field of silicon technology for the modern electronic industry" *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **113** (1987) 397.
- [87] C. Kittel, "Introduction to solid state physics", John Wiley & Sons, Inc, New York, 1967.
- [88] E. N. S. Muccillo, "Espectroscopia de impedância e atrito interno de eletrólitos sólidos de $\text{ZrO}_2\text{:MgO}$ ", IPEN-USP, São Paulo, tese de doutoramento (1993).
- [89] E. N. S. Muccillo, "Ionic conductivity of fully stabilized $\text{ZrO}_2\text{:MgO}$ and blocking effects", *J. Eur. Ceram. Soc.* **15** (1995) 51.
- [90] H. Rickert, "Electrochemistry of solids", Springer-Verlag, **7** (1982) 120.
- [91] I. C. Cosentino, "Preparação e condutividade elétrica de eletrólitos sólidos de tória ítria", IPEN-USP, São Paulo, tese de doutoramento (1997).



comissão nacional de energia nuclear
instituto de pesquisas energéticas e nucleares

Travessa "R" nº 400 - Cidade Universitária - CEP 05508-900

SÃO PAULO - São Paulo - Brasil

☎ Fone (011) 816-9000 - Fax (011) 212-3546

O Ipen é uma autarquia vinculada à Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico do Estado de São Paulo, gerida técnica, administrativa e financeiramente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão da Secretaria de Assuntos Estratégicos da Presidência da República e associada à Universidade de São Paulo para fins de ensino de pós-graduação.